

## APLICAÇÃO DE ESTATÍSTICA A RESULTADOS DE ANÁLISES MULTIELEMENTARES NA BAÍA DE SEPETIBA - RJ

FIGUEIREDO, A.M.G.,<sup>(1)</sup>; FAVARO, D.<sup>(1)</sup>; WASSERMAN, J.C.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, CP 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP

<sup>(2)</sup> Departamento de Geoquímica - UFF, Outeiro de São João Batista s/n°, 24020-150 Niterói, RJ

### RESUMO

Neste trabalho dados de concentração de 25 elementos em um testemunho da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, obtidos por Análise por Ativação de Nêutrons são analisados, utilizando duas ferramentas estatísticas: matriz de correlações e dendograma.

Palavras-Chave: análise por ativação de nêutrons, sedimentos, Baía de Sepetiba, RJ.

### INTRODUÇÃO

A estatística aplicada à análise de dados ambientais tem se mostrado uma arma poderosa quando dispõe-se de quantidades elevadas de amostras ou de variáveis. Vários trabalhos têm demonstrado a utilidade da aplicação de métodos estatísticos como a Análise de Componentes Principal - ACP (e.g. Wasserman, 1991; Wasserman et al., in press), análise por dendograma - "cluster analysis" (e.g. Leitão-Filho, 1995; Silva-Filho et al., 1996), ou ainda os inúmeros métodos de estatística básica como matriz de correlação, similaridade de médias - teste T, etc. (que vêm sendo utilizados em inúmeros trabalhos).

Neste trabalho, um testemunho de 30 cm da baía de Sepetiba foi analisado por ativação neutrônica para 25 elementos. Além destas análises, foi feita a quantificação da porcentagem de finos (< 63 µm). As variáveis foram tratadas em uma matriz de correlação e em dendograma ("cluster analysis").

A baía de Sepetiba que está localizada na costa Sudeste do Rio de Janeiro possui numerosas fontes de poluentes. Os metais pesados são oriundos de cerca de 400 indústrias instaladas na região. Embora muitos trabalhos vêm sendo realizados na região no tocante a metais pesados (e.g.: Lacerda, 1983; Lacerda et al., 1987; Wasserman et al., 1991), somente alguns poucos metais foram estudados. Isto ocorre em razão da metodologia utilizada, que é a Espectrometria de Absorção Atômica não permitir uma análise multi-elementar. A aplicação da Análise por Ativação de Neutrons (AAN) permitiu a quantificação dos metais Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sc e Zn, dos terras raras La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, dos actínídeos Th e U e dos semi-metais e ametais As, Br, Sb e Se.

### MATERIAL E MÉTODOS

*Amostragens e Preparação das Amostras:* Um testemunho de 30 cm foi coletado em uma área de manguezal de franja na costa NE da Baía de Sepetiba. O testemunho foi coletado na zona intertidal entre as árvores de mangue. O testemunho foi fatiado a cada 3 cm ainda no campo. As amostras ensacadas foram levadas ao laboratório sob refrigeração (4°C). Uma alíquota das amostras foi seca para posterior análise por AAN e na outra alíquota, ainda úmida, foi quantificada a fração inferior a 63 µm em peneira de nylon.

*Análise por Ativação de Nêutrons (AAN):* As amostras foram irradiadas no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP por 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente  $10^{12}$  ncm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. As medidas da atividade gama induzida foram feitas em um detector de germânio hiperpuro GX2020, conectado a um S-100 MCA

(Camberra) e a um computador PC. A resolução (FWHM) do sistema foi de 1,90 keV para o fotopico de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O dendograma para as 26 variáveis é apresentado na figura 1. As distâncias de ligação indicam a definição de dois grandes grupos principais muito bem separados pelo método utilizado. O primeiro que é caracterizado pela presença da fração de finos e pelo ferro poderia ter origem continental e estar meramente associado à litogenia da região. Contudo, a presença de elementos como o arsênio e o cromo levam à necessidade de uma análise mais pormenorizada dos sub-grupos. É interessante notar que estas duas variáveis de grande importância (ferro e finos) não apresentam muitas correlações significativas com os outros elementos (figura 2). Principalmente o Fe, que não apresenta correlação nenhuma com os outros elementos (sequer com os finos). Uma explicação razoável para isto são as múltiplas fontes deste metal que provêm tanto do intemperismo quanto das atividades industriais da região (transporte de minério de ferro e siderúrgicas).

Um aspecto interessante deste sistema é que qualquer elemento pode ter sua origem tanto natural quanto antropogênica, tal a variedade de indústrias presentes na região, utilizando processos e matérias primas diferentes. Mesmo a utilização de carvão ou óleo diesel para geração de energia pode contribuir para as concentrações de metais nos sedimentos da baía.

Pormenorizando o primeiro grupo da figura 1, é possível identificar ainda dois sub-grupos, o primeiro é constituído pelos finos, neodímio, térbio, cromo, cézio, sódio, rubídio e escândio. Aparentemente existe entre estes elementos uma característica comum que é a afinidade pela fração de finos. Contudo, deve-se considerar que no caso do sódio, esta associação deve estar ligada a outro fator não considerado em nossa análise, já que trata-se de elemento excessivamente abundante neste sistema. O rubídio e o escândio, em função de sua forte associação ao sódio (figura 2) também devem ser analisados com cautela.

O segundo sub-grupo tem os elementos arsênio, ferro, bromo, cobalto e háfnio mais fortemente associados. Neste caso, existe a possibilidade de que estes elementos estejam associados a fontes antropogênicas, como a siderurgia, ou mesmo ao minério de ferro que é largamente lançado aos sedimentos da baía durante seu transporte em esteiras a céu aberto.

O segundo grande grupo é constituído por elementos que aparecem relativamente bem ligados (bário, lutécio, itérbio, cério, tório, lantânio, urânio, samário, zinco, cálcio, antimônio e selênio). O Zn é um contaminante conhecido na baía de Sepetiba, oriundo de uma indústria metalúrgica das margens da baía. Se notorizou pelos vários acidentes quando a bacia de decantação de rejeitos se rompe (principalmente durante grandes chuvas) lançando grandes quantidades deste metal nos sedimentos. Aparentemente uma grande variedade de outros elementos parecem estar associados ao processo de produção desta indústria. O caso do cálcio é particular, pois embora na literatura não se tenha distinguido nenhum tipo de associação com o zinco, em estudo recente, ainda não publicado, Silva-Filho observou este mesmo tipo de associação no material particulado da atmosfera desta mesma baía.

Embora não seja possível tirar conclusões definitivas a partir dos dados já obtidos, as associações observadas neste trabalho indicam a potencialidade do uso da ferramenta estatística na interpretação de resultados de análises multi-elementares. No caso da baía de Sepetiba, podemos apreender que a origem dos elementos pode ser muito variável. As centenas de processos industriais que são utilizados em sua bacia de drenagem geram rejeitos de composição indecifrável. Neste sentido a aplicação de análises estatísticas pode servir para a determinação das possíveis fontes. Deve-se finalmente sublinhar que a análise estatística aplicada às escuras, muitas vezes pode levar a

conclusões errôneas. Em nosso caso, o sódio, o rubídio e o escândio segundo o dendograma parecem associar-se à fração fina do sedimento, o que não pode ser explicado pelo comportamento químico do sódio. Deve-se descartar esta correlação e buscar outros instrumentos para explicar o comportamento químico destes elementos.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

LACERDA, L.D. (1983). Aplicação da Metodologia de Abordagem pelos Parâmetros Críticos no Estudo de Poluição por Metais Pesados na Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado em Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 165 p

LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; SILVA, C.A.R.; WASSERMAN, J.C. (1987). Metallic composition of sediments from mangroves of the SE brazilian coast. In: Proceedings of the VI International Conference of Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants, Edinburg, 2:464-466.

LEITÃO-FILHO, C. (1995). Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos Superficiais da Baía de Sepetiba, RJ. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal Fluminense. 46 p.

SILVA-FILHO, E.V.; Wasserman, J.C.; L.D. Lacerda (1996). History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. In: International Conference on Pollution Processes in Coastal Environments. Mar del Plata (Argentina), pp. 182-186

WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R.; BIDARRA, M. (1991). The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). In: Proceedings of the VIII International Conference of Heavy Metals in the Environment. J.G. Farmer (ed.). CEP Consultants, Edinburg, vol. 1:531-534

WASSERMAN, M.A.M. (1991). Etude Géochimique du Zn, du Cu, du Fe et du Sr dans les Sédiments et les Matères en Suspension des Complèxes Lagunaires de Guarapina (Brésil) et Leyre/Bassin d'Arcachon (France). Thèse de Doctorat à l'Université de Bordeaux I, France. 207 p.

WASSERMAN, M.A.M.; LATOUCHE, C.; WASSERMAN, J.C.(in press). Metal distribution in a sub-tropical coastal lagoon: an statistical approach. In: Proceedings of the III International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements.

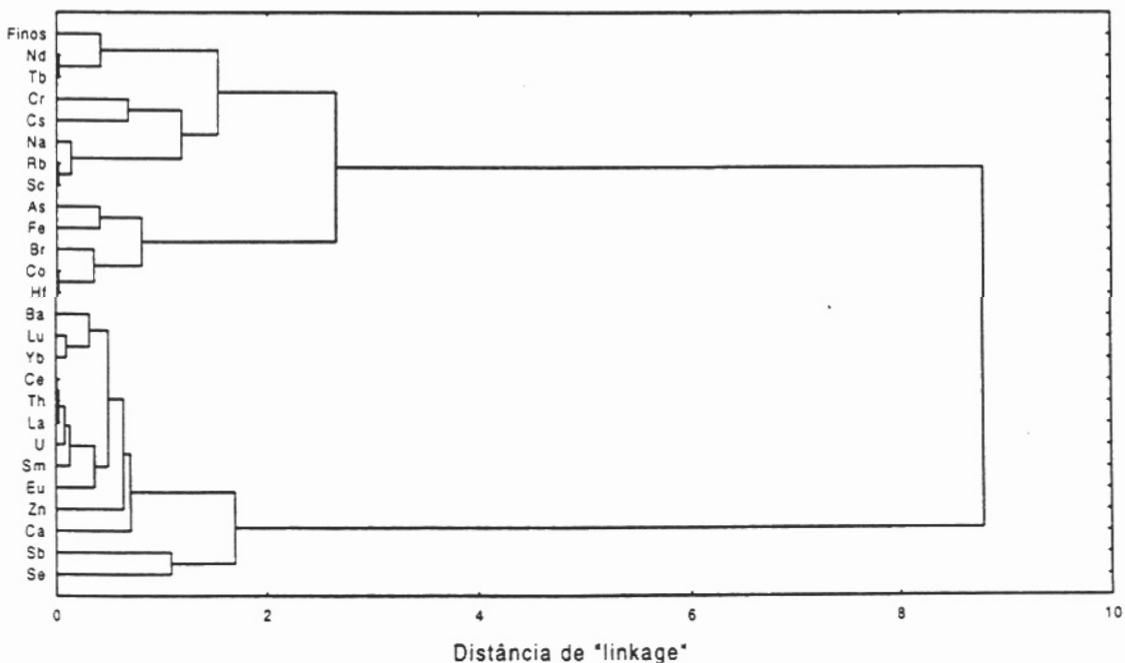


Figura 1: Dendograma ("cluster analysis") de 26 variáveis considerando 10 amostras.



Element	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Se	Sm	Tb	Th	U	Yb	Zn		
As	.13																									
Ba	-.43	.22																								
Br	-.11	.34	.49																							
Ca	-.22	.24*	-.28	.60*																						
Ce	-.70*	.03	.70	-.09	.64*																					
Co	-.23	.60	-.13	.73*	-.39	.00																				
Cr	-.17	-.08	-.23	-.18	.25	.18	-.17																			
Cs	.44	.05	-.52	-.08	-.41	.65*	-.07	.32																		
Eu	-.64*	-.14	.63	.38	.52	.80*	-.15	.30	-.57																	
Fe	-.24	.59	-.29	.54	.42	.08	.48	.51	.11	.03																
Hf	.31	.59	-.01	.73*	.45	.12	.99*	-.24	-.18	-.07	.45															
La	-.75*	.19	.76*	-.09	.56	.97*	.07	.15	.61	.74*	.09	.19														
Lu	-.60	.08	.76*	-.09	.51	.87*	.17	-.11	.64*	.61	.22	.28	.36													
Na	.39	.37	-.57	.53	-.12	.44	.30	.09	.53	.80*	.33	.22	-.34	.60*												
Nd	.68*	.17	.69*	.54	-.05	.70*	.41	-.16	.45	.77*	.27	.33	-.34	.60*	.60											
Rb	.31	.43	-.39	.44	.02	-.21	.17	.23	.39	.84*	.46	.12	-.14	.25	.91*	.50										
Sb	.04	-.50	.22	-.38	.08	.37	.66*	.11	-.57	.35	-.28	-.62	.27	.19	-.34	-.41	.11									
Se	.23	.32	-.40	.43	.06	-.11	.10	.32	.33	-.55	.46	.05	-.06	-.19	.87*	.40	.00	.00								
Sm	-.08	-.13	.20	.33	-.17	-.10	.40	-.41	-.07	-.19	-.27	.03	-.09	.06	.19	-.13	-.08	-.05	.00							
Tb	-.61	.03	.73*	-.21	.51	.93*	-.10	.12	.70*	.14*	-.08	.00	-.14	.31	.38	-.19	.50	-.10	.02	.00						
Th	.69*	.05	.78*	.56	-.09	.97*	.31	-.16	.47	.79*	.23	.23	-.31	.61	.80*	.48	-.36	.40	.03	.00	.00					
U	.74*	.04	.75*	.13	.55	.92*	-.03	.11	.85*	.80*	.00	.10	-.31	.47	.71*	.27	.34	-.17	-.03	.00	.00	.00				
Yb	-.71*	.28	.71*	.09	.69*	.81*	.26	.06	.61	.70*	.23	.38	-.04	.36	.52	-.14	.12	-.08	-.17	.00	.00	.00	.00			
Zn	-.43	-.01	.71*	-.04	.47	.78*	.09	-.28	-.48	.46	.33	.23	-.71*	.47	-.47	.07	.19	.18	.60	-.43	.00	.00	.00	.40		
	.80*	.22	.28	.38	.36	.71*	.15	.11	-.52	.45	.45	.25	.47	.47	-.11	-.47	.19	.17	.18	.60	-.43	.00	.00	.40		

As correlações marcadas são significantes para  $p < .050$

Figura 2: Matriz de correlação das variáveis estudadas