

DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE ELEMENTOS MENORES E TRAÇOS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL NOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE, SÃO PAULO, BRASIL

Paulo S. C. da Silva*; Barbara P. Mazzilli* e, Déborah I. T. Favaro**

*Departamento de Radioproteção Ambiental
**Laboratório de Análise Por Ativação
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049, São Paulo, Brasil

ABSTRACT

O Estuário de Santos e São Vicente, localizado no litoral sul do Estado de São Paulo, Brasil, abriga um dos mais importantes pólos industriais do país. Uma vez que tais atividades possuem grande capacidade de impactação negativa no ambiente e, o impacto global do transporte e acumulação de substâncias químicas, tais como os metais pesados, bem como seus mecanismos não é completamente entendido, tem se tornado crescente o interesse do efeito de descargas de efluentes contendo tais elementos químicos em ambientes costeiros. Neste trabalho, foram analisados os elementos As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta, e Zr em amostras de sedimentos de superfície do Estuário de Santos e São Vicente, com o objetivo de determinar sua distribuição vertical ao longo do estuário. A determinação das concentrações foi feita por meio de análise por ativação com nêutrons instrumental em 29. Os resultados foram analisados utilizando-se análise de correlação e dendrograma; também é discutido o uso de um elemento litófilo como normalizador e traçador de contaminação para os elementos analisados.

Keywords: neutron activation analysis, trace elements, estuary sediment, Santos, São Vicente.

I. INTRODUÇÃO

Regiões estuarinas atuam como depósitos efetivos de sedimentos sendo áreas importantes de deposição de material transportado pelos rios, recebendo, também, sedimentos da região da plataforma interna e de áreas costeiras adjacentes. Possuem grande capacidade de acumulação de metais e outras substâncias. São, também, ambientes biogeoquímicos complexos que modificam o fluxo e a composição dos elementos trazidos pelos rios para os oceanos [1]. Devido a sua localização geográfica, os estuários normalmente são ideais para o desenvolvimento de cidades e, portanto, abrigam uma grande concentração populacional. O homem afeta o padrão de sedimentação, podendo, inclusive, acelerar a deposição sedimentar. Atualmente, além do sedimento, os rios descarregam nos estuários variados poluentes, entre eles os fertilizantes, esgotos domésticos, hidrocarbonetos, rejeitos industriais e "metais pesados". Nas regiões de influência industrial, os metais, em geral, podem ser lançados diretamente nos estuários, associados à erosão e/ou lixiviação de rejeitos sólidos, ou ainda por deposição atmosférica.

A interação entre águas marinhas e continentais que ocorre nos estuários, promove processos de floculação, permitindo a deposição de frações arenosas finas que

constituem o sedimento lamoso. Nestes ambientes a decomposição de matéria orgânica é feita principalmente por bactérias anaeróbicas que despreendem grandes quantidades de H₂S.

A Baixada Santista, localizada no litoral Paulista, onde se encontram os municípios de Santos, com uma área de 725 km²; São Vicente, com área de 131 km²; e Cubatão, ocupando 160 km², é uma das mais importantes regiões industriais do Estado de São Paulo. Tais atividades constituem, entretanto, uma das principais fontes de poluição da região [2 - 4]. Uma vez que tais atividades possuem grande capacidade de impactação negativa no ambiente e, o impacto global do transporte e acumulação de várias substâncias como metais pesados e outros elementos, bem como seus mecanismos não é completamente entendido, tem se tornado crescente o interesse do efeito de descargas de efluentes contendo elementos que podem se acumular em níveis nocivos ao ambiente em regiões costeiras. É importante lembrar que não existe legislação brasileira que determine tais níveis em sedimentos e, desta forma, tornam-se importantes os trabalhos que estabeleçam parâmetros que possam vir a ser utilizados para determinação de níveis críticos.

Neste trabalho, foram analisados os elementos As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta, e Zr em amostras de

sedimentos de superfície do Estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos (Fig. 1) com o objetivo de determinar sua distribuição vertical ao longo do estuário.

II. METODOLOGIA

Para a determinação das concentrações dos elementos analisados neste trabalho, foi utilizada a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) que consiste no bombardeamento de um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. O método baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo; produzindo em núcleo composto, em estado excitado, que irá decair de acordo com a meia vida do nuclídeo formado, através de uma variedade de formas. A reação (n, γ) é a mais comumente empregada devido a sua maior probabilidade de ocorrência. Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando-se espectrometria dos raios gama emitidos pelos radioisótopos, por meio de detectores semicondutores com alta capacidade para medir e discriminar as energias gama emitidas por estes nuclídeos excitados [5].

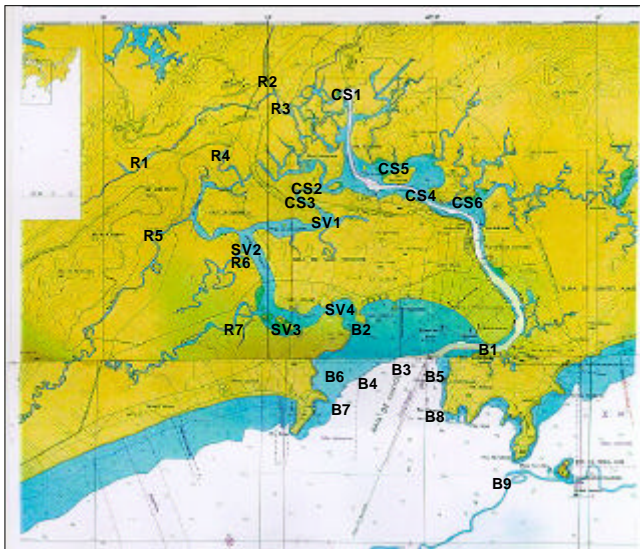


Figura 1. Localização dos Pontos de Coletas das Amostras Analisadas.

Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do nuclídeo na amostra e cada radioisótopo, produzido no processo de ativação, possui características próprias de emissão (meia vida e energia das partículas ou radiação gama) é possível efetuar determinações por meio de comparação com a concentração em padrões certificados. A concentração é obtida pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada, referentes aos padrões que são irradiados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (1)$$

onde:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_a^i : Contagens do elemento i na amostra

A_p^i : Contagens do elemento i no padrão

M_a e m_p : massas da amostra e do padrão,

respectivamente

λ : Constante de decaimento do radioisótopo

t_a e t_p : tempo de resfriamento da amostra e padrão,

respectivamente

A AANI é um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida. Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos cujas concentrações variam de porcentagem a traços em variados materiais geológicos [6 - 10].

As determinações por AANI foram feitas irradiando-se aproximadamente 150mg de amostras, moídas a 150 mesh e quarteadas que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio, por um período de 16h sob um fluxo de nêutrons de 10^{12} n/cm²s no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN. Foram utilizados como padrões os materiais de referência SOIL 7 (solo) da IAEA e NIST2704-BRS (sedimentos de rio), e a contagem da atividade gama induzida foi feita utilizando-se um detector INTERTECHNIQUE com eficiência nominal relativa de 25% e resolução 2,1keV para o pico de 1332keV do ⁶⁰Co. A análise dos espectros obtidos foi feita utilizando-se o programa OMNIGAN da EG&G ORTEC.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta, e Zr determinados por AANI são mostrados na tabela 1. Os resultados são dados em $\mu\text{g.g}^{-1}$ e referem-se à média das medidas em duplicata de cada amostra. Os erros apresentados foram obtidos por meio de propagação de erros. Para a análise dos resultados, as amostras foram agrupadas em amostras de: rios (R); canal de Santos (CS); canal de São Vicente (SV) e amostras da Baía de Santos (B).

Pode-se verificar, pela TABELA 1, que as concentrações médias dos metais (Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sc, Ta e Zr) são geralmente maiores nas amostras de rios, principalmente nas amostras dos pontos R1, R2, R3 e R4, e do canal de Santos. De maneira geral, as concentrações dos elementos analisados obedecem a seguinte sequência: $SV < B < CS \sim R$.

Em regiões estuarinas, a elevada produtividade primária é a principal responsável pelo estabelecimento de condições redutoras que levam a formação de sulfetos metálicos que se acumulam no sedimento [11]. Este deve, portanto, ser um dos mecanismos responsáveis pelos teores de metais observados nas amostras dos rios. Deve-se notar, no entanto, que entre as amostras deste grupo, aquelas provenientes da região próxima ao polo industrial de Cubatão (Fig. 1), apresentam valores relativamente mais elevados, indicando uma provável contribuição antrópica na

composição elementar destes sedimentos. Os maiores teores de Br apresentados nos pontos R6 e R8 refletem a influência dos processos hidrodinâmicos devido a sua proximidade dos canais de Santos e São Vicente. Os valores observados para o ponto R4 estão diretamente associados à quantidade de carbono orgânico desta região, como determinado pelos autores deste trabalho.

Entre as amostras provenientes do canal de Santos, as maiores concentrações aparecem nos pontos CS1 (que se localiza em frente a Companhia Siderúrgica Paulista) e CS4 enquanto que os menores valores são registrados no ponto CS6.

As amostras provenientes do canal de São Vicente apresentam, em média, as menores concentrações em relação ao conjunto amostrado. Entre as amostras coletadas na Baía de Santos merecem destaque aquelas dos pontos B3, que se localiza próximo à saída de um emissário submarino, B4 e B9 em função dos valores observados para os elementos analisados.

TABELA 1. Concentrações^a e Erros^b dos Elementos Analisados por AANI.

| | As | Ba | Br | Co | Cr |
|-----|-----------------|---------|-----------|------------|----------|
| B1 | nd ^c | 310 ±26 | 53 ±2 | 6,7 ±0,2 | 35 ±3 |
| B2 | 4,1 ±0,2 | 186 ±10 | 23,5 ±0,5 | 2,53 ±0,07 | 13 ±1 |
| B3 | nd | 522 ±22 | 55,6 ±1,2 | 7,3 ±0,2 | 43 ±3 |
| B4 | nd | 399 ±19 | 81 ±3 | 9,0 ±0,3 | 41 ±3 |
| B5 | 4,5 ±0,2 | 428 ±17 | 22,1 ±0,5 | 3,7 ±0,1 | 18 ±1 |
| B6 | 4,9 ±0,2 | 448 ±18 | 23,0 ±0,5 | 4,1 ±0,1 | 20 ±1 |
| B7 | 11,1 ±0,6 | 352 ±16 | 15,6 ±0,6 | 3,1 ±0,1 | 14 ±1 |
| B8 | nd | 358 ±17 | 36,0 ±1,3 | 5,0 ±0,1 | 22 ±2 |
| B9 | nd | 260 ±50 | 133 ±6 | 10,5 ±0,3 | 29 ±3 |
| CS1 | nd | 399 ±37 | 118 ±6 | 10,4 ±0,3 | 80 ±6 |
| CS2 | nd | 329 ±29 | 63 ±3 | 7,3 ±0,2 | 45 ±3 |
| CS3 | 4,0 ±0,3 | 419 ±21 | 66 ±1 | 6,5 ±0,2 | 55 ±4 |
| CS4 | nd | 388 ±20 | 152 ±3 | 13,2 ±0,3 | 83 ±8 |
| CS5 | 7,9 ±0,6 | 404 ±46 | 43 ±2 | 9,1 ±0,3 | 51 ±4 |
| CS6 | 1,6 ±0,4 | 343 ±37 | 23 ±1 | 3,2 ±0,1 | 15 ±1 |
| SV1 | 8,3 ±0,4 | 399 ±31 | 15,1 ±0,5 | 3,7 ±0,1 | 14 ±1 |
| SV2 | 1,7 ±0,4 | 286 ±27 | 20,4 ±0,7 | 2,38 ±0,08 | 15 ±1 |
| SV3 | nd | 176 ±24 | 12,2 ±0,8 | 2,28 ±0,08 | 17 ±1 |
| SV4 | 3,2 ±0,1 | 100 ±6 | 11,7 ±0,3 | 1,21 ±0,04 | 8,8 ±0,7 |
| R1 | 7,0 ±0,3 | 331 ±15 | 2,1 ±0,1 | 6,6 ±0,2 | 39 ±3 |
| R2 | 8,2 ±0,3 | 342 ±16 | 2,7 ±0,1 | 11,9 ±0,4 | 78 ±6 |
| R3 | 10,9 ±0,4 | 488 ±25 | 12,1 ±0,3 | 12 ±1 | 32 ±3 |
| R4 | nd | 405 ±22 | 115 ±3 | 9,9 ±0,3 | 68 ±5 |
| R5 | 3,1 ±0,2 | 296 ±19 | 33,9 ±0,7 | 4,3 ±0,1 | 27 ±2 |
| R6 | nd | 252 ±17 | 97 ±2 | 6,2 ±0,2 | 36 ±3 |
| R7 | nd | 282 ±18 | 61 ±1 | 4,8 ±0,1 | 26 ±2 |
| R8 | nd | 377 ±79 | 110 ±7 | 6,5 ±0,4 | 48 ±7 |

a. Em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

b. Determinados por propagação de erros.

c. nd = não determinado.

Análise de Agrupamento. A Fig. 2 mostra o dendrograma obtido pelo método de Ward que agrupa amostras

semelhantes pelo critério de variância. Pode-se observar a formação de três grupos principais, sendo: um grupo formado por amostras pertencentes à Baía de Santos e ao canal de São Vicente (grupo 1); um grupo formado pelas amostras do canal de Santos e as amostras R4, R6, R7, R8, B4 e B9 (grupo 2) e; um grupo formado por amostras de rio e o ponto B3 (grupo 3).

TABELA 1. Continuação.

| | Cs | Hf | Rb | Sb |
|-----|------------|------------|-----------|------------|
| B1 | 3,0 ±0,2 | 3,07 ±0,08 | 54 ±3 | 0,50 ±0,05 |
| B2 | 1,18 ±0,08 | 1,13 ±0,03 | 34 ±2 | 0,19 ±0,01 |
| B3 | 3,4 ±0,1 | 10,0 ±0,2 | 83 ±3 | 0,16 ±0,02 |
| B4 | 3,7 ±0,2 | 3,21 ±0,08 | 72 ±3 | 0,34 ±0,04 |
| B5 | 1,78 ±0,08 | 1,25 ±0,03 | 57 ±2 | 0,10 ±0,01 |
| B6 | 1,80 ±0,08 | 1,35 ±0,03 | 61 ±2 | 0,16 ±0,02 |
| B7 | 1,23 ±0,07 | 1,53 ±0,04 | 49 ±2 | 0,24 ±0,02 |
| B8 | 2,1 ±0,1 | 2,42 ±0,06 | 57 ±2 | 0,28 ±0,03 |
| B9 | 4,9 ±0,3 | 3,96 ±0,13 | 83 ±6 | 0,26 ±0,04 |
| CS1 | 5,0 ±0,3 | 2,36 ±0,08 | 63 ±3 | 2,1 ±0,1 |
| CS2 | 3,7 ±0,2 | 4,5 ±0,1 | 58 ±3 | 0,74 ±0,06 |
| CS3 | 3,9 ±0,2 | 8,7 ±0,2 | 66 ±3 | 0,48 ±0,03 |
| CS4 | 6,1 ±0,3 | 4,5 ±0,1 | 91 ±2 | 0,77 ±0,05 |
| CS5 | 4,6 ±0,3 | 7,7 ±0,2 | 91 ±6 | 0,28 ±0,03 |
| CS6 | 1,7 ±0,1 | 3,5 ±0,1 | 48 ±3 | 0,23 ±0,02 |
| SV1 | 1,30 ±0,08 | 2,31 ±0,05 | 51 ±2 | 0,23 ±0,02 |
| SV2 | 1,22 ±0,07 | 3,36 ±0,08 | 37 ±2 | 0,25 ±0,02 |
| SV3 | 1,3 ±0,1 | 4,2 ±0,1 | 28 ±2 | nd |
| SV4 | 0,49 ±0,04 | 2,79 ±0,05 | 12,5 ±0,7 | 0,12 ±0,01 |
| R1 | 3,2 ±0,2 | 9,4 ±0,3 | 70 ±3 | 0,56 ±0,03 |
| R2 | 2,9 ±0,2 | 9,1 ±0,2 | 74 ±3 | 0,32 ±0,02 |
| R3 | 5,4 ±0,3 | 12,5 ±0,3 | 180 ±8 | 0,82 ±0,04 |
| R4 | 8,5 ±0,4 | 3,9 ±0,1 | 108 ±4 | 0,40 ±0,04 |
| R5 | 2,9 ±0,2 | 11,8 ±0,3 | 54 ±2 | 0,24 ±0,02 |
| R6 | 3,8 ±0,2 | 3,2 ±0,1 | 55 ±2 | 0,22 ±0,02 |
| R7 | 3,0 ±0,2 | 6,2 ±0,2 | 51 ±2 | 0,24 ±0,02 |
| R8 | 3,2 ±0,3 | 3,7 ±0,2 | 79 ±8 | 0,7 ±0,2 |

A inclusão do ponto CS6 no grupo um indica que a deposição de sedimento neste ponto não deve ser afetada pelos processos que causam o aumento da concentração nas demais amostras provenientes do canal de Santos.

O agrupamento dos pontos R6, R7 e R8 com as amostras do canal de Santos concorda com o exposto anteriormente de que estes pontos são afetados pelos processos de maré que agem nos canais de Santos e São Vicente. No caso das amostras B4 e B9, uma possível explicação é que estes pontos podem estar recebendo carga de sedimento proveniente do canal de Santos em função das atividades de dragagem, por exemplo.

No caso do grupo três, a inclusão da amostra B3 é mais facilmente compreendida pela existência do emissário submarino. No entanto, deve-se notar que esta amostra está associada àquelas amostras coletadas em pontos afetados por atividades antrópicas, o que pode, possivelmente,

indicar a presença de efluentes industriais nos rejeitos eliminados pelo emissário.

TABELA 1. Continuação.

| | Sc | Se | Ta | Zr |
|-----|------------|----------|------------|---------|
| B1 | 6,14 ±0,03 | nd | 0,7 ±0,1 | 115 ±16 |
| B2 | 2,17 ±0,01 | nd | 0,33 ±0,06 | 61 ±8 |
| B3 | 7,18 ±0,03 | 0,8 ±0,4 | 0,7 ±0,1 | 269 ±18 |
| B4 | 7,60 ±0,04 | 0,5 ±0,3 | 0,8 ±0,1 | 133 ±15 |
| B5 | 2,98 ±0,01 | 0,4 ±0,3 | 0,24 ±0,04 | 53 ±6 |
| B6 | 3,16 ±0,02 | 0,3 ±0,2 | 0,26 ±0,04 | 68 ±8 |
| B7 | 2,18 ±0,01 | 0,2 ±0,1 | 0,30 ±0,05 | 71 ±8 |
| B8 | 4,10 ±0,02 | 0,2 ±0,1 | 0,48 ±0,08 | 106 ±13 |
| B9 | 10,8 ±0,06 | 1 ±1 | 1,4 ±0,3 | 126 ±40 |
| CS1 | 10,8 ±0,06 | nd | 2,0 ±0,3 | 220 ±30 |
| CS2 | 8,43 ±0,05 | nd | 0,9 ±0,2 | 187 ±24 |
| CS3 | 7,66 ±0,04 | nd | 0,9 ±0,1 | 285 ±26 |
| CS4 | 13,6 ±0,07 | nd | 1,1 ±0,1 | 185 ±16 |
| CS5 | 8,68 ±0,05 | 0,6 ±0,5 | 1,2 ±0,3 | 179 ±36 |
| CS6 | 2,73 ±0,02 | 0,6 ±0,2 | 0,6 ±0,2 | 125 ±23 |
| SV1 | 2,28 ±0,01 | nd | 0,35 ±0,06 | 111 ±12 |
| SV2 | 1,86 ±0,01 | nd | 0,27 ±0,05 | 111 ±12 |
| SV3 | 2,07 ±0,01 | 0,5 ±0,3 | 0,5 ±0,1 | 117 ±21 |
| SV4 | 0,88 ±0,01 | nd | 0,20 ±0,04 | 97 ±10 |
| R1 | 7,57 ±0,04 | 0,4 ±0,3 | 0,9 ±0,2 | 289 ±19 |
| R2 | 12,5 ±0,07 | 0,8 ±0,6 | 1,0 ±0,2 | 307 ±21 |
| R3 | 11,6 ±0,06 | nd | 1,1 ±0,2 | 385 ±36 |
| R4 | 12,8 ±0,07 | nd | 1,5 ±0,2 | 260 ±26 |
| R5 | 5,99 ±0,03 | 0,4 ±0,1 | 0,8 ±0,1 | 297 ±22 |
| R6 | 7,61 ±0,04 | 0,5 ±0,1 | 0,7 ±0,1 | 154 ±15 |
| R7 | 5,90 ±0,03 | 0,3 ±0,1 | 0,6 ±0,1 | 197 ±16 |
| R8 | 8,5 ±0,1 | nd | 1,1 ±0,4 | 161 ±50 |

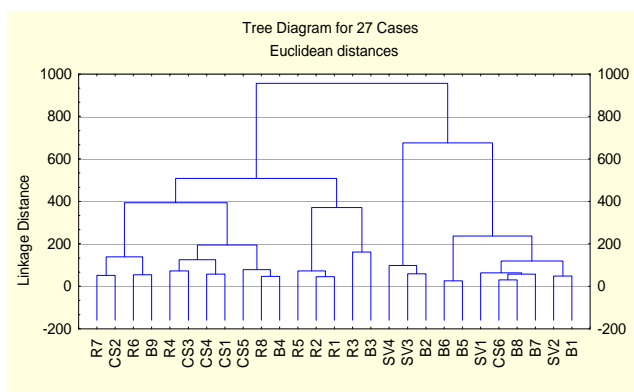


FIGURA 2. Diagrama de Agrupamento dos Pontos Amostrados.

Fator de Enriquecimento. Uma vez que a natureza mineralógica e granular dos sedimentos influenciam as concentrações de seus constituintes, tem sido empregado métodos de normalização para verificação de contaminação destes constituintes, principalmente os metálicos [12, 13 e 14]. Para tal normalização é conveniente usar um elementos litófilo, cuja concentração seja independente do tamanho dos grãos e de atividades antropogênicas. Normalmente, são utilizados como normalizadores, os elementos Al ou Fe, entretanto, outros elementos conservativos tais como Sc e Rb também apresentam as características citadas [15].

Para interpretação dos dados obtidos para este trabalho, realizou-se uma normalização com escândio (elementos que satisfaz as condições necessárias), uma vez que o alumínio, mesmo sendo o mais indicado, ainda não foi determinado para estas amostras. A normalização foi feita utilizando-se uma modificação da fórmula proposta por Kin *et al.* (1998)[12], como segue:

$$FE = (Me/Sc)_{amostra} / (Me/Sc)_{média do grupo} \quad (2)$$

FE = fator de enriquecimento

A concentração média dos valores obtidos para cada grupo foi tomada com base para este cálculo em função de não haver, na literatura, dados referentes a estes valores, para a crosta continental litorânea desta região, disponíveis para todas as determinações que estão sendo feitas neste trabalho. Valores de FE iguais a um indicam que não há enriquecimento nem empobrecimento do elemento considerado, valores menores que um indicam empobrecimento e maiores que um, enriquecimento.

Os resultados obtidos para a normalização, das concentrações dos elementos analisados, com o escândio, em função dos pontos de amostragem, são mostrados na Fig. 3. Pode-se observar um enriquecimento em Ba nos pontos B5, B6, B7 e CS6. Os elementos Co, Cr e Cs apresentam um comportamento relativamente constante em relação ao normalizador. Fatores de enriquecimento maiores que 1, são observados para o Hf em amostras dos canais de Santos e São Vicente, bem como em algumas amostras de rios, enquanto que os elementos Rb e Sb apresentam-se mais enriquecidos nas amostras da Baía de Santos. O As apresenta valores de fator de enriquecimento relativamente altos nos pontos B6 e R1.

Análise de Correlação. A TABELA 2 mostra o diagrama de correlação obtido pela análise das concentrações dos elementos determinadas neste trabalho.

Pode-se observar que os metais Co, Cr, Cs, Rb, Sc, Ta e Zr apresentam forte correlação positiva entre si. Os elementos Ba e Hf não apresentam correlação com os demais, enquanto que Br é melhor correlacionado com os elementos metálicos que com os não metais. O único caso de correlação negativa significativa ocorre entre As e Br.

IV CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho para as concentrações elementares de As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta, e Zr em amostras provenientes do Estuário de Santos e São Vicente e da Baía de Santos refletem a complexidade característica de regiões estuarinas,

mostrando grande variação entre os valores obtidos para os elementos analisados. Os métodos de análise empregados para interpretação destes resultados indicaram que diversos pontos estão sofrendo influência de atividades antrópicas e, uma vez que não existe legislação que regulamente as quantidades destes elementos em sedimentos, os resultados aqui apresentados podem, no futuro, ser tomados como parâmetros para verificação de alterações ambientais nesta região.

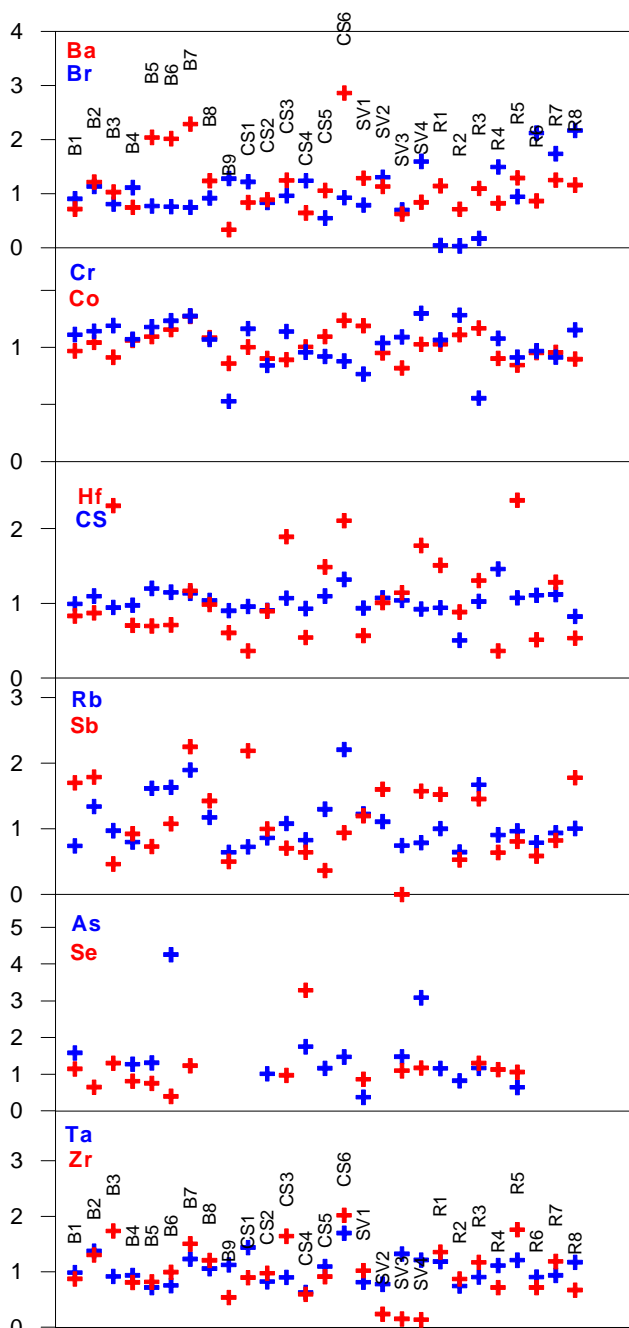


FIGURA 3: Fator de Enriquecimento em Função dos Pontos de Amostragem.

Tabela 2. Coeficientes de Correlação Para as Amostras Analisadas neste Trabalho^a.

| | As | Ba | Br | Co | Cr | Cs | Hf | Rb |
|----|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| As | 1,00 | | | | | | | |
| Ba | 0,24 | 1,00 | | | | | | |
| Br | -0,61 | 0,14 | 1,00 | | | | | |
| Co | -0,03 | 0,48 | 0,58 | 1,00 | | | | |
| Cr | -0,16 | 0,40 | 0,60 | 0,84 | 1,00 | | | |
| Cs | -0,21 | 0,43 | 0,71 | 0,84 | 0,76 | 1,00 | | |
| Hf | 0,28 | 0,29 | -0,15 | 0,40 | 0,30 | 0,32 | 1,00 | |
| Rb | 0,29 | 0,66 | 0,26 | 0,76 | 0,46 | 0,73 | 0,54 | 1,00 |
| Sb | -0,09 | 0,29 | 0,45 | 0,53 | 0,62 | 0,47 | 0,05 | 0,32 |
| Sc | -0,09 | 0,40 | 0,64 | 0,96 | 0,88 | 0,90 | 0,45 | 0,73 |
| Se | -0,10 | -0,02 | 0,03 | 0,18 | -0,03 | 0,02 | 0,24 | 0,04 |
| Ta | -0,17 | 0,31 | 0,65 | 0,82 | 0,80 | 0,84 | 0,32 | 0,58 |
| Zr | 0,18 | 0,38 | 0,08 | 0,60 | 0,57 | 0,58 | 0,89 | 0,65 |
| Sb | | Sc | Se | Ta | Zr | | | |
| Sb | | 1,00 | | | | | | |
| Sc | | 0,53 | 1,00 | | | | | |
| Se | | -0,35 | 0,14 | 1,00 | | | | |
| Ta | | 0,73 | 0,86 | 0,12 | 1,00 | | | |
| Zr | | 0,36 | 0,68 | 0,06 | 0,59 | 1,00 | | |

a. r crítico = 0,576, para n = 27, com dois graus de liberdade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CETESB e ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo pelo fornecimento da amostras, à FAPESP pelo financiamento da bolsa de doutoramento N° 99/06952-4 e ao CNPq pela bolsa 300835/95-7.

REFERÊNCIAS

- [1] Sholkovitz, E. and Szymczak, R. **The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gilf of Papua systems.** *Earth and Planetary Scienc Letters*, vol. 179, p 299 – 309, 2000.
- [2] Prefeitura Municipal de Cubatão. **Poluição ambiental na Baixada Santista**, 1974.
- [3] Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Obras e do Meio Ambiente. **Poluição da águas no estuário e baía de Santos** vol. 1, 1978.
- [4] Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Metais pesados na Baía de Santos e estuário de Santos e São Vicente**, 1981.

ABSTRACT

[5] IAEA – TECDOC – 564. **Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory**, *International Atomic Energy Agency*, Viena, 1990.

[6] Chattopadhyay, A. and Katz S. A. **Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis**. *J. of Radioanal. Chem.* Vol. 46, p. 321 – 332, 1978.

[7] Crespi, V.C.; Genova, N.; Tositti, L.; Tubertini, O.; Oddone, M.; Meloni, S and Berzero, A. **Trace element distribution in antarctic sediments by neutron activation analysis**. *J. Radioanal. Chem. Articles* vol. 168, p. 107 – 114, 1993.

[8] Sabir, A.; Labraimi, M.; El Maghraoui, M. and Abbe, J.C. **Neutron activation analysis of atlantic moroccan marine sediments**, *Applied Radiation and Isotope* vol. 46 (6/7), p. 623 – 624, 1995.

[9] Lazzaratti, F.E.; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P. and Piovano E.L. (2001) **Multi elemental determination by instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using ^{210}Pb dating methods at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 249 (1), p. 263 – 268, 2001.

[10] Randle, K. and Al-Jundi, J. **Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 249 (2), p. 361 – 367, 2001.

[11] Lacerda, L.D. **Uso potencial de manguezais como mitigadores da contaminação por metais pesados em ambientes costeiros tropicais**.
<http://www.scpnet.org.br/53RA/textos53a/SBPC-LdrudeLacerda.doc>

[12] Kim, G.; Yang, H. and Kodama, Y. **Distributions of transition elements in the surface sediments of the Yellow Sea**, *Continental Shelf Research*, vol. 18, p. 1531 – 1542, 1998.

[13] Batista Neto, J.A.; Smith, B.J. and Mcallister, J.J. **Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil**, *Environment Pollution*, vol. 109, p. 1 – 9, 2000.

[14] Din, Z.B. **Use of aluminium to normalise heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka**, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 24 (10), p. 484 – 491, 1992.

[15] Al-Jundi, J. and Randle, K. **Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 249(2), p. 361 – 367 2001.

Santos and São Vicente estuaries, located in São Paulo State, Southeast Brazil, comprises one of the most important industrial regions of the country. Such activities contribute for the enhancement of pollutants in the environment. The impact arising from the transport and accumulation of chemical substances, e.g. heavy metals, as well as the mechanisms of these processes are not fully understood. In this sense, much attention has been paid for the effluent discharges enriched by chemical elements in the nearshore environment. The elements As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Se, Ta and Zr were analyzed in 27 sediment samples from Santos and São Vicente Estuary and from Santos Bay, aiming to determine the horizontal distribution of these elements. The obtained results were analyzed by means of Pearson correlation coefficient and cluster analyses. The utilization of a normalizer element is also discussed.