



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DOS
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS, SÃO
VICENTE E BAÍA DE SANTOS**

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Aplicações.**

**Orientadora:
Profa. Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**São Paulo
2004**



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

***CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DOS
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS, SÃO
VICENTE E BAÍA DE SANTOS***

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA



Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof^ª. Dr^ª. Barbara Paci Mazzilli

SÃO PAULO
2004

Dedico este trabalho à minha família
e a todos os mestres que tive,
por tudo que com eles aprendi.

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Barbara Paci Mazzilli, minha orientadora, por todo o apoio, confiança e incentivo, sem os quais este trabalho teria sido muito mais árduo, pelo respeito e por tudo o que aprendi.

À Prof^a. Dr^a. Déborah I. T. Favaro, cuja colaboração foi fundamental não apenas para o desenvolvimento deste trabalho, mas também para o meu crescimento acadêmico e principalmente, pela amizade.

À Prof^a. Elisabete de Braga Santis, pela imensa contribuição, tanto para a coleta de minhas amostras como pela amizade e gentileza no esclarecimento de minhas dúvidas.

Aos Professores José Eduardo Bevilacqua e Raul Cazotti pelas valiosas sugestões para enriquecimento deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Brigitte Pecequilo pelo convívio e auxílio em minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Goro Hiromoto por toda a sua cordial colaboração.

Ao Prof. Moyses Tessler por toda sua cordial colaboração.

A todo o pessoal da Divisão de Radiometria Ambiental e especialmente a Marcelo Maduar.

Aos funcionários do IPEN em geral e em especial ao pessoal do IEO, pela boa vontade e atendimento sempre cordial.

À CETESB pela colaboração e fornecimento de amostras.

Ao pessoal do Instituto Oceanográfico da USP pela colaboração na coleta de amostras e caloroso acolhimento durante o tempo que passei com eles.

A José Alberto Alves da Silva, parceiro de todas as horas.

Aos amigos Cátia Saueia, Paulo Leite, Sylvia e Flávio Rocha, o mundo é um lugar melhor tendo vocês por perto.

À Sandra Regina, Sergio Elias, Marcos, Célia, Luciana, Adir Janete, Donilda, Andressa, Simone, Silvia, Rosana, Mauro e a tantas outras pessoas que me apoiaram e ajudaram durante este percurso.

À toda a minha família, por tudo.

Ao CNPq pela bolsa 300835/95-7.

À FAPESP pelo financiamento da bolsa N° 99/06952-4.

De onde ela vem?! De que matéria bruta
Vem essa luz que, sobre as nebulosas,
Cai de incógnitas criptas misteriosas
Como as estalactites duma gruta?!

Vem da psicogenética e alta luta
Do feixe de moléculas nervosas,
Que, em desintegrações maravilhosas,
Delibera, e, depois, quer e executa!

Vem do encéfalo absconso que a constriuge,
Chega em seguida às cordas do laringe,
Tísica, tênue, mínima, raquítica...

Quebra a força centrípeta que a amarra,
Mas, de repente, e quase morta, esbarra
No mulambo da língua paralítica!

(A Idéia – Augusto dos Anjos)

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS, SÃO VICENTE E BAÍA DE SANTOS

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA

RESUMO

Neste trabalho foram analisadas as distribuições de elementos pertencentes às séries radioativas naturais do U e Th (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) e do ^{40}K , em sedimentos da região do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos, bem como sua composição química elementar (Al, As, Ba, Br, Ca, Cs, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr), quantidade de matéria orgânica e porcentagem de fração fina. Procurou-se determinar as possíveis influências de atividades antrópicas nos níveis de radioatividade dos sedimentos, tanto horizontal como verticalmente e em função da variação granulométrica. Também foi investigada, a disponibilidade química dos radionuclídeos e demais elementos químicos por meio de extração com ácido fraco. Devido à heterogeneidade da região estudada, as amostras foram agrupadas de acordo com os seguintes compartimentos, em função de sua salinidade: amostras de rios do estuário, amostras do canal de Santos e do canal de São Vicente e amostras da Baía de Santos.

Para as determinações propostas, foram utilizados como métodos analíticos: análise por ativação neutrônica instrumental, espectrometria gama, espectrometria alfa, separação radioquímica e medida alfa e beta total, absorção atômica e fluorescência de Raios-X. Para determinação do carbono orgânico foi utilizada volumetria de oxidoredução, para determinação das quantidades de

radionuclídeos e elementos químicos fracamente ligados aos sedimentos foi utilizada a extração simples com ácido fraco. Foram empregados critérios de qualidade dos sedimentos, normalização e índices geoquímicos no sentido de determinar a influência antrópica na região de estudo. Para interpretação dos resultados foram utilizados os métodos de análise multivariada: coeficiente de correlação, análise de agrupamento e análise de componentes principais.

Os resultados obtidos permitiram a caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos, assim como a determinação de pontos da região, cujas concentrações são influenciadas por atividades antrópicas. Pôde-se concluir que as pilhas de fosfogesso, geradas pelas indústrias de fertilizantes, e as atividades siderúrgicas são as principais fontes antrópicas para o aumento da concentração de atividade dos radionuclídeos estudados bem como da concentração de elementos terras raras e metais traço. Outras atividades, como o descarte de material dragado do Porto de Santos e descarte de efluentes pelo emissário submarino, também contribuem para as alterações observadas.

Embora tenha sido verificada uma contaminação dos sedimentos em relação aos elementos radioativos, os resultados obtidos no estudo de lixiviação com ácido fraco mostraram que apenas uma pequena porcentagem destes elementos está disponível para trocas químicas. No caso da contaminação por elementos terras raras, deve-se considerar que não são bem conhecidos os efeitos de aumento antrópico desses elementos no meio ambiente.

**CHEMICAL AND RADIOLOGICAL CHARACTERIZATION OF SANTOS,
SÃO VICENTE ESTUARY AND SANTOS BAY SEDIMENTS**

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA

ABSTRACT

The distribution of radionuclides from U and Th natural series (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) and ^{40}K were determined in Santos and São Vicente estuary and in Santos Bay sediments. The elemental composition (Al, As, Ba, Br, Ca, Cs, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr), organic matter content and fine fraction percentage were also determined in the same samples. In order to verify anthropogenic influence in the nuclides and chemical elements concentration, the sediments were also analyzed in depth, by sampling a core, and in terms of their granulometric composition. Chemical availability of radionuclides and elements was investigated by means of weak acid extraction. Due to the region heterogeneity, samples were divided according to the salinity of the water as: river samples, Santos and São Vicente channel samples and Santos Bay samples.

The analytical methods used for the purpose of this study were: instrumental neutron activation analysis, gamma ray spectrometry, alpha spectrometry, radiochemical separation and total alpha and beta measurement, atomic absorption and X-Ray fluorescence. Total organic matter was determined by redox titrimetric analysis and the weakly bound radionuclides and elements were determined with acetic acid extraction. Sediment's quality, normalization and geochemical index were used to evaluate the influence of anthropogenic activities. For the obtained results interpretation, multivariate methods of analysis were used: correlation coefficient, principal component analysis and cluster analysis.

Chemical and radiological characterization of Santos and São Vicente estuary and Santos Bay sediments showed that anthropogenic activities contributes to the concentration enhancement in several points. This contribution is mainly due to the presence of phosphogypsum piles, a by-product of the phosphate industry, and the steel production plant. Another activity, which contributes to the raise in concentration, is the deposition of the dredged material from Santos Harbor and sewage outfall.

Although, it was observed a contamination of sediments with radionuclides, the results obtained in the study of leachability with weak acid showed that only a small portion of these nuclides is available to chemical exchanges. As for the contamination with rare earth elements, it should be emphasized that the effect of an increment of these elements in the environment is still unknown.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 O estuário de Santos	3
1.2 O problema do fosfogesso	8
1.3 Presença de radionuclídeos na rocha fosfática e no fosfogesso	10
1.4 Aumento da radioatividade ambiental devido ao processamento de rocha fosfática e ao fosfogesso	16
2. Objetivos	21
3. Procedimentos Experimentais	22
3.1 Descrição dos pontos de amostragem	22
3.2 Coleta e preparação das amostras para as análises	24
3.2.1 Preparo das amostras de sedimentos do estuário	24
3.2.2 Preparo das amostras de sedimento dos rios Cubatão e Migi	25
3.3. Metodologias Analíticas	26
3.3.1 Ativação Neutrônica Instrumental	26
3.3.1.1 Princípios do método	26
3.3.1.2 Preparação e irradiação das amostras	28
3.3.1.3 Validação da metodologia	30
3.3.2 Espectrometria Gama	38
3.3.2.1 Princípios do método	38
3.3.2.2 Medidas radiométricas	38
3.3.2.3 Cálculo do limite inferior de detecção	41
3.3.3 Espectrometria Alfa	42
3.3.3.1 Dissolução da amostra	45
3.3.3.2 Co-precipitação do U e Th em solução	45
3.3.3.3 Cromatografia de troca iônica	46
3.3.3.4 Preparação da fonte radioativa por eletrodeposição	47
3.3.3.5 Contagem da fonte radioativa	48
3.3.3.6 Determinação da eficiência dos espectrômetros alfa	48

3.3.3.7 Determinação da curva de calibração canal x energia	49
3.3.3.8 Determinação da radiação de fundo do detector alfa	49
3.3.3.9 Atividade mínima detectável para espectrometria alfa	50
3.3.3.10 Cálculo do rendimento do processamento químico	50
3.3.3.11 Cálculo da razão isotópica	51
3.3.4 Determinação da matéria orgânica	51
3.3.5 Determinação radioquímica de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de água e sedimento	53
3.3.5.1 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	54
3.3.5.2 Determinação de ^{210}Pb	54
3.3.6 Extração com ácido acético	54
3.3.7 Absorção atômica e fluorescência de Raios-X	55
3.3.8 Erros associados às medidas	55
3.4 Análise de dados quantitativos	55
3.4. 1 Análise de correlação	56
3.4.2 Análise de componentes principais	57
3.4.3 Análise de agrupamento	57
3.5 Critérios para avaliação ambiental do sedimento	58
3.5.1 Normalização	58
3.5.2 Qualidade do sedimento	60
4. Resultados	63
4.1 Ativação neutrônica	63
4.2 Espectrometria gama	80
4.3 Espectrometria alfa	83
4.4 Matéria orgânica	84
4.5 Absorção atômica e fluorescência de Raios-X	87
4.6 Determinação radioquímica de ^{226}Ra , ^{228}Ra , e ^{210}Pb em água e sedimento	90
5. Discussão	92
5.1 Caracterização química dos sedimentos do estuário de Santos	92

5.1.1 Canal de São Vicente	118
5.1.2 Canal de Santos	119
5.1.3 Baía de Santos	120
5.1.4 Rios do estuário	120
5.1.5 Análise de correlação	121
5.1.6 Componentes principais	130
5.1.6.1 Componentes principais aplicados aos compartimentos	137
5.1.6.1.1 Canal de Santos	137
5.1.6.1.2 Baía de Santos	138
5.1.6.1.3 Rio Mogi	141
5.1.6.1.4 Rio Cubatão	145
5.1.7 Análise de agrupamento	148
5.1.8 Normalização	155
5.1.9 Qualidade do sedimento	159
5.2 Distribuição elementar em amostras de sedimentos em função da profundidade	162
5.2.1 Análise de correlação	166
5.2.2 Análise de componentes principais	168
5.2.3 Normalização com PAAS	170
5.2.4 Qualidade dos sedimentos	172
5.3 Distribuição elementar em função da granulometria	172
5.4 Disponibilidade para trocas químicas	180
5.5 Caracterização radiológica dos sedimentos do estuário de Santos	184
5.5.1 Coeficientes de correlação	193
5.5.2 Análise de componentes principais	197
5.5.3 Análise de agrupamento	199
5.5.4 Normalização	201
5.5.5 Estudo das razões isotópicas	204

5.6 Distribuição dos radionuclídeos com a profundidade	215
5.6.1 Análise dos componentes principais	217
5.6.2 Normalização	217
5.6.3 Estudo das razões isotópicas	218
5.7 ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra na água	220
5.8 Distribuição de U e Th em função da granulometria	221
5.9 Disponibilidade dos radionuclídeos para trocas químicas	223
6. Conclusões	228
Referências Bibliográficas	241
Anexo I	266
Anexo II	267
Anexo III	268

1 INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes que ocorrem ao longo da costa em lugares onde os rios deságuam no mar, havendo interação entre águas marinhas e continentais. Esta mistura de águas promove processos de floculação, permitindo a deposição de frações arenosas finas que constituem o sedimento lamoso. Nestes ambientes, a decomposição de matéria orgânica é predominantemente feita por bactérias anaeróbicas que desprendem grandes quantidades de H_2S .

Os estuários atuam como depósitos efetivos de sedimentos e são importantes áreas 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 (Sholkovitz & Szymczak, 2000) e desempenham uma importante função de ligação e trocas genéticas entre os ecossistemas terrestres e marinhos, fato que os classificam como ambientes diversificados e de extrema importância para a sustentação da vida no mar.

Os efeitos de maré sobre uma região estuarina são muito importantes, pois a variação da salinidade e da temperatura alteram as qualidades físico-químicas da água, além de aumentar ou diminuir os processos de deposição de matéria em suspensão presente no estuário.

Devido a sua localização geográfica, os estuários normalmente são ideais para o desenvolvimento de cidades e, portanto, abrigam uma grande concentração populacional. A importância econômica dos estuários e dos manguezais se traduz em fontes de alimentos para os homens e animais, além de servirem como lugar de navegação, comércio, descanso e lazer. Do ponto de vista ecológico e funcional, a importância dos estuários e dos manguezais se traduz pela alta diversidade, constituindo-se em berçários para inúmeras espécies de peixes, crustáceos, moluscos e aves. Esses ecossistemas exercem um papel importante no equilíbrio do meio ambiente por proporcionarem condições para manutenção de suas teias tróficas.

Nestes ambientes aquáticos quatro compartimentos abióticos distintos interagem entre si. São eles: o material em suspensão e em solução, os sedimentos, as águas superficiais, de fundo e as águas intersticiais. Entre os materiais em suspensão e em solução ocorrem processos de adsorção/dessorção e co-precipitação. O material em suspensão e os sedimentos são interligados por processos de sedimentação e erosão. Esses processos são relacionados às águas intersticiais por meio de processos como difusão, consolidação e bioturvação que influenciam as concentrações dos elementos na água e nos sedimentos (Leite, 2002).

Os metais, no ambiente aquático, associam-se aos sedimentos por dois mecanismos principais: ligação ou adsorção com ligantes orgânicos e inorgânicos formando complexos com metais e precipitando diretamente no sedimento ou através de adsorção no material em suspensão que precipita nos sedimentos (D'itri, 1990).

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, metais pesados e radionuclídeos. Estes dois últimos são de especial interesse deste trabalho.

Nas regiões de influência direta das indústrias os contaminantes acima citados podem ser lançados diretamente nos estuários, associados à erosão, lixiviação de rejeitos sólidos ou ainda por deposição atmosférica.

Com relação aos elementos radioativos, os radionuclídeos naturais podem ser mobilizados no ambiente marinho por processos industriais tais como processamento de rocha fosfática para produção de ácido fosfórico, queima de combustíveis fósseis e atividades de mineração em geral.

Estudos realizados com o intuito de determinar a influência, nas vizinhanças de indústrias que beneficiam minerais fosfáticos, para produção de fósforo elementar, fertilizantes ou ácidos fosfóricos, na radioatividade natural, têm demonstrado que os níveis de atividade nestas áreas são superiores aos das regiões não perturbadas.

1.1 O Estuário de Santos

A Baixada Santista está localizada ao sul do Trópico de Capricórnio, abrangendo os municípios de Bertioga, Guarujá, Santos, São Vicente, Cubatão, Praia Grande, Mongaguá, Itanhaém e Peruíbe (FIGURA 1.1). Constitui uma unidade bem definida na área central do litoral paulista unindo as outras duas sub-regiões (Azevedo, 1965). Nesta unidade, identificam-se ainda três baixadas alternadas entre as proeminências da Serra do Mar: de Bertioga, Santos e Itanhaém, onde a intermediária se constitui em um verdadeiro golfo, quase fechado por duas importantes ilhas (a de Santo Amaro e a de São Vicente) que são estreitamente ligadas ao continente colocando-se como um tampão que separa as áreas ocupadas pelos manguezais, dificultando o escoamento das águas continentais que vertem da serra e dos maciços litorâneos.



FIGURA 1.1: Localização da Baixada Santista no estado de São Paulo e distribuição de seus municípios.

Na Baixada Santista a geometria da costa apresenta amplas planícies de deposição marinha. O preenchimento por sedimentos dessas antigas Baías se deu durante períodos em que o mar esteve mais alto do que o presente sendo que as ilhas, neste setor da costa, são predominantemente sedimentares. De acordo com a SMA (1989), há um total de 29 ilhas na Baixada Santista (incluindo as duas grandes ilhas de Santo Amaro e São Vicente), além de três ilhotas e seis lajes (destacando a Laje de Santos).

Os diversos rios que compõem a bacia hidrográfica santista podem ser agrupados em dois tipos:

O primeiro é constituído pelos rios cujas nascentes estão localizadas no alto da serra, tendo características torrenciais neste trecho, porém, formam meandros furados e manguezais no seu trecho inferior, sendo responsáveis pela intensa sedimentação fluvial que ocorre na região, dificultando o escoamento das águas. Dentro deste tipo incluem-se os rios Cubatão, Mogi, Piaçagüera, Perequê, Quilombo e Jurubatuba.

O segundo tipo seria o que apresenta rios com cursos pequenos, praticamente de planície, que apresenta somente parte de sedimentação e formação de lagamares e, duas vezes por dia, entram em contato direto com a água salobra, devido ao movimento das marés. Encontram-se nestas condições os rios Casqueiro, Boturoca ou Branco, Santo Amaro, Cascalho e Saboó.

As rochas formadoras de solo da baixada santista são principalmente granitos e o material sedimentar constitui-se, principalmente, por sedimentos arenosos, lamosos e misturas de sedimentos aluvionais. Os últimos são do tipo argilosos ou arenosos-argilosos podendo conter seixos, quartzo, mica e feldspatos alterados no caso dos grandes rios como o Cubatão, Mogi, Quilombo e Jurubatuba (Siqueira, 2003). A Baía de Santos divide-se em duas áreas de sedimentação distintas, uma é influenciada por um fluxo unidirecional que provém do estuário saindo pelo canal do porto, enquanto que a outra é dominada pela maré oriunda da plataforma continental adjacente (Ponçano & Fúlfaro, 1976).

A Baixada Santista é uma das mais importantes regiões industriais do Estado de São Paulo, destacando-se o complexo Santos (com uma área de 725km², com uma população de 417983 habitantes), São Vicente (com área de 131km², com uma população de 303551 habitantes) e Cubatão (ocupando 160km², com uma população de 108309 habitantes) (IBGE, 2000), cuja localização na zona costeira exerce uma influência direta como pressão desestabilizadora dos ecossistemas aquáticos. Associado a isso deve-se considerar ainda a urbanização descontrolada, os terminais portuários, as atividades de cultivo aquático e o aporte de águas fluviais

contendo fertilizantes e defensivos agrícolas. Como consequência, esta que é a área de maior ocorrência de manguezais no litoral central de São Paulo encontra-se altamente impactada (Prefeitura Municipal de Cubatão, 1974; CETESB, 1978; CETESB, 1981; CETESB 2001).

A localização preferencial dos pólos e distritos industriais nestas regiões deve-se, em parte, à facilidade para a deposição imediata nas águas do mar de seus efluentes, freqüentemente perigosos, pela proximidade dos centros urbanos de comercialização e consumo, e pelas facilidades portuárias para exportação. Este é o caso daqueles situados próximos a Santos e Cubatão, cujos efluentes deságuam diretamente no estuário de Santos - São Vicente. Outro problema refere-se ao armazenamento de matérias-primas e disposição de resíduos sólidos, sobretudo aqueles com altos teores de toxidez gerados nos processos de transformação, normalmente não encontrados na natureza e, em geral, não biodegradáveis. As principais formas de poluição consistem na emissão de gases sulfurados, fluorados e hidrocarbonetos, além de particulados sólidos de origem fosfática, carvão e minérios. Efluentes líquidos orgânicos e inorgânicos, alguns com altos teores de acidez, metais pesados e material radioativo, são lançados diretamente sem tratamento nos corpos d'água, poluindo estuários, Baías e mar, ou em bacias de decantação, comprometendo os lençóis freáticos. Na maioria dos casos, os rejeitos sólidos, tóxicos ou não, ainda constituem problemas em muitos complexos industriais, constatando-se problemas sérios na Baixada Santista, classificada pelo grupo de Avaliação e Ações Prioritárias Para a Conservação da Biodiversidade das Zonas Costeiras e Marinhas como áreas de alta biodiversidade e sob alta pressão antrópica (MMA, 2002).

A TABELA 1.1 mostra uma relação de algumas indústrias existentes na região, sua principal produção e os corpos hídricos adjacentes, possíveis receptores de seus efluentes (CETESB, 2001). Segundo a CETESB (2001) os dados relativos às fontes de poluição não refletem, necessariamente, a situação atual dos efluentes lançados no sistema hídrico, já que algumas indústrias não mais existem ou encontram-se com sistemas que permitem a recirculação total de seus efluentes no processo produtivo. No entanto, o lançamento dos poluentes, mesmo que

temporariamente ou definitivamente suspenso, contribui para a contaminação do ambiente, já que existe uma tendência de acumulação nos sedimento e organismos aquáticos.

Além das indústrias, outras fontes de poluição da região são os terminais portuários e os depósitos de resíduos sólidos domésticos (aterros sanitários e lixões a céu aberto).

A região da bacia hidrográfica do rio Cubatão e do canal da Cosipa encerram a principal contribuição de fontes industriais para o estuário. A poluição de origem industrial constitui a principal fonte de contaminantes químicos para o sistema estuarino, enquanto que a contribuição por esgotos domésticos constitui uma grande fonte de nutrientes, matéria orgânica e microorganismos para o estuário e Baía de Santos, levando a uma eutrofização do ambiente aquático além de veicularem contaminantes químicos como metais pesados, fenóis, clorofórmio e outros compostos presentes em produtos domésticos e hospitalares.

TABELA 1.1: Indústrias localizadas na Baixada Santista, produtos e corpos hídricos adjacentes (Cetesb, 2001).

Indústria	Produção principal	Corpo receptor
Carbocloro	Cloro, soda, EDC	Rio Cubatão
Cia Santista de Papel	Papel	Rio Cubatão
Ciel	Coque verde (beneficiamento)	Rio Santana
Copebrás	Ácido fosfórico, fertilizantes	Rio Piaçagüera
Cosipa	Aços	Canal da Cosipa
Dow Química	Látex, polióis, poliestireno	Rio Pouca Saúde
Liquid Química	Ácido benzóico	Rio Piaçagüera
Manah	Fertilizantes	Rio Mogi
Petrobrás	Derivados de petróleo	Rio Cubatão
Serrana	Fertilizantes	Rio Mogi
Ultrafertil	Fertilizantes	Rio Mogi
Union Carbide	Polietileno	Rio Perequê

1.2 O Problema do Fosfogesso

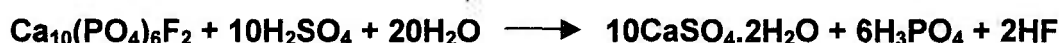
A produção de fertilizantes fosfatados envolve a utilização de minerais fosfáticos para obtenção, primeiramente, de ácido fosfórico. As principais reservas de fosfatos do mundo são de origem sedimentar ou ígnea. No Brasil, cerca de 80% das jazidas são do segundo tipo, com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos, com baixo teor de P_2O_5 (DNPM, 2001). A maioria dos minérios de fósforo dessas rochas pertence ao grupo apatita, representados pela fórmula: $Ca_5(F, Cl, OH)(PO_4)_3$; que é um fosfato de cálcio com flúor, de cor variável, brilho vítreo, dureza 5, densidade entre 3,1 e 3,2g cm⁻³, com teor de P_2O_5 variando de 4 a 15% (DMPN, 2001). Às vezes, mostra fluorescência amarela-alaranjada e termoluminescência branco-azulada. Os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa contendo inúmeras impurezas. No carbonato-apatita pode ocorrer substituição isomórfica do grupo fosfato por carbonato, arsenato, vanadato, cromato, etc. e também ocorrer substituição do Ca por Sr, Be, Sc, Mn, Na, Mg, U, Th e elementos terras raras.

Nos depósitos brasileiros, relacionados a carbonatitos, dos complexos de Araxá / Tapira (MG), Catalão / Ouidor (GO) e Jacupiranga / Cajati (SP) as mineralizações de fosfatos estão relacionadas a ambientes geológicos onde ocorreram intensas atividades vulcânicas (DNPM, 2001). Nestas regiões, os minerais fosfáticos estão associados à ocorrência de magnetita e radionuclídeos naturais (Santos, 2002).

Para a produção de fertilizantes, a rocha fosfática passa por processos mecânicos para obtenção dos concentrados fosfáticos, com teor de P_2O_5 em torno de 40% (denominado comercialmente de concentrado de rocha fosfática ou simplesmente concentrado de rocha). Durante este processo, ocorre, paralelamente a concentração de diversas impurezas.

O método mais comum de produção de ácido fosfórico é o processo por “via úmida”, no qual a rocha fosfática reage com ácido sulfúrico. Este processo resulta na produção de quantidades substanciais do sub-produto conhecido como fosfogesso,

sulfato de cálcio hemi ou diidratado, dependendo das condições de operação de produção, de acordo com a seguinte equação:



Nos processos industriais a quantidade de fosfogesso é, geralmente, calculada com base na quantidade de P_2O_5 produzida, na proporção de 5:1, ou seja, para cada tonelada de P_2O_5 , são produzidas 5 toneladas de fosfogesso. Assim, tomando-se como base a produção de P_2O_5 desde 1961 (DMPN, 2001, Potafos, 2004), o Brasil já produziu aproximadamente 390 milhões de toneladas de fosfogesso.

As maiores indústrias de fertilizantes do país localizam-se em Rio Grande, Estado do Rio Grande do Sul; em Cubatão e Cajati, Estado de São Paulo e em Uberaba, Estado de Minas Gerais. As indústrias de Cubatão geram atualmente, aproximadamente, 4000 toneladas/dia de fosfogesso.

Uma pequena parcela do fosfogesso é utilizada para produção de cimento, na agricultura como condicionador de solos, na indústria de papel, na construção de leito de estradas e como material de acabamento na construção civil. Entretanto, em sua maioria, ele é estocado em pilhas a céu aberto (FIGURA 1.2). Esta estocagem, no entanto, pode representar um risco potencial ao meio ambiente, em função das impurezas presentes no fosfogesso, principalmente elementos traços, incluindo os elementos terras raras, e os radionuclídeos pertencentes às séries naturais do U e Th presentes na rocha fosfática. Estes riscos incluem contaminação do solo, água, sedimentos de rios, águas subterrâneas, emissão de radônio, inalação de poeira radioativa e exposição direta à radiação gama.



FIGURA 1.2: Pilha de fosfogesso estocada na região de estudo.

1.3 Presença de Radionuclídeos na Rocha Fosfática e no Fosfogesso

Por razões geológicas, as rochas fosfáticas, comparadas com outras rochas sedimentares, contêm grande quantidade de urânio, variando de 50 a 300 $\mu\text{g g}^{-1}$. A apatita de origem ígnea pode conter de 10 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ de urânio. A incorporação de urânio aos fosfatos pode ocorrer em seu estado de oxidação 4+, em substituição aos íons Ca^{2+} , devido à similaridade de seus raios iônicos ou por adsorção do íon uranila (UO_2^{2+}) em solução. O tório, em rochas sedimentares, mostra aumento sistemático com a diminuição do tamanho dos grãos de sedimento, sugerindo que seu mecanismo de incorporação nestas rochas ocorre por adsorção. Os fosfatos de origem ígnea apresentam concentrações relativamente altas de Th comparados aos

fosfatos sedimentares que possuem concentrações de 4 a 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Gascoyne, 1992). Variações de 50 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram observadas nos fosfatos brasileiros por Mazzilli *et al.* (2000) e segundo Belousova *et al.* (2002) ocorrem variações de 200 a 300 $\mu\text{g g}^{-1}$ nas apatitas de Durango, Novo México, e de até 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ em carbonatitos da Rússia.

Ambos os elementos citados acima originam séries radioativas naturais nas quais, por meio de sucessivas emissões de partículas alfa e beta, outros radionuclídeos são formados antes que seja atingida a estabilidade com a formação de um nuclídeo estável. Os radionuclídeos formados durante o decaimento radioativo geralmente encontram-se em estados excitados e esse excesso de energia é liberado na forma de radiação eletromagnética (radiação gama). As séries de decaimento do U e Th são mostradas nas FIGURAS 1.3 e 1.4. Em geral, nestas rochas, as séries de decaimento radioativo encontram-se em equilíbrio radioativo secular, ou seja, a atividade dos nuclídeos filhos, formados pelo decaimento radioativo, é a mesma do nuclídeo pai da série. Desta forma, também estarão presentes ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{210}Po (da série do urânio) e ^{228}Ra e ^{228}Th (da série do tório), que são nuclídeos com meias-vidas grandes o suficiente para se acumular no ambiente e em organismos vivos ou, no caso dos produtos gasosos como o ^{222}Rn , emanar para a atmosfera.

O processamento químico das rochas fosfáticas, para produção de ácido fosfórico, acarreta o fracionamento dos radionuclídeos das séries naturais, fazendo com que cada um passe a se comportar de acordo com suas propriedades químicas e meias-vidas específicas.

Estudos realizados por diversos pesquisadores demonstraram que, de acordo com o processamento empregado, alguns radionuclídeos concentram-se no ácido fosfórico enquanto que outros fracionam para o fosfogesso. Segundo Mazzilli *et al.* (2000) durante o beneficiamento de rocha fosfática na produção brasileira de fertilizantes 90% de ^{226}Ra , 80% de ^{232}Th e ^{230}Th , 100% do ^{210}Pb e 78% do ^{210}Po , presentes na rocha fosfática, encontra-se no fosfogesso enquanto que o U acompanha o ácido fosfórico. Estudos realizados por Saueia *et al.* (2003) indicaram a

presença de Th também no ácido fosfórico nacional, mostrando que o comportamento químico deste elemento, durante o processamento de rochas fosfáticas para produção de fertilizantes, carece ainda de estudos mais detalhados. Resultados semelhantes aos de Mazzilli *et al.* (2000) foram encontrados por Burnett & Hull (1996), Bolívar *et al.* (1995) e Haridasan *et al.* (2001). Por outro lado, estudos realizados por Fukuma *et al.* (2000) utilizando rocha fosfática do nordeste brasileiro mostraram que 97,5% do U e 94% do Th concentram-se no ácido fosfórico e 99% de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra concentram-se no fosfogesso. Perriñez & Garcia-Leon (1993), em estudos realizados em um complexo de fertilizantes no sudoeste da Espanha, verificaram que 80% do U e 70% do Th concentram-se no ácido fosfórico enquanto que 80% do Ra acompanha o fosfogesso. Azouazi *et al.* (2001) registraram níveis de até 70% de enriquecimento de U no fosfogesso durante a produção de fertilizantes do Marrocos. Segundo Roessler (1990) a maior parte do ^{226}Ra e ^{210}Po aparecem no fosfogesso enquanto que Th e ^{210}Pb aparecem no ácido fosfórico. Becker (1989) encontrou 100% do ^{210}Pb e Pennders *et al.* (1992) e Carvalho (1991) encontraram ^{210}Po e ^{210}Pb em equilíbrio no fosfogesso.

Estes resultados indicam que o tipo de fracionamento é dependente do processamento químico empregado e também da natureza mineralógica das rochas fosfáticas beneficiadas. Pelo exposto acima, o fracionamento dos radionuclídeos, da rocha fosfática para o fosfogesso, apresenta comportamento diferente em função da origem da rocha ser ígnea ou sedimentar. O processamento de rochas ígneas origina um fosfogesso rico em U, enquanto que rochas sedimentares originam um fosfogesso enriquecido tanto em U como em Th.

A TABELA 1.2 mostra uma compilação de dados das concentrações de diversos radionuclídeos obtidos a partir da rocha fosfática e do fosfogesso. Como comparação, a TABELA 1.3 mostra a concentração de alguns radionuclídeos em diferentes materiais e solos de diversas regiões.

TABELA 1.2: Concentração de atividade, em Bq kg⁻¹ (variação ou média), de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²³²Th e ²²⁸Th em rochas fosfáticas e fosfogesso de diversas procedências.

Referência	Procedência	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²³² Th	²²⁸ Th
Mazzilli et al. (2000)	Brasil (Sudeste)	148-1480* (11-68)	130-1445 (22-695)	185-1855 (47-894)	180-1739 (53-801)	129-349 (7-175)	123-441 (20-209)
Fukuma et al.	Brasil (Nordeste)	18600 (400)	17000 (13000)	14000 (11000)		490 (260)	
Azouazi (2001)	Marrocos	1700	2150 (1420)			30	
Bolívar et al. (1995)	China Senegal	150 705 (16)	150 1025 (518)		984 (529) 931	25	
Burnett & Hull (1996)	Tongo USA (Florida)	1040 1260 (132)	1207 1460 (907)	1440 (860)	1360 (860)		
Kobal et al. (1990)	Iugoslávia		3700 (390)				
Hussein (1994)	Egito	523 (134)	514 (411)			37 (19)	
Khater et al. (2001)	Egito	371	284			23,7	
Papastefanou (2001)	Grécia	182-1800 (150-211)	112-1800 (261-473)				
Sam et al. (1999)	Sudão (Uro)	1225-13745	1243-15377		1226-15084	0,8-22,3	101,6- 230,4
Alam et al. (1997)	Sudão (Kurun) Bangladesh	146,5-686,2 (234)	152,9-819,9		87,1-1756,4	1,9-16,4	50,2-232,8 (20,8)

* Valores entre parênteses referem-se ao fosfogesso e os demais às rochas fosfáticas.

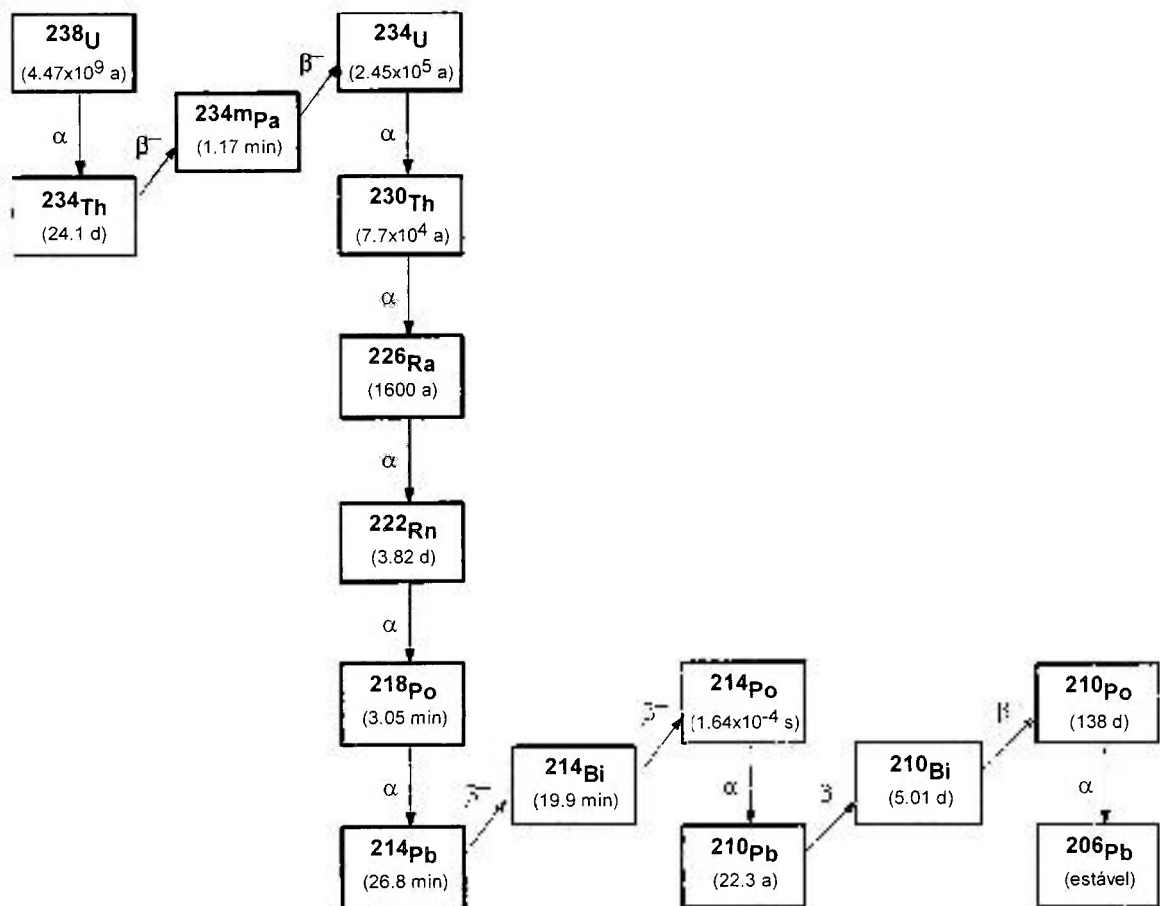


FIGURA 1.3: Série de decaimento radioativo do ^{238}U .

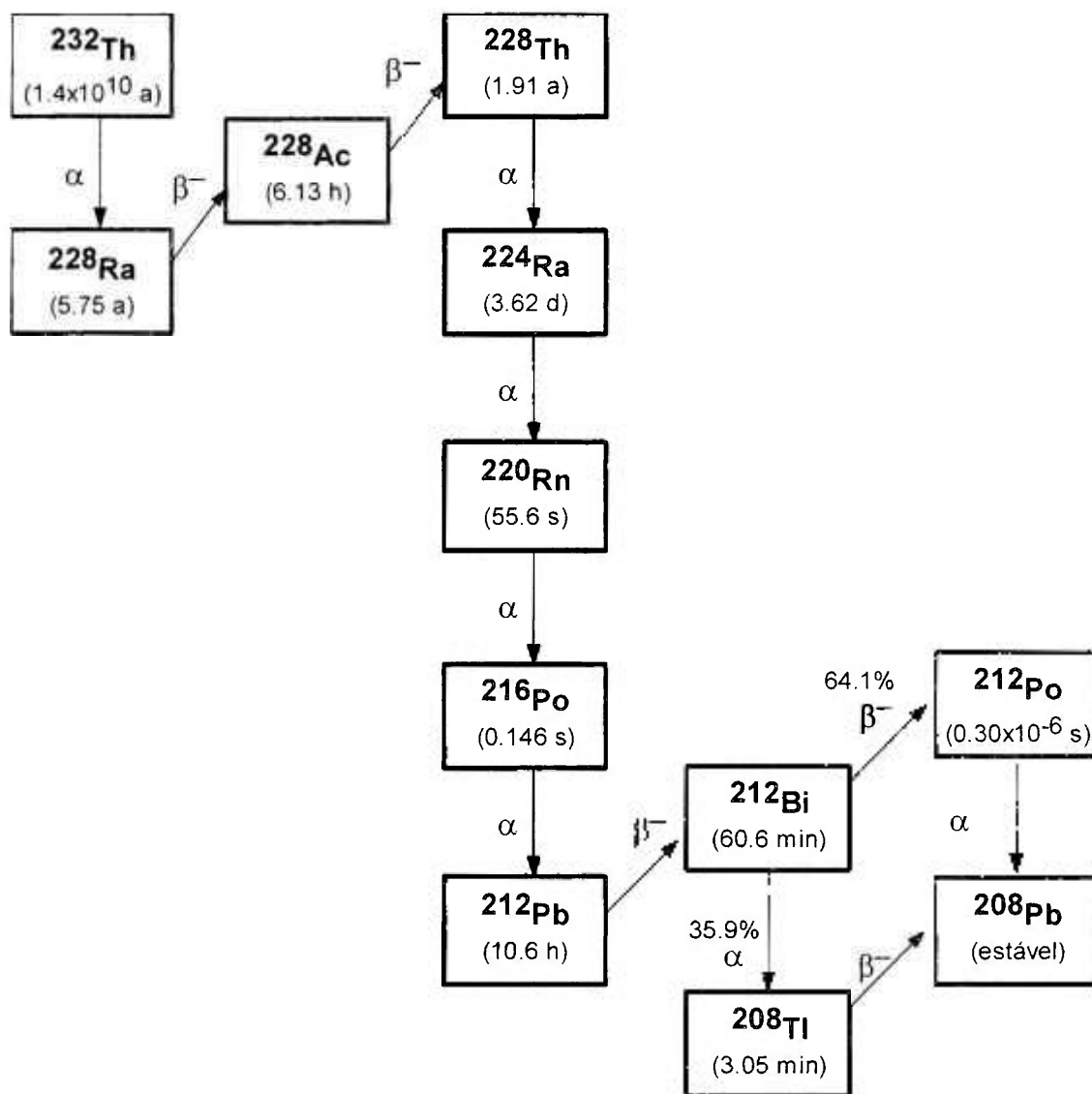


FIGURA 1.4: Série de decaimento radioativo do ^{232}Th .

1.4 Aumento da Radioatividade Ambiental Devido ao Processamento de Rocha Fosfática e ao Fosfogesso

O armazenamento do fosfogesso, gerado durante a produção de ácido fosfórico para produção de fertilizantes, em pilhas ao ar livre, na maioria dos casos, ou sua descarga em rios e oceanos como ocorre em regiões do Reino Unido, França e Holanda, têm sido alvo de muitos estudos uma vez que tal disposição pode levar a um aumento dos níveis naturais de radiação ambiental, contaminar reservas de águas subterrâneas e aumentar os riscos de inalação e exposição à radiação dos trabalhadores deste setor.

Periáñez & Garcia-Leon (1993) registraram a presença de quantidades significantes de ^{226}Ra nas águas dos rios Tinto e Odiel, no sudoeste da Espanha, Pelegrina & Martinez-Aguirre (2001) verificaram aumento da concentração de U em água subterrânea de aquíferos próximos a esta região e Martinez-Aguirre & Garcia-Leon (1996) determinaram, no estuário da mesma região, aumento nos níveis de radioatividade quanto aos isótopos de U, Th, Ra e ^{210}Pb na água e em sedimentos em relação a regiões não perturbadas, sendo que as mesmas conclusões foram obtidas por Bolívar *et al.* (1995 e 1996). Bolívar *et al.* (1995) também determinaram o aumento da radioatividade natural, em solos, devido ao uso de fertilizantes.

Um aumento da radioatividade da água e dos sedimentos do Rio Sava, próximo a uma indústria de fertilizantes, foi registrado por Kobal *et al.* (1990), na Iugoslávia. McNabb *et al.* (1979) registram um aumento nas concentrações de atividade de ^{210}Po no solo circundante a uma fábrica de fertilizantes em Idaho. Um aumento na concentração de ^{226}Ra também foi registrado por Haridasan *et al.* (2001) nas águas do Rio Chitrapuzha, na Índia, de uma ordem de magnitude em relação a corpos de água que não estão sujeitos as descargas de efluentes das instalações produtoras de ácido fosfórico da região.

TABELA 1.3: Concentrações de atividade médias (ou variações), em Bq kg⁻¹, para ²³⁸U, ²²⁶Ra e ²³²Th encontradas em diferentes tipos de materiais.

Material	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th
Basalto*	7-10		10-15
Granito*	40		70
Carbonato*	25		8
Monazita	6000-40000		8000-300000
Carvão mineral	10-250		10-250
Cimento Portland	80		50
ilmentita	2300		1200
Solo			
Estados Unidos	35	40	35
Japão	29	33	28
Irã		28	22
Suécia		42	42
Suiça	40	40	25
Grécia	25	25	21
Média mundial	25	25	30
Crosta continental superior**	36		44

* NCRP (1994), ** Taylor & McLennan (1985), demais dados: Unscear (2000).

Os valores de U e Th na Crosta Continental Superior foram convertidos em atividade a partir de seus valores em µg g⁻¹ obtidos na referência citada.

Bigu *et al.* (2000) determinaram que a dose efetiva máxima anual para trabalhadores na mineração de rochas fosfáticas, em minas no Egito, é 7 vezes maior que o valor recomendado pela ICRP-60 (1991) para exposição natural. Chowdhury *et al.* (1999) calcularam taxas de dose maiores que esta média para a região de Chittagong, Bangladesh, em função do aumento antrópico de radionuclídeos nas proximidades de um industria de fertilizantes.

Rutherford *et al.* (1996) analisaram amostras de fosfogesso provenientes de rochas fosfáticas de Idaho, Togo e Flórida e determinaram fatores de enriquecimento

de 29 e 22 vezes, em relação aos solos típicos dos E. U. para ^{226}Ra e ^{210}Pb , respectivamente, sendo que nas frações finas destas mesmas amostras, estes nuclídeos, apresentaram enriquecimento de até 130 vezes. No mesmo trabalho, também determinaram que ^{210}Pb e ^{210}Po são as maiores fontes para o aumento da radioatividade alfa total em águas subterrâneas próximas aos locais de mineração dos fosfatos analisados.

O aumento da exposição, para o homem, devido aos radionuclídeos naturais como ^{238}U e ^{226}Ra , foi determinado por Papastefanou (2001) para a população que vive em torno de uma indústria processadora de rocha fosfática, na Grécia, e foi verificado que a dose efetiva coletiva é duas vezes maior que aquela relatada pela UNSCEAR (1982), devido à emissão de 10MBq de ^{238}U e 10,7MBq de ^{226}Ra , anualmente, juntamente com o material particulado presente nos efluentes gasosos.

A contribuição antrópica para o aumento da radioatividade natural também foi verificada em um estudo realizado por Keating *et al.* (1996) na região costeira da Cumbria. Neste estudo foram analisadas amostras de sedimento e da biota coletadas em 1992 e 1994, e verificou-se que as concentrações observadas, próximas às fontes de emissão de efluentes, para ^{210}Po , ^{210}Pb e ^{238}U foram maiores (pelo menos uma ordem de grandeza) que aquelas obtidas nas vizinhanças da fábrica, no nordeste da Inglaterra, tanto para o sedimento como em ostras e litorinas. A indústria fosfática da região analisada neste estudo cessou suas operações em 1992 e os resultados acima citados referem-se à primeira campanha de coleta. As coletas feitas em 1994 apresentam níveis reduzidos dos nuclídeos analisados, caracterizando a influência das atividades humanas nos níveis de radioatividade ambiental daquela região.

Outro problema que pode ser associado ao fosfogesso é o impacto que este pode apresentar na concentração ambiental de elementos terras raras, podendo causar mudanças que levem ao espalhamento ou acumulação destes elementos em solos e no ambiente aquático. Em fosfatos de origem ígnea, durante a cristalização, as fases fosfáticas concentram elementos traços como U, Th e terras raras (Toplis & Dingwell, 1996). Belousova *et al.* (2002) estudando apatitas de diversas regiões,

determinaram enriquecimento dos ETR nestes minerais com valores de até 1,7%, sendo que as apatitas carbonatíticas apresentam enriquecimento em terras raras leves variando de 70 a 240 em relação às terras raras pesadas, com valores normalizados pelo condrito. Estes mesmos autores mostram que existe uma forte correlação positiva entre a concentração de terras raras leves e Th indicando uma associação entre apatita e minerais acessórios como a monazita. Soudry *et al.* (2002) verificaram enriquecimento semelhante em fosforitos de Israel, sendo que, neste caso, as terras raras pesadas estão enriquecidas em relação às leves.

Segundo Oliveira & Imbernon (1998) a laterização de carbonatitos leva a processos complexos de perfis de intemperismo que acarreta o acúmulo de terras raras nos minerais fosfáticos resultantes, devido à concentração de minerais do grupo da monazita. Segundo estes autores, o complexo carbonatítico de Catalão possui concentrações de terras raras da ordem de 0,85% com razão terras raras leves/terras raras pesadas, normalizadas pelos condritos, de até 320, com enriquecimento de aproximadamente 5000 para os fosfatos e fácies silícicas.

Estudos realizados por Elbaz-Poulichet & Dupuy (1999) relataram um aumento na concentração de elementos terras raras nas proximidades de um depósito de fosfogesso.

Os elementos terras raras podem entrar no organismo humano pela ingestão de alimentos contaminados e pela inalação de partículas aéreas em suspensão. A maior parte das terras raras ingeridas é excretada, no entanto, uma pequena quantidade pode entrar na corrente sanguínea através de processos de troca iônica e se acumular em diversas partes do organismo (Koeberl & Bayer, 1992). Várias doenças já foram associadas à exposição às terras raras (Sabbione *et al.*, 1982) e pouco se sabe sobre o efeito destes elementos na biosfera, principalmente devido ao fato de que existem poucas técnicas analíticas sensíveis o suficiente para determinação de níveis traços no ar, água, solo e sedimentos (Chua, 1998).

Em vista do exposto acima, torna-se importante uma avaliação do impacto radiológico antrópico na região estuarina de Santos e São Vicente, uma vez que, não existem publicados em literatura, dados referentes aos níveis de radioatividade dos

sedimentos desta região, bem como a caracterização química dos sedimentos quanto a suas concentrações de metais, elementos traços e terras raras.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo:

- Investigar a distribuição de elementos pertencentes às séries radioativas naturais do U e Th (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) e do ^{40}K , na região do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos;
- Determinar as possíveis influências de atividades antrópicas nos níveis de radioatividade dos sedimentos, tanto horizontal como verticalmente e em função da variação granulométrica;
- Caracterizar os sedimentos quanto a sua composição química elementar (Al, As, Ba, Br, Ca, Cs, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr)
- Investigar a disponibilidade química dos radionuclídeos e demais elementos químicos por meio de extração com ácido fraco.

Deve-se ressaltar que, embora muitos trabalhos tenham sido desenvolvidos na mesma região de estudo, estes contemplam um número reduzido de elementos. Desta forma, a contribuição inédita deste trabalho baseia-se na determinação de radionuclídeos, elementos terras raras e outros elementos menores e traços cujas concentrações e distribuição não são conhecidas, assim como na avaliação da contribuição antrópica para o aumento dos níveis de radioatividade natural (*Technological Enhanced Natural Occurring Radioactive Material-TENORM*).

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Descrição dos Pontos de Amostragem

Devido à heterogeneidade da região estudada, as amostras foram agrupadas de acordo com os seguintes compartimentos: amostras de rios, do canal de Santos, do canal de São Vicente e da Baía de Santos. Os pontos de amostragem são mostrados na FIGURA 3.1, o ANEXO I mostra a localização geográfica dos pontos determinados por GPS e o ANEXO II mostra esquematicamente os locais de coleta segundo a classificação abaixo.

Foram classificadas como amostras de rios os pontos R1, RC2, RC3, R3 e RC4 (rio Cubatão); R2 e RC1 (rio Perequê); RC5 (rio Piaçagüera); RM1, RM2, RM3, RM4, RM5, RM6, RM7, RM8 e RM9 (rio Mogi); RM0 (Córrego do Bugre); R4 (rio Santana); R5 (rio Boturoca); R6 (rio Mariana); R7 (Piaçabuçu) e R8 (rio Santo Amaro). Às amostras do canal de Santos pertencem os pontos CS1 (em frente a COSIPA); CS2 e CS3 (rio Casqueiro); CS4 e CS5 (próximos à ilha dos Bagres) e CS6 (saída do canal de Bertioga). Entre as amostras do canal de São Vicente encontram-se os pontos SV1 (largo da Pompeba); SV2 (largo de São Vicente), SV3 e SV4 (canal dos Barreiros). As amostras da Baía de Santos foram classificadas como B1, B2, B3 (esta última localizada na saída do emissário submarino), B4, B5, B6, B7, B8 e B9 (sendo esta última localizada na laje de Santos, próxima à ilha da Moela).

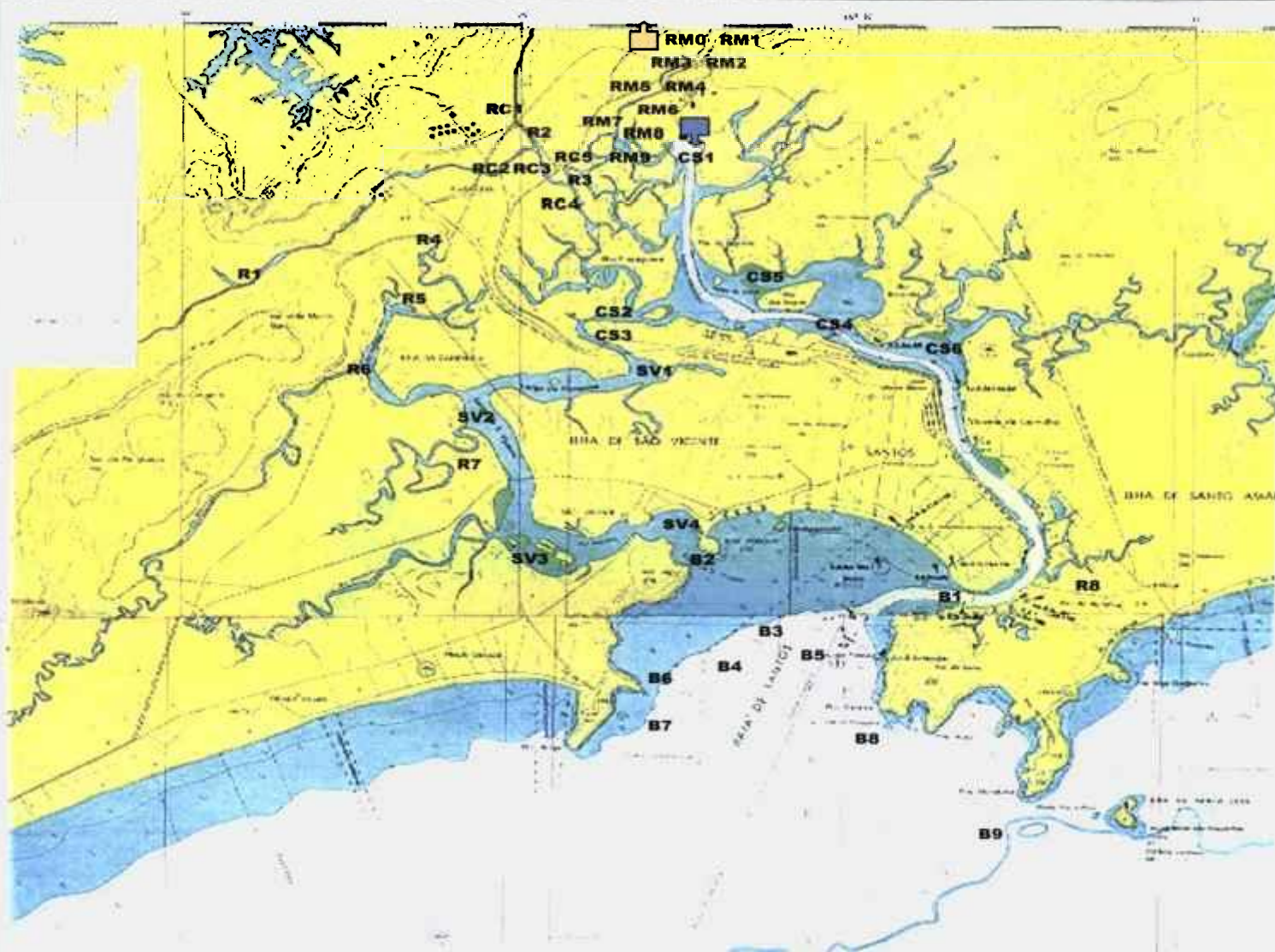


FIGURA 3.1: Região de estudo mostrando os pontos de amostragem. (B) amostras da Baía de Santos, (SV) amostras do canal de São Vicente, (CS) amostras do canal de Santos e (R) amostras de rios.  Ultrafertil  Cosipa.

Os rios Cubatão, Mogi, Perequê e Piaçagüera, de acordo com a resolução CONAMA, de 18 de junho de 1986, se enquadram nas classificações 2 e 3 (água doce) cujas salinidades são inferiores a 0,5‰. Os demais rios e os canais de Santos e São Vicente pertencem à classe 7 (águas salobras, estratificadas em função das mares, sendo que as águas de fundo apresentam maior salinidade) cuja salinidade varia, de 0,5 a 30‰; enquanto que a Baía de Santos pertence à classe 5 (águas salinas).

Como fontes poluidoras destas regiões pode se destacar os esgotos domésticos, lixão de Pilões (rio Cubatão), lixão da Alemoa (rio Casqueiro), lixão de Sambaituba (largo da Pompeba), porto de Santos (canal de Santos) e resíduos industriais – destacando-se a COSIPA (canal da COSIPA) e indústrias de fertilizantes. Esta última, de especial interesse deste trabalho sendo que sua área de influência abrange os rios Mogi, Piaçagüera e córrego do Bugre.

3.2 Coleta e Preparo das Amostras Para as Análises

3.2.1 Preparo das Amostras de Sedimentos do Estuário

A caracterização química e radiológica dos sedimentos da região estuarina de Santos e São Vicente foi realizada por meio de análises de amostras de sedimentos de superfície coletadas em diversos pontos. Para tanto, utilizaram-se amostras provenientes das diferentes regiões do estuário, que foram coletadas pela CETESB e pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP) em seus respectivos pontos de monitoramento da região e amostras coletadas nos rios Perequê, Piaçagüera, Cubatão, Mogi e córrego do Bugre, pelo presente autor.

As amostras provenientes da CETESB foram coletadas, utilizando-se amostradores van Veen, em triplicata no período de abril a maio de 1999. Depois de recebidas, as amostras foram secadas em estufa a uma temperatura de 110°C até peso constante. Para as análises por espectrometria gama, elas foram moídas a uma granulometria de 115 mesh, homogeneizadas e analisadas, individualmente. As amostras, assim preparadas, também foram utilizadas para determinação da matéria

orgânica, cujos resultados que serão apresentados correspondem à média de triplicatas, tomadas individualmente e o erro das medidas corresponde ao desvio padrão da média.

Para a análise por ativação neutrônica tomou-se aproximadamente 10g de cada uma das três amostras coletadas em cada ponto formando uma amostra composta. Esta amostra composta foi novamente moída a uma granulometria de 150 mesh e homogeneizada. Este procedimento foi adotado com o objetivo de agilizar o trabalho de avaliação preliminar da região. Este procedimento foi checado comparando-se os resultados obtidos pela medida de uma amostra composta e a média das triplicatas e o resultado é mostrado no capítulo 4 (resultados).

O IO-USP forneceu 11 amostras coletadas em julho de 2000 provenientes do canal de Santos, São Vicente e da Baía de Santos. Estas amostras fazem parte do estudo de monitoração realizado pelo IO/USP nos canais de Santos e São Vicente e Baía de Santos. Uma vez que as amostras foram entregues moídas e secas, não foi feito nenhum outro tratamento antes da realização das análises.

3.2.2. Preparo das Amostras de Sedimento dos Rios Cubatão e Mogi

As amostras dos rios Cubatão e Mogi foram obtidas por meio de coleta manual utilizando-se testemunhos, tubos de PVC, com 3cm de diâmetro e 20cm de comprimento. Em cada ponto de amostragem foram introduzidos três testemunhos, à mesma profundidade. Depois de retirados, os testemunhos foram lacrados e, tão cedo quanto possível, foram colocados em um freezer até sua abertura. Uma vez abertos os testemunhos, as amostras foram pesadas e postas para secar em estufa a 65°C até peso constante. O teor de umidade nestas amostras variou de $26 \pm 2\%$ a $46 \pm 3\%$ (média e desvio padrão das amostras dos três testemunhos). Os três testemunhos, obtidos em cada ponto, foram misturados e homogeneizados a fim de que se obtivesse uma amostra representativa do sedimento de superfície. Da amostra total, assim obtida, uma parte foi separada para eventual repetição de

medidas. Uma parte foi moída em moinho de bolas em uma granulometria de 150 mesh, homogeneizada e utilizada para o enchimento dos recipientes para as medidas por espectrometria gama para análise da amostra total. Uma outra parte foi separada para determinação da porcentagem da fração fina (menor que 0,070mm), ANEXO III, e esta fração foi analisada por ativação com nêutrons. O restante de cada amostra foi quarteado até que se obtivesse aproximadamente 5g, que foram utilizados para as análises por ativação com nêutrons (fração total) e por espectrometria alfa.

A separação da fração fina foi feita por meio de peneiramento da amostra sem moagem, uma vez que a secagem a temperatura de 65°C não promove a consolidação do sedimento. Todos os resultados apresentados referem-se ao peso seco das amostras.

No ponto RM6 foi coletado um testemunho de 32 cm para análise da distribuição elementar e de radionuclídeos com a profundidade. Este testemunho foi fatiado a cada dois centímetros e as fatias foram analisadas por ativação com neutros e por espectrometria gama. A preparação das amostras, em cada fatia, para as análises foi a mesma aplicada às amostras de superfície.

3.3 Metodologias Analíticas

3.3.1 Análise Por Ativação Neutrônica Instrumental

3.3.1.1 *Princípios do Método*

Esta técnica consiste no bombardeamento de um dado material, por nêutrons, 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 um 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 em análise por ativação devido a sua maior probabilidade de ocorrência, tanto com nêutrons térmicos como com nêutrons epitérmicos. As atividades induzidas são determinadas por meio de detectores semicondutores que, atualmente, possuem grande capacidade para medir e discriminar as energias dos raios gama emitidos pelos núclídeos excitados.

Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando-se espectrometria dos raios gama emitidos pelos radioisótopos formados (IAEA, 1990).

A intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do núclídeo na amostra e, uma vez que, 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:

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

onde:

C_a^i : concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão (cps)

m_a e m_p : massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ : Constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

$t_a - t_p$: diferença de tempo entre as contagens da amostra e padrão, respectivamente (min)

A análise por ativação com nêutrons 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 ng g^{-1} em diversos materiais geológicos (Chattopadhyay & Katz, 1978; Crespi *et al.*, 1993; Sabir *et al.* 1995; Larizzatti *et al.*, 2001 e Randle & Al-Jundi, 2001).

3.3.1.2 *Preparação e Irradiação da Amostra*

Neste trabalho foram analisados os elementos: As, Ba, Br, Cs, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. As amostras foram irradiadas por períodos de 16 horas, sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e a irradiação foi feita no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN. A TABELA 3.1 mostra os elementos determinados, os radioisótopos formados na ativação usados na medida, suas meias-vidas e energia dos raios gama utilizada na determinação de suas concentrações.

Para a irradiação, foram utilizadas alíquotas das amostras moídas a 150 mesh e quarteadas que, depois de pesadas, aproximadamente 150mg, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. Como materiais de referência certificados foram utilizados o SOIL 7 da IAEA (S7), Buffalo River Sediment - BRS (SRM - NIST2704) e MAG-1 (sedimento marinho - USGS) cujas concentrações são mostradas na TABELA 3.1. A determinação dos elementos As, Br, K, La, Nd, Na, Sb, Sm, Tb, U Yb foi feita num período de 7 a 10 dias após a irradiação das amostras e os demais, num período de 15 a 20 dias. A contagem da atividade gama induzida foi feita utilizando-se um detector Inter technique com eficiência nominal relativa de 25% e resolução de 2,1keV para o pico de 1332keV do ^{60}Co . A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa Winnergamma (InterWinner, 1998).

TABELA 3.1: Elementos analisados por ativação neutrônica, suas respectivas concentrações nos materiais de referência utilizados ($\mu\text{g g}^{-1}$), radioisótopo formado na ativação, energia dos raios gama utilizados na espectrometria gama e suas respectivas meias-vidas.

Elemento	NIST	AIEA	USGS	Radioisótopo	E (keV)	Meia Vida
	BRS	Soil 7	MAG-1			
As	23,4 $\pm$ 0,8	13,4 $\pm$ 0,8	9,2	⁷⁶ As	559	26,32h
Ba	414 $\pm$ 21	159	480 $\pm$ 41	¹³¹ Ba	496	11,8d
Br	7	7	250	⁸² Br	554 e 776	35,3h
Ce	72	61 $\pm$ 7	88 $\pm$ 9	¹⁴¹ Ce	145	32,5d
Co	14 $\pm$ 0,6	8,9 $\pm$ 0,9	20 $\pm$ 1,6	⁶⁰ Co	1173 e 1332	5,72a
Cr	135 $\pm$ 5	60 $\pm$ 13	97 $\pm$ 8	⁵⁷ Cr	320	27,7d
Cs	6	5,4 $\pm$ 0,7	8,6 $\pm$ 0,7	¹³⁴ Cs	795,85	2,06a
Eu	1,3	1 $\pm$ 0,2	1,60 $\pm$ 0,14	¹⁵² Eu	121 e 344	13,33a
Fe(%)	4,11 $\pm$ 1,0	2,57	4,72 $\pm$ 0,42	⁵⁹ Fe	1099 - 1291,6	44,5d
Hf	8	5,1 $\pm$ 0,4	3,7 $\pm$ 0,5	¹⁸¹ Hf	482,18	742,39d
K(%)	2,00 $\pm$ 0,04	1,21	3,55 $\pm$ 0,17	⁴² K	1524,58	12,36h
La	29	28 $\pm$ 1	43 $\pm$ 4	¹⁴⁰ La	328 – 1596,21	40,27h
Lu	0,6	0,3	0,40 $\pm$ 0,04	¹⁷⁷ Lu	208,36	6,71d
Na	5470 $\pm$ 140	2400	23700 $\pm$ 681	²⁴ Na	1368,68	14,96h
Nd		30 $\pm$ 6	38 $\pm$ 5	¹⁷⁴ Nd	91,1 - 531,01	10,98d
Rb	100	51 $\pm$ 5,4	150 $\pm$ 6	⁸⁶ Rb	1076	18,66d
Sb	3,79 $\pm$ 0,15	1,7 $\pm$ 2,0	0,96 $\pm$ 0,1	¹²² Sb	564 - 692	2,7d
Sc	12	8,3 $\pm$ 1,0	17 $\pm$ 1	¹²⁴ Sc	889	83,81d
Se		0,4		⁷⁵ Se	264	119,77d
Sm	6,7	5,1 $\pm$ 0,4	7,5 $\pm$ 0,6	¹⁵³ Sm	103,18	46,27h
Ta		0,8 $\pm$ 0,2	1,1	¹⁸² Ta	1221 - 1231	114,5d
Tb		0,6 $\pm$ 0,2	0,96 $\pm$ 0,09	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3d
Th	9,2	8,2 $\pm$ 1,1	12 $\pm$ 1	²³³ Th	312,01	27d
U	3,13 $\pm$ 0,13	2,6 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,3	²³⁹ Np	228,18 - 277,6	2,36d
Yb	2,8	2,4 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,3	¹⁶⁹ Yb	177,21 - 197,98	32,02d
Zn	438 $\pm$ 12	104 $\pm$ 6	130 $\pm$ 6	⁶⁵ Zn	1115,6	243,9d
Zr	300	185 $\pm$ 11	130 $\pm$ 13	⁹⁵ Zr	724,2 – 756,73	64,02d

3.3.1.3 Validação da Metodologia

Para verificação da precisão e exatidão do método foram utilizados os materiais de referência S7, BRS, MAG-1 calculando-se a concentração de um em função do outro. A FIGURA 3.2 mostra a razão entre o valor obtido, para uma média de 32 medidas para os dois primeiros e três medidas para o MAG-1, e o valor certificado, ou de informação, conforme o caso. Pode-se verificar que, para a maioria dos elementos analisados, os resultados obtidos apresentaram uma diferença de $\pm 10\%$ do valor certificado, poucos apresentaram uma diferença de até $\pm 20\%$ e apenas para Br e Lu esta diferença ficou acima de 20%.

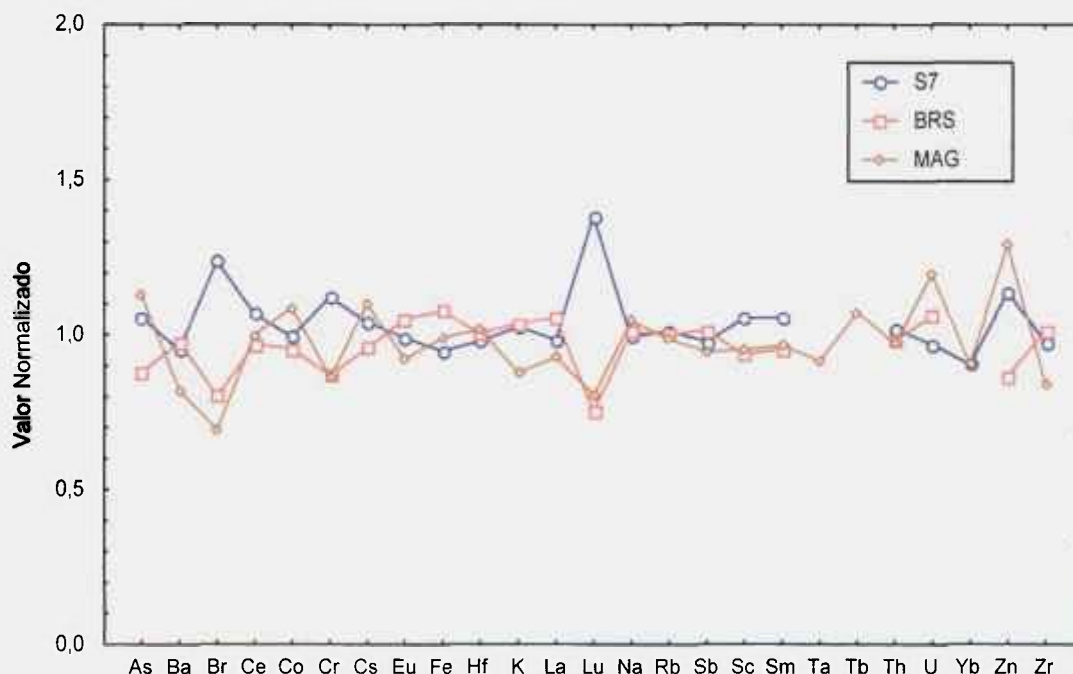


FIGURA 3.2: Valores de concentração medidos para os padrões S7, BRS e MAG-1 normalizados pelos respectivos valores de concentração certificados.

Nas TABELAS 3.2, 3.3 e 3.4 são apresentados os valores de concentração para os elementos determinados nos materiais de referência analisados. A precisão do método variou de 3 a 15% para o S7, de 4 a 16% para o BRS e de 2 a 30% para o MAG-1. Valores relativamente altos de precisão são observados, geralmente, para

os elementos As, K e Zr. No caso dos dois primeiros, estes erros devem estar relacionados à meia-vida curta destes nuclídeos e baixa intensidade de emissão gama, enquanto que os maiores erros do Zr devem estar associados a elementos interferentes presentes na matriz.

A exatidão do método variou de 1 a 14% para o S7, 1 a 13% para o BRS e de 0,1 a 29% para o MAG-1.

TABELA 3.2: Média das concentrações obtidas, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para o material de referência Soil 7 (S7 - IAEA) utilizando-se BRS e MAG-1 como padrões.

	Valor Certificado	Valor Calculado	DPR	ER
As	13,4 $\pm$ 0,8	14 $\pm$ 2	15	6
Ba	159	151 $\pm$ 15	10	
Br	7	8,7 $\pm$ 0,7	8	
Ce	61 $\pm$ 7	65 $\pm$ 5	7	7
Co	8,9 $\pm$ 0,9	8,8 $\pm$ 0,6	6	1
Cr	60 $\pm$ 13	67 $\pm$ 3	4	12
Cs	5,4 $\pm$ 0,7	5,6 $\pm$ 0,3	6	4
Eu	1 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,1	6	1
Fe(%)	2,57	2,4 $\pm$ 0,1	4	
Hf	5,1 $\pm$ 0,4	5,0 $\pm$ 0,4	7	2
K(%)	1,21	1,2 $\pm$ 0,2	12	
La	28 $\pm$ 1	28 $\pm$ 2	7	
Lu	0,3	0,41 $\pm$ 0,04	9	
Na	2400	2383 $\pm$ 247	10	
Rb	51 $\pm$ 4,5	52 $\pm$ 3	5	1
Sb	1,7 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,1	5	2
Sc	8,3 $\pm$ 0,1	8,8 $\pm$ 0,3	4	5
Sm	5,1 $\pm$ 0,3	5,4 $\pm$ 0,3	6	5
Th	8,2 $\pm$ 1,1	8,4 $\pm$ 0,2	3	2
U	2,6 $\pm$ 0,5	2,5 $\pm$ 0,3	10	3
Yb	2,4 $\pm$ 0,4	2,2 $\pm$ 0,1	7	10
Zn	104 $\pm$ 6	119 $\pm$ 12	10	14
Zr	185 $\pm$ 11	180 $\pm$ 26	14	2

DPR = Desvio padrão relativo e ER = erro relativo. Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

TABELA 3.3: Média das concentrações obtidas nas medidas, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para o material de referência Buffalo River Sediment (BRS – NIST2704) utilizando-se S7 e MAG-1 como padrões.

	Valor Certificado	Valor Calculado	DPR	ER
As	23,4 $\pm$ 0,8	21 $\pm$ 3	13	12
Ba	414 $\pm$ 12	404 $\pm$ 41	11	2
Br	7	5,6 $\pm$ 0,5	9	
Ce	72	70 $\pm$ 4	5	
Co	14 $\pm$ 0,6	13 $\pm$ 1	10	4
Cr	135 $\pm$ 5	117 $\pm$ 6,	5	1
Cs	6	5,7 $\pm$ 0,4	6	
Eu	1,3	1,4 $\pm$ 0,1	8	
Fe(%)	4,11 $\pm$ 0,1	4,4 $\pm$ 0,2	5	8
Hf	8	8,0 $\pm$ 0,9	11	
K(%)	2,00 $\pm$ 0,04	2,1 $\pm$ 0,3	14	4
La	29	31 $\pm$ 2	5	
Lu	0,6	0,45 $\pm$ 0,07	16	
Na	5470 $\pm$ 140	5526 $\pm$ 586	11	1
Rb	100	100 $\pm$ 5,9	6	
Sb	3,79 $\pm$ 0,15	3,8 $\pm$ 0,3	7	1
Sc	12	11,2 $\pm$ 0,4	4	
Sm	6,7	6,4 $\pm$ 0,5	8	
Th	9,2	9,1 $\pm$ 0,5	6	
U	3,13 $\pm$ 0,13	3,3 $\pm$ 0,2	7	6
Zn	438 $\pm$ 12	380 $\pm$ 46	12	13
Zr	300	304 $\pm$ 41	14	

DPR = Desvio padrão relativo e ER = erro relativo. Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

TABELA 3.4: Média das concentrações obtidas nas medidas, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para o material de referência Marine Sediment (MAG-1 – USGS) utilizando-se BRS e S7 como padrões.

	Valor Certificado	Valor Calculado	DPR	ER
As	9,2	10 $\pm$ 2	17	
Ba	480 $\pm$ 41	393 $\pm$ 117	30	18
Br	250	173 $\pm$ 4	2	
Ce	88 $\pm$ 9	88 $\pm$ 3	3	0,1
Co	20 $\pm$ 2	22 $\pm$ 1	5	8
Cr	97 $\pm$ 8	84 $\pm$ 2	3	14
Cs	8,6 $\pm$ 0,7	9,4 $\pm$ 0,8	9	10
Eu	1,6 $\pm$ 0,1	1,48 $\pm$ 0,09	6	8
Fe	4,8 $\pm$ 0,4	4,7 $\pm$ 0,1	3	0,8
Hf	3,7 $\pm$ 0,5	3,8 $\pm$ 0,1	4	1,5
K	3,5 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,9	30	12
La	43 $\pm$ 4	40 $\pm$ 2	6	7
Lu	0,40 $\pm$ 0,04	0,32 $\pm$ 0,01	2	19
Na	23700 $\pm$ 681	24767 $\pm$ 148	6	4
Rb	150 $\pm$ 6,0	148 $\pm$ 15	10	1
Sb	1,0 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	11	6
Sc	17 $\pm$ 1	16,2 $\pm$ 0,4	2	5
Sm	7,5 $\pm$ 0,6	7,2 $\pm$ 0,4	5	3
Ta	1,1	1,0 $\pm$ 0,1	14	
Tb	0,96 $\pm$ 0,1	1,03 $\pm$ 0,03	3	7
Th	12 $\pm$ 1,0	11,7 $\pm$ 0,3	2	3
U	2,7 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 0,3	10	20
Yb	2,6 $\pm$ 0,3	2,35 $\pm$ 0,09	4	9
Zn	130 $\pm$ 6,0	168 $\pm$ 11	6	29
Zr	130 $\pm$ 13	109 $\pm$ 4	4	16

DPR = Desvio padrão relativo e ER = erro relativo. Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

A FIGURA 3.3 mostra os valores para o cálculo da diferença padronizada ou valor-z para os materiais de referência utilizados, calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$Z = \frac{X_i - \bar{X}}{s}$$

onde X_i é o valor da i-ésima medida, $\bar{X}$ é o valor médio e s o desvio padrão, para o parâmetro em questão.

Como descrito por Bode (1996) se o $|Z| < 3$, o valor de concentração obtido deve estar no nível de confiança de 0,1 com relação ao valor certificado. Pode-se verificar que todos os elementos analisados encontram-se neste intervalo.

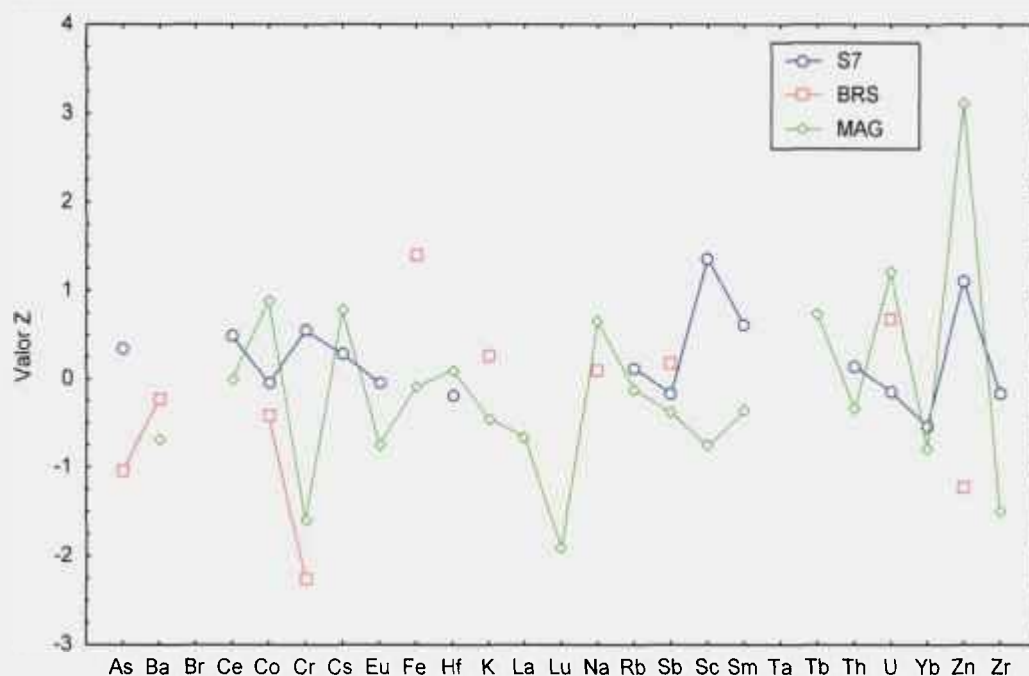


FIGURA 3.3: Valores-z obtidos para os materiais de referência S7, BRS e MAG-1. Se o $|Z| < 3$ o valor de concentração obtido deve estar no nível de confiança de 0,1 com relação ao valor certificado.

Os limites de detecção para a análise por ativação neutrônica instrumental, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para análise de sedimento, foram calculados utilizando-se os materiais de referência S7 e BRS, de acordo com a seguinte expressão:

$$LD = \frac{3V\sqrt{Bg}}{TC}$$

TC

onde:

V = valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Bg = contagens da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (contagens)

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse (cps)

Os valores obtidos são mostrados na TABELA 3.5.

TABELA 3.5: Valores dos limites de detecção da técnica de AANI, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos para os materiais de referência S7 e BRS. Os valores correspondentes à média ($n = 10$, para S7 e $n = 11$ pra BRS).

Elemento	S7	BRS
As	2	2
Ba	33	45
Br	0,4	0,7
Ce	1,0	1,2
Co	0,27	0,3
Cr	1,4	2,0
Cs	0,3	0,3
Eu	0,07	0,08
Fe(%)	0,03	0,03
Hf	0,2	0,3
K(%)	0,2	0,5
La	0,3	0,4
Lu	0,02	0,03
Na	55	74
Nd	5	
Rb	5	6
Sb	0,2	0,4
Sc	0,1	0,1
Se	0,4	0,7
Sm	0,04	0,05
Ta	0,18	
Tb	0,24	
Th	0,16	0,18
U	0,9	0,9
Yb	0,16	0,17
Zn	5	13
Zr	62	73

Durante a realização deste trabalho foram analisadas amostras provenientes do Geological Survey of Japan (GSJ). Estas amostras, identificadas como JSO-1, JSO-2 (sedimento de rio), JSM-1 e JSM-2 (sedimento marinho), correspondem a candidatos a materiais de referência certificados. Amostras destes sedimentos foram dispostas pelo GSJ, num programa de análises cooperativas, a fim de que os valores recomendados fossem estabelecidos. Os valores obtidos por análise por ativação neutrônica instrumental para estas amostras são mostrados na TABELA 3.6. Para alguns elementos, o GSJ forneceu valores recomendados, que são mostrados na TABELA 3.6, para comparação com os valores aqui obtidos. Aplicando-se o teste t aos resultados, verificou-se que a maioria dos valores obtidos pode ser considerada estatisticamente igual ao valor de referência com um nível de confiança de 95%, e todos os valores, excetuando-se o Na, caem num nível de confiança de 90%. O sódio apresentou valores mais elevados que os de referência em todas as medidas. Isto pode indicar que houve alguma contaminação com este elemento durante o preparo das amostras para a medida ou um erro sistemático, uma vez que os valores podem ser considerados estatisticamente iguais considerando-se um erro de 3σ . Além disso, deve-se considerar que os valores recomendados, fornecidos pelo JGS, correspondem à média de vinte determinações para os elementos maiores e três, para os elementos traços.

TABELA 3.6: Valores de concentração obtidos para amostras de sedimento de rio e marinho fornecidas pelo Geological Survey of Japan. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto onde indicado%, correspondem à média de três determinações.

	JSO1	JSO2	JMS1	JMS2
As	6,4 $\pm$ 0,8	824 $\pm$ 55		
As*	8,1 $\pm$ 0,1	1076 $\pm$ 12		
Ba	184 $\pm$ 68	278 $\pm$ 113	257 $\pm$ 61	1393 $\pm$ 252
Ba*	267 $\pm$ 4	352 $\pm$ 4	307 $\pm$ 3	1856 $\pm$ 16
Br	79 $\pm$ 3	140 $\pm$ 6	77 $\pm$ 3	101 $\pm$ 4
Ce	10 $\pm$ 1	21 $\pm$ 4	41 $\pm$ 4	137 $\pm$ 14
Co	39 $\pm$ 3	1225 $\pm$ 82	15 $\pm$ 1	212 $\pm$ 14
Co*	32 $\pm$ 1	1071 $\pm$ 4	18,1 $\pm$ 0,4	226 $\pm$ 2
Cr	70 $\pm$ 13	910 $\pm$ 169	118 $\pm$ 21	42 $\pm$ 12
Cr*	71 $\pm$ 2	1118 $\pm$ 20	133 $\pm$ 2	78 $\pm$ 1
Cs	1,5 $\pm$ 0,5	3,9 $\pm$ 0,9	6,0 $\pm$ 0,7	3,1 $\pm$ 0,5
Cs*	1,5 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,2	3,0 $\pm$ 0,2
Eu	1,0 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,2	1,1 $\pm$ 0,1	6,7 $\pm$ 0,8
Fe	8,2 $\pm$ 0,1	8,0 $\pm$ 0,1	4,7 $\pm$ 0,3	6,8 $\pm$ 0,5
Fe*%	7,96 $\pm$ 0,08	7,31 $\pm$ 0,06	4,38 $\pm$ 0,04	7,67 $\pm$ 0,06
Hf	2,5 $\pm$ 0,4	21 $\pm$ 2	3,0 $\pm$ 0,2	3,9 $\pm$ 0,4
K	0,3 $\pm$ 0,2	4 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,6	
K%	0,28 $\pm$ 0,01		1,86 $\pm$ 0,03	
La	8,8 $\pm$ 0,2	16,3 $\pm$ 0,5	17,5 $\pm$ 0,2	102,4 $\pm$ 0,6
Lu	0,4 $\pm$ 0,1	0,2 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,05	3,2 $\pm$ 0,2
Na	4013 $\pm$ 71	6128 $\pm$ 192	27570 $\pm$ 624	34500 $\pm$ 798
Na*	4971 $\pm$ 74	7643 $\pm$ 148	30199 $\pm$ 150	42739 $\pm$ 445
Nd	20 $\pm$ 15		15 $\pm$ 12	110 $\pm$ 34
Rb	16 $\pm$ 11	57 $\pm$ 22	82 $\pm$ 9	47 $\pm$ 11
Rb*	14,5 $\pm$ 0,3	62,5 $\pm$ 0,5	88 $\pm$ 2	65 $\pm$ 1
Sb	0,3 $\pm$ 0,1	86 $\pm$ 9	1,0 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,4
Sb*	0,38 $\pm$ 0,02	106 $\pm$ 2	1,4 $\pm$ 0,1	4,5 $\pm$ 0,2
Sc	29,6 $\pm$ 0,4	27,5 $\pm$ 0,3	16,9 $\pm$ 0,2	21,9 $\pm$ 0,3
Sm	3,1 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1	4,0 $\pm$ 0,2	27 $\pm$ 1
Ta	0,2 $\pm$ 0,2	94 $\pm$ 19	0,7 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,6
Tb	0,3 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	0,30 $\pm$ 0,10	5 $\pm$ 1
Th	2,0 $\pm$ 0,3	6 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1
U	0,7 $\pm$ 0,5	31 $\pm$ 15	3,1 $\pm$ 0,6	2,5 $\pm$ 0,7
Yb	1,8 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,2	16 $\pm$ 2
Zr	164 $\pm$ 95	952 $\pm$ 477	156 $\pm$ 55	457 $\pm$ 106
Zr*	96,0 $\pm$ 2,0	1161 $\pm$ 16	132 $\pm$ 3	220 $\pm$ 3

* Valores apresentados pelo JGS

3.3.2 Espectrometria Gama

3.3.2.1 Princípios do Método

O método de espectrometria gama consiste da detecção da radiação gama emitida pelos núclídeos naturalmente presentes na amostra. O fóton emitido pela amostras interage com o detector (cristal de germânio hiperpuro, neste caso) para produzir um pulso. Cada pulso é amplificado, analisado e distribuído de acordo com a altura do pulso, produzindo um histograma de contagens por unidade de energia, dos fótons incidentes. Este histograma constitui o espectro da amostra e à medida que as contagens vão se acumulando os picos podem ser identificados por sua energia e, desta forma, os núclídeos também são identificados e quantificados, uma vez que o sistema tenha sido calibrado (Gilmore & Hemingway, 1995).

A espectrometria gama é um método não destrutivo e multielementar que tem sido amplamente empregado em estudos ambientais (Papachristodoulou *et al.*, 2003; Assadov *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2001; Kohler *et al.*, 2000).

Neste estudo, foram determinados os radionuclídeos ^{226}Ra (por meio do ^{214}Pb e ^{214}Bi), ^{228}Ra (por meio do ^{228}Ac), ^{228}Th (por meio dos núclídeos ^{212}Pb e ^{212}Bi), ^{40}K e ^{210}Pb .

3.3.2.2 Medidas Radiométricas

Para as determinações das concentrações de atividade do primeiro lote de amostras analisadas neste estudo, aquelas recebidas da CETESB, estas foram acondicionadas em frascos de polietileno e seladas por um período mínimo de 30 dias para obtenção do equilíbrio entre o ^{222}Rn e seus filhos ^{214}Bi e ^{214}Pb , depois foram medidas em um detector de germânio hiperpuro EGNC 15-190-R de 15% de eficiência relativa, marca Eurisys com eletrônica associada, por 60.000s. O sistema foi calibrado em eficiência utilizando-se um solo seco, peneirado a 115 mesh e nele pipetadas quantidades determinadas de soluções de atividades conhecidas, certificadas pela Amersham. Em seguida, este solo foi homogeneizado formando um padrão. O controle de qualidade do sistema é realizado três vezes por ano,

participando-se de um Programa Nacional de Intercomparação (PNI) de resultados, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). A determinação da radiação de fundo do detector foi realizada utilizando-se a mesma geometria de contagem das amostras (preenchida com água milli Q) por 300.000s.

A calibração em eficiência e energia para o segundo lote de medidas, aquelas coletadas nos rios Cubatão e Mogi, feitas no detector GMX EG&G Ortec, com eficiência nominal de 25%, foi feita utilizando-se como padrão uma amostra de solo EPA (1204) fornecido pelo IRD.

Os espectros gama obtidos foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner (1998). Para a determinação da atividade das amostras foi utilizada a seguinte equação:

$$Atividade(Bq / kg) = \frac{(ÁREA - BG)}{\gamma\%.ef.t.m}$$

onde: ÁREA = área líquida do pico (contagem)

BG = radiação de fundo do pico (contagem)

$\gamma\%$ = intensidade gama do pico

ef = eficiência do detector na energia (cps dps⁻¹)

t = tempo de contagem (s)

m = massa da amostra (kg)

As energias e intensidades dos radionuclídeos utilizados nestas determinações são mostradas na TABELA 3.7.

TABELA 3.7: Energias e intensidades dos radionuclídeos analisados neste trabalho.

Nuclídeo	Energia (keV)	Intensidade (%)
²¹⁴ Pb	295,21	18,7
	351,93	35,8
²¹⁴ Bi	609,32	45
²²⁸ Ac	338,40	11,51
	911,07	27,8
	968,90	16,74
²¹² Pb	238,6	45
²¹² Bi	727,2	7
⁴⁰ K	1460,83	10,67
²¹⁰ Pb	46,54	4,06

Para a determinação do ²¹⁰Pb foi aplicada correção para auto-absorção nos resultados das atividades obtidas, pois diferentes densidades e composições de amostras, em relação ao solo padrão que foi utilizado para determinação da curva de eficiência, resultam em diferentes fatores de auto-absorção. Para a correção, foi utilizado o método descrito por Cutshall *et al.* (1983) que consiste na determinação da transmissão atenuada, colocando-se uma fonte de ²¹⁰Pb sobre a tampa do recipiente contendo as amostras e sobre o recipiente contendo o solo padrão e medindo-se a linha gama de 46,54keV transmitida. A equação da correção de auto-absorção é dada a seguir:

$$A/O = \frac{\ln\left(\frac{T}{I}\right)}{\left(\frac{T}{I} - 1\right)}$$

onde:

A = atividade real (Bq kg⁻¹).

O = atividade medida (Bq kg⁻¹).

T e I = intensidades atenuadas através da amostra e do padrão, respectivamente. A intensidade atenuada T é determinada contando-se a fonte de ²¹⁰Pb centrada no topo da caixa da amostra descontando-se a atividade da amostra. O mesmo aplica-se à intensidade atenuada I em relação ao padrão.

O resultado da correção de auto-absorção é o fator que multiplica a atividade medida, para obtenção do valor da atividade real.

Outras amostras de solo EPA, do Programa Nacional de Intercomparação, foram analisadas para controle de qualidade do sistema e verificação da metodologia empregada. Os resultados obtidos nas medidas são mostrados na TABELA 3.8.

TABELA 3.8: Concentrações dos radionuclídeos analisados obtidos com amostras do Programa Nacional de Intercomparação (média±erro, n=3).

	V. obtido (Bq kg ⁻¹)	V. verdadeiro (Bq Kg ⁻¹)
<i>solo EPA 1956</i>		
²²⁶ Ra	35±2	40±12
²²⁸ Ra	55±3	60±14
²²⁸ Th	60±4	58±13
<i>solo EPA 1483</i>		
²²⁶ Ra	72±5	87±22
²²⁸ Ra	79±6	98±30
²²⁸ Th	105±9	97±20

3.3.2.3 Cálculo do Limite Inferior de Detecção

O limite inferior de detecção (LID), para a espectrometria gama, foi determinado pela medida da contagem de água Milli Q, na mesma geometria de contagem das amostras, segundo a equação (USNRC, 1980):

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot M}$$

onde:

LID = limite inferior de detecção

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo

T = tempo de medida (seg)

η = eficiência de contagem (cps dps⁻¹)

γ = intensidade do fotopico

M = massa da amostra (kg)

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-determinado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

Os valores obtidos para o limite inferior de detecção (LID) por espectrometria gama para os radionuclídeos ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁸Th e ²¹⁰Pb foram 5,0 Bq kg⁻¹, 6,0 Bq kg⁻¹, 10 Bq kg⁻¹ e 28 Bq kg⁻¹, respectivamente.

3.3.3 Espectrometria Alfa

A técnica de espectrometria alfa tem sido muito empregada para determinação de radionuclídeos em amostras ambientais (Elyahyaoui *et al.*, 2003; García-Orellana & García-Léon, 2002; Tomé *et al.*, 2002; Abdul-Hadi *et al.*, 2001; Azouazi *et al.*, 2001; Emerson & Young, 1995).

A espectrometria alfa baseia-se na detecção destas partículas, emitidas pelos nuclídeos emissores alfa presentes na amostra. Uma vez que a partícula alfa possui uma massa relativamente grande (dois prótons e dois nêutrons) e carga 2+, ela interage rapidamente com a matéria e, portanto, possui um curto alcance (Knoll, 1989). Desta forma, medidas espectrométricas envolvendo emissores alfa exigem a preparação de uma fonte fina, compacta e uniforme, a fim de se evitar problemas de auto-absorção na própria amostra e a presença de elementos interferentes, obtendo-

se, assim, uma melhor resolução dos espectros. Pelo mesmo motivo, as medidas devem ser feitas a vácuo para evitar a sua absorção no ar (Ivanovich & Harmon, 1992).

Os procedimentos empregados para a preparação da fonte alfa devem considerar a extração dos elementos de interesse da amostra com elevado rendimento químico e eliminação de radioisótopos emissores alfa com energias próximas àsquelas que se deseja determinar, bem como de outros elementos que possam provocar espessamento da fonte. Em particular, quando são efetuadas medidas de urânio e tório, estes radioisótopos devem ser eficientemente separados devido à proximidade das energias das partículas alfa emitidas (TABELA 3.9).

Tanto o urânio quanto o tório podem ser extraídos de amostras geológicas sólidas por meio da solubilização das mesmas. A extração destes elementos pode ser feita por meio de dissolução total com ácidos e, geralmente, são empregados ácidos concentrados ou uma mistura de ácidos tais como: HNO_3 , HF e HCl.

Para medir o rendimento do processamento químico utiliza-se um traçador radioativo contendo um isótopo do elemento de interesse. Um traçador ideal não deve conter nuclídeos que ocorram naturalmente na amostra e as energias das partículas alfa, emitidas pelos radionuclídeos da amostra e do traçador, devem ser suficientemente diferentes, para uma completa separação dos picos no espectro. Além disso, não deve haver fracionamento químico entre o traçador e os nuclídeos da amostra (Ivanovich & Murray, 1992).

TABELA 3.9: Energia, meia-vida e intensidade dos núclídeos emissores de alfa de interesse deste trabalho.

Núclídeo	Meia-Vida (anos)	Energia (MeV)
^{238}U	$4,5 \times 10^9$	4,19 (77%)
		4,14 (23%)
^{234}U	$2,48 \times 10^5$	4,77 (72,5%)
		4,72 (27,5%)
^{232}U	72	5,32 (68%)
		5,26 (23%)
^{232}Th	$1,39 \times 10^{10}$	4,00 (77%)
		3,95 (23%)
^{230}Th	$8,0 \times 10^4$	4,68 (73,3%)
		4,62 (23,4%)
^{229}Th	7340	4,85 (56,2%)
		4,90 (10,8%)
		4,81 (8,4%)
^{228}Th	1,91	5,42 (73%)
		5,34 (26,7%)

Para estudos de elementos das séries do U e Th são, geralmente, empregados como traçadores, para determinação do rendimento químico, os radioisótopos ^{232}U e ^{229}Th . O ^{232}U tem uma meia vida de 72 anos e emite partículas alfa com energia de 5,26MeV (Asaro & Perlman, 1955), enquanto que o ^{229}Th tem uma meia vida de 7340 anos e emite partículas alfa com energia de 4,8; 4,85 e 4,90MeV.

Esta metodologia foi utilizada com o intuito de determinar as razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ e, portanto, o rendimento químico, com uso de traçadores, foi determinado apenas em quatro medidas do material de referência S7. A determinação destas razões, nas amostras, foi feita sem o uso de traçadores sendo que o procedimento radioquímico empregado para extração dos isótopos de interesse do material de referência e das amostras foi o mesmo.

Os traçadores empregados foram soluções de ^{232}U e ^{229}Th fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) do Rio de Janeiro. As soluções de ^{232}U e ^{229}Th que inicialmente tinham uma atividade de $75 \pm 2 \text{ Bq g}^{-1}$ e $63 \pm 2 \text{ Bq g}^{-1}$ foram diluídas no Laboratório de Metrologia Nuclear, Centro do Reator de Pesquisas do IPEN (CRPQ) para uma atividade final de $0,13 \pm 0,01 \text{ Bq g}^{-1}$ e $0,15 \pm 0,01 \text{ Bq g}^{-1}$, respectivamente, para que apresentassem uma atividade semelhante àquela presente nas amostras. Para validação desta metodologia foi utilizado o padrão geológico de referência S-7 (IAEA).

3.3.3.1 Dissolução da Amostra

A dissolução foi feita de acordo com procedimento a seguir: pesou-se aproximadamente 1g da amostra moída, homogeneizada e quarteada. No caso do padrão S7 adicionaram-se os traçadores de ^{232}U e ^{229}Th , também pesados, em quantidades tais que suas atividades fossem aproximadamente iguais as da amostra a ser analisada. A massa de traçador utilizada nestas medidas foi de aproximadamente 0,5g.

Adicionaram-se 10mL de HNO_3 e a mistura foi homogeneizada por 20 minutos em um agitador mecânico. Depois de homogeneizada, a amostra foi transferida para um béquer e levada à chapa aquecedora. Em seguida, foi tratada com água régia (três partes de HCl + uma parte de HNO_3), posteriormente transferida para um béquer de teflon e a sílica foi eliminada por meio da adição de 10mL de HF . Esta solução foi evaporada a secura e tratada com alíquotas de HNO_3 para eliminação do excesso de HF , em seguida foram adicionadas alíquotas de 5mL de H_2O_2 (três vezes) para eliminação total da matéria orgânica.

3.3.3.2 Co-precipitação do U e Th em Solução

Hidróxidos de ferro e alumínio possuem grande capacidade de adsorção. Quando uma solução contendo estes precipitados é deixada para decantar, eles irão arrastar elementos presentes mesmo em quantidades traços em solução (Osmond et

al., 1985). Uma vez que Fe e Al são elementos comumente presentes em sedimentos, não houve a necessidade de adição destes, para atuarem como carregadores.

A amostra, depois de dissolvida, foi transferida para um béquer de 250mL e avolumada para 200mL com água mili-Q. Adicionou-se NH_4OH até que fosse percebida a formação dos hidróxidos e um excesso para garantir que a precipitação fosse quantitativa. O precipitado foi deixado em repouso, para decantação, de um dia para outro e, em seguida, foi filtrado utilizando-se papel Whatman, com poros de $185\mu\text{m}$ de diâmetro, lavado com solução diluída de NH_4OH e dissolvido com HCl 9N.

A solução obtida da dissolução do precipitado foi deixada evaporar até a quase secura e avolumada para 100mL com HCl 9N. A necessidade de evaporar e rediluir a solução obtida na dissolução do precipitado se deve ao fato de que na etapa de separação cromatográfica, a solução a ser percolada deve ter concentração do ácido (HCl neste caso) em torno de 9N, para que o U seja quantitativamente retido na coluna (Silva, 1998).

3.3.3.3 Cromatografia de Troca Iônica

A cromatografia de troca iônica é uma técnica amplamente utilizada na separação e concentração de U e Th. A principal vantagem desta técnica é que praticamente não existe limite inferior de concentração, além de eliminar a maioria dos elementos que interferem na determinação dos radionuclídeos de interesse devido à auto-absorção, como os alcalinos terrosos e o ferro (Camargo, 1994). A formação de clorocomplexos aniônicos com o urânio e nitrocomplexos com o tório determina um comportamento diferente para estes nuclídeos em resinas de troca aniônica e torna adequado o seu uso em processos de separação dos mesmos (Bunney *et al.*, 1959).

A obtenção de soluções purificadas de U e Th, para a preparação de fontes a serem medidas por espectrometria alfa para determinação da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, foi feita utilizando-se resina de troca aniônica AG1-X8 (100 a

200 mesh) na forma clorídrica. Foram utilizadas colunas de vidro com comprimento de 19cm e diâmetro interno de 1cm, com reservatório com capacidade para 100mL, preenchidas com 10mL de resina. Depois de montada a coluna, a resina foi lavada com água e tratada de acordo com o procedimento descrito por Camargo (1994), no qual percolaram-se a) 50mL de NaOH; b) 100mL de água; c) 50mL de HNO₃ 6N; d) 100mL de água; e) 50mL de HCl 6N; f) 100mL de água até o pH atingir valores entre 5 e 6. Toda a água utilizada neste processo foi água milli-Q.

Antes da percolação da solução contendo o urânio e tório, extraídos da amostra, pela coluna, esta foi condicionada com 30mL de HCl 9N. Nestas condições U e Fe ficam retidos na coluna, enquanto que Th, alumínio e rádio são eluídos. Em seguida, a coluna foi percolada com HNO₃ 8N para eluição do ferro. Uma vez que parte do urânio também é eluída nesta etapa (Santos & Marques, 1997), deve-se tomar o cuidado de não se utilizar quantidades de HNO₃ maiores que a necessária, pois do contrário o rendimento químico do processo pode ser diminuído.

A solução eluída contendo Th foi evaporada até quase à secura e dissolvida em HNO₃ 8N. Posteriormente, esta foi percolada em outra coluna, previamente condicionada com 30mL de HNO₃ 8N. Nesta condição o Th é retido e o rádio é eluído. O Th é então eluído com HCl 0,1N.

As soluções purificadas contendo U e Th foram evaporadas à secura, e tratadas três vezes com alíquotas de 1mL de HNO₃ concentrado, sendo que na última, foi adicionado 1mL de H₂O₂ e evaporadas até uma gota.

3.3.3.4. *Preparação da Fonte Radioativa por Eletrodeposição*

Uma vez feita a separação e purificação do urânio e tório, a fonte radioativa foi preparada por meio de eletrodeposição destes elementos, em um disco de aço inoxidável com diâmetro de 2,5cm. A eletrodeposição consiste em uma reação de óxido-redução que ocorre durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos, mantidos em contato por um eletrólito. O procedimento para eletrodeposição do urânio e Th, extraído das amostras deste estudo, foi adaptado de Vasconcellos *et al.* (1987).

A solução obtida na etapa cromatográfica foi diluída em 5mL de NH_4Cl com $\text{pH} = 1,0$ e transferida para a célula de eletrodeposição. A célula consiste em um cilindro de lucite, cônico em seu interior, o qual é acoplado a uma base metálica, onde é alojado o disco de aço inoxidável, que atua como cátodo. Como ânodo, utiliza-se um fio de platina com diâmetro de 1mm, que é mergulhado na solução, ficando a uma distância de aproximadamente 1cm do disco.

A eletrodeposição foi feita empregando-se uma corrente constante de 1,2A cm^{-2} , sob um potencial de 7V, durante 1 hora. Um minuto antes de se desligar a corrente, 1mL de solução de NH_4OH concentrado foi introduzido na célula para fixação do depósito (Saiki, 1988). Terminada a eletrodeposição, a fonte foi lavada com água mili-Q e acetona (p.a.) e colocada para secar sob uma lâmpada de 250W durante 15 a 20 minutos.

3.3.3.5 *Contagem da Fonte Radioativa*

Cada fonte preparada foi submetida à contagem em um detector de silício do tipo barreira de superfície. O sistema utilizado possui dois detectores independentes, cada um com uma área ativa de 300mm². Estes detectores estão conectados a um microcomputador, dotado de placas de expansão com a função de analisador multicanal, com capacidade para distinção de 4096 canais em uma faixa de energia de 3,0 a 7,6MeV.

O tempo de contagem de cada amostra foi de 400 mil segundos. As condições de contagem de todas as amostras foram as mesmas, mantendo-se constante a distância entre a fonte e o detector e a pressão no interior das câmaras (em torno de 10⁻²atm).

3.3.3.6 *Determinação da Eficiência dos Espectrômetros Alfa*

A eficiência é um fator que representa a fração da radiação total emitida pela fonte que é efetivamente registrada pelo detector. Para determinação da eficiência das duas câmaras do detector, foi utilizada uma fonte calibrada de ²⁴¹Am com

atividade nominal de 5,55kBq, fornecida pela Amersham International. O cálculo da eficiência foi de acordo com a seguinte equação:

$$Ef = \frac{Cf}{Af}$$

onde:

Ef = eficiência de contagem (cps dps⁻¹)

Cf = contagem da fonte (cps)

Af = atividade da fonte (dps)

O valor encontrado para eficiência de cada uma das câmaras refere-se à média de cinco medidas de 100s cada da fonte calibrada, mantendo-se sempre a mesma geometria de contagem.

3.3.3.7 Determinação da Curva de Calibração Canal x Energia

A curva de calibração em energia em função do canal para as duas câmaras do espectrômetro alfa foi determinada para identificação das partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos de interesse presentes na amostra: ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁹Th e ²²⁸Th.

A curva de calibração foi determinada utilizando-se uma fonte tríplice contendo os nuclídeos ²³⁹Pu (5,156MeV), ²⁴¹Am (5,485MeV) e ²⁴⁴Cm (5,804MeV), fornecida pela Amersham International, contada por 100s, cinco vezes em cada câmara.

3.3.3.8 Determinação da Radiação de Fundo do Detector Alfa

A radiação de fundo do detector alfa foi determinada por meio da medida de um disco de aço sem o depósito de urânio durante 400 mil segundos nas mesmas condições empregadas para a amostra. A radiação de fundo nos canais relativos aos picos de interesse foi da ordem de 10⁻⁵ cps.

3.3.3.9 Atividade Mínima Detectável para Espectrometria Alfa

A atividade mínima detectável (AMD) exprime a sensibilidade do método analítico empregado nas medidas e foi calculado de acordo com a seguinte equação, para medidas utilizando-se água Milli-Q:

$$AMD = \frac{4,66.S_b}{t.Ef.\gamma.m}$$

Onde:

AMD = Atividade mínima detectável (Bq L⁻¹)

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo (contagem)

t = tempo de medida (s)

Ef = eficiência de contagem (cps dps⁻¹)

γ = intensidade do pico (%)

m = massa da amostra (L)

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-estabelecido de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que existe atividade na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de 95% de confiança.

O valor obtido para atividade mínima detectável, por espectrometria alfa, para o ²³⁸U e ²³²Th, nas condições em que foram realizadas as determinações foi 1,7x10⁻³ Bq L⁻¹.

3.3.3.10 Cálculo do Rendimento do Processamento Químico

O rendimento químico foi calculado por meio dos traçadores de ²³²U e ²²⁹Th, adicionados às amostras (material de referência S7) antes de serem processadas para preparação da fonte, de acordo com a seguinte expressão:

$$R = \frac{C - Bg}{A.Ef}$$

Onde:

R % = rendimento químico em porcentagem

C = número de contagens do traçador (cps)

Bg = número de contagens da radiação de fundo (cps)

A = atividade do traçador (dps)

Ef = eficiência do detector (cps dps⁻¹)

3.3.3.11 Cálculo da razão isotópica

Uma vez que os isótopos ²³⁴U e ²³⁸U, bem como ²³⁰Th e ²³²Th, estão presentes na mesma fonte, tendo passado pelo mesmo processamento químico, as razões isotópicas ²³⁴U/²³⁸U e ²³²Th/²³⁰Th podem ser calculadas pela razão entre o número de contagens em cada pico e desta forma os erros na determinação da razão de atividade estão associados apenas à incerteza das áreas dos picos dos referidos isótopos de U e Th. As razões ²³⁰Th/²³⁸U e ²³⁰Th/²³⁴U podem ser obtidas comparando-se as atividades por espectrometria alfa com aquelas obtidas para urânio e tório por AANI.

3.3.4 Determinação da Matéria Orgânica

Para a determinação matéria orgânica das amostras recebidas da CETESB utilizou-se o procedimento de calcinação. Depois de secadas e pesadas, as amostras foram calcinadas em temperatura entre 360°C e 370°C durante 2 horas (Kralik, 1999). Depois de calcinadas, as amostras foram deixadas esfriar em um dessecador e novamente pesadas. A porcentagem de matéria orgânica foi determinada pela diferença entre os pesos.

Para a determinação da matéria orgânica das demais amostras utilizou-se o procedimento adotado por Arine (2000), que é uma modificação do método proposto no manual UNEP/IOC/IAEA (1995). A solução indicadora empregada no método original era a difenilamina, cuja viragem é de cinza-azulado para verde. Esta modificação consiste em utilizar a ferroína, que muda da cor verde para o vermelho no ponto final da titulação (American Public Health Association, 1995).

Aproximadamente 0,5g de amostra foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 500mL de boca larga. A seguir, pipetaram-se 10mL de solução de dicromato de potássio 1N e 20mL de solução de sulfato de prata 0,25% em ácido sulfúrico concentrado p.a. A solução foi deixada em repouso por trinta minutos e em seguida adicionaram-se 200mL de água mili-Q, 5 gotas do indicador de ferroína e titulou-se o dicromato de potássio em excesso com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N, até a viragem de verde esmeralda para vermelho vivo, pela adição de uma gota em excesso do titulante.

As amostras foram analisadas em duplicata e para cada amostra analisada, foi feito juntamente, um branco de reagentes.

O teor de matéria orgânica em cada amostra foi determinado por meio da seguinte equação:

$$\%C_{orgânico} = 10(1 - Vg / Br)F$$

Onde:

Vg = volume em mL de sulfato ferroso gasto na titulação da amostra

Br = volume em mL de sulfato ferroso gasto na titulação do branco

F = $12/4000 \times 1,72 \times 100/\text{massa da amostra}$ = 1,03 quando a massa da amostra for exatamente igual a 0,5g.

12/4000 = equivalentograma do carbono

1,72 = fator de conversão (matéria orgânica = 1,72 x carbono orgânico)

Todas as medidas foram feitas em duplicata e para verificação da validade (precisão e exatidão) do método empregado foram determinados os teores de matéria orgânica nos seguintes padrões NIST SMR 502-309 e 2704.

3.3.5 Determinação Radioquímica de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nas Amostras de Água e Sedimento.

Foram coletados 10L de água, em duplicata, em três pontos (dois no rio Mogi e um no córrego do Bugre) e acidulados com HNO_3 em pH 2. Cada amostra foi filtrada e evaporada até a obtenção de 1L. No caso das amostras de sedimento coletadas nos rios Cubatão e Mogi, as análises foram feitas no sobrenadante da extração feita com ácido acético (item 3.8). O sobrenadante obtido foi diluído para 1L.

Adicionou-se, então 1mL de carregador de Ba e 1mL de carregador de Pb, ambos com concentração 20mg mL^{-1} . Em seguida foram adicionadas gotas de indicador vermelho de metila e 7mL de ácido cítrico 1M. A seguir adicionou-se lentamente NH_4OH concentrado até a viragem do indicador de vermelho para amarelo, sob agitação.

A solução foi fervida até a ebulição e adicionou-se 50mL de H_2SO_4 3M, sob agitação e deixou-se decantar até o dia seguinte. Da solução obtida, descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi centrifugado, lavado com H_2SO_4 0,1M e novamente centrifugado. Em seguida, adicionou-se ao precipitado 2g de titriplex I (NTA – ácido nitrilotriacético), 40mL de água deionizada e 7mL de NaOH 6N e a mistura foi aquecida, em banho Maria, até a dissolução total. À solução obtida, adicionou-se 5mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, com concentração 25mg mL^{-1} , e o pH foi ajustado entre 4,5 e 5,0 com ácido acético glacial. O precipitado obtido nesta etapa foi deixado em repouso por um dia e centrifugado. O sobrenadante foi separado para determinação do ^{210}Pb e o precipitado para determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra .

3.3.5.1 Determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra

O precipitado obtido na etapa anterior foi dissolvido, a quente, pela adição 2,0g de EDTA (ácido etileno diaminatetracético) e 5mL de NH_4OH concentrado. Em seguida foram adicionados 5mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, com concentração de 25mg mL^{-1} , e gotas de vermelho de metila. Ajustou-se, então o pH com ácido acético. Anotou-se dia e hora da precipitação. O precipitado foi filtrado no dia seguinte e contado vinte e um dias após a precipitação. O rendimento do processamento químico foi determinado gravimetricamente considerando que 34,0g de $^{226}\text{Ra}(\text{Ba})\text{SO}_4$ correspondem a 100% de rendimento.

3.3.5.2 Determinação do ^{210}Pb

À solução contendo ^{210}Pb , separada anteriormente, foi adicionado, a quente, 1mL de Na_2S 1M e deixou-se em aquecimento por 10 minutos. O precipitado obtido foi centrifugado e lavado com água deionizada, novamente centrifugado e dissolvido com gotas de HNO_3 . A solução foi filtrada e o pH ajustado entre 4,5 e 5,0 com acetato de amônio 40%. Adicionou-se, então, 2,5mL de Na_2CrO_4 30% a quente. Foram anotados dia e hora da precipitação e o ^{210}Pb foi contado após 10 dias. O rendimento do processamento químico foi determinado gravimetricamente considerando que 32,1g de $^{210}\text{PbCrO}_4$ correspondem a 100% de rendimento.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foram determinadas pela contagem de suas atividades alfa e beta no detector EG&G Berthold LB 770, com 10 canais para contagem de baixa atividade.

3.3.6 Extração com Ácido Acético

Esta determinação tem por finalidade avaliar a fração quimicamente disponível dos radionuclídeos e demais elementos nos sedimentos e foi aplicada às amostras de sedimento dos rios Cubatão e Mogi. Um grama de amostra (dos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi) foi deixado sob agitação durante 16 horas em meio ácido

acético 0,43N (Quevauviller *et al.* 1995). A separação do sobrenadante do resíduo foi feita por centrifugação. O resíduo obtido na extração foi analisado por ativação neutrônica, no sobrenadante foi feita análise radioquímica para determinação de ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra (item 3.7).

3.3.7 Absorção Atômica e Fluorescência de Raios-X

Estas análises foram realizadas pelo laboratório Lakefield Geosol. Foram determinadas as concentrações dos elementos Cu, Li, Ni, Pb, Zn e Hg por absorção atômica (sendo o mercúrio por geração de vapor frio) e os elementos Al, Mg, Ca e Mn por fluorescência de raios-X, nas amostras dos rios Mogi e Cubatão.

3.3.8 Erros Associados Às Medidas

Os erros associados às determinações apresentadas neste trabalho foram obtidos por meio de propagação de erros aplicada às fórmulas utilizadas nas medidas. Desta forma, exceto onde indicado, desvio padrão, todos os erros apresentados referem-se a esta estimativa de erro.

3.4 Análise de Dados Quantitativos

Estudos ambientais geralmente resultam em uma grande quantidade de dados cuja análise e interpretação são dificultadas devido às complexas inter-relações entre as variáveis. Nestes casos o emprego de métodos de análise multivariada de dados quantitativos auxilia na determinação de padrões representativos da variabilidade de um conjunto de medidas e desta forma permite a identificação de sub-grupos, de variáveis ou de amostras, obtidos por meio de funções, cuja aplicação aos dados originais maximiza a variância observada entre os diferentes novos grupos.

Considerando a complexidade e a grande variância normalmente observada em estudos ambientais (Einax & Soldt, 1999), é frequente na literatura o uso de métodos estatísticos multivariados com o objetivo de identificar e diferenciar níveis naturais de contaminação antrópica, para avaliação e identificação de fontes de poluição. Como exemplos desta aplicação pode-se citar: Soto-Jiménez, *et al.*, (2003); Spencer, (2002); El-Gabar, *et al.*, (2002); Qu & Kelderman, (2001); Simeonov, *et al.*, (2000); Danielsson, *et al.*, (1999); Ujevic, *et al.*, (1999); Shin & Fong (1999).

Para a caracterização dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos foram determinados 37 parâmetros, referentes aos elementos químicos analisados. No sentido de verificar quais destes parâmetros mais contribuem para tal caracterização e como estes se relacionam foram utilizados os métodos de análise de componentes principais, análise de agrupamento e análise de correlação.

3.4.1 *Análise de Correlação*

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 de associação linear entre duas variáveis aleatórias é feita através de coeficientes de correlação, ou mais precisamente, do coeficiente de correlação de Pearson, r (Graner, 1966). Este coeficiente pode indicar se existe correlação linear entre as variáveis. Isto é feito comparando-se os valores calculados de r com valores de uma tábua de significância (nestas tábuas existem limites de probabilidade, que podem ser de 1%, 5% ou outros, para diferentes valores de graus de liberdade).

A variação do valor de r vai de -1 (correlação negativa) até $+1$ (correlação positiva), passando pelo ponto zero e neste caso 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.

3.4.2 *Análise de Componentes Principais*

O método de análise dos componentes principais é aplicado à redução do número de variáveis e detecção de estruturas entre variáveis correlacionadas de forma a explicar a maior variabilidade possível entre os dados (Malinowski, 1991; Hanson *et al.*, 1993). A redução do número de variáveis é obtida combinando-se aquelas que são correlacionadas em um único fator. O fator obtido representa uma nova variável que expressa uma relação linear entre as variáveis agrupadas. Em cada um dos fatores obtidos, são agrupadas as variáveis que mais contribuem para a variância total dos dados e cada fator consecutivo contribui cada vez menos para a variabilidade total observada (Stevens, 1998).

Geometricamente, os novos fatores são coordenadas dos pontos amostrais em um sistema de eixos obtido pela rotação do sistema de eixos original, na direção da variabilidade máxima dos dados (Barroso & Artes, 2003).

A redução da dimensionalidade dos dados para um espaço di ou tri-dimensional torna mais fácil a visualização de similaridade ou diferenças nos subconjuntos de dados. As diferentes coordenadas neste espaço reduzido são ortogonais e não correlacionadas, representando, portanto informações independentes.

3.4.3 *Análise de Agrupamento*

A análise de agrupamento é utilizada para organizar conjuntos de objetos ou dados em grupos cada vez maiores usando medidas de similaridade ou distância (Massart & Kaufman, 1983; Davis, 1986). Objetos similares são classificados no mesmo grupo ou em grupos próximos formando uma hierarquia semelhante à de uma árvore (tronco, galhos e ramos). À medida que a distância entre os grupos aumenta, aumenta também a diferença entre os objetos classificados naqueles

grupos. A forma mais comum de medir a distância entre objetos em um espaço multidimensional é pela distância euclidiana. Em um espaço bi ou tridimensional esta medida é a distância real entre os objetos no espaço. Objetos mais próximos são então classificados no mesmo grupo. A distância entre os grupos pode ser determinada pela menor ou maior distância média entre os objetos de cada grupo, pela distância entre os centróides dos grupos, pela análise de variância (menor soma dos quadrados de dois grupos quaisquer), etc. O método de Ward foi utilizado para medida de similaridade. Este método busca maximizar a homogeneidade em cada grupo, ou seja, minimizar a variância dentro do grupo. A variação do grupo é definida como a soma dos quadrados das distâncias entre cada ponto do grupo e seu centróide. Em cada etapa, serão agrupados, sucessivamente elementos com a menor variação dentro do grupo (Massart & Kaufman, 1983).

3.5 Critérios Para Avaliação Ambiental do Sedimento

3.5.1 Normalização

A variabilidade dos metais traços em sedimentos pode ser natural ou influenciada em alguma extensão, por atividades antrópicas. Uma vez que os metais destas fontes se acumulam normalmente em conjunto, principalmente na fração fina do sedimento, a verificação de ocorrência de enriquecimento primeiramente requer uma compensação ou normalização para o tamanho dos grãos e efeitos mineralógicos de sedimentos textural e estruturalmente diferentes (Kim *et al.*, 1998; Batista Neto *et al.*, 2000; Aloupi & Angelidis, 2001).

A normalização para o tamanho dos grãos é geralmente empregada para a determinação e quantificação de concentrações anômalas de metais, uma vez que esta geralmente aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos do sedimento. Contudo, a correção granulométrica, apenas, não é suficiente, uma vez que este não é o único fator que controla a concentração de metais no sedimento (Duursma, 1995), devendo levar em consideração os componentes minerais principais e secundários, bem como fatores físico-químicos. Para contornar este problema,

emprega-se uma correção geoquímica. Esta técnica consiste em estabelecer uma relação matemática entre a concentração do metal e a concentração de um elemento conservativo, que representa uma certa fração mineral do sedimento (Loring & Rantala, 1992). Elementos de origem natural que são estruturalmente combinados com uma ou mais fases minerais associada aos metais (fração fina) podem ser considerados conservativos. Vários elementos conservativos têm sido usados com propósito de normalização: Al (Hirst, 1962a; Bruland *et al.*, 1974; Bertine & Goldberg, 1977; Din, 1992; Sharma *et al.*, 1994; Carral, *et al.*, 1995), Li (Loring, 1990; Siqueira & Braga, 2001), Cs (Ackerman, 1980), Sc (Ackerman, 1980; Grousset *et al.*, 1995, Silva, 2002), Fe (Piper, 1971; Blomqvist *et al.*, 1992; Herut *et al.*, 1993) e carbono orgânico (Horowitz, 1991).

A decisão quanto ao elemento conservativo mais apropriado para cada região deve ser feita após cuidadoso exame das condições geológicas prevalecentes. O Al tem sido o elemento mais amplamente utilizado para normalização uma vez que ele é um constituinte maior dos aluminossilicatos com a qual a maior parte dos elementos traços se associa (Windom *et al.*, 1989). Contudo, também existem restrições para o uso do Al (Loring & Rantala, 1992).

A principal hipótese para aplicação da normalização geoquímica com um elemento conservativo é a existência de uma relação linear entre o normalizador e os outros metais. Tal relação sugere que nos sedimentos naturais da área, a concentração do metal irá variar proporcionalmente à concentração do normalizador. Também deve haver uma correlação linear entre a concentração do normalizador e a porcentagem de fração fina contida na amostra. Tal relação deve permitir o uso da concentração do normalizador como um indicador da variabilidade granulométrica do sedimento (Aloupi & Angelidis, 2001).

Outros métodos de normalização empregados baseiam-se na utilização da concentração elementar de folhelhos de rocha sedimentar (Turekian & Wedepohl, 1961), valores médios da crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985), valores de base obtidos em testemunhos longos (Danielsson *et al.*, 1999; Li *et al.*,

2000) e valores de regiões próximas à região de estudo, presumivelmente ainda não contaminada (Nascimento & Mozeto, 2001).

A normalização com folhelhos elimina as variações naturais das concentrações absolutas possibilitando uma melhor visualização de como a concentração de um dado elemento varia com relação a outro e vários folhelhos padrões são empregados para este fim (Gromet, 1984; Sholkovitz, 1988; Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989).

Neste trabalho foram utilizadas normalizações com alumínio, folhelho e com valores de base de testemunho.

3.5.2 Qualidade do Sedimento

Como dito anteriormente, a utilização de valores de referência para metais pesados é um ponto fundamental em estudos de sedimentos como indicadores de poluição. O Brasil não dispõe de legislação que qualifique os sedimentos e não existem dados sobre muitos dos elementos analisados na região de estudo, tampouco valores basais que sirvam como parâmetros de referência para estudos de contaminação. A CETESB (2001), em seu relatório sobre o sistema estuário de Santos e São Vicente, adotou como parâmetros de comparação os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense (Environmental Canada, 1999a) e FDEP (1994) para avaliação da qualidade dos sedimentos da região em questão. Os mesmos critérios serão adotados neste trabalho, com relação aos dados aqui obtidos. Cabe salientar que o número de elementos incluídos neste critério é muito menor que o que aqui apresentado e nenhum parâmetro de comparação existe para elementos radioativos em sedimentos.

Macdonald *et al.* (2000) avaliou os guias de qualidade de sedimento utilizados pelo Canadá e EUA e o critério que foi adotado pela CETESB é considerado adequado, entre outros analisados em seu estudo, para a predição de toxicidade ou não-toxicidade de sedimentos, tendo sido observadas correlações positiva entre a geoquímica do sedimento e sua quantidade de contaminantes com os efeitos que são observados em estudos de campo de toxicidade (Ingersoll & MacDonald, 1999).

A TABELA 3.10 mostra os valores TEL (nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) e PEL (nível provável de efeito adverso à comunidade biológica – freqüentemente associado a efeitos biológicos) adotados de acordo com as referências citadas no parágrafo anterior.

TABELA 3.10: Critérios utilizados para avaliação da qualidade de sedimentos na Baixada Santista, utilizados pela CETESB (2001), adotados neste trabalho, $\mu\text{g g}^{-1}$, fração fina, menor que 230 mesh.

<i>Elementos</i>	<i>Environmental Canada</i>			
	Sedimentos de			
	Água doce		Água Salobra	
	TEL	PEL	TEL	PEL
As	5,9	17	7,24	41,6
Cd	0,6	3,5	0,7	4,21
Pb	35	91,3	30,2	112
Cu	35,7	197	18,7	108
Cr	37,3	90	52,3	160
Hg	0,17	0,486	0,13	0,696
Ni*	18	35,9	15,9	42,8
Zn	123	315	124	271

* FDPE (1994)

O projeto Qualised, que visa o estabelecimento de valores de referência para sedimentos de rio, embora ainda não tenha sido finalizado, apresentou em 2001 (Nascimento & Mozeto, 2001) resultados preliminares para a região de Barra Bonita e ainda uma resolução CONAMA que dispõe sobre licenciamento ambiental das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras e de gerenciamento do material dragado, são projetos que visam o estabelecimento de valores de referência nacionais para qualidade de sedimentos. A variação das concentrações obtida pelo

projeto Qualised e os valores preliminares propostos pela resolução preliminar do CONAMA são mostrados na TABELA 3.11. Os níveis 1 e 2 são definidos para fins de tomada de decisão sendo o nível 1 o valor de referência para fins de gestão do material dragado e o nível 2, cinco vezes o valor de referência para metais.

TABELA 3.11: Variação das concentrações obtidas nos resultados preliminares do projeto Qualised e níveis de concentração estabelecidos pelo CONAMA, para disposição de sedimentos dragados (proposta preliminar).

Elemento	QUALISED (Variação em mg/kg)	CONAMA Nível 1 (mg kg ⁻¹)	CONAMA Nível 2 (mg kg ⁻¹)
As	2,5 – 17,4	30	150
Cd	0,082 – 0,67	2,5	12,5
Co	12 – 61		
Cr	27 – 64	150	750
Cu	43 – 132	40	200
Ni	29 – 70	50	250
Hg	0,125	1	5
Pb	42 – 78	100	500
Zn	74 – 132	350	1750

O material a ser dragado pode ser qualificado em três classes de contaminação: classe 1, material com concentração de contaminantes menor ou igual a valor de referência, pode ser considerado não contaminado; classe 2, material com concentração de contaminantes, onde pelo menos um metal excede o valor de referência até cinco vezes, é considerado moderadamente contaminado e; classe 3, material com concentração de contaminantes, onde pelo menos um metal excede cinco vezes o valor de referência, sendo considerado altamente contaminado.

4. RESULTADOS

4.1 Ativação Neutrônica

Foram determinados os elementos: As, Ba, Br, Cs, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. Na TABELA 4.1 são mostrados os resultados obtidos para as amostras coletadas na Baía de Santos e na TABELA 4.2 encontram-se os resultados obtidos para as amostras do canal de São Vicente. Os valores obtidos para as amostras do canal de Santos são mostrados na TABELA 4.3 e os das amostras de rios, na TABELA 4.4. As concentrações de todos os elementos são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto onde indicado porcentagem.

TABELA 4.1: Concentrações e erros associados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ativação neutrônica para as amostras da Baía de Santos. ND = não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr
B1	ND	310±26	53±2	46±2	6,7±0,2	35±3
B2	4,1±0,2	186±10	23,5±0,5	17,7±0,7	2,53±0,07	12,5±0,9
B3	ND	522±22	56±1	65±4	7,3±0,2	43±3
B4	ND	399±19	81±3	57±2	9,0±0,3	41±3
B5	4,5±0,2	428±17	22,1±0,5	32±1	3,7±0,1	18±1
B6	4,9±0,2	448±18	23,0±0,5	34±1	4,1±0,1	20±1
B7	11±1	352±16	15,6±0,6	24±1	3,11±0,09	14±1
B8	ND	358±17	36±1	41±2	5,0±0,1	22±2
B9	ND	260±50	133±6	76±3	10,5±0,3	29±3

Continuação da TABELA 4.1

	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La
B1	3,0±0,2	0,68±0,04	2,20±0,02	3,07±0,08	1,4±0,3	21,3±0,1
B2	1,2±0,1	0,33±0,02	0,999±0,007	1,13±0,03	0,93±0,06	7,34±0,03
B3	3,4±0,1	1,15±0,05	2,62±0,02	10,0±0,2	1,77±0,08	23,26±0,08
B4	3,7±0,2	0,96±0,05	2,69±0,02	3,21±0,08	1,8±0,3	25,5±0,1
B5	1,8±0,1	0,68±0,03	1,63±0,01	1,25±0,03	1,51±0,07	11,39±0,05
B6	1,8±0,1	0,69±0,03	1,67±0,01	1,35±0,03	1,71±0,08	12,0±0,1
B7	1,2±0,1	0,45±0,02	1,382±0,009	1,53±0,04	1,2±0,2	9,50±0,06
B8	2,1±0,1	0,68±0,04	1,74±0,01	2,42±0,06	1,3±0,3	17,46±0,09
B9	4,9±0,3	1,12±0,06	3,53±0,03	4,0±0,1	ND	32,1±0,2

Continuação da TABELA 4.1

	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc
B1	0,22±0,01	9646±136	15±4	54±3	0,50±0,05	6,14±0,03
B2	0,080±0,003	5217±49	9,6±1,6	34±2	0,19±0,01	2,17±0,01
B3	0,346±0,009	7782±94	30±4	83±3	0,16±0,02	7,18±0,03
B4	0,249±0,005	21529±251	23±3	72±3	0,34±0,04	7,60±0,04
B5	0,122±0,003	9124±86	14±2	57±2	0,10±0,01	2,98±0,01
B6	0,118±0,004	9716±92	13±2	61±2	0,16±0,02	3,16±0,02
B7	0,104±0,003	8187±96	10±1	49±2	0,24±0,02	2,18±0,01
B8	0,170±0,004	12527±147	18±2	57±2	0,28±0,03	4,10±0,02
B9	0,32±0,03	33037±701	36±8	83±6	0,26±0,04	10,87±0,06

Continuação da TABELA 4.1

	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zr
B1	ND	3,66±0,08	0,7±0,1	0,2±0,1	6,3±0,3	2,3±0,4	1,4±0,1	115±16
B2	ND	1,27±0,03	0,33±0,06	0,3±0,1	2,4±0,1	0,8±0,1	0,43±0,02	61±8
B3	0,8±0,4	3,79±0,08	0,7±0,1	0,7±0,4	8,8±0,4	1,4±0,2	1,62±0,09	269±18
B4	0,5±0,3	4,28±0,09	0,8±0,1	0,2±0,1	7,1±0,3	1,7±0,4	1,58±0,09	133±15
B5	0,4±0,3	2,12±0,04	0,24±0,04	0,3±0,2	3,6±0,2	0,6±0,1	0,56±0,04	53±6
B6	0,3±0,2	2,31±0,05	0,26±0,04	0,3±0,1	3,9±0,2	0,8±0,1	0,69±0,04	68±8
B7	0,2±0,1	1,75±0,04	0,30±0,05	0,2±0,1	2,7±0,1	1,0±0,3	0,66±0,04	71±8
B8	0,2±0,1	2,85±0,06	0,48±0,08	0,3±0,1	5,2±0,2	1,2±0,3	1,03±0,06	106±13
B9	1±1	5,5±0,1	1,4±0,3	0,5±0,2	10,0±0,5	2,9±0,7	1,8±0,1	126±40

TABELA 4.2: Concentrações e erros associados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ativação neutrônica para as amostras do canal de São Vicente. ND = não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr
SV1	8,3±0,4	399±31	15,1±0,5	24,3±1,0	3,7±0,1	14±1
SV2	1,7±0,4	286±27	20,4±0,7	19,9±0,8	2,4±0,1	15±1
SV3	ND	176±24	12,2±0,8	17,5±0,8	2,3±0,1	17±1
SV4	3,2±0,1	100±6	11,7±0,3	10,0±0,4	1,21±0,04	8,8±0,7

Continuação da TABELA 4.2

	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La
SV1	1,30±0,08	0,61±0,03	1,439±0,009	2,31±0,05	2,2±0,6	9,41±0,05
SV2	1,22±0,07	0,41±0,02	0,884±0,007	3,36±0,08	0,6±0,2	7,84±0,04
SV3	1,3±0,1	0,32±0,02	0,692±0,006	4,2±0,1	ND	7,2±0,1
SV4	0,49±0,04	0,16±0,01	0,495±0,004	2,79±0,05	0,39±0,03	4,45±0,02

Continuação da TABELA 4.2

	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc
SV1	0,13±0,01	8079±88	6±1	51±2	0,23±0,02	2,28±0,01
SV2	0,10±0,01	3454±40	7±1	37±2	0,25±0,02	1,86±0,01
SV3	0,13±0,01	3486±110	11±4	28±2	ND	2,07±0,01
SV4	0,056±0,002	2516±24	5,3±0,9	12,5±0,7	0,12±0,01	0,88±0,01

Continuação da TABELA 4.2

	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zr
SV1	ND	1,76±0,04	0,35±0,06	0,2±0,1	2,8±0,1	0,61±0,09	0,63±0,03	111±12
SV2	ND	1,39±0,03	0,27±0,05	0,2±0,1	2,7±0,1	1,82±0,19	0,64±0,03	111±12
SV3	0,5±0,3	1,22±0,04	0,5±0,1	0,2±0,1	2,5±0,1	1,0±0,5	0,52±0,05	117±21
SV4	ND	0,70±0,01	0,20±0,04	0,1±0,1	1,6±0,1	0,62±0,06	0,31±0,02	97±10

TABELA 4.3: Concentrações e erros associados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ativação neutrônica para as amostras do canal de Santos. ND = não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr
CS1	ND	399±37	118±6	179±7	10,4±0,3	80±6
CS2	ND	329±29	63±3	68±3	7,3±0,2	45±3
CS3	4,0±0,3	419±21	66±1	67±3	6,5±0,2	55±4
CS4	ND	388±20	152±3	107±4	13,2±0,3	83±8
CS5	7,9±0,6	404±46	43±2	72±3	9,1±0,3	51±4
CS6	1,6±0,4	343±37	23±1	31±1	3,2±0,1	15±1

Continuação da TABELA 4.3

	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La
CS1	5,0±0,3	2,1±0,1	10,57±0,07	2,4±0,1	1,6±0,5	80,2±0,4
CS2	3,7±0,2	0,85±0,05	3,09±0,02	4,5±0,1	0,7±0,3	30,8±0,2
CS3	3,9±0,2	1,05±0,05	2,98±0,02	8,7±0,2	1,6±0,1	29,5±0,1
CS4	6,1±0,3	1,30±0,07	4,73±0,03	4,5±0,1	1,6±0,2	42,2±0,2
CS5	4,6±0,3	0,93±0,05	3,15±0,02	7,7±0,2	0,8±0,2	30,7±0,2
CS6	1,7±0,1	0,57±0,03	0,95±0,01	3,5±0,1	0,6±0,1	16,7±0,1

Continuação da TABELA 4.3

	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc
CS1	0,41±0,02	24799±340	59±12	63±3	2,1±0,1	10,9±0,1
CS2	0,28±0,01	13669±189	20±5	58±3	0,74±0,06	8,43±0,05
CS3	0,27±0,01	13147±126	34±4	66±3	0,48±0,03	7,66±0,04
CS4	0,32±0,01	18416±177	40±5	91±2	0,77±0,05	13,69±0,07
CS5	0,33±0,02	13560±286	38±7	91±6	0,28±0,03	8,68±0,05
CS6	0,19±0,01	7909±167	18±3	48±3	0,23±0,02	2,73±0,02

Continuação da TABELA 4.3

	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zr
CS1	ND	12,9±0,3	2,0±0,3	0,6±0,3	15,5±0,7	6,2±0,8	2,4±0,2	220±30
CS2	ND	5,0±0,1	0,9±0,2	0,4±0,2	9,6±0,5	3,7±0,6	1,5±0,1	187±24
CS3	ND	5,9±0,1	0,9±0,1	0,4±0,2	10,7±0,5	4,0±0,3	1,5±0,1	285±26
CS4	ND	7,1±0,1	1,1±0,1	0,4±0,2	14,4±0,7	5,2±0,4	2,5±0,1	185±16
CS5	0,6±0,5	5,5±0,1	1,2±0,3	0,2±0,2	9,1±0,5	3,4±0,7	1,7±0,1	179±36
CS6	0,6±0,2	2,9±0,1	0,6±0,2	0,3±0,1	3,7±0,2	1,9±0,5	1,0±0,1	125±23

TABELA 4.4: Concentrações e erros associados, em $\mu\text{g g}^{-1}$, determinados por ativação neutrônica para as amostras dos rios do estuário de Santos. ND = não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs
R4	ND	405 $\pm$ 22	115 $\pm$ 3	125 $\pm$ 5	9,9 $\pm$ 0,3	68 $\pm$ 5	8,5 $\pm$ 0,4
R5	3,1 $\pm$ 0,2	296 $\pm$ 19	33,9 $\pm$ 0,7	62 $\pm$ 3	4,3 $\pm$ 0,1	27 $\pm$ 2	2,9 $\pm$ 0,2
R6	ND	252 $\pm$ 17	97 $\pm$ 2	66 $\pm$ 3	6,2 $\pm$ 0,2	36 $\pm$ 3	3,8 $\pm$ 0,2
R7	ND	282 $\pm$ 18	61 $\pm$ 1	53 $\pm$ 2	4,8 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 2	3,0 $\pm$ 0,2
R8	ND	377 $\pm$ 79	110 $\pm$ 7	79 $\pm$ 6	6,5 $\pm$ 0,4	48 $\pm$ 7	3,2 $\pm$ 0,3
R1	7,0 $\pm$ 0,3	331 $\pm$ 15	2,1 $\pm$ 0,1	114 $\pm$ 5	6,6 $\pm$ 0,2	39 $\pm$ 3	3,2 $\pm$ 0,2
R2	8,2 $\pm$ 0,3	342 $\pm$ 16	2,7 $\pm$ 0,1	136 $\pm$ 5	11,9 $\pm$ 0,4	78 $\pm$ 6	2,9 $\pm$ 0,2
R3	10,9 $\pm$ 0,4	488 $\pm$ 25	12,1 $\pm$ 0,3	91 $\pm$ 4	12 $\pm$ 1	32 $\pm$ 3	5,4 $\pm$ 0,3
RC1	19,1 $\pm$ 0,6	737 $\pm$ 27	11,2 $\pm$ 0,2	100 $\pm$ 4	18,5 $\pm$ 0,5	76 $\pm$ 5	8,1 $\pm$ 0,4
RC2	13,4 $\pm$ 0,5	537 $\pm$ 23	6,6 $\pm$ 0,2	111 $\pm$ 4	20,0 $\pm$ 0,6	60 $\pm$ 4	5,2 $\pm$ 0,3
RC3	10,0 $\pm$ 0,6	579 $\pm$ 22	5,6 $\pm$ 0,2	127 $\pm$ 5	16,9 $\pm$ 0,5	68 $\pm$ 5	5,1 $\pm$ 0,2
RC4	12,9 $\pm$ 0,6	611 $\pm$ 27	8,4 $\pm$ 0,3	126 $\pm$ 5	11,2 $\pm$ 0,3	63 $\pm$ 5	5,4 $\pm$ 0,3
RC5	8,6 $\pm$ 0,6	517 $\pm$ 32	0,9 $\pm$ 0,1	117 $\pm$ 5	15,5 $\pm$ 0,4	75 $\pm$ 6	4,1 $\pm$ 0,2
RM0	25,2 $\pm$ 2,6	336 $\pm$ 29	6,4 $\pm$ 0,3	273 $\pm$ 11	11,6 $\pm$ 0,3	49 $\pm$ 4	3,5 $\pm$ 0,2
RM1	9,8 $\pm$ 1,6	467 $\pm$ 38	5,8 $\pm$ 0,6	114 $\pm$ 4	12,4 $\pm$ 0,4	66 $\pm$ 5	7,1 $\pm$ 0,4
RM2	8,5 $\pm$ 1,2	515 $\pm$ 42	4,5 $\pm$ 0,6	129 $\pm$ 5	15,1 $\pm$ 0,4	59 $\pm$ 4	10,2 $\pm$ 0,5
RM3	5,0 $\pm$ 0,4	517 $\pm$ 23	2,5 $\pm$ 0,2	95 $\pm$ 4	8,3 $\pm$ 0,2	51 $\pm$ 4	7,7 $\pm$ 0,4
RM4	4,6 $\pm$ 0,3	494 $\pm$ 31	3,5 $\pm$ 0,2	120 $\pm$ 5	13,3 $\pm$ 0,4	54 $\pm$ 4	8,5 $\pm$ 0,4
RM5	9,2 $\pm$ 0,4	565 $\pm$ 36	5,5 $\pm$ 0,2	105 $\pm$ 4	14,2 $\pm$ 0,4	55 $\pm$ 4	11,0 $\pm$ 0,6
RM6	4,9 $\pm$ 0,3	697 $\pm$ 45	3,7 $\pm$ 0,2	275 $\pm$ 11	9,7 $\pm$ 0,3	52 $\pm$ 4	7,2 $\pm$ 0,4
RM7	5,2 $\pm$ 0,4	647 $\pm$ 43	6,5 $\pm$ 0,2	228 $\pm$ 9	10,4 $\pm$ 0,3	53 $\pm$ 4	9,2 $\pm$ 0,5
RM8	2,5 $\pm$ 0,5	690 $\pm$ 30	1,3 $\pm$ 0,2	154 $\pm$ 6	13,6 $\pm$ 0,4	95 $\pm$ 7	10,5 $\pm$ 0,5
RM9	4,6 $\pm$ 0,5	510 $\pm$ 35	15,2 $\pm$ 0,4	140 $\pm$ 5	11,6 $\pm$ 0,3	50 $\pm$ 4	10,8 $\pm$ 0,5

Continuação da TABELA 4.4

	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu
R4	1,46±0,07	4,32±0,03	3,9±0,1	1,7±0,2	53,0±0,2	0,38±0,01
R5	0,90±0,05	2,03±0,01	11,8±0,3	0,90±0,07	25,9±0,1	0,245±0,005
R6	0,88±0,04	2,62±0,02	3,2±0,1	0,69±0,07	22,0±0,1	0,171±0,005
R7	0,71±0,04	1,97±0,01	6,2±0,2	0,44±0,05	16,1±0,1	0,158±0,004
R8	1,2±0,1	3,06±0,04	3,7±0,2	1,7±0,3	34,4±0,4	0,33±0,04
R1	0,99±0,03	3,12±0,02	9,4±0,3	1,4±0,1	54,1±0,2	0,46±0,01
R2	1,26±0,04	4,21±0,03	9,1±0,2	1,4±0,1	65,2±0,2	0,58±0,01
R3	1,26±0,06	4,36±0,03	12,5±0,3	1,8±0,1	45,8±0,2	0,48±0,01
RC1	1,39±0,07	4,27±0,03	10,3±0,2	2,2±0,1	48,8±0,1	0,78±0,01
RC2	1,41±0,07	4,80±0,03	11,6±0,2	1,9±0,1	50,9±0,1	0,63±0,01
RC3	1,48±0,08	4,66±0,03	17,3±0,4	2,1±0,2	62,3±0,2	1,08±0,02
RC4	1,7±0,1	4,23±0,03	18,0±0,4	1,8±0,2	63,0±0,3	0,83±0,01
RC5	1,45±0,08	4,53±0,03	14,2±0,3	3,2±0,4	56,6±0,2	0,63±0,01
RM0	1,75±0,09	3,84±0,03	32,2±0,6	ND	131,8±0,4	1,24±0,04
RM1	1,31±0,07	4,46±0,03	19,6±0,4	5±2	54,7±0,2	0,56±0,02
RM2	1,42±0,07	4,36±0,03	22,3±0,5	3,5±0,9	59,8±0,2	0,48±0,02
RM3	1,23±0,07	3,38±0,02	9,2±0,2	3,8±0,3	39,5±0,1	0,35±0,01
RM4	1,30±0,07	3,43±0,02	11,6±0,2	3,2±0,2	53,0±0,1	0,37±0,01
RM5	1,46±0,08	4,02±0,02	10,9±0,2	4,1±0,3	45,7±0,2	0,43±0,01
RM6	2,9±0,2	12,9±0,1	8,9±0,2	2,4±0,1	116,8±0,3	0,43±0,01
RM7	2,5±0,1	3,97±0,03	10,7±0,2	2,8±0,1	98,3±0,2	0,42±0,01
RM8	2,1±0,1	4,44±0,03	9,0±0,2	2,9±0,4	68,7±0,2	0,43±0,01
RM9	1,59±0,08	3,85±0,03	9,0±0,2	4,2±0,8	59,7±0,2	0,35±0,01

Continuação da TABELA 4.4

	Se	Sm	Na	Nd	Rb	Sb	Sc
R4	ND	10,8±0,2	12554±121	58±7	108±4	0,40±0,04	12,84±0,07
R5	0,4±0,1	4,3±0,1	4017±38	27±3	54±2	0,24±0,02	5,99±0,03
R6	0,5±0,1	3,4±0,1	11079±102	25±3	55±2	0,22±0,02	7,61±0,04
R7	0,3±0,1	2,5±0,1	6567±61	21±3	51±2	0,24±0,02	5,90±0,03
R8	ND	6,0±0,3	20724±401	36±12	79±8	0,7±0,2	8,5±0,1
R1	0,4±0,3	7,8±0,2	2057±20	60±7	70±3	0,56±0,03	7,57±0,04
R2	0,8±0,6	12,0±0,2	1674±17	73±9	74±3	0,32±0,02	12,5±0,1
R3	ND	8,9±0,2	4330±42	43±7	180±8	0,82±0,04	11,64±0,06
RC1	1,2±0,2	8,4±0,2	3865±37	45±5	131±3	0,84±0,04	16,08±0,08
RC2	0,6±0,2	8,9±0,2	3999±39	ND	117±4	0,88±0,04	13,49±0,07
RC3	0,3±0,1	10,9±0,2	3585±37	52±6	110±3	1,19±0,06	13,69±0,07
RC4	0,8±0,5	11,7±0,2	3895±40	59±9	116±3	1,13±0,08	12,61±0,06
RC5	0,4±0,2	15,2±0,3	3020±35	63±9	95±3	0,51±0,03	14,45±0,07
RM0	ND	23,9±0,5	1712±123	130±15	75±4	0,32±0,04	10,84±0,05
RM1	1,2±0,5	9,7±0,2	3531±102	44±7	167±8	0,30±0,03	12,27±0,06
RM2	0,6±0,3	10,9±0,2	4994±99	46±9	215±10	0,34±0,03	12,07±0,06
RM3	1,4±0,4	7,6±0,2	5471±54	48±6	238±6	0,41±0,04	9,63±0,05
RM4	1,1±0,3	11,8±0,3	5401±51	64±9	206±6	0,25±0,02	9,81±0,05
RM5	1,4±0,3	12,9±0,3	5627±53	57±8	248±7	0,60±0,03	11,92±0,06
RM6	1,3±0,6	17,1±0,3	4430±43	103±12	177±8	0,34±0,03	8,81±0,04
RM7	1,3±0,6	15,1±0,3	5059±49	87±10	208±9	0,35±0,03	10,74±0,06
RM8	0,9±0,6	12,5±0,3	6480±71	78±9	247±6	0,54±0,06	12,27±0,06
RM9	1,5±0,6	10,3±0,2	7312±89	52±6	259±11	0,44±0,03	10,61±0,05

Continuação da TABELA 4.4

	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
R4	1,5±0,2	0,5±0,3	19,0±0,9	13,6±1,1	2,2±0,1	ND	260±26
R5	0,8±0,1	0,4±0,1	10,1±0,5	5,7±0,8	1,8±0,1	ND	297±22
R6	0,7±0,1	0,4±0,1	10,3±0,5	4,6±0,6	1,2±0,1	ND	154±15
R7	0,6±0,1	0,28±0,08	8,4±0,4	3,3±0,5	1,0±0,1	ND	197±16
R8	1,1±0,4	ND	11±1	3,7±1,1	1,6±0,3	ND	161±50
R1	0,9±0,2	0,9±0,3	19±1	2,7±0,2	2,7±0,1	ND	289±19
R2	1,0±0,2	0,8±0,3	24±1	4,3±0,3	3,6±0,2	ND	307±21
R3	1,1±0,2	0,5±0,2	14,6±0,7	3,4±0,3	3,0±0,1	ND	385±36
RC1	1,4±0,1	0,5±0,2	16,3±0,7	4,4±0,3	3,4±0,2	258±5	297±15
RC2	1,1±0,2	0,3±0,1	17,4±0,8	3,5±0,2	3,4±0,2	ND	374±28
RC3	1,2±0,1	1,2±0,5	19,6±0,9	4,3±0,3	4,3±0,2	256±5	424±19
RC4	1,5±0,2	1,4±0,4	24±1	6,0±0,6	5,0±0,2	143±3	562±53
RC5	1,3±0,1	0,9±0,3	19,0±0,9	4,3±0,3	3,7±0,2	196±5	392±25
RM0	1,4±0,2	0,018±0,004	48±2	9,5±0,9	7,5±0,4	107±3	738±77
RM1	1,5±0,2	0,005±0,002	20±1	4,3±0,4	3,4±0,2	150±4	409±46
RM2	1,5±0,2	0,006±0,002	24±1	5,5±0,5	2,9±0,2	152±4	451±49
RM3	1,5±0,2	0,63±0,21	23±1	4,5±0,5	2,3±0,1	103±2	286±23
RM4	1,6±0,1	0,78±0,23	25±1	5,1±0,4	2,2±0,1	121±3	385±23
RM5	1,8±0,2	0,73±0,23	24±1	6,0±0,4	2,8±0,1	162±4	306±23
RM6	1,8±0,2	0,97±0,32	22±1	5,5±0,5	2,7±0,1	124±3	380±31
RM7	1,9±0,2	1,01±0,33	23±1	6,0±0,5	2,7±0,1	140±3	369±31
RM8	1,7±0,2	0,86±0,29	23±1	7,5±0,8	2,7±0,1	178±4	291±23
RM9	1,8±0,2	0,93±0,30	23±1	7,8±0,6	2,2±0,1	128±3	307±28

As concentrações médias obtidas para os elementos analisados são mostradas nas FIGURAS 4.1a e 4.1b e pode-se observar que obedecem a seguinte ordem: R > CS > B > SV. Este padrão de distribuição está em concordância com aqueles observados em literatura. Uma vez que a solubilidade dos metais no ambiente aquático é dependente das condições de pH e Eh (Forstner & Wittmann, 1981), verifica-se que as concentrações destes elementos nas regiões estudadas diminuem, no sedimento, com o aumento da salinidade, ou seja, à medida que as condições se alteram de água doce para o ambiente marinho. Nas condições físico-químicas dos ambientes estuarinos a incorporação de substâncias dissolvidas aos sedimentos é favorecida enquanto que no ambiente marinho, além das condições

acima citadas, deve-se considerar ainda o efeito de diluição por carbonatos (Balkıs & Çağatay, 2001).

As amostras provenientes do canal de São Vicente além de apresentarem as menores concentrações também possuem as menores variações, exceto para o Ba, cuja concentração diminui significativamente em direção à Baía de Santos. Entre as amostras do canal de Santos, os elementos Fe, Cs, Co, Cr, Sc, La, Ce, Sm, Th, U apresentam as maiores concentrações nos pontos CS1 e CS4 (Tab. 4.3) onde se localizam respectivamente o canal da Cosipa e o Porto de Santos. Exceto pelo ponto CS4, Th e U apresentam tendência de diminuição de concentração em direção à Baía de Santos, ou seja, diminuem do ponto CS1 para o ponto CS6.

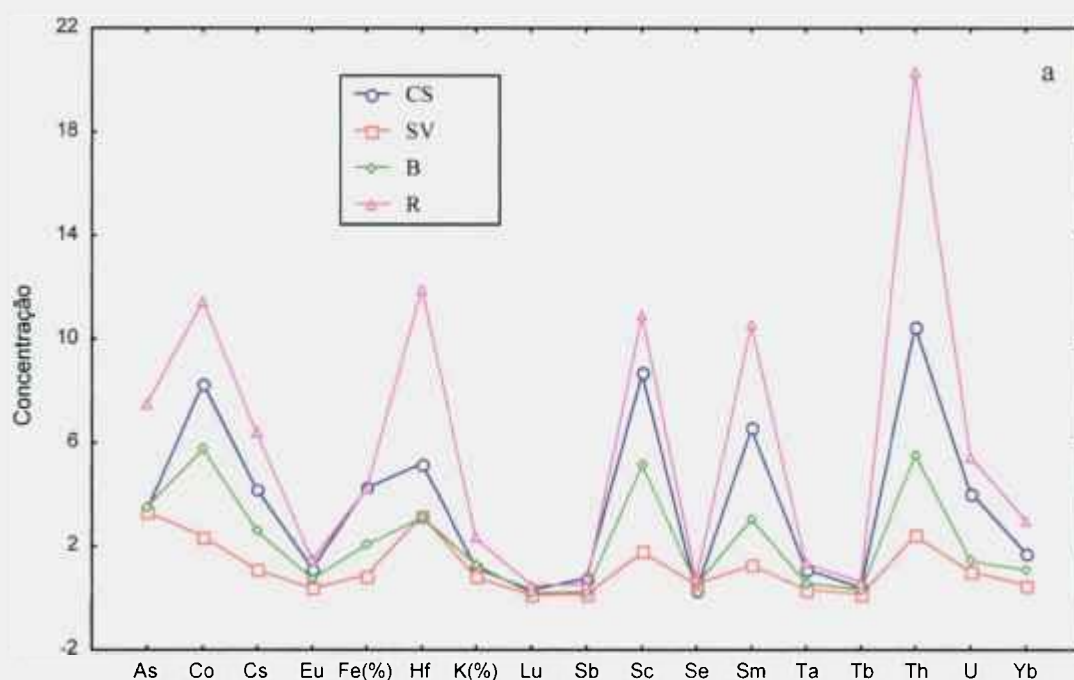


FIGURA 4.1a: Concentrações médias obtidas para os elementos analisados por ativação neutrônica para as amostras do estuário de Santos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto Fe e K, em %. (R) amostras de rios, (B) Baía de Santos, (CS) canal de Santos e (SV) canal de São Vicente.

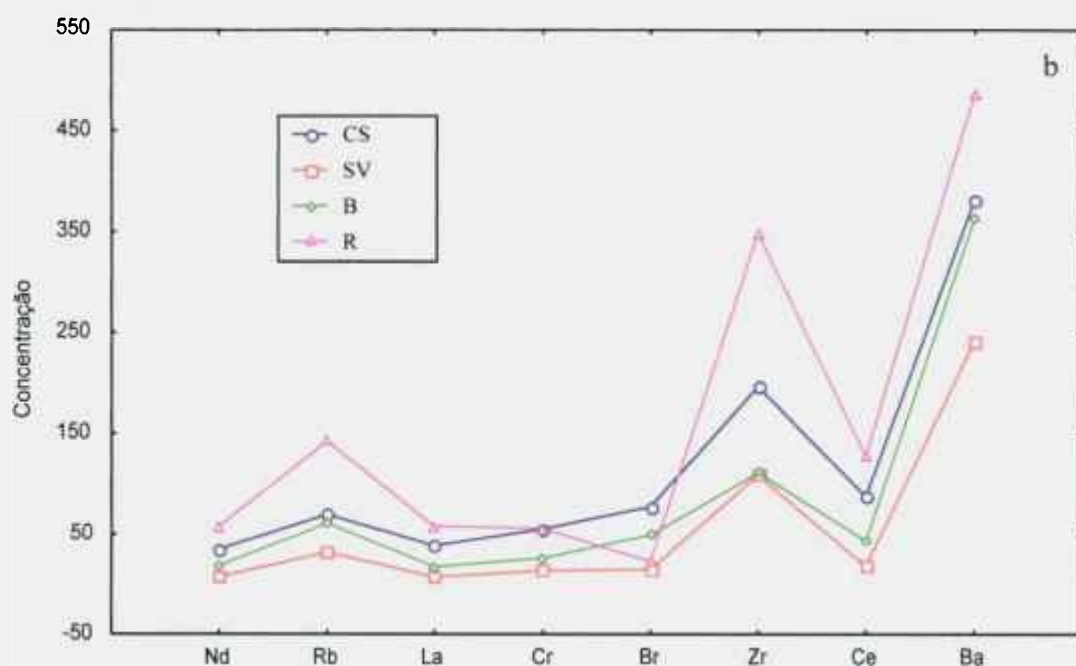


FIGURA 4.1b: Concentrações médias obtidas para os elementos analisados por ativação neutrônica para as amostras do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos, em $\mu\text{g g}^{-1}$. (R) amostras de rios, (B) Baía de Santos, (CS) canal de Santos e (SV) canal de São Vicente.

Entre as amostras da Baía de Santos as maiores concentrações aparecem nos pontos B3, B4 e B9, para os elementos Co, Cs, Sc, Fe, Sm e Th. Como pode ser observado na TABELA 4.1, o ponto B3 apresenta ainda concentrações relativamente mais elevadas para Ba, Hf e Zr. As concentrações obtidas para as amostras do rio Mogi são, em geral, maiores, para os elementos analisados, que os demais pontos. Comparando-se com as demais amostras de rios, os elementos Hf e Sc são mais elevados nas amostras do rio Cubatão. De maneira geral, os pontos de amostragem de maior concentração são: R4, RM0 e RM6 (Tab 4.4).

O testemunho coletado no ponto RM6 foi analisado por ativação neutrônica, para os mesmos elementos que as amostras de superfície e os resultados são apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5: Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, em função da profundidade (p em cm), determinadas por ativação neutrônica para o testemunho coletado no ponto RM6. ND = não determinado.

P	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs
1-2	4±2	1048±139	20±2	341±20	13,7±0,6	73±8	8,5±0,7
4-6	ND	1485±190	34±3	736±43	9,9±0,4	66±7	7,1±0,6
6-8	9±3	1637±210	44±3	932±55	9,3±0,4	73±8	8,9±0,7
8-10	ND	1116±147	ND	420±25	10,1±0,4	54±6	7,9±0,6
10-12	ND	472±67	3,4±0,6	208±12	9,0±0,4	45±5	7,9±0,8
12-14	5±1	639±56	5±1	213±12	9,8±0,4	50±5	7,3±0,5
14-16	6±2	651±88	4,7±0,8	306±18	8,6±0,4	51±6	7,3±0,7
16-18	3,5±0,7	840±115	10,5±0,9	414±25	8,2±0,4	55±6	7,4±0,7
18-20	8±2	1153±99	ND	772±44	8,6±0,4	58±6	6,3±0,5
20-22	ND	1387±178	21±2	816±49	10,3±0,5	76±8	7,1±0,7
22-24	8±2	843±115	13±1	439±26	10,6±0,5	66±7	7,6±0,7
24-26	1,3±0,5	689±62	7±1	279±16	15,3±0,6	68±7	7,2±0,5
26-28	4,2±0,7	186±20	2,2±0,3	56±3	4,5±0,2	26±3	2,9±0,2
28-30	8±1	374±63	ND	82±5	8,3±0,4	47±5	6,2±0,6
30-32	3,3±0,7	368±35	2,3±0,4	90±5	7,9±0,3	42±4	6,0±0,4
32-34	3,6±0,9	440±42	3,4±0,4	88±5	9,2±0,4	48±5	8,6±0,6

Continuação da TABELA 4.5

P	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu
1-2	4,6±0,3	4,52±0,05	7,8±0,3	ND	165±1	0,63±0,04
4-6	9,3±0,7	3,99±0,04	7,9±0,3	ND	357±3	0,47±0,03
6-8	11,7±0,9	4,30±0,04	8,0±0,3	ND	454±3	0,53±0,04
8-10	5,2±0,4	3,63±0,04	10,5±0,4	ND	201±1	0,39±0,03
10-12	2,5±0,2	3,26±0,04	14,1±0,5	1,9±0,7	102,8±0,7	0,43±0,05
12-14	2,6±0,2	3,71±0,04	13,6±0,5	3±1	106,4±0,6	0,46±0,02
14-16	3,8±0,3	3,70±0,04	11,9±0,5	3,0±0,9	153±1	0,67±0,07
16-18	4,9±0,4	3,70±0,04	15,0±0,6	2,9±0,9	201±1	0,56±0,06
18-20	9,9±0,7	3,87±0,04	10,6±0,4	5±2	375±2	0,53±0,02
20-22	11,5±0,9	4,84±0,05	6,7±0,4	3±1	374±4	0,68±0,07
22-24	6,1±0,5	4,56±0,05	11,0±0,4	ND	206±1	0,54±0,06
24-26	2,0±0,2	3,58±0,03	13,8±0,5	2,5±0,9	142,3±0,8	0,72±0,02
26-28	0,59±0,04	1,56±0,02	16,2±0,7	2,4±0,7	47,1±0,3	0,33±0,01
28-30	1,0±0,1	3,50±0,04	16,9±0,6	2,7±0,7	35,6±0,3	0,40±0,05
30-32	0,9±0,1	3,22±0,03	6,9±0,3	3,0±0,9	41,6±0,3	0,44±0,02
32-34	1,1±0,1	3,62±0,03	13,9±0,6	3±1	39,2±0,2	0,43±0,02

Continuação da TABELA 4.5

P	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se
1-2	3630±291	275±62	178±13	0,5±0,1	12,44±0,09	0,3±0,2
4-6	4570±456	500±108	163±12	0,5±0,2	11,99±0,09	0,6±0,3
6-8	3709±423	667±145	163±12	0,8±0,1	13,5±0,1	0,7±0,4
8-10	6237±472	345±77	180±13	0,42±0,10	10,95±0,08	0,4±0,2
10-12	4199±90	115±29	162±16	0,32±0,07	9,61±0,08	1,3±0,9
12-14	3723±81	160±42	167±12	0,33±0,06	10,84±0,08	1,3±0,7
14-16	3319±81	176±43	155±14	0,45±0,08	11,05±0,09	ND
16-18	3251±99	260±59	161±15	0,40±0,08	10,64±0,09	1,2±0,8
18-20	3427±98	567±143	136±10	0,43±0,08	11,24±0,08	0,5±0,3
20-22	2936±102	466±106	148±14	0,97±0,15	14,3±0,1	ND
22-24	3454±103	301±68	178±16	0,58±0,09	12,6±0,1	1,3±0,8
24-26	3631±75	217±54	161±11	0,55±0,07	11,78±0,08	1,4±0,8
26-28	2857±56	64±19	74±5	0,23±0,04	4,84±0,04	ND
28-30	3129±74	43±12	179±17	0,27±0,06	10,12±0,08	ND
30-32	3020±60	51±15	159±11	0,21±0,04	9,14±0,07	0,6±0,3
32-34	2940±60	49±14	210±15	0,28±0,05	10,16±0,07	1,0±0,6

Continuação da TABELA 4.5

P	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
1-2	24,3±0,7	3±1	1,1±0,5	24±2	7,2±1,3	3,6±0,3	171±7	400±70
4-6	45±1	5±2	1,9±0,8	30±2	6,4±1,2	3,5±0,3	257±8	688±119
6-8	56±2	6±2	3±1	32±2	5,7±1,3	4,0±0,4	188±8	787±140
8-10	26,4±0,8	3±1	1,1±0,5	21±1	5,4±1,1	2,8±0,3	195±8	443±80
10-12	14,4±0,4	1,9±0,6	0,7±0,4	21±1	4,1±0,8	2,4±0,3	134±6	434±109
12-14	15,2±0,4	2,5±0,9	1,3±0,8	19±1	6±1	2,9±0,2	ND	540±106
14-16	20,5±0,6	2,2±0,6	0,5±0,4	23±2	4,4±0,9	3,5±0,4	127±4	454±101
16-18	25,9±0,7	2,5±0,7	1,1±0,5	26±2	4,9±1,1	3,6±0,4	119±6	523±118
18-20	47±1	4±2	4±2	30±2	6,0±1,0	3,9±0,3	120±6	819±131
20-22	50±1	4±1	2,0±0,9	36±2	7,1±1,4	5,4±0,5	19±1	689±148
22-24	29,6±0,8	2,6±0,8	1,4±0,6	25±2	6,1±1,1	3,5±0,4	262±11	483±103
24-26	21,4±0,6	3±1	2±1	23±2	5±1	4,4±0,3	162±7	578±113
26-28	8,9±0,3	0,9±0,3	1,3±0,8	10,1±0,7	4,5±0,9	1,9±0,1	171±6	405±83
28-30	6,7±0,2	1,7±0,5	0,5±0,3	16±1	4,1±0,8	1,9±0,2	48±2	301±78
30-32	8,0±0,2	1,7±0,6	1,3±0,7	17±1	5±1	2,7±0,2	90±5	512±106
32-34	7,4±0,2	2,1±0,7	1,1±0,7	17±1	4,3±0,9	2,5±0,2	89±3	448±94

Os resultados obtidos em função da profundidade mostram que a maioria dos elementos atinge um patamar de concentração em torno de 26 a 28cm (Tab. 4.5). Os valores abaixo desta profundidade permanecem praticamente constantes, indicando que são valores naturais para a região e serão, posteriormente, utilizados como normalizadores.

A TABELA 4.6 mostra os valores obtidos para as concentrações dos elementos analisados na fração do sedimento inferior a 200 mesh para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. Os resultados correspondem ao valor corrigido para a porcentagem de fração de finos presente no sedimento.

TABELA 4.6: Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, na fração inferior a 200 mesh, determinadas por ativação neutrônica para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. ND = Não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr
RC1FF	13,7±0,6	309±25	7,2±0,2	85±10	12,1±0,9	44±10
RC2FF	8,6±0,4	204±16	4,1±0,1	70±8	8,8±0,6	30±6
RC3FF	8,9±0,5	222±18	2,8±0,1	113±13	8,1±0,6	33±7
RC4FF	2,0±0,1	77±6	1,46±0,05	51±6	2,2±0,2	11±2
RC5FF	2,2±0,2	94±8	0,93±0,07	52±6	4,3±0,3	21±4
RM0FF	2,5±0,1	25±1	0,39±0,01	20±1	2,6±0,1	4,4±0,4
RM1FF	1,8±0,1	157±7	0,66±0,03	32±2	4,1±0,2	21±2
RM2FF	2,2±0,1	177±8	0,95±0,04	45±3	4,8±0,2	20±2
RM4FF	3,6±0,6	284±16	4±2	82±3	11,6±0,3	40±3
RM5FF	6±1	346±19	7±2	77±3	10,2±0,3	39±3
RM6FF	2,0±0,9	386±20	0,8±0,2	137±5	6,3±0,2	32±2
RM7FF	3,1±0,4	542±27	7,1±0,3	163±6	9,7±0,3	34±2
RM8FF	1,0±0,2	378±19	5,0±0,3	100±4	9,5±0,3	56±4
RM9FF	4,5±0,4	399±21	10,3±0,3	120±5	9,9±0,3	44±3

Continuação da TABELA 4.6.

	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La
RC1FF	6,6±0,9	1,0±0,1	2,96±0,02	9,3±0,5	1,7±0,2	39,8±0,2
RC2FF	3,5±0,5	0,7±0,1	2,59±0,01	8,4±0,5	1,4±0,2	32,8±0,1
RC3FF	3,5±0,5	0,9±0,1	2,53±0,01	15,8±0,9	2,0±0,4	53,0±0,2
RC4FF	1,1±0,1	0,32±0,05	0,709±0,004	6,9±0,4	0,3±0,1	23,6±0,1
RC5FF	1,2±0,2	0,44±0,06	1,24±0,01	6,0±0,3	0,7±0,2	22,8±0,1
RM0FF	0,42±0,03	0,21±0,01	0,339±0,003	2,3±0,1	0,18±0,02	10,57±0,03
RM1FF	2,2±0,1	0,33±0,02	1,13±0,01	4,5±0,1	0,67±0,03	13,20±0,04
RM2FF	3,8±0,2	0,46±0,03	1,29±0,01	5,8±0,2	1,1±0,1	19,7±0,1
RM4FF	4,5±0,2	0,84±0,04	2,59±0,02	11,9±0,3	1,4±0,8	34,8±0,2
RM5FF	7,2±0,3	0,80±0,04	2,89±0,02	8,2±0,2	4±2	35,0±0,2
RM6FF	4,3±0,2	1,67±0,08	2,20±0,02	8,2±0,2	1,2±0,9	61,3±0,3
RM7FF	7,2±0,3	2,7±0,1	3,18±0,02	10,4±0,2	2,2±0,4	87,3±0,3
RM8FF	6,8±0,3	1,31±0,07	2,83±0,02	5,3±0,1	1,6±0,3	47,8±0,2
RM9FF	8,9±0,4	1,35±0,07	3,12±0,02	7,9±0,2	2,9±0,3	53,0±1,6

Continuação da TABELA 4.6

	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc
RC1FF	0,37±0,01	2601±42	35±6	103±10	0,84±0,06	11,1±0,1
RC2FF	0,28±0,01	1790±28	30±5	59±6	0,74±0,05	7,2±0,1
RC3FF	0,43±0,01	1717±35	71±12	59±6	0,89±0,06	7,8±0,1
RC4FF	0,163±0,004	806±15	19±5	21±2	0,19±0,01	2,38±0,03
RC5FF	0,22±0,01	798±16	24±4	29±3	0,22±0,02	4,31±0,06
RM0FF	0,043±0,001	159±3	13±3	6,3±0,3	0,07±0,01	1,10±0,01
RM1FF	0,130±0,002	813±11	17±4	51±3	0,43±0,03	3,60±0,02
RM2FF	0,191±0,003	1885±26	29±7	80±4	0,23±0,02	0,396±0,003
RM4FF	0,30±0,01	2092±62	64±12	97±4	ND	7,12±0,03
RM5FF	0,26±0,01	4045±125	51±10	155±6	ND	8,31±0,04
RM6FF	0,31±0,01	2316±100	128±16	93±3	3±1	5,98±0,03
RM7FF	0,55±0,01	3348±44	110±14	137±5	0,32±0,03	8,64±0,04
RM8FF	0,24±0,01	3571±41	54±7	146±6	0,17±0,02	7,77±0,04
RM9FF	0,31±0,01	5364±57	66±8	186±7	0,33±0,03	8,80±0,04

Continuação da TABELA 4.6

	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U
RC1FF	ND	6,7±0,2	1,2±0,2	0,7±0,3	14±2	4,1±0,4
RC2FF	ND	5,3±0,2	0,8±0,2	0,4±0,2	11±1	2,4±0,2
RC3FF	ND	9,3±0,3	0,8±0,2	0,8±0,3	19±3	4,0±0,4
RC4FF	ND	4,1±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	10±1	2,0±0,2
RC5FF	ND	4,1±0,1	0,3±0,1	0,4±0,2	8±1	1,9±0,2
RM0FF	ND	1,9±0,1	0,1±0,0	0,3±0,1	2,8±0,2	0,8±0,1
RM1FF	0,16±0,03	2,4±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	5,7±0,4	1,3±0,1
RM2FF	0,23±0,05	3,8±0,1	0,6±0,1	0,5±0,2	9,1±0,6	2,1±0,2
RM4FF	0,8±0,4	6,4±0,2	0,8±0,1	ND	14,6±0,7	3,0±0,3
RM5FF	0,8±0,3	7,3±0,2	1,0±0,1	ND	16,3±0,7	4,1±0,5
RM6FF	0,6±0,3	9,7±0,3	0,9±0,1	ND	13,6±0,6	3,2±0,4
RM7FF	0,9±0,2	13,7±0,3	1,6±0,2	1,3±0,4	15,5±0,7	4,3±0,6
RM8FF	0,8±0,2	7,1±0,1	1,1±0,2	0,7±0,2	13,1±0,6	4,0±0,5
RM9FF	1,0±0,3	9,4±0,2	1,6±0,2	0,8±0,3	19,0±0,9	5,6±0,7

Continuação da TABELA 4.6

	Yb	Zn	Zr
RC1FF	2,8±0,4	125±8	249±35
RC2FF	2,0±0,2	84±6	241±30
RC3FF	3,7±0,4	80±5	392±47
RC4FF	1,3±0,2	23±2	173±20
RC5FF	1,7±0,2	42±3	179±22
RM0FF	0,56±0,04	11,5±0,4	71±5
RM1FF	0,72±0,05	43±1	122±10
RM2FF	1,2±0,1	46±2	162±12
RM4FF	1,8±0,1	ND	316±29
RM5FF	1,7±0,1	89±2	217±19
RM6FF	1,9±0,1	107±3	255±20
RM7FF	3,3±0,2	97±2	339±23
RM8FF	1,5±0,1	141±3	165±12
RM9FF	1,9±0,1	120±3	228±16

Na TABELA 4.7 são mostrados os valores obtidos para o resíduo da lixiviação feita com ácido acético 0,43M nas amostras dos rios Cubatão e Mogi. A diferença entre os valores totais (TABELA 4.4) e os valores obtidos no resíduo correspondem às quantidades disponíveis, dos elementos, para trocas químicas no ambiente.

TABELA 4.7: Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, no resíduo obtido pela lixiviação com ácido acético 0,43M, determinadas por ativação neutrônica para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. ND = Não determinado.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr
CS1	15,0±0,5	372±29	42,1±0,3	167±13	10,2±0,4	100±11
RC1	14,0±0,8	547±45	6,9±0,2	80±6	11,1±0,5	76±8
RC2	11,0±0,5	562±43	4,2±0,1	93±7	13,2±0,6	62±7
RC3	10,9±0,5	437±37	3,0±0,1	98±8	11,2±0,5	65±7
RC4	9,7±0,5	531±43	5,1±0,1	140±11	10,6±0,5	70±8
RC5	ND	401±30	53±9	142±11	9,1±0,4	79±9
RM0	15,0±0,8	396±34	2,6±0,2	209±16	13,8±0,6	57±6
RM1	2,9±0,2	650±49	0,8±0,1	73±6	8,1±0,3	49±5
RM2	2,5±0,2	450±35	1,3±0,1	111±9	10,7±0,5	54±6
RM3	4,3±0,3	549±41	1,1±0,1	68±5	8,0±0,3	45±5
RM4	3,2±0,2	432±34	1,4±0,2	90±7	10,2±0,4	54±6
RM5	7,0±0,3	473±34	3,7±0,2	87±7	10,3±0,5	52±6
RM6	3,9±0,3	579±44	3,0±0,2	230±18	8,7±0,4	51±6
RM7	4,7±0,3	573±40	3,0±0,2	188±14	9,8±0,4	56±6
RM8	2,0±0,3	554±40	3,6±0,2	137±11	12,9±0,6	94±10

Continuação da TABELA 4.7

	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La
CS1	5,2±0,4	2,6±0,2	15,0±0,5	4,2±0,2	ND	76±2
RC1	9,0±0,8	1,3±0,1	4,1±0,1	7,6±0,4	3,5±0,8	40±1
RC2	6,0±0,5	1,4±0,1	4,5±0,1	5,5±0,4	1,6±0,2	29±1
RC3	5,7±0,5	1,3±0,1	4,3±0,1	11,1±0,6	3,1±0,4	52±2
RC4	6,5±0,5	1,4±0,1	3,9±0,1	7,4±0,5	3,0±0,4	77±3
RC5	5,6±0,4	2,4±0,2	8,5±0,3	4,8±0,3	ND	69±3
RM0	5,3±0,5	2,2±0,2	3,9±0,1	21,9±1,3	ND	109±4
RM1	7,8±0,6	1,0±0,1	3,0±0,1	7,9±0,4	1,7±0,1	28±1
RM2	9,7±0,8	1,1±0,1	3,4±0,1	13,5±0,8	1,0±0,1	43±1
RM3	7,8±0,6	1,01±0,07	2,85±0,09	7,5±0,4	3,7±0,3	36±1
RM4	9,1±0,7	1,3±0,1	3,1±0,1	9,1±0,5	2,7±0,3	45±2
RM5	9,9±0,8	0,8±0,1	3,6±0,1	9,2±0,5	3,6±0,2	42±1
RM6	7,7±0,6	3,1±0,2	3,0±0,1	9,8±0,6	2,5±0,2	111±4
RM7	8,8±0,7	2,6±0,2	3,3±0,1	8,6±0,5	3,6±0,3	93±3
RM8	11,0±0,9	2,0±0,2	4,0±0,1	7,1±0,4	3,9±0,3	71±2

Continuação da TABELA 4.7

	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se
CS1	0,33±0,02	3077±40	69±5	69±4	2,2±0,1	9,8±0,3	ND
RC1	0,49±0,04	2467±54	41±5	140±8	0,95±0,08	15,8±0,5	ND
RC2	0,39±0,02	3494±54	41±5	122±7	1,04±0,09	13,5±0,4	0,3±0,1
RC3	0,56±0,04	2824±47	59±6	119±7	1,23±0,10	13,0±0,4	ND
RC4	0,67±0,05	3282±54	64±7	115±6	0,65±0,06	12,5±0,4	ND
RC5	0,33±0,02	ND	63±6	90±5	1,6±0,2	11,3±0,3	ND
RM0	1,06±0,07	1455±47	96±10	89±5	0,46±0,05	12,1±0,4	ND
RM1	0,22±0,01	2705±41	34±4	232±13	0,37±0,03	9,1±0,3	0,4±0,1
RM2	0,46±0,03	1970±30	62±10	204±11	0,38±0,04	10,5±0,3	0,3±0,1
RM3	0,17±0,01	5218±78	35±4	208±11	0,43±0,04	8,9±0,3	0,4±0,1
RM4	0,31±0,02	4975±76	45±5	196±11	0,34±0,03	9,4±0,3	0,3±0,1
RM5	0,32±0,02	4493±64	33±4	224±12	0,73±0,07	11,2±0,3	ND
RM6	0,32±0,02	4064±62	108±12	151±8	0,35±0,04	9,3±0,3	0,5±0,1
RM7	0,31±0,02	4863±70	72±8	191±10	0,50±0,05	10,1±0,3	ND
RM8	0,36±0,02	5319±76	55±6	235±13	0,43±0,05	11,7±0,4	ND

Continuação da TABELA 4.7

	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
CS1	11,8±0,4	2,2±0,4	0,5±0,2	16±1	8,3±0,6	2,5±0,2	198±15	215±24
RC1	6,6±0,3	1,5±0,3	0,8±0,3	15±1	3,8±0,4	2,7±0,2	111±5	147±37
RC2	7,2±0,4	1,1±0,2	2,4±0,9	16±1	4,2±0,5	3,0±0,2	118±5	227±27
RC3	8,2±0,4	1,2±0,2	1,1±0,4	17±1	3,9±0,4	3,0±0,2	102±5	335±72
RC4	12,2±0,6	1,3±0,3	1,4±0,5	26±2	5,2±0,5	3,3±0,3	98±5	249±55
RC5	10,7±0,5	0,9±0,2	0,8±0,3	14±1	7±1	2,4±0,2	163±7	188±21
RM0	18,5±0,9	1,4±0,3	2,1±0,8	36±3	7,1±0,7	6,5±0,5	78±4	437±90
RM1	5,1±0,3	1,1±0,2	0,6±0,2	19±1	2,9±0,3	2,1±0,2	75±3	189±21
RM2	7,9±0,4	1,5±0,3	1,2±0,4	24±2	4,6±0,5	3,4±0,3	99±4	304±31
RM3	6,3±0,3	1,1±0,2	0,6±0,2	17±1	3,4±0,4	2,0±0,2	74±3	183±20
RM4	7,8±0,4	1,2±0,2	0,9±0,3	20±2	4,9±0,5	2,0±0,2	84±3	216±24
RM5	7,6±0,4	1,8±0,4	0,6±0,2	22±2	4,3±0,4	2,3±0,2	104±5	200±21
RM6	15,8±0,8	1,7±0,3	1,4±0,5	21±2	5,0±0,6	2,5±0,2	94±4	293±31
RM7	13,3±0,7	1,8±0,3	1,0±0,4	22±2	4,9±0,5	2,5±0,2	136±6	287±27
RM8	11,1±0,6	1,8±0,4	0,8±0,3	21±2	6,2±0,7	2,5±0,2	106±5	227±23

4.2 Espectrometria Gama

As concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K nas amostras da Baía de Santos, canal de Santos, canal de São Vicente e rios do estuário são apresentados na TABELA 4.8 e a TABELA 4.9 apresenta os valores obtidos para o testemunho coletado no ponto RM6. As atividades são dadas em Bq kg^{-1} . Também são apresentadas nestas tabelas as concentrações de atividade do urânio e tório, que foram obtidas multiplicando-se suas concentrações, obtidas por ativação neutrônica, por suas respectivas atividades específicas.

TABELA 4.8: Concentração de atividade em Bq kg^{-1} nas amostras do canal de Santos, canal de São Vicente, Baía de Santos e rios do estuário. ND = não determinado.

	U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra	^{40}K
B1	59±9	13±3	37±7	25±1	15±3	341±29
B2	21±2	6±2	<13	9,9±0,5	8±3	186±20
B3	37±5	ND	ND	36±2	ND	ND
B4	43±10	ND	ND	29±1	ND	ND
B5	14±3	ND	ND	14,6±0,6	ND	ND
B6	19,7±3,5	ND	ND	15,8±0,7	ND	ND
B7	26±8	ND	ND	11,0±0,4	ND	ND
B8	31±8	13±5	73±8	21,2±0,8	23±6	377±40
B9	74±18	ND	ND	41±2	ND	ND

Continuação da TABELA 4.8

	U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th	^{40}K
CS1	159±21	32±2	538±96	63±3	58±4	48±5	ND
CS2	94±14	ND	ND	39±2	ND	ND	ND
CS3	103±9	20±4	47±9	44±2	20±4	ND	418±34
CS4	133±10	22±1	62±23	59±3	40±2	31±2	ND
CS5	87±18	ND	ND	37±2	ND	ND	ND
CS6	48±13	20±2	26±12	15,1±0,8	26±2	12±1	ND

Continuação da TABELA 4.8

	U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K
SV1	16±2	ND	ND	11,5±0,5	ND	ND
SV2	46±5	ND	ND	10,9±0,5	ND	ND
SV3	26±13	8±2	27±4	10,2±0,4	10±3	189±21
SV4	16±2	ND	ND	6,6±0,3	ND	ND

Continuação da TABELA 4.8

	U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	⁴⁰ K
R4	348±27	31±5	114±21	77±4	36±5	ND	486±39
R5	145±20	20±4	47±10	41±2	24±4	ND	428±31
R6	116±16	15±3	95±18	42±2	20±3	ND	370±30
R7	84±13	15±3	69±14	34±2	16±4	ND	315±31
R8	95±27	19±4	60±11	44±4	25±5	ND	430±38
R1	69±6	44±5	49±9	79±4	77±6	ND	379±30
R2	109±8	43±5	44±9	96±5	73±6	ND	392±32
R3	86±7	40±5	41±8	60±3	59±6	ND	546±39
RC1	113±7	42±2	56±9	66±3	64±4	63±6	ND
RC2	89±6	39±2	68±9	71±3	59±3	72±6	ND
RC3	109±7	42±2	72±10	80±4	68±27	80±7	ND
RC4	154±16	46±2	40±8	98±5	74±4	93±8	ND
RC5	108±8	37±14	62±9	77±4	65±4	76±7	ND
RM0	243±22	43±2	ND	198±9	86±5	87±8	ND
RM1	109±11	43±2	55±9	82±4	86±5	87±8	ND
RM2	141±13	60±3	68±10	96±5	82±5	110±11	ND
RM3	115±13	31±2	49±8	92±4	65±4	74±7	ND
RM4	131±9	39±2	52±8	100±5	71±4	83±7	ND
RM5	153±11	43±2	68±9	99±5	75±4	78±7	ND
RM6	140±12	41±2	74±10	89±4	66±4	83±7	ND
RM7	152±13	41±3	65±13	93±4	70±6	88±11	ND
RM8	190±20	47±2	57±9	95±4	65±4	81±7	ND
RM9	199±17	44±2	48±8	95±4	73±4	84±8	ND

A FIGURA 4.2 mostra a distribuição média das concentrações de atividade nos compartimentos considerados neste estudo. Pode-se observar que, da mesma

forma que os elementos estáveis, os valores seguem a seguinte ordem $R > CS > B > SV$. Considerando todos os pontos amostrados, a concentração de atividade de U variou de 14 ± 3 a $348 \pm 27 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos B4 e R4, respectivamente); a concentração de atividade de ^{226}Ra variou de 6 ± 2 a $60 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos B2 e RM2, respectivamente); o ^{210}Pb variou de < 13 a $538 \pm 96 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos B2 e CS1, respectivamente); A atividade do Th variou de $6,6 \pm 0,3$ a $198 \pm 9 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos SV3 e RM0, respectivamente), para o ^{228}Ra a variação foi de 8 ± 3 a $86 \pm 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos B2 e RM0, respectivamente), para o ^{228}Th as concentrações de atividade variaram de 12 ± 1 a $110 \pm 11 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos CS6 e RM2, respectivamente) e as concentrações de ^{40}K variaram de 186 ± 20 a $546 \pm 39 \text{ Bq kg}^{-1}$ (pontos B2 e R3, respectivamente).

TABELA 4.9: Concentração de atividade em Bq kg^{-1} nas amostras do testemunho coletado no ponto RM6. ND = não determinado.

cm	U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th
1-2	183 ± 34	64 ± 5	104	97 ± 7	103 ± 8	119 ± 15
2-4	119 ± 7	63 ± 5	152	92 ± 1	96 ± 8	137 ± 17
4-6	164 ± 31	81 ± 6	145	121 ± 8	116 ± 8	142 ± 18
6-8	145 ± 33	68 ± 5	108	131 ± 9	103 ± 8	131 ± 16
8-10	136 ± 27	54 ± 4	90	84 ± 6	83 ± 7	106 ± 13
10-12	104 ± 20	53 ± 4	64	86 ± 6	79 ± 6	100 ± 13
12-14	142 ± 31	42 ± 3	59	78 ± 5	68 ± 6	81 ± 10
14-16	112 ± 23	42 ± 3	72	93 ± 6	68 ± 6	84 ± 11
16-18	125 ± 27	70 ± 5	133	106 ± 7	112 ± 9	134 ± 17
18-20	153 ± 26	63 ± 4	79	122 ± 8	96 ± 8	127 ± 16
20-22	182 ± 35	90 ± 6	162	146 ± 10	125 ± 10	174 ± 22
22-24	155 ± 29	48 ± 3	75	102 ± 7	78 ± 6	97 ± 12
24-26	136 ± 26	52 ± 4	83	94 ± 6	82 ± 7	114 ± 14
26-28	114 ± 24	45 ± 3	50	41 ± 3	69 ± 6	92 ± 12
28-30	106 ± 21	42 ± 3	68	64 ± 4	72 ± 6	93 ± 12
30-32	119 ± 24	47 ± 8	62	68 ± 5	78 ± 6	89 ± 11
32-34	108 ± 23	47 ± 3	47	69 ± 5	65 ± 5	80 ± 10

4.3 Espectrometria Alfa

O rendimento químico, obtido no processamento do material de referência S7 variou de 74 a 99% para o ^{238}U e de 30 a 64% para o ^{232}Th .

Foram feitas medidas, para determinação da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ nas amostras dos rios Cubatão e Mogi. Os resultados são mostrados na TABELA 4.10.

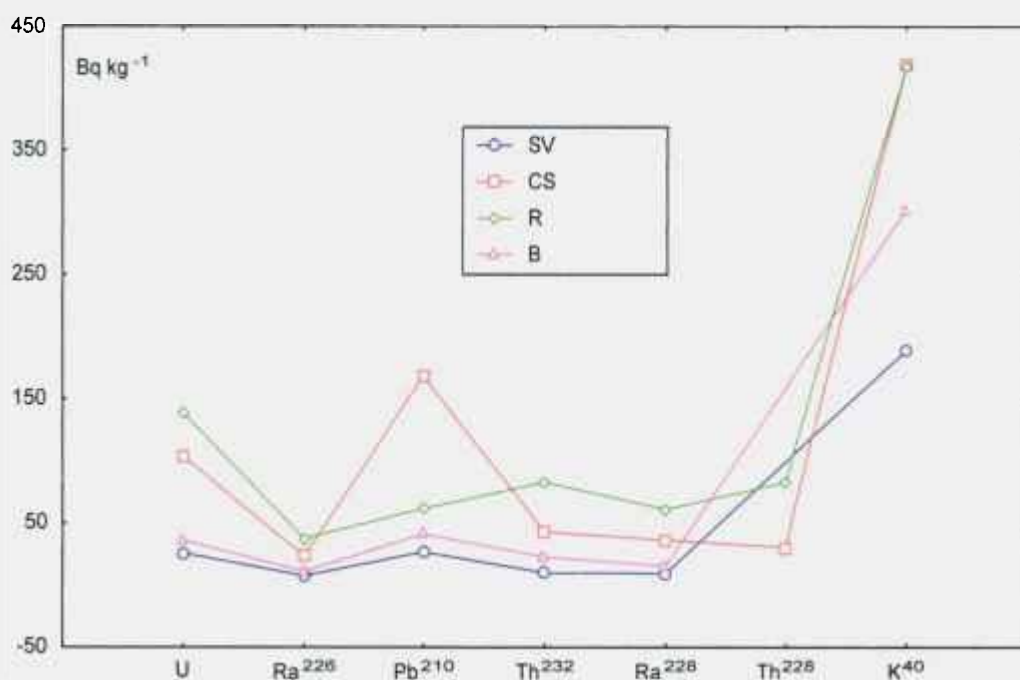


FIGURA 4.2: Concentrações de atividade médias, em Bq kg^{-1} , para os pontos amostrados na Baía de Santos, canal de Santos, canal de São Vicente e rios do estuário de Santos.

TABELA 4.10: Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ e $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ nas amostras provenientes dos rios Cubatão e Mogi.

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
RC1	1,02 ±0,03	0,31 ±0,04	0,6 ±0,1	1,2 ±0,2
RC2	1,04 ±0,04	0,73 ±0,09	0,7 ±0,1	1,2 ±0,1
RC3	1,07 ±0,05	0,08 ±0,04	0,4 ±0,3	0,9 ±0,5
RC4	1,1 ±0,1	0,19 ±0,04	0,4 ±0,1	1,4 ±0,3
RC5	1,0 ±0,1	0,18 ±0,04	0,6 ±0,2	1,8 ±0,3
RM0	0,9 ±0,1	0,81 ±0,09	3,3 ±0,7	0,50 ±0,05
RM1	1,19 ±0,08	0,43 ±0,02	1,2 ±0,1	1,73 ±0,09
RM2	0,88 ±0,07	0,46 ±0,07	1,2 ±0,3	0,42 ±0,06
RM3	0,8 ±0,1	1,11 ±0,07	1,9 ±0,3	0,66 ±0,04
RM4	0,82 ±0,09	0,65 ±0,07	0,8 ±0,2	0,41 ±0,05
RM5	0,81 ±0,08	1,1 ±0,1	1,5 ±0,3	0,37 ±0,04
RM6	0,97 ±0,06	0,74 ±0,06	1,2 ±0,2	0,96 ±0,08
RM7	0,7 ±0,1	0,32 ±0,03	3,4 ±0,9	1,4 ±0,1
RM8	0,9 ±0,1	0,32 ±0,09	1,2 ±0,5	0,5 ±0,1
RM9	0,98 ±0,04	0,86 ±0,04	2,2 ±0,2	0,82 ±0,04

4.4 Matéria Orgânica

Os valores do teor de matéria orgânica, em porcentagem de massa, são apresentados na TABELA 4.11 para amostras de superfície e em função da profundidade. A distribuição das concentrações obtidas é mostrada na FIGURA 4.3 a, b, e c. As amostras de sedimento do rio Mogi apresentam valores de concentração de matéria orgânica relativamente baixo, sendo, em geral inferiores a 2%. Nas amostras do rio Cubatão, estes teores variam de 1 a 5%. As demais amostras de rios apresentam valores relativamente altos variando de 10 a 24%.

Os teores, de matéria orgânica, são maiores nos canais de Santos e rios do estuário que os observados no canal de São Vicente e Baía de Santos. Neste último compartimento o maior valor foi registrado no ponto B9. Com relação à distribuição com a profundidade a porcentagem de matéria orgânica apresenta valores variando de 1 a 3% até a profundidade de 20 cm, na profundidade de 20 a 22cm foi registrado

o valor máximo de 4,4% e, abaixo de 26cm os valores tornam-se constantes com média de 0,24%.

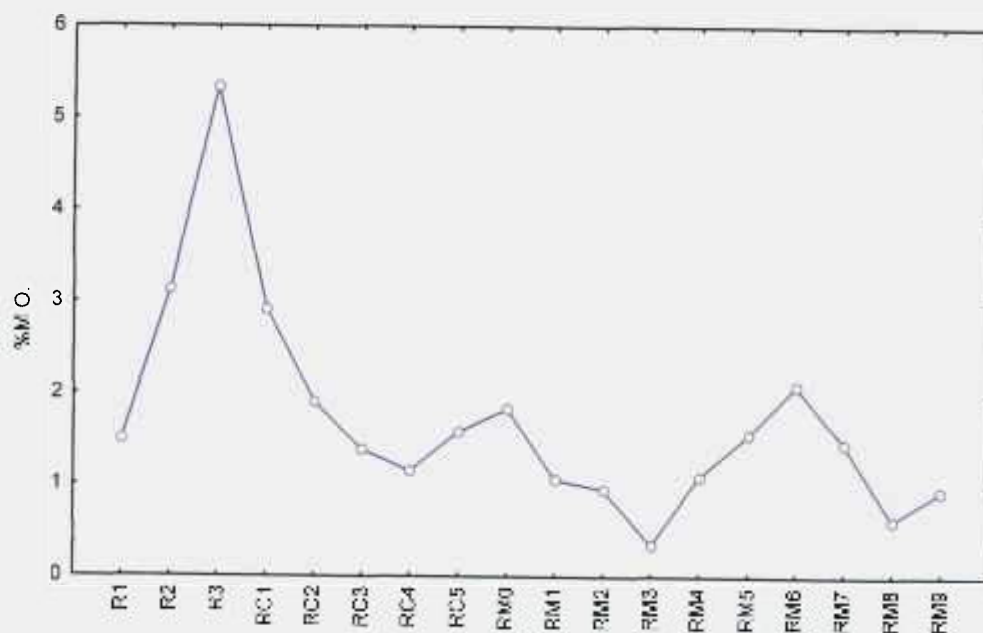


FIGURA 4.3a: Distribuição das concentrações de matéria orgânica nas amostras dos rios Cubatão e Mogi.

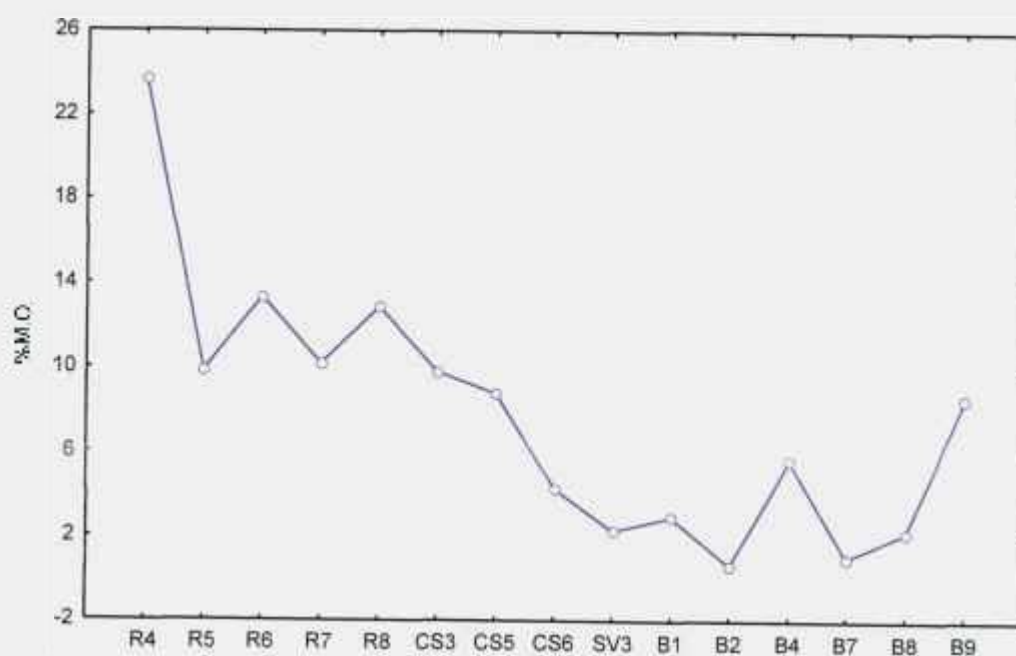


FIGURA 4.3b: Distribuição das concentrações de matéria orgânica nas amostras de rios, canal de Santos e de São Vicente e Baía de Santos.

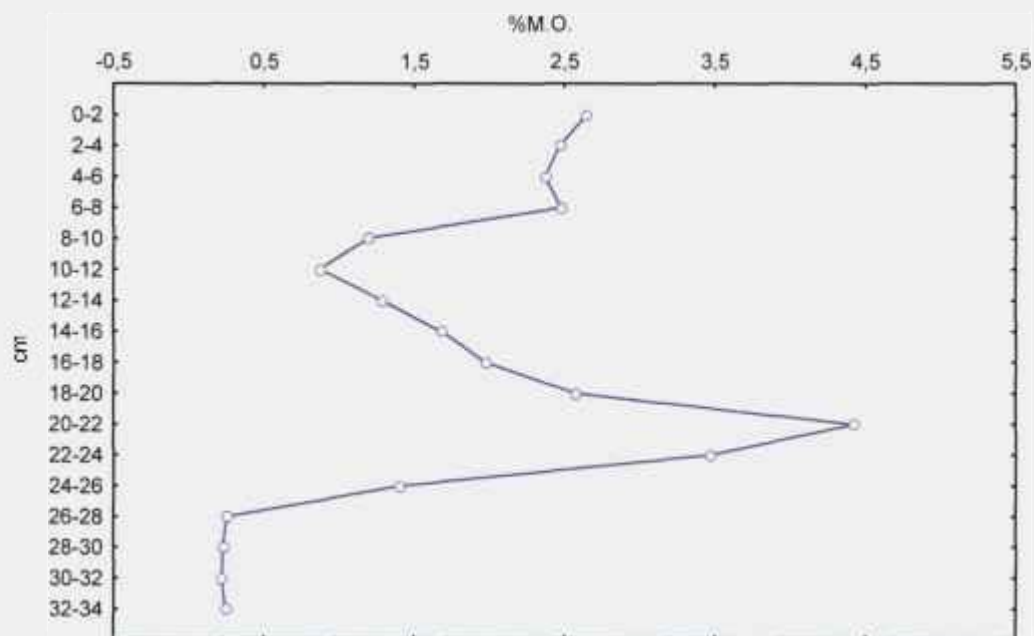


FIGURA 4.3a: Distribuição das concentrações de matéria orgânica em função da profundidade no testemunho coletado no ponto RM6.

TABELA 4.11: Porcentagem de matéria orgânica nas amostras de sedimento de superfície e no testemunho coletado no ponto RM6.

	%M.O.		%M.O.	cm	%M.O.
B1	3±1	RC1	2,92±0,05	1-2	2,6±0,2
B2	0,7±0,3	RC2	1,91±0,03	2-4	2,47±0,01
B4	5,6±0,1	RC3	1,38±0,02	4-6	2,4±0,1
B7	1,0±0,1	RC4	1,15±0,03	6-8	2,48±0,06
B8	2,2±0,1	RC5	1,58±0,03	8-10	1,20±0,02
B9	9±2	RM0	1,84±0,04	10-12	0,87±0,01
CS3	10±2	RM1	1,06±0,04	12-14	1,29±0,04
CS5	8,8±0,5	RM2	1,0±0,1	14-16	1,68±0,07
CS6	4,3±0,1	RM3	0,35±0,03	16-18	1,98±0,01
SV3	2±1	RM4	1,09±0,02	18-20	2,58±0,02
R4	24±2	RM5	1,55±0,14	20-22	4,43±0,06
R5	10±12	RM6	2,09±0,03	22-24	3,47±0,51
R6	13±7	RM7	1,46±0,07	24-26	1,41±0,04
R7	10±6	RM8	0,62±0,01	26-28	0,26±0,04
R8	13±5	RM9	0,94±0,07	28-30	0,23±0,01
R1	1,5±0,9			30-32	0,22±0,01
R2	3±3			32-34	0,245±0,05
R3	5±2				

4.5 Absorção Atômica e Fluorescência de Raios-X

As amostras classificadas como RC e RM foram analisadas por absorção atômica para determinação dos elementos Cu, Li, Ni, Pb, Zn e Hg (por geração de vapor frio) e por fluorescência de Raios-X para determinação dos elementos Al, Mg, Ca e Mn. Os resultados são apresentados na TABELA 4.12 juntamente com alguns resultados obtidos da literatura (Siqueira, 2003; CETESB 2001) para algumas amostras do canal de Santos, canal de São Vicente, Baía de Santos e rios do estuário.

TABELA 4.12: Concentrações de metais, em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas amostras provenientes da Baía de Santos. Os valores marcados com * foram obtidos por Siqueira (2003) e com ** por CETESB (2001).

	Hg(ppb)	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Al(%)	Mg(%)	Ca(%)	Mn(%)
B1	332*	66*	6**	42*	7**	11**	20**	5,6*	1,2*	3,1*	0,020**
B3	504*	42*	18,0*	22,0*	12*	60*	62*	4,9*	0,72*	3,47*	0,060*
B4	87**		12**		10**	16**	13**				0,038**
B5	50*	40*	17,0*	19,0*	9,6*	59*	52*	4,7*	0,72*	3,64*	0,060*
B7	59**		1**		3**	5**	4**				0,015**
B8	32**		4**		6**	10**	8**				0,024**
B9	89**		10**		15**	25**	20**				0,048**

Continuação da TABELA 4.12

	Hg(ppb)	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Al(%)	Mg(%)	Ca(%)	Mn(%)
CS1	814*	84*	39**	34*	25**	220**	93**	5,4*	1,4*	3,27*	0,097**
CS3	49**		15**		14**	21**	17**				0,025**
CS4	225*	68*	40*	44*	25*	100*	158*	5,9*	1,3*	1,75*	0,060*
CS5	703**		12**		12**	15**	14**				0,021**
CS6	260**		7**		4**	8**	6**				0,007**

Continuação da TABELA 4.12

	Hg(ppb)	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Al(%)	Mg(%)	Ca(%)	Mn(%)
SV3	17**		4**		4**	6**	5**				0,009**
SV4	50*	22*	1**	17*	2**	3**	8**	3,9*	0,64*	9,45*	0,008**

Continuação da TABELA 4.12

	Hg(ppb)	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Zn	Al(%)	Mg(%)	Ca(%)	Mn(%)
R4	400**		20**		20**	26**	23**				0,023**
R5	319**		9**		9**	13**	20**				0,012**
R6	460**		16**		14**	26**	14**				0,024**
R7	170**		11**		10**	18**	38**				0,022**
R8	439**		92**		16**	59**	38**				0,022**
R1	10**		20**		18**	13**	16**				0,046**
R2	10**		26**		28**	19**	23**				0,036**
R3	12**		22**		19**	16**	17**				0,039**
RC1	71	72	35	22	32	26		9,5	1,1	0,4	0,06
RC2	74	69	43	18	29	34		8,9	1,1	0,5	0,10
RC3	84	56	36	17	27	27		7,4	0,9	0,5	0,09
RC4	143	56	30	22	27	23		7,0	1,1	0,4	0,06
RC5	94	64	37	16	33	24		7,8	0,9	0,3	0,05
RM1	< 50	69	28	19	27	21		8,7	1,3	0,5	0,09
RM2	< 50	54	31	31	23	23		8,5	1,1	0,5	0,09
RM3	< 50	55	28	26	20	31		7,7	0,8	0,5	0,09
RM4	< 50	65	32	31	29	26		9,0	1,2	0,5	0,07
RM5	62	54	32	40	23	41		9,2	1,0	0,4	0,07
RM6	< 50	65	37	24	26	29		8,2	1,1	0,8	0,07
RM7	50	54	42	28	24	28		8,9	1,1	0,7	0,07
RM8	< 50	77	26	27	31	34		9,8	1,6	0,9	0,07
RM9	< 50	59	28	31	23	31		9,6	1,0	0,5	0,06

A FIGURA 4.4 mostra a distribuição média dos elementos nos compartimentos considerados. Pode-se observar que, em geral, as concentrações obedecem a seguinte ordem: CS > R > B > SV. O ponto CS1, localizado em frente à Cosipa, apresenta as maiores concentrações para todos os elementos analisados, destacando-se os elementos Hg e Pb. Entre as amostras da Baía de Santos, como

pode ser verificado pelos valores apresentados na TABELA 4.12, as maiores concentrações são observadas nos pontos B3 (saída do emissário submarino), B1 (saída do canal de Santos) e B9 (próximo à ilha da Moela) destacando-se os elementos Hg, Pb e Zn (Tab. 4.12). Entre as amostras de rios, a concentração de Hg é maior nos pontos com influência dos canais de Santos e São Vicente (R4, R5, R6, R7 e R8) enquanto que o Zn aparece em maior concentração nos rios Cubatão e Mogi. O ponto também é o que apresenta a maior concentração de Pb.

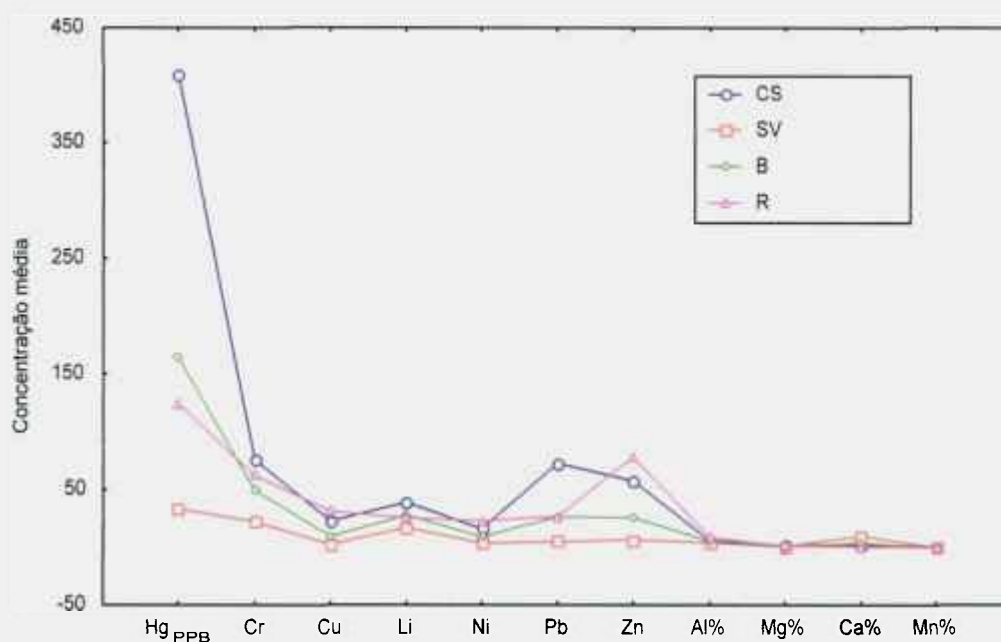


FIGURA 4.4: Distribuição dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto onde indicado % ou ppb, determinados por absorção atômica e fluorescência de Raios-X para amostras do canal de Santos, canal de São Vicente e Baía de Santos.

4.6 Determinação Radioquímica de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em Água e Sedimento

Na TABELA 4.13 são mostrados os resultados das concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em amostras de água coletadas nos pontos RM0 (córrego do Bugre), RM1 e RM2 (rio Mogi, a montante e a jusante do Córrego do Bugre, respectivamente). Os erros associados referem-se ao desvio padrão das medidas em duplicata.

TABELA 4.13: Concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em amostras de água.

	^{226}Ra mBq L ⁻¹	^{228}Ra mBq L ⁻¹	^{210}Pb mBq L ⁻¹
RM0	34±4	31±3	6,6±0,9
RM1	16±2	19±4	< 2,4
RM2	23±1	25±3	< 2,5

Pode-se observar que o ponto RM0 (Tab. 4.13), localizado próximo às pilhas de fosfogesso, apresenta atividades relativamente maiores que aquelas encontradas na água do rio Mogi.

Na TABELA 4.14 são mostradas as concentrações de atividade para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb obtidas na lixiviação com ácido acético nas amostras dos rios Cubatão e Mogi. Os resultados foram obtidos analisando-se o sobrenadante obtido na extração, desta forma, representam a fração quimicamente disponível para trocas.

TABELA 4.14: Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra , em Bq kg^{-1} , obtidas no sobrenadante da extração com ácido acético.

	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra
CS1	2,7	0,8	65,7
RM0	10,0	1,1	128,6
RM1	9,3	0,9	61,4
RM2	7,4	0,7	79,1
RM3	4,0	1,1	75,1
RM4	11,5	1,1	81,9
RM5	9,3	0,7	78,6
RM6	14,5	0,6	52,4
RM7	18,3	0,9	80,3
RM8	14,1	0,7	94,1
RC1	9,0	0,7	73,0
RC2	8,0	0,6	56,5
RC3	8,6	0,7	76,3
RC4	5,7	0,8	71,1
RC5	3,2	0,7	74,0

5 DISCUSSÃO

Como descrito anteriormente, o objetivo deste trabalho é a caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos, a determinação de influências antrópicas nas concentrações elementares dos sedimentos bem como a avaliação da contribuição antrópica para o aumento dos níveis de radioatividade ambiental.

5.1 Caracterização Química dos Sedimentos do Estuário de Santos

Estuários são ambientes quimicamente complexos em função das diferenças de pH, Eh, salinidade, ação de marés, etc, que influenciam nos processos de adsorção e dessorção dos elementos presentes no sedimento. Uma vez adsorvidos nos sedimentos, estes elementos passam a ser transportados pelos próprios sedimentos, sendo o seu destino controlado pela dinâmica destes no estuário (Cancino & Neves, 1999a). Desta forma, não é possível uma comparação direta entre os seus diferentes compartimentos. Portanto, para análise e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho os pontos de amostragem foram classificados de acordo com o compartimento ambiental a que pertencem em função da salinidade (CETESB, 2001). A saber:

- a) Amostras identificadas como B: provenientes da Baía de Santos, cuja salinidade, superior a 35‰, não varia em função do tempo;
- b) Amostras identificadas como CS e SV: provenientes do canal de Santos e de São Vicente, respectivamente, águas salinas com influência dos rios que deságuam no estuário e ação das marés.

c) Amostras identificadas como R: provenientes dos rios do estuário; que pertencem a regiões de água doce ou salobra nos pontos sujeitos a influência de marés.

Nas FIGURAS 5.1a, b, c, d, e, f e g são mostradas as distribuições das concentrações obtidas neste trabalho, juntamente com dados da CETESB (2001) e Siqueira (2003) para os sedimentos do canal de São Vicente. A divisão foi feita em função dos valores das escalas dos gráficos. A maioria dos elementos apresenta concentrações constantes ao longo do canal, exceto os elementos, Co, Sc, Fe, K, Rb, Ba, La, Ce, Sm e Eu que apresentam uma diminuição na concentração em direção à Baía de Santos. Desta forma, as maiores concentrações aparecem no ponto SV1 e as menores no ponto SV4. O ponto SV3 apresenta quantidades relativamente maiores de Nd, Hf, Ta, Zn e as menores concentrações para o As neste compartimento.

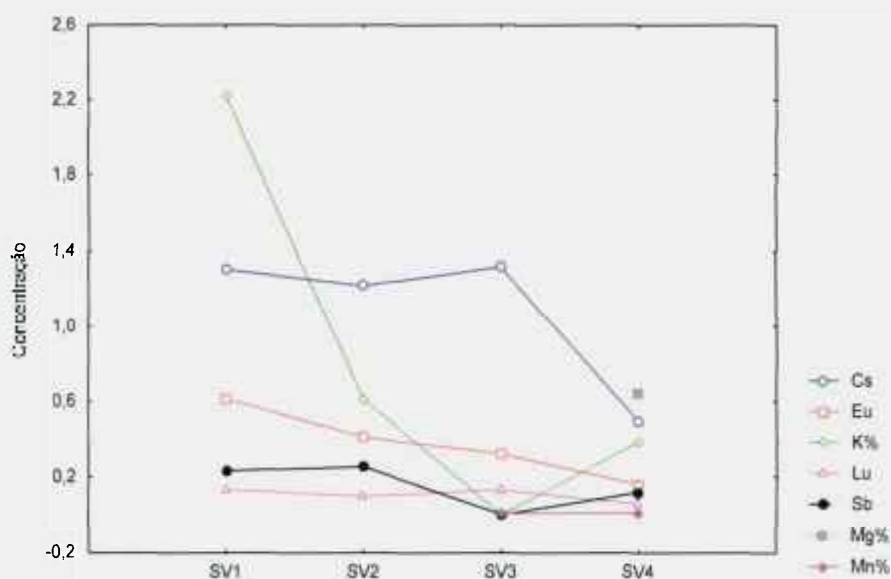


FIGURA 5.1a: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

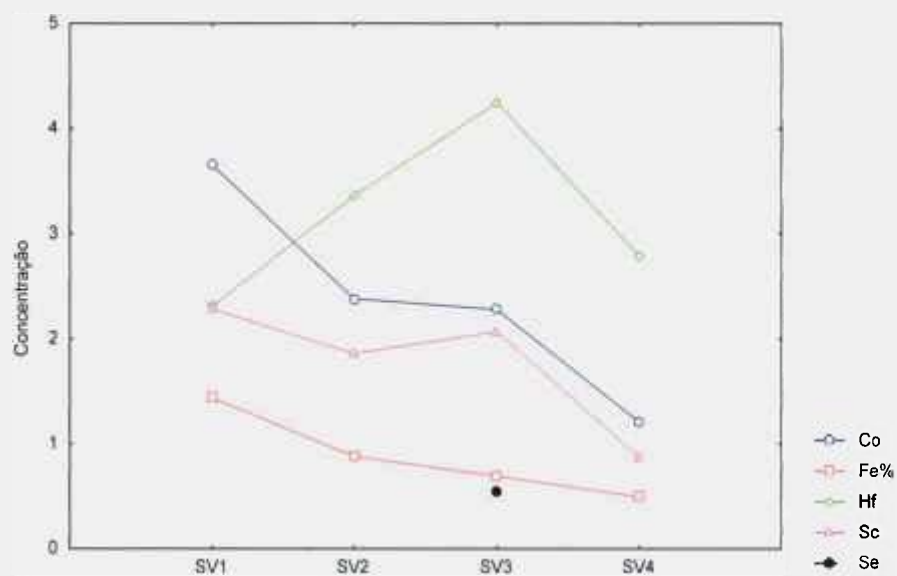


FIGURA 5.1b: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

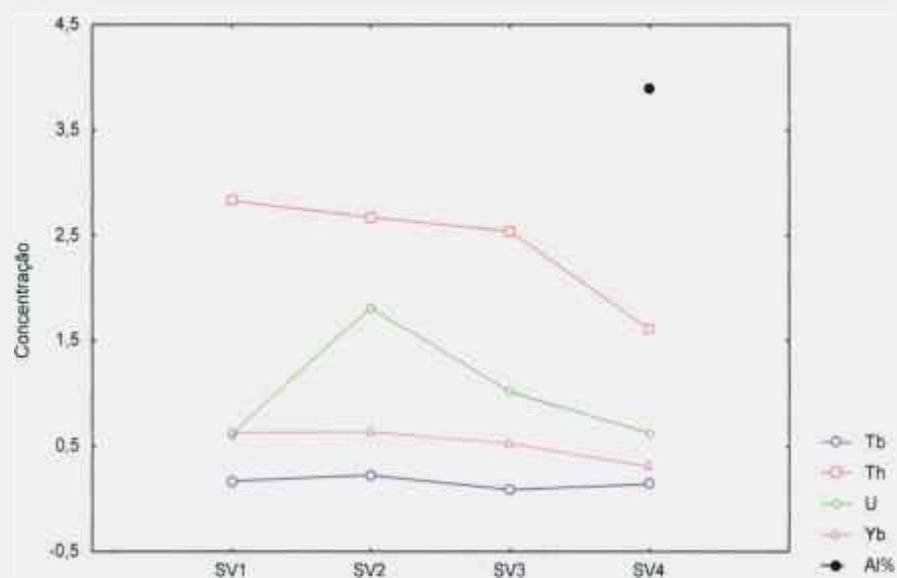


FIGURA 5.1c: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

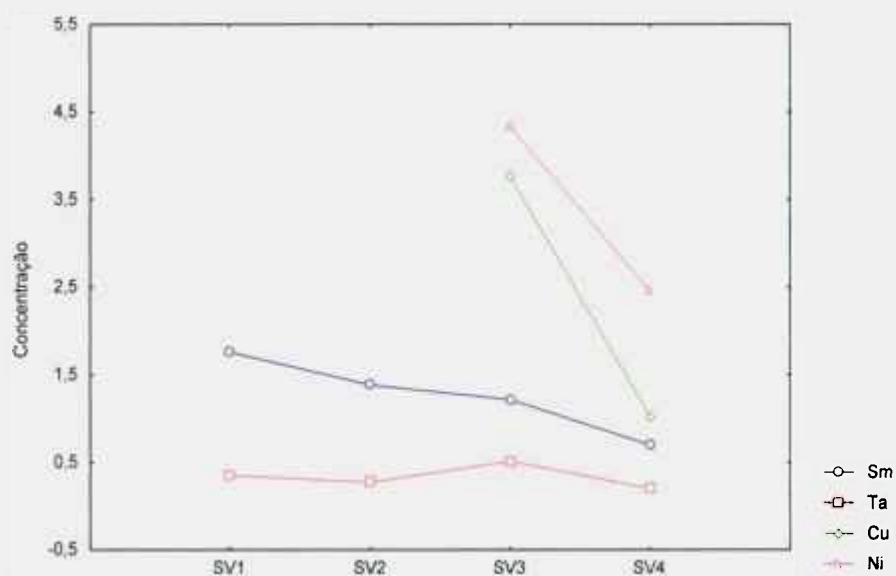


FIGURA 5.1d: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

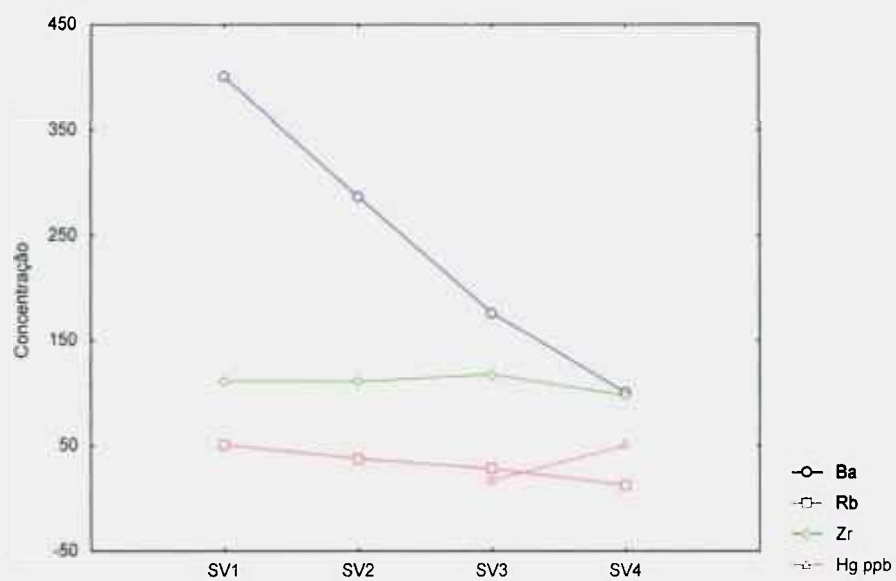


FIGURA 5.1e: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

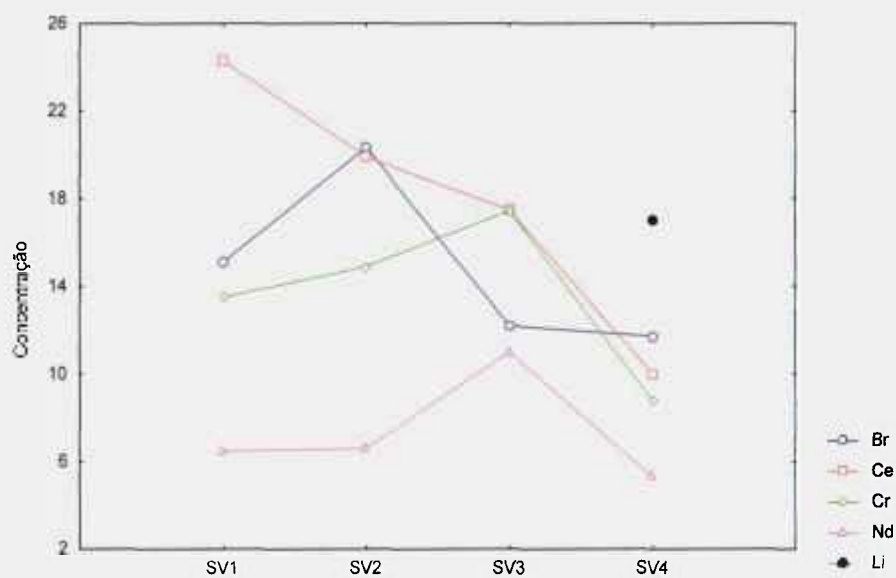


FIGURA 5.1f: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

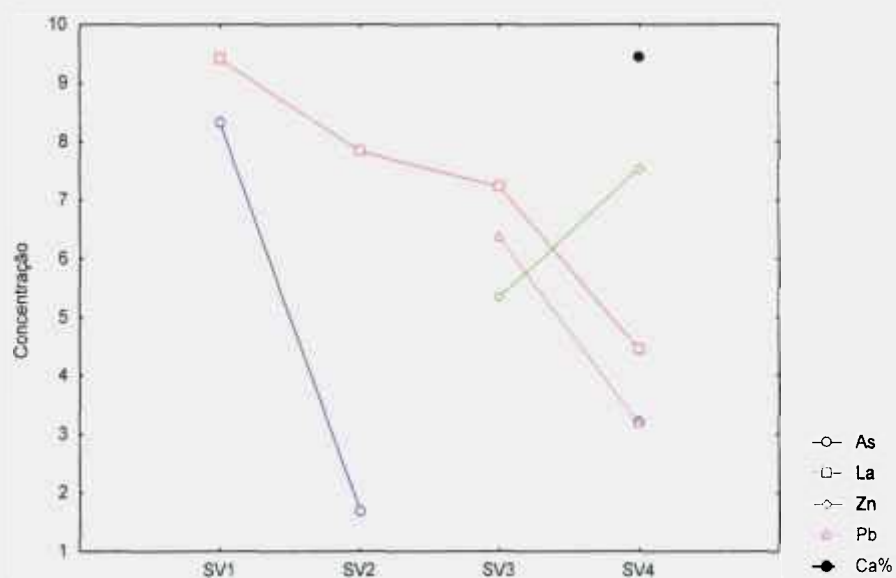


FIGURA 5.1g: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de São Vicente. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

As FIGURAS 5.2a, b, c, d, e, f e g mostram a distribuição das concentrações obtidas neste trabalho, juntamente com dados da CETESB (2001) e Siqueira (2003) para os sedimentos do canal de Santos. A divisão foi feita em função dos valores das escalas dos gráficos. Os valores obtidos mostram que os elementos analisados apresentam maiores variações nas concentrações em relação ao canal de São Vicente. Em geral, os maiores valores aparecem nos pontos CS1 e CS4, que se localizam próximos a Cosipa e ao porto de Santos, respectivamente, sendo ambos enriquecidos em elementos terras raras e metais traços, destacando-se como elementos de interesse deste trabalho o Pb, Th e U. As menores concentrações são registradas no ponto CS6 que se localiza na saída do canal de Santos. Apesar dos altos valores observados para o ponto CS4, verifica-se que as concentrações tendem a diminuir em direção à Baía de Santos.

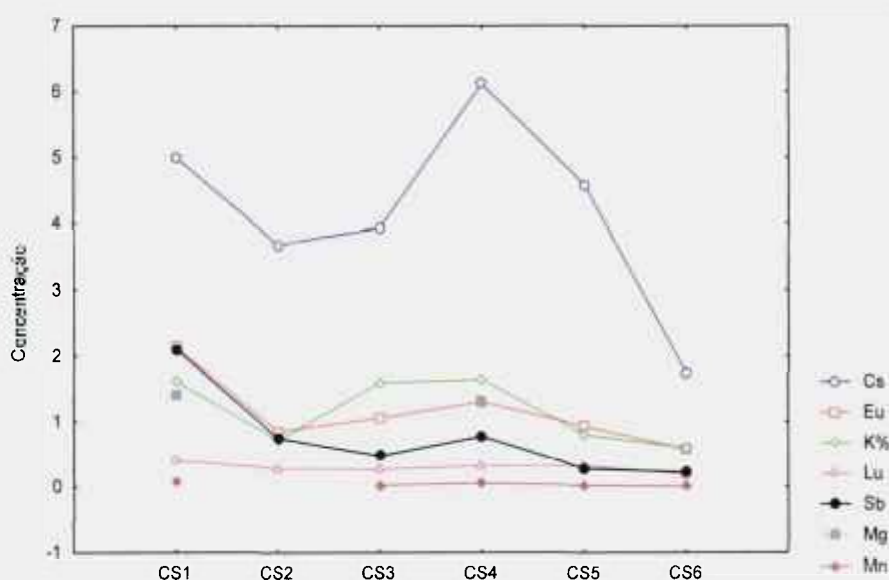


FIGURA 5.2a: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

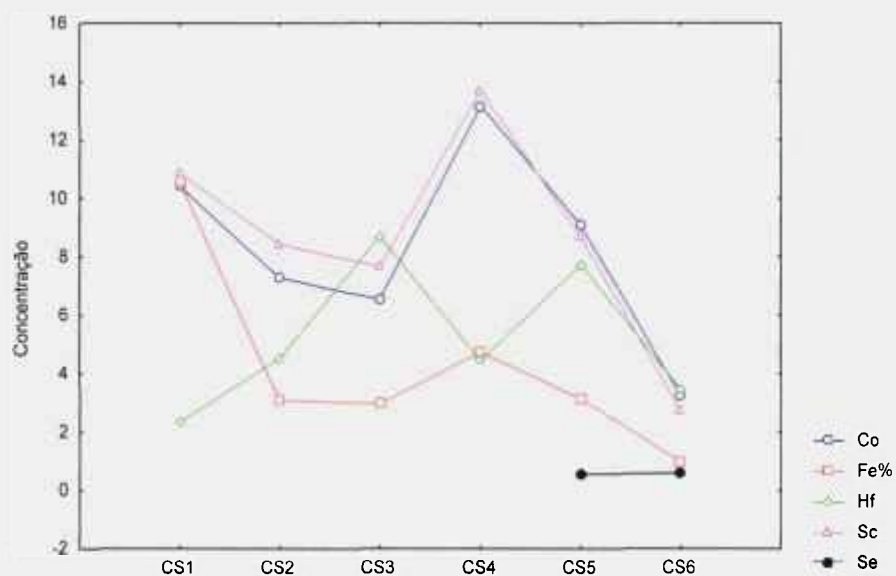


FIGURA 5.2b: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

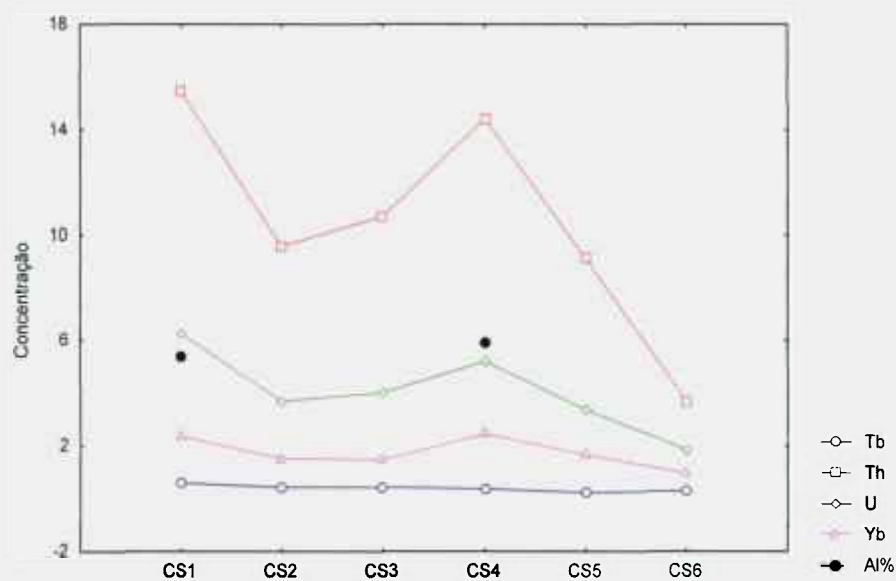


FIGURA 5.2c: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

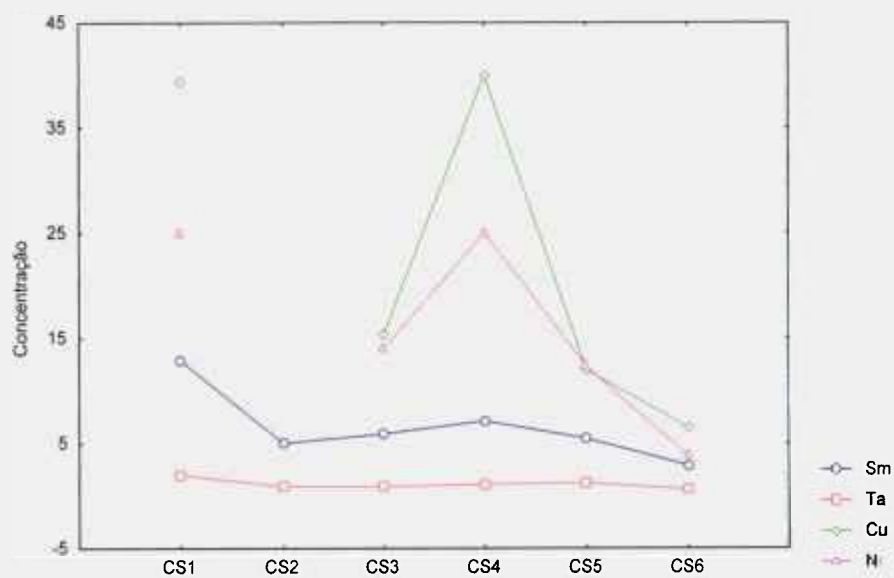


FIGURA 5.2d: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

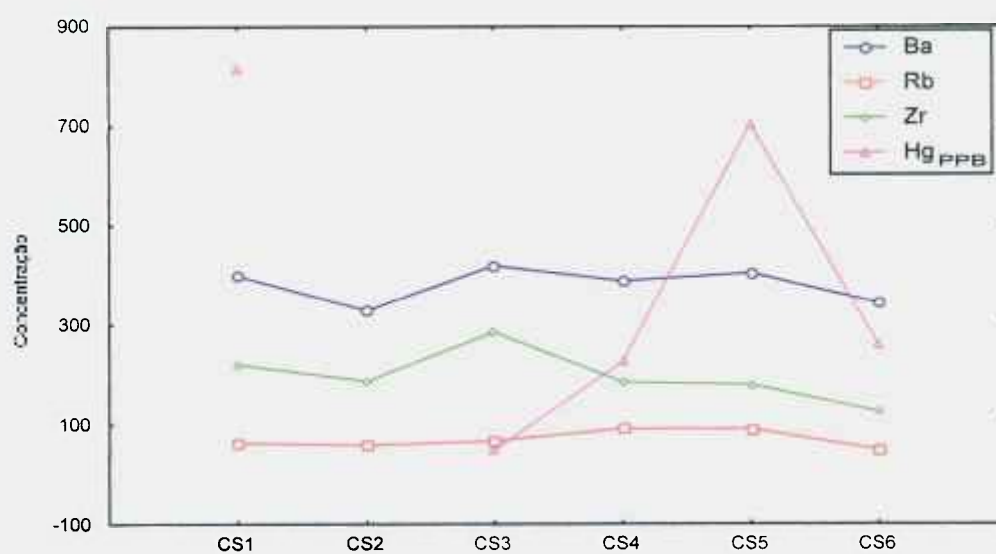


FIGURA 5.2e: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

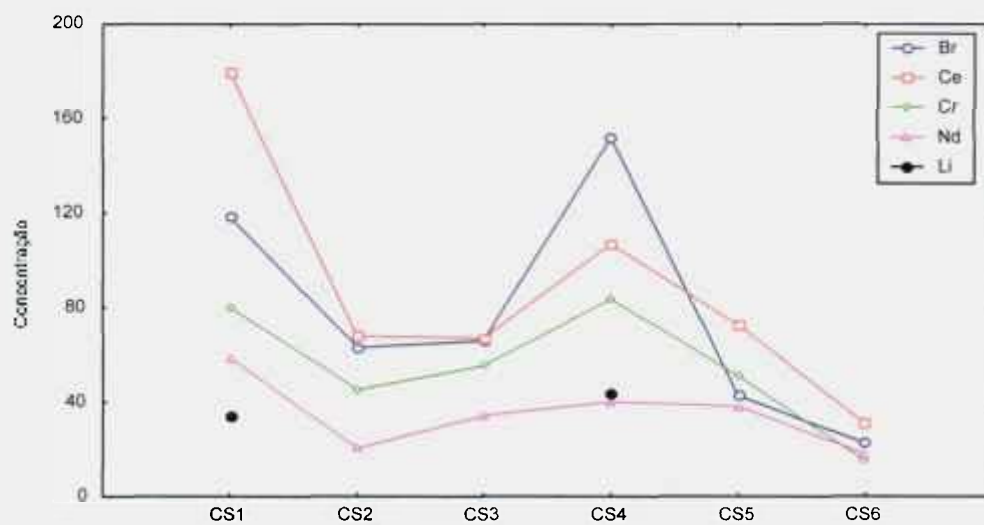


FIGURA 5.2f: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

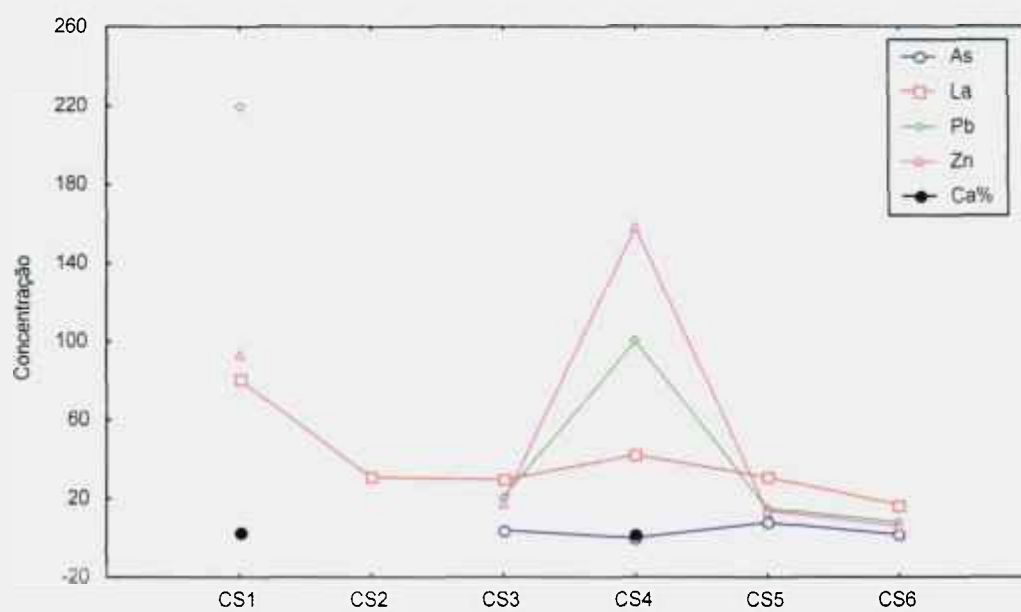


FIGURA 5.2g: Distribuição dos elementos nas amostras do canal de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

As FIGURAS 5.3a, b, c, d, e, f e g mostram a distribuição das concentrações obtidas neste trabalho, juntamente com dados da CETESB (2001) e Siqueira (2003) para os sedimentos da Baía de Santos. A divisão foi feita em função dos valores das escalas dos gráficos. Entre os pontos de amostragem deste compartimento, aqueles de maiores concentrações são B1, B3, B4 e B9. O ponto B1 localiza-se na saída do canal de Santos e o ponto B3 próximo à saída do emissário submarino os pontos B9 é uma antiga área de deposição de material dragado enquanto que o ponto B4 localiza-se próximo a atual área de disposição deste material. No ponto B3 destacam-se as elevadas concentrações dos elementos Hf, Th, Ba, Zn, Hg, Ce, Cr, Nd, Pb e Zr que podem indicar que o emissário esta recebendo efluentes não exclusivamente domésticos.

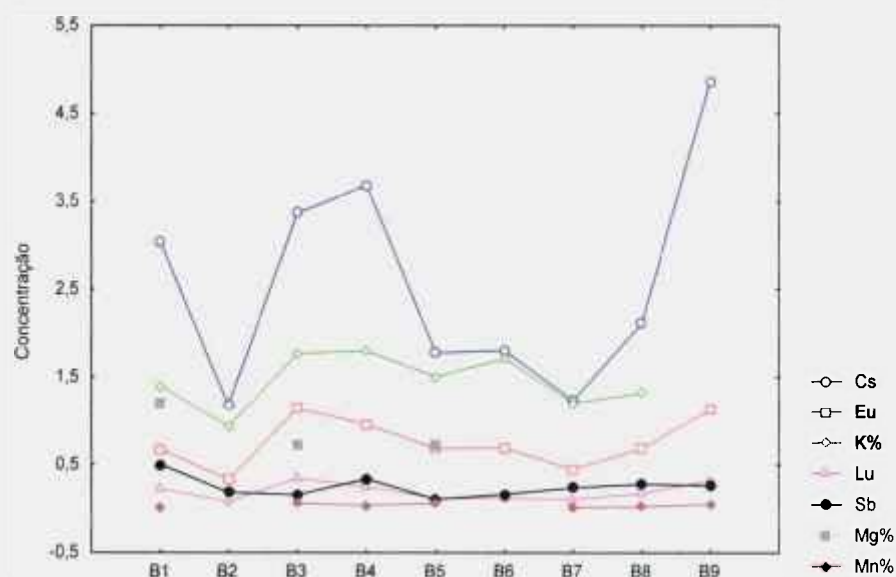


FIGURA 5.3a: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

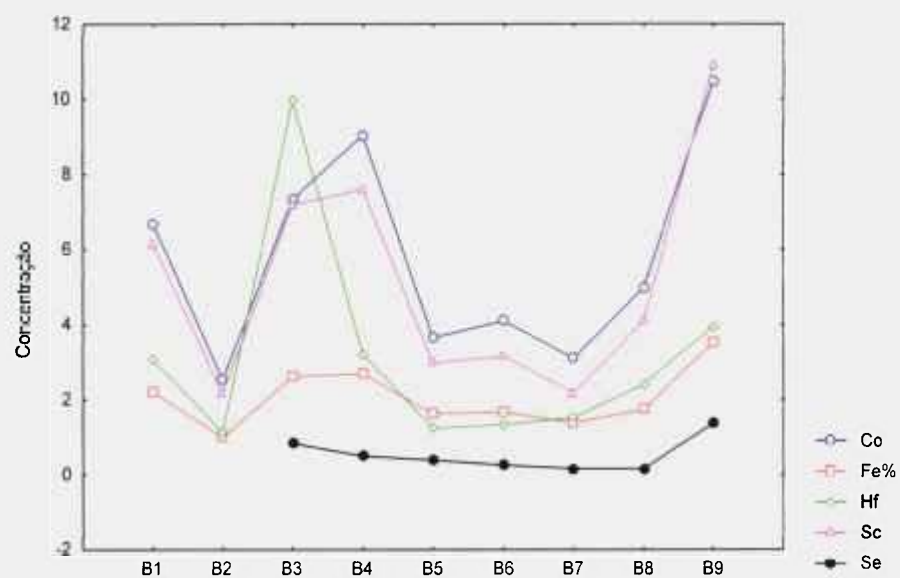


FIGURA 5.3b: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

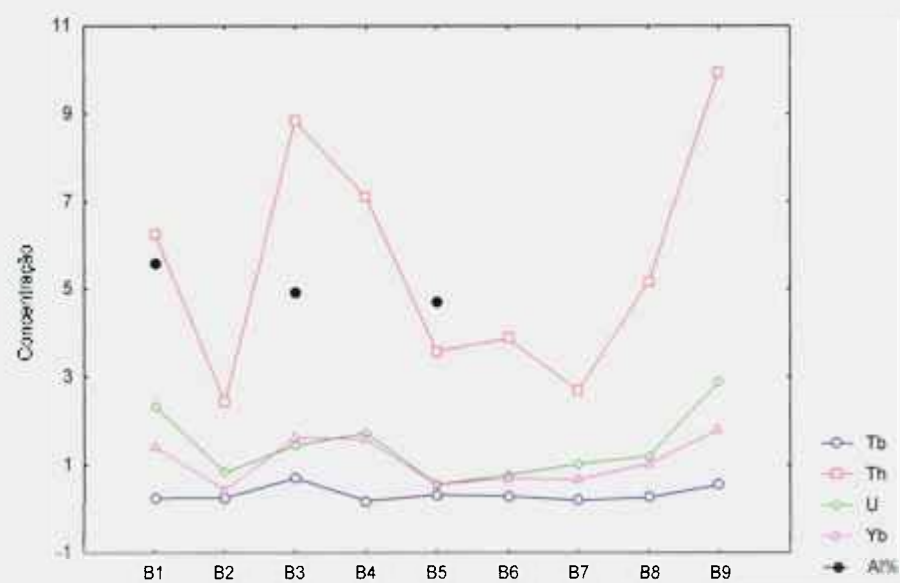


FIGURA 5.3c: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

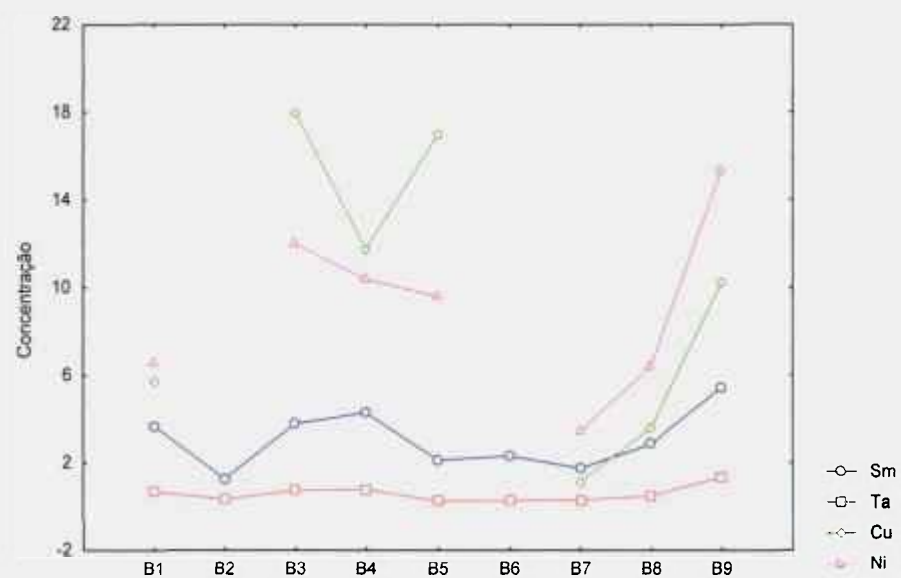


FIGURA 5.3d: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

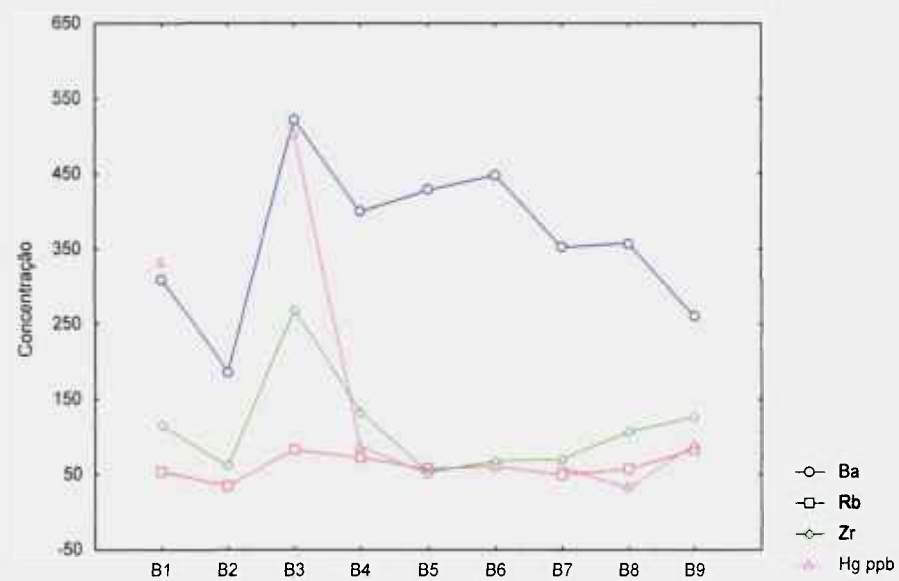


FIGURA 5.3e: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

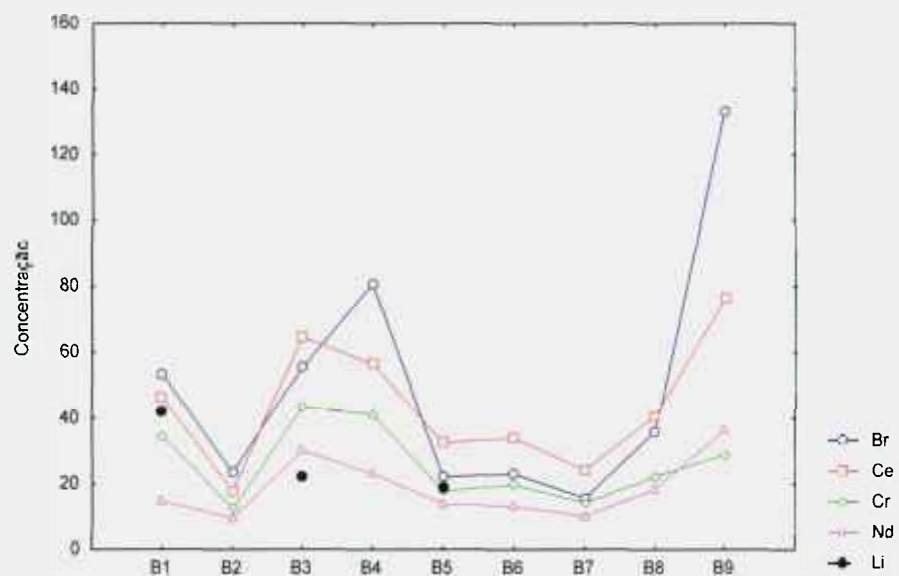


FIGURA 5.3f: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

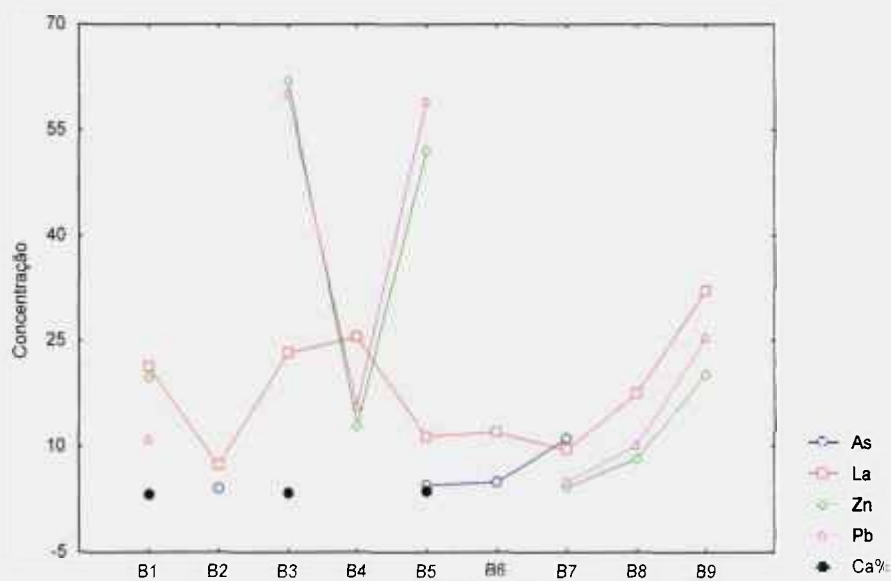


FIGURA 5.3g: Distribuição dos elementos nas amostras da Baía de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

As FIGURAS 5.4a, b, c, d, e, f e g mostram a distribuição das concentrações obtidas neste trabalho, juntamente com dados da CETESB (2001) para os sedimentos dos rios do estuário de Santos e São Vicente. As FIGURAS 5.5a, b, c, d, e, f e g mostram a distribuição das concentrações obtidas para os sedimentos do rio Cubatão e as FIGURAS 5.6a, b, c, d, e, f e g mostram a distribuição das concentrações determinadas para as amostras do rio Mogi. A divisão foi feita em função dos valores das escalas dos gráficos. Estas amostras são as que apresentam as maiores variações em suas concentrações e, de maneira geral, os maiores valores aparecem nos pontos R4 e RM0. O ponto R4 está sob a área de influência da Ciel, indústria que manipula rejeitos gerados pela Cosipa (CETESB, 2001) e o ponto RM0 está localizado próximo às pilhas do fosfogesso gerado pela Ultrafertil. Deve-se ressaltar que o principal objetivo deste trabalho é determinar a influência destas pilhas no meio ambiente.

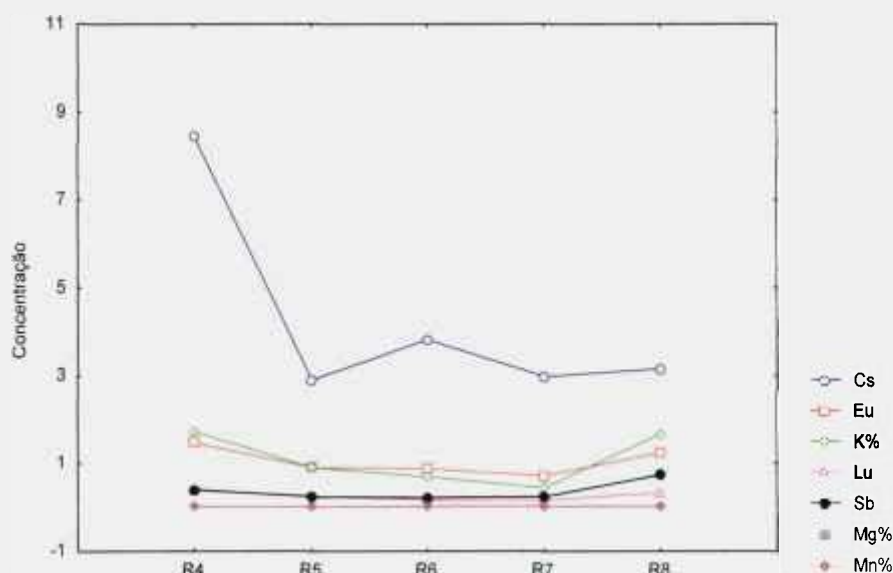


FIGURA 5.4a: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

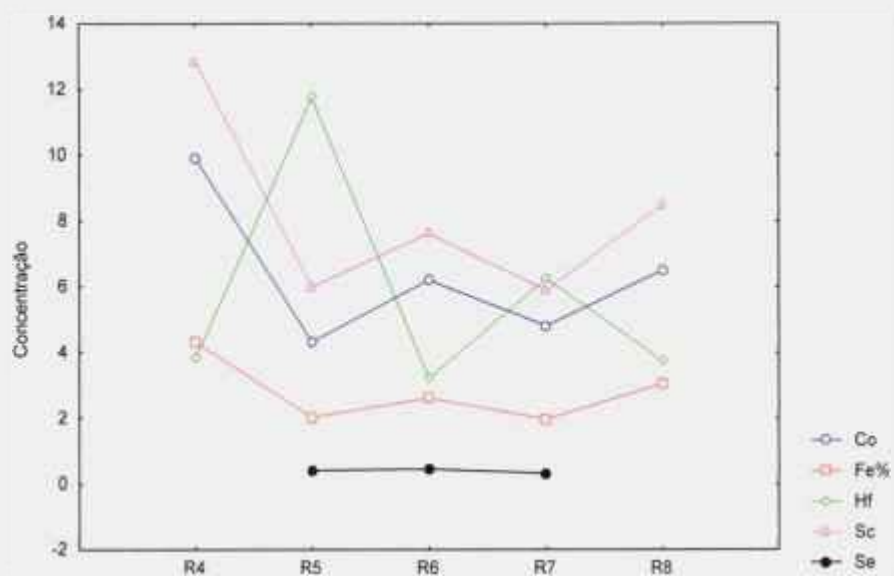


FIGURA 5.4b: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

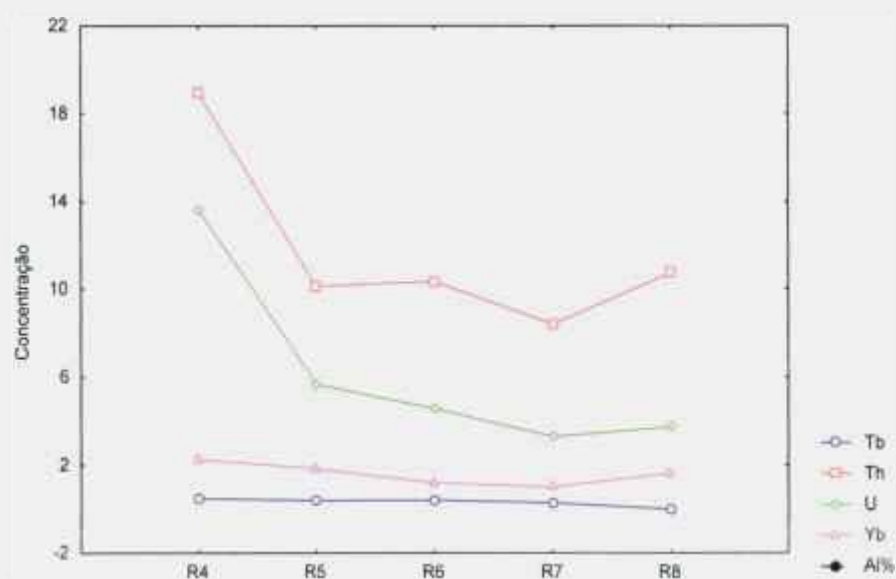


FIGURA 5.4c: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

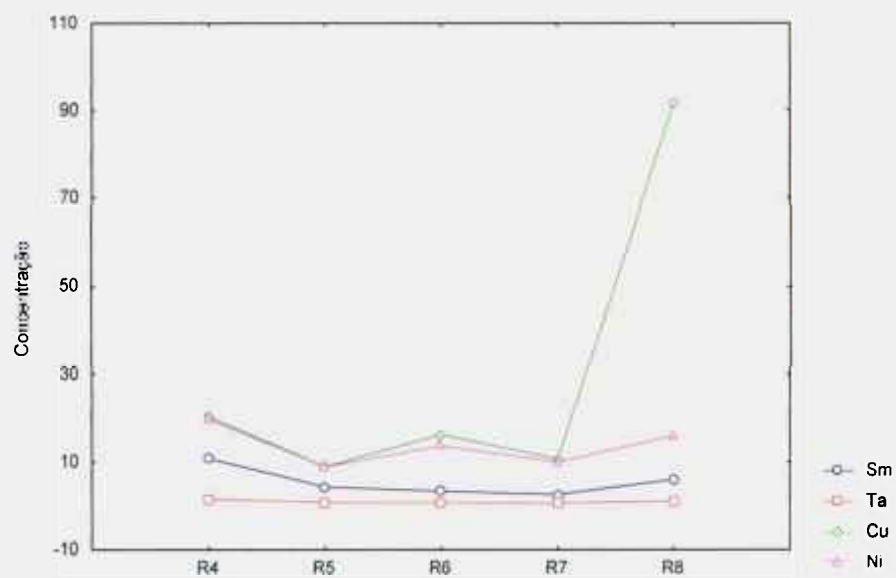


FIGURA 5.4d: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

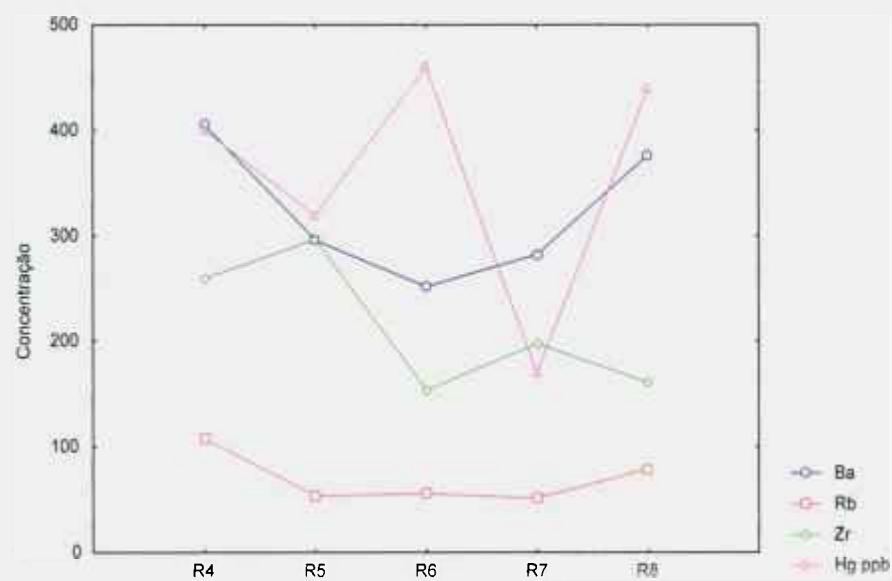


FIGURA 5.4e: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

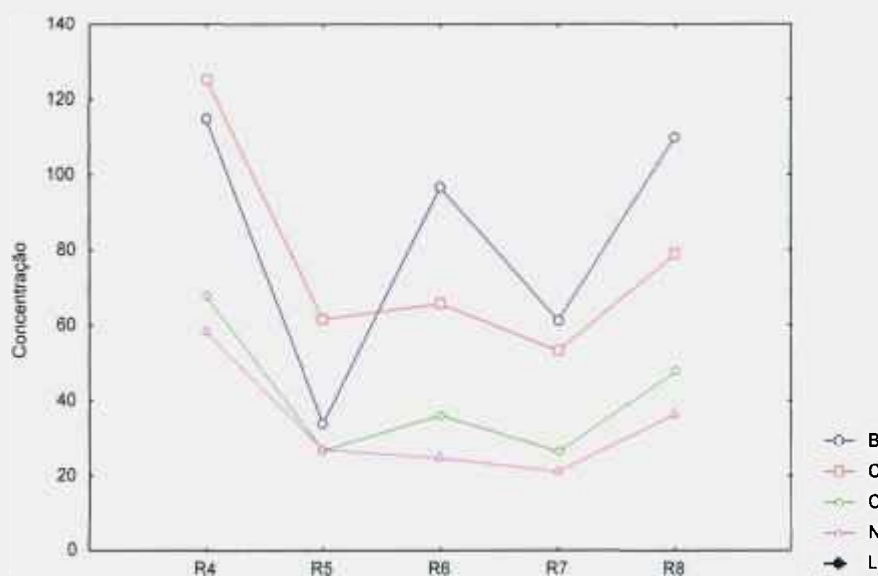


FIGURA 5.4f: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

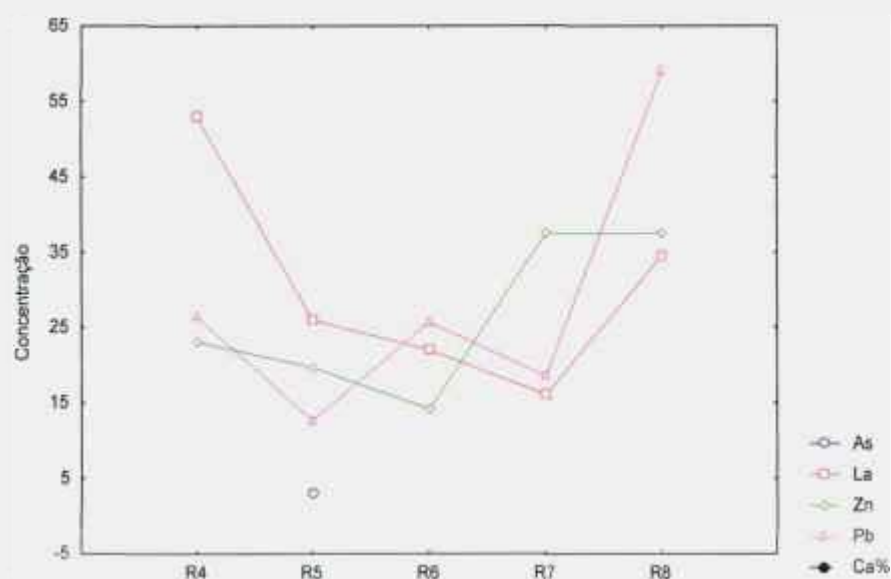


FIGURA 5.4g: Distribuição dos elementos nas amostras dos rios do estuário de Santos. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

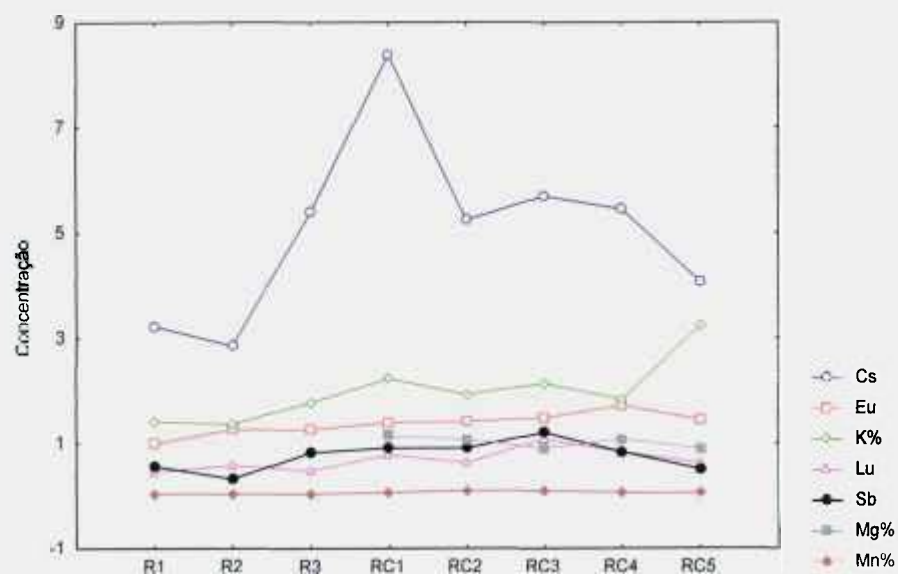


FIGURA 5.5a: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

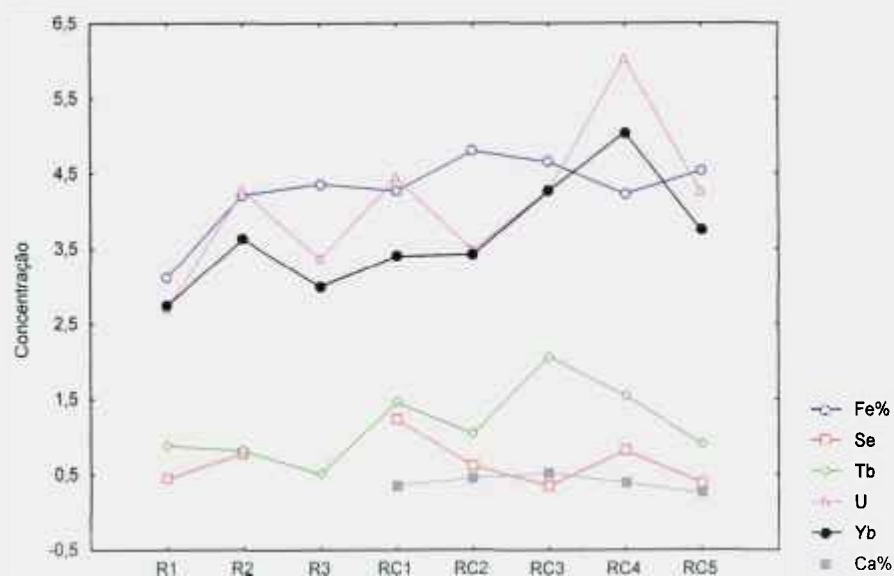


FIGURA 5.5b: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

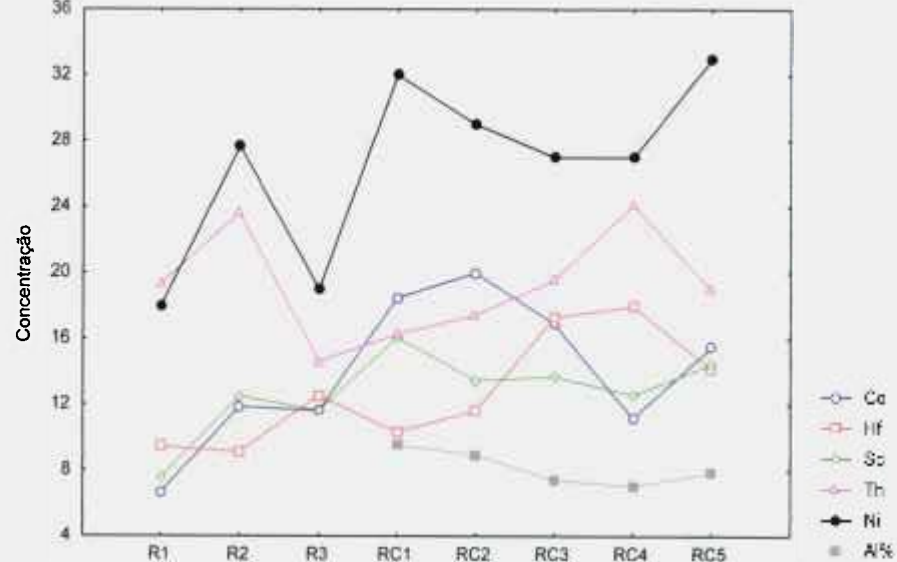


FIGURA 5.5c: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

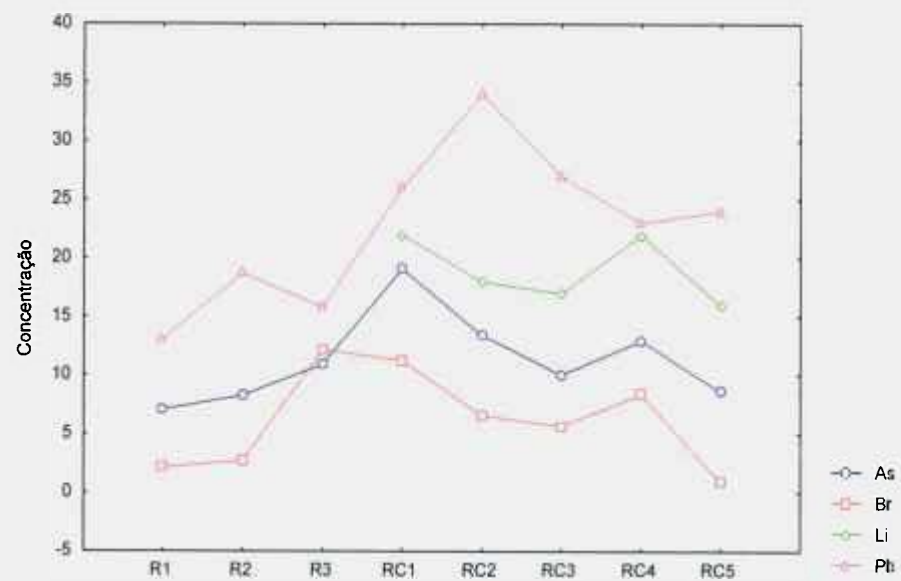


FIGURA 5.5d: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

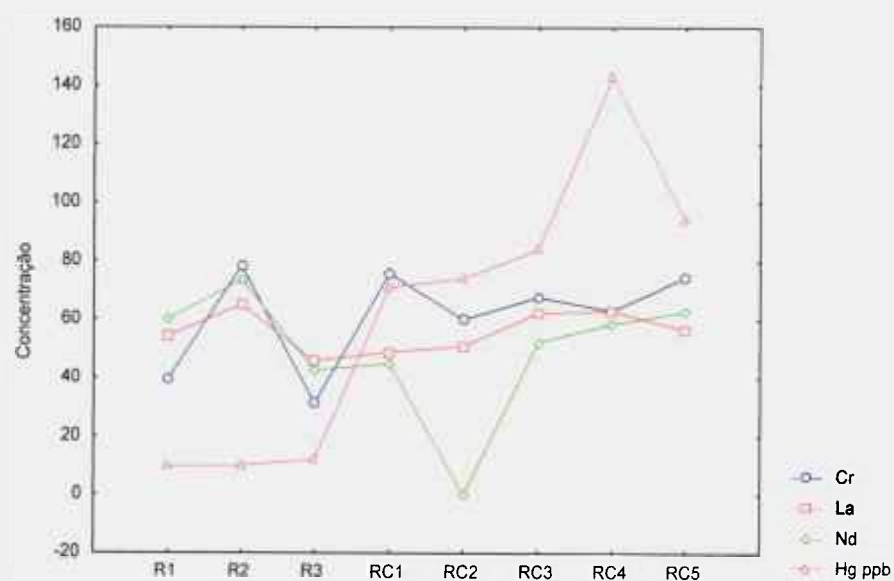


FIGURA 5.5e: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

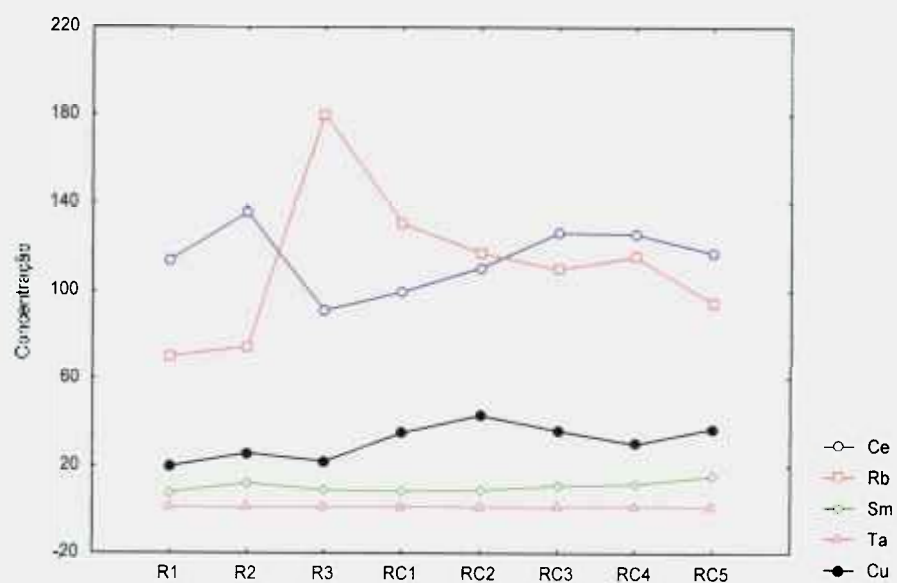


FIGURA 5.5f: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

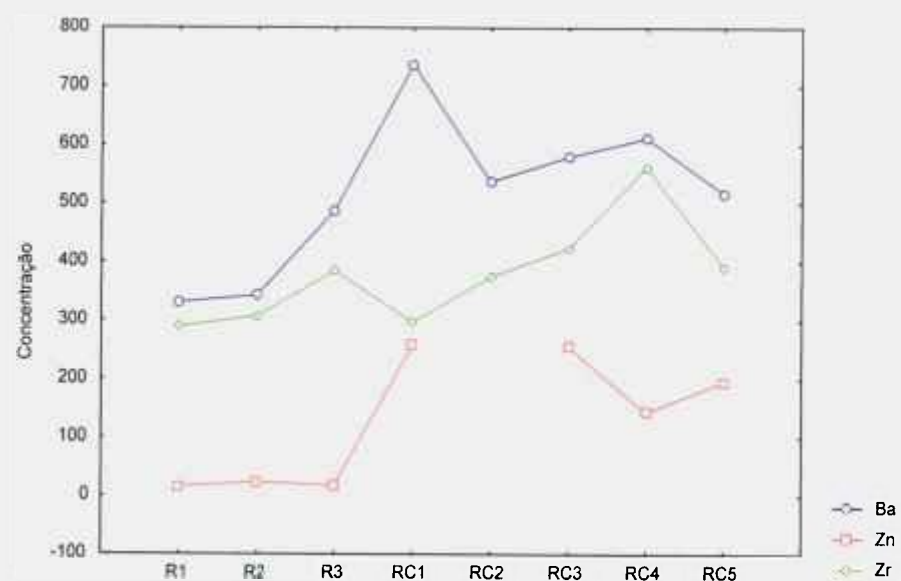


FIGURA 5.5g: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Cubatão. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

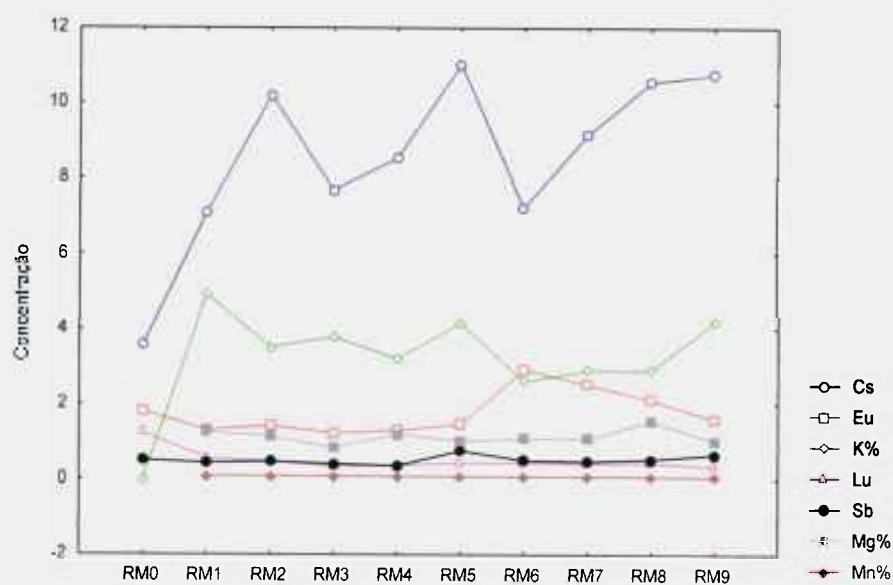


FIGURA 5.6a: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

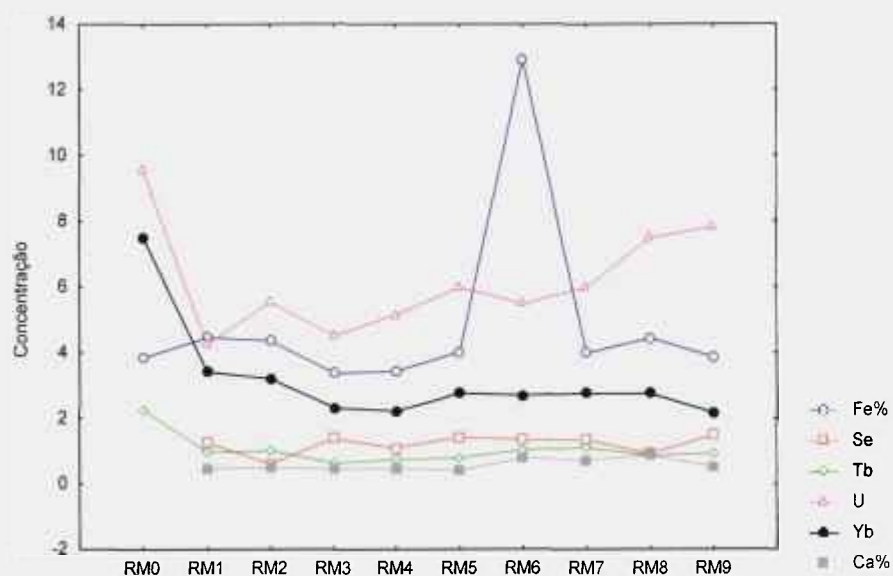


FIGURA 5.6b: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

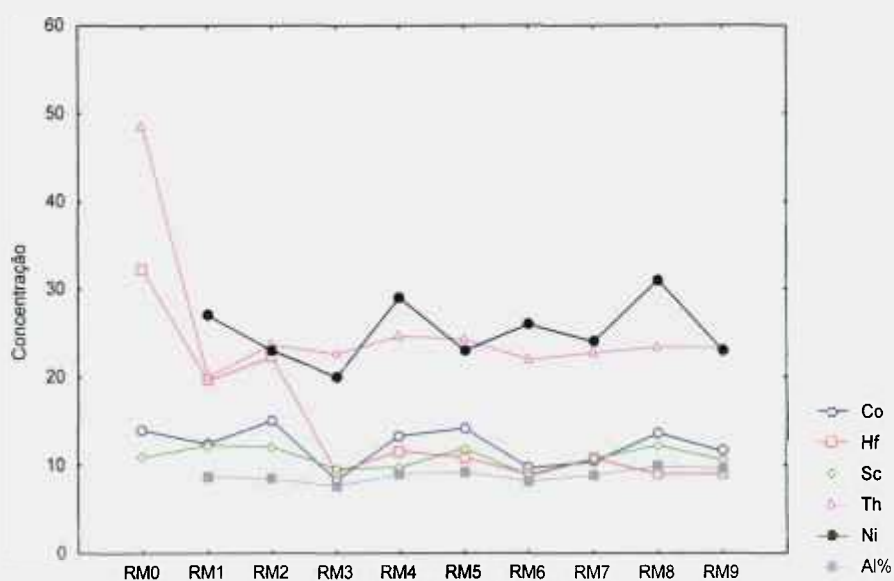


FIGURA 5.6c: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

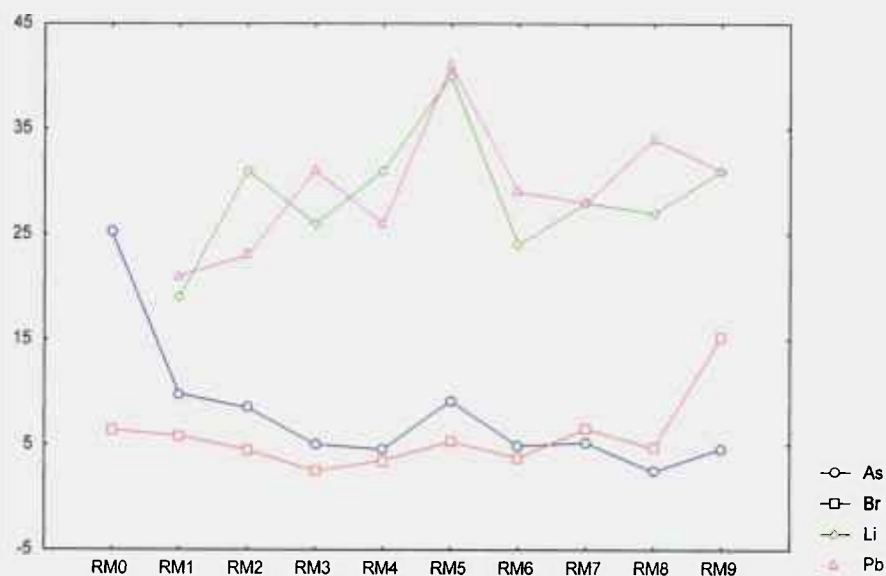


FIGURA 5.6d: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

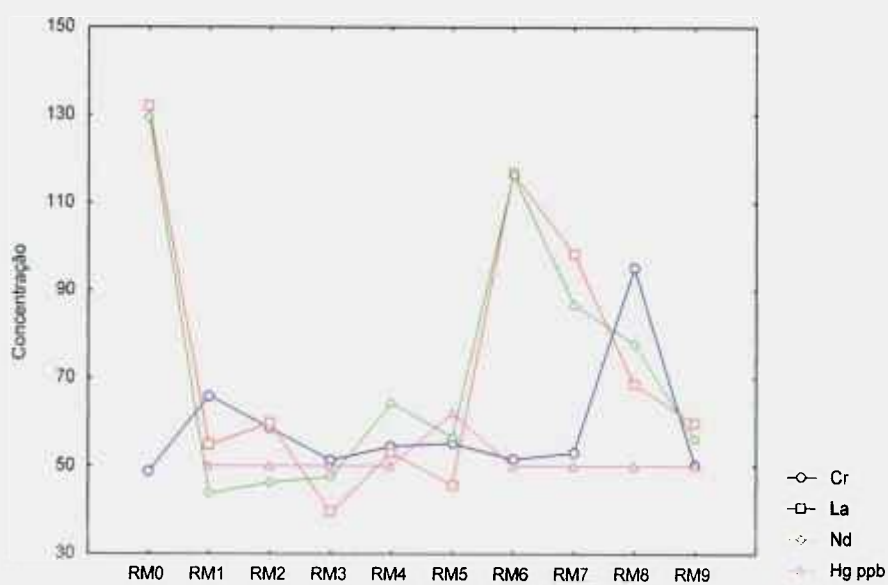


FIGURA 5.6e: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

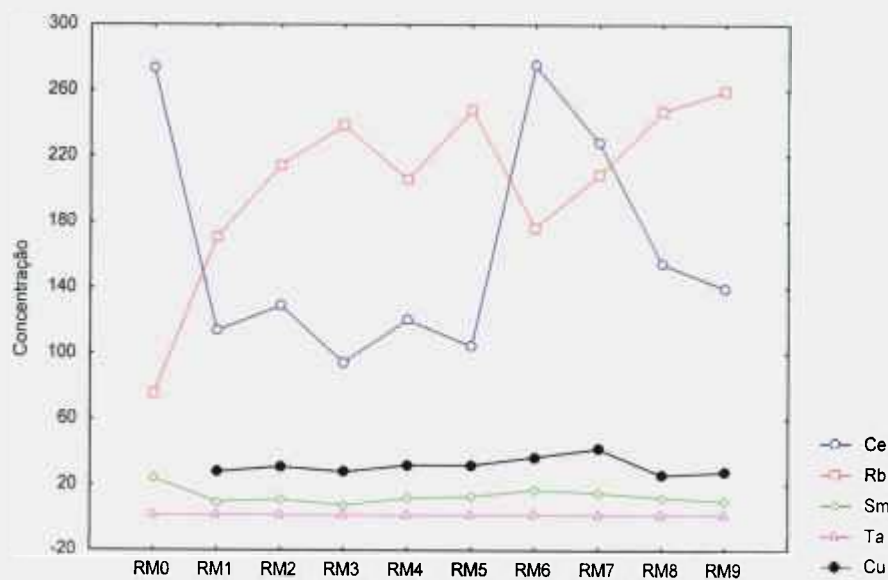


FIGURA 5.6f: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

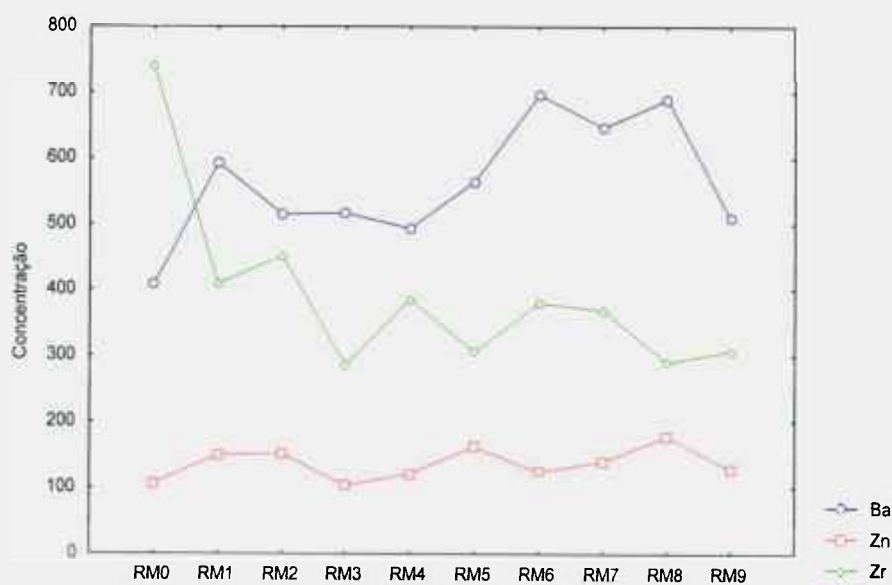


FIGURA 5.6g: Distribuição dos elementos nas amostras do rio Mogi. As concentrações são dadas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Entre as amostras do rio Cubatão as concentrações dos elementos terras raras são maiores nos pontos R2, RC3 e RC4 e o mesmo se observa para Th e U. Os elementos Hg, Hf e Zn foram encontrados em maior quantidade no ponto RC4.

Entre as amostras provenientes do rio Mogi o ponto RM0 apresenta as maiores concentrações de As, terras raras leves, Th, U e Zr; os maiores valores de Cu foram obtidos nos pontos RM6 e RM7; de Fe no ponto RM6; de Cr no ponto RM8 e de Ba e Ca nos pontos RM6, RM7 e RM8. Nestes últimos pontos também são encontrados valores de concentração maiores para os elementos terras raras leves (La, Ce e Nd). O U apresenta uma tendência de aumento a jusante do ponto RM6. Cabe ressaltar que os elementos Ca, Ba, terras raras leves, U e Th estão associados ao fosfogesso.

Considerando-se os resultados obtidos para os diferentes compartimento verifica-se a tendência geral, relatada em literatura (Solomons & Förstner, 1984; Mudroch & Duncan 1986), de diminuição da concentração de elementos metálicos com o aumento da salinidade. O comportamento clássico dos sedimentos em zonas fluviais e estuarinas estabelece que as partículas de maior dimensão são depositadas na região fluvial, as partículas menores são transportadas até a região estuarina onde se depositam devido a diferentes processos de sedimentação, tais como floculação, coagulação, sedimentação causada pela diminuição da capacidade de transporte e retenção mecânica causada pela vegetação (Gibbs, 1973; Kremiling, 1988; Ciffroy *et al.*, 2003). Desta forma, a combinação dos efeitos de adsorção de elementos traços em sedimentos finos (Solomons & Förstner, 1984; Aloupi & Angelidis, 2001), maior deposição de material particulado (Duursma, 1995; Ciffroy *et al.*, 2003) e diluição da concentração elementos traços pelo sedimento marinho (Molisani *et al.*, 1999; Cardoso *et al.*, 2001) explicam o comportamento observado de diminuição da concentração dos elementos com o aumento da salinidade (ou seja, à medida que os compartimentos mudam de fluviais para estuarino e marinho).

Deve-se considerar também que processos como ressuspensão dos sedimentos de fundo, dessorção dos metais das partículas, difusão dos metais do sedimento para a coluna de água (Liu *et al.*, 1998) e processos biológicos também

irão afetar o comportamento destes elementos em ambientes estuarinos, tornando-os disponíveis para os organismos bentônicos e o ecossistema. A acumulação de contaminantes em sedimentos pode, portanto, representar sérios problemas ambientais (Santschi *et al.*, 1984; Tiller *et al.*, 1989, Millward & Gregg, 1997). Elementos metálicos contaminam o ambiente costeiro através de precipitação atmosférica, descarga fluvial e disposição direta de efluentes. As descargas fluviais são a principal fonte transportadora de metais para as zonas costeiras, especialmente através de material particulado em suspensão (Förstner & Wittmann, 1981, Solomons *et al.* 1988, Buckley *et al.*, 1995, Cochran *et al.*, 1998).

Tomando-se os elementos Na, Rb, K, Li e Ca como indicadores de salinidade (Grande, 2003), verifica-se uma tendência geral de aumento de salinidade ao longo do rio Mogi, como mostrado na FIGURA 5.7. Desta forma, o aumento das concentrações de terras raras leves e U nesta região pode ser devido à contribuição de fontes externas, uma vez que o mesmo não se observa para os demais elementos metálicos ou matéria orgânica (TABELA 4.4).

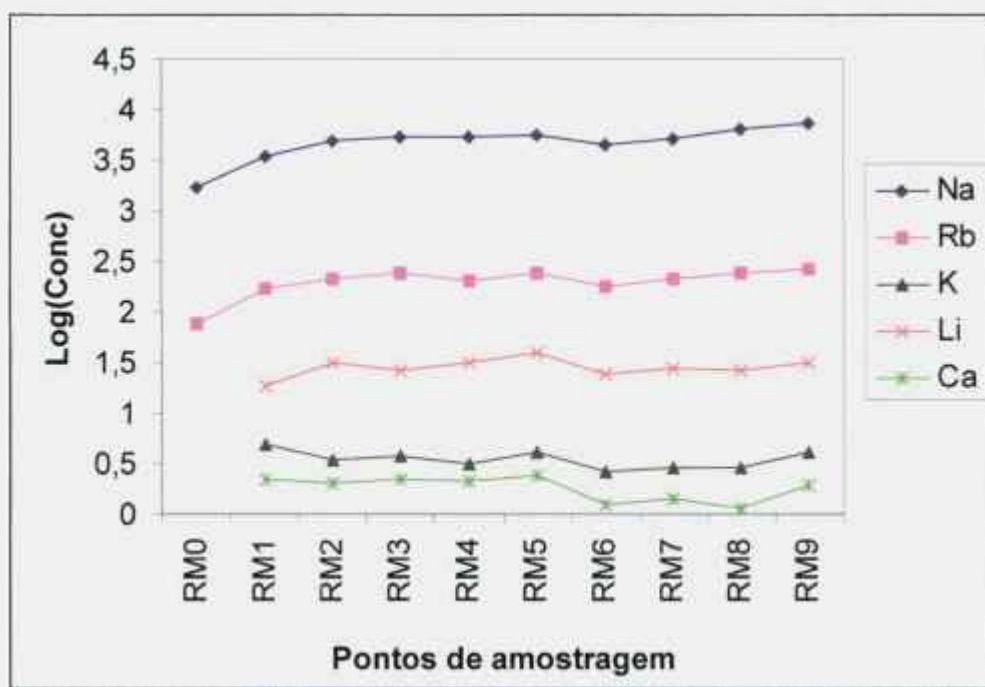


FIGURA 5.7: Distribuição das concentrações de Na, Rb, K, Li e Ca ao longo do rio Mogi.

5.1.1 Canal de São Vicente

Na TABELA 5.1 são apresentados o valor médio, o desvio padrão e a variação para as concentrações dos elementos analisados neste compartimento. Nestes dados foram incluídos os valores obtidos por Siqueira (2003) e CETESB (2001). Como visto anteriormente, nesta região são registrados os menores valores de concentração. De acordo com Siqueira (2003) o canal de São Vicente apresenta baixas profundidades, está menos sujeito a trocas de massas de águas com a Baía de Santos e apresenta menores teores de salinidade. Os pontos amostrados nesta região apresentam baixa concentração de Fe e Mn e concentração relativamente alta de Ca. Desta forma, os valores observados podem ser devidos a condições redutoras, que favoreçam a dissolução de óxidos dos Fe e Mn (Hem, 1963), bem como pelo efeito de diluição do sedimento pelo carbonato de cálcio (Angelides & Aloupi, 1997).

Na TABELA 5.2 são mostrados alguns valores registrados em literatura para ambientes estuarinos impactados e não impactados, juntamente com os valores médios da crosta continental superior (CCS). Os valores encontrados para o canal de São Vicente apresentam teores relativamente elevados em relação a CCS apenas para os elementos As, Br e Ca. Os demais elementos apresentam valores relativamente baixos, mesmo comparados às regiões não impactadas.

5.1.2 Canal de Santos

Na TABELA 5.1 são apresentados o valor médio, o desvio padrão e a variação para as concentrações dos elementos analisados neste compartimento. O canal de Santos apresenta concentrações relativamente elevadas em relação ao canal de São Vicente. O primeiro apresenta, para todos os elementos, exceto As, Se e Ca, valores médios variando de duas a quinze vezes o valor do segundo.

Nesta região verificam-se profundidades mais elevadas, principalmente em função das atividades de dragagem devido ao porto de Santos, menores teores de Ca e maiores de Fe. Considerando-se os elementos Cs, Li, Rb e K como indicativos da quantidade de minerais argilosos no sedimento (Spencer, 2002; Araujo, 2002), pode-se inferir que o canal de Santos apresenta maior quantidade de sedimentos finos visto que as concentrações obtidas para o canal de São Vicente de Li, Cs e Rb são 2, 4 e 2 vezes menores, em média, que o canal de Santos, o que acarreta maior acumulação de metais por adsorção.

Comparando-se os valores obtidos para o canal de Santos com os valores da TABELA 5.2 verifica-se que suas concentrações são, em geral, semelhantes aos de outras regiões impactadas e maiores que os observados para as regiões não impactadas e a CCS. Os valores médios obtidos para os elementos associados a minerais pesados, tais como Hf, Zr, ETR, Th e U (Taylor & McLennan, 1985), próximos aos valores da média da CCS e das regiões não impactadas indicam que não há enriquecimento em relação a estes minerais nos sedimentos da região. Desta forma os valores relativamente altos para os elementos citados acima nos pontos

CS1 e CS4 refletem a influência antrópica devido à proximidade em relação à Cosipa e ao Porto de Santos, respectivamente.

5.1.3 Baía de Santos

Na TABELA 5.1 são apresentados o valor médio, o desvio padrão e a variação para as concentrações dos elementos analisados neste compartimento. Os valores médios para esta região são menores que os observados para o canal de Santos exceto para os elementos As, K, Se e Ca.

O enriquecimento relativo da Baía em relação ao canal de Santos verificado para o Ca, assim como o empobrecimento em relação aos elementos relacionados aos aluminossilicatos (Cs, Rb, Li, Fe e Al) estão relacionados aos efeitos de diluição do sedimento por carbonatos e aos efeitos antrópicos, provocados pelas atividades industriais, mais acentuados na região do canal, como pode ser verificado pela razão Fe_B/Fe_{CS} e Pb_B/Pb_{CS} , cujos valores são 0,5 e 0,4, respectivamente .

Comparados aos valores apresentados na TABELA 5.2 para ambientes impactados, os valores médios registrados na Baía de Santos são relativamente menores.

5.1.4 Rios do Estuário

Na TABELA 5.1 são apresentados o valor médio, o desvio padrão e a variação para as concentrações dos elementos analisados neste compartimento. Comparados aos demais compartimentos, os rios do estuário de Santos apresentam menores concentrações de Ca e teores mais elevados de Al, Fe, Cs, Rb e K indicando menores contribuições de carbonatos para estes sedimentos e maior contribuição de sedimentos argilosos devido aos processos de floculação, adsorção e deposição de partículas que ocorrem nas zonas de misturas nos estuários, levando ao enriquecimento de metais traços no sedimento (Sholkovitz, 1978).

Comparando-se os resultados médios obtidos para os rios do estuário com os valores da TABELA 5.2 verifica-se que estes são semelhantes aos registrados em

ambientes impactados. Os estuários dos rios Tinto e Odiel, na Espanha e do rio Peryar na Índia são regiões que abrigam complexos industriais para produção de ácido fosfórico, assim como ocorre nas proximidades dos rios Mogi e Cubatão. No caso da Espanha, entretanto, parte do fosfogesso produzida era diretamente descartada no rio, daí os altos valores observados (Caliani *et al.*, 1997).

5.1.5 Análise de Correlação

Na TABELA 5.3 são mostrados os coeficientes de correlação obtidos utilizando-se as concentrações dos elementos químicos, matéria orgânica e fração fina, determinadas em todo o conjunto de amostras. Observa-se que existe forte correlação positiva entre os elementos terras raras entre si, principalmente considerando as terras raras leves, com Th e U e demais metais traços. Este comportamento para os elementos terras raras também foi observado por Lerche & Nozaki (1998) e Hamilton (2000).

Entre os elementos maiores, apenas o Ca apresenta correlação negativa com as terras raras, Th, U e a maioria dos demais elementos considerados. Estas correlações negativas indicam que o Ca não está associado à mesma fração granulométrica ou mineralógica que os demais elementos nem são provenientes da mesma fonte. Assim, a maior contribuição de Ca para os sedimentos deve estar relacionada, provavelmente, a carbonatos biogênicos, associados à fração mais grossa (Angelides & Aloupi, 1997) e, considerando sua distribuição relativamente homogênea em cada compartimento, este não afeta a distribuição dos demais elementos nestes sedimentos, exceto como agente de diluição.

TABELA 5.1: Concentrações médias e variações obtidas por compartimento para a região do estuário de Santos. Valores expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

	SV		CS	
	Média $\pm$ DP	Intervalo	Média $\pm$ DP	Intervalo
As	4 $\pm$ 3	1,7 -8,3	5 $\pm$ 3	1,6 -7,9
Ba	241 $\pm$ 131	100 -399	380 $\pm$ 36	329 -419
Br	15 $\pm$ 4	12 -20	77 $\pm$ 48	23 -152
Ce	18 $\pm$ 6	10 -24	87 $\pm$ 51	31 -179
Co	2 $\pm$ 1	1,2 -3,7	8 $\pm$ 3	3,2 -13,2
Cr	14 $\pm$ 4	8,8 -17,5	55 $\pm$ 25	15,3 -83,4
Cs	1,1 $\pm$ 0,4	0,5 -1,3	4 $\pm$ 1	1,7 -6,1
Eu	0,4 $\pm$ 0,2	0,2 -0,6	1,1 $\pm$ 0,5	0,6 -2,1
Fe(%)	0,9 $\pm$ 0,4	0,5 -1,4	4 $\pm$ 3	1,0 -10,6
Hf	3,2 $\pm$ 0,8	2,3 -4,2	5 $\pm$ 2	2,4 -8,7
K(%)	1 $\pm$ 1	0,4 -2,2	1,2 $\pm$ 0,5	0,6 -1,6
La	7 $\pm$ 2	4,4 -9,4	38 $\pm$ 22	17 -80
Lu	0,10 $\pm$ 0,04	0,06 -0,13	0,30 $\pm$ 0,07	0,19 -0,41
Na	4384 $\pm$ 2504	2516 -8079	15250 $\pm$ 5742	7909 -24799
Nd	7 $\pm$ 3	5,3 -11,0	35 $\pm$ 15	18 -59
Rb	32 $\pm$ 16	12,5 -50,7	70 $\pm$ 18	48 -91
Sb	0,2 $\pm$ 0,1	0,12 -0,25	0,8 $\pm$ 0,7	0,2 -2,1
Sc	1,8 $\pm$ 0,6	0,9 -2,3	9 $\pm$ 4	2,7 -13,7
Se	0,5	0,5 -0,5	0,57 $\pm$ 0,03	0,6 -0,6
Sm	1,3 $\pm$ 0,4	0,7 -1,8	7 $\pm$ 3	2,9 -12,9
Ta	0,3 $\pm$ 0,1	0,2 -0,5	1,1 $\pm$ 0,5	0,6 -2,0
Tb	0,2 $\pm$ 0,1	0,09 -0,23	0,4 $\pm$ 0,1	0,2 -0,6
Th	2,4 $\pm$ 0,5	1,6 -2,8	10 $\pm$ 4	3,7 -15,5
U	1,0 $\pm$ 0,6	0,6 -1,8	4 $\pm$ 2	1,9 -6,2
Yb	0,5 $\pm$ 0,2	0,3 -0,6	1,7 $\pm$ 0,6	1,0 -2,5
Zr	109 $\pm$ 8	97 -117	197 $\pm$ 53	125 -285
Hg	34 $\pm$ 23	17 -50	410 $\pm$ 330	49 -814
Cu	2 $\pm$ 2	1 -4	23 $\pm$ 16	6,5 -40
Li	17		39 $\pm$ 7	34 -44
Ni	3 $\pm$ 1	2,5 -4,3	16 $\pm$ 9	3,8 -25
Pb	5 $\pm$ 2	3,2 -6,4	73 $\pm$ 90	8 -220
Zn	6 $\pm$ 2	5,4 -7,5	58 $\pm$ 66	5,9 -158
Al(%)	3,9		5,7 $\pm$ 0,4	5,4 -5,9
Mg(%)	0,6		1,35 $\pm$ 0,07	1,3 -1,4
Ca(%)	9,5		2,5 $\pm$ 1,1	1,75 -3,27
Mn(%)	0,008 $\pm$ 0,001	0,008 -0,009	0,04 $\pm$ 0,04	0,007 -0,097

Continuação da TABELA 5.1.

	B		R	
	Média ± DP	Intervalo	Média ± DP	Intervalo
As	6 ±3	4,1 -11,1	9 ±6	2,5 -25,2
Ba	363 ±102	186 -522	487 ±140	252 -737
Br	49 ±38	16 -133	23 ±36	1 -115
Ce	44 ±19	18 -76	128 ±58	53 -275
Co	6 ±3	2,5 -10,5	11 ±4	4,3 -20
Cr	26 ±11	12,5 -43,3	56 ±17	26,3 -95
Cs	3 ±1	1,2 -4,9	6 ±3	2,9 -11
Eu	0,7 ±0,3	0,3 -1,1	1,5 ±0,5	0,7 -2,9
Fe(%)	2,1 ±0,8	1,0 -3,5	4 ±2	2,0 -12,9
Hf	3 ±3	1,1 -10,0	12 ±7	3,2 -32,2
K(%)	1,5 ±0,3	0,9 -1,8	2 ±1	0,4 -4,9
La	18 ±8	7,3 -32,1	58 ±27	16,1 -131,8
Lu	0,2 ±0,1	0,1 -0,3	0,5 ±0,3	0,2 -1,2
Na	12974 ±8821	5217 -33037	5712 ±4179	1674 -20724
Nd	19 ±9	9,6 -36,3	58 ±25	21,1 -130
Rb	61 ±16	34,4 -82,6	143 ±71	51,2 -259
Sb	0,2 ±0,1	0,1 -0,5	0,5 ±0,3	0,2 -1,2
Sc	5 ±3	2,2 -10,9	11 ±3	5,9 -16,1
Se	0,5 ±0,4	0,2 -1,4	0,9 ±0,4	0,3 -1,5
Sm	3 ±1	1,3 -5,5	11 ±5	2,5 -23,9
Ta	0,6 ±0,4	0,2 -1,4	1,3 ±0,4	0,6 -1,9
Tb	0,3 ±0,2	0,2 -0,7	0,6 ±0,4	0,0 -1,4
Th	6 ±3	2,4 -10,0	20 ±8	8,4 -48,5
U	1,4 ±0,8	0,6 -2,9	5 ±2	2,7 -13,6
Yb	1,1 ±0,5	0,4 -1,8	3 ±1	1,0 -7,5
Zr	111 ±66	53 -269	349 ±126	154 -738
Hg	165 ±181	32 -504	125 ±142	10 -460
Cu	10 ±6	1,2 -18	31 ±16	9 -92
Li	28 ±13	19 -42	25 ±7	16 -40
Ni	9 ±4	3,4 -15,3	23 ±7	8,9 -33
Pb	27 ±23	5 -60	27 ±10	12,6 -59
Zn	26 ±22	4,2 -62	78 ±44	14,2 -131
Al(%)	5,1 ±0,5	4,7 -5,6	8,6 ±0,9	7,0 -9,8
Mg(%)	0,9 ±0,3	0,7 -1,2	1,1 ±0,2	0,8 -1,6
Ca(%)	3,4 ±0,3	3,1 -3,6	0,5 ±0,2	0,3 -0,9
Mn(%)	0,04 ±0,02	0,01 -0,06	0,06 ±0,03	0,0 -0,1

TABELA 5.2: Valores encontrados em literatura para regiões estuarinas impactadas (*) e não impactadas (**) e para a média da Crosta Continental Superior (CCS). Todos os valores são expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

	Baía de Sepetiba*	Portugal*	Índia*	Espanha ¹ *	Baía do Ribeira**	Espanha ² **	CCS
As	11,3		0,1 – 1,9	12 - 850		9,9	2
Ba	363,5		540 – 1430			22	668
Br	120,3						1,6
Ce	285,3					51	65,7
Co	9,3		3 – 18			1,9	11,6
Cr	61,2	83	39 – 170	<10 - 150	72		35
Cs	4,8					1,7	5,8
Eu	1,7					0,59	0,95
Fe(%)	4	3,31			4,08	0,61	3,08
Hf	27,5		0,8 – 3,2			3,5	5,8
K(%)		2,67					2,86
La	133,1				50	24	32,3
Lu	0,6					0,21	0,32
Na							25669
Nd						22,5	26
Rb	91,1	174	9 – 29			36,3	112
Sb						0,3	0,31
Sc	11,5		3 – 47			32	11
Se							0,08
Sm	16,6					3,9	4,7
Ta			0,2 – 1,3			0,6	2,2
Tb						0,48	0,64
Th	61,4		3,7 – 13,1			11,4	10,7
U	7		0,5 – 3,1			3,5	2,8
Yb	3,3					1,4	2,2
Zr		1300	21 – 214		28	113,4	237
Hg				100 - 11600			56
Cu		26	5 – 51	<10 - 1800	14	17	25
Li			0,4 – 25,7				22
Ni		39	6 – 63	<10 - 46	45	6	20
Pb		50	20 – 62	<10 - 926		26,3	20
Zn	309,1	88	82 – 1130	61 - 2300	113	17	71
Al(%)		7,92			8,89		8,04
Mg(%)					1,46		1,34
Ca(%)		20,3			1,82		2,9
Mn(%)		0,04			0,005	0,022	0,06

Dados da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro: fonte Wasserman *et al.*, (2001), valores médios.

Dados de Portugal: Plataforma continental noroeste adjacente aos estuários dos rios Douro e Minho, fonte Araujo *et al.*, (2002), valores máximos.

Dados da Espanha¹: estuários dos rios Tinto e Odiel, Huelva, fonte Caliani *et al.* (1997). Os maiores valores observados correspondem àqueles obtidos nas proximidades de um complexo industrial para produção de ácido fosfórico, no qual parte do fosfogesso produzida era descartada diretamente na água dos rios.

Dados da Espanha²: fonte Marqués *et al.* (2000), dados referentes a amostras provenientes da costa mediterrânea da Espanha.

Dados da Baía do Ribeira, Rio de Janeiro: fonte Cardoso *et al.* (2001), valores médios.

Dados da Índia: Fonte Paul (2001), variação de concentração obtida para sedimentos do estuário do rio Periyar, na costa do Mar da Arábia. Nesta região localizam-se um complexo industrial para produção de fertilizantes, uma refinaria de óleo e uma fábrica para processamento de terras raras e zinco.

CCS: fontes Taylor & McLennan (1985) e Wedephol (1995).

O Na possui correlação positiva significativa apenas com Br, Li e Hg e negativa com Hf e Zr, apresentando correlações negativas não significativas com os demais elementos. O Fe apresenta correlação positiva com a maioria dos metais. Entretanto, com os elementos Li e Al, estas não são significativas. Um comportamento semelhante é observado para o Mn. Estas observações indicam que para estes elementos, mesmo ocorrendo em quantidades de porcentagem nos sedimentos, suas concentrações estão sendo afetadas por fontes antrópicas locais como as indústrias e lixões (Cesteb, 2001).

Os semimetais As e Sb, de maneira geral, não são bem correlacionados com os elementos alcalinos e alcalinos terrosos, sendo que o primeiro mostra correlação significativa principalmente com as terras raras pesadas, Th e correlação negativa com Na e Br, indicando aumento de solubilidade com a salinidade.

TABELA 5.3: Coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos elementos, matéria orgânica (MO) e fração fina (FF). Em destaque, estão os valores com nível de significância maior que 0,05.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf
As	1,00									
Ba	0,30	1,00								
Br	-0,29	-0,35	1,00							
Ce	0,40	0,61	-0,13	1,00						
Co	0,57	0,70	-0,12	0,63	1,00					
Cr	0,31	0,64	0,09	0,65	0,81	1,00				
Cs	0,10	0,73	-0,10	0,61	0,72	0,69	1,00			
Eu	0,25	0,76	-0,06	0,93	0,67	0,73	0,72	1,00		
Fe	0,21	0,56	0,09	0,78	0,55	0,64	0,51	0,85	1,00	
Hf	0,65	0,49	-0,43	0,63	0,64	0,44	0,43	0,49	0,28	1,00
K	-0,07	0,71	-0,30	0,36	0,55	0,49	0,77	0,51	0,38	0,33
La	0,47	0,61	-0,18	0,99	0,66	0,66	0,59	0,91	0,76	0,68
Lu	0,77	0,57	-0,26	0,70	0,79	0,63	0,41	0,60	0,45	0,84
Na	-0,32	-0,23	0,86	-0,13	-0,09	0,03	-0,06	-0,01	0,12	-0,46
Nd	0,34	0,55	-0,18	0,93	0,54	0,61	0,57	0,84	0,66	0,63
Rb	0,01	0,74	-0,33	0,55	0,61	0,53	0,92	0,65	0,43	0,44
Sb	0,50	0,40	0,18	0,47	0,57	0,61	0,38	0,55	0,66	0,22
Sc	0,51	0,66	0,06	0,66	0,93	0,89	0,74	0,72	0,60	0,58
Se	0,00	0,52	-0,10	0,59	0,42	0,42	0,75	0,63	0,49	0,29
Sm	0,51	0,62	-0,23	0,94	0,73	0,70	0,63	0,86	0,69	0,74
Ta	0,26	0,68	-0,02	0,82	0,74	0,77	0,87	0,88	0,74	0,53
Tb	0,68	0,62	-0,39	0,73	0,73	0,54	0,47	0,63	0,44	0,83
Th	0,55	0,56	-0,26	0,87	0,73	0,66	0,66	0,75	0,52	0,82
U	0,36	0,41	0,13	0,71	0,55	0,66	0,70	0,68	0,50	0,48
Yb	0,75	0,55	-0,25	0,77	0,77	0,65	0,46	0,66	0,48	0,88
Zn	0,33	0,54	-0,01	0,52	0,63	0,67	0,48	0,61	0,65	0,27
Zr	0,61	0,59	-0,37	0,77	0,71	0,57	0,53	0,67	0,47	0,94
MO	-0,17	-0,36	0,82	-0,20	-0,26	-0,08	-0,13	-0,16	-0,11	-0,34
FF	-0,33	0,49	0,49	-0,02	0,24	0,18	0,62	0,26	0,07	-0,60
Hg	-0,14	-0,16	0,56	0,01	-0,13	0,13	-0,10	0,06	0,20	-0,26
Cu	0,38	0,50	0,10	0,55	0,53	0,58	0,42	0,59	0,48	0,30
Li	-0,22	-0,17	0,57	0,09	-0,02	0,17	0,36	0,08	0,10	-0,31
Ni	0,43	0,75	-0,21	0,76	0,89	0,88	0,71	0,77	0,63	0,62
Pb	0,03	0,10	0,48	0,32	0,17	0,42	0,12	0,38	0,54	-0,18
Al	0,26	0,75	-0,52	0,52	0,73	0,53	0,87	0,53	0,20	0,55
Mg	0,11	0,34	0,30	0,47	0,45	0,74	0,51	0,50	0,43	0,09
Ca	-0,37	-0,81	0,27	-0,53	-0,76	-0,64	-0,71	-0,57	-0,32	-0,61
Mn	0,32	0,72	-0,22	0,64	0,75	0,63	0,64	0,67	0,60	0,56

TABELA 5.3: continuação.

	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm
K	1,00									
La	0,35	1,00								
Lu	0,24	0,76	1,00							
Na	-0,13	-0,17	-0,28	1,00						
Nd	0,33	0,93	0,67	-0,17	1,00					
Rb	0,84	0,53	0,34	-0,21	0,54	1,00				
Sb	0,24	0,49	0,51	0,21	0,31	0,25	1,00			
Sc	0,53	0,68	0,75	0,02	0,60	0,60	0,59	1,00		
Se	0,71	0,57	0,26	0,03	0,58	0,75	0,29	0,51	1,00	
Sm	0,43	0,96	0,80	-0,21	0,93	0,58	0,48	0,74	0,56	1,00
Ta	0,64	0,82	0,59	0,05	0,77	0,78	0,58	0,81	0,81	0,83
Tb	0,30	0,78	0,94	-0,39	0,69	0,42	0,42	0,66	0,36	0,78
Th	0,43	0,89	0,81	-0,28	0,87	0,63	0,38	0,73	0,62	0,93
U	0,31	0,70	0,53	-0,03	0,70	0,51	0,38	0,67	0,59	0,74
Yb	0,28	0,83	0,96	-0,28	0,75	0,41	0,46	0,77	0,35	0,87
Zn	0,42	0,53	0,48	0,05	0,41	0,35	0,84	0,58	0,42	0,54
Zr	0,36	0,82	0,87	-0,42	0,75	0,52	0,37	0,69	0,40	0,86
MO	-0,36	-0,25	-0,27	0,50	-0,17	-0,35	-0,21	-0,04	-0,29	-0,25
FF	0,21	-0,10	-0,33	0,56	-0,11	0,40	0,32	0,14	0,26	-0,22
Hg	-0,26	-0,04	-0,14	0,45	-0,06	-0,25	0,29	-0,01	-0,15	-0,08
Cu	0,43	0,56	0,49	0,08	0,44	0,39	0,54	0,59	0,51	0,57
Li	0,09	0,04	-0,35	0,59	0,11	0,23	0,21	0,06	0,61	0,06
Ni	-0,66	0,80	0,79	-0,19	0,70	0,64	0,56	0,91	0,50	0,88
Pb	0,07	0,29	0,07	0,47	0,17	-0,00	0,72	0,24	0,36	0,25
Al	0,75	0,56	0,45	-0,41	0,51	0,83	0,08	0,68	0,51	0,67
Mg	0,23	0,49	0,17	0,41	0,38	0,32	0,47	0,52	0,27	0,47
Ca	-0,69	-0,57	-0,62	0,18	-0,51	-0,67	-0,22	-0,81	-0,30	-0,69
Mn	0,71	0,66	0,64	-0,10	0,45	0,64	0,59	0,66	0,50	0,67

TABELA 5.3: continuação.

	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr	MO	FF	Hg
Ta	1,00									
Tb	0,58	1,00								
Th	0,79	0,82	1,00							
U	0,76	0,51	0,76	1,00						
Yb	0,65	0,90	0,90	0,61	1,00					
Zn	0,65	0,50	0,41	0,36	0,43	1,00				
Zr	0,68	0,87	0,90	0,63	0,93	0,37	1,00			
MO	-0,15	-0,39	-0,26	0,34	-0,28	-0,48	-0,28	1,00		
FF	0,38	-0,18	-0,41	0,02	-0,53	0,39	-0,58	0,27	1,00	
Hg	0,10	-0,26	-0,18	0,20	-0,17	0,23	-0,21	0,63	-0,58	1,00
Cu	0,55	0,35	0,54	0,36	0,51	0,48	0,43	-0,02	0,26	0,13
Li	0,28	-0,39	0,13	0,38	-0,19	0,08	-0,25	0,12	0,35	0,32
Ni	0,79	0,75	0,88	0,58	0,86	0,68	0,77	-0,31	0,14	-0,12
Pb	0,36	0,01	0,12	0,21	0,09	0,73	-0,03	0,12	0,41	0,56
Al	0,73	0,53	0,84	0,71	0,56	0,19	0,62	-0,28	0,71	-0,48
Mg	0,62	0,09	0,45	0,67	0,34	0,50	0,21	-0,00	0,27	0,24
Ca	-0,69	-0,62	-0,83	-0,66	-0,74	-0,30	-0,71	0,49	0,38	0,25
Mn	0,68	0,71	0,70	0,30	0,66	0,78	0,62	-0,54	-0,23	-0,09

TABELA 5.3: continuação.

	Cu	Li	Ni	Pb	Al	Mg	Ca	Mn
Cu	1,00							
Li	0,04	1,00						
Ni	0,64	-0,08	1,00					
Pb	0,42	0,34	0,28	1,00				
Al	0,57	0,02	0,76	-0,33	1,00			
Mg	0,41	0,49	0,55	0,33	0,45	1,00		
Ca	-0,73	-0,10	-0,81	0,12	-0,80	-0,42	1,00	
Mn	0,51	-0,10	0,77	0,45	0,47	0,32	-0,66	1,00

Os elementos As, Br, Na, Li, Hg e Pb são os que apresentam correlações menos significativas com os demais. Entretanto, Pb e Hg possuem boa correlação positiva entre si. O Pb não apresenta um padrão sistemático aparente de distribuição, embora fontes pontuais de contaminação possam ser identificadas (como visto anteriormente). Apesar de correlações positivas terem sido observadas com relação ao Fe, Cr, Cu, Mn e Zn, a ausência de correlação com os demais metais, com a matéria orgânica e a fração fina indica que a distribuição do Pb deve ser controlada principalmente por fontes difusas, como por exemplo, a deposição atmosférica (Larini, 1987; Paoliello & Chasin, 2001).

Os elementos Zr e Hf apresentam boa correlação com a maioria dos elementos e entre si (0,94), como esperado em função de sua similaridade química, com correlação inversa à fração fina indicando, segundo Randle e Al-Jundi, (2001), que estes elementos não estão associados à fração de sedimentos argilosos. Os elementos Th e U possuem boa correlação positiva entre si e com a maioria dos metais traços e maiores.

Entre os elementos associados à fração argilosa o Al, Cs, Sc e Rb apresentam boa correlação com todos os metais traços e maiores. O Li, no entanto, não apresenta tais correlações como esperado (Aloupi e Angelidis, 2001). Os valores de correlação obtidos para Al e Cs (0,71 e 0,62, respectivamente) com a fração fina indicam, que neste caso, estes elementos são os melhores representantes da variação granulométrica.

A relação de linearidade entre o conteúdo de metais e a porcentagem de fração fina já foi amplamente verificada em trabalhos com sedimentos cuja granulometria analisada é a inferior a 230 mesh (Forstner & Solomon, 1980; Matthai & Birch, 2003). Estas correlações também se verificam nos sedimentos do estuário de Santos, como será posteriormente apresentado para a fração inferior a 200 mesh. No entanto, as concentrações dos metais determinadas na fração total do sedimento, referentes a esta discussão, não mostram correlação com a porcentagem de FF, exceto os já citados Al e Cs e os elementos Hf, Yb, Zr e Hg, que apresentam, com FF correlações negativas. Outra característica observada para a fração total é a

correlação negativa, não significativa, na maioria dos casos, entre o conteúdo de matéria orgânica e a concentração de metais.

O conteúdo de MO determinado para as amostras deste trabalho variou de 1 a 13%, excetuando-se o valor de 25% do ponto R4. Siqueira *et al.* (2003) determinaram uma variação de 0,1 a 10% para amostras dos canais de Santos, São Vicente e Baía de Santos, e coeficiente de correlação de 0,5 entre Hg e MO. Luiz-Silva *et al.* (2003) apontaram variações nas proporções granulométricas entre amostras coletadas em uma mesma estação de amostragem e verificaram a predominância de areia fina com menor quantidade de silte e argila nos sedimentos desta região.

Em sedimentos de superfície, a decomposição de matéria orgânica por microrganismos esgota o oxigênio dissolvido e, se não houver fornecimento suficiente a partir da superfície, os microrganismos passam a consumir outros compostos, como nitratos e sulfatos, de forma a continuar a degradação e o ambiente atinge condições anóxicas (Fernandes, 2001). Nestas condições, grande parte dos metais é reduzida e liberada do sedimento. Braga *et al.* (2000) observaram condições anóxicas nos sedimentos do estuário de Santos, associadas a valores relativamente baixos de pH. Desta forma, os resultados obtidos para os coeficientes de correlação entre MO, FF e as concentrações dos elementos na fração total do sedimento, podem ser interpretadas como sendo devidos à variabilidade granulométrica e condições físico-químicas destes sedimentos. Os processos diagenéticos relacionados à matéria orgânica contribuem para a liberação dos metais a partir do sedimento assim como a MO pode ter um efeito de diluição do sedimento.

5.1.6 Componentes Principais

O resultado da análise dos componentes principais considerando todo o conjunto de variáveis determinadas é mostrado na TABELA 5.4 e, na TABELA 5.5 é mostrada a porcentagem de variância explicada pelos sete fatores extraídos. O primeiro fator é composto pelos elementos terras raras, Th e U. Estes elementos contribuem com 47% para a variância observada nos dados. O segundo fator é

formado por MO, Br e Na, indicativos da salinidade do sedimento que contribuem com 12% para a variância total dos dados. O terceiro fator inclui outros elementos alcalinos e Se, sendo responsáveis por 9% da variância total. O quarto fator é constituído por Pb e Zn. O quinto fator é composto pelos elementos maiores: Al e Ca. O sexto e sétimo fatores são compostos pelos elementos Li e As, respectivamente. Os sete fatores juntos explicam 85% da variância total observada para os sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía da Santos.

Nas FIGURAS 5.8 (F1 – F7) são mostrados os fatores de carregamentos obtidos pela análise de componentes principais. O fator 1 (Fig.5.8 - F1) é composto exclusivamente por elementos traços associados a minerais pesados mostrando boa correlação com os demais metais. Os altos valores de carregamento mostrados neste fator são indicativos de contribuição antrópica para estes sedimentos (Fonseca, 2003; Vital & Stattegger, 2000). Os carregamentos positivos destes elementos com Fe (e Mn, em menor escala) mostram que a formação de oxihidróxidos está entre os fatores reguladores de suas concentrações no sedimento. Considerações semelhantes podem ser feitas para os elementos pertencentes ao fator 4 (Fig. 5.8 - F4).

O fator 2 (Fig. 5.8 - F2) é caracterizado pela presença dos elementos Na e Br, relacionados à salinidade, e matéria orgânica. Pode-se observar que esta última variável desempenha papel importante na distribuição de Hg e Pb. Tal associação também é observada em diversas outras regiões (Barkey *et al.*, 1997; Lacerda *et al.*, 2003).

Os fatores 3, 5 e 6 (Fig. 5.8 - F3, F5 e F6) são constituídos pelos elementos relacionados à composição mineralógica e granulométrica. Verifica-se a correlação negativa com o Ca indicando que os sedimentos argilosos e os carbonatos não são oriundos da mesma fonte. A principal fonte de carbonato para os sedimentos deve, portanto, estar relacionada à origem biogênica (Szefer *et al.*, 1999; Grande *et al.*, 2003). Outra característica mostrada por estes fatores é a separação de Li e Mg em grupos distintos dos demais elementos relacionados aos aluminossilicatos e este fato deve estar relacionado a diferença nas fontes de origem destes elementos para os

sedimentos assim como processos diversos de intemperismo (Aloupi & Angelides, 2001).

O sétimo fator (Fig. 5.8 - F7) traz um alto valor de carregamento para o As e mostra associação deste elemento com ETR pesadas, Hf e Zr. Segundo a CETESB (2001) o As está presente nos sedimentos do sistema estuarino oriundo de fontes difusas com valores relativamente altos em alguns pontos. Os resultados obtidos para o carregamento de As neste fator indicam que sua distribuição nos sedimentos não está relacionada a litologia da região, devendo ser, portanto, de origem antrópica.

TABELA 5.4: Fatores obtidos a partir dos resultados das análises químicas dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
As	0,22	0,03	-0,19	0,13	0,16	-0,04	0,76
Ba	0,40	0,24	0,47	0,38	0,38	-0,21	0,10
Br	-0,12	-0,91	-0,08	0,12	-0,09	0,20	-0,06
Ce	0,90	0,07	0,18	0,27	0,09	0,04	0,17
Co	0,37	0,02	0,38	0,41	0,44	-0,11	0,48
Cr	0,47	-0,19	0,32	0,48	0,35	-0,01	0,27
Cs	0,45	-0,02	0,73	0,17	0,38	0,10	0,04
Eu	0,80	-0,01	0,33	0,40	0,18	-0,02	0,01
Fe	0,65	-0,10	0,18	0,57	0,03	0,02	-0,05
Hf	0,51	0,31	0,18	0,01	0,10	-0,08	0,70
K	0,11	0,20	0,85	0,24	0,22	-0,02	0,02
La	0,89	0,11	0,15	0,28	0,10	0,03	0,24
Lu	0,54	0,15	0,04	0,28	0,21	-0,20	0,68
Na	-0,19	-0,75	0,04	0,20	-0,07	0,24	-0,13
Nd	0,91	0,09	0,19	0,10	0,06	0,07	0,18
Rb	0,38	0,22	0,80	0,10	0,29	0,08	0,00

Tabela 5.4 :
Continuação

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Sb	0,27	-0,16	0,03	0,81	0,11	0,10	0,17
Sc	0,45	-0,19	0,41	0,36	0,41	-0,11	0,45
Se	0,34	0,03	0,74	0,07	-0,02	0,11	-0,09
Sm	0,83	0,11	0,23	0,24	0,14	0,03	0,34
Ta	0,67	-0,10	0,54	0,32	0,23	0,12	0,14
Tb	0,58	0,33	0,10	0,26	0,17	-0,20	0,55
Th	0,75	0,14	0,31	0,10	0,14	0,08	0,50
U	0,73	-0,33	0,26	0,01	0,25	0,07	0,21
Yb	0,63	0,15	0,09	0,20	0,17	-0,06	0,70
Zn	0,25	0,07	0,15	0,87	0,05	0,09	0,08
Zr	0,67	0,23	0,20	0,10	0,13	-0,10	0,60
MO	0,04	-0,85	-0,16	-0,32	0,06	-0,22	-0,12
FF	0,03	0,01	0,07	0,13	0,43	-0,05	-0,64
Hg	0,07	-0,63	-0,20	0,29	-0,21	0,13	-0,08
Cu	0,24	-0,16	0,26	0,53	0,24	-0,19	0,07
Li	0,03	-0,25	0,15	0,02	0,04	0,85	-0,11
Ni	0,37	0,13	0,39	0,54	0,43	-0,13	0,21
Pb	0,11	-0,35	-0,01	0,80	-0,26	0,25	-0,08
Al	0,22	0,24	0,32	-0,09	0,81	0,08	0,00
Mg	0,21	-0,12	-0,05	0,30	0,53	0,63	-0,05
Ca	-0,15	-0,12	-0,26	-0,08	-0,74	-0,13	-0,23
Mn	0,18	0,26	0,49	0,69	0,08	-0,06	0,21

TABELA 5.5: Porcentagem de variância explicada por cada um dos fatores da TABELA 5.4.

Fator	% de variância	% Variância total
1	46,97	46,92
2	12,34	59,31
3	9,01	68,32
4	6,00	74,32
5	4,39	78,71
6	3,45	82,16
7	2,81	84,97

Os elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Ta, Sc, Zr, Hg, Cu, Ni, Mg, Mn, ETR pesados, além da FF, não foram incluídos em nenhum dos fatores obtidos. Em geral, estes elementos são associados à composição mineralógica e granulométrica dos sedimentos (Spencer, 2002; Pethick, 1984). Os fatores que melhor representam estas características, entre os citados acima, são o terceiro, quinto e sexto. Estes elementos apresentam, em sua maioria, caráter litófilo e em ambientes redutores estão associados a sulfetos. Como verificado anteriormente, a maioria deles apresenta distribuição relativamente uniforme e, considerando-se todo o conjunto de amostras, pode-se concluir que representam a distribuição litológica da região, embora alguns apresentem picos de concentração elevados em determinados pontos, como por exemplo, o canal da Cosipa, próximo à pilha de fosfogesso, na saída do emissário submarino e nos pontos de descarga do material de dragagem.

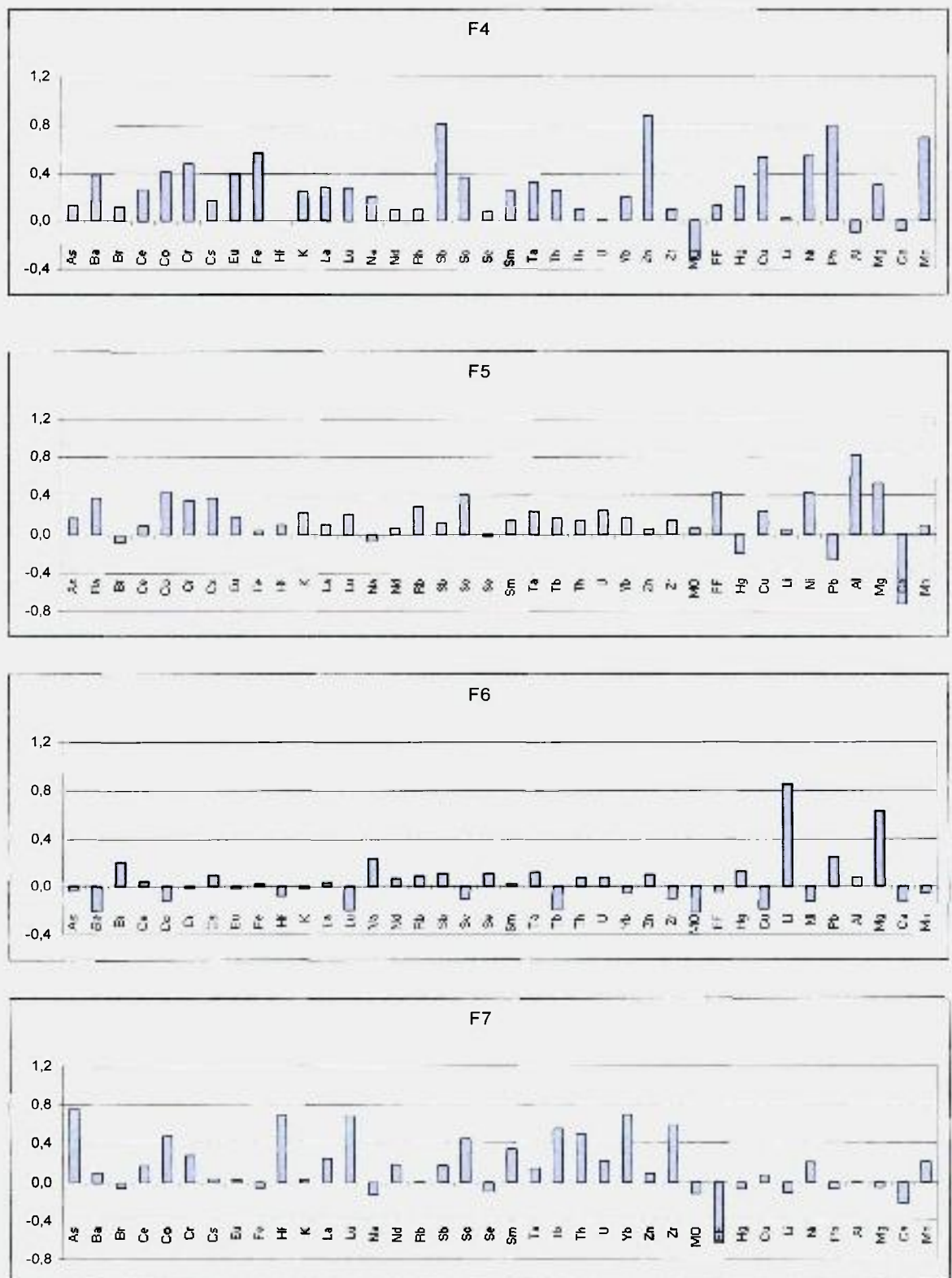


FIGURA 5.8: Continuação.

5.1.6.1 Análise de Componentes Principais Aplicada aos Compartimentos

5.1.6.1.1 Canal de Santos

A aplicação dos componentes principais às amostras do canal de Santos resultou na obtenção de três fatores, dos quais os carregamentos para os fatores 1 e 2 são mostrados na FIGURA 5.9. Pode-se observar que para as amostras desta região 68% da variância é devida aos ETR, Fe, Zn, Hg, Pb, Sb, Ta, Mg, Ca, Mn, com correlação inversa com Al. O fator 2 agrupa os elementos responsáveis por 13% da variância, sendo composto pelos elementos As, Br, Co, Cr, Cs, Rb, Sc, Th, Yb, Cu, Li e Ni. O terceiro fator, responsável por 8,6% da variância, foi composto por Ba, Hf, Zr e MO.

Os elementos agrupados no fator 1 são, em sua maioria, associados ao ferro e a seus minerais. Nesta região, destacam-se a Cosipa e o porto de Santos como os principais fornecedores destes elementos para o sistema estuarino visto que estes apresentam correlação inversa com o Al. Os elementos agrupados no fator 2 são aqueles que, como visto anteriormente, são elementos litófilos e que possuem distribuição regular, considerando-se todo o sistema, entretanto, estes elementos também são associados aos minerais de ferro (DNPM, 2001), desta forma a correlação inversa verificada com relação ao Al é indicativo de que a distribuição destes elementos no canal de Santos, também é influenciada pelas atividades antrópicas acima citadas.

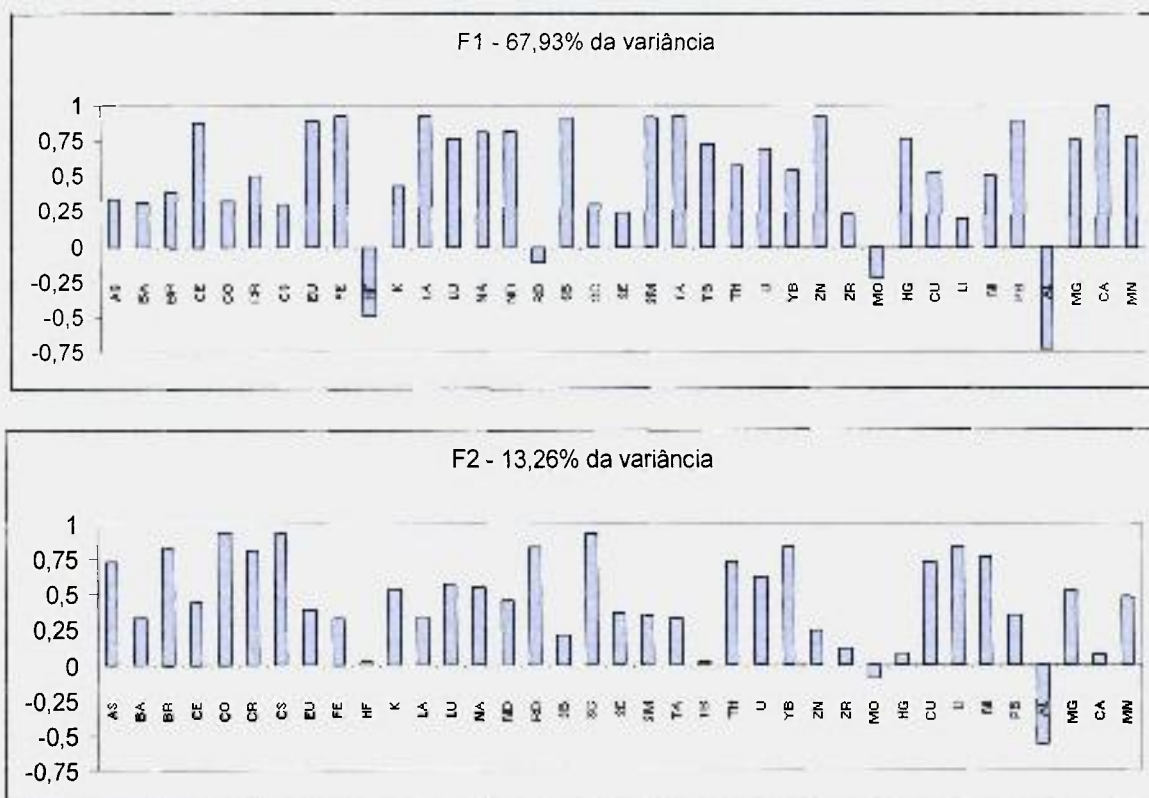


FIGURA 5.9: Carregamento para os fatores 1 (F1) e 2 (F2) obtidos pela análise de componentes principais, aplicada às amostras do canal de Santos.

5.1.6.1.2 Baía de Santos

A aplicação dos componentes principais às amostras da Baía de Santos resultou na obtenção de quatro fatores, dos quais os carregamentos para os fatores 1, 2 e 3 são mostrados na FIGURA 5.10. O fator 1 é responsável por 53% da variância total observada para estes pontos, sendo composto pelos elementos Br, Co, Cr, Fe, K, Rb, Cs, Se, Ta, Th, U, ETR e MO. O segundo fator é formado por As, Zn, Cu, Ni e Mn representando 21% da variância observada. O terceiro fator é

responsável por 10,7% da variância e inclui os elementos Hf, Zr, Hg, Al e Ca. No quarto fator foram incluídos Sb, Li e Mg que explicam 6,7% da variância total.

Conforme visto anteriormente (FIGURA 5.3) os elementos que constituem o primeiro fator, apresentam *distribuição uniforme e valores relativamente baixos* na Baía de Santos, excetuando-se os pontos B3, saída do emissário, e B9, antigo ponto de descarga do material dragado. Assim a presença de Cs, Rb, K e MO neste fator indica que os demais elementos devem estar associados aos minerais argilosos tendo sido incorporados aos sedimentos por processo de floculação e deposição, nesta que é a região de menor energia do sistema. Segundo Siqueira (2003) esta região apresenta condições mais oxidantes que as existentes nos canais de Santos e São Vicente e, portanto, os processos diagenéticos devem ser os agentes de incorporação destes elementos aos sedimentos.

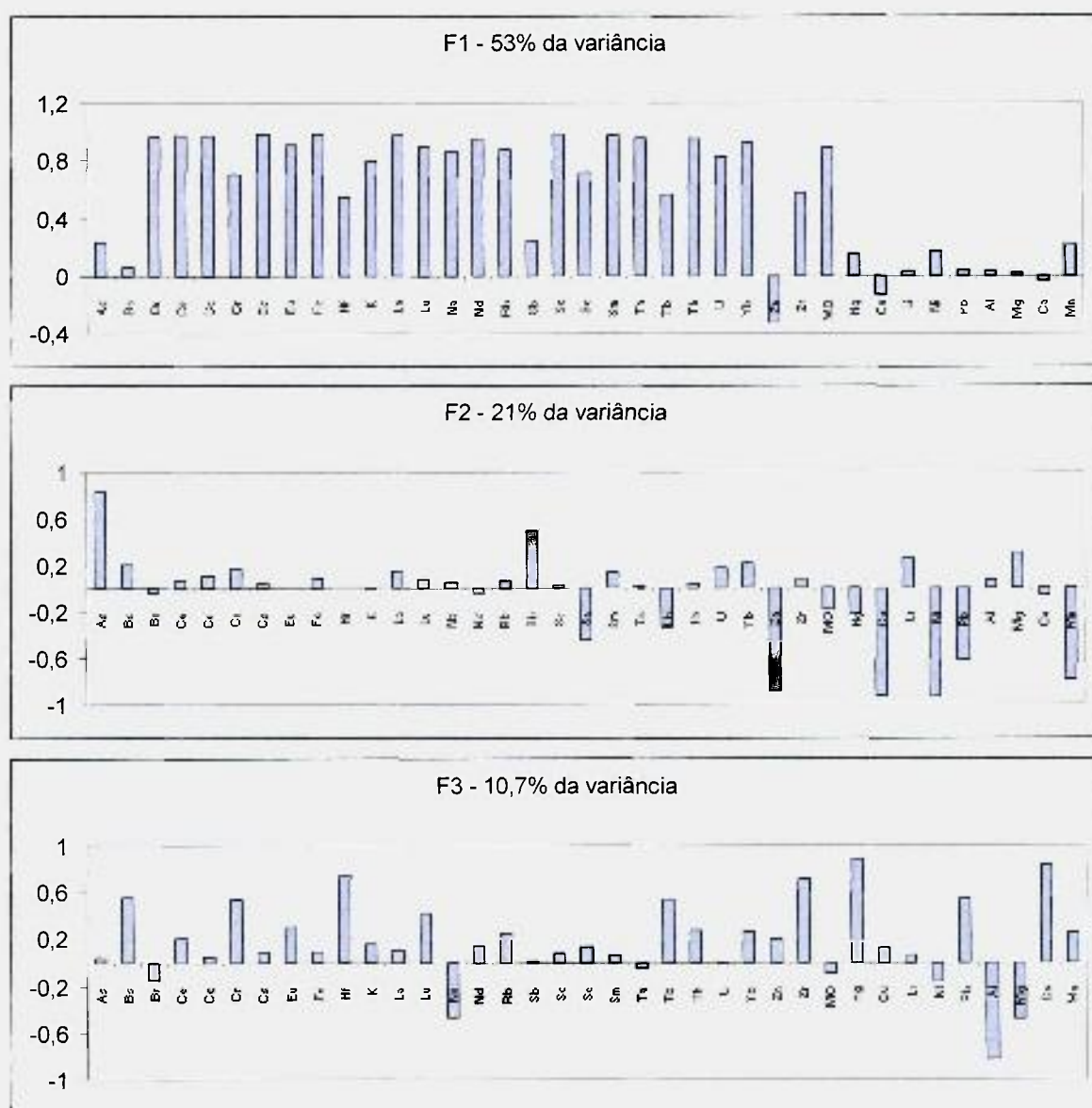


FIGURA 5.10: Carregamento para os fatores obtidos pela análise de componentes principais, aplicada às amostras da Baía de Santos.

5.1.6.1.3 Rio Mogi

Aplicando-se a análise de componentes principais às amostras provenientes da região do rio Mogi foi possível extrair seis fatores compostos pelos seguintes elementos:

Fator 1: As, Cs, Hf, K, La, Lu, Na, Rb, Sm, Tb, Th, Yb e Zr;

Fator 2: Ba, Ce, Eu, Fe, Nd e Ca;

Fator 3: Cr, Sc, Zn, Ni e Mg;

Fator 4: Br, Al, Mn;

Fator 5: Hg e Cu;

Fator 6: Sb e Pb.

As porcentagens de contribuição de cada fator para a variância e os carregamentos para cada um deles são mostrados na FIGURA 5.11. Os seis fatores juntos explicam 91% da variabilidade total observada para estas amostras.

A variabilidade granulométrica é representada pelos fatores 1, 3 e 4 enquanto que o fator 5 (Fig. 5.11) mostra a associação entre Cu e MO, embora com correlação menor que 95%. A concentração de Hg na maioria das amostras foi menor que 50 $ng\ g^{-1}$ (limite de detecção do método) assim a correlação negativa apresentada com relação à MO não deve ser representativa do comportamento geoquímico deste elemento neste rio.

Os fatores 1 e 2 juntos explicam 55% da variância observada para estes sedimentos. Neste fator estão incluídos os elementos relacionados a minerais pesados e ao fosfogesso. Como visto anteriormente, Santos (2002) mostrou o enriquecimento do fosfogesso em ETR e Th e também que os minerais fosfáticos, utilizados para a produção de ácido fosfórico, do qual o fosfogesso é gerado, são enriquecidos nestes elementos. O intemperismo laterítico que ocorre na região de onde são extraídos os fosfatos utilizados pelas indústrias de Cubatão provoca o acúmulo de minerais como magnetita, hematita, barita, ilmenita, titanita, zirconita e monazita (Oliveira & Imberson, 1998; Belousova *et al.*, 2002). Os elementos terras

raras e o Ba são incorporados aos fosfatos por substituição ao Ca (Fleet *et al.*, 2000; Iqdari *et al.*, 2003) e a associação entre estes elementos também pode ser observada nos sedimentos do rio Mogi como mostrado no segundo fator.

O fator 1, além de Th inclui os elementos As, Hf e Zr, cujas concentrações são elevadas nestas amostras. Segundo Born *et al.* (1996) o As_2O_5 comumente substitui o P_2O_5 em rochas fosfáticas. May & Sweeney (1984) encontraram teores médios de As de $42 \mu\text{g g}^{-1}$ no fosfogesso da Flórida e Santos (2002) encontrou concentrações de Th variando de 26 a $85 \mu\text{g g}^{-1}$ no fosfogesso. Os elementos Cs, K, Na, Rb mostram correlação negativa com os demais elementos do mesmo fator. Uma vez que os fatores representam eixos ortogonais do espaço multivariado, sem correlação entre si, a inclusão destes elementos em um fator distinto dos demais elementos relacionados à variabilidade granulométrica indica a existência de diferentes fontes ou fases mineralógicas para o sedimento.

Desta forma, a influência das pilhas de fosfogesso na região pode explicar os altos valores observados para os elementos que constituem os fatores 1 e 2 sendo que a principal via de contaminação neste caso deve ser o arraste de partículas de fosfogesso pela água da chuva.

O U não foi incluído em nenhum fator, porém os seus maiores carregamentos ocorreram nos fatores 1 e 4. Isto pode ser devido ao fato de que o U, embora esteja relacionado aos elementos comumente encontrados no fosfogesso, concentra-se preferencialmente no ácido fosfórico. Além disso, apresenta mobilidade relativamente maior que o Th e os ETR (Singh & Rajamani, 2001).

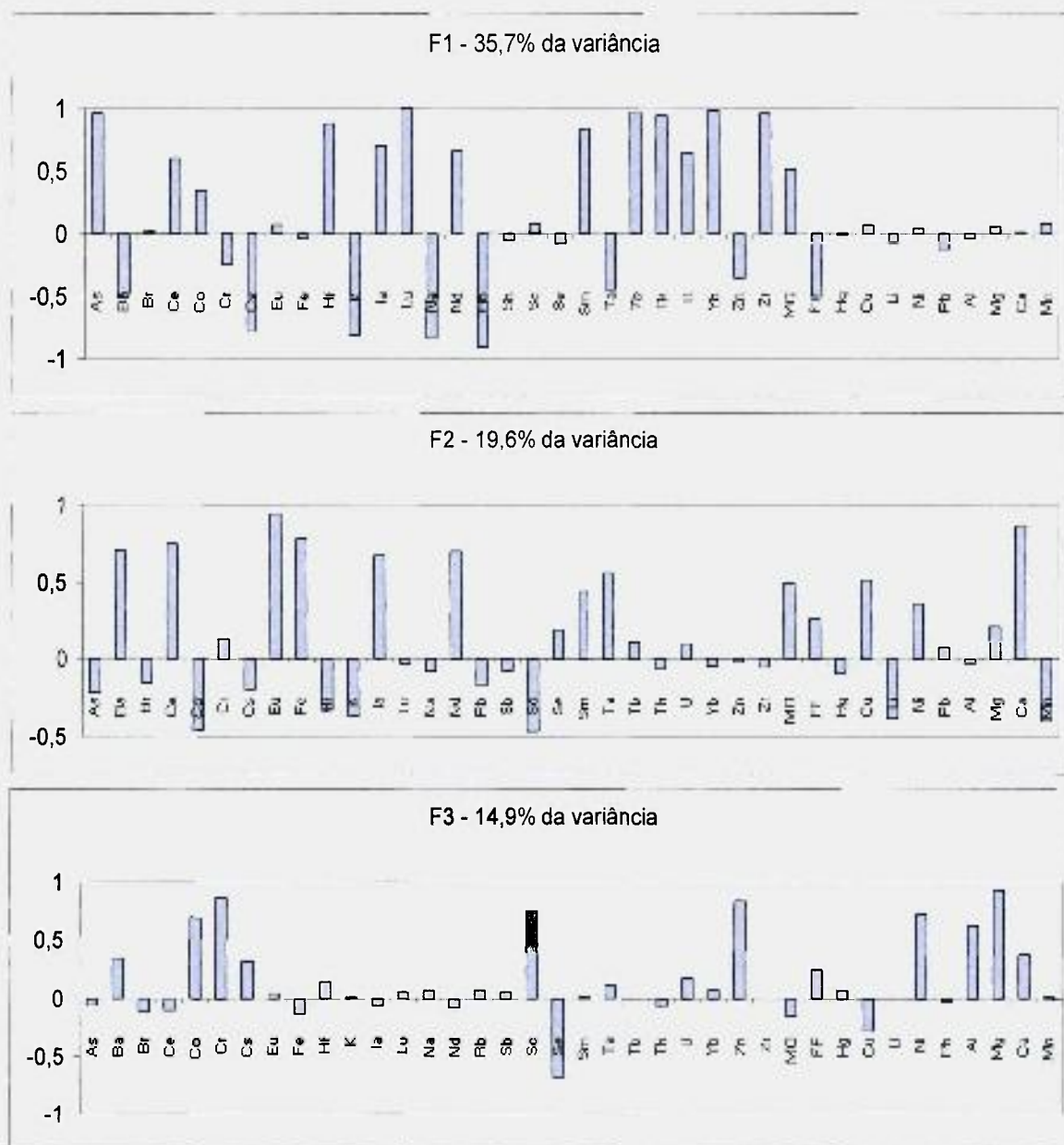


FIGURA 5.11: Carregamentos para os fatores obtidos pela análise de componentes principais, aplicada às amostras do rio Mogi.

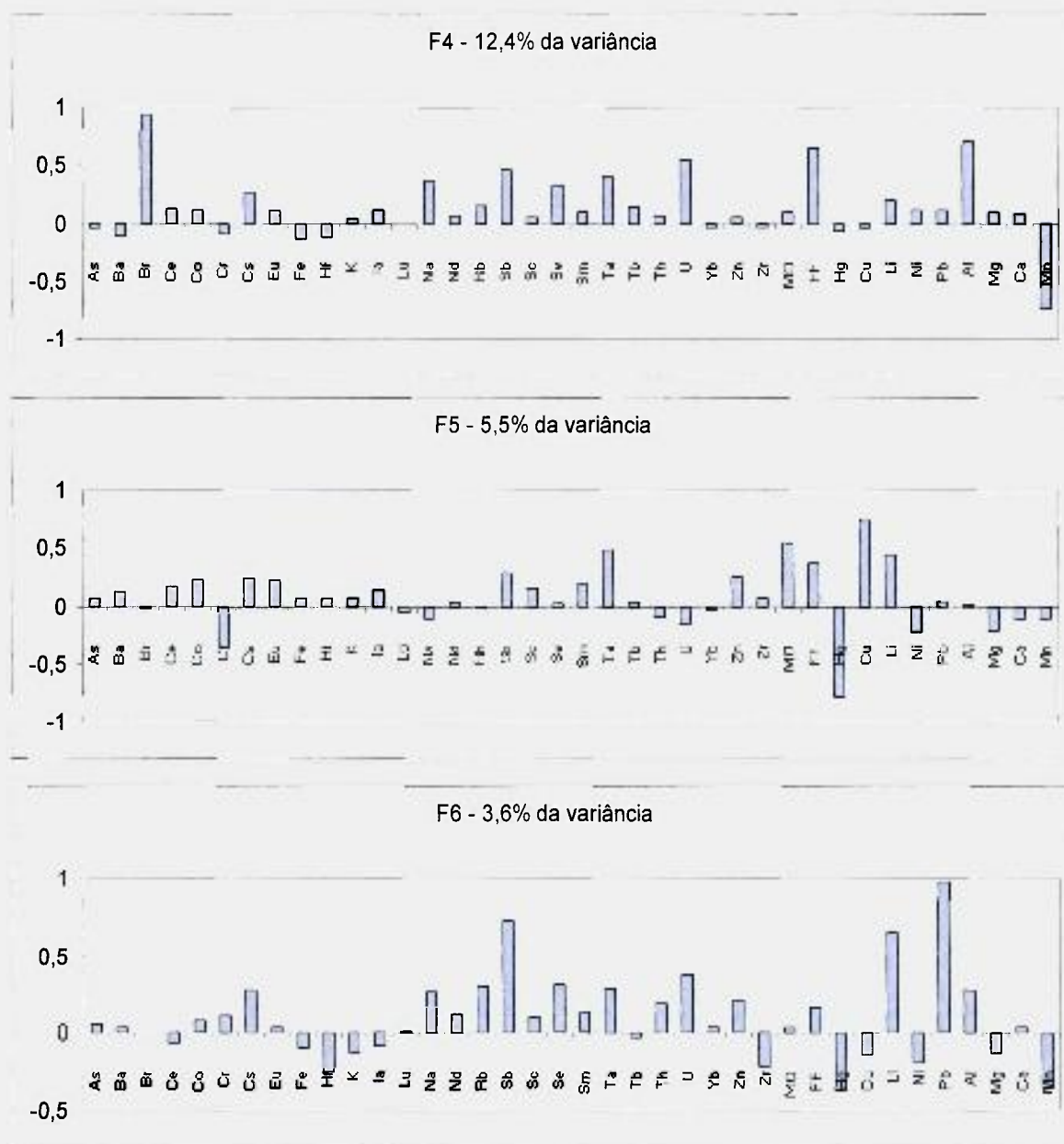


FIGURA 5.11: Continuação

5.1.6.1.4 Rio Cubatão

Aplicando-se a análise dos componentes principais às amostras provenientes da região do rio Cubatão foi possível extrair seis fatores compostos pelos seguintes elementos:

Fator 1: Co, Cr, K, Sc, Zn, Cu, Li, Ni e Ca;

Fator 2: Br, Ce, La, Na, Rb, e Th;

Fator 3: Eu, Hf, U, Yb, Zr, FF e Hg;

Fator 4: As, Se e Mg;

Fator 5: Lu, Sb e Tb e;

Fator 6: Nd e Mn.

As porcentagens de contribuição de cada fator para a variância e os carregamentos para cada fator são mostrados na FIGURA 5.12. Os seis fatores juntos explicam 96% da variabilidade total observada para estas amostras.

A variabilidade granulométrica destas amostras é representada pelos fatores 1 e 4 que mostram a associação entre os elementos Al, Li, Cs, K e em menor extensão, a fração fina. Pode-se observar (Fig. 5.12) que as amostras do rio Cubatão diferem grandemente daquelas provenientes do rio Mogi quanto a composição de seu primeiro fator, que responde por quase metade da variância observada. Os sedimentos do rio Cubatão são caracterizados principalmente por seu conteúdo em Co, Cr, Zn, Cu, e Ni. A CESTESB em seu relatório sobre o sistema estuarino de Santos (2001) relata valores relativamente elevados para Ni, Cr, Cu e As em seus pontos de amostragem localizados nesta região.

No fator 2 é mostrada a correlação negativa entre os elementos Th, Ce e La e os elementos Na, Rb e Br, e no fator 3 a relação inversa entre Hg, U, Hf e Zr com FF indicando que, assim como no caso do rio Mogi, estes elementos devem ser provenientes de fontes distintas.

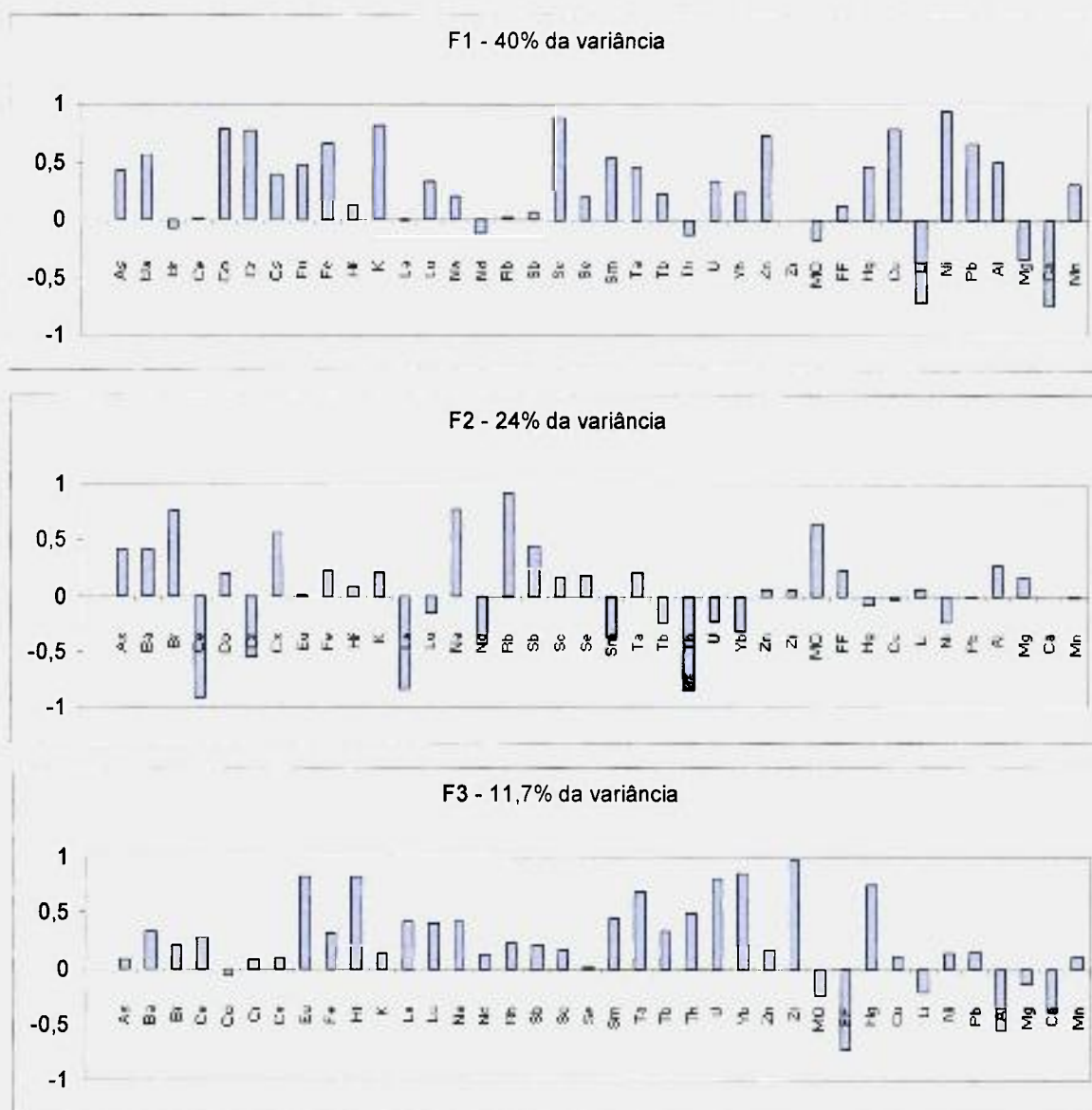


FIGURA 5.12: Carregamento para os fatores obtidos pela análise de componentes principais, aplicada às amostras do rio Cubatão.

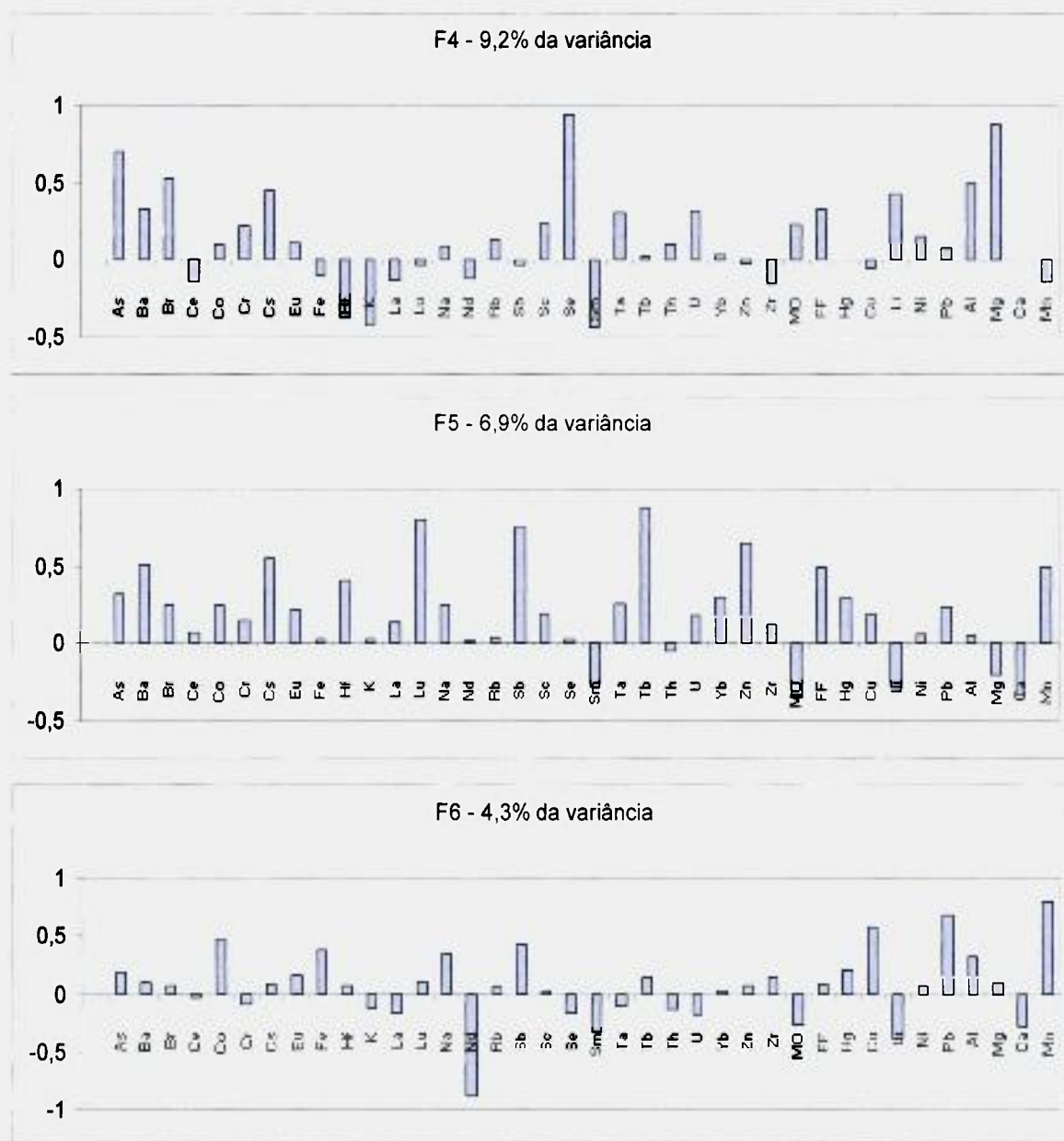


FIGURA 5.12: Continuação

5.1.7 Análise de agrupamento

Os resultados obtidos na análise dos componentes principais foram utilizados para verificar, entre os parâmetros determinados neste estudo, aqueles que melhor caracterizam os pontos amostrados. Os resultados obtidos foram utilizados para análise de agrupamento (Andeev & Simeonov, 1986; Danielsson *et al.*, 1999; Meijer *et al.*, 2001; Grande *et al.*, 2003).

Primeiramente a análise de agrupamento foi empregada a todo o conjunto de variáveis. O resultado obtido é mostrado na FIGURA 5.13. Dois grupos distintos foram formados. Pode-se verificar que os rios Cubatão e Mogi (grupo 1) formam compartimentos muito bem individualizados, destacando-se neste grupo o ponto RM0, cuja localização é adjacente às pilhas de fosfogesso. O Grupo 2 divide-se em dois sub grupos, sendo o grupo 2a formado por amostras provenientes do canal de São Vicente, Baía de Santos e uma amostra do canal de Santos (o ponto CS6, que se localiza na saída do canal). Este grupo é caracterizado por apresentar baixas concentrações para todos os elementos determinados, alta correlação entre os metais, ETR e Th, com os elementos Sc, Rb, Na, Cs e Br, mostrando que os níveis dos elementos citados, nestes pontos devem ser característicos da litologia da região. Os elementos maiores, Hg, Cu, Li, Ni e Pb possuem valores determinados apenas para alguns destes pontos e não foram considerados nesta correlação.

O grupo 2b é composto por amostras provenientes do canal de Santos, rios do estuário e as amostras B1, B3, B4 e B9. A inclusão de amostras da Baía de Santos neste grupo reflete a influência antrópica exercida pelo emissário submarino (B3) e disposição de sedimentos dragados (B4 e B9) neste ambiente. Destacam-se, ainda, neste grupo os pontos CS1e CS4 que estão sob influência da Cosipa e do Porto de Santos, respectivamente. Estas amostras são caracterizadas por sua alta concentração de Fe, Cu, Pb e Hg. A presença de amostras de rio neste grupo reflete a sua proximidade em relação aos canais de Santos e São Vicente e os efeitos de maré.

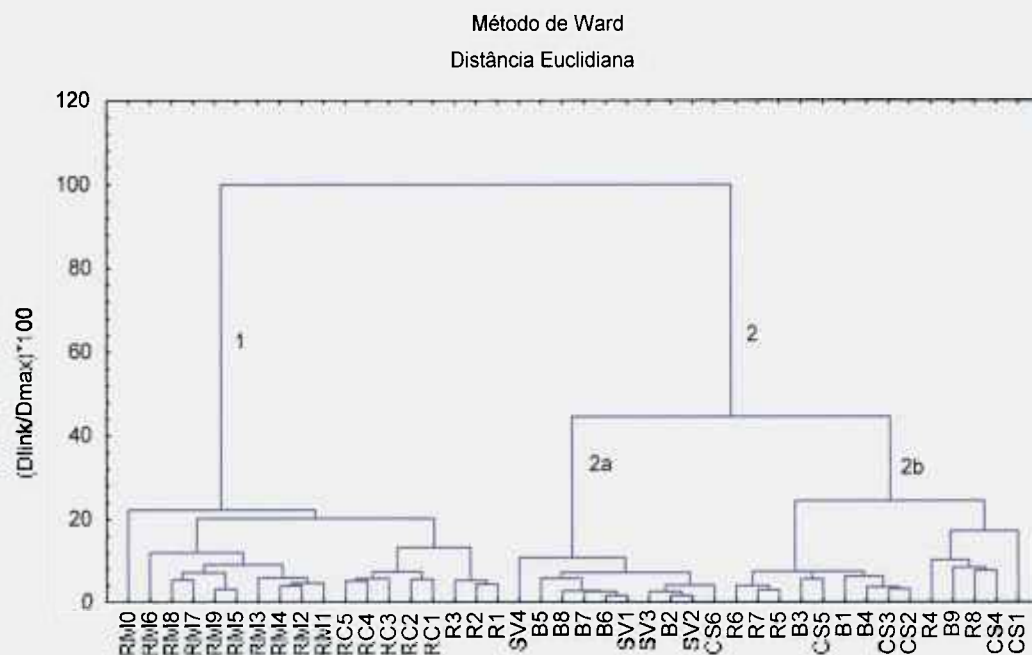


FIGURA 5.13: Dendrograma mostrando os agrupamentos formados pelas amostras do estuário de Santos, canal de São Vicente, canal de Santos e Baía de Santos, considerando todas as variáveis medidas.

A inclusão do ponto B3 (saída do emissário submarino) neste grupo reforça a possibilidade de que o emissário não esteja recebendo apenas efluente doméstico. Desconsiderando as possíveis fontes industriais de contaminação, efluentes domésticos (e possivelmente aqueles descarregados pelo emissário) são enriquecidos em matéria orgânica, detergentes, orgânicos sintéticos e metais traços como Cd, Cu, Pb, Zn, etc. (Shear *et al.*, 1996; Isaac, *et al.*, 1997). As fontes que contribuem com metais incluem poluição atmosférica, corrosão de tubulações metálicas e “lavagem” de superfícies (construções e ruas) por água de chuva. As principais fontes que contaminam água de chuva são: óleo de motor, decomposição de pneus, escapamento de veículos e corrosão de carros e superfícies metálicas (Pope, *et al.*, 1978; Forstner & Wittmann, 1981; Granier *et al.*, 1990; Gagnon & Saulnier, 2003).

Aplicando-se a análise de agrupamento considerando apenas os elementos do primeiro fator, figura 5.8, (Ce, Eu, La, Nd, Sm, Th e U) obtido pela aplicação da

análise de componentes principais a todo o conjunto de amostras, obteve-se o resultado mostrado na FIGURA 5.14. Pode-se observar a formação de dois grupos, podendo, cada um deles, ser dividido em dois subgrupos:

1a) todas as amostras do canal de São Vicente, amostras B2, B5, B6 e B7 da Baía de Santos;

1b) amostras B1, B3, B4, B8 e B9; R5, R6, R7 e R8 e; CS2, CS3, CS5 e CS6.

Estes grupos mantêm basicamente as mesmas características de sua formação anterior.

O segundo grande grupo (grupo 2) é formado principalmente pelas amostras provenientes da região dos rios Cubatão e Mogi (RC e RM) e pode ser dividido em:

2a) RM0, RM6 e RM7.

Estes pontos destacam-se por serem aqueles de maiores concentrações para os elementos analisados.

2b) RM1, RM2, RM3, RM4, RM5, RM8, RM9, RC1, RC2, RC3, RC4, RC5, R1, R2, R4, CS1 e CS4.

O agrupamento do ponto CS1 e CS4 com as amostras dos rios Mogi e Cubatão novamente reflete a influência de suas localizações em relação à Cosipa e ao Porto.

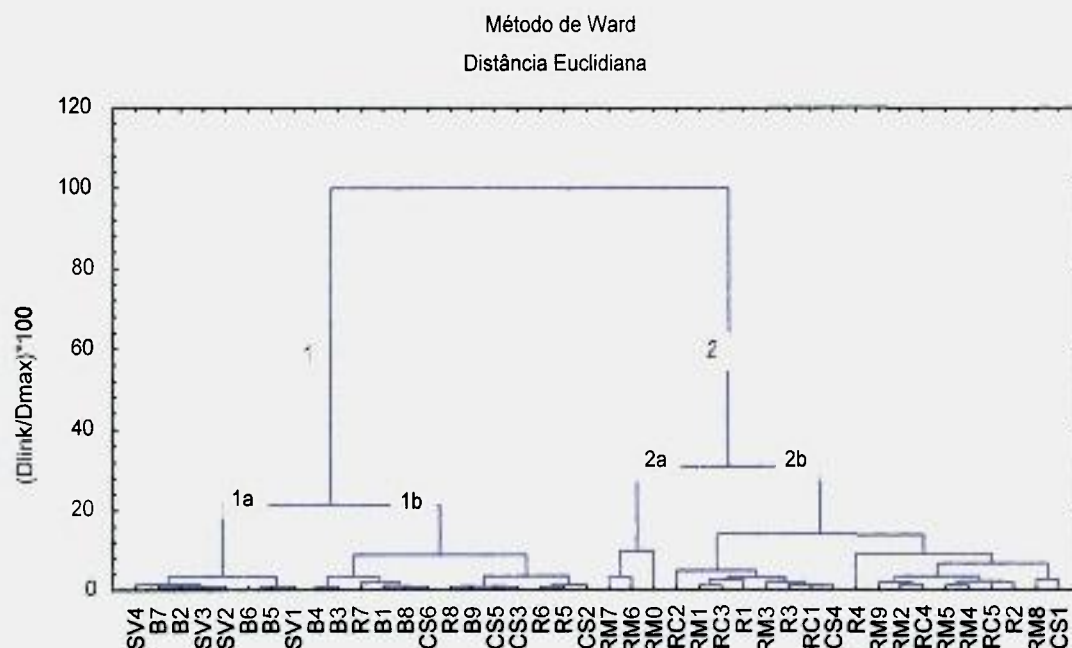


FIGURA 5.14: Dendrograma mostrando os agrupamentos formados pelas amostras do estuário de Santos, canal de São Vicente, canal de Santos e Baía de Santos, considerando as variáveis constituintes do fator 1 da análise de componentes principais, para todas as amostras.

Na FIGURA 5.15 é mostrado o resultado da análise de agrupamento realizada excluindo-se os elementos do primeiro fator, utilizados para obtenção do agrupamento anterior, verifica-se que o resultado é muito semelhante aquele obtido utilizando-se todo o conjunto de dados. Como determinado pela análise de componentes principais, estes elementos explicam aproximadamente metade da variância observada para as amostras do sistema estuarino como um todo, até a Baía de Santos.

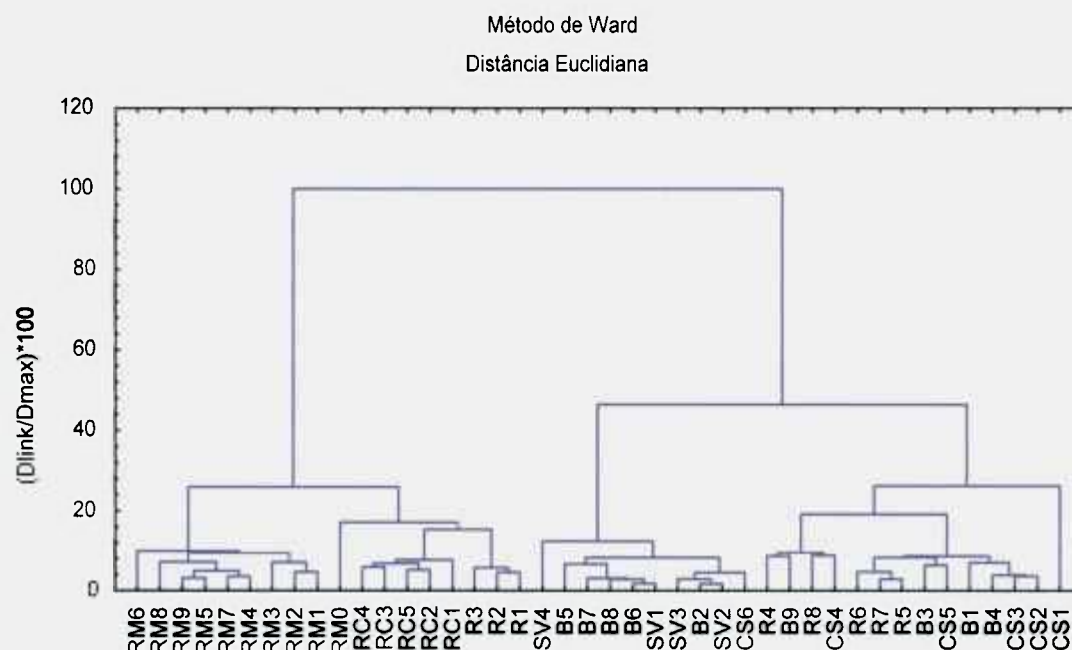


FIGURA 5.15: Dendrograma mostrando os agrupamentos formados pelas amostras do estuário de Santos, canal de São Vicente, canal de Santos e Baía de Santos, considerando as todas as variáveis exceto aquelas constituintes do fator 1 da análise de componentes principais, para todas as amostras.

Vários trabalhos já foram feitos abordando as concentrações de metais, compostos orgânicos e outras substâncias tóxicas nesta região (CETESB, 1978; 1981; 2001; Siqueira & Braga, 2001; Siqueira *et al*, 2003; Siqueira, 2003; Braga *et al*, 2000; Luiz-Silva *et al*, 2003; Godoi *et al*, 2003; Nishigima *et al*., 2001), no entanto não são registrados em literatura, valores referentes a concentrações e distribuições de elementos terras raras, Th e U.

Na FIGURA 5.16 são mostrados os agrupamentos formados pelos elementos considerando-se todos os pontos analisados neste trabalho. Como pode ser verificado nesta figura, os elementos do fator 1 (Fig. 5.8 – F1) constituem um grupo bem definido (grupo 3), estando associados à Fe, As, Hf e Zr.

Os grupos 1 e 2 (Fig. 5.16) incluem, respectivamente e principalmente, os elementos relacionados à salinidade e a fração granulométrica associada a sedimentos finos. Pode-se verificar que o Hg é associado principalmente à distribuição de matéria orgânica. Os demais metais, uma vez liberados para os sedimentos, associam-se às frações silte e argila, enquanto que os elementos do terceiro grupo não apresentam semelhanças significativas com estas características salientando seu caráter antrópico.

Na FIGURA 5.17 é mostrado o agrupamento obtido para as amostras da região dos rios Cubatão e Mogi considerando todo o conjunto de dados. Pode-se verificar que ambos os rios apresentam características próprias, como verificado na análise de componentes principais, uma vez que estes foram agrupados em dois grupos distintos, sendo que o ponto RM0 destaca-se dos demais.

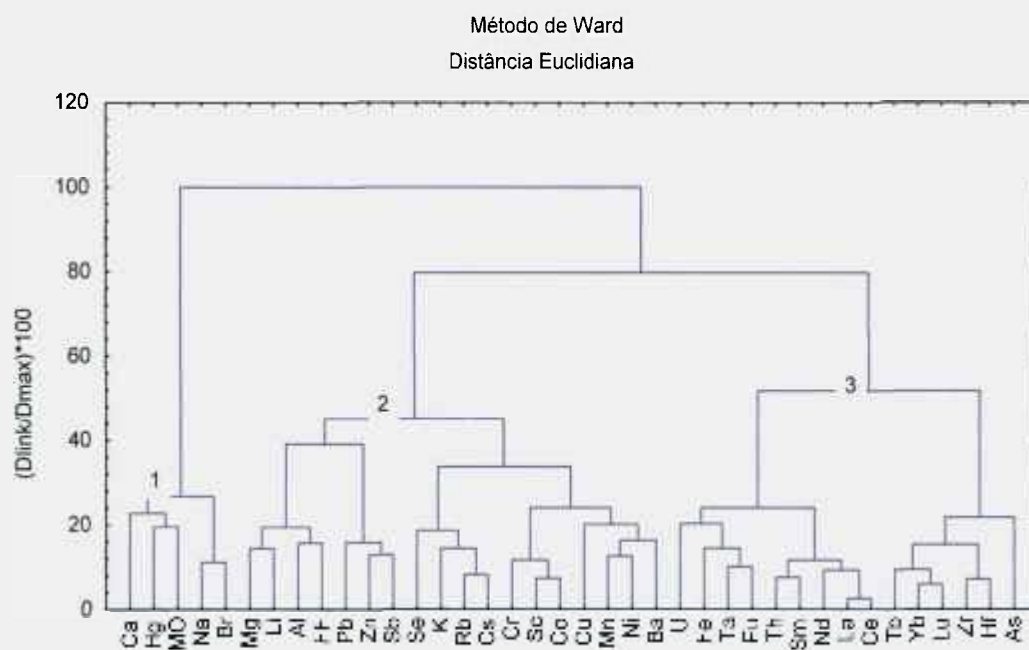


FIGURA 5.16: Dendrograma formado pelos elementos analisados nas amostras de todo o sistema estuarino.

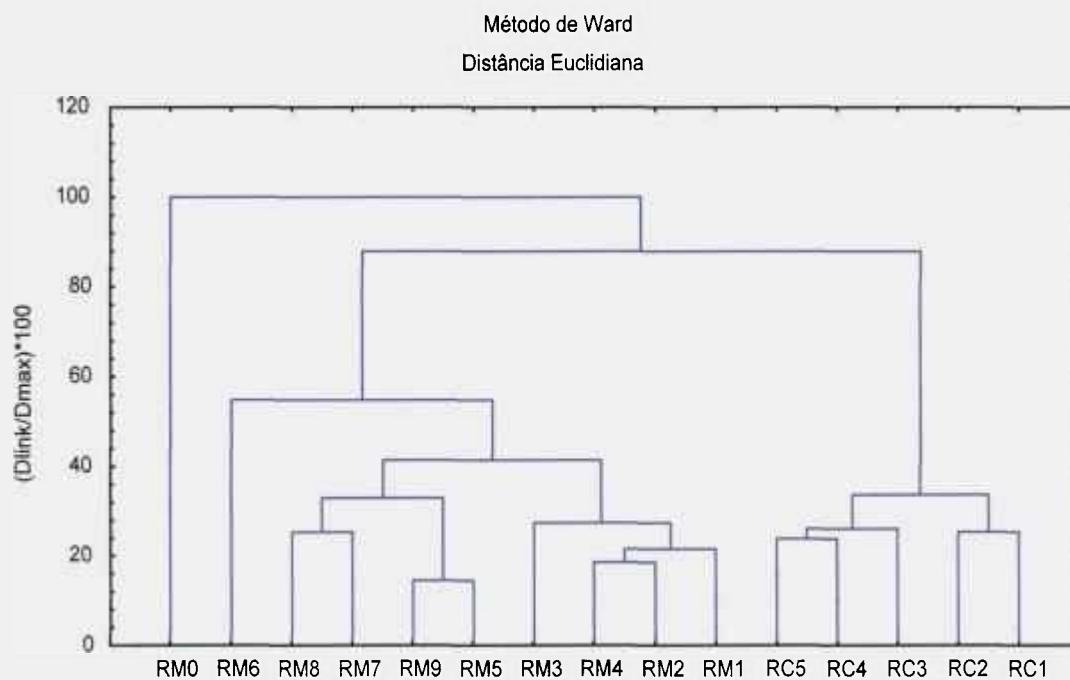


FIGURA 5.17: Dendrograma formado pelas amostras dos rios Mogi e Cubatão, considerando-se todos os dados.

A análise de componentes principais aplicada, ao conjunto formado pelas amostras dos rios Cubatão e Mogi, indicou que 51,4% da variância é devida aos elementos As, Fe, Hf, K, Th, Zr, Ca e ETR. Utilizando-se estes elementos para a análise de agrupamento obteve-se o resultado mostrado na FIGURA 5.18.

Pode-se observar a formação de quatro grupos principais. O primeiro é formado pelo ponto RM0, como já descrito anteriormente, este ponto é o que se localiza mais próximo das pilhas de fosfogesso e apresenta características distintas de todos os outros pontos. Esta amostra apresentou a maior quantidade da fração areia, no entanto, suas concentrações foram as maiores para praticamente todos os elementos analisados, provavelmente pela presença de fosfogesso incorporado a este sedimento; o segundo, composto pelas amostras do rio Mogi (RM6, RM7 e RM8), agrupa amostras que apresentam altas concentrações dos elementos analisados e maior porção de sedimentos finos. O terceiro grupo é composto pelas

demais amostras do rio Mogi e a amostra RC5 e; o quarto, pelas demais amostras do rio Cubatão.

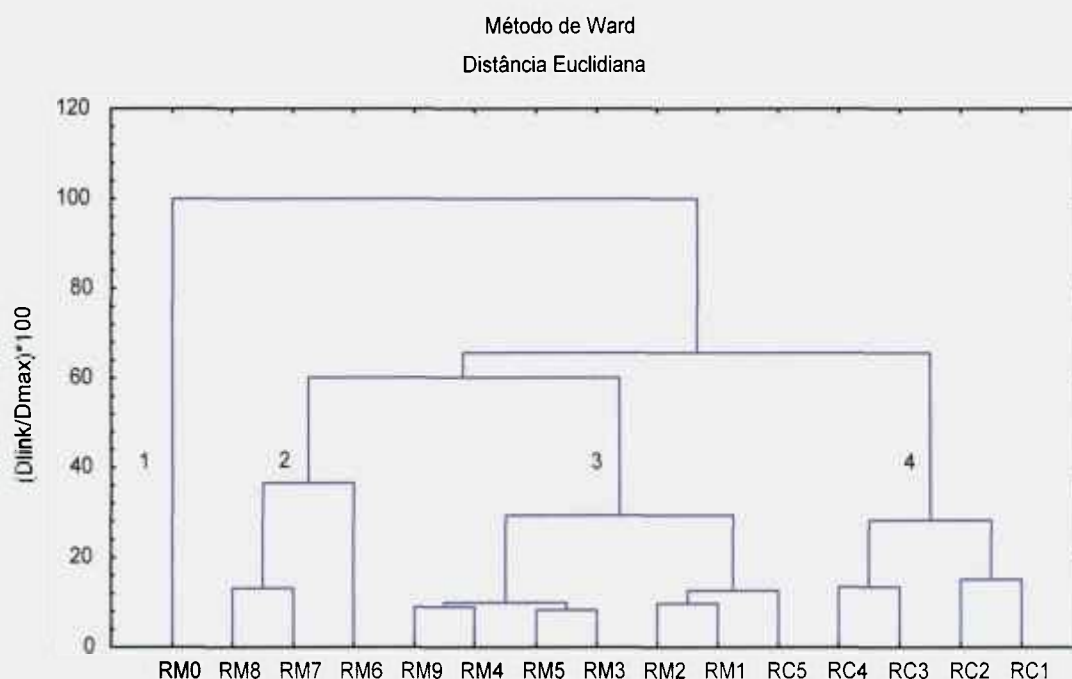


FIGURA 5.18: Dendrograma obtido para a análise de agrupamento das amostras da região dos rios Mogi e Cubatão considerando os elementos que mais contribuem para a variância destas amostras, determinados por análise de componentes principais.

5.1.8 Normalização

Nas FIGURAS 5.19, 5.20 e 5.21 são mostradas as normalizações obtidas utilizando-se o Post-Archean Australian Shele, PAAS (Taylor & McLennan, 1985), para os elementos que foram determinados em todos os pontos amostrados e cujas concentrações são determinadas no PAAS. Pode-se verificar, pela FIGURA 5.19, um enriquecimento em terras raras leves nas amostras da região dos rios Cubatão e Mogi, destacando-se os pontos RM0, RM6 e RM7. O mesmo pode ser observado para os pontos CS1 do canal de Santos e R4. As amostras do canal de São Vicente apresentam uma distribuição homogênea para esta normalização, indicando que a origem destes elementos, neste compartimento, é predominantemente de origem crustal havendo pouco fracionamento durante o intemperismo e drenagem dos

sedimentos para o canal. Considerações semelhantes também parecem se aplicar às demais amostras do canal de Santos e da Baía de Santos. Entretanto, na Baía pode-se observar um enriquecimento, para todas as terras raras, nos pontos B3 e B4 e B9, provavelmente relacionadas aos fatores já citados de influência antrópica nestes pontos.

O fracionamento entre terras raras leves e pesadas, em ambiente costeiro foi observado para outras regiões (Koeppenkastrop *et al.*, 1991; Sholkovitz *et al.*, 1994) e interpretado como sendo devido à maior adsorção dos primeiros, na superfície das partículas, enquanto que as terras pesadas ficam preferencialmente em solução (Elbaz-Poulichet & Dupuy, 1999). No entanto, os altos valores obtidos pela normalização, para as terras raras leves, nas amostras dos rios Cubatão e Mogi e pontos CS1, R4 são indicativos de contaminação antrópica.

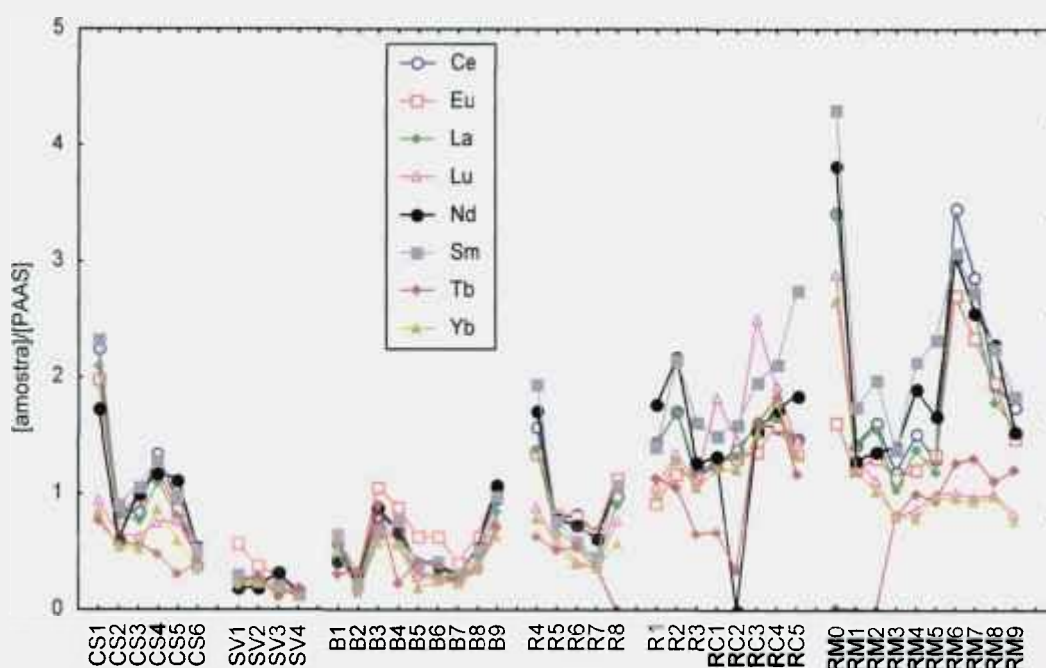


FIGURA 5.19: Normalização dos elementos terras raras utilizando-se o PAAS para o conjunto de pontos amostrados neste trabalho.

Os elementos normalizados mostrados na FIGURA 5.20 apresentam um comportamento homogêneo para todos os compartimentos considerados, exceto o Hf que se apresenta enriquecido em todas as amostras dos rios Cubatão e Mogi, principalmente nos pontos RC3, RC4, RM0, RM1 e RM2 e ainda nos pontos CS3, CS5, B3 e R5.

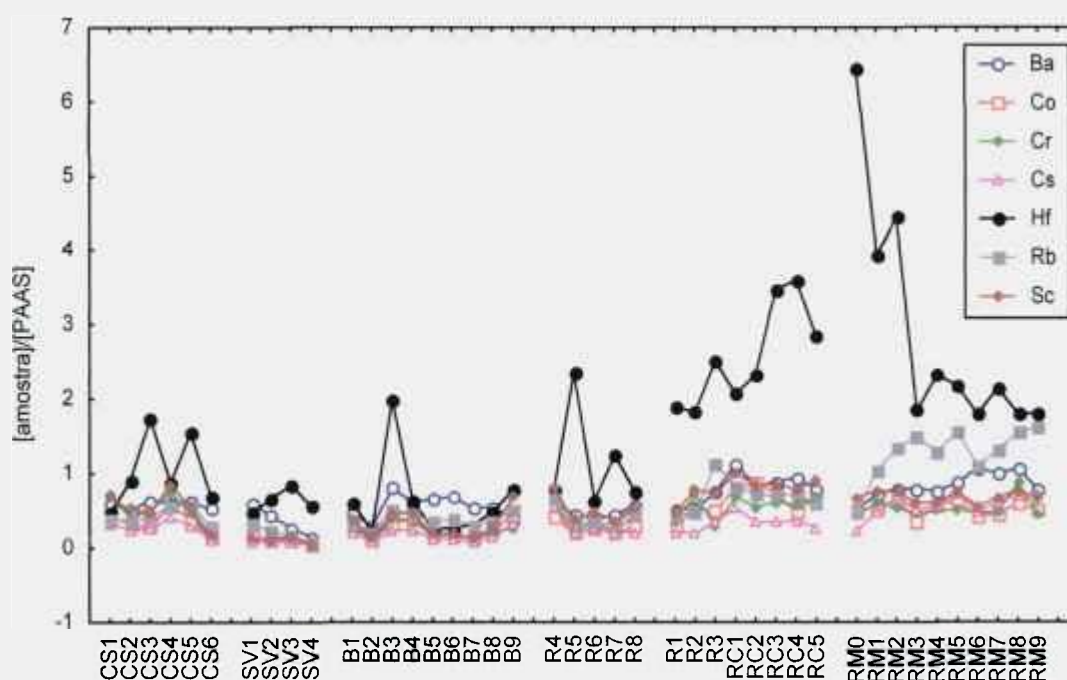


FIGURA 5.20: Normalização utilizando-se o PAAS para o conjunto de pontos amostrados neste trabalho.

A FIGURA 5.21 mostra o resultado na normalização com PAAS para os elementos Fe, Zr, Th e U. Os pontos localizados no canal de São Vicente mostram distribuição homogênea para os valores normalizados. Entre as amostras de rios verifica-se enriquecimento de Th nos pontos R4 e RM0, de U nos pontos R4, RM0, RM8 e RM9. Para os demais compartimentos destacam-se os pontos CS1, B3 e B9.

Vital & Stattegger (2000), embora tenham usado os valores da crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1981) como normalizadores, encontraram enriquecimento de Sc, Cr, Fe, Co, Zn e principalmente Zr, Hf, Th e U na fração composta por minerais pesados. Como observado na FIGURA 5.19, o primeiro grupo de elementos, citado acima, apresenta distribuição regular, com valores comparáveis ou inferiores ao normalizador, enquanto os elementos do segundo grupo (FIGURAS 5.19 e 5.20) apresentam altas razões, em relação ao normalizador, principalmente nos pontos mais próximos às indústrias de fertilizantes, Ciel e Cosipa, que trabalham com matéria prima enriquecida em minerais pesados (fosfatos e minério de ferro).

A FIGURA 5.22 mostra a normalização, utilizando-se o alumínio como normalizador, dos elementos determinados por absorção atômica e fluorescência de Raios-X para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. Juntamente são mostrados alguns valores da Baía de Santos, canal de São Vicente e Canal de Santos, utilizando-se valores de literatura (Siqueira, 2003) e valores do PAAS. Pode-se verificar que todos os elementos mostram um padrão de distribuição homogêneo ao longo dos rios Cubatão e Mogi.

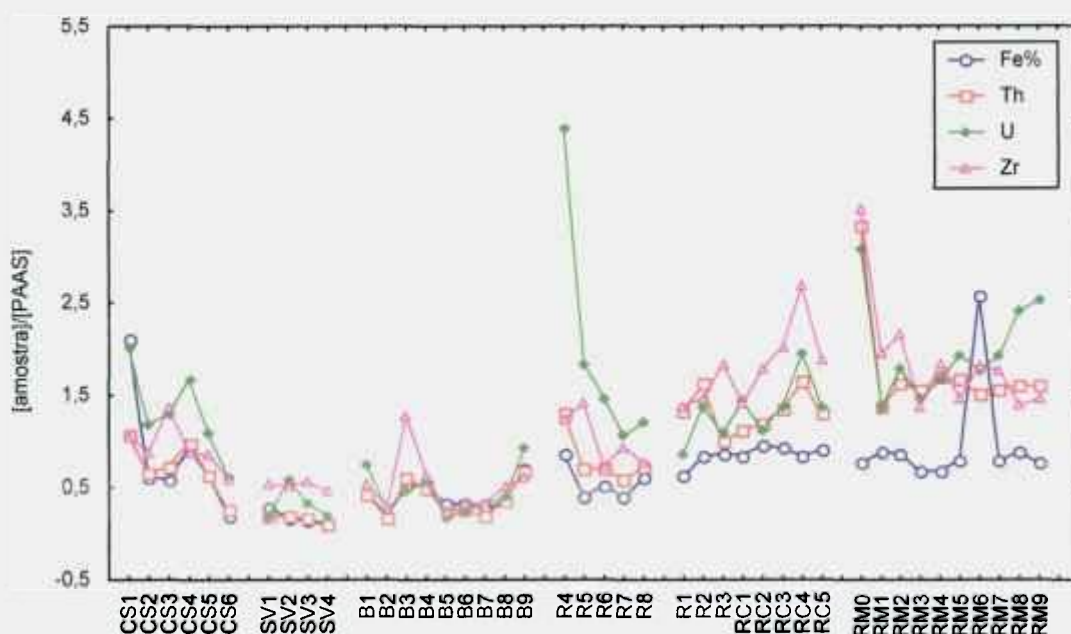


FIGURA 5.21: Normalização dos elementos Th, U, Fe e Zr com o PAAS.

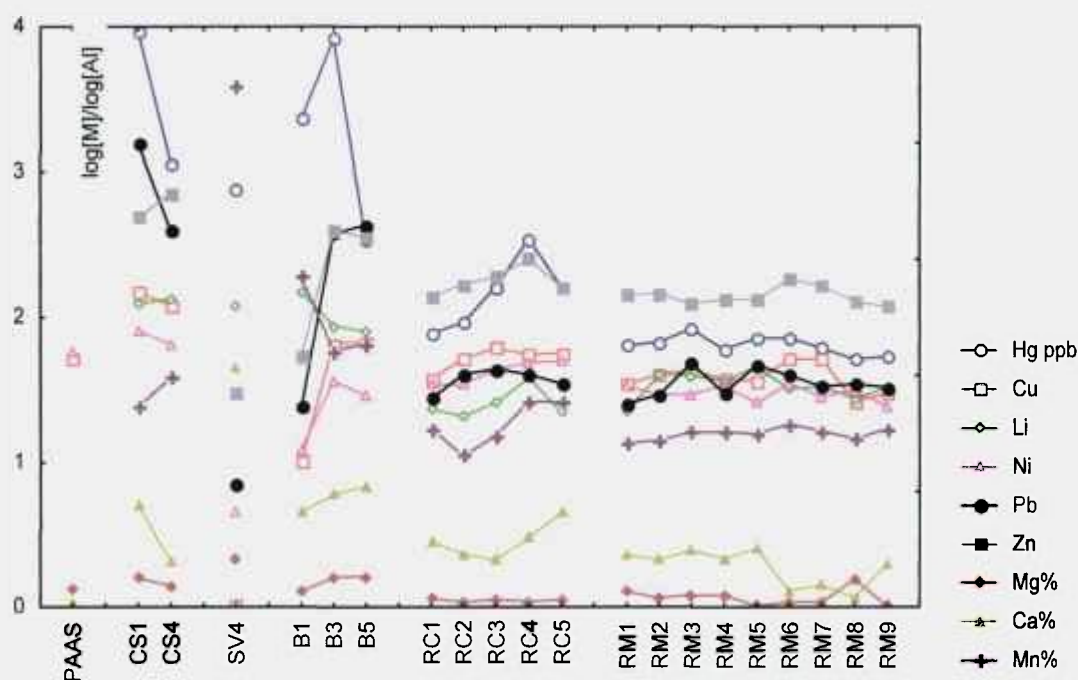


FIGURA 5.22: Normalização com Al dos elementos determinados por absorção atômica e fluorescência de Raios-X para amostras dos rios Cubatão e Mogi. Referência dos demais pontos no texto.

5.1.9 Qualidade do Sedimento

De acordo com os critérios adotados para verificação da qualidade dos sedimentos o As aparece acima do TEL em 12 amostras sendo uma do canal de Santos, uma do canal de São Vicente e as demais, amostras da região dos rios Cubatão e Mogi; e duas amostras acima do PEL. O Pb está acima do TEL em cinco pontos que incluem amostras do canal de Santos, Baía de Santos e rio Mogi e acima do PEL no ponto mais próximo à Cosipa. O Cu encontra-se acima do TEL em nove amostras incluindo pontos do rio Cubatão e rio Mogi. O Cr, esta acima do TEL em vinte amostras incluindo pontos do canal de Santos, sob influência da Cosipa, todas as amostras RC e RM e; acima do PEL em uma amostra do Rio Mogi. O Hg está acima do TEL em nove amostras espalhadas pelos rios do estuário, canal e Baía de Santos e acima do PEL nos pontos próximos à Cosipa. O Ni está acima do TEL em vinte e uma amostras localizadas no canal de Santos, Baía de Santos e todas as

amostras RC e RM. O Zn está acima do TEL em cinco pontos dos rios Cubatão, Mogi e canal de Santos.

A TABELA 5.6 mostra os pontos de amostragem acima dos limites TEL e PEL. Pode-se verificar que o ponto CS1 ultrapassa os limites para todos os elementos em questão, exceto o As, cujo valor é maior que o PEL no ponto RM0, localizado mais próximo às pilhas de fosfogesso.

Deve-se considerar, entretanto que estes critérios, quando aplicados estritamente ao estudo de qualidade de sedimentos, devem também considerar testes de toxicidade com organismos bentônicos e estudos de bioacumulação (Ingersoll *et al.*, 1997), coeficientes de partição e difusão dos contaminantes (Duursma, 1995) e não apenas a sua concentração nos sedimentos (Mozeto, 2001).

TABELA 5.6: Pontos de amostragem acima dos limites adotados pela CETESB para qualidade de sedimentos (X acima do TEL; X acima do PEL).

	As	Pb	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
SV1	x						
CS1		x	x	x	x	x	
CS3				x			
CS4		x	x	x	x	x	X
CS5	x				x		
CS6					x		
B1					x		
B3		x			x		
B5		x					
B9						x	
R4			x	x	x	x	
R5					x		
R6					x		
R7					x		
R8		x	x		x		
R1	x			x			
R2	x			x		x	
R3	x					x	
RC1	x			x		x	X
RC2	x		x	x		x	X
RC3	x		x	x		x	
RC4	x			x		x	
RC5	x		x	x		x	
RM0	x			x		x	
RM1	x			x		x	
RM2	x			x		x	
RM3				x		x	
RM4				x		x	
RM5	x	x		x		x	
RM6			x	x		x	
RM7			x	x		x	X
RM8				x		x	X
RM9				x		x	

Se forem considerados os valores (provisórios) do CONAMA para disposição de material dragado, os sedimentos da região podem ser considerados

moderadamente contaminados, uma vez que o Cu excede em até cinco vezes o valor de referência em três dos pontos amostrados (CS4, RC2, RM7) e o Pb em dois (CS4 e CS1).

Considerando os valores máximos obtidos pelo projeto Qualised, aplicados às amostras dos rios Cubatão e Mogi, dois pontos podem ser considerados contaminados em relação ao As (RC1 e RM0), cinco pontos em relação ao Cr (RC1, RC3, RC5, RM1 e RM8) e um ponto em relação ao Hg (RC4).

5.2 Distribuição Elementar em amostras de Sedimento em Função da Profundidade

Para analisar a distribuição dos elementos estudados em função da profundidade foi coletado um testemunho no ponto RM6, cujos valores obtidos encontram-se na TABELA 4.5. Nas FIGURAS 5.23a, b, c, d e e são mostradas as distribuições das concentrações absolutas para estes elementos, a divisão foi escolhida em função das escalas dos gráficos. Pode-se observar que os ETR pesados, Fe e K sofrem pouca variação com a profundidade, o mesmo ocorrendo com Cs, Co e Sc. Segundo Spencer (2002) este fato indica que não há variação significativa na composição mineralógica, na profundidade analisada.

No entanto, para os demais elementos, se observa uma concentração maior nas profundidades de 8 e 22 cm. Este aumento é bastante acentuado para os elementos terras raras leves e Ba, também sendo observado para U e Th. A similaridade da distribuição destes elementos com a profundidade sugere que sejam provenientes de uma mesma fonte e o aumento na concentração observado em diferentes profundidades provavelmente é resultante de um mesmo processo geoquímico (Whiteley & Pearce, 2003; Ruiz-Fernández *et al.*, 2003).

Outra característica do testemunho é que a maioria dos elementos apresenta valores aproximadamente constantes em profundidade entre 28 e 34 cm. Devido a este fato, a média destes valores será tomada como base de comparação para os

elementos radiogênicos, discutidos a seguir, cujos valores não são estabelecidos para o Post-Archean Australian Shale (Roulet *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2003).

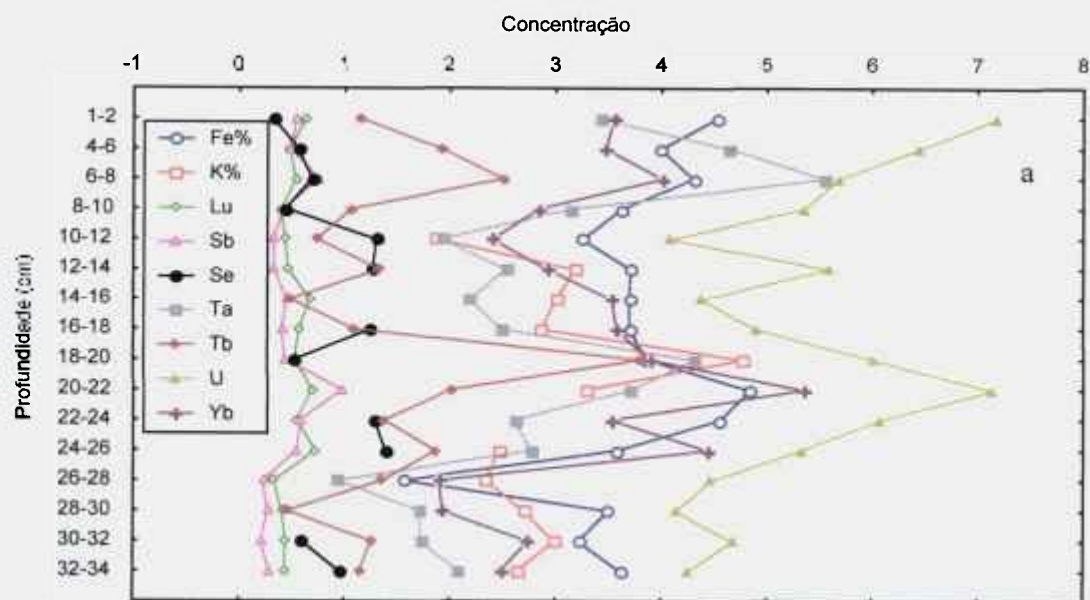


FIGURA 5.23a: Distribuição da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos em função da profundidade.

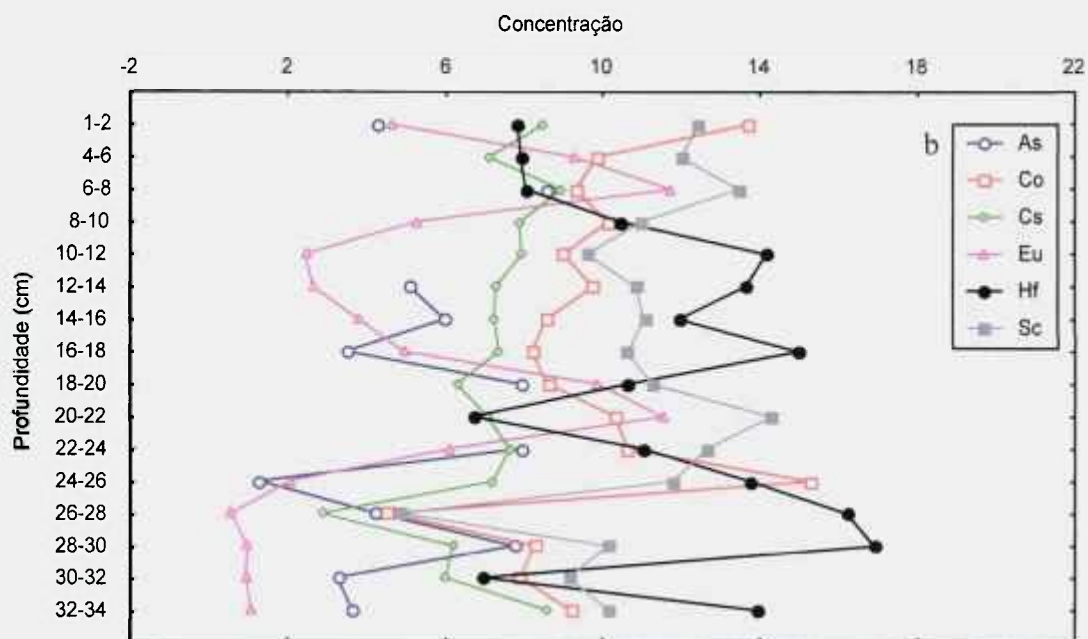


FIGURA 5.23b: Distribuição da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos em função da profundidade.

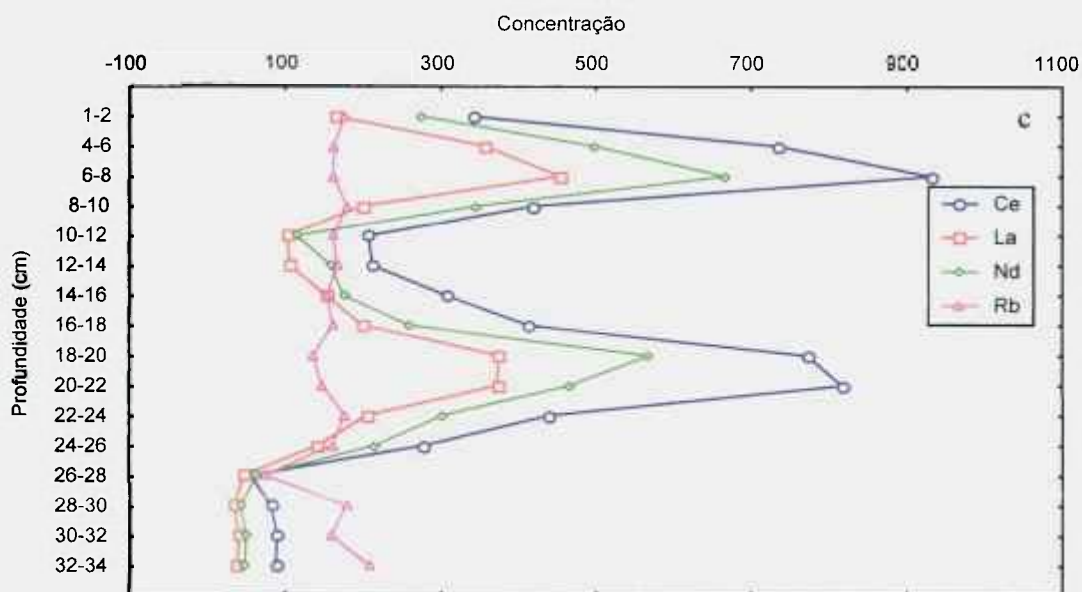


FIGURA 5.23c: Distribuição da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos em função da profundidade.

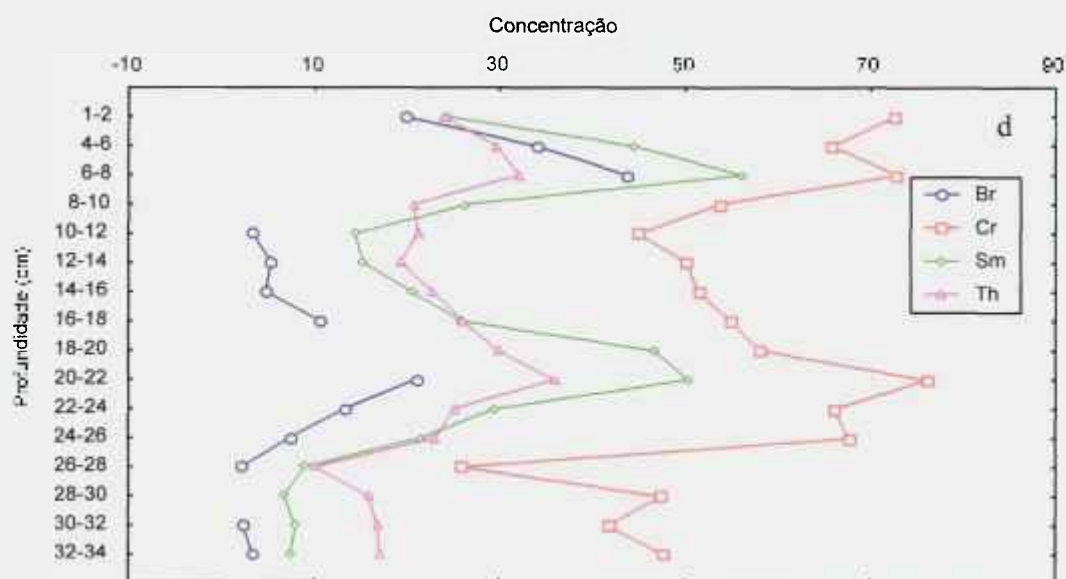


FIGURA 5.23d: Distribuição da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos em função da profundidade.

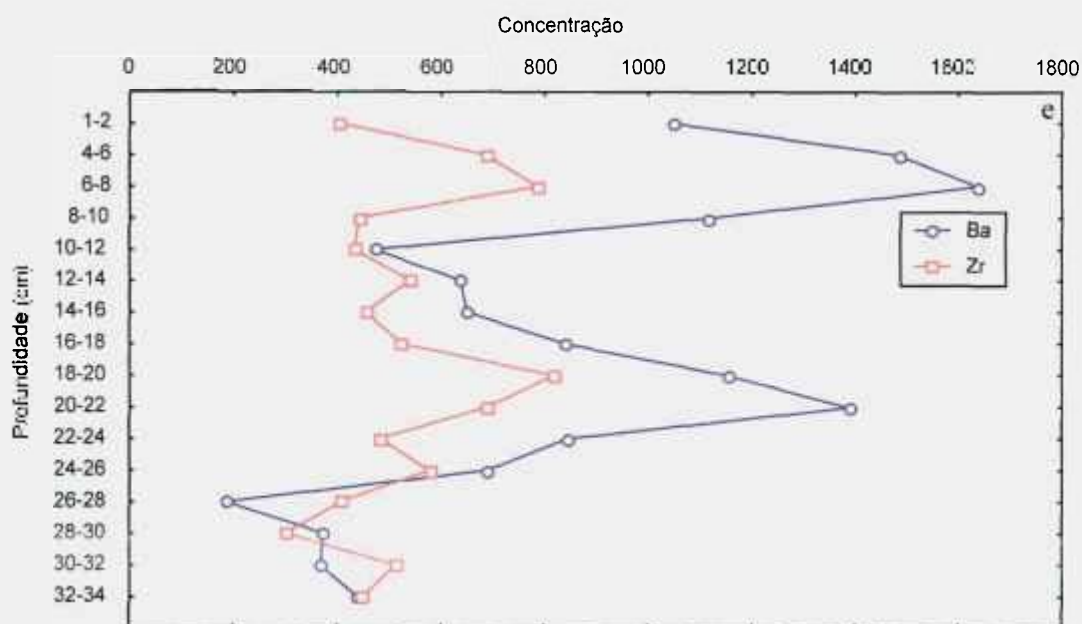


FIGURA 5.23e: Distribuição da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos em função da profundidade.

5.2.1 Análise de Correlação

A TABELA 5.8 mostra os coeficientes de correlação obtidos para os elementos determinados no testemunho.

TABELA 5.8: Coeficientes de correlação para os elementos determinados no testemunho. Os valores em destaque correspondem ao nível de significância maior que 0,05.

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf
As	1.00									
Ba	0.51	1.00								
Br	0.46	0.91	1.00							
Ce	0.55	0.95	0.90	1.00						
Co	0.01	0.36	0.11	0.18	1.00					
Cr	0.36	0.80	0.61	0.70	0.78	1.00				
Cs	0.24	0.49	0.34	0.33	0.65	0.68	1.00			
Eu	0.62	0.94	0.87	0.99	0.15	0.70	0.32	1.00		
Fe	0.42	0.72	0.52	0.63	0.61	0.89	0.76	0.66	1.00	
Hf	-0.20	-0.70	-0.61	-0.63	-0.29	-0.60	-0.34	-0.65	-0.61	1.00
K	0.49	0.62	0.49	0.69	-0.01	0.32	-0.02	0.69	0.42	-0.46
La	0.51	0.94	0.92	1.00	0.14	0.67	0.29	0.98	0.59	-0.61
Lu	-0.06	0.41	0.18	0.40	0.68	0.74	0.42	0.38	0.64	-0.35
Na	0.16	0.36	0.45	0.21	0.15	0.10	0.29	0.18	0.09	-0.17
Nd	0.55	0.95	0.96	0.98	0.22	0.73	0.33	0.96	0.59	-0.61
Rb	0.07	0.15	0.10	-0.03	0.49	0.40	0.82	-0.03	0.60	-0.14
Sb	0.44	0.78	0.62	0.78	0.50	0.87	0.44	0.79	0.76	-0.58
Sc	-0.14	0.42	0.53	0.45	-0.02	0.31	0.24	0.44	0.49	-0.35
Se	0.22	-0.26	-0.47	-0.24	0.48	0.23	0.32	-0.25	0.07	0.50
Sm	0.51	0.94	0.90	1.00	0.18	0.70	0.30	0.99	0.61	-0.63
Ta	0.47	0.96	0.96	0.93	0.36	0.79	0.50	0.90	0.66	-0.66
Tb	0.29	0.59	0.75	0.72	0.10	0.41	-0.03	0.69	0.25	-0.41
Th	0.39	0.88	0.76	0.93	0.31	0.79	0.46	0.93	0.78	-0.63
U	0.09	0.73	0.65	0.67	0.35	0.67	0.19	0.70	0.64	-0.69
Yb	-0.03	0.69	0.52	0.74	0.43	0.75	0.31	0.72	0.68	-0.57
Zn	0.21	0.60	0.52	0.45	0.67	0.82	0.61	0.47	0.68	-0.50
Zr	0.17	0.70	0.80	0.83	-0.01	0.41	0.09	0.79	0.35	-0.52
MO	0.48	0.77	0.58	0.80	0.41	0.82	0.36	0.83	0.79	-0.59

	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se
K %	1.00								
La	0.70	1.00							
Lu	0.23	0.38	1.00						
Na	-0.17	0.22	-0.22	1.00					
Nd	0.77	0.99	0.35	0.30	1.00				
Rb	-0.08	-0.07	0.15	0.24	-0.04	1.00			
Sb	0.25	0.75	0.70	-0.01	0.73	0.08	1.00		
Sc	0.25	0.48	0.27	0.19	0.67	0.27	0.37	1.00	
Se	-0.40	-0.29	0.37	-0.34	-0.42	0.11	0.20	-0.73	1.00
Sm	0.68	1.00	0.41	0.20	0.98	-0.07	0.79	0.48	-0.27
Ta	0.77	0.93	0.36	0.32	0.95	0.16	0.68	0.74	-0.50
Tb	0.78	0.73	0.20	-0.04	0.76	-0.28	0.41	0.32	-0.30
Th	0.54	0.92	0.61	0.11	0.87	0.13	0.83	0.58	-0.19
U	0.61	0.67	0.43	0.16	0.69	0.01	0.67	0.57	-0.49
Yb	0.44	0.73	0.82	-0.04	0.69	0.02	0.84	0.58	-0.10
Zn	-0.23	0.40	0.59	0.11	0.43	0.33	0.81	0.09	0.51
Zr	0.76	0.85	0.28	0.04	0.85	-0.18	0.50	0.48	-0.34
MO	0.51	0.77	0.65	-0.01	0.75	0.03	0.89	0.40	0.08

	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zn	MO
Sm	1.00								
Ta	0.92	1.00							
Tb	0.73	0.70	1.00						
Th	0.93	0.85	0.59	1.00					
U	0.71	0.69	0.52	0.70	1.00				
Yb	0.77	0.65	0.54	0.87	0.71	1.00			
Zn	0.45	0.49	-0.02	0.55	0.46	0.55	1.00		
Zr	0.84	0.81	0.89	0.77	0.53	0.69	0.12	1.00	
MO	0.81	0.66	0.47	0.87	0.80	0.82	0.64	0.52	1.00

Os valores em destaque indicam correlação com nível de significância maior que 0,05. Pode-se observar que apenas os elementos As, Cs, Na, Rb, Sc e Se possuem pouca ou nenhuma correlação com os demais elementos. O Hf, como mostrado na Fig. 5.25b, mostra uma distribuição bastante irregular e apresenta correlação negativa com a maioria dos elementos, inclusive o Zr. Este fato pode indicar a presença de fontes externas de Hf, uma vez que estes elementos são quimicamente semelhantes e apresentam o mesmo comportamento em condições ambientais. Fortes correlações positivas são observadas entre os metais traços, Fe, U e terras raras entre si e com matéria orgânica. A presença de uma grande quantidade de matéria orgânica na profundidade de 18 a 24 cm pode ser o fator determinante no enriquecimento destes elementos, observado acima (Salomons & Forstner, 1984; Mortimer & Rae, 2000).

5.2.2 Análise de Componentes Principais

A análise dos componentes principais indicou a formação de cinco grupos. A contribuição de cada grupo para a variância observada é mostrada na TABELA 5.7. A composição de cada fator é:

Fator 1: Ba, Br, Ce, Eu, La, Nd, Sm, Ta, Th e Zr;

Fator 2: Cs e Rb;

Fator 3: Lu e Yb,

Fator 4: Sc e Se

Fator 5: K

Verifica-se que a maior parte da variância, aproximadamente 55%, é explicada pelos elementos associados aos fosfogesso (fator 1) e que a concentração desses elementos é independente da variação granulométrica das amostras (fator 2).

TABELA 5.7: Porcentagem de variância explicada por cada um dos fatores obtidos na análise do testemunho.

Fator	% total Variância	% acumulada
1	54,74	54,74
2	14,51	69,25
3	7,80	77,05
4	6,40	83,45
5	4,34	87,79

A FIGURA 5.24 mostra a distribuição dos elementos de acordo com os dois primeiros fatores principais. A maior contribuição para a variância dos dados analisados é devida, principalmente ao Ba, Th e ETR leves. O urânio não foi classificado entre os fatores obtidos, porém verifica-se que este apresenta carregamento bem próximo aos elementos do primeiro fator, da mesma forma, o Fe apresenta carregamento próximo ao do segundo fator.

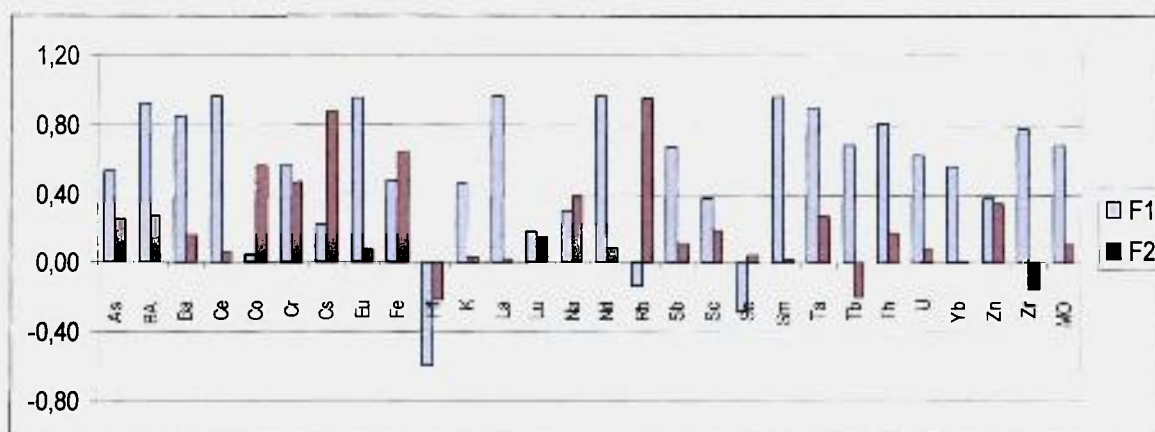


FIGURA 5.24: Distribuição dos elementos segundo os fatores (1 e 2) obtidos pela análise dos componentes principais para os sedimentos do testemunho coletado no ponto RM6.

5.2.3 Normalização com PAAS

Nas FIGURAS 5.25a e b são mostradas as normalizações das concentrações com os valores do PAAS em função da profundidade. Pode-se (FIGURA 5.25a) observar que ocorre um enriquecimento nas concentrações das terras raras leves, ocorre em profundidade de 8 e 20 cm. Embora menos acentuado, o mesmo enriquecimento também é observado para Th e U.

Na FIGURA 5.25b é mostrado que os elementos Co, Cr, Cs, Fe, Rb e Sc são aproximadamente constantes com o aumento da profundidade indicando que sua composição neste sedimento é predominantemente de origem crustal. O enriquecimento citado para os elementos acima, também é notado para os elementos Ba, Zr e Hf. Os dois primeiros mostram o mesmo padrão de distribuição, enquanto que o Hf apresenta um enriquecimento diferenciado na profundidade de 30 cm.

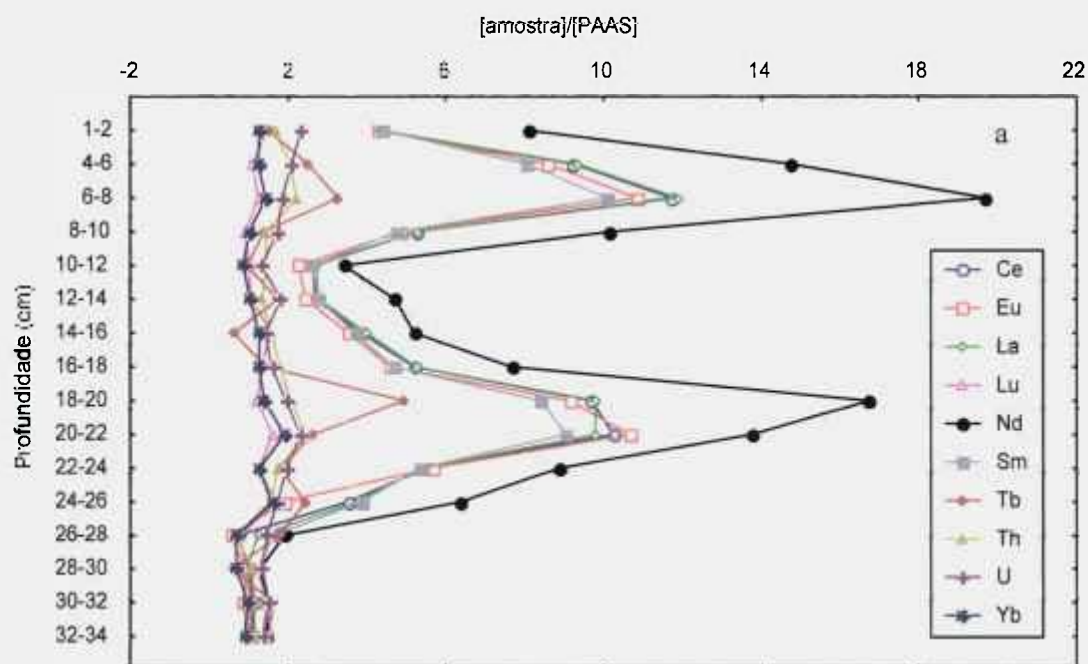


FIGURA 5.25a: Distribuição dos elementos analisados em função da profundidade, normalizados com o PAAS.

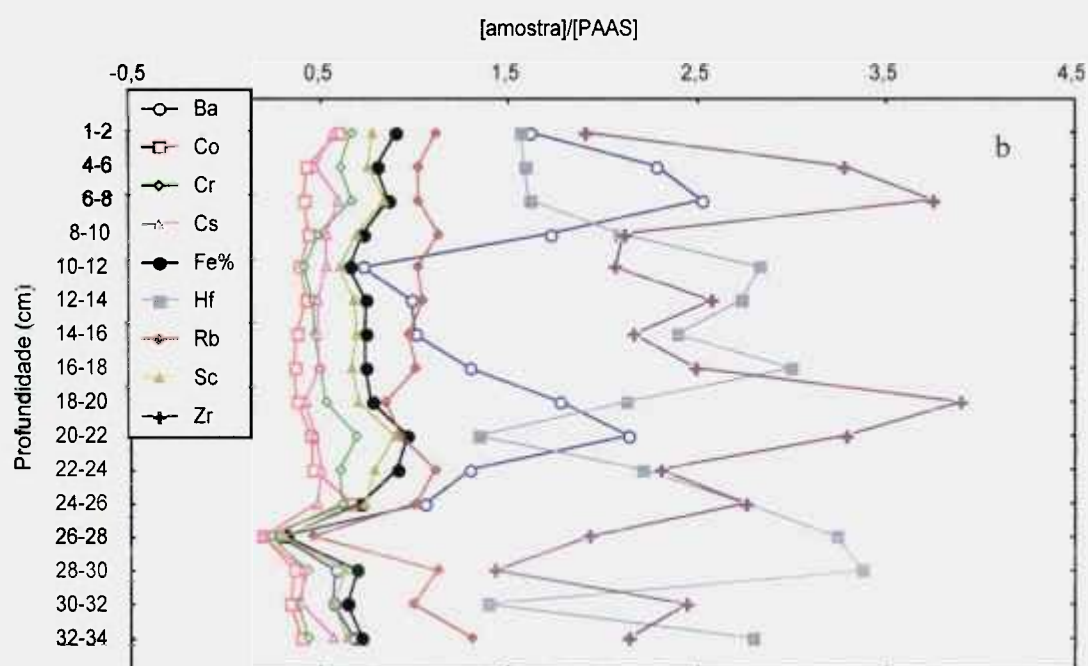


FIGURA 5.25b: Distribuição dos elementos analisados em função da profundidade, normalizados com o PAAS.

5.2.4 Qualidade dos Sedimentos

Entre os elementos incluídos no relatório CETESB (2001) apenas o As e o Cr foram determinados no testemunho. O primeiro apresentou valores acima do TEL nas profundidades de 8 e 20 cm, o Cr encontra-se acima do TEL em todas as profundidades exceto no ponto que corresponde ao intervalo de 26 a 28 cm. Comparando estes resultados aos valores apresentados na proposta preliminar do CONAMA as concentrações em todas as profundidades apresentam valores inferiores. Com relação ao projeto Qualised (Nascimento & Mozeto, 2001), verificam-se valores maiores, que o limite superior de Cr, no testemunho, até a profundidade de 8cm, enquanto que o Zn é enriquecido até a profundidade de 26cm.

5.3 Distribuição Elementar em Função da Granulometria

Foi feita a separação e análise da fração fina, inferior a 200 mesh, a fim de se determinar a variação nas concentrações dos elementos em função da granulometria. A dependência da concentração dos elementos em função do tamanho dos grãos já foi extensivamente discutida e relatada em literatura (1985; Cauwet, 1987; Turner *et al.*, 1991; Ligerio *et al.*, 2001).

Na FIGURA 5.26 é mostrada a proporção de cada elemento presente na fração fina para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. Pode-se observar que na amostra RM0 a contribuição da fração fina é inferior a 20% para todos os elementos, entretanto, este ponto apresenta concentrações relativamente elevadas de terras raras com valores variando de 4 a 6 vezes aqueles utilizados como normalizadores (Fig. 5.19, 5.20 e 5.21).

Taylor (1976) observou pouca correlação entre a quantidade de silte e a concentração dos metais salientando que a relação inversa entre o tamanho da partícula e a quantidade de metal não existe necessariamente em todos os sedimentos marinhos (Perkins *et al.*, 1973). Alguns autores observaram (Mckay e Baxter, 1985; Ewais *et al.* 2000) altas concentrações de radionuclídeos associadas à

fração de areia no sedimento. Eles sugeriram que isto resulta da adsorção de argilas nas frações maiores.

Embora a fração fina contribua com 60% em média para a concentração elementar do ponto RM6, seus valores de concentração total, em relação ao PAAS, são comparáveis aos do ponto RM0 e superiores aos demais do rio Mogi. Comparados aos pontos RM1, RM2, RC4 e RC5 cuja porcentagem de contribuição da fração fina para a concentração total são semelhantes aos pontos acima citados, os pontos RM0 e RM6 confirmam seus valores anômalos como indicados pela normalização com PAAS e análise de agrupamento.

Com os valores de concentração, obtidos na fração fina, calcularam-se os fatores de enriquecimento e o índice de geoacumulação (Igeo) para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. O fator de enriquecimento (FE) é um método especialmente utilizado para sedimentos a fim de verificar o enriquecimento em relação a um elemento indicador, em geral pouco móvel, de caráter litógeno e associado à fração argilosa (Batista Neto *et al.*, 2000; Aloupi & Angelides, 2001; Soto-Gimenes *et al.*, 2003). O FE é calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$FE = (m_x/m_i)/(m_{sx}/m_{si})$$

onde m_x é a concentração do elemento x na amostra, m_i é a concentração do elemento indicador na amostra, m_{sx} é a concentração do elemento x no material de referência e m_{si} é a concentração do elemento indicador no material de referência. Como valor de referência foi utilizado o PAAS (Taylor & McLennan, 1981) e como elemento indicador foi utilizado o Cs, uma vez que este elemento foi o que apresentou a melhor correlação com a fração fina (Tab 5.3), apresenta pequena variação entre os compartimentos (Fig 5.20), apresenta distribuição uniforme no testemunho (Fig 5.23b) e foi determinado em todas as amostras.

O Igeo é a medida quantitativa de poluição causada por metais pesados no ambiente aquático (Muller, 1979 apud Förstner, 1983), calculado de acordo com a seguinte expressão:

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

onde C_n é a concentração medida do metal n na fração fina do sedimento e B_n é o valor geoquímico desse metal baseado na composição média dos folhelhos (Taylor e Mclennan, 1981). O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações das concentrações do folhelho devido a efeitos litogênicos. O I_{geo} é amplamente usado em trabalhos de avaliação geoquímica de ambientes impactados (Modak *et al.*, 1992; Rodrigues Filho & Maddock, 1997; Luiz-Silva *et al.*, 2002). O I_{geo} é agrupado numa escala de 7 intervalos (I_{geo} de 0 a 6), que representam graus de poluição crescente. O valor mais elevado reflete enriquecimento superior em relação ao folhelho de aproximadamente 100 vezes. Valores inferiores a zero indicam ausência de contaminação, valores variando de zero a seis correspondem a classificações de pouco a muito fortemente poluído.

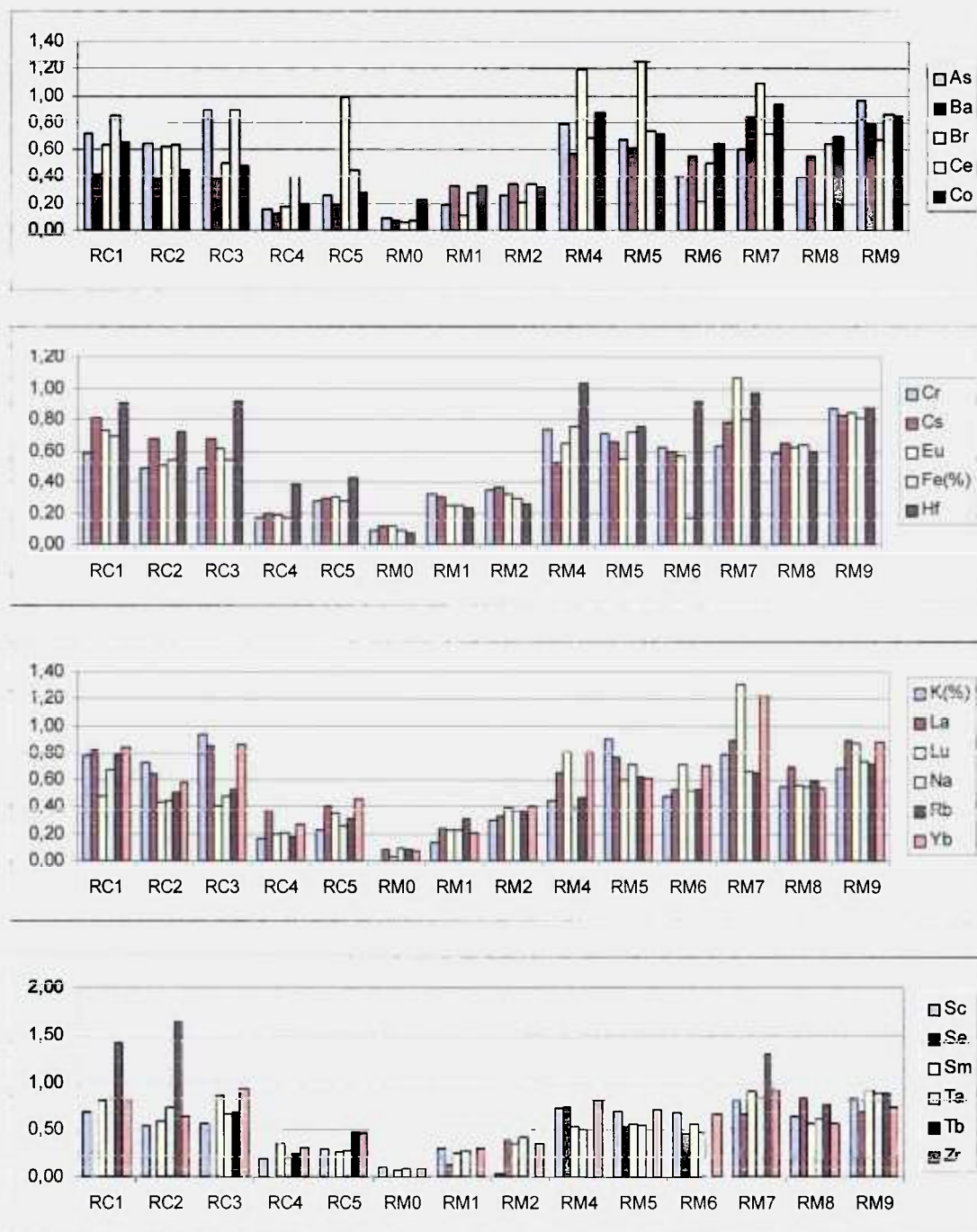


FIGURA 5.26: Fração da concentração presente na fração fina em relação à concentração medida na amostra total.

Nas FIGURAS 5.27a, b, c e d são mostrados os valores obtidos para o fator de enriquecimento. Pode-se observar que os maiores valores de FE são registrados nos pontos RC3, RC4, RC5 e RM0, sendo, neste último, encontrados os valores mais elevados de FE para todos os elementos.

O rio Cubatão apresenta enriquecimento em relação ao rio Mogi para a maioria dos elementos. Os ETR mostram características distintas nestes dois rios. No rio Cubatão observa-se que ocorre um enriquecimento progressivo para todos as terras raras na direção do fluxo, enquanto que no rio Mogi ocorre um enriquecimento preferencial em ETR leves no ponto RM0 e a jusante do ponto RM5. Estes resultados indicam a existência de mais do que uma fonte contribuindo para concentração de ETR presente nestes sedimentos.

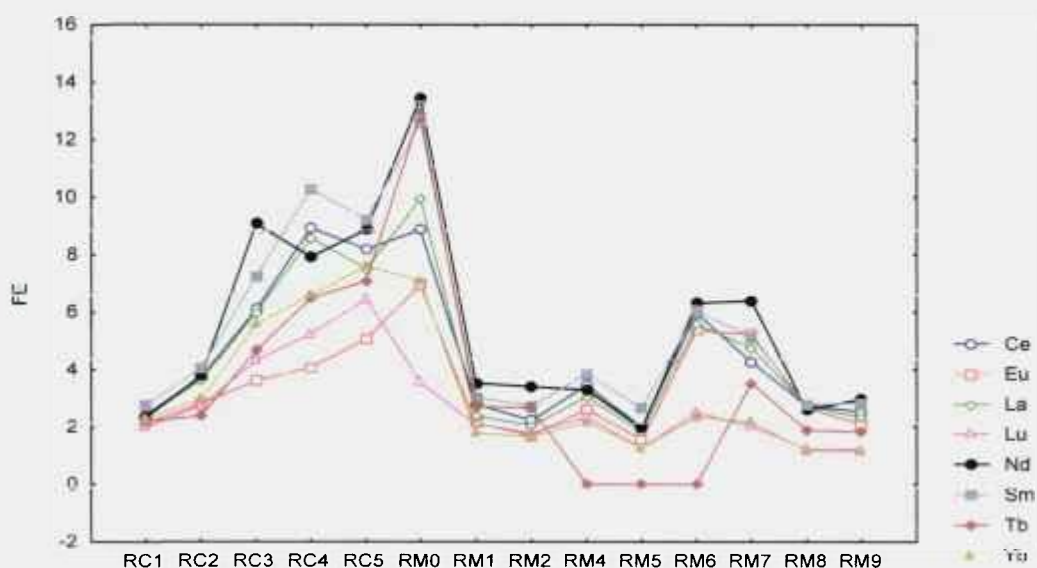


FIGURA 5.27a: Fatores de enriquecimento obtidos para as amostras dos rios Cubatão e Mogi, considerando-se as concentrações determinadas na fração fina.

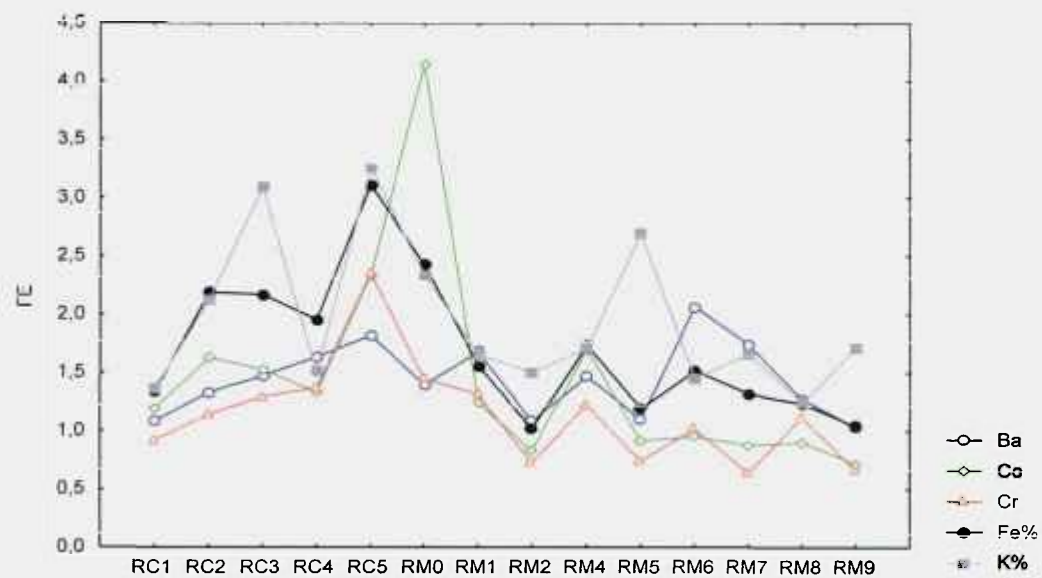


FIGURA 5.27b: Continuação.

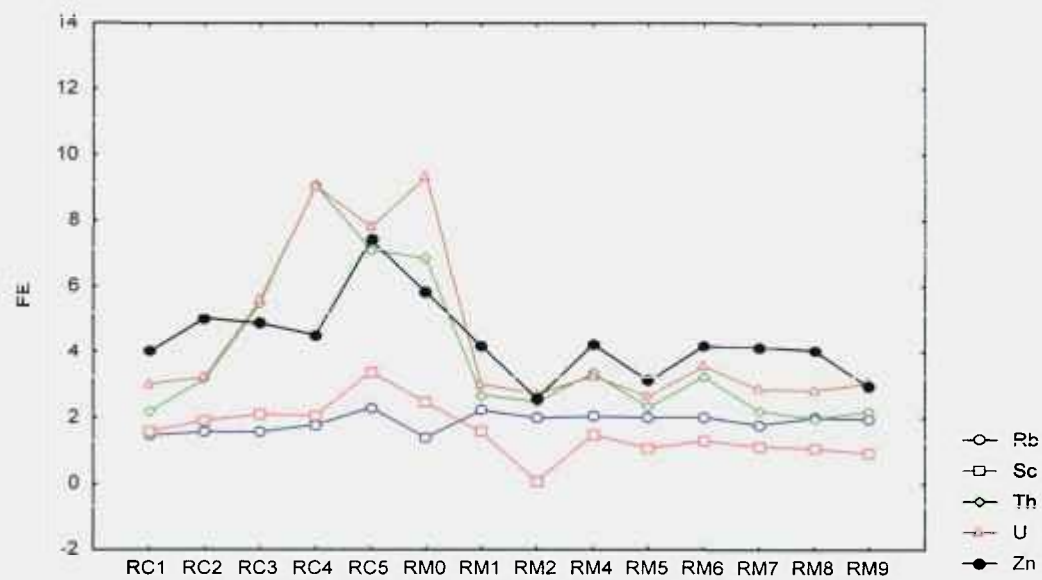


FIGURA 5.27c: Continuação.

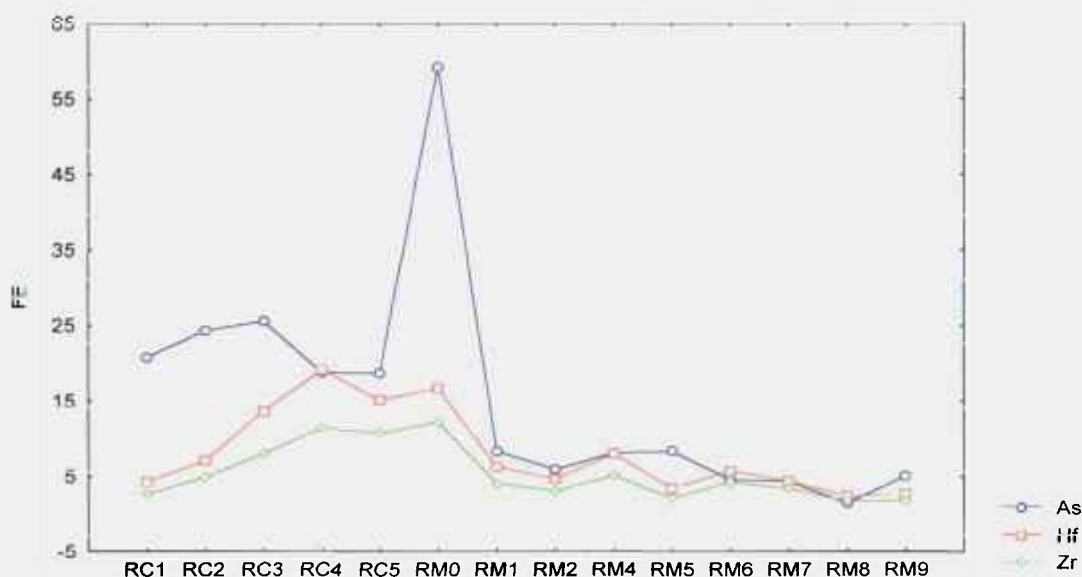


FIGURA 5.27d: Continuação.

Os elementos Cr, Ba, Rb e Sc apresentam-se pouco enriquecidos em quase todos os pontos e, Zn, Hf, Zr e As apresentam fatores de enriquecimento elevados nas amostras do rio Cubatão. O As apresenta enriquecimento variando de 18 a 25 nas amostras deste rio e igual a 59, na amostra RM0. Com relação aos resultados obtidos para U e Th, as concentrações absolutas (sedimento total, Fig 5.6) e valores normalizados (Fig 5.21) são maiores no rio Mogi, enquanto que o fator de enriquecimento (fração fina), é maior no rio Cubatão.

Na TABELA 5.8 são mostrados os valores de Igeo obtidos para as amostras dos rios Cubatão e Mogi. Os elementos apresentados são aqueles cujo valor de Igeo é maior que zero para a maioria das amostras. Assim, de acordo com as classes referentes ao índice de geoacumulação os pontos amostrados podem ser considerados pouco a moderadamente poluídos em relação aos elementos apresentados na TABELA 5.8, excetuando-se o As e Hf que classificam o ponto RC4 como moderado a fortemente poluído e os pontos RC1 e RM0, cujo valor de Igeo para As o classifica como fortemente poluído.

TABELA 5.8: Valores de índice de geoacumulação (*I_{geo}*) para as amostras dos rio Cubatão e Mogi obtidos a partir da concentração determinada na fração fina.

<i>I_{geo}</i>	As	Hf	Th	U	Zn	Zr
RC1	3,14	0,85	-0,10	0,36	0,77	0,19
RC2	2,99	1,22	0,05	0,08	0,72	0,67
RC3	2,84	1,94	0,63	0,65	0,46	1,18
RC4	2,25	2,27	1,20	1,20	0,20	1,53
RC5	1,82	1,52	0,43	0,57	0,49	1,02
RM0	3,61	1,78	0,50	0,94	0,27	1,33
RM1	1,68	1,27	0,05	0,22	0,68	0,63
RM2	1,54	1,18	0,29	0,42	0,35	0,60
RM4	1,62	1,61	0,35	0,31	0,69	0,95
RM5	2,09	0,80	0,24	0,43	0,67	0,13
RM6	0,86	1,18	0,37	0,51	0,74	0,75
RM7	0,94	0,95	-0,03	0,35	0,88	0,58
RM8	-0,51	0,20	-0,05	0,47	0,99	-0,25
RM9	1,35	0,43	0,16	0,62	0,58	-0,11

<i>I_{geo}</i>	Ce	La	Nd	Sm	Tb
RC1	0,04	0,01	-0,01	0,22	-0,11
RC2	0,29	0,25	0,31	0,41	-0,35
RC3	0,78	0,75	1,35	1,03	0,39
RC4	1,18	1,12	1,00	1,38	0,71
RC5	0,63	0,51	0,75	0,80	0,43
RM0	0,87	1,04	1,47	1,38	1,41
RM1	0,10	-0,12	0,44	0,22	0,06
RM2	0,14	0,02	0,74	0,43	0,40
RM4	0,40	0,22	0,33	0,55	ND
RM5	0,03	-0,09	0,00	0,44	ND
RM6	1,25	1,16	1,34	1,27	ND
RM7	0,92	1,08	1,50	1,19	0,65
RM8	0,44	0,43	0,35	0,45	-0,12
RM9	0,36	0,25	0,60	0,53	-0,12

Estes resultados indicam que apesar das concentrações absolutas de ETR, Th e U serem menores no rio Cubatão que no rio Mogi, o primeiro apresenta evidências de contribuição antrópica associada à fração fina, enquanto que no segundo tal contribuição é evidenciada pelos valores absolutos e normalizados relativamente elevados. Pode-se concluir ainda que no rio Mogi a presença destes elementos na

fração total do sedimento é influenciada por fontes diversas não relacionadas exclusivamente a fatores geoquímicos como intemperismo regional.

5.4 Disponibilidade Para Trocas Químicas

Em sedimentos não contaminados, os elementos traços estão principalmente associados a silicatos e minerais primários formando espécies relativamente imóveis, enquanto que em regiões poluídas, eles apresentam maior mobilidade e geralmente são ligados a outras frações do sedimento. Em estudos ambientais, a determinação das diferentes formas de ligação fornece mais informações sobre a mobilidade ou disponibilidade química dos elementos traços que a concentração total.

Vários métodos são utilizados para análise de sedimentos, relacionados a dessorção dos elementos traços da fase sólida. Entre eles os procedimentos de **lixiviação são os mais amplamente aceitos e utilizados** (Chao, 1984; Bryan & Langston, 1992; Simon *et al.*, 1992; Quevauviller, 2002). Este método baseia-se na dissolução de uma fase com a qual os elementos de interesse sejam correlacionados, a fim de verificar a disponibilidade ou mobilidade do poluente, ou seja, sua capacidade de troca com o ambiente (Rauret, 1998).

Extrações simples são empregadas, geralmente, para avaliar um determinado mecanismo de interação elemento/sedimento, como dessorção causada pelo aumento de salinidade, complexação por agentes orgânicos, variações nas condições de eH e pH, etc (Manahan, 1994).

O procedimento adotado neste trabalho foi a extração com ácido acético 0,43 M que é extrator leve com pouca possibilidade de co-extrair metais ligados ao retículo cristalino dos minerais (Agemian & Chau, 1976; Tessier & Campbell, 1987; Turner, 1999; Schramel *et al.*, 2000; Kryc *et al.*, 2003). Desta forma, o ácido acético é geralmente utilizado para extração parcial em carbonatos e matéria orgânica, sem, no entanto, atacar a carbonatos dolomíticos (Rauret, 1998).

A extração com ácidos fracos é usada para simular condições de aumento de acidez, como por exemplo, chuva ácida ou descarga de efluentes ácidos (Sahuquilo *et al.*, 2003), condição que é comumente observada nos rios Cubatão e Mogi devido aos efluentes industriais da região (CETESB, 1993, 1999). Além disso, a medida do pH da água dos rios, realizada durante as coletas deste trabalho, mostrou valores ligeiramente ácidos (variando de 6,7 a 5,8 nas amostras do rio Mogi e de 7,3 a 6,6 nas amostras do rio Cubatão).

Os resultados obtidos na extração com ácido acético 0,43N são mostrados na FIGURA 5.28, para os principais elementos de interesse deste trabalho. Nos gráficos são mostradas as porcentagens que foram extraídas, obtidas pela diferença entre os resultados obtidos na análise por ativação com nêutrons da amostra total e resíduo obtido da extração. Observa-se que em geral menos de 20% da quantidade de terras raras está presente na fração quimicamente disponível. Valores mais elevados são observados no ponto RM1.

Os metais Cr, Cs, Rb, Sb e Sc apresentaram teores inferiores a 10% na fração lixiviada. Uma vez que estes elementos possuem forte correlação com Al, estes devem estar presentes, no sedimento, principalmente, relacionados ao aluminossilicatos, sendo, portanto, pouco móveis e não disponíveis para trocas químicas (Bauluz *et al.*, 2000). O mesmo resultado foi obtido por Turner (2000) com relação à extração do Cr.

O Ba é outro elemento associado ao fosfogesso, na forma de sulfato de bário, bastante insolúvel, sendo obtido, nos processos de extração seqüencial na fração residual (Santos, 2002; Kryc *et al.*, 2003).

O ponto RM0 apresenta quantidades relativamente baixas de elementos extraídos. Este fato corrobora a hipótese de que a principal via de contaminação destes elementos nas amostras do rio Mogi, pelo fosfogesso, seja por meio de material particulado transportado pela água da chuva. Uma vez que tenha alcançado o sistema aquático o sulfato de cálcio atinge o seu produto de solubilidade deixando como resíduo insolúvel os minerais pesados e rocha fosfática, que não foram

solubilizados no processo de produção de ácido fosfórico. Desta forma, a incorporação destes elementos aos sedimentos não estaria relacionada à fração argilosa ou a matéria orgânica, como foi verificado anteriormente pela análise de correlação e componentes principais.

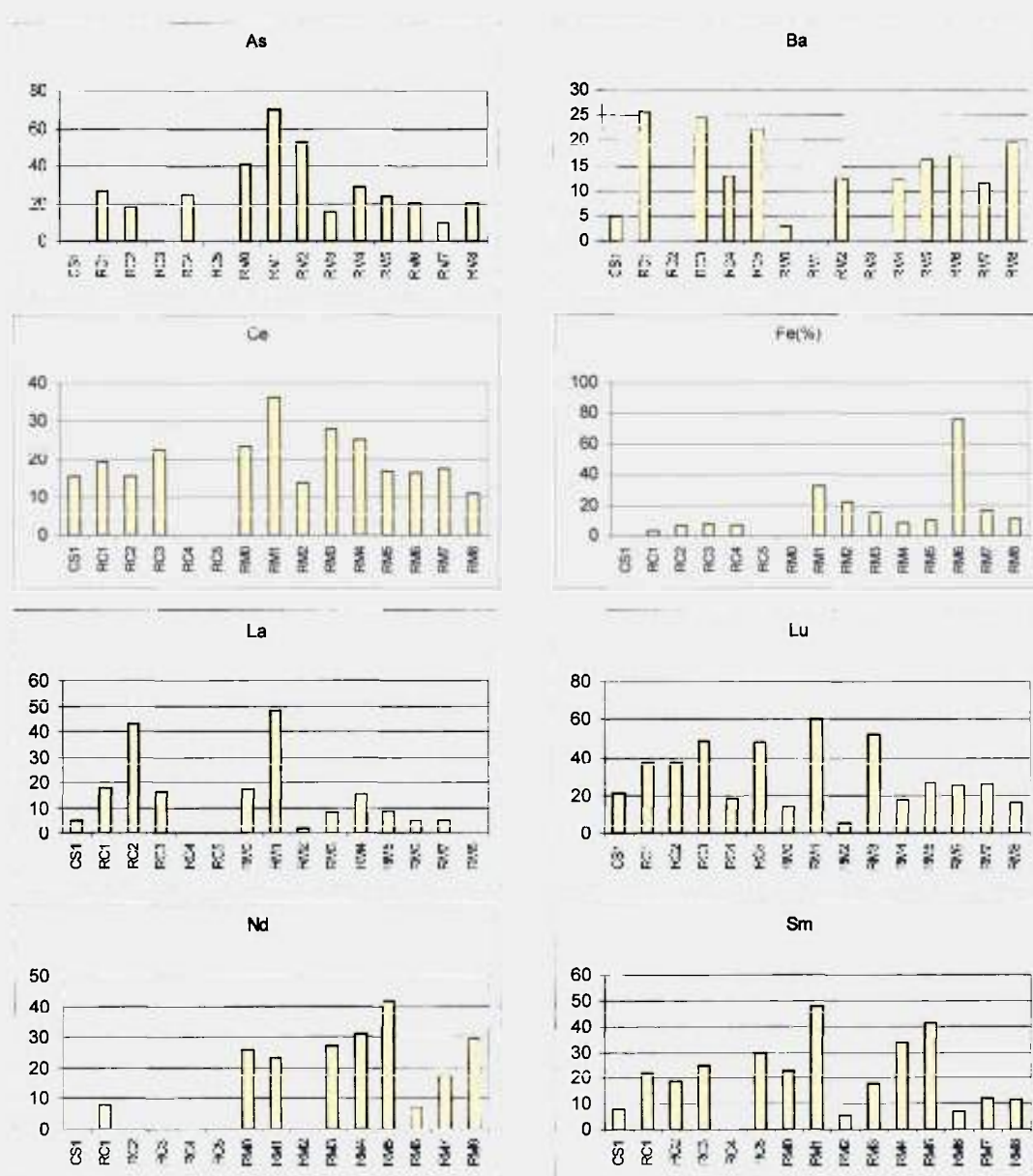


FIGURA 5.28: Porcentagens dos elementos extraídas nas amostras pelo tratamento com ácido acético.

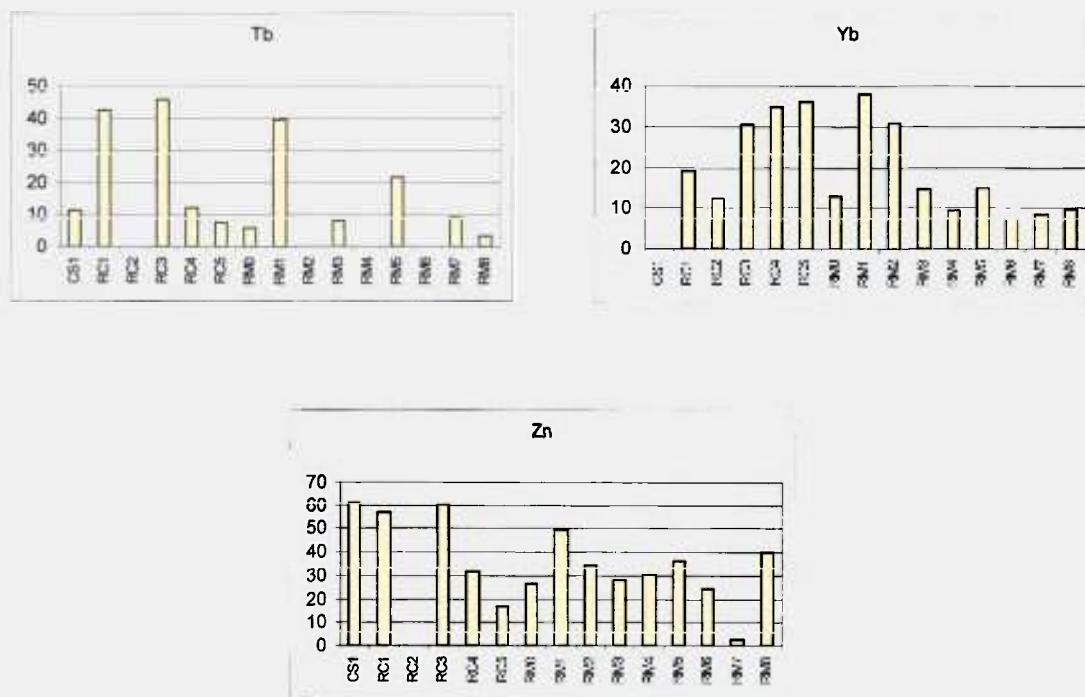


FIGURA 5.28: Continuação.

A pequena quantidade de Fe extraída indica que a fração oxihidróxido de ferro não foi afetada pelo processo de dissolução aplicado às amostras (Tack & Verloo, 1996). Apenas nos pontos RM1, RM2 e RM6 a porcentagem de Fe extraído foi maior que 20%.

O As apresentou uma das maiores variações observadas de 0 a 70% no lixiviado sendo que a maior fração quimicamente disponível foi observada nos pontos RM1 e RM2, enquanto que o zinco apresentou a maior porcentagem de extração em amostras do rio Cubatão, em concordância com o que foi anteriormente discutido para este elemento (item 5.1.6.1.4).

5.5 Caracterização Radiológica dos Sedimentos do Estuário de Santos

As regiões costeiras, por sua localização, apresentam características complexas que as tornam mais susceptíveis tanto às alterações naturais como aquelas de origem antrópica (Wilkinson *et al.*, 1997). As atividades humanas podem alterar a distribuição de radionuclídeos no ambiente e aumentar a exposição à radiação natural. Entre estas atividades, indústrias não-nucleares, tais como atividades de mineração, indústria de fertilizantes e utilização de combustíveis fósseis, apresentam o maior potencial de impactação do ambiente (Pires do Rio *et al.*, 2002; Bolívar, *et al.*, 2002; Al-Masri *et al.*, 2002).

Neste trabalho, a caracterização radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos, têm como objetivo determinar a influência do armazenamento de fosfogesso, gerado pela produção de ácido fosfórico pelas indústrias da região. Muitos trabalhos foram feitos em todo o mundo sobre o impacto ambiental relacionado a este assunto (Barisic *et al.*, 1992; McCartney *et al.*, 1992; Hamam & Landsberger, 1994; Rutherford *et al.*, 1994; Marovic & Sencar, 1995; Martinez & Garcia, 1996; Timmrmanas & Van der Stenn, 1996; Delegard, 1996). Os resultados obtidos neste estudo são discutidos a seguir.

A concentração média dos nuclídeos determinados é mostrada na FIGURA 5.29 na forma de *boxplot*. Nesta figura, as amostras indicadas por R são aquelas provenientes de rios do estuário (amostras R4 a R8). Pode-se observar que a maior concentração e a variação de Th aparecem nas amostras do rio Mogi, seguida pela amostras do rio Cubatão. As maiores variações e concentrações para o U são observadas nas amostras R, devido ao elevado teor de urânio no ponto R4, seguidas de amostras do rio Mogi e do canal de Santos e rio Cubatão. Para o ^{210}Pb a distribuição segue a seguinte ordem: CS > R > RM > RC > SV = B. A grande variação para o ^{210}Pb nas amostras do canal de Santos deve-se ao elevado valor observado para o ponto CS1.

Os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra apresentam concentrações médias relativamente iguais nas amostras da Baía de Santos, canal de São Vicente e nas amostras R. Os

maiores valores são observados nas amostras do canal de Santos, rio Cubatão e rio Mogi. Estes resultados refletem a influência dos processos de dessorção e dissolução do rádio com o aumento da salinidade (Carvalho, 1997). Nestas amostras também se pode observar um ligeiro aumento da concentração de atividade do ^{228}Ra em relação ao ^{226}Ra comparada àquelas observadas nos demais compartimentos.

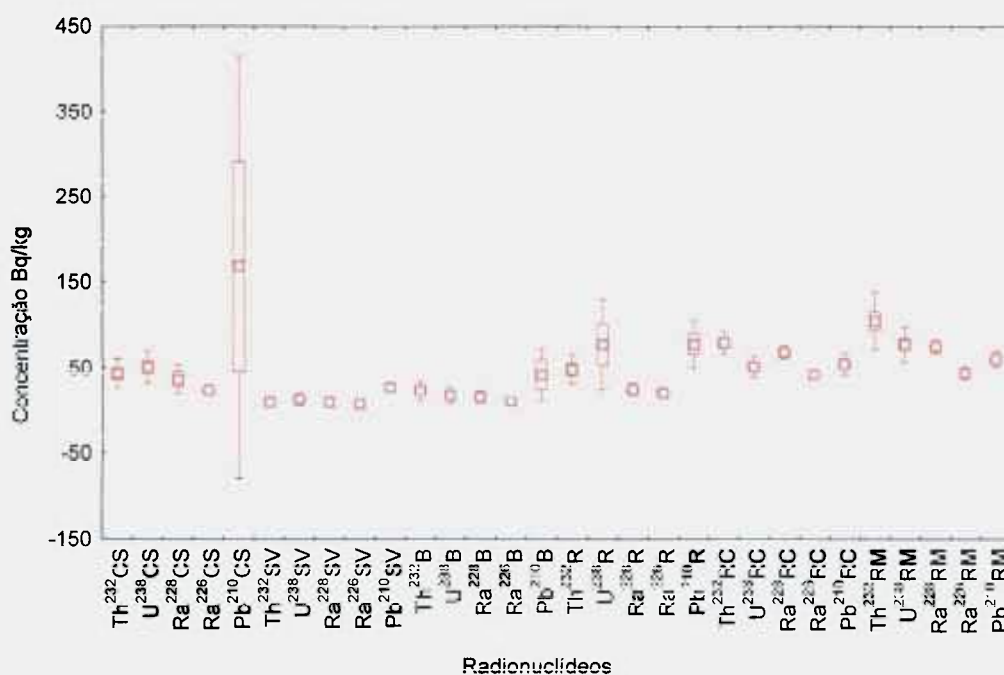


FIGURA 5.29: Distribuição média dos radionuclídeos analisados nos diferentes compartimentos da região de estudo. Quadrado = média; retângulo = erro padrão e intervalo = desvio padrão.

A FIGURA 5.30 mostra a distribuição dos radionuclídeos analisados neste trabalho para os pontos de amostragem do canal de Santos. Verifica-se uma tendência de diminuição da concentração de atividade de U e Th, a partir do canal da Cosipa (CS1) em direção à Baía de Santos (CS6). O ponto CS1 apresenta concentrações de atividades elevadas de U e ^{210}Pb .

Uma atividade que pode causar aumento da concentração de atividade de nuclídeos da série do U no ambiente é a queima de carvão mineral, uma vez que este material possui quantidades relativamente elevadas de U. Durante o processo de queima o ^{210}Pb , pertencente à série do ^{238}U , é concentrado nas cinzas enquanto que o ^{222}Rn , produto gasoso desta mesma série, é liberado para a atmosfera, sendo depositado nas vizinhanças de seu ponto de liberação devido a sua meia vida relativamente curta (Baxter, 1996; Mishra, 2001, Flues *et al.*, 2002). Desta forma, a alta concentração de ^{210}Pb nos sedimentos do ponto CS1 pode ser resultante da liberação de ^{222}Rn durante a queima de carvão nos alto-fornos da Cosipa e do próprio ^{210}Pb acumulado nas cinzas.

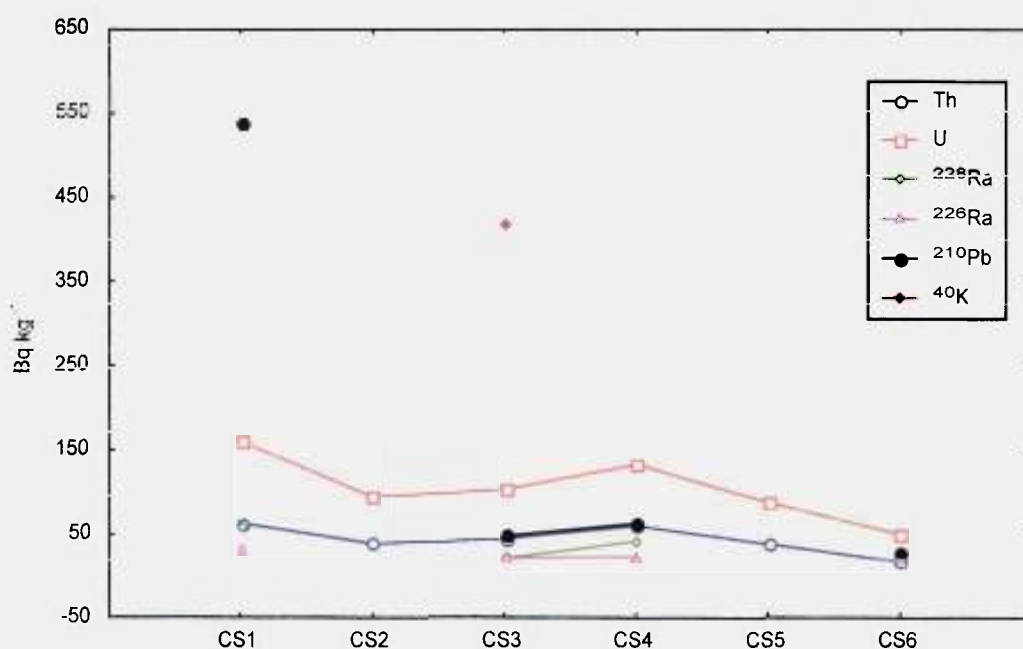


FIGURA 5.30: Distribuição das concentrações dos radionuclídeos determinados no canal de Santos.

Os resultados obtidos para a normalização com o PAAS (Fig. 5.21) indicam que Th é empobrecido em relação ao folhelho, exceto para os pontos CS1 e CS4, onde ele é enriquecido em relação aos demais pontos do canal embora, nestas

amostras, a concentração de Th seja similar àquela observada para sedimentos não perturbados ($30 - 60 \text{ Bq kg}^{-1}$, Somayalulu & Goldberg, 1966; Martin *et al.*, 1978).

O U é enriquecido em todos os pontos, exceto CS6, sendo que o maior valor de enriquecimento ocorre no ponto CS1 (Fig. 5.21). Uma vez que o urânio também é um elemento associado ao carvão utilizado para produção de energia, com um fator de enriquecimento da ordem de 10 nas cinzas dos autofornos, esta pode ser uma fonte para os níveis observados nestes pontos (Vandenhove, 2002).

A FIGURA 5.31 mostra a distribuição dos radionuclídeos nas amostras do canal de São Vicente. Nestas amostras aparecem as menores concentrações para as atividades entre os compartimentos analisados, como pode ser também verificado pela FIGURA 5.29. Os valores obtidos para a normalização com o PAAS (Fig. 5.21) indicam que, neste compartimento, os elementos Th e U estão empobrecidos em relação ao folhelho.

Entre as amostras provenientes da Baía de Santos, não são observadas **grandes variações nas concentrações dos radionuclídeos entre os pontos amostrados**, como pode ser visto na FIGURA 5.32. As menores concentrações de atividade são verificadas no ponto B2, saída do estuário de São Vicente e as maiores para U e Th no ponto B9. Assim como as amostras coletadas no canal de São Vicente, as amostras da Baía de Santos também mostram empobrecimento em relação ao folhelho, considerando-se a normalização com o PAAS para U e Th.

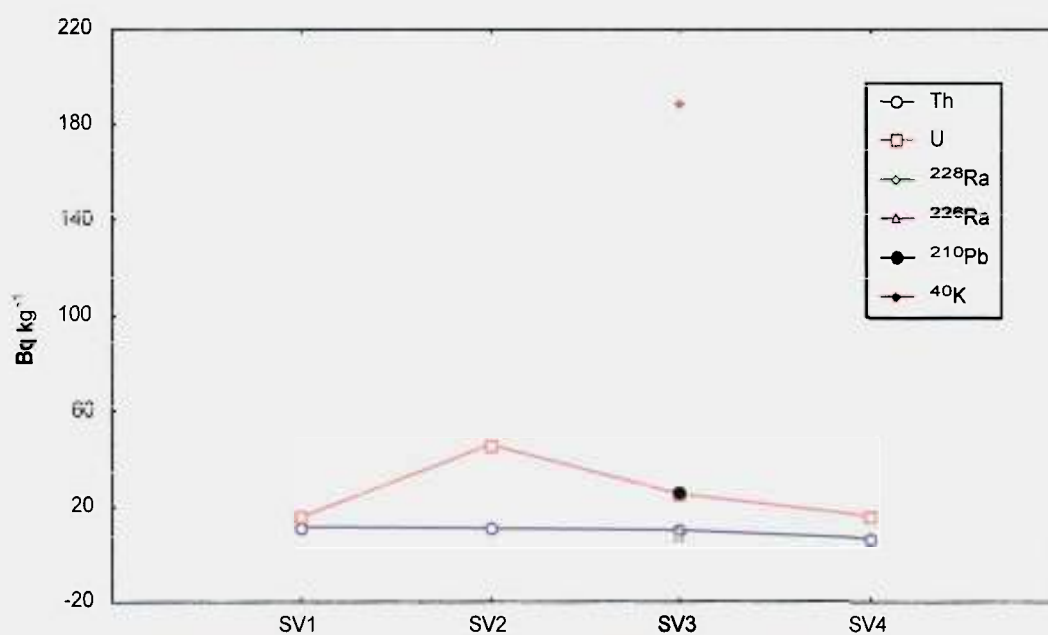


FIGURA 5.31: Distribuição das concentrações dos radionuclídeos determinados no canal de São Vicente.

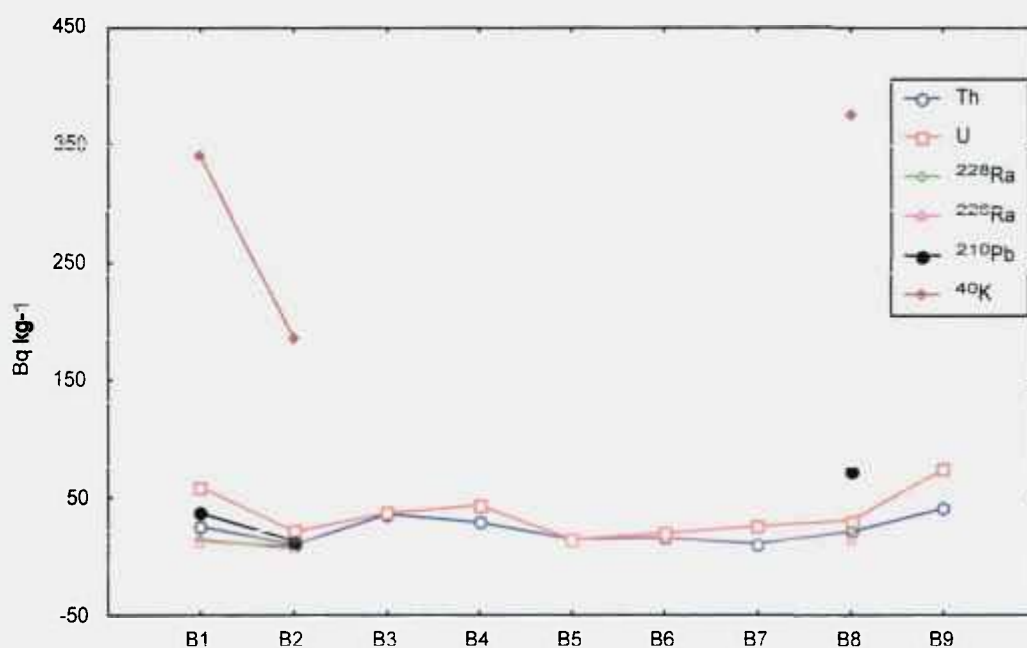


FIGURA 5.32: Distribuição das concentrações dos radionuclídeos determinados na Baía de Santos.

Considerando as amostras localizadas nos rios do estuário (amostras R4 a R8) as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{232}Th e ^{40}K mostram valores relativamente constantes e estes resultados são mostrados na FIGURA 5.33. Verifica-se que as concentrações de atividades observadas nestes pontos são semelhantes àsquelas da Baía de Santos e nos canais de Santos e São Vicente (Fig. 5.29). O U apresenta, em geral, valores mais elevados em relação aos pontos acima citados, exceto o canal de Santos. O ponto R4 destaca-se por apresentar concentrações de atividade mais altas para todos os nuclídeos analisados. Este ponto, como já foi dito, fica sob a área de influência da companhia Ciel e também é o que apresenta a maior concentração de matéria orgânica (TABELA 4.11) com alta capacidade de adsorção de metais.

O urânio apresenta concentrações variando de 0,5 a 4,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos tipos de rochas mais comuns, com atividade média de 40 Bq kg^{-1} nos folhelhos, 25 Bq kg^{-1} nos carbonatos, 36 Bq kg^{-1} para a média da crosta continental e 22 Bq kg^{-1} para o solo. Em ambientes superficiais ele é transportado, sob condições oxidantes na forma de complexos do íon uranilo (UO_2^{2+}) ligado a fluoretos, carbonatos e fosfatos. O fosfato de uranila é o principal responsável pelo enriquecimento de U nos fertilizantes fosfatados (NCRP, 1997).

A concentração média de ^{226}Ra em carbonatos e rochas graníticas é de 15 e 48 Bq kg^{-1} , respectivamente, e o valor médio para o solo de 30 Bq kg^{-1} (UNSCEAR, 2000).

O Th apresenta concentrações médias variando de 1,6 a 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos tipos de rochas comuns, sendo que sua concentração, em geral, excede a do U. Segundo a NCRP (1997) a atividade média do tório é de 54 Bq kg^{-1} para o folhelho, 8 Bq kg^{-1} para carbonatos, 44 Bq kg^{-1} para a média da crosta continental e 37 Bq kg^{-1} para solos.

Comparando-se as concentrações de atividade obtidas neste trabalho com os valores médios acima citados para rochas comuns, carbonatos, solo e crosta continental superior, verifica-se que o U apresenta concentrações mais elevadas nas

amostras do canal de Santos e de todos os rios do estuário. Na Baía de Santos o valor médio observado é igual ao da média da crosta continental. A concentração de atividade média de ^{226}Ra em todos os compartimentos é da mesma ordem daquelas registradas para os níveis naturais, indicando que a presença deste elemento no sedimento é de origem predominantemente crustal. O Th apresenta níveis acima dos naturais nas amostras dos rios Mogi e Cubatão. Pode-se observar também que os valores encontrados para U, Th e ^{226}Ra nas amostras do canal de São Vicente são muito próximos aos valores médios para carbonatos, indicando que neste compartimento, esta fase mineral desempenha um papel importante na distribuição dos radionuclídeos assim como observado para os demais elementos discutidos nos itens anteriores.

Considerando que a fonte dos radionuclídeos para estes ambientes seja de origem crustal, trazidos pela drenagem dos rios, o empobrecimento em relação ao PAAS observado para no canal de Santos, canal de São Vicente e Baía de Santos, para o Th, pode ser devido aos processos de rápida incorporação deste elemento ao sedimento e sua baixa mobilidade. Para os demais radionuclídeos os processos de adsorção e dessorção em função de fatores como salinidade e potencial de oxidação devem ser os principais mecanismos que controlam sua distribuição nestes ambientes.

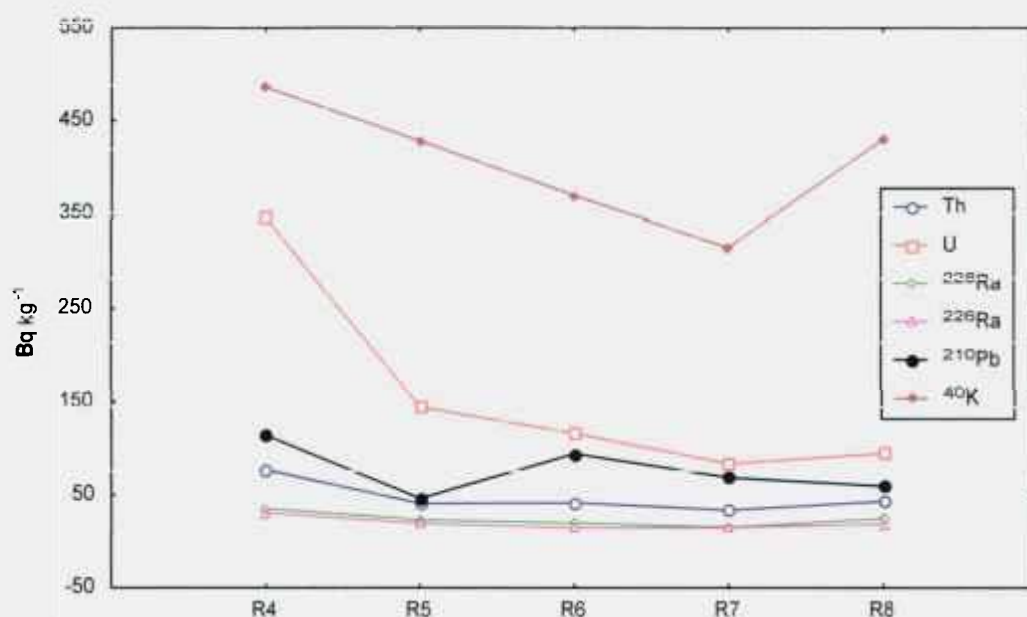


FIGURA 5.33: Distribuição das concentrações dos radionuclídeos determinados nos rios do estuário (amostras R4 a R8).

A distribuição dos radionuclídeos nas amostras provenientes da região dos rios Mogi e Cubatão é mostrada na FIGURA 5.34. Verifica-se que estas amostras possuem concentrações de atividade mais elevadas que os demais pontos amostrados neste estudo para todos os nuclídeos analisados, exceto os pontos CS1 para ^{210}Pb e R4 para U, como também pode ser verificado na FIGURA 5.29. O ponto RM0 apresenta a maior concentração de Th, U e ^{228}Ra para este conjunto de amostras. O ^{210}Pb possui valores relativamente constantes ao longo destes rios.

Em todos os compartimentos se observa a tendência de enriquecimento do ^{210}Pb em relação ao ^{226}Ra (Fig. 5.29) e isto se deve a maior afinidade do Pb pelo material particulado, sua rápida incorporação ao sedimento (Chen & Huh, 1999) e ao Pb proveniente do decaimento de ^{222}Rn da atmosfera. Comparando-se os valores obtidos neste trabalho com outros relatados em literatura, para sedimentos afetados por fosfogesso, verifica-se que os níveis de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra são relativamente

maiores que aqueles encontrados por Al-Masri *et al.* (2002), assim como os de Th e U são maiores que os relatados por Balakrishna *et al.* (2001).

Vários trabalhos foram realizados sobre o aumento de radioatividade provocado pelo fosfogesso no estuário dos rios Tinto e Odiel, Espanha (Bolívar *et al.*, 1996; San Miguel *et al.*, 2001; Bolívar *et al.*, 2002; Periañez, 2002; Aguado, 2003). Os resultados encontrados para os sedimentos do rio Mogi são similares aos observados pelo referidos autores para os nuclídeos ^{238}U e ^{226}Ra e ^{210}Pb . Deve-se considerar que a disposição de parte do fosfogesso gerado, na região dos rios Tinto e Odiel foi, durante muito tempo, feita diretamente nos rios. Em contraste com a rocha fosfática nacional, os fosfatos utilizados na Espanha, assim como de outras partes do mundo, são de origem sedimentar empobrecidos em Th (Bolívar *et al.*, 1995).

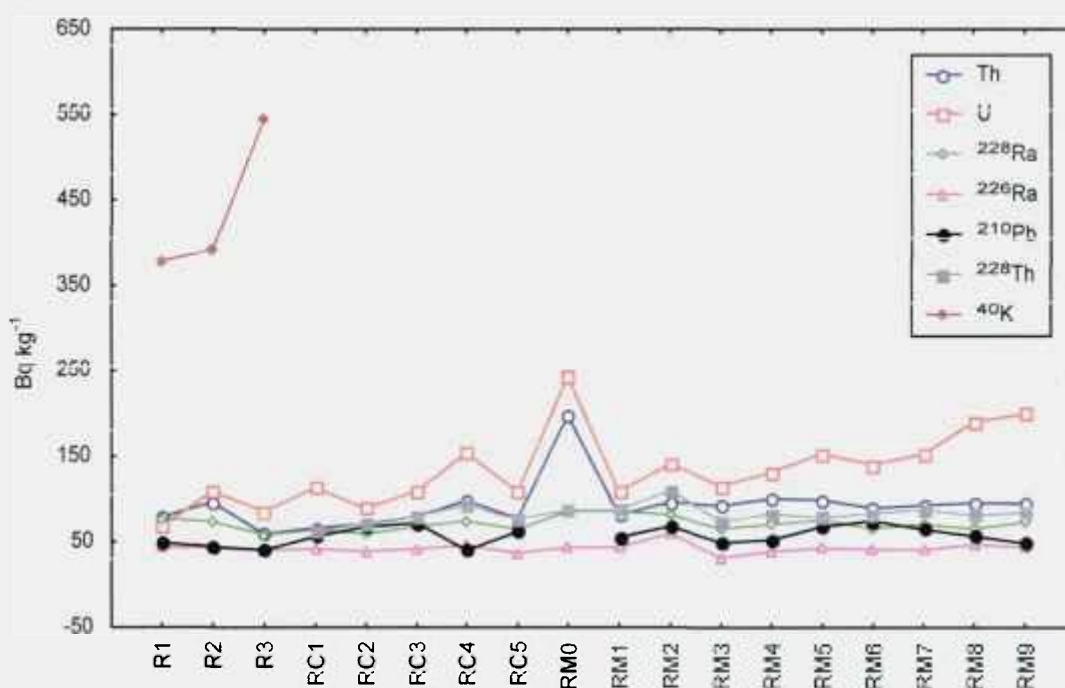


FIGURA 5.34: Distribuição das concentrações dos radionuclídeos determinados nos rios Cubatão e Mogi.

Vários estudos foram feitos no sentido de avaliar a lixiviação do rádio do fosfogesso e seu impacto ambiental (Burnett & Alzerman, 2001; Haridasan *et al.*, 2002, Silva *et al.*, 2002). Foi verificado que sob condições experimentais pouco rádio é lixiviado. Burnett & Alzerman (2001) encontraram níveis de ^{226}Ra nos fluídos provenientes de uma pilha de fosfogesso da mesma ordem de grandeza que os registrados para o aquífero subterrâneo adjacente. Santos (2002) em estudo de extração sequencial do fosfogesso verificou que o rádio encontra-se associado predominantemente à fração de óxidos. Similarmente, Aguado (2003) obteve o mesmo resultado para extração sequencial dos sedimentos dos rios Tinto e Odiel. Desta forma, a incorporação do rádio e demais radionuclídeos, provenientes do fosfogesso aos sedimentos, quando ocorre, deve estar associada à dissolução total deste material. Uma vez que o fosfogesso tenha sido transportado para o sistema aquático, por meio do vento ou água da chuva, o sulfato de cálcio é solubilizado, liberando, assim, os elementos e radionuclídeos nele incorporados.

5.5.1 Coeficientes de Correlação

Os coeficientes de correlação calculados para os radionuclídeos discutidos são mostrados na TABELA 5.9, para todo o conjunto de dados e, na TABELA 5.10, para o conjunto de amostras da região dos rios Cubatão e Mogi. Esta última tabela inclui os valores obtidos para matéria orgânica e porcentagem da fração fina presente nas amostras. Também foram incluídos, nas duas tabelas, os valores obtidos para os elementos terras raras. Os resultados mostram forte correlação positiva entre os isótopos de Ra. Também há uma forte correlação positiva entre ^{232}Th e os isótopos de rádio, quando se consideram todos os pontos, e com ^{228}Ra para as amostras dos rios Cubatão e Mogi e entre Th e U em ambos os casos.

Como já discutido, as terras raras possuem forte correlação entre si, principalmente considerando as terras raras leves. Fortes correlações positivas também são verificadas entre Th, U, ^{226}Ra e ^{228}Ra com todos os elementos terras raras, para todo o conjunto de pontos. Porém considerando-se apenas as amostras dos rios Cubatão e Mogi os isótopos de Ra e ^{226}Th , não apresentam o mesmo comportamento. Este fato pode ser explicado em função da mobilidade destes

elementos em sistemas estuarinos. Em condições sub-óxicas ou anóxicas o urânio pode ser reduzido ao estado U^{4+} e adsorvido no material particulado sendo rapidamente depositado (Sholkovitz, 1976; Chung & Chang, 1996). O Th, assim como os ETR leves formam compostos pouco solúveis e de baixa mobilidade (Guo *et al.*, 1995; Singh & Rajamani, 2001). Por outro lado o rádio apresenta alta solubilidade com o aumento da salinidade (Moore, 1981).

Em regiões não perturbadas são verificadas correlações positivas entre o conteúdo de metais e matéria orgânica, assim como a literatura relata aumento de concentração com a diminuição do tamanho dos grãos do sedimento (Ligero *et al.*, 2001). Pode-se verificar pela TABELA 5.10, que este não é o caso dos sedimentos dos rios aqui discutidos. Este fato mostra que os radionuclídeos e terras raras nos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi não são provenientes exclusivamente de produtos de intemperismo (Zhonggliang & Congqiang, 2000).

TABELA 5.9: Coeficientes de correlação para os elementos terras raras e radionuclídeos determinado no conjunto total de amostras.

	^{232}Th	U	^{228}Ra	^{226}Ra	^{210}Pb	^{40}K	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
^{232}Th	1,00													
U	0,76	1,00												
^{228}Ra	0,84	0,41	1,00											
^{226}Ra	0,79	0,47	0,95	1,00										
^{210}Pb	0,06	0,26	0,09	0,05	1,00									
^{40}K	0,65	0,57	0,52	0,66	0,48	1,00								
Ce	0,87	0,71	0,71	0,68	0,32	0,70	1,00							
Eu	0,75	0,68	0,66	0,68	0,35	0,90	0,93	1,00						
La	0,89	0,70	0,76	0,72	0,31	0,69	0,99	0,91	1,00					
Lu	0,81	0,53	0,71	0,68	0,04	0,68	0,70	0,60	0,76	1,00				
Nd	0,87	0,70	0,69	0,64	0,16	0,60	0,93	0,84	0,93	0,67	1,00			
Sm	0,93	0,74	0,80	0,76	0,26	0,72	0,94	0,86	0,96	0,80	0,93	1,00		
Tb	0,82	0,51	0,75	0,72	-0,01	0,37	0,73	0,63	0,78	0,94	0,69	0,78	1,00	
Yb	0,90	0,61	0,77	0,73	0,04	0,70	0,77	0,66	0,83	0,96	0,75	0,87	0,90	1,00

TABELA 5.10: Coeficientes de correlação para os elementos terras raras e radionuclídeos determinados nas amostras dos rios Cubatão e Mogi.

	^{232}Th	U	^{228}Ra	^{226}Ra	^{210}Pb	MO	FF	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
^{232}Th	1,00														
U	0,79	1,00													
^{228}Ra	0,60	0,39	1,00												
^{226}Ra	0,15	0,27	0,51	1,00											
^{210}Pb	0,03	0,08	-0,04	0,14	1,00										
MO	-0,25	-0,35	-0,37	-0,11	-0,27	1,00									
FF	-0,41	0,02	-0,36	0,10	0,27	0,27	1,00								
Ce	0,63	0,60	0,24	0,09	0,44	-0,07	-0,02	1,00							
Eu	0,22	0,48	-0,11	0,06	0,46	-0,12	0,26	0,82	1,00						
La	0,69	0,61	0,29	0,12	0,42	-0,02	-0,10	0,99	0,76	1,00					
Lu	0,48	0,24	0,24	0,07	0,15	0,12	-0,33	0,25	-0,03	0,39	1,00				
Nd	0,69	0,62	0,33	0,05	0,13	-0,05	-0,11	0,86	0,64	0,86	0,22	1,00			
Sm	0,79	0,69	0,33	0,07	0,47	-0,05	-0,22	0,84	0,59	0,88	0,44	0,84	1,00		
Tb	0,55	0,42	0,32	0,16	0,34	-0,11	-0,18	0,44	0,19	0,53	0,92	0,35	0,50	1,00	
Yb	0,70	0,41	0,41	0,14	-0,04	0,09	-0,53	0,39	0,04	0,53	0,91	0,38	0,63	0,82	1,00

5.5.2 Análise dos Componentes Principais

A análise dos componentes principais para os radionuclídeos analisados considerando todo o conjunto de dados indicou a formação de três fatores, cujos carregamentos são mostrados na FIGURA 5.35 e as contribuições de cada fator para a variância total são mostradas na TABELA 5.11. O primeiro fator, responsável por aproximadamente 41% da variância inclui os nuclídeos ^{232}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra , o segundo fator é devido ao ^{232}U e o terceiro, ao ^{210}Pb . Novamente não foram observadas correlações significativas entre matéria orgânica e os nuclídeos considerados, no entanto, o maior carregamento de MO foi observado para o fator contendo o U (F2).

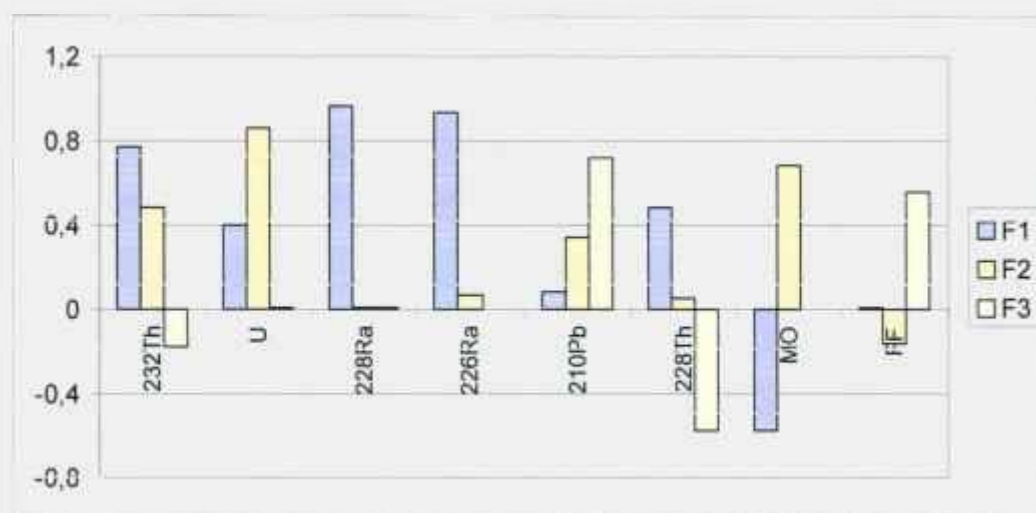


FIGURA 5.35: Carregamentos dos fatores obtidos pela análise de componentes principais considerando todo o conjunto de amostras.

TABELA 5.11: Porcentagem de variância explicada pelos fatores obtidos para as amostras analisadas neste trabalho.

	% de variância	variância acumulada
F1	40,99	40,99
F2	18,90	59,90
F3	13,75	73,65

Considerando-se apenas as amostras RC e RM obteve-se a formação de três fatores. O fator 1 é formado pelos nuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Th ; o fator 2, por ^{210}Pb e FF e o fator 3, por ^{232}Th e U. Os fatores de carregamentos obtidos são mostrados na FIGURA 5.36 e a porcentagem de variância explicada, é mostrada na TABELA 5.12. Pode-se verificar, nestes resultados, que o ^{210}Pb apresenta boa correlação com FF, porém não mostra associação com os demais radionuclídeos, mesmo aqueles pertencentes à mesma série, U e ^{226}Ra .

Estes resultados indicam que o comportamento e a distribuição do ^{210}Pb nos sedimentos do sistema estuarino de Santos e São Vicente não são devidos apenas às diferenças geoquímicas relacionadas a estes ambientes, mas devem estar relacionados à deposição atmosférica deste radionuclídeo. Como fontes potenciais, que contribuem com o aumento da emissão de ^{222}Rn para a atmosfera, existem na região, as pilhas de fosfogesso expostas e os efluentes gasosos liberados pela Cosipa e as empresas produtoras de ácido fosfórico.

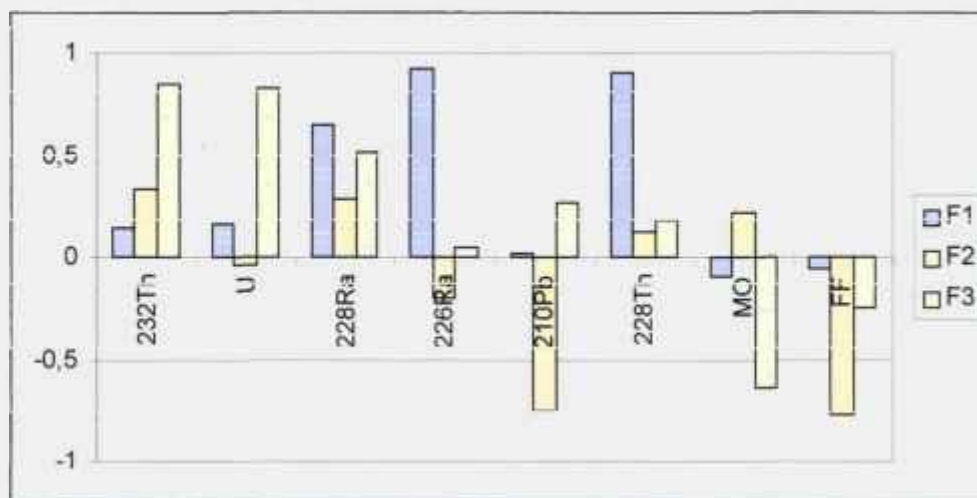


FIGURA 5.36: Carregamentos dos fatores obtidos pela análise de componentes principais considerando as amostras dos rios Cubatão e Mogi.

TABELA 5.12: Porcentagem de variância explicada pelos fatores obtidos para as amostras provenientes dos rios Cubatão e Mogi.

	% de variância	% de Variância acumulada
F1	39,22	39,22
F2	17,93	57,15
F3	16,09	73,24

5.5.3 Análise de Agrupamento

Considerando as concentrações de atividade dos nuclídeos analisados, a análise de agrupamento em função do conjunto de pontos amostrados, indica a formação de dois grupos, mostrados na FIGURA 5.37, sendo o primeiro formado por amostras dos rios Cubatão e Mogi, exclusivamente, e o segundo grupo formado pelas demais amostras.

No segundo grupo pode-se identificar dois subgrupos, formados por:

2a: B1, B2, B3, B5, B6, B7, B8, SV1, SV2, SV3, SV4, CS4 e CS6

2b: R4, R5, R6, R7, R8, B4, B9, CS1, CS2, CS3 e CS5

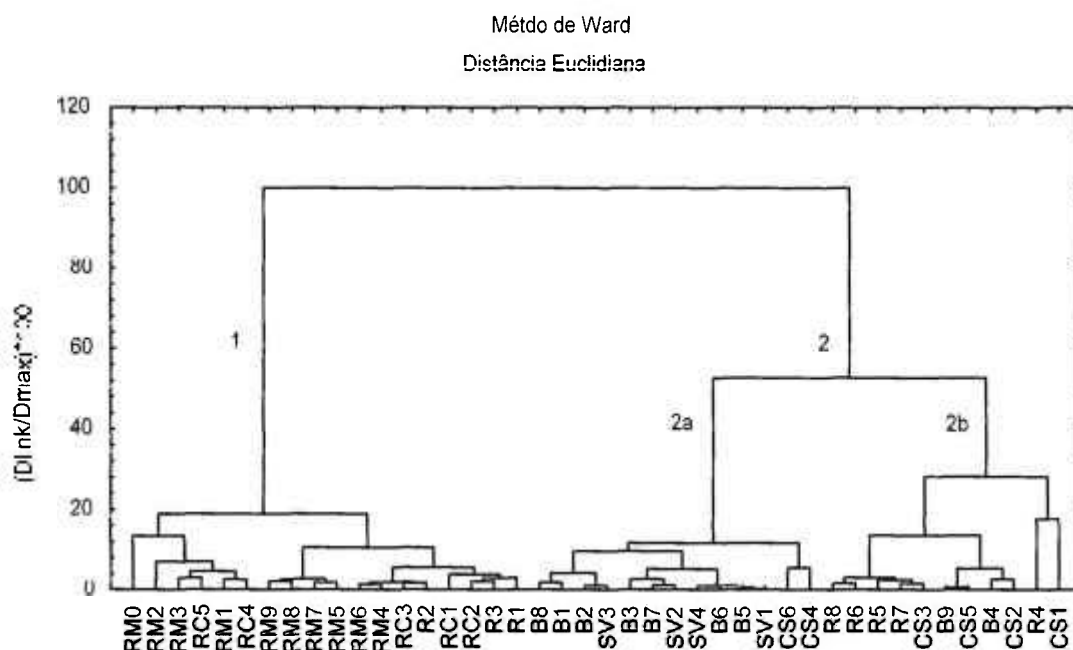


FIGURA 5.37: Dedrograma obtido considerando as concentrações de atividade dos radionuclídeos analisados em todo o conjunto de amostras.

A separação obtida de dois grupos relativamente homogêneos indica que estes possuem características distintas que podem ser explicadas por processos geoquímicos ou por influências antrópicas (Carrasco *et al.*, 2003). Amostras que se destacam num determinado grupo são indicativas de alteração antrópica.

Desta forma, entre os grupos obtidos pode-se destacar, no grupo 1, o ponto RM0, que é o mais próximo às pilhas de fosfogesso, por seu elevado teor de Th (Tab. 4.8). No grupo 2b a similaridade entre os pontos B4 e B9 e as amostras do canal de Santos refletem a influência dos sedimentos dragados e a similaridade entre

os pontos CS1 e R4, por suas concentrações elevadas de ^{210}Pb e U, respectivamente.

5.5.4 Normalização

Uma vez que o Post-Archean Australian Shale não possui valores para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra o procedimento adotado para sua normalização foi a utilização dos valores de base (Danielsson *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2000), que neste caso correspondem a média dos valores obtidos entre as profundidades de 26 e 34cm, determinados para o testemunho coletado no ponto RM6. Esta normalização também foi feita para U e Th. O resultado é mostrado na FIGURA 5.38. Pode-se observar que os pontos da Baía de Santos e do canal de São Vicente possuem valores inferiores à unidade para todos os elementos, exceto ^{210}Pb no ponto B8. Os valores próximos a 1, semelhantes aos obtidos para as amostras de rios, obtidos para o canal de Santos, indicam que este compartimento é mais influenciado pelo sedimento trazido pela drenagem do estuário, enquanto que valor de 9,5, apresentado pelo ^{210}Pb da amostra CS1 indica contribuição antrópica neste ponto.

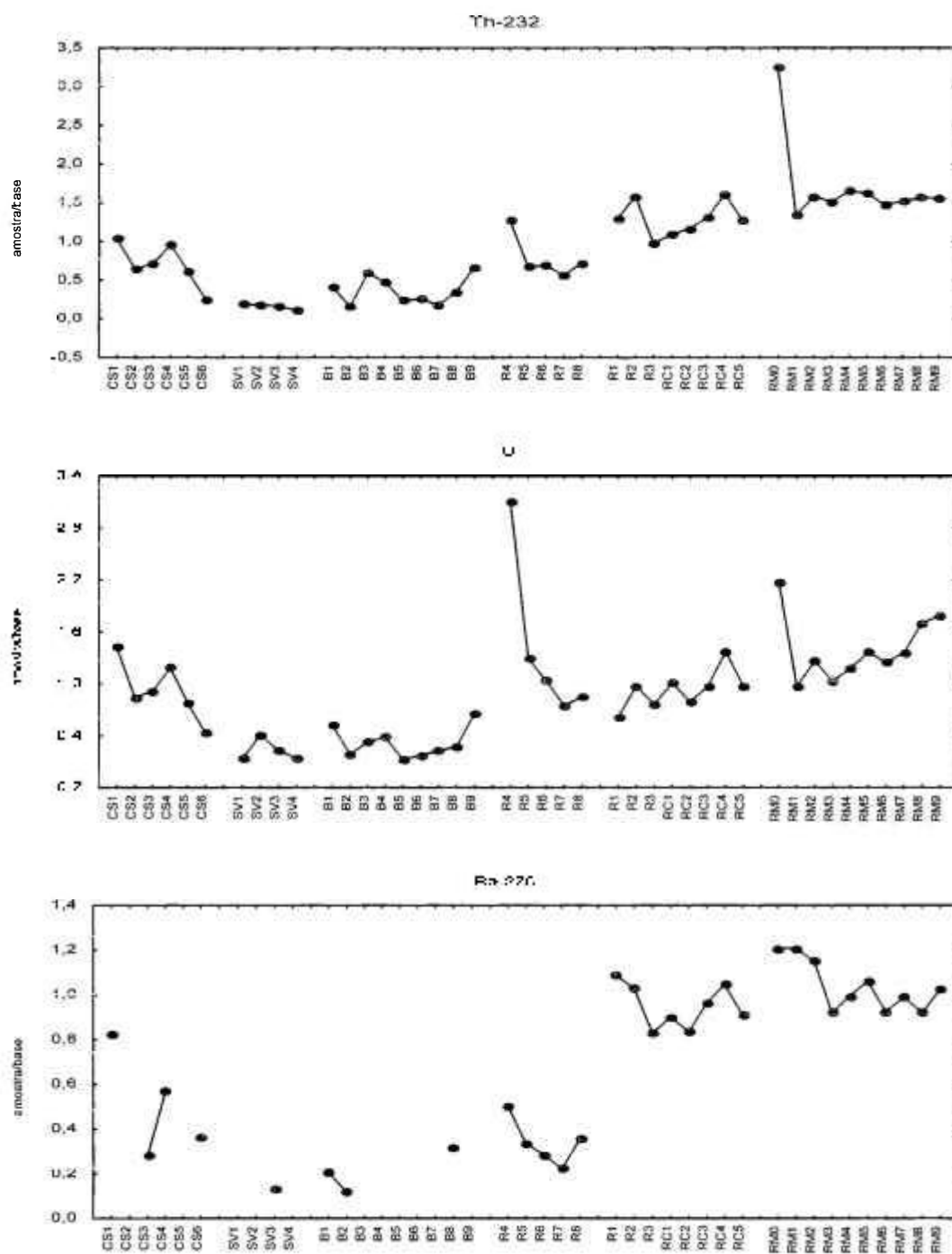


FIGURA 5.38: Normalização dos radionuclídeos analisados pelos valores de base obtidos no ponto RM6.

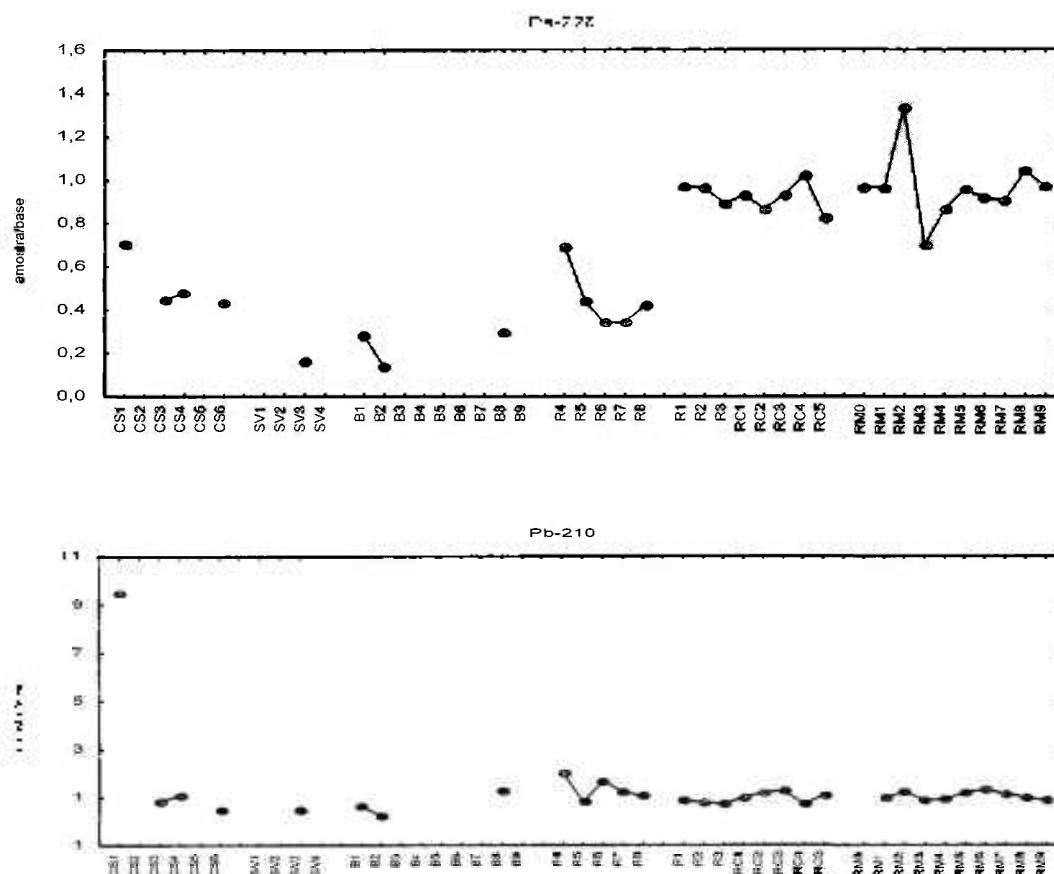


FIGURA 5.38: Continuação

Entre as amostras de rios, os elementos U e Pb são enriquecidos no ponto R4 e Th e U no ponto RM0, adjacente às pilhas de fosfogesso. Com relação aos demais pontos do rio Mogi, valores mais altos de Th são encontrados nos pontos mais próximos às pilhas (pontos RM2 a RM5) e U nos pontos mais distantes, à jusante do rio Mogi (RM7 a RM9). Considerando que o enriquecimento destes elementos no rio Mogi seja devido à contribuição das pilhas de fosfogesso, esta diferença, na distribuição espacial dos referidos nuclídeos, pode ser explicada pela diferença de solubilidade entre Th (menos solúvel, portanto, menos móvel) e U (mais solúvel, portanto, mais móvel). Uma distribuição semelhante também foi observada por

Bolívar *et al.* (2002). No entanto, para as amostras analisadas no presente trabalho, o U possui uma distribuição anômala, nas amostras do rio Mogi, mostrando aumento da concentração em direção ao gradiente de salinidade, ao contrário do que se observa em outras regiões (Balakrishna *et al.*, 2001).

Com relação à normalização pelos valores de base, os maiores valores de ^{210}Pb , entre as amostras do rio Mogi aparecem no ponto RM2 e RM6, e o ^{226}Ra nos pontos RM2 e RM8. O ^{228}Ra tem valores mais altos nos pontos RM0, RM1 e RM2.

5.5.5 Estudo das Razões Isotópicas

Em sedimentos estuarinos o ^{210}Pb é rapidamente retirado da solução e incorporado ao sedimento devido à adsorção em material particulado; pela co-precipitação com hidróxidos de ferro e manganês ou formando sulfeto de chumbo insolúvel em águas anóxicas (Gascoyne, 1992). Além disso, o ^{210}Pb , em muitas regiões, está em excesso em relação ao ^{226}Ra devido à sua formação na atmosfera, a partir do ^{222}Rn e posterior incorporação a partículas e aerossóis podendo ser depositado no meio aquático.

A concentração de atividade do Ra é diminuída no sedimento devido a processos de dessorção. Em regiões estuarinas, foi notada a influência da salinidade na dessorção do Ra a partir do sedimento, pelo aumento da concentração de Ra na água sobrejacente. Moore (1981), demonstrou em suas investigações a influência da salinidade na dessorção do ^{226}Ra a partir do material particulado. Ele observou que para uma salinidade de 0,5‰, aproximadamente 12% do ^{226}Ra está, na água, na forma solúvel, enquanto que para salinidades acima de 5‰, 80% do ^{226}Ra está na fase dissolvida.

Tendências semelhantes são observadas, respectivamente, para o ^{232}Th e o ^{228}Ra . Águas costeiras e de estuário são enriquecidas em ^{228}Ra em relação ao ^{232}Th . O tório é transportado, em muitos materiais terrestres, na forma coloidal ou com o material particulado e exposição à água resulta em precipitação devido ao produto de solubilidade de aproximadamente 10^{-35} do $\text{Th}(\text{OH})_4$. Este processo é tão eficiente que mesmo o ^{230}Th , formado pelo decaimento do ^{238}U , será removido da solução na

maioria das condições. De acordo com Molinara & Snodgrass (1990) águas sobrejacentes ao sedimento apresentam uma maior atividade de ^{228}Ra e esta variação é interpretada, como resultante da difusão do ^{228}Ra a partir dos sedimentos costeiros, o que resulta numa razão $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$, no sedimento menor que a unidade.

Os isótopos de ^{234}U e ^{238}U encontram-se em equilíbrio radioativo em sistemas fechados muito antigos, porém os processos de interação entre o sedimento e a água produzem razões isotópicas diferentes da unidade (Cherdynstev, 1969; Osmond & Cowart, 1976) em virtude de processos como deslocamento do ^{234}U do retículo cristalino provocado pelo recuo durante o decaimento alfa do ^{238}U (Dooley *et al*, 1966), enfraquecimento da ligação do ^{234}U nos retículos cristalinos e oxidação preferencial para o estado hexavalente, o qual é mais solúvel (Chalov, 1959).

Tório e urânio são elementos incompatíveis, possuem raio relativamente grande e alta carga o que não permite sua acomodação no retículo cristalino dos minerais formadores de rocha, e apresentam valência 4+ sendo relativamente imóveis na maioria das condições. Em ambientes oxidantes o U apresenta valência 6+ e forma o complexo UO_2^{2+} , solúvel. Apesar destas diferenças a razão de massa Th/U é relativamente constante, com valor 4 na maioria das rochas ígneas e sedimentares, uma exceção são os carbonatos que são enriquecidos em U em relação ao Th (Dickin, 1995). A razão de atividade Th/U para o PAAS é igual a 0,75. Estes elementos apresentam-se como elementos traço dispersos nas fases maiores ou como minerais acessórios como a zirconita e monazita, sendo que a primeira é enriquecida em U e a segunda, em Th.

As TABELAS 5.13, 5.14 e 5.15 mostram as razões de atividade Th/U, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$. O ^{226}Ra (meia-vida de 1620 anos) e o ^{210}Pb (meia-vida de 22 anos) pertencem à série radioativa natural do ^{238}U . O ^{228}Ra pertence à série do ^{232}Th e possui meia-vida de 5,8 anos. Em condições de equilíbrio radioativo secular as atividades dos núclídeos filhos são iguais à atividade do pai, quando o sistema é fechado. Em sistemas aquáticos estas séries são caracterizadas pela ausência de equilíbrio, devido à variedade de elementos com meias-vidas e propriedades químicas diferentes.

A razão de atividade Th/U (FIGURA 5.39) apresenta valores inferiores ao valor médio tomado pelo PAAS na maioria das amostras da Baía de Santos, Canal de São Vicente e em todas as amostras do canal de Santos. Estes valores podem indicar enriquecimento do sedimento em carbonato que, como visto acima possui maior concentração de U que de Th ou fontes externas de U, uma vez que o Th possui baixa solubilidade e não sofre dessorção a partir do sedimento (Porcelli *et al.*, 2001). Entre as amostras de rios, verifica-se um enriquecimento de Th em relação ao U no ponto R1. Considerando as amostras do rio Mogi, observa-se um enriquecimento do U em relação ao Th a jusante do ponto RM5, bem como um enriquecimento em Th nos pontos próximos às pilhas. Resultados semelhantes, em relação ao U, foram obtidos por Keating *et al.* (1996) nas proximidades de uma planta para mineração de fosfatos, mostrando que as maiores concentrações deste elemento são encontradas em regiões mais afastadas de seu ponto de liberação. Este resultado corrobora a discussão feita anteriormente sobre os fatores de enriquecimento destes elementos em relação a influência das pilhas de fosfogesso.

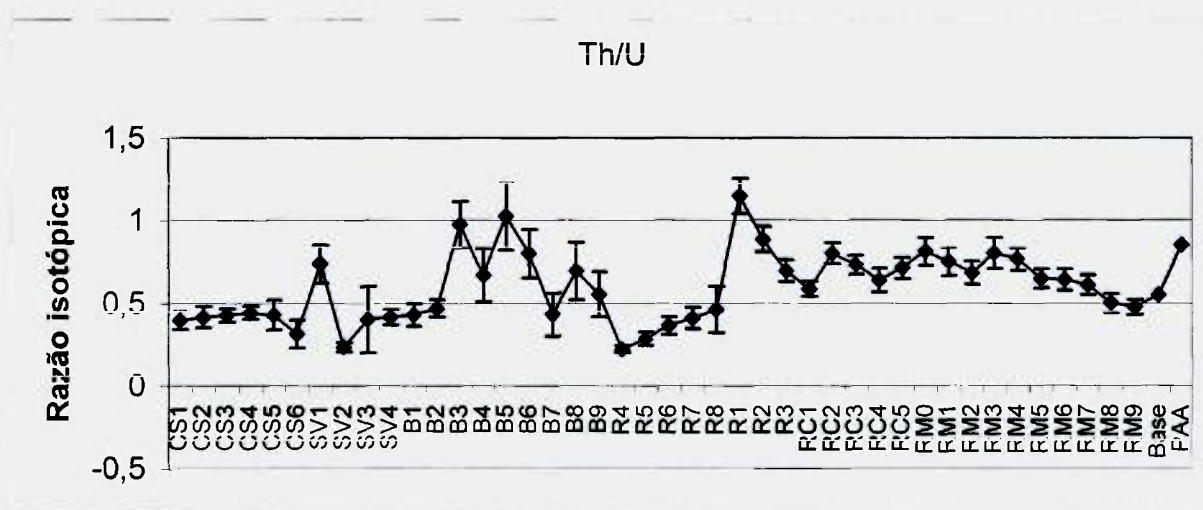


FIGURA 5.39: Razão de atividade Th/U

A razão isotópica $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (FIGURA 5.40) mostra valores superiores à unidade em praticamente todos os pontos amostrados, sendo que os maiores valores são registrados nos pontos da região do rio Mogi, destacando-se o enriquecimento de ^{228}Ra nos pontos RM0, RM1 e RM3 e enriquecimento de ^{226}Ra nos pontos RM2 e RM8.

O valor obtido para esta razão em relação ao valor de base é geralmente mais elevado nas amostras do rio Mogi, enquanto que, nas amostras do rio Cubatão os valores são semelhantes àquele verificado para a base. Considerando o valor de base como o valor natural para a região, os valores observados para as amostras mais próximas à pilha de fosfogesso devem refletir as maiores concentrações de Th nestes pontos.

O enriquecimento do ^{228}Ra em relação ao ^{226}Ra também foi observado por Huh *et al.* (1987) e Van der Loeff *et al.* (2003). Estes autores atribuem este enriquecimento ao processo de difusão molecular do ^{228}Ra , em função da salinidade, nas camadas superiores do sedimento. No entanto, neste caso, os maiores valores para esta razão ocorrem na região do rio de menor salinidade e o padrão se mantém constante com a profundidade (item 5.6, FIGURA 5.50) e isto pode ser devido à lixiviação preferencial do ^{228}Ra (Marques *et al.*, 2003) das fontes que constituem o sedimento do rio.

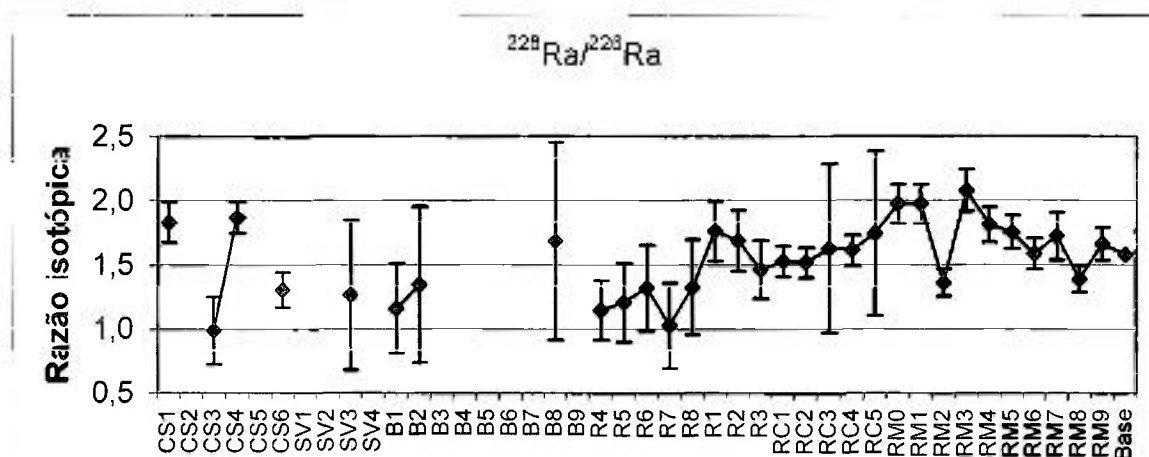


FIGURA 5.40: Razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$.

TABELA 5.13: Razões de atividade para as amostras dos canais de Santos e São Vicente.

	Th/U	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}/\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$
CS1	0,40	1,83	0,93	0,41	6,95	0,06
CS2	0,41					
CS3	0,43	0,99	0,46	0,41	0,94	0,43
CS4	0,44	1,87	0,69	0,34	0,96	0,35
CS5	0,43					
CS6	0,31	1,30	1,70	0,84	1,11	0,75
SV1	0,74					
SV2	0,24					
SV3	0,40	1,26	0,93	0,61	2,15	0,28
SV4	0,41					

A razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (FIGURA 5.41) apresenta valores inferiores a unidade, refletindo a maior solubilidade do Ra. Entretanto, os valores observados para os pontos RM0 e RM5 a RM9 refletem o aumento da concentração de U, como já discutido. As amostras que apresentam valores próximos a um podem indicar enriquecimento em Ra, como os pontos R1, RM1 e RM2. Os pontos RM1, RM2 e a maioria dos pontos do rio Cubatão apresentam valores semelhantes ao valor de base.

TABELA 5.14: Razões de atividade para as amostras da Baía de Santos.

	Th/U	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra	²²⁸ Ra/Th	²²⁶ Ra/ ²³⁵ U	²¹⁰ Pb/ ²³⁸ U	²²⁶ Ra/ ²¹⁰ Pb
B1	0,43	1,16	0,58	0,44	1,28	0,34
B2	0,47	1,35	0,85	0,61	1,28	0,47
B3	0,97					
B4	0,67					
B5	1,02					
B6	0,80					
B7	0,43					
B8	0,69	1,68	1,07	0,91	4,93	0,18
B9	0,55					

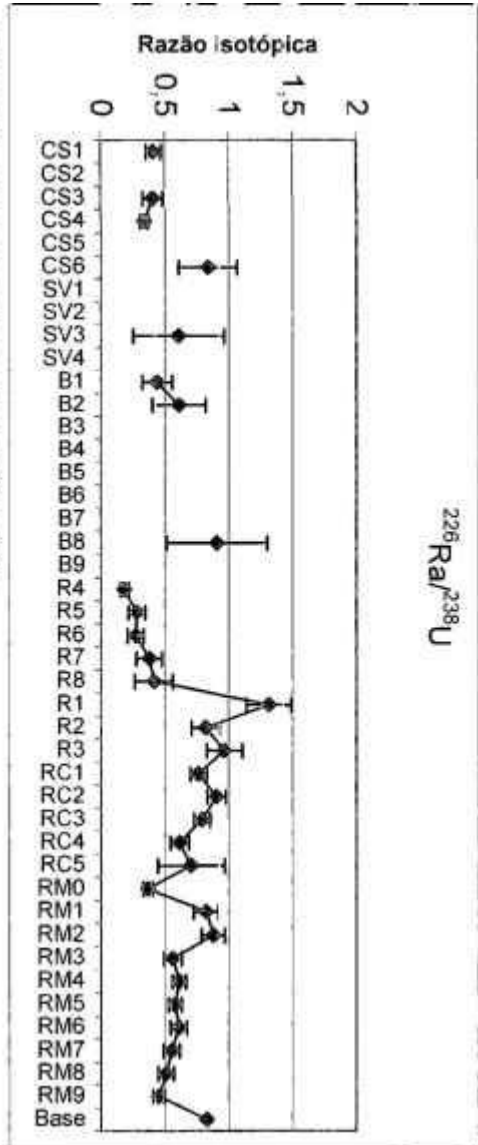


FIGURA 5.41: Razão de atividade ²²⁶Ra/²³⁸U

TABELA 5.15: Razões de atividade para as amostras de rios.

	Th/U	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}/\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$
R4	0,22	1,14	0,46	0,18	0,68	0,27
R5	0,28	1,21	0,58	0,23	0,66	0,42
R6	0,36	1,32	0,48	0,27	1,67	0,16
R7	0,41	1,03	0,46	0,38	1,69	0,22
R8	0,46	1,33	0,58	0,41	1,29	0,32
R1	1,15	1,76	0,98	1,31	1,46	0,90
R2	0,88	1,69	0,76	0,82	0,84	0,98
R3	0,69	1,46	0,99	0,96	0,97	0,99
RC1	0,59	1,53	0,97	0,76	1,03	0,74
RC2	0,80	1,52	0,83	0,90	1,56	0,58
RC3	0,73	1,63	0,86	0,79	1,36	0,58
RC4	0,64	1,61	0,76	0,62	0,54	1,14
RC5	0,71	1,74	0,84	0,70	1,17	0,60
RM0	0,81	1,98	0,43	0,37		
RM1	0,75	1,98	1,05	0,82	1,05	0,79
RM2	0,68	1,36	0,85	0,88	0,99	0,88
RM3	0,80	2,08	0,71	0,56	0,88	0,64
RM4	0,76	1,81	0,70	0,61	0,82	0,74
RM5	0,65	1,76	0,76	0,58	0,91	0,63
RM6	0,64	1,59	0,73	0,61	1,09	0,56
RM7	0,61	1,72	0,76	0,55	0,87	0,63
RM8	0,50	1,39	0,69	0,51	0,61	0,83
RM9	0,48	1,66	0,77	0,45	0,50	0,90

A razão $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (FIGURA 5.42) apresenta valores de aproximadamente 7 e 5 nos pontos CS1 e B8, respectivamente, sendo que o ^{210}Pb também é enriquecido em relação ao U no ponto SV3. Valores maiores que um são observados nas amostras dos rios do estuário e rio Cubatão, canal de São Vicente e Baía de Santos. Nestes ambientes os fatores que contribuem para valores desta razão maiores que um são o ^{210}Pb não suportado, resultante do decaimento do ^{222}Rn atmosférico e a dessorção do U com o aumento de salinidade, uma vez que o Pb, em ambientes estuarinos forma compostos mais estáveis que o urânio com sulfetos e cloretos.

Nas amostras do rio Mogi esta razão possui valores decrescentes em direção à foz do rio e o valor de base é aproximadamente unitário, indicando que nesta profundidade foi atingido o equilíbrio.

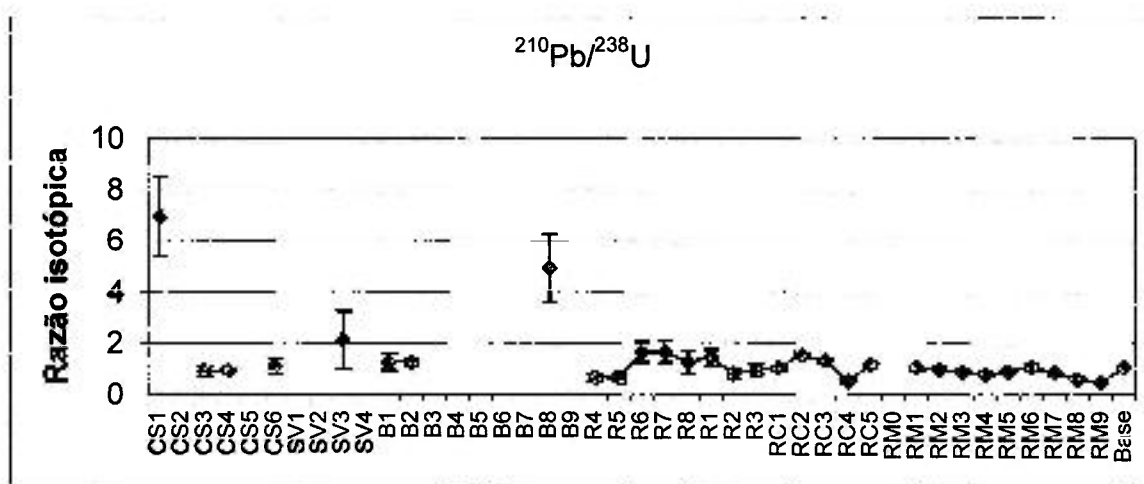


FIGURA 5.42: Razão de atividade $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

A FIGURA 5.43 mostra a distribuição da razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$. Assim como para a razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ o valor esperado para esta razão é menor que a unidade uma vez que o ^{210}Pb é rapidamente incorporado ao sedimento enquanto que o Ra é solubilizado para a água sobrejacente. O valor obtido para a base foi de 0,8 e pode-se observar que a maioria dos pontos apresenta valores menores, principalmente os pontos relacionados aos ambientes de maior salinidade. Estes valores ressaltam a contribuição antrópica de ^{210}Pb para o sistema como pode ser observado pelo valor obtido no ponto CS1.

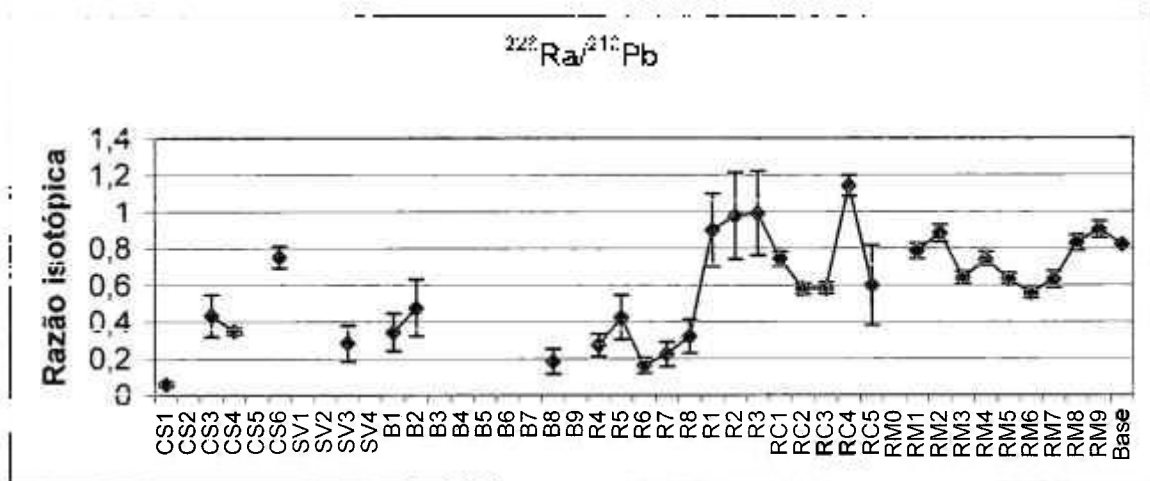


FIGURA 5.43: Razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$.

As razões de atividade determinadas por espectrometria alfa são apresentadas na TABELA 4.10 e mostradas esquematicamente nos gráficos a seguir.

A razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (FIGURA 5.44) apresenta valores estatisticamente iguais a unidade nas amostras do rio Cubatão e, nas amostras do rio Mogi, valores próximos à unidade são observados nos pontos RM0, RM6 e RM9. A maioria das amostras do rio Mogi apresenta, para esta razão, valores inferiores a unidade, em conformidade com a teoria do recuo alfa. Aguado (2003) determinou valor unitário para esta razão nos sedimentos dos rios Tinto e Odiel assim como nos lixiviados de fosfogesso, desta forma os valores obtidos para os pontos RM0, RM6 (iguais a 1) bem como o aumento desta razão do ponto RM7 ao ponto RM9 (tendendo a 1) podem possivelmente estar refletindo a incorporação de U aos sedimentos, como discutido anteriormente.

Valores de razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ iguais ou maiores que 1 foram obtidos por Marques *et al.* (2003) em amostras dos rios Negro e Trombetas (bacia amazônica). Um mecanismo proposto para este enriquecimento de ^{234}U foi a formação de complexos

orgânicos e migração para as camadas superficiais do solo seguida de lixiviamento preferencial e posterior incorporação aos sedimentos (Scott, 1968; Osmond & Cowart, 1992). Este pode ser também o mecanismo responsável pelos valores observados no rio Cubatão, entretanto, neste caso as condições anóxicas mais redutoras que ocorrem nesta região devem favorecer a incorporação e não a dessorção de U ao sedimento, como verificado para o seu fator de enriquecimento.

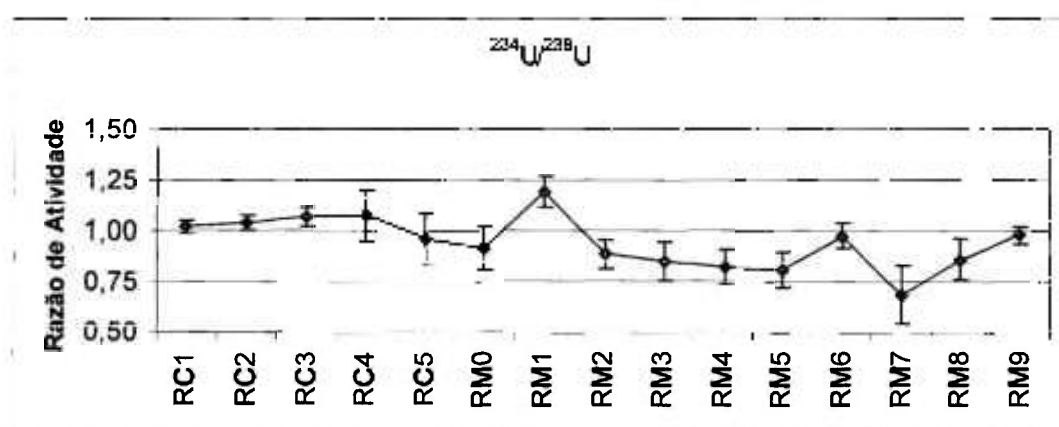


FIGURA 5.44: Razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

A razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (FIGURA 5.45) mostra uma distribuição regular nas amostras do rio Cubatão, com valores inferiores a um. No rio Mogi, observa-se um enriquecimento em ^{230}Th nos pontos RM0 e RM3 e também no ponto RM7. Considerando que o ^{230}Th é produto de decaimento do ^{234}U e, que o primeiro é insolúvel em águas naturais, usualmente encontrado associado ao material sólido (Martinez-Aguirre *et al.*, 1995), valores de razão de atividade maiores que um são esperados para este par. No entanto, o excesso de ^{230}Th , contrário ao que se observa para a razão de atividade Th/U indica que as fontes destes radionuclídeos para os rios Mogi e Cubatão possuem origens distintas. Neste caso, as pilhas de

fosfogesso, enriquecidas em tório, presentes na região, são a principal fonte potencial para este elemento.

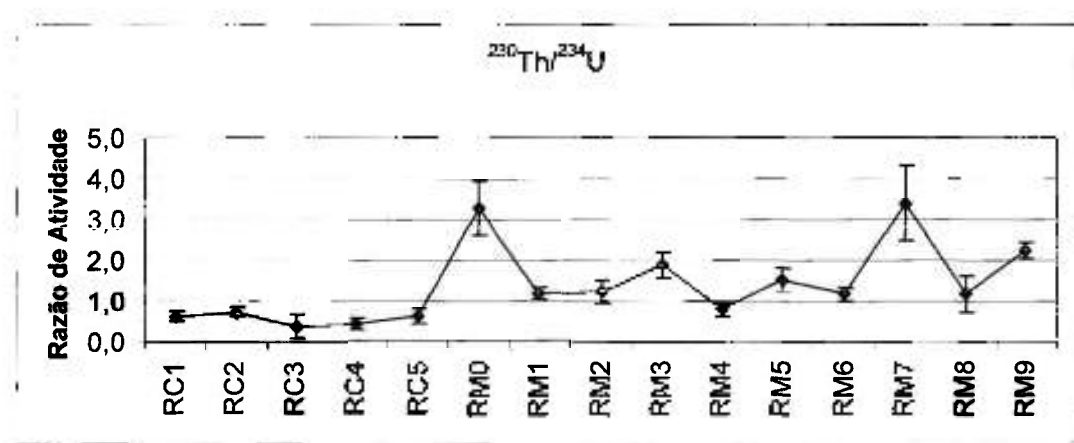


FIGURA 5.45: Razão de atividade $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

A mesma discussão feita acima pode ser aplicada às razões $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ e $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, mostradas nas FIGURAS 5.46 e 5.47, onde se observa o enriquecimento de ^{232}Th em pontos próximos à pilha de fosfogesso. O ^{228}Th apresenta razão de atividade com o ^{232}Th próxima ou maior que um nos sedimentos do rio Cubatão enquanto que nas amostras do rio Mogi verifica-se um enriquecimento em ^{232}Th do ponto RM0 até o ponto RM5, excetuando-se o ponto RM1 que localiza-se a montante das pilhas.

O excesso de ^{228}Th em relação ao ^{232}Th também foi observado para sedimentos superficiais por Chung & Chang (1996) e Koide *et al.* (1973), em regiões anóxicas com taxa de sedimentação elevada. Este enriquecimento pode ocorrer por meio de difusão de ^{228}Th no sedimento e/ou deposição do ^{228}Th formado pelo decaimento do ^{226}Ra presente na coluna de água.

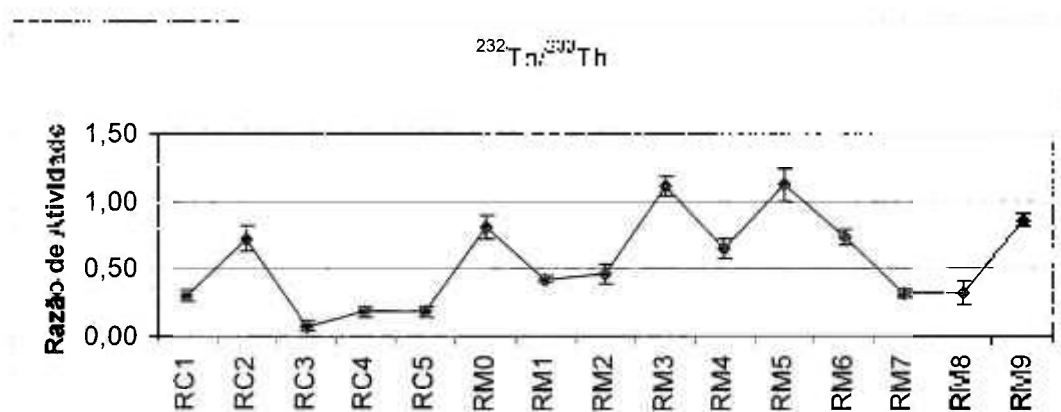


FIGURA 5.46: Razão de atividade $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$.

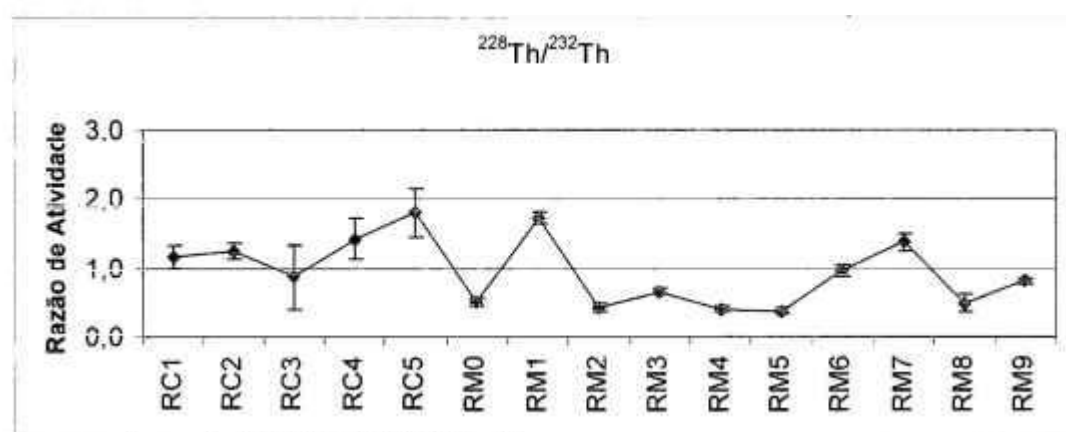


FIGURA 5.47: Razão de atividade $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

5.6 Distribuição dos Radionuclídeos Com a Profundidade

A distribuição dos radionuclídeos analisados, em função da profundidade, determinada pelo testemunho coletado no ponto RM6, é mostrada na FIGURA 5.48. Pode-se observar que todos os radionuclídeos mostram um aumento na

concentração nos pontos localizados nas profundidades de aproximadamente 8 e 22 cm, assim como observado anteriormente para os elementos terras raras.

O perfil obtido em função da profundidade indica que o suprimento de radionuclídeos, assim como os demais elementos enriquecidos na superfície e na profundidade de aproximadamente 22cm, não tem sido estável nos últimos tempos e indicam influência antrópica pretérita e atual. San Miguel *et al.*, (2003) determinaram um perfil constante com a profundidade para os nuclídeos da série do Th em testemunho coletado no rio Tinto, Espanha. No entanto, pode-se considerar que as amostras por eles estudadas não são afetadas pelos elementos desta série, uma vez que os fosfatos utilizados naquela região possuem concentrações muito baixas de tório (Bolívar *et al.*, 2002; Periañez, 2002).

Mesmo considerando uma contribuição externa, os valores observados à profundidade de 22cm indicam que outros processos, naturais ou antrópicos também contribuíram para a alteração no processo de deposição destes elementos (Chung & Chang, 1996).

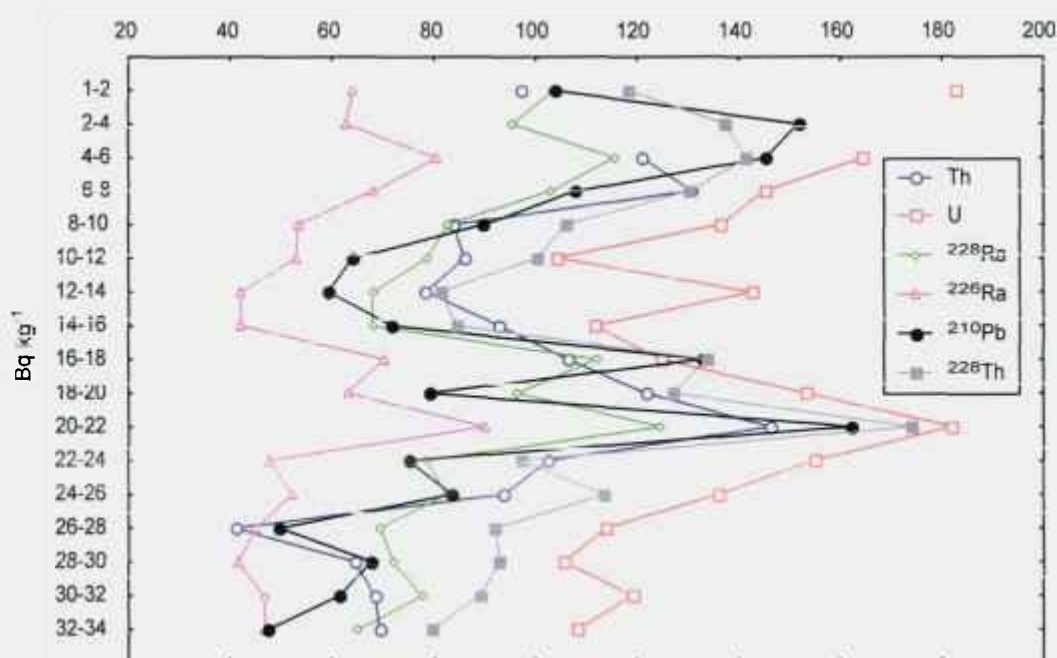


FIGURA 5.48: Distribuição dos radionuclídeos analisados em função da profundidade.

5.6.1 Análise dos Componentes Principais

A análise dos componentes principais indicou a formação de três fatores sendo que o primeiro contém os nuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Th . O segundo contém o Th e o terceiro o U. A porcentagem de variância explicada por cada fator é dada na TABELA 5.16. É interessante notar que os elementos incluídos no primeiro fator são aqueles que são concentrados no fosfogesso (Burnett & Hull, 1996; Mazzili *et al.*, 2000).

TABELA 5.16: Porcentagem de variância explicada pelos fatores obtidos para as amostras provenientes dos rios Cubatão e Mogi.

Fator	% total Variância	% acumulada
1	84,90	84,90
2	7,92	92,82
3	4,15	96,96

5.6.2 Normalização

A FIGURA 5.49 mostra o padrão de normalização dos radionuclídeos analisados em função da profundidade, utilizando-se como normalizador o valor médio obtido para as profundidades de 28 a 34 cm. Em relação aos valores de base, todos os radionuclídeos são enriquecidos na superfície (primeiros 8 cm), assim como, em torno de 22cm. Nesta última profundidade o ^{210}Pb e Th são os que apresentam os maiores valores normalizados: 2,9 e 2,4, respectivamente. Os nuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th apresentam um padrão muito semelhante para esta distribuição, não havendo indícios de fracionamento entre eles.

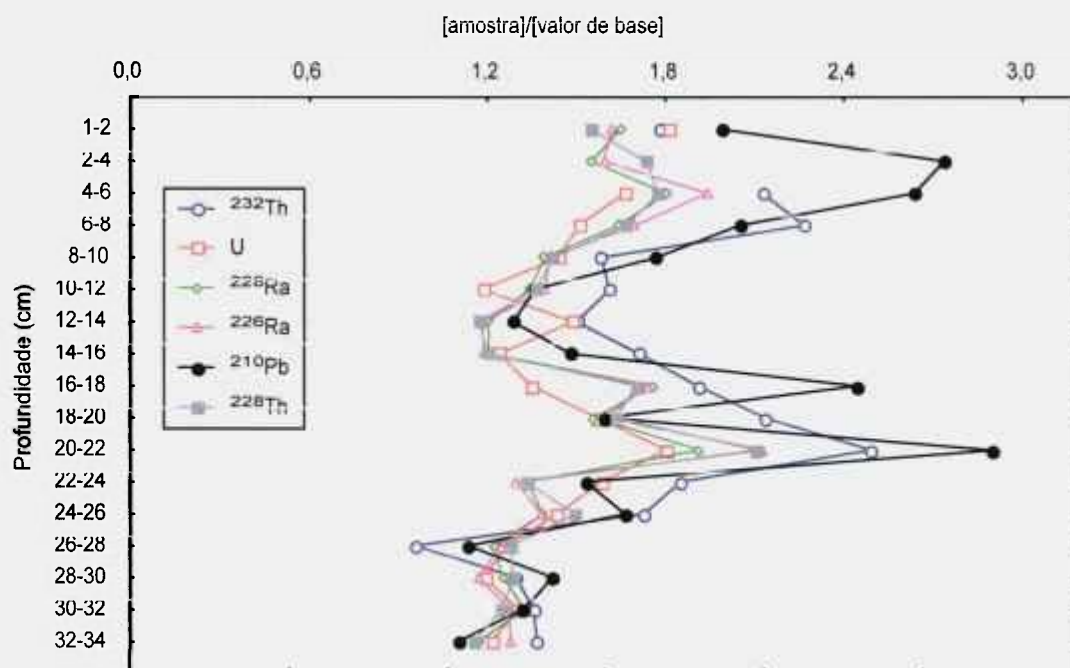


FIGURA 5.49: Normalização com os valores de base para os nuclídeos determinados no testemunho.

5.6.3 Estudo das Razões Isotópicas

A FIGURA 5.50 mostra a distribuição das razões de atividade Th/U, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ em função da profundidade para o testemunho coletado no ponto RM6.

A razão Th/U apresenta valores relativamente constantes em função da profundidade, sendo que o maior valor é observado em torno de 8cm. Este ponto, como visto no item anterior, é enriquecido em Th em relação ao valor de base. As razões $^{228}\text{Ra}/\text{Th}$ e $^{228}\text{Th}/\text{Th}$ também mostram valores relativamente constantes, entretanto, a segunda é maior que a primeira em todos os pontos, o que indica desequilíbrio entre os membros da série do Th.

A razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ apresenta valores, em geral, menores que a unidade. Considerando a maior solubilidade do rádio, estes valores são esperados. No entanto, alguns pontos possuem valor igual ou superior a 1. A razão $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ apresenta valores maiores que a unidade em praticamente todos os pontos,

enquanto que a razão $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ possui valores inferiores a um, como esperado, para todos os pontos, aproximando-se da unidade com a profundidade. A comparação das razões entre ^{226}Ra e ^{210}Pb com o ^{238}U , bem como, entre si, indicam desequilíbrio na série do U. Uma vez que o desequilíbrio é causado pela remoção de um dos nuclídeos ou pela sua incorporação ao sedimento e que o urânio apresenta baixa mobilidade nestas condições, é provável que o desequilíbrio observado seja devido à contribuição de fontes externas de rádio e chumbo.

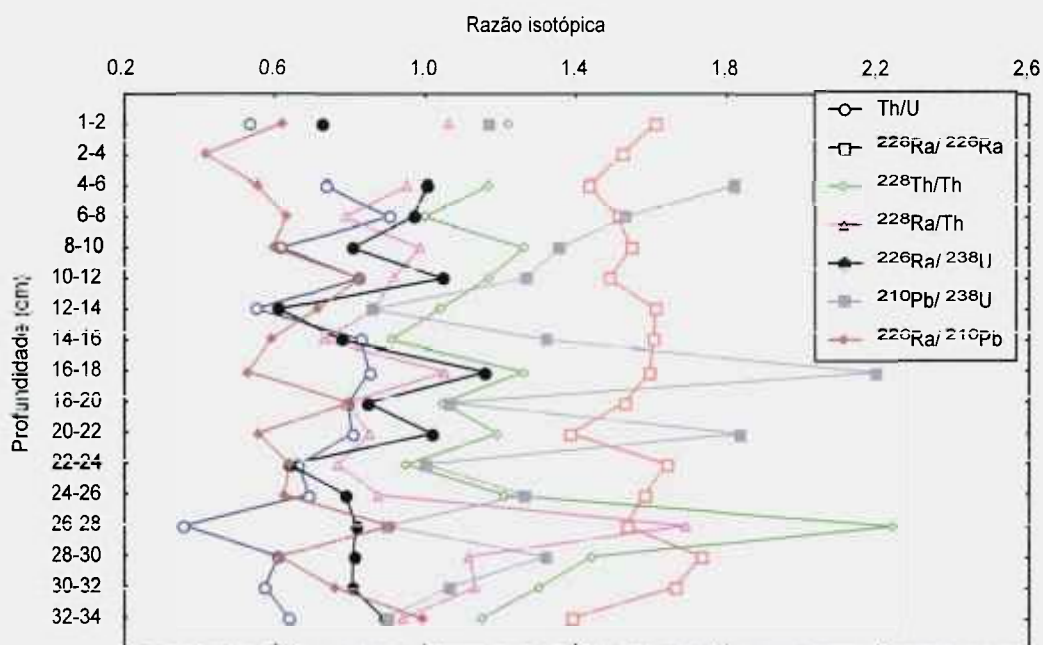


FIGURA 5.50: Razões isotópicas entre os nuclídeos analisados em função da profundidade.

5.7 ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra na Água

Os valores da concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra na água do rio Mogi (pontos RM1 e RM2) e córrego do Bugre (RM0) foram apresentados na TABELA 4.6. Observa-se que o córrego do Bugre apresenta as maiores concentrações de atividade para os três nuclídeos analisados. Santos (2002) determinou as concentrações para estes mesmo nuclídeos em água de poços na área das pilhas de fosfogesso e em poços de referência tomados como branco para a região, e determinou valores médios de 69mBq L⁻¹ para ^{228}Ra ; 57mBq L⁻¹ para ^{226}Ra e 24mBq L⁻¹ para ^{210}Pb para os poços da área de referência e de 6,0Bq L⁻¹ para ^{228}Ra ; 1,5Bq L⁻¹ para ^{226}Ra e 2,1Bq L⁻¹ para ^{210}Pb para os poços da região das pilhas.

Os valores obtidos neste trabalho, para água dos rios, são menores que aqueles obtidos por Santos (2002). Entretanto, deve-se ressaltar que o trabalho citado refere-se à água subterrânea enquanto que neste trabalho analisou-se água de superfície. Como citado anteriormente, os pontos RM0 e RM2 são adjacentes às pilhas de fosfogesso e o ponto RM1 fica a montante, no rio Mogi. Os valores observados para os nuclídeos neste ponto podem, portanto, significar uma influência do fosfogesso nestes resultados.

Comparando-se os valores obtidos neste trabalho com aqueles relatados em literatura para ambientes alterados por fosfogesso observa-se que a concentração de Ra na água do córrego do Bugre (ponto RM0) é superior aos citados por Carvalho (1997) para o estuário de Tagus, Portugal (0,58 a 8,1 mBq L⁻¹); por Choukri *et al.*, (2002) para o rio Moulouya, Marrocos (12 a 26 mBq L⁻¹) e; Pelegrina e Martinez-Aguirre (2001) para o estuário dos rios Tinto e Odiel, Espanha (1,8 a 14,3 mBq L⁻¹). Os valores citados são comparáveis aos observados no rio Mogi.

5.8 Distribuição de U e Th em Função da Granulometria

O conteúdo de fração fina dos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi (FIGURA 5.51) contribui em média com 55% da concentração total de U e Th. No ponto RM0, esta contribuição é de 8 e 6%, respectivamente. Cabe lembrar que este ponto é o que se apresenta localizado mais próximo à pilha de fosfogesso e apresenta as maiores concentrações para os núclídeos analisados neste trabalho. O fato da fração mais fina contribuir com menos de 10% para a concentração total é um indicador da presença de partículas maiores com alta atividade de U e Th e uma possível explicação é a presença, neste local, de grãos de fosfogesso.

Pode-se também observar, pela FIGURA 5.51 que a concentração total de U e Th nos sedimentos do rio Mogi é menos influenciada pela fração inferior a 200 mesh que os sedimentos do rio Cubatão.

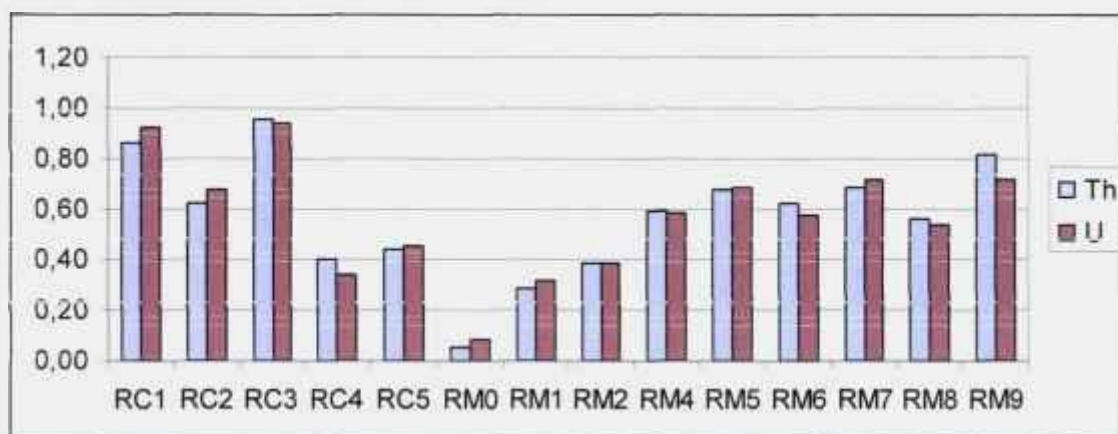


FIGURA 5.51: Porcentagem de U e Th presente na fração inferior a 200 mesh nos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi.

Nas FIGURAS 5.52 e 5.53 são mostradas as variações das concentrações de U e Th na fração do sedimento correspondente à granulometria inferior a 200 mesh em função das quantidades de matéria orgânica e porcentagem de FF. Pode-se

observar, pela FIGURA 5.52 que U e Th variam linearmente com a variação da porcentagem da FF no sedimento ao contrário do que foi observado para a fração total do sedimento. Este resultado concorda com o que foi anteriormente exposto. As quantidades destes elementos presentes nos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi são devidas à fases mineralógicas distintas da fração argilosa, estando possivelmente relacionadas à presença de minerais pesados derivados de fontes antrópicas.

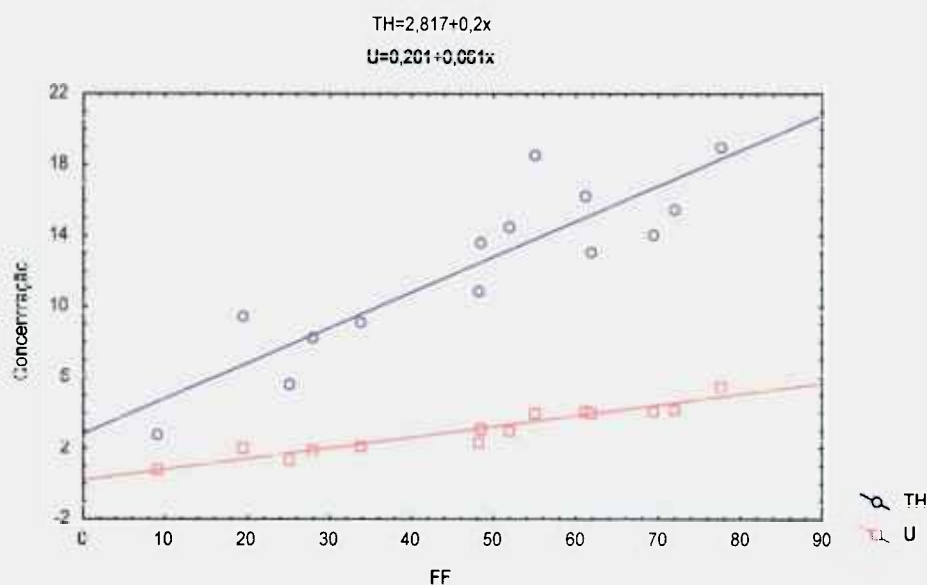


FIGURA 5.52: Variação da concentração de U e Th, na fração fina em função da porcentagem de FF.

A variação da concentração de U e Th na fração FF não mostra correlação com a variação da quantidade de matéria orgânica, quando se consideram todas as amostras dos rios Cubatão e Mogi (Fig 5.53). Tomados separadamente obtém-se as seguintes funções de regressão: $Th = 10,57 + 0,96MO$ e $U = 1,34 + 0,84MO$ para as amostras do rio Cubatão e; $Th = 14,54 - 1,82MO$ e $U = 4,19 - 0,80MO$ para o rio Mogi. Como visto anteriormente, as concentrações de matéria orgânica são relativamente menores nos sedimentos do rio Mogi, além disso, os componentes detriticos exercem maior influência na adsorção do Th (Koide *et al.*, 1973; Molinara &

Snodgrass 1990), desta forma, os resultados obtidos podem indicar que neste rio a fase orgânica encontra-se saturada com relação a adsorção de U.

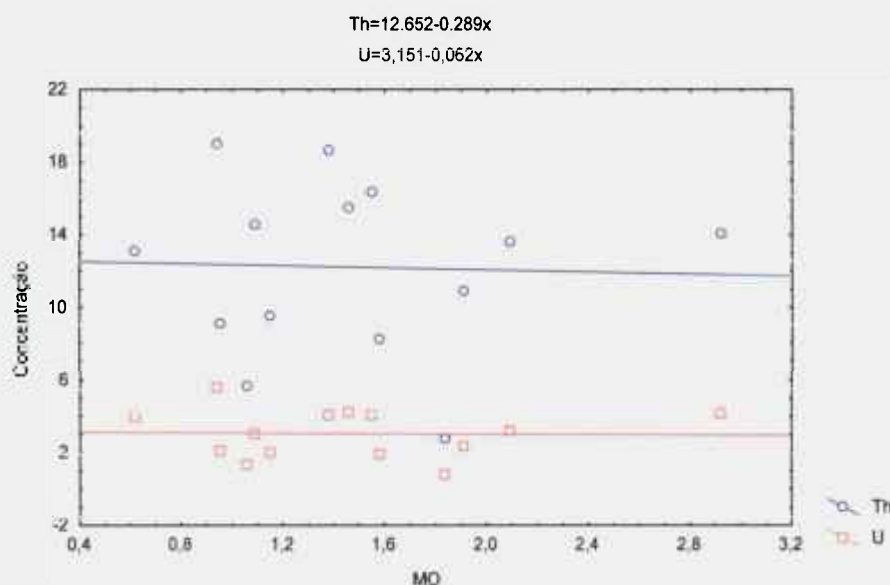


FIGURA 5.53: Variação da concentração de U e Th, na fração fina em função da porcentagem de MO.

5.9 Disponibilidade dos Radionuclídeos Para Trocas Químicas

Na FIGURA 5.54 são mostrados os resultados obtidos pela lixiviação do sedimento com ácido acético 0,43N pela análise do resíduo para U e Th. Pode-se observar que aproximadamente 25% das quantidades destes elementos foram lixiviadas na amostra RM0 e, entre as demais amostras do rio Mogi o U encontra-se mais disponível para trocas químicas que o Th.

Martin *et al.*, (1998) utilizaram ácido acético para extração de U e Th em sedimentos de uma região de mineração de minerais acessórios de rocha granítica, tendo encontrado um padrão semelhante de extração, isto é, o urânio é mais facilmente extraído que o Th utilizando-se este extrator.

Aguado (2003) em seu trabalho com extração sequencial (Tessier & Campbell, 1987) dos sedimentos do estuário dos rios Tinto e Odiel determinou a mesma

porcentagem de extração para o U (25%) nas frações consideradas trocáveis para aquele procedimento.

As concentrações de Th e U presentes no resíduo apresentam boa correlação com a concentração total, como pode ser verificado na FIGURA 5.55, no entanto, a porcentagem extraída para destes dois nuclídeos não mostra correlação com a concentração total (Fig. 5.55) indicando que a adsorção destes radionuclídeos nas diferentes amostras não é uniforme. Uma vez que o procedimento empregado tem por objetivo determinar as quantidades disponíveis para trocas químicas, verifica-se que estas independem da concentração total, nestes sedimentos. Deve-se considerar, porém, que os resultados indicam que a maior parte de U e Th encontram-se nas frações menos móveis do sedimento. Desta forma, a liberação destes nuclídeos para o sedimento, por fontes antrópicas apresenta baixo potencial de impacto ambiental relacionado às trocas químicas. No entanto, ainda constituem uma fonte de impacto radiológico.

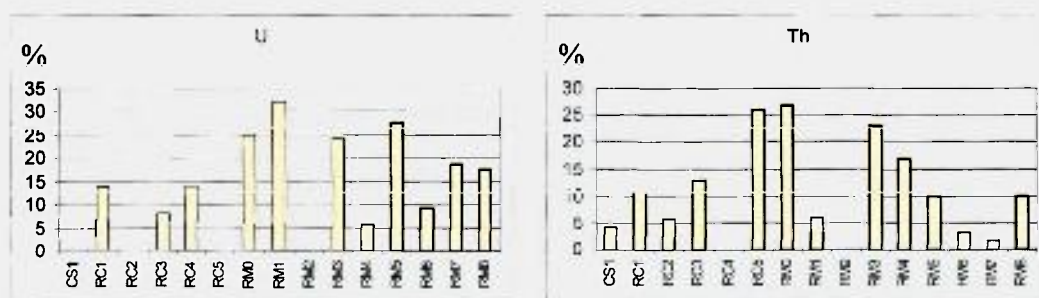


FIGURA 5.54: Porcentagem de U e Th presente no resíduo da lixiviação com ácido acético. A fração quimicamente disponível é obtida pela diferença entre o valor obtido no resíduo e 100%.

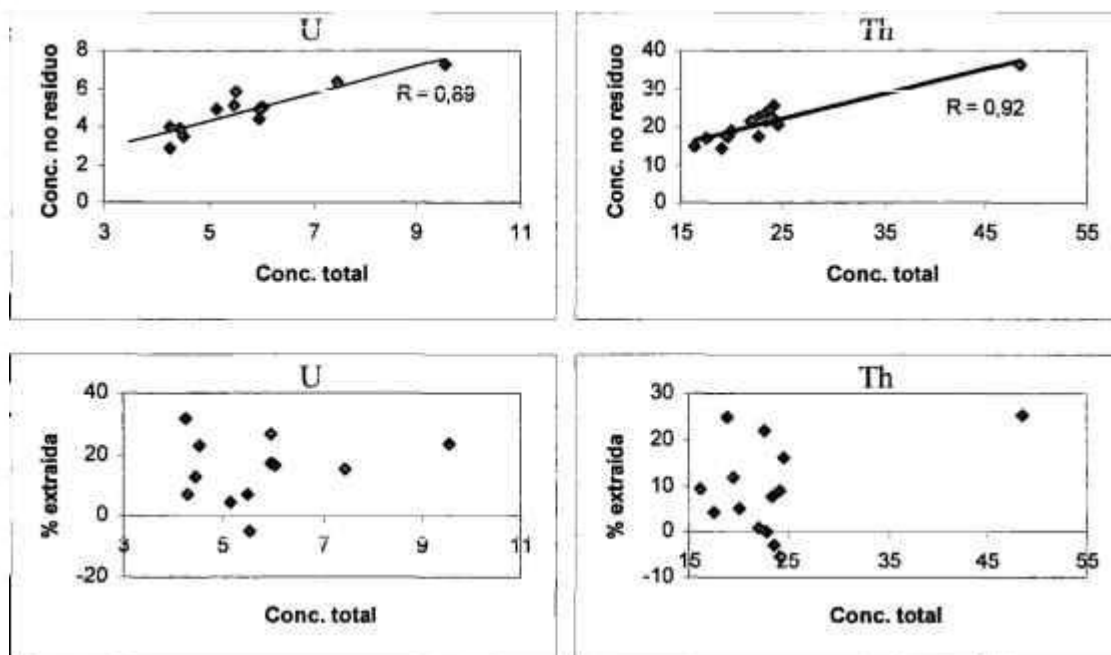


FIGURA 5.55: Variação da concentração de U e Th, em $\mu\text{g g}^{-1}$, na fração residual do procedimento de extração com a concentração total e variação da % de extração com a concentração total.

Na FIGURA 5.56 são mostrados os valores obtidos na análise radioquímica do sobrenadante da extração feita com ácido acético para ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os resultados indicam que entre 10 e 15% de ^{226}Ra encontra-se na fração quimicamente disponível e esta fração aumenta a jusante no rio Mogi. Resultado semelhante foi obtido por Aguado (2003), tendo verificado que menos de 10% do ^{226}Ra está presente na fração quimicamente trocável dos sedimentos dos rios Tinto e Odiel. Este resultado é concordante com o fato de que o rádio possui baixa afinidade pelo material particulado, ficando preferencialmente em solução em ambientes estuarinos, como visto anteriormente. Desta forma, o rádio transportado para o sistema aquático, proveniente de fontes naturais ou antrópicas tende a ficar em solução como verificado pela concentração deste nuclídeo nas proximidades da pilha de fosfogesso, onde são observadas concentrações mais elevadas na água que no sedimento.

Os resultados de ^{228}Ra indicam que praticamente todo este radionuclídeo está presente na fração quimicamente disponível. Os valores obtidos

superiores a 100% para a quantidade de ^{228}Ra extraída são provavelmente devidos à diferença de metodologias empregadas nestas determinações. A atividade total foi determinada por espectrometria gama enquanto que a atividade do lixiviado foi determinada por meio de separação radioquímica e medida da atividade beta deste isótopo. Além disso, a atividade medida por espectrometria gama é feita de modo indireto por meio dos núclídeos ^{228}Ac . Assim, estes resultados podem ser resultantes de desequilíbrio na série do Th, como verificado na FIGURA 5.50.

Apesar das incertezas relacionadas a estes resultados, lixiviação preferencial do ^{226}Ra em relação ao ^{228}Ra foi observada por Silva (2002) em amostras de fosfogesso utilizando água de chuva como agente extrator, por Marques *et al.* (2003) em amostras de sedimento de rios e por Sarin *et al.* (1990) em águas da Baía de Bengala, na Índia.

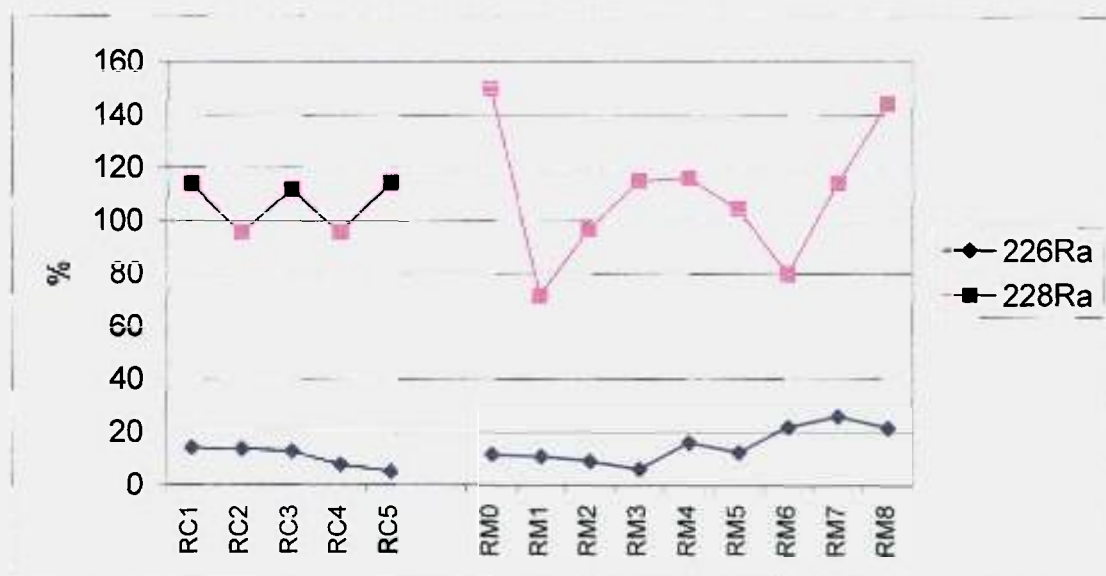


FIGURA 5.51: Porcentagem de ^{226}Ra e ^{228}Ra presente no resíduo da lixiviação com ácido acético.

Não foram observados valores acima do limite de detecção para o ^{210}Pb no sobrenadante da extração. Sahuquilo *et al.*, (2003) e Quevauviller (2002) demonstram que o ácido acético não é um bom extrator para o caso do Pb, Provavelmente devido à formação de cloretos e sulfetos estáveis deste elemento.

CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou caracterizar os sedimentos dos estuários de Santos e São Vicente e da Baía de Santos quanto a sua composição química elementar e radiológica.

Do ponto de vista químico, foram analisados os elementos Al, As, Ba, Br, Ca, Cs, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr e do ponto de vista radiológico, os elementos pertencentes à série radioativa natural do urânio (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra e ^{210}Pb) e à série radioativa natural do tório (^{232}Th e ^{228}Ra). Procurou-se também avaliar possíveis influências de atividades humanas e industriais e a disponibilidade química dos radionuclídeos e demais elementos químicos por meio de extração com ácido fraco. A distribuição dos níveis de radioatividade e concentrações elementares nos sedimentos foi avaliada também em função da profundidade por meio da coleta de testemunho e em função da variação granulométrica.

Devido à heterogeneidade da região estudada, as amostras foram agrupadas de acordo com os seguintes compartimentos: amostras de rios do estuário, que pertencem a regiões de água doce ou salobra sujeitas à influência de marés; amostras do canal de Santos e do canal de São Vicente, que apresentam águas salinas com influência dos rios que deságuam no estuário e ação das marés e amostras da Baía de Santos cuja salinidade, superior a 35‰, não varia em função do tempo.

Os resultados obtidos para a caracterização química e radiológica permitem concluir que:

- De uma maneira geral, a concentração média dos elementos e dos radionuclídeos nos vários compartimentos estudados diminuiu à medida que as águas dos rios vão adentrando no sistema estuarino, sob ação crescente das marés, até alcançarem o meio marinho. O comportamento clássico dos sedimentos, em

zonas fluviais e estuarinas, estabelece que as partículas de maior dimensão são depositadas na região fluvial, as partículas menores são transportadas até a região estuarina onde se depositam devido a diferentes processos de sedimentação, tais como floculação, coagulação, sedimentação causada pela diminuição da capacidade de transporte e retenção mecânica causada pela vegetação. Desta forma, a combinação dos efeitos de adsorção de elementos traços em sedimentos finos, maior deposição de material particulado e dessorção dos elementos traços pelo sedimento marinho explicam o comportamento observado de diminuição da concentração dos elementos com o aumento da salinidade (ou seja, à medida que os compartimentos mudam de fluviais para estuarino e marinho).

- Nas amostras do canal de São Vicente são registrados os menores valores para os elementos analisados, sendo que a maioria apresenta concentração constante ao longo do canal, exceto os elementos, Co, Sc, Fe, K, Rb, Ba, La, Ce, Sm e Eu cujas concentrações diminuem em direção à Baía de Santos. A normalização com o folhelho e comparação com valores de níveis naturais, tanto de ambientes não impactados como os valores médios da crosta continental superior, mostraram que o sedimento do canal de São Vicente é empobrecido em seu conteúdo de metais e radionuclídeos. Os baixos valores observados podem ser devidos a condições redutoras, que favoreçam a dissolução de óxidos dos Fe e Mn, bem como, ao efeito de diluição do sedimento pelo carbonato de cálcio.

Nas amostras do canal de Santos, os valores obtidos mostraram que os elementos analisados apresentam maiores variações de concentração do que as amostras do canal de São Vicente e suas concentrações são, em geral, semelhantes aos valores registrados em regiões impactadas. Os valores médios obtidos para os elementos associados a minerais pesados próximos aos valores da média da crosta continental superior e de regiões não impactadas indicam que não há enriquecimento em relação a estes minerais nos sedimentos da região. Os pontos CS1 e CS4 apresentaram valores relativamente altos para elementos terras raras e metais traços incluindo Pb (estável e radiogênico), Th e U refletindo a influência antrópica devido à sua proximidade em relação à Cosipa e ao Porto de Santos, respectivamente.

Apesar dos altos valores observados para o ponto CS4, verifica-se que as concentrações tendem a diminuir em direção à Baía de Santos.

Nas amostras da Baía de Santos, os valores médios obtidos foram semelhantes aos do canal de São Vicente e menores que aqueles observados para o canal de Santos, exceto para os elementos As, K, Se e Ca. Os pontos B1, B3, B4 e B9 que apresentaram as maiores concentrações, localizam-se na saída do canal de Santos, próximo à saída do emissário submarino, próximo a atual área de disposição de material dragado e em uma antiga área de deposição deste material, respectivamente. No ponto B3 destacam-se as elevadas concentrações dos elementos Hf, Th, Ba, Zn, Hg, Ce, Cr, Nd, Pb e Zr que podem indicar que o emissário está recebendo efluentes não exclusivamente domésticos. Quanto aos elementos radioativos, não são observadas grandes variações nas concentrações dos radionuclídeos entre os pontos amostrados. As menores concentrações de atividade são verificadas no ponto B2, saída do estuário de São Vicente e as maiores para U e Th no ponto B9. Assim como as amostras coletadas no canal de São Vicente, as amostras da Baía de Santos também mostram empobrecimento em U e Th relação ao folhelho.

Nas amostras de rios (R, RM e RC), foram observadas as maiores variações de concentração com valores semelhantes aos registrados em ambientes impactados, menores concentrações de Ca e teores mais elevados de Al, Fe, Cs, Rb e K, indicando menor contribuição de carbonatos e maior contribuição de sedimentos argilosos para estes sedimentos. De uma maneira geral, os maiores valores aparecem nos pontos R4 e RM0. O ponto R4 está sob a área de influência da Ciel, indústria que manipula rejeitos gerados pela Cosipa e o ponto RM0 está localizado próximo às pilhas do fosfogesso geradas pela Ultrafertil.

- Apesar de apresentarem características nucleares diferentes (tais como tempo de meia vida), os isótopos de um mesmo elemento radioativo apresentam propriedades químicas semelhantes. Seria de se esperar, portanto, que apresentassem o mesmo comportamento no meio ambiente. Este é o caso dos grupos de radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra , ^{238}U e ^{234}U , e ^{232}Th e ^{230}Th . Entretanto, para

uma avaliação criteriosa do comportamento ambiental destes grupos de radionuclídeos deve ser levado em consideração, também, que os isótopos do Ra e do Th provêm de séries radioativas distintas.

Os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra apresentam concentrações médias relativamente iguais nas amostras da Baía de Santos e canal de São Vicente. Esses valores são menores que aqueles observados nas amostras do canal de Santos, do rio Cubatão e rio Mogi, refletindo a influência dos processos de dessorção e dissolução do rádio com o aumento da salinidade. Nestas últimas amostras também se pode observar um ligeiro enriquecimento de ^{228}Ra em relação ao ^{226}Ra . A dispersão dos resultados obtidos em torno do valor médio nos vários compartimentos é muito pequena.

A distribuição do Pb é praticamente constante ao longo do sistema estudado, tendo-se verificado concentrações anômalas somente no compartimento do Canal de Santos, aonde se localiza a Cosipa. A análise dos resultados obtidos para ^{210}Pb nos diversos compartimentos indicou sua associação com FF e ausência de correlação com os demais radionuclídeos, mesmo aqueles pertencentes à mesma série, U e ^{226}Ra . Confirmando, desta forma, que sua presença nos sedimentos de superfície de todo o sistema estuarino não é devida apenas às diferenças geoquímicas relacionadas aos ambientes estudados, mas deve estar relacionada à deposição atmosférica deste radionuclídeo. Como fontes potenciais, que contribuem com o aumento da emissão de ^{222}Rn , precursor do ^{210}Pb na série do ^{238}U , para a atmosfera, existem na região, além dos efluentes gasosos liberados pela Cosipa, as empresas produtoras de ácido fosfórico e as pilhas de fosfogesso.

U apresentou uma dispersão bem mais acentuada em torno do valor médio nas amostras do compartimento R, seguido das amostras do rio Mogi e Canal de Santos; enquanto que para o Th a maior dispersão ocorreu nas amostras do rio Mogi. Essa dispersão pode ser evidência de possível contribuição antrópica, devida à indústria de fertilizantes fosfatados nas amostras do rio Mogi, da Cosipa no caso do Canal de Santos e da companhia Ciel nas amostras do compartimento R.

Considerando as amostras localizadas nos rios do estuário em pontos de maior influência dos fenômenos de maré (amostras R4 a R8) as concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{232}Th e ^{228}Ra apresentam valores

praticamente constantes e semelhantes às aquelas observadas na Baía de Santos e no canal de São Vicente. Neste ponto ocorre também um aumento de matéria orgânica, que é um material com alta capacidade de adsorção de metais.

- Os coeficientes de correlação, calculados para os radionuclídeos estudados, para todo o conjunto de dados, incluindo valores obtidos para os elementos terras raras foram significativos, indicando que a origem destes elementos na região é predominantemente terrígena, isto é, produto do intemperismo. O mesmo foi observado para os coeficientes de correlação obtidos utilizando-se as concentrações dos elementos químicos, matéria orgânica e fração fina considerando todo o conjunto de amostras. Correlações positivas significativas foram verificadas entre os elementos terras raras, principalmente considerando os ETR leves, Th, U e demais metais traços. Entre os elementos maiores, apenas o Ca apresentou correlação negativa com a maioria dos elementos considerados indicando que este elemento não está associado à mesma fração granulométrica ou mineralógica que os demais, nem são provenientes da mesma fonte. Assim a maior contribuição de Ca para os sedimentos deve estar relacionada, provavelmente, a carbonatos biogênicos, associados à fração mais grossa.

Entre os elementos associados à fração argilosa, Al, Cs, Sc e Rb apresentam boa correlação com todos os metais traços e maiores e os valores de correlação obtidos para Al e Cs (0,71 e 0,62, respectivamente) com FF indicam estes elementos são os melhores representantes da variação granulométrica dos sedimentos da região de estudo.

Considerando-se apenas as amostras dos rios Cubatão e Mogi não são verificadas as correlações positivas entre o conteúdo de metais e matéria orgânica ou o aumento de concentração em função da diminuição do tamanho dos grãos, indicando fontes distintas com provável influência antrópica na concentração destes elementos, principalmente os radionuclídeos e terras raras.

- A análise dos componentes principais, aplicada a todo o conjunto de amostras, indicou que o sistema estuarino, em relação aos radionuclídeos, apresenta as seguintes características: 41% da variância observada é devida aos nuclídeos

^{232}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra ; 19%, ao ^{232}U associado à MO e; 14%, a ^{210}Pb associado à FF. Em relação às concentrações elementares, os elementos terras raras, Th e U contribuem com 47% para a variância observada nos dados; MO, Br e Na com 12%; demais elementos alcalinos e Se contribuem com 9%; Pb e Zn com 6%; Al, Ca, Li e As são responsáveis por aproximadamente 10% da variabilidade observada, compondo três diferentes fatores.

Aplicando-se a análise de componentes principais aos compartimentos verificou-se que:

- O Canal de Santos é caracterizado por seu conteúdo em ETR, Fe, Zn, Hg, Pb, Sb, Ta, Mg, Ca, Mn, com correlação inversa com Al, sendo responsáveis por 68% da variância observada nestas amostras.
- A Baía de Santos é caracterizada por Br, Co, Cr, Fe, K, Rb, Cs, Se, Ta, Th, U, ETR e MO, sendo este grupo de elementos responsável por 53% da variância total observada para estes pontos.
- O rio Mogi é caracterizado por dois fatores que juntos são responsáveis por 55% da variância observada para os dados, sendo formados por: As, Cs, Hf, K, La, Lu, Na, Rb, Sm, Tb, Th, Yb e Zr (Fator 1) e Ba, Ce, Eu, Fe, Nd e Ca (Fator 2).
- O rio Cubatão também é caracterizado por dois fatores que juntos são responsáveis por 64% da variância observada para os dados, compostos pelos seguintes elementos: Co, Cr, K, Sc, Zn, Cu, Li, Ni e Ca (Fator 1) e Br, Ce, La, Na, Rb, e Th (Fator 2).
- Com relação aos radionuclídeos, as amostras RC e RM são caracterizadas por ^{226}Ra e ^{228}Th (39% de variância), ^{210}Pb e FF (18% de variância) e ^{232}Th e U (16% de variância).
- A análise de agrupamento demonstrou ser a ferramenta mais eficaz para o entendimento do comportamento ambiental dos elementos estudados. Considerando as concentrações de atividade dos radionuclídeos analisados para o conjunto de pontos amostrados, foi verificada a formação de dois grupos, sendo o primeiro formado exclusivamente por amostras dos rios Cubatão e Mogi, onde se destacam os pontos RM0 e RM2 que são os pontos de maior influência das pilhas de

fosfogesso. No segundo grupo, formado pelas demais amostras, podem-se identificar dois subgrupos, formados por:

B8, B1, B2, SV3, B3, B7, SV2, SV4, B6, B5, SV1, CS6 e CS4;

R8, R6, R5, R7, CS3, B9, CS5, B4, CS2, R4 e CS1.

Desta forma, os compartimentos B e SV formam um grupo homogêneo de características nitidamente salinas, CS e as amostras R4 a R8 formam outro grupo com forte influência das marés.

A similaridade entre os pontos B4 e B9 com as amostras do canal de Santos refletindo a influência da dragagem dos sedimentos, e os pontos CS1 e R4, por suas concentrações elevadas de ^{210}Pb e U, respectivamente.

Resultados semelhantes foram obtidos aplicando-se a análise de agrupamento aos resultados obtidos para os elementos químicos que mostraram a formação de dois grupos distintos, sendo o primeiro formado exclusivamente por amostras dos rios Cubatão e Mogi e o segundo grupo formado pelas demais amostras. No segundo grupo podem-se identificar dois subgrupos, formados por:

2a: SV4, B5, B8, B7, B6, SV1, SV3, B2, SV2, e CS6;

2b: R6, R7, R5, B3, CS5, B1, B4, CS3, CS2, R4, B9, R8, CS4 e CS1.

O grupo 2a formado por amostras provenientes do canal de São Vicente, Baía de Santos e uma amostra do canal de Santos é caracterizado por apresentar baixas concentrações para todos os elementos analisados, alta correlação entre os metais, ETR e Th, com os elementos Sc, Rb, Na, Cs e Br, mostrando que os níveis dos elementos citados, nestes pontos devem ser característicos da litologia da região. O grupo 2b é composto por amostras provenientes do canal de Santos, rios do estuário (R4 a R8) e as amostras B1, B3, B4 e B9. A inclusão de amostras da Baía de Santos neste grupo reflete a influência antrópica exercida pelo emissário submarino (B3) e disposição de sedimentos dragados (B4 e B9) neste ambiente. Destaca-se, ainda, neste grupo os pontos CS1 e CS4 que estão sob influência da Cosipa e do Porto de Santos, respectivamente. Estas amostras são caracterizadas por sua alta concentração de Fe, Cu, Pb e Hg.

- A análise de agrupamento foi também empregada considerando-se a concentração dos elementos analisados. Três grupos foram evidenciados. Os grupos 1 (Ca, Hg, MO, Na e Br) e 2a (Mg, Li, Al, FF, Pb, Zn e Sb) incluem, respectivamente e principalmente, os elementos relacionados à salinidade e a fração granulométrica associada a sedimentos finos. Pode-se verificar que o Hg é associado principalmente à distribuição de matéria orgânica, os demais metais, uma vez liberados para os sedimentos associam-se às frações finas, enquanto que os elementos do terceiro grupo (U, Th, Fe, TR, Zr, Hf e As) não apresentam semelhanças significativas com estas características salientando seu caráter antrópico.

- Tomando-se os elementos Na, Rb, K, Li e Ca como indicadores de salinidade, verifica-se uma tendência geral de aumento de salinidade ao longo do rio Mogi. Desta forma, o aumento das concentrações de terras raras leves e U nesta região pode ser devido à contribuição de fontes externas, uma vez que o mesmo não se observa para os demais elementos metálicos ou matéria orgânica.

- Para a normalização dos radioelementos utilizou-se como valor de base a média dos resultados obtidos nas camadas mais profundas do testemunho (entre as profundidades de 26 e 34cm). Pode-se observar comportamento idêntico para o par ^{226}Ra e ^{228}Ra , com a seguinte distribuição nos compartimentos estudados $[\text{RM}] = [\text{RC}] > [\text{R}] = [\text{CS}] = [\text{SV}] = [\text{B}]$; para o par ^{238}U e ^{232}Th a distribuição $[\text{RM}] > [\text{RC}] > [\text{R}] > [\text{CS}] > [\text{SV}] = [\text{B}]$ e para o ^{210}Pb a distribuição $[\text{RM}] = [\text{RC}] = [\text{R}] = [\text{CS}] = [\text{SV}] = [\text{B}]$.

Para Normalização dos elementos químicos foi utilizado o Post-Archean Australian Shele, PAAS, tendo sido verificado que ocorre um enriquecimento em terras raras leves nas amostras da região dos rios Cubatão e Mogi, destacando-se os pontos RM0, RM6 e RM7. O mesmo foi observado para os pontos CS1 do canal de Santos e R4. As amostras do canal de São Vicente apresentaram uma distribuição homogênea para esta normalização, indicando que a origem destes elementos, neste compartimento, é predominantemente de origem crustal havendo pouco fracionamento durante o intemperismo e drenagem dos sedimentos para o canal. Considerações semelhantes também se aplicam às demais amostras do canal.

de Santos e da Baía de Santos. Entretanto, na Baía pode-se observar um enriquecimento, para todas as terras raras, nos pontos B3, B4 e B9, provavelmente relacionadas aos fatores já citados de influência antrópica nestes pontos.

Os elementos Ba, Co, Cr, Cs, Hf, Br e Sc, normalizados, apresentaram um comportamento homogêneo para todos os compartimentos considerados, o Hf se apresentou enriquecido em todas as amostras dos rios Cubatão e Mogi, principalmente nos pontos RC3, RC4, RM0, RM1 e RM2 e ainda nos pontos CS3, CS5, B3 e R5.

A normalização para os elementos Th, U, Fe e Zr, com PAAS, mostrou que os pontos localizados no canal de São Vicente possuem distribuição homogênea para estes valores. Entre as amostras de rios verificou-se enriquecimento de Th nos pontos R4 e RM0, de U nos pontos R4, RM0, RM8 e RM9. Para os demais compartimentos, destacaram-se os pontos CS1, B3 e B9.

- De acordo com os critérios adotados para avaliação da qualidade dos sedimentos, os seguintes resultados foram obtidos:

Quanto aos índices TEL e PEL aplicados à fração fina determinada para os sedimentos analisados: o As aparece acima do TEL em 12 amostras e em 2 acima do PEL; o Pb, em 5 acima do TEL e 1 acima do PEL; o Cu, em 9 acima do TEL; o Cr, em 20 acima do TEL e 1 acima do PEL; o Hg, em 9 acima do TEL e 1 acima do PEL; o Ni, em 21 acima do TEL e o Zn em 5 acima do TEL.

Quanto ao índice Conama, para dragagem de sedimentos, os pontos amostrados podem ser considerados moderadamente contaminados, uma vez que o Cu excede em até cinco vezes o valor de referência em três dos pontos amostrados (CS4, RC2, RM7) e o Pb em dois (CS4 e CS1).

Quanto aos valores máximos obtidos pelo projeto Qualised, aplicados às amostras dos rios Cubatão e Mogi, dois pontos podem ser considerados contaminados em relação ao As (RC1 e RM0), cinco pontos em relação ao Cr (RC1, RC3, RC5, RM1 e RM8) e um ponto em relação ao Hg (RC4).

- A distribuição dos radionuclídeos analisados, em função da profundidade, determinada pelo testemunho coletado no ponto RM6, mostra um enriquecimento nos pontos localizados na superfície (primeiros 8 cm), assim como, na profundidade

de aproximadamente 22 cm. O perfil obtido em função da profundidade indica que o suprimento de radionuclídeos, não tem sido estável nos últimos tempos e indica influência antrópica pretérita e atual.

Quanto aos elementos químicos pode-se observar que os ETR pesados, Fe, K, Cs, Co e Sc sofrem pouca variação com a profundidade e este fato indica que não há variação significativa na composição mineralógica, na profundidade analisada. Para os demais elementos, se observa uma concentração maior nas profundidades de 8 e 22 cm, principalmente para os ETR leves, Ba, U e Th. A similaridade da distribuição destes elementos, com a profundidade, sugere que sejam provenientes de uma mesma fonte e que o aumento na concentração observado em diferentes profundidades seja, provavelmente, resultante de um mesmo processo geoquímico ou a mesma influência antrópica.

A análise dos componentes principais indicou que os sedimentos analisados neste testemunho são caracterizados por: Ba, Br, Ce, Eu, La, Nd, Sm, Ta, Th e Zr, responsáveis por 55% da variância observada para a distribuição dos elementos químicos e pelos os nuclídeos ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Th , responsáveis por 85% da variância observada, em concordância com o que foi determinado para os sedimentos de superfície do rio Mogi.

- Os resultados obtidos pela lixiviação do sedimento em ácido acético 0,43N mostram que aproximadamente 25% do U e Th são lixiviados na amostra RM0 e, entre as demais amostras do rio Mogi o U encontra-se mais disponível para trocas químicas que o Th. Desta forma, a liberação destes nuclídeos para o sedimento, por fontes antrópicas, apresentam baixo potencial de impacto ambiental relacionado às trocas químicas.

Os valores obtidos na análise radioquímica do sobrenadante da extração feita com ácido acético para ^{226}Ra e ^{228}Ra indicam que entre 10 e 15% de ^{226}Ra encontra-se na fração quimicamente disponível e esta fração aumenta a jusante do rio Mogi. Este resultado é concordante com o fato de que o rádio possui baixa afinidade pelo material particulado, ficando preferencialmente em solução em ambientes estuarinos.

Os resultados de ^{228}Ra indicam que praticamente o total deste nuclídeo está presente na fração quimicamente disponível.

Para os elementos químicos observou-se que, em geral, menos de 20% da quantidade de terras raras está presente na fração quimicamente disponível. Os metais Cr, Cs, Rb, Sb e Sc apresentaram teores inferiores a 10% na fração lixiviada, provavelmente devido a sua associação a aluminossilicatos.

- O ponto RM0 apresenta quantidades relativamente baixas de elementos extraídos. Este fato corrobora a hipótese de que a principal via de contaminação destes elementos nas amostras do rio Mogi, pelo fosfogesso, seja por meio de material particulado transportado pela água da chuva. Uma vez que tenha alcançado o sistema aquático o sulfato de cálcio atinge o seu produto de solubilidade deixando como resíduo insolúvel os minerais pesados e rocha fosfática que não foram solubilizados no processo de produção de ácido fosfórico. Desta forma, a incorporação destes elementos aos sedimentos não estaria relacionada à fração argilosa ou a matéria orgânica, como foi verificado anteriormente pela análise de correlação e componentes principais.

- O estudo da distribuição da concentração dos elementos e radionuclídeos, em função da granulometria mostrou que nas amostras dos rio Mogi, os valores observados podem ser explicados pela presença de fosfogesso, principalmente no ponto RM0. A concentração total de U e Th nos sedimentos do rio Mogi é menos influenciada pela fração inferior a 200 mesh que os sedimentos do rio Cubatão e, nesta fração, as concentrações de U e Th variam aproximadamente linearmente com a variação da porcentagem da FF, ao contrário do que foi observado para a fração total do sedimento, mostrando que as quantidades destes elementos presentes nos sedimentos dos rios Cubatão e Mogi são devidas à fases mineralógicas distintas da fração argilosa, estando possivelmente relacionadas à presença de minerais pesados derivados de fontes antrópicas. Os resultados obtidos também indicaram que no rio Mogi a fase orgânica encontra-se possivelmente saturada com relação à adsorção de U.

Os maiores valores de fator de enriquecimento foram registrados nos pontos RC3, RC4, RC5 e RM0, sendo, neste último foram encontrados os valores mais elevados de FE para todos os elementos. Os valores de FE são maiores para o rio Cubatão que no rio Mogi. No primeiro observou-se que ocorre um enriquecimento progressivo em todos os ETR na direção do fluxo, enquanto que no segundo ocorre um enriquecimento preferencial em ETR leves no ponto RM0 e a jusante do ponto RM5, indicando a existência de mais do que uma fonte contribuindo para concentração destes elementos para os sedimentos destes rios.

Os elementos Zn, Hf, Zr e As apresentam fatores de enriquecimento elevados nas amostras do rio Cubatão. O As apresenta enriquecimento variando de 18 a 25 nas amostras deste rio e igual a 59 na amostra RM0.

De acordo com as classes referentes ao índice de geoacumulação, os pontos analisados podem ser considerados pouco a moderadamente poluídos em relação aos elementos Th, U, Zn, Zr, Ce, La, Ne, Sm e Tb, excetuando-se os pontos RC4, RC1 e RM0, que são classificados como moderado a fortemente poluídos em função de suas concentrações de As e Hf (este último apenas para o ponto RM0).

- Com relação às concentrações de ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra na água observou-se que o córrego do Bugre apresentou as maiores concentrações de atividade para os três nuclídeos analisados em relação às amostras coletadas no rio Mogi e que estes valores são inferiores aos medidos para água subterrânea da região e maiores que os valores observados em outras regiões afetadas por fosfogesso.

- Foram determinadas as razões de atividade Th/U , $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ e $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$

A razão de atividade Th/U apresentou, nas amostras do rio Mogi, um enriquecimento do U em relação ao Th a jusante do ponto RM5, bem como um enriquecimento em Th nos pontos próximos às pilhas.

A razão isotópica $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ mostrou valores superiores à unidade em praticamente todos os pontos amostrados, sendo que os maiores valores são registrados nos pontos da região do rio Mogi. Considerando o valor de base como o valor natural para a região, os valores observados para as amostras mais próximas à pilha de fosfogesso devem refletir as maiores concentrações de Th (pai do ^{228}Ra) nestes pontos.

A razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ apresentou valores inferiores a unidade, refletindo a maior solubilidade do Ra e o aumento da concentração de U nos pontos (RM0, RM5 a RM9).

A razão $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ apresenta valores elevados nos pontos CS1, B8 e SV3. Os valores maiores que um, observados nas amostras, são devidos principalmente ao ^{210}Pb não suportado, resultante do decaimento do ^{222}Rn atmosférico.

A razão $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$, assim como a razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ apresentou valor menor que a unidade uma vez que o ^{210}Pb é rapidamente incorporado ao sedimento enquanto que o Ra é solubilizado para a água sobrejacente.

A razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ apresentou valores estatisticamente iguais a unidade nas amostras do rio Cubatão e, nas amostras do rio Mogi, valores próximos à unidade foram observados nos pontos RM0, RM6 e RM9. Estes valores, no entanto parecem devido a diferentes processos físico-químicos e influências antrópicas em ambos os rios.

A razão $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ mostrou uma distribuição regular nas amostras do rio Cubatão. No rio Mogi, observou-se um enriquecimento em ^{230}Th nos pontos RM0, RM3 e RM7. O excesso de ^{230}Th , contrário ao que se observa para a razão de atividade Th/U indicou que as fontes destes radionuclídeos para os rios Mogi e Cubatão possuem origens distintas. Neste caso, as pilhas de fosfogesso, enriquecidas em tório, presentes na região, são a principal fonte potencial para este elemento. A mesma conclusão pode ser aplicada às razões $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ e $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, nas quais se observa o enriquecimento de ^{232}Th em pontos próximos à pilha de fosfogesso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdul-Hadi, A.; Alhassanieh, O. & Ghafar, M. (2001) Disequilibrium of uranium isotopes in some Syrian groundwater. *Applied Radiation and Isotopes*, 55: 109 – 113.
- Ackerman, F. (1980) A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Letters*, 1: 518 – 257.
- Agemian, H. & Chau, A.S. Y. (1974) Evaluation of extraction techniques for the determination of trace metals in aquatic sediments. *The Analyst*, 101: 761 – 767.
- Aguado, J. L. (2003): "Aplicaciones de la espectrometría alfa en la caracterización de isótopos de Ra y U en residuos industriales y matrices ambientales", Tesis Doctoral, Departamento de Física Atómica, Nuclear y Molecular. Universidad de Sevilla. Sevilla.
- Alam, M.N.; Chowdhury, M.I.; Kamal, M.; Ghose, S.; Banu, H. & Chakraborty, D. (1997), Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Applied Radiation and Isotope*, 48 (8): 1165 – 1168.
- Al-Jundi, J. & Randle, K. (2001) Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(2): 361 – 367.
- Al-Masri, M.S.; Mamish, S. & Budeir, Y. (2002) The impact of phosphate loading on near marine environment: the Syrian coast. *J. Environ. Radioact.* 58: 35 – 44.
- Aloupi, M. & Angelidis, M.O.(2001) Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environ. Pollut.* 113: 211 – 219.
- American Public Health Association (1995) Part 3000, Metals. In: Standard Methods for the examination of water and wastewater, 19ed., 3.1 – 3.106.
- Angelidis, M.O. & Aloupi, M. (1997) Assessment of metal contamination in shallow coastal sediments around Mytilene, Greece. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 68: 281 – 293.
- Andeev, G. & Simeonov, V. (1986) Application of cluster analysis to the study of connection between sampling location and composition of seawater samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 325: 146 – 149.

- Araújo, M.F.; Jouanneau, J.-M.; Valério, P.; Barbosa, T.; Gouveia, A.; Weber, O.; Oliveira, A.; Rodrigues, A. & Dias, J.M.A. (2002) Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf, *Progress in Oceanography*, 52: 277 – 297.
- Arine, D.R. (2000) *Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica*. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP, p126.
- Asadov, A.; Krofcheck, D. & Gregory, M. (2001) Application of gamma-ray spectrometry to the of grain size distribution of beach and river sands, *Marine Geology*, 179: 203 – 211.
- Asaro, F. & Perlman, I. (1955) Decay properties of ^{232}U . *Physical Review*, 99 (1): 37 – 41.
- Atalla, L. T. (1978) *Interpretação Quantitativa de resultados experimentais*, Instituto de Energia Atômica, 209p.
- Azevedo, A.A. (1965) *Baixada Santista - Aspectos Geográficos. 1. As bases físicas*. São Paulo, EDUSP. 178 p.
- Azouazi, M.; Ouahidi, Y.; Fakhi, S.; Andres, Y.; Abbe, J. Ch. & Benmansour, M. (2001) Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54: 231 – 242.
- Balakrishna, K.; Shankar, R.; Sarin, M.M. & Manjunatha, B.R. (2001) Distribution of U-Th nuclides in the riverine and coastal environment of the tropical southwest coast of India. *J. Environ. Radioact.* 57: 21 – 33.
- Balkıs, N. & Çağatay, M.N. (2001) Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey, *Environment International*, 27(1): 1-13.
- Barkey, T.; Gillman, M. & Turner, R.R. (1997) Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Applied Environmental Microbiology*, 63(11): 4267 – 4271.
- Batista Neto, J. A.; Smith, B. J. & Mcallister, J.J. (2000) Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil, *Environment Pollution*, 109: 1 – 9.
- Barisic, D.; Lulic, S. & Milatic, P. (1992) Radium and uranium in phosphate fertilizer and their impact on the radioactivity of water. *Water Research*, 26: 670 – 611.
- Barroso, L.P. & Artes, R. (2003) *Análise Multivariada*. 48º Reunião da RBRAS e 10º SEAGRO, Lavras 7 a 11 de julho.

- Bauluz, B.; Mayayo, M.J.; Fernades-Nieto, C. & Lopes, J.M.G. (2000) Geochemical of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks From the Iberian Range (NE Spain): implications for source area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. *Geochem. Geol*, 168: 135 – 150.
- Baxter, M.S. (1996) Technologically enhanced radioactivity: an overview. *Journal of Environmental Radioactivity*. 32(1-2): 3 –17.
- Becker, P. (1989) Phosphate and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. *Fertilizer Science and Technology Series*, V 6, 2nd Edn., Marcel Dekker Inc. New York, p.740.
- Belousova, E.A.; Griffin, W.L.; O'Reilly, S.Y. & Fisher, N.I. (2002) Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element composition and their relationship to host rock type. *Journal of Geochemical Exploration*, 76: 5 – 69.
- Bertine, K.K. & Goldberg, E.D.(1977) History of heavy metal pollution in Southern Californian coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 11: 201 – 207.
- Biddau, R; Cidu, R & Frau, F. (2002) Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy. *Chemical Geology* 182:1–14.
- Bigu, J.; Hussein, M.I. & Hussein, A.Z. (2000) Radioactivity measurement in Egyptian phosphate mines and their significance in the occupational exposure of mine workers, *Journal of Environmental Radioactivity*, 47: 229 – 243.
- Blomqvist, S.; Larsson, U. & Borg, H. (1992) Heavy metal decrease in sediments of a Baltic Bay following tertiary sewage treatment. *Mar. Poll. Bull*, 24: 258 – 266.
- Bode, P. (1996) Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory, Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, p.147. In: Arine, D. R. (2000) *Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica*. Dissertação de mestrado, IPEN, SP.
- Bojanowski, R., Piekos, R. & Pastawska (1998) Leachability of radionuclides from ash and phosphogypsum, *Nukleonika*, 43: 505 – 520.
- Bolivar, J.P.; Garcia-Tenório, R. & Garcia-Leon, M. (1995) Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *The Science of Total Environment*, 173/174: 125 – 136.
- Bolivar, J.P.; Garcia-Tenório, R. & Garcia-Leon, M. (1995), Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers. *Applied Radiation and Isotope*, 46 (6/7): 717 – 718.

- Bolivar, J.P.; Garcia-Tenório, R. & Garcia-Leon, M. (1996) Radioactive impact of some phosphogypsum piles in soils and salt marshes evaluated by gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotope*, 47 (9/10): 1069 – 1075.
- Bolívar, J.P.; García-Tenorio; Mas, J.L. & Vaca, F. (2002) Radioactive impact in the sediments from na estuarine system affected by industrial waste releases. *Environ. Internat.* 27: 639 – 645.
- Borges, R. M. M. (2001) *Caracterização tecnológica do fosfogesso gerado no polo industrial de Cubatão*. Exame de Qualificação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Born, H.; Lenharo, L.R. & Kahn, H. (1996) Mineralogical characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits with reference to flotation behaviour. *Mineral Resources and the Environment*, v.15, B117 – 126.
- Braga, E. S.; Bonetti, C. V.D.; Burone, L. & Boneti Filho, J. (2000) Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 40 (2): 165 – 173.
- Bruland, K.W.; Bertine, K.; Koide, M. & Goldberg, E. (1974) History of metal pollution in the Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 8: 425 – 432.
- Bryan, G.W. & Langston, W.J. (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Poll.* 76: 89 – 131.
- Buckley, D.E., Smith, J.N. & Winters, G.V. (1995) Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environment factors and historical trends. *Appl. Geochem.* 10: 175 – 195.
- Bunney, L.R.; Ballou, N.E.; Pascual, J. & Foti, S. (1959) Quantitative radiochemical analysis by ion exchange: Anion exchange behavior of several metal ions in hydrochloric, nitric and sulfuric solutions. *Analytical Chemistry*, 324 – 326.
- Burnett, W. C. & Hull, C. D. (1996) Problems and possible remedies concerning NORM in by-product gypsum produced by the phosphate industry. *Health Physics Society Meeting*, Scottsdale, Arizona. 183 – 192.
- Burnett, W.C. & Veeh, H.H. (1992) Uranium-series studies of marine phosphates and carbonates. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. Snd edition, p 487 – 512.
- Burnett, W.C. & Elzerman, A.W. (2001) Nuclide migration in the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54: 27 – 51.

- Caliani, J.C.F.; Muñoz, F.R. & Galán, E. (1997) Clay mineral and heavy metal distribution in the lower estuary of Helva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment*, 198: 181 – 200.
- Camargo, I.M.C. (1994) *Determinação da concentração de isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água*. Dissertação de mestrado – IPEN, 80p.
- Cardoso, A.G.A.; Baoventura, G.R. Silva Filho, E.V. & Brod, J.A. (2001) Metal distribution in sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro – Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 6(12): 767 – 774.
- Carral, E.; Villares, R.; Puentes, X. & Carballeira, A. (1995) Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (North-West Spain). *Mar. Poll. Bull.* 30: 604 – 608.
- Carrasco, M.; López-Ramírez, J.A.; Benavente, J.; López-Aguayo, F. & Sales, D. (2003) Assessment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cadiz, SW Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 335 – 345.
- Carvalho, F.P. (1991) Radioactive waste from industrial phosphate ore processing in the Tagus Estuary. *Abstract from the 5th International Symposium on the Natural Radiation Environment*, Salzburg, Austria.
- Carvalho, F.P. (1997) Distribution, cycling and mean residence time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Tagus estuary. *Sci total Environ.* 196: 151 – 161.
- Cancino, L. & Neves, R. (1999a) Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems, Part I: Description of the numerical models, *Journal of Marine Systems*, 22: 105 – 116.
- Cauwet, G. (1987) Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in sediments. *Mar. chem.* 22: 221 – 234.
- CETESB (1978) - 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 V.* 1.
- CETESB (1981) – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Metais pesados na Baía de Santos e estuário de Santos e São Vicente*.
- CETESB (1993) – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*. p131 – 136.
- CETESB (1999) – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*. p120 – 132.
- CETESB (2001) *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*, Relatório Técnico. CD-ROM.

- Chao, T.T (1984) Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. of Geochem. Explor.* 20: 101 – 135.
- Chattopadhyay, A. & Katz, S. A. (1978) Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry Articles.* 46: 321 – 332.
- Chen, H.Y. & Huh, C.A (1999) ^{232}Th - ^{228}Ra - ^{228}Th disequilibrium in East China Sea sediments. *J. Environ. Radioact.* 42: 93 – 100.
- Cherdyntsev, V.V. (1969) *Uranium-234*. Jerusalem, Israel Progr. Sci. Transi. p144.
- Choukri, A.; Abrahimi, M.; Reyss, J.L.; Hakam, O.K.; Moutia, Z. Bounouira, H.; Douiha, S.; Lferde, M.; Cherkaoui, R.; Benmansour, M. & Aissaoui, A. (2002) Measurement of activities of some radionuclides in some water and sediment samples from region of the Moulouya river at the North-east of Morocco.
- Chowdhury, M. I.; Alam, M.N. & Hazari, S.K.S. (1999), Distribution of radionuclides in the river sediments and coastal soils of Chittagong, Bangladesh, and evaluation of the radiation hazard. *Applied Radiation and Isotope*, 51: 747 – 755.
- Chua, H. (1998) Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. *The Science of Total Environment*, 214: 79 – 85.
- Chung, Y. & Chang, W.C. (1996) Uranium and thorium isotopes in marine sediment northeastern Taiwan. *Marine Geology*, 133: 89 – 102.
- Ciffroy, P.; Garnier, J.M. & Benyahya, L. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 626 – 641.
- Cochran, J.K.; Hirschberg, D.J.; Wang, J. & Dere, C. (1998) Atmospheric deposition of metals to coastal water (Long Island Sound, New York, USA): evidence from saltmarsh deposits. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 46: 503 – 522.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. (1986) Resolução CONAMA, Nº 20, 18 de junho de 1986: publicada no D.O.U. de 30/07/86. In: *Resoluções CONAMA 1984-1986*. Brasília, SEMA, p. 72-89.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, Proposta de resolução - versão 5, que dispõe sobre licenciamento ambiental das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras e de gerenciamento do material dragado, [www.aeb.org.br/Vers%E3o%2005%20\(preliminar\).pdf](http://www.aeb.org.br/Vers%E3o%2005%20(preliminar).pdf).
- Crespi, V.C.; Genova, N.; Tositti, L.; Tubertini, O.; Oddone, M.; Meloni, S & Berzero, A. (1993) Trace element distribution in Antarctic sediments by neutron

- activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry Articles*, 168: 107 – 114.
- Cutshall, N.H.; Larser, I.L. & Olsen, C.R., (1983) Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and methods* 206: 309-312
- Danielsson, A.; Cato, I.; Carman, R. & Rahm, L. (1999) Spatial clustering of metals in the sediment of the Skagerrak/Kattegat. *Appl. Geochem.* 14: 689 – 706.
- Davis, J.C. (1986) *Statistics and Data Analysis in Geology*, 2nd Edition. John Wiley, New York.
- Delegard, H. (1996) Polonium-210 in mussels and fish from Baltic-North Sea estuary. *J. Environ. Radioact.* 32: 91 – 96.
- Dickin, A. (1995) *Radiogenic Isotope Geochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Din, Z. B. (1992) Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka, *Marine Pollution Bulletin*, 24(10): 484 – 491.
- D'itri, F.M. (1990) The biomethylation and cycling of selected metals and metalloids in aquatic sediments. In: Baduo, R.; Giesi, P. & Muntal, H. (eds), *Sediments: chemistry and toxicity of in place pollutants*, p163 – 214.
- DNPM (2001) Balanço Mineral Brasileiro, www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/bmb2001.html
- Dooley, J.R.; Granger, H.C. & Rosholt, J.N. (1966) Uranium-234 fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake district, New Mexico. *Econ. Geol.* 61:1362-1382.
- Duursma, E. K. (1995) *Are tropical estuaries environmental sinks or sources?* CETEM – Série Tecnologia Ambiental Nº 6, p36.
- Einax, J.W. & Soldt, U. (1999) Geoestatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils-merits and limitations. *Chemomet. Intell. Lab. Syst.* 46: 79 – 91.
- Elbaz-Poulichet, F.; Dupuy, C. (1999) Behavior of rare earth elements at the freshwater – seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14: 1063 – 1072.
- El-Gabar, A.; El-Arabi & M. Califa, I. H. (2002) Application of multivariate statistical analysis in the interpretation of geochemical behavior of uranium in phosphatic

- rocks in the Red Sea, Nile Valley and Western Desert, Egypt. *J. Environ. Radioact.* 61: 169 – 190.
- Elyahyaoui, A.; Zarki, R. & Chiadli, A. (2003) A method for the rapid radiochemical analysis of uranium and thorium isotopes in impure carbonates. *Applied Radiation and Isotopes*, 58: 119 – 124.
- Emerson, H.S. & Young, A.K. (1995) Method development for the extration of naturally occurring radionuclides in marine sediment. *The Science of the Total Environment*, 173/174: 313 – 322.
- Environmental Canada (1999a) Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Sumary Tables. <http://www.ec.gc.ca>
- Ewais, T.A.; Grant, A. & Adbel Fattah, A.T. (2000) The role of surface coating on sediments in sediment:water partitioning of trace elements and radionuclides. *J. Environ. Radioact.* 49: 55 – 64.
- FDPE (1994) *Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Development and evaluation of sediment quality guidelines*. Vol 1. Prepared for Florida Department of Environmental Protection, Office of Water Police, Tallahasee, FL, By MacDonal Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia.
- Fernandes, L.D.F. (2001) *Transporte de Poluentes em Estuários*. Nomografia, Universidade Técnica de Lisboa, 41p.
- Fleet, M.E.; Liu, X. & Pan, Y. (2000) Site preference of rare earth elements in hidroxyapatite $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. *Journal of Solid State Chemistry*, 149: 391 – 398.
- Flues, M; Moraes, V. & Mazzilli, B.P. (2002) The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 63: 285–294.
- Fonseca, A.C. (2003) Geoquímica dos elementos terras raras (ETR).www.geobrasil.net/geoinfo/didática.htm
- Forstner, U. & Solomon, W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Part I. Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, 1: 494 – 504.
- Forstner, U. & Wittmann, G.W.T. (1981) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer, New York.
- Förstner, U. (1983) In: *Applied Environmental Geochemistry*; Thornton, I., ed.; Academic Press: London, p. 395.

- Fukuma, H.T.; Fernnades, E.A.N. & Quinelato, A.L. (2000) Distribution of natural radionuclides during the processing of phosphate rock from Itataia-Brazil for production of phosphoric acid and uranium concentrate. *Radiochim. Acta*, 88: 809 – 812.
- Gagnon, C. & Saulnier, I. (2003) Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluents. *Environ. Poll.* 124: 47 – 55.
- García-Orellana, I. & Gracia-Léon, M. (2002) An easy method to determine ^{210}Po and ^{210}Pb by alpha spectrometry in marine environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 56: 633 – 636.
- Gascoyne, M. (1992) Geochemistry of actinides and their daughters. In: Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. Snd edition, 34 – 61.
- Gibbs, R.J. (1973) Mechanisms of trace metals transported in rivers. *Science*. 180: 71 – 73.
- Gilmore, G & Hemingway, J.D. (1995) *Practical Gamma Spectrometry*, John Wiley & Sons, NY.
- Godoi, A.F.L.; Montone R.C. & Santiago-Silva, M. (2003) Determination of butyltin compounds in surface sediments from the São Paulo State coast (Brazil) by gas chromatography–pulsed flame photometric detection, *Journal of Chromatography A*, 985(1-2) 205-210.
- Grande, J.A.; Borrego, J. Morales, J.A. & de la Torre, M.L. (2003) A description of how metal pollution occurs in the Tinto-Odiel rias (Huelva-Spain) Through the application of Cluster analysis. *Mar. Poll. Bull.* 46: 475 – 480.
- Graner, E. A., 1966, *Estatística – Base para o seu emprego na experimentação agrônômica e outros problemas biológicos*. 2ª ed. Melhoramentos, São Paulo.
- Granier, L. Chevreuil, M. Carru, A.M. & Lettole, R. (1990) Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc and chromium). *Chemosphere*, 21: 1101 – 1107.
- Gromet L.P.; Dymek R.F.; Haskin L.A. & Korotev R.I. (1984) The 'North American Shale composite': its compilation, major and trace element characteristics. *Geochem Cosmochim Acta*, 48:2469 – 2482.
- Grousset, F.E.; Quétel, C.R.; Thomas, B. Donard, O.F.X.; Lambert, C.E. Quillard, F. & Monaco, A.(1995) Anthropogenic vs lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sn, Zn) in water column particles: northwest Mediterranean sea. *Mar. Chem*, 48: 291 – 310.

- Guo, L.; Santschi, P.H.; Baskaran, M. & Zindler, A. (1995) Distribution of dissolved and particulate ^{230}Th and ^{232}Th in seawater from the Gulf of Mexico and off Cape Hatteras as measured by SIMS. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 133: 117 – 128.
- Hamilton, E.I. (2000) Environmental variables in a holistic evaluation of the land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health. *The Sci. of the Total Environ.* 249: 171 – 221.
- Hamam, H. & Landsberger, S. (1994) Studies of radioactivity and heavy metals in phosphate fertilizer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 194: 331 – 336.
- Hanson, P.J.; Evans, D.W. & Colby, D.R. (1993) Assesment of elemental contamination in estuarine and coastal environment based on geochemical and modelling of sediments. *Mar. Environ. Res.* 36: 237 – 266.
- Haridasan, P.P.; Paul, A.C. & Desai, M.V.M. (2001) Natural radionuclides in the aquatic environment of a phosphogypsum disposal area. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53: 155 – 165.
- Haridasan, P.P.; Maniyan, C.G.; Pilai, P.M.B. & Khan, A.H. (2002) Dissolution characteristics of ^{226}Ra from phosphogypsum. *Journal of environmental Radioactivity*, 62: 287 – 294.
- Herut, B.; Hornung, H. Krom, M.D.; Kress, N. & Cohen, Y. (1993) Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal zone of Israel. *Mar. Poll. Bull.*, 26: 676 – 682.
- Hem, J.D. (1963) Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. *US Geol. Surv. Water Supply Paper*, 1667A, A1 – A64.
- Hirst, D.M. (1962a) The geochemistry of modern sediments from the gulf of Paria – Part I. *Geochim. Cosmochim Acta*, 26: 309 – 334.
- Horowitz, A.J. (1991) A Primer on Sediments – Trace Elements Chemistry, 2nd Edition. Lewis Publishers, Michigan. In: Aloupi, M. & Angelidis, M.O.(2001) Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea. *Environ. Pollut.* 113: 211 – 219.
- Huh, C.A.; Zahnle, D.L.; Small, L.F. & Noshkin, V.E. (1987) Budgets and behaviors of uranium and thorium series isotopes in Santa Monica Basin sediments. *Geochi. Cosmochim. Acta* 51: 1743 – 1754.
- Hussein, E.M. (1994) Radioactivity of phosphate ore, superphosphate, and phosphogypsum in Abu-Zaabal phosphate plant, *Egyptian Health Physics*, 67: 280 – 282.

- IAEA – TECDOC – 564 (1990) Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory, *International Atomic Energy Agency*, Vienna.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2000. <http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/população/censo2000/default.shtm> . Acessado em 02/05/2003.
- ICRP (1991). International commission on radiological protection publication no. 60. Oxford: Pergamon Press. In: Bigu, J.; Hussein, M.I. & Hussein, A.Z. (2000) Radioactivity measurement in Egyptian phosphate mines and their significance in the occupational exposure of mine workers, *Journal of Environmental Radioactivity*, 47: 229 – 243.
- Ingersoll, C.G.; Dillon, T. & Biddinger, R.G. (1997) Methodological uncertainty in sediment ecological risk assessment. In: *Ecological risk assessment of contaminated sediment*. SETAC Press, Pensacola, FL p386.
- Ingersoll, C.G. & Macdonald (1999) An assessment of sediment injury in the west branch of the Grand Calumet River, Vol. 1 US Geological Survey, Columbia. MO, MacDonald Environmental Science Ltd., Ladysmith, British Columbia, p161, In: MacDonald, D.D.; Ingersoll, C.G. & Berger, T.A. (2000) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Environ. Contamin. and Toxicol.* 39: 20 – 31.
- INTERWINNER (release 1st of June 1998) *Spectroscopy Program Family Version 4.1*.
- Iqdari, A.; Velde, B.; Benalioulhaj, N.; Dujon, S. & Yamine, N.Y. (2003) Exchange of light rare earth for Ca in apatite. *C.R. Geoscience*, 335: 381 – 390.
- Isaac, R.A.; Gil, L.; Cooperman, A.N.; Hulme, K.; Eddy, B.; Ruiz, M.; Jacobson, K.; Larson, C. & Pancorbo, O.C. (1997) Corrosion of drinking water distribution systems: a major contribution of copper and lead to wastewater effluents. *Environ. Sci. technol.* 31: 3198 – 3203.
- Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. Snd edition, p910.
- Ivanovich, M & Muray, A. (1992) Spectroscopic methods. In Ivanovich, M & Harmon, R.S. *Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems*, Oxford: Clarendon Press. Snd edition, 127 – 173p.
- Keating, G. E.; McCartney, M. & Davidson, C.M. (1996) Investigation of the technological enhancement of natural decay series radionuclides by the manufacture of phosphate on the Cumbrian Coast. *Journal of Environmental Radioactivity*, 32: 53 – 66.
- Khater, A.E. M.; Higgy, R.H. & Pimpl, M. (2001) Radiological impacts of natural radioactivity in Abu-Tabor phosphate deposits, Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, 55: 255 – 267.

- Kim, G.; Yang, H. & Kodama, Y. (1998) Distributions of transition elements in the surface sediments of the Yellow Sea, *Continental Shelf Research*, 18: 1531 – 1542.
- Knoll, G.F. (1989) *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, New York.
- Kobal, I.; Brajnik, D.; Kaluza, F. & Vengust, M. (1990) Radionuclides in effluents from coal mines, a coal-fired power plant, and a phosphate processing plant in Zasavje, Slovenia (Yugoslavia). *Health Physics*, 58 (1): 81 – 85.
- Koeberl, C. & Bayer, P.M. (1992) Concentrations of rare earth elements in human brain tissue and kidney stones determined by neutron activation analysis. *Journal of Alloys Compounds*, 180: 63 – 70. In: Chua, H. (1998) Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. *The Science of Total Environment*, 214: 79 – 85.
- Koeppenkastrop, D.; de Carlo, E.H. & Roth, M. (1991) A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 152: 337 – 346.
- Koide, M.; Bruland, W. & Goldberg, E.D. (1973) Th-228/Th-232 and Pb-210 geochemistry in marine and lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1171 – 1187.
- Kohler, M.; Gleisberg, B. & Niese, S. (2000) Investigation of the soil-plant transfer of primordial radionuclides in tomatoes by low-level gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation Isotopes*, 53: 203 – 208.
- Kralik, M. (1999) A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Appl. Geochem.* 14: 807 – 816.
- Kremiling, K. (1988) Metal cycles in coastal environment. In: *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Seeliger, U. Lacerda, L.D. Patchineelam, S.R., Springer-Verlag, New York, 198 – 214.
- Kryc, K.A.; Murray, R. W. & Murray, D.W. (2003) Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P and Ba in five marine sedimentary references materials: results from sequential extractions. *Anal. Chim. Acta*, 487: 117 – 128.
- Lazzaratti, F.E.; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P. & 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*, 249 (1): 263 – 268.

- Lacerda, L.D. (2000) Uso potencial de manguezais como mitigadores da contaminação por metais pesados em ambientes costeiros tropicais. <http://www.sbpcnet.org.br/s3RA/textos53a/SBPC-Ldrudelacerda.doc>.
- Lacerda, L.D.; Mounier, S.; Marins, R.V. & Paraquetti, H.H.M. (2003) Distribuição de mercúrio em águas superficiais e intersticiais do manguezal do estuário do rio Pacotí, Ceará, Brasil. *Livro de Resumos Expandidos, IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Pará, 487 – 489.
- Larini, L. *Toxicologia*. São Paulo: Manole, 1987. 315p.
- Leite, M.A. (2002) Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana - São Paulo. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, p199.
- Lerche, D. & Nozaki, Y. (1998) Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan trench. *Earth and Sci. Planet. Lett.* 159: 71 – 86.
- Li, X.; Wai, O.W.H.; Coles, B.J.; Ramsey, M.H & Thornton, I. (2000) Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, *South China. Appl. Geochem.* 15: 567 – 581.
- Ligero, R.A.; Ramos-Larate, I.; Barrera, M. & Casas-Ruiz, M. (2001) Relationships between sea-bed radionuclide activities and some sedimentological variables. *J. Environ. Radioactiv.*, 57: 7 – 19.
- Liu, Y.P.; Millward, G.E. & Harris, J.R.W., (1998) Modelling of the distributions of dissolved Zn and Ni in the Tamar Estuary using hydrodynamics coupled with chemical kinetics. *Estuar. Cost. Shelf Sci.* 47: 535 – 546.
- Liu, W.X.; Li, X.D.; Shen, Z.G.; Wang, D.C.; Wai, O.W.H & Li, Y.J. (2003) Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of Pearl River Estuary. *Environ. Poll.* 121: 377 – 388.
- Loring, D.H. (1990) Lithium – a new approach for granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.* 29: 155 – 168.
- Loring, D. H. & Rantala, R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* 32: 235 – 283.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R. & Kristosch, G.C. (2002) Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos - Cubatão (SP) *Quím. Nova* v.25(5): 753 – 756.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R. & Kristosch, G.C. (2003) Concentração de metais traço em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP) e seu

comportamento sazonal. *Livro de Resumos Expandidos, IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Pará, 499 – 501.

MacDonald, D.D.; Ingersoll, C.G. & Berger, T.A. (2000) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Environ. Contamin. and Toxicol.* 39: 20 – 31.

McCartney, M., Kershaw, P.J.; Allington, D. J., Young, A. K. & Turner, D. (1992) Industrial sources of naturally occurring radionuclides in the eastern Irish Sea. *J. Rad. Protec. Dos.*, 45: 711 – 714.

Manahan, S.E. (1994) *Environmental Chemistry*, Lewis Publisher, Boca Raton, USA.

Malinowski, E.R. (1991) *Factor analysis in Chemistry*. Wiley, New York.

Marovic, G. & Sencar, J. (1995) ^{226}Ra and possible water contaminant due to phosphate fertilizer production. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 200: 9 – 18.

Marques, A.N.; Al-Ghrarib, I., Bernat, M. & Fernex, f. (2003) Uranium and thorium isotopes in the rivers of the Amazonian basin: hydrology and weathering processes. *Hidrol. Process.* 17: 17 – 31.

Marqués, M.J.; Slavador, A.; Morales-Rubio, A.E. & de la Gardia, M. (2000) Trace element determination in the sediments: a comparative study between neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Microchemical Journal*, 65: 177 – 187.

Martin, J.M.; Nijampurkar, V.N. & Salvadori, F. (1978) Uranium and thorium isotopes behaviour in estuarine systems. In: Goldeberg, E.D., editor. *Proc. Biogeochemistry of estuarine sediments*. Paris: Unesco, pp. 111 – 127.

Martin, R.; Sanches, D.M. & Gutierrez, A.M. (1998) Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy minerals in sediments from Ortigas River, Spain. *Talanta*, 46: 1115 – 1121.

Martínez-Aguirre, A., Garcia-Leon, M. & Ivanovich, M. (1995) U and Th in river sediments. *The Science of Total Environment*, 173/174: 203 – 209.

Martínez-Aguirre, A. & Garcia-Leon, M. (1996) ^{210}Pb distribution in riverwater and sediments near phosphate fertilizer factories. *Applied Radiation and Isotope*, 47 (5/6): 599 – 602.

Martinez, A. & Garcia, L.M. (1996) Anthropogenic emissions of ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra in an estuarine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 201: 357 – 367.

Massart, D.L. & Kaufman, L. (1983) *The Interpretation of analytical chemical data by use of cluster analysis*. Wiley, New York.

- Matthai, C & Birch, G. (2003) Detection of Anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sydney, Australia – a new approach using normalization with cobalt, *Marine Pollution Bulletin*, 42 (11): 1055-1063.
- May, A. & Sweeney, J. W. (1984) Assessment of toxicity impact associated with phosphogypsum in Florida. In: *Environmental Symposium '82 Washington*, 97 – 121.
- Mazzilli, B.P.; Palmiro, V; Saueia, C. & Nisti, M.B. (2000) Radiochemical characterisation of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49: 113 – 122.
- McNabb, G.J.; Kirk, J. & Thompson, J.L. (1979) Radionuclides from phosphate-ore-processing plants: the environment impact after 30 years of operation. *Health Physics*, 37: 585 – 587.
- McLennan, S. M.; Nancy, W. B. & Taylor, R. (1980) Rare earth element – thorium correlation in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1833 – 1839.
- McLennan S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: *Reviews in Mineralogy, Vol. 21, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (eds. B. R. Lipin and G. A. McKay), pp. 169–200. The Mineralogical Society of America.
- McKey, W. A. & Baxter, M. S. (1985) The partitioning of Sellafield-derived radiocaesium in Scottish coastal sediments. *J. Environ. Radioactiv.* 2: 93 – 114.
- Meijer, R.J.; James, I.R.; Jennings, P.J. & Koeyers, J.E. (2001) Cluster analysis of radionuclide concentration in beach sand. *Appl. Rad. Isot.* 54: 535 – 542.
- Millward, G.E. & Greee, G.A. (1997) fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary. *Estuar. Cost. Shelf Sci.* 44: 97 – 105.
- Mishra, U.C. (2001) Environmental radioactivity research - expectations in the new millennium. *Journal of Environmental Radioactivity*. 57:1-5.
- MMA – Ministério do Meio Ambiente (2002) *Avaliação e Ações Prioritárias Para a Conservação da Biodiversidade das Zonas Costeiras e Marinhas*. CD-RON.
- Modak, D.P.; Singh, K.P. Chandra H. & Ray, P.K. (1992) Mobile and bound forms of trace metals in sediments of the lower Ganges. *Water Research*, 26(11) 1541-1548.
- Molinara, J. & Snodgrass (1990) The chemistry and radiochemistry of radium and other elements of uranium and thorium natural decay series, 11 – 56. In: IAEA, *The Environmental behavior of radium*, vol. 1, Vienna.

- Molisani, M.M.; Salomão, M.S.M.B.; Ovalle, A.R., Rezende, C.E.; Lacerda, L.D. & Carvalho, C.E.V. (1999) Heavy metals in sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63: 682 – 690.
- Moore, M. S. (1981) Radium isotopes in the Chesapeake Bay. *Estuar. Coast Shelf. Sci.* 12: 713-723.
- Mortmer, R.J.G. & Rae, J.E. (2000) Metal speciation (Cu, Zr, Pb, Cd) and organic matter in oxic and suboxic salt marshes sediments, Severn Estuary, Southwest Britain. *Mar. Poll. Bull.* 40: 377 – 386.
- Mozeto, A. (2001) *Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação*. Anexo do relatório de bolsa de pós-doutorado outorgada pela FAPESP, proc. Nº 00/05296-5, de visita técnico-científica realizada à U.S.EPA – MÉD, Duluth, MN, EUA. Ingersoll, C.G.
- Mudroch, A. & Duncan, G.A. (1986) Distribution of metals in different size fractions of sediments from the Niagara River. *J. Great lakes Res.* 12: 117 – 126.
- Myrick, T.E.; Berven, B.A. & Haywood, F.F. (1983) Determination of concentration of selected radionuclides in surface soil in U.S. *Health Physics*, 45: 631 – 642.
- Nalimov, V. V. (1963) *The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis*, Pergamon Press, London, 294p.
- Nascimento, M. L. & Mozeto, A. (2001) Valores de referência para metais pesados e contaminação em sedimentos fluviais e lacustres na bacia do rio Tiete. I Workshop de Avaliação – Projeto Qualised. 29 – 33.
- NCRP – National Council on Radiation Protection (1976), Report 50: *Environmental Radiation Measurements*.
- NCRP - National Conference on Radiation Protection. (1997) NCRP Report 94: *Exposure of the Population in the United States and Canada From Natural Background Radiation*.
- NCRP – National Council on Radiation Protection (1994), Report 120: *Dose Control at Nuclear Power Plants*.
- Nishigima, F.N.; Weber R.R. & Bicego, M.C. (2001) Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, 42(11):1064-1072.
- Oliveira, S.M.B. & Imbernon, R.A.L. (1998) Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Science*, 11(4): 379 – 388.

- Osmond, J.K. & Cowart, J.B. (1976) The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. *At. Energy Rev.*, 14:621-679.
- Osmond, J.K.; Cowart, J.B.; Humpheys, C.L. & Wagner, B.E. (1985) *Radioelement Migration in Natural and Mined Terrains*. USGS, Publication N° 05-002-027, p142.
- Osmond, J.K. & Cowart, J.B. (1992) Ground water. In Ivanovoch, M. & Harmon, R.S. (eds) *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems in Earth Science*. Oxford University Press: Oxford; 202 – 245.
- Paolielli, M.M.B. & Chasin, A.A.M (2001) *Ecotoxicologia do Chumbo e Seus Compostos*, Série Cadernos de Referência Ambiental v3, p144.
- Papachristodoulou, C.A.; Assimakopoulos, P.A.; Patronis, N.E. & Ioannides, K.G. (2003) Use of HPGE gamma-ray spectrometry to assess the isotopica composition of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 64: 195 – 203.
- Papastefanou, C. (2001) Radiological impact form atmospheric releases of ^{238}U and ^{226}Ra from phosphate rock processing plants, *Journal of Environmental Radioactivity*, 54: 75 – 83.
- Paul, S.K. (2001) Geochemistry of botton sediments from a river-estuary-shelf mixing zone on the tropical southwest coast of India. *Bulletin of the Geological Survey of Janpan*, 52: 371 – 382.
- Pelegrina, J.M.A. & Martinez-Aguirre, A. (2001) Natural radioactivity in groundwaters around a fertilizer fatory complex in South of Spain. *Applied Radiation and Isotopes*, 55: 419 – 423.
- Pennders, R.M.J.; Köster, H.W. & Lembrechts, J.F. (1992) Characteristics of ^{210}Po in effluents from phosphate-processing industries: a first orientation, *Radiation Protection Dosimetry*, 45: 737 – 740.
- Periáñez, R. & Garcia-Leon, M. (1993) Ra-isotopes around fertilizer complex in an estuary system at the Southwest of Spain, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 172 (1): 71 – 79.
- Periáñez, R. (2002) The enhancement of ^{226}Ra in a tidal estuary due to the operation of phertilizer factories and redissolution from sediments: experimental results and a modelling study. *Estua. Coastal Shelf Sci.* 54: 808 – 819.
- Perkins, E.J.; Gilchrist, R.S.; Abbot, O.J. & Halcrow, W. (1973) *Mar. Pollut. Bull.* 4: 59.
- Pethick, J.S. (1984) *An Introduction to Caostal Geomorphology*. Arnold, London.

- Piper, D.Z. (1971) the distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Ni, and Zn in framvaren, a Norwegian anoxic Fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35: 531 – 559.
- Pires do Rio, M.A.; Amaral, E.C.S.; Fernandes, H.M. & Rochedo, E.R.R. (2002) Environmental impact associated with non-uranium mining industries: a proposal for scriming criteria. *J. Environ. Radioactiv.* 59: 1 – 17.
- Ponçano, W.J. & Fúlfaro, V.J. (1976) Sedimentação alta nas adjacências da Ponta de Itaipu, Baía de Santos: Implicações na escolha de locais de lançamento de material dragado. Anais do Congresso da Assoc. Bras. Geol. de Engenharia, RJ, 91 – 110.
- Pope, W.; Graham, N.J.D.; Young, R.J. & Perry, R.(1978) Urban runoff from a road surface – a water quality study. *Prog. Water Technol.* 10: 533 – 539.
- Porcelli, D.; Anderson, P.S.; Baskaran, M. & Wasserburg, G.J. (2001) Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed ans the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(15) 2439 – 2459.
- Potafos (2004) Estatísticas gerais da agricultura brasileira e do setor de fertilizantes, www.potafos.org.
- Prefeitura Municipal de Cubatão (1974) *Poluição ambiental na Baixada Santista*.
- Qu, W. & Kelderman, P. Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing. *Chemospher*, 45: 919 – 925.
- Quevauviller, P.; Rauret, G.; Ure, A.; Rubio, R.; Lòpes-Sanchez, J.F.; Fiedler, H. & Muntal, H. (1995). Preparation of candidate certified reference materials for the control of SDTA and acetic acid-extractable trace metal determination in sewage sludge-amended soil and Terra Rosa soil, *Mikrochimica acta*, 120: 289 – 300.
- Quevauviller, P.; Rauret, G.; Lòpes-Sanchez, J.F.; Rubio, R.; Ure, A. & Muntal, H. (1997) certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure, *The Science of Total Environment*, 205: 223 – 234.
- Quevauviller, Ph. (2002) Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace- element extration cantents. *Trends in Analytical Chemistry* 21(11): 774 – 785.
- Randle, K. & Al-Jundi, J. (2001) Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249 (2): 361 – 367.

- Rauret, G (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated continental soil and sediment. *Talanta*, 46: 449 – 455.
- ✓ Ribeiro, F. B.; Roque, A.; Boggiani, P.C. & Flexor, J. Uranium and thorium series disequilibrium in quaternary carbonate deposits from the Serra da Bodoquena and Pantanal do Miranda, Matogrosso do Sul State, central Brazil, *Applied Radiation Isotopes*, 54: 153 – 173.
- Rodrigues Filho, S. & Maddock, J.E.L. (1997) Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon, *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3): 231-240.
- Roessler, C.E. (1990) Control of radium in phosphate mining, beneficiation and chemical processing. *The Environmental behaviour of Radium*. V 2, Technical Report Series No 310, IAEA, Vienna, pp 269 – 279.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courseles, M.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D. & Amorim, M. (2000) Increase in mercury contamination in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geol.*, 165: 243 – 266.
- Ruiz-Fernades, A.C.; Hillaire-Marcel, C.; Paez-Osuna, F.; Ghaleb, B & Soto-Jimenes, M. (2003) Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northernwestern Mexico. *Appl. Geochem.* 18: 577 – 588.
- Rutherford, P.M.; Dudas, M.J. & Samek, R. A. (1994) Environmental impact of phosphogypsum. *Sci. Tot. Environ.* 149: 1 – 38.
- Rutherford, P.M.; Dudas, M.J. & Arocena, J.M. (1996) Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *The Science of the Total Environment*, 180: 201 – 209.
- Sabbioni, E.; Pietra, R.; Gaglione, P. ; Vocaturo, G.; Colombo, F.; Zanoni, M. & Rodi, F. (1982) Long-term occupational risk of rare earth pneumoconiosis. *Science of total Environment*, 25: 310 – 316.
- Sabir, A.; Labraimi, M.; El Maghraoui, M. & Abbe, J.C. (1995) Neutron activation analysis of Atlantic Moroccan marine sediments, *Applied Radiation and Isotope* 46 (6/7) 623 – 624.
- Sahuquilo, A. Rigol, A. & Rauret, G. (2003) Overview of the use of leaching/ extration tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in analytical Chemistry*, 22(3): 152 – 159.
- Saiki, M. (1988) Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios by alpha spectrometry, Publicação IPEN 204.

- Sam, A.K.; Ahamed, M.M.O.; El Khangi, F.A., El Nigumi, Y.O. & Holm, E. (1999), Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphate. *Journal of Environmental Radioactivity*, 42: 65 – 75.
- San Miel, E.; Bolívar, J.P.; García-Tenorio & Martín, J.E. (2003) $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios as a chronological marker complementing ^{210}Pb dating in an system affected by industrial releases. *Environ. Pollut.* 112: 361 – 368.
- Santos, A.J.G. (2002) *Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ^{226}Ra e ^{210}Pb* . Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 165p.
- Santos, R.N. & Marques, L.S. (1997) Aplicação da técnica de espectrometria alfa na determinação das concentrações e razões isotópicas de urânio e tório em silicatos. *4th Meeting on Nuclear Applications*, 206 – 211.
- Santschi, P.H.; Nixon, S.; Pilson, M. & Hunt, C. (1984) Accumulations of sediments, trace metals (Pb, Cu) and total hydrocarbon in Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuar. Cost. Shelf Sci.* 19: 427 – 449.
- Sarin, M.M.; Krishnaswami, S.; Somayajulu, B.L.K. & Moore, W.S. (1990) Chemistry of uranium, thorium and radium isotopes in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering process and fluxes to Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1387 – 1396.
- Saueia, C.H.R.; Mazzilli, B.P. & Favaro, D.I.T. (2003) Caracterização química e radiológica dos fertilizantes fosfatados de origem nacional. *Livro de Resumos Expandidos, IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Pará, 683 – 684.
- Schramel, O. Michalke, B. & Kettrup, A. (2000) Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Sci. Total Environ.* 263; 11 – 22.
- Schuling, R.D.; Meijer, R.J.; Riezebos, H.J. & Scholten, M.J. (1985) Grain size distribution of different minerals in a sediment as a function of their specific activity. *Geologie en Mijnbouw*, 64: 199 – 203.
- Scott, M. (1968) Thorium and uranium concentrations and isotopes ratios in river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 4: 245 – 252.
- Silva, P.S.C (1998) *Determinação de radionuclídeos pertencentes às séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th nos fosfatos do Arquipélago de Abrolhos (BA)*. Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, p83.
- Silva, P.S.C.; Mazzilli, B.P. e Favaro, D.I.T. (2002) 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.
International Nuclear Atlantic Conference – INAC-2002, Rio de Janeiro, RJ.

- Silva, N.C.; Cipriani, M. & Taddei, M.H.T. (2002) *Estudos da taxa de exalação de radônio, dos processos de lixiviação de metais e radionuclídeos e das características físicas, químicas e radiométricas do fosfogesso da Ultrafertil e da Copebras, visando a sua utilização na construção de aterros*. Relatório Técnico.
- Siqueira, G.W. & Braga, E.S. (2001) Estudo dos teores de Hg na fração fina de sedimentos, uma visão ambiental e normalizantes geoquímicos para a região estuarina de Santos/São Vicente e Baía de Santos. *VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Congresso de Geoquímica dos Países do Mercossul*, Curitiba – PR.
- Siqueira, G.W.; Mendes, A.S.; Lima, W.N.; Aprile, F.M.; Mahiques, M.M. & Braga, E.S. (2003) Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos (São Paulo). *Livro de Resumos Expandidos, IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Pará, p 482 – 484.
- Siqueira, G.W. (2003) *Estudo dos Teores de Metais Pesados e Outros Elementos em Sedimentos Superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista – São Paulo) e da Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte)*. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico da USP, São Paulo.
- Simeonov, V.; Massart, D. L.; Andreev, G & Tsakovski, S. (2000) Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of 'hot spot' sediments from the Black Sea. *Chemosphere*, 41: 1411 – 1417.
- Simon, N.S.; Hatcher, S.A. & Demas, C. (1992) Comparison of methods for the removal of organic carbon and extraction of chromium, iron and manganese from an estuarine sediment standard and sediment from the Calcasieu River Estuary, Louisiana, USA. *Chem. Geol.* 100: 175 – 189.
- Singh, P. & Rajanani, V. (2001) REE geochemistry of recent clastic sediments from Kaveri floodplains, southern India: Implications to source area weathering and sedimentary processes. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 65(18) 3093 – 3108.
- Sharma, P. Borole, D.V. & Zingde, M.D. (1994) ^{210}Pb based trace elements fluxes in the nearshore and estuarine sediments of Bombay, India. *Mar. Chem.* 47: 227 – 241.
- Shear, N.M.; Schmidt, C.W.; Huntley, S.L.; Crawford, D.W. & Finley, B.L. (1996) Evaluation of the factors relating combined sewer overflow with sediment contaminant of the Lower Passaic River. *Mar. Poll. Bull.*, 32: 288 – 304.

- Shin, P.K. & Fong, K.Y. (1999) Multiple discriminant analysis of marine sediment data. *Mar. Poll. Bull.* 39(1): 285 – 294.
- Sholkovitz, E.R. (1976) Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 831 – 845.
- Sholkovitz E. R. (1978) The flocculation of the dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during the estuarine mixing. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 41: 77 – 86.
- Sholkovitz E. R. (1988) Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon delta, and East China sea: Reinterpretation of terrigenous input patterns to the ocean. *Am. J. Sci.* 288, 236–281.
- Sholkovitz, E.R.; Landing, W.M. & Lewis, B.L. (1994) Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58(6): 1567 – 1579.
- Sholkovitz, E.R. & Szymczak, R. (2000) The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gila of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 179: 299 – 309.
- SMA, São Paulo(1989). *Ilhas do Litoral Paulista*. São Paulo, SMA. 49 p.
- Solomons, W. & Förstner, U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, p349.
- Solomons, W.; Kerdlik, H.; van Pagee, H.; Klomp, R. & Schreur, A. (1988) Behavior and impact assessment of heavy metals in estuary and coastal zone. In: Seeliger, U.; Lacerda, L.D. & Patchineelam, S.R., *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag, New York, pp159 – 198.
- Somayalulu, B.L. & Goldeberg, E.D. (1966) Thorium and uranium isotopes in sea water and sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1: 102 – 106.
- Soto-Jiménez, M.; Páez Osuna, F. & Ruiz-Fernandez, A.C. (2003) Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environ. Poll.* 125: 423 – 432.
- Soudry, D.; Ehrlich, S.; Yoffe, O. & Nathan, Y. (2002) Uranium oxidation state and related variations in geochemistry of phosphorites from the Negev (southern Israel), *Chemical Geology*, 189: 213 – 230.
- Spencer, K.L. (2002) Spatial variability of metals in the inter-tidal sediments of the Medway Estuary, Kent, UK. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 933 – 944.

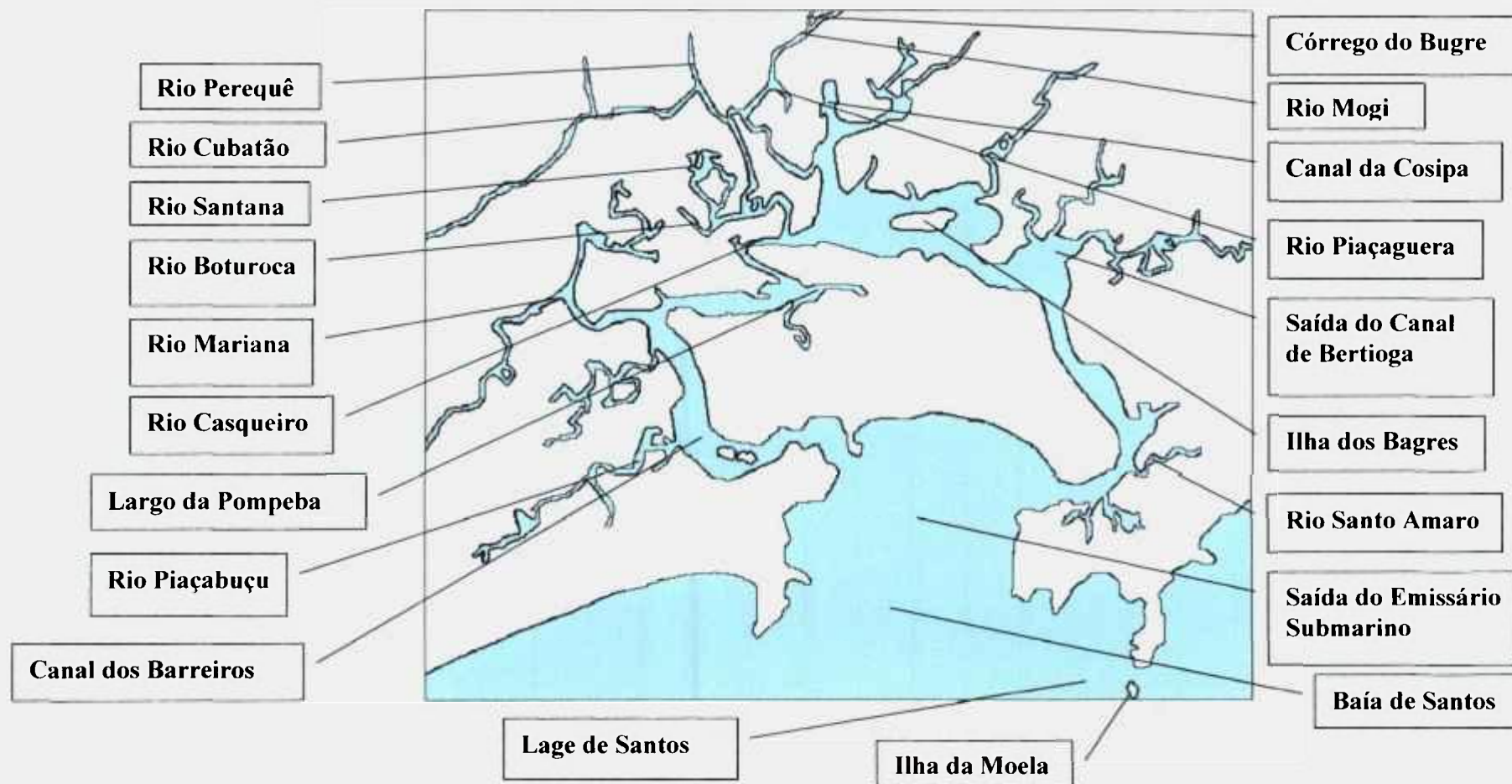
- Stevens, J. (1986). Applied multivariate statistics for the social sciences. Hillsdale, NJ: Erlbaum. In: *Manual eletrônico do programa Statistica*. 1998.
- Szefer, P.; Glasby, G.P.; Stuben, D.; Kusak, A.; Geldon, J.; Berner, Z.; Neumann, T. & Warzocha, J. (1999) Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, 39(15): 2785 – 2798.
- Tack, F.M. & Verloo, M.G. (1996) Impact of single reagent extraction using NH_4OAc -EDTA on the solid fase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. *Sci. Total Envirom.* 178: 29 – 36.
- Talor, D. (1976) Distribution of heavy metals in the sediment of an unpolluted estuarine environment. *The Scienc of Total Enviornment*, 6: 259-264.
- Taylor S.R. & McLennan S. M. (1981) The compositon and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Philos. Trans. R. Soc.* A301: 381 – 399.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. (1985) *The continental crust: Its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell.
- Tessier, A. & Campbell, P.G.C. (1987) Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hidrobiology*, 149: 43 – 52.
- Tiller, K.G.; Merry, R.H.; Zarcinas, B.A. & Ward, T.J. (1989) Regional geochemistry of metal-contaminated surficial sediments and seagrasses in Upper Spencer Gulf, South Australia. *Estuar. Cost. Shelf Sci.* 28: 473 – 493.
- Timrmanas, C.W. & Van der Stenn, J. (1996) Environmental and occupational impact of natural radioactivity from some non-nuclear industries in the Netherlands. *J. Environ. Radioact.* 32: 97 – 104.
- Tomé, F.V.; Blanco Rodrigues, M.P. & Lozano, J.C. (2002) Study of the representativity of uranium and thorium assays in soil and sediment samples by alpha spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 56: 393 – 398.
- Toplis, M.J. & Dingwell, D.B. (1996) the variable influence of P_2O_5 on the viscosity of melts of differing alkali/aluminium ratio: Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (21): 4107 – 4121.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of elements in some major of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72 (175 – 192).
- Turner, A.; Millward, G.E. & Morris, A.W. (1991) Particulate metals from five major North Sea estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 32: 325 – 346.

- Turner, A. (1999) Diagnosis of chemical reactivity and pollution sources from particulate trace metal distribution in estuaries. *Estuary. Coast. And Shelf Sci.*, 48: 177 – 191.
- Turner, A. (2000) Trace metal contamination in sediments from U.K. estuaries: An empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides. *Estuary. Coast. And Shelf Sci.* 50: 355 – 371.
- Ujevic, I. Odzak, N. & Baric, A. (1999) Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Wat. Res.* 34(11): 3055 – 3061.
- USNRC: United States Nuclear Regulatory Commission (1908) *Radiological effluente and Environmental Monitoring at Uranium Mills*. April, (Regulatory Guide 4.14).
- UNSCEAR: United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (1982) *Ionizing Radiation: Sources and biological effects*. United Nations Sales Publications, New York.
- UNSCEAR: United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (1988) *Sources, Effects and Risks of Ionising Radiation*. United Nations Sales Publications, New York.
- UNSCEAR: United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2000) *Sources and Effects Of Ionizing Radiation*. V 1, annex B, United Nations Sales Publications, New York.
- UNEP/IOC/IAEA (1995) Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, UNEP, 63: 36 – 39.
- Van der Loeffa, M.R.; Kuhnea, S.; Wahsnera, M.; Holtzena, H.; Frankb, M.; Ekwurzelc, B.; Menschb, M. & Racholdd, V. (2003) ^{228}Ra and ^{226}Ra in the Kara and Laptev seas. *Continental Shelf Research* 23: 113–124
- Vandenhove, H. (2002) European sites contaminated by residues from the ore-extracting and –processing industries. *International Congress Series* 1225: 307 – 315.
- Vasconcellos, M.B.A.; Armelin, M.J.A.; Figueiredo, A.M.G. Mazzilli, B.P. & Saiki, M. (1987) A comparative study of some nuclear methods for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic determination, *Journal of Radioanalytical Nuclear chemistry*, 113 (2): 357 – 370.
- Vital, H. & Stattegger, K. (2000) Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. *Chem. Geol.* 168: 151 – 168.

- Wasserman, J.C.; Figueiredo, A.M.G.; Pellegatti, F. & Silva-Filho, E.V. (2001) Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 72: 129 – 146.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59: 1217-1232.
- Whiteley, J.D. & Pearce, N.J.G. (2003) Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Appl. Geochem.* 18: 901 – 913.
- Wilkinson, W.B.; Leeks, G.J.L; Morris, A. & Walling, D.E. (1997) Rivers and Coastal research in the land ocean interaction study. *Sci. Tot. Environ.* 194/195: 5 – 14.
- Windom, H.L. Schopp, S.J.; Calder, F.D.; Rayan, J.D.; Smith Jr., Burney, R.G. Lewis, L.C.; & Rawlinson, F.G. (1989) Natural trace element concentration in estuarine and coastal marine sediment of the Southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 23: 314 – 320.
- Zhongliang, W. & congqiang, L. (2000) Distribution of dissolved rare earth elements during estuarine mixing at the Changjiang River mouth. *Chinese Sci. Bull.* 45(19) 1795 – 1799.

Anexo 1: Localização geográfica dos pontos de amostragem determinadas por GPS.

	Latitude	Longitude
RM0	23° 48' 15"	46° 21' 44"
RM1	23° 49' 85"	46° 22' 05"
RM2	23° 50' 15"	46° 22' 20"
RM3	23° 50' 17"	46° 22' 23"
RM4	23° 50' 46"	46° 22' 24"
RM5	23° 50' 67"	46° 22' 33"
RM6	23° 50' 88"	46° 22' 41"
RM7	23° 51' 16"	46° 22' 77"
RM8	23° 51' 44"	46° 22' 92"
RM9	23° 51' 73"	46° 23' 45"
RC1	23° 52' 28"	46° 24' 85"
RC2	23° 52' 57"	46° 25' 14"
RC3	23° 52' 74"	46° 24' 70"
RC4	23° 52' 97"	46° 24' 42"
RC5	23° 52' 71"	46° 24' 35"
CS1	23° 52' 65"	46° 22' 45"
CS2	23° 55' 35"	46° 24' 00"
CS3	23° 59' 04"	46° 17' 39"
CS4	23° 54' 86"	46° 21' 92"
CS5	23° 52' 65"	46° 21' 88"
CS6	23° 56' 27"	46° 18' 60"
SV1	23° 56' 09"	46° 23' 22"
SV2	23° 56' 29"	46° 25' 71"
SV3	23° 58' 66"	46° 24' 35"
SV4	23° 58' 33"	46° 22' 56"
B1	23° 59' 66"	46° 18' 34"
B2	23° 59' 60"	46° 22' 43"
B3	24° 00' 29"	46° 20' 99"
B4	24° 00' 30"	46° 21' 30"
B5	24° 00' 37"	46° 22' 90"
B6	24° 00' 24"	46° 22' 96"
B7	24° 01' 20"	46° 22' 82"
B8	24° 01' 12"	46° 19' 72"
B9	24° 04' 00"	46° 30' 00"



Anexo 2: Representação esquemática das localizações dos pontos de amostragem.

Anexo 3: Porcentagem de fração fina determinada nas amostras de sedimento dos rios Cubatão e Mogi.

Amostras	% de fração fina (inferior a 200 mesh)
RM0	9
RM1	25
RM2	34
RM3	6
RM4	52
RM5	61
RM6	48
RM7	72
RM8	62
RM9	78
RC1	69
RC2	48
RC3	55
RC4	19
RC5	28

