Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Avaliação de teores de metais e arsênio na Estação Antártica Comandante Ferraz após incêndio de 2012

Edgar Hideki Shinagawa

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo

2016

Edgar Hideki Shinagawa

Avaliação de teores de metais e arsênio na Estação Antártica Comandante Ferraz após incêndio de 2012

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo

2016

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Avaliação de teores de metais e arsênio na Estação Antártica Comandante Ferraz após incêndio de 2012

Edgar Hideki Shinagawa

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Julgada em _____/_____/2016

Versão Corrigida

_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito
_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito
_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Armando e Amélia

“As a researcher, it is the truth and

the ideal way things should be that I seek.”

Colress - *Pokémon Black 2 and White 2*

Sumário

Agradecimentos ..... **V**

Índice de Figuras ..... **VI**

Índice de Tabelas ..... **VIII**

Índice de Abreviação e Siglas ..... **X**

Resumo ..... **XII**

Abstract ..... **XIII**

1 Introdução **14**

1.1 Importância ambiental de metais e semi-metais 14

1.2 A exploração do continente antártico 15

1.3 Impactos antrópicos na Antártica 16

1.4 Incêndios na Antártica 17

2 Objetivos **20**

3 Área de estudo **21**

4 Materiais e Métodos **22**

4.1 Pontos de amostragem 22

4.1.1 Solo 22

4.1.2 Sedimento 25

4.2 Procedimento Analítico 27

4.2.1 Determinação dos teores de metais e semi-metais em amostras de solo e sedimentos 28

4.2.2 Determinação dos teores de mercúrio 30

4.2.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) 30

4.2.4 Controle de qualidade dos resultados 32

4.2.5 Descontaminação de materiais 36

5 Resultados e Discussão **38**

5.1 Estabelecimento de Valores de Background 38

5.2 Teores de metais e semi-metais em amostras de solo 41

5.2.1 Fragmentos de metais 56

5.3 Teores de mercúrio em amostras de solo 60

5.4 Teores de metais e semi-metais em amostras de sedimento 61

5.5 Teores de mercúrio em amostras de sedimento 65

6 Conclusão 66

7 Referências Bibliográficas 67

ANEXO A – Teores de metais e As nas amostras analisadas 71

Agradecimentos

Aos meus pais, Armando e Amélia, por todo o amor, carinho, paciência, broncas e educação que me deram durante toda minha vida.

À minha esposa, Nancy, por todos os momentos que passamos juntos e por não ter me deixado desistir nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, Rubens, pelos ensinamentos, conhecimentos e oportunidades.

Aos amigos e colegas que auxiliaram nas diversas análises e coletas necessárias para este trabalho – Alexandre, Bianca, Carol, Juliê, Tailisi, Edilson, Elvis, Gilberto e Josilene.

Aos professores que passaram pela minha vida, deixando sempre uma pequena parcela de seu conhecimento para mim.

Ao CNPq (processo 133775/2015-1) pelo auxílio financeiro no início deste projeto.

A todos os outros quem eu possa ter esquecido que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Índice de Figuras

Figura 1 - Localização da área de estudo 21

Figura 2 - Localização dos pontos de amostragem de solo 24

Figura 3 - Esquema da distribuição dos pontos de amostragem de solo no entorno do antigo módulo principal da estação 24

Figura 4 - Localização dos pontos de amostragem de sedimento 27

Figura 5 - Resultados da análise de material de referência certificado SS-2 (valores percentuais em relação ao valor de referência)..... 35

Figura 6 – Resultados da análise do material de referência certificado ERM em diferentes comprimentos de onda 36

Figura 7 – Em vermelho – pontos adicionais amostrados..... 38

Figura 8 – Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 01..... 44

Figura 9 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 02 44

Figura 10 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 03..... 45

Figura 11 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 04..... 45

Figura 12 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 05..... 46

Figura 13 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 06..... 46

Figura 14 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 07..... 47

Figura 15 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 08..... 47

Figura 16 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 09..... 48

Figura 17 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 10..... 48

Figura 18 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 11..... 49

Figura 19 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G1..... 49

Figura 20 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G2..... 50

Figura 21 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G3..... 50

Figura 22 - Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G4..... 51

Figura 23 - Fatores de Enriquecimento para o ponto Baleia 51

Figura 24 - Fatores de Enriquecimento para o ponto Base G 52

Figura 25 - Fatores de Enriquecimento para o ponto Módulo Químico 52

Figura 26 – Agrupamento dos pontos de amostragem a partir dos resultados obtidos..... 55

Figura 27 – Fragmento metálico na amostra EACF 07 – Março/2013 58

Figura 28 – Fragmento metálico na amostra EACF 07 – Março/2013 59

Figura 29 – Fragmento metálico na amostra EACF 09 – Março/2013 59

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Incêndios na Antártica (adaptado de WARD, 2001) 18

Tabela 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de solo 23

Tabela 3 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimento na Baía do Almirantado. 26

Tabela 4 - Parâmetros de configuração do equipamento..... 29

Tabela 5 – Comprimentos de onda utilizados – valores em nm 29

Tabela 6 - Parâmetros do VGA e comprimento de onda..... 30

Tabela 7 - Limite de detecção e limite de quantificação dos metais – valores em $\mu g.L^{-1}$ 31

Tabela 8 - Limite de Quantificação do Método (LQM) para os elementos analisados neste estudo – valores em $mg.kg^{-1}$ 32

Tabela 9 - Média e desvios-padrão das análises do branco do método – valores em $\mu g.kg^{-1}$ 33

Tabela 10 - Resultados da análise do material de referência certificado SS-2 – valores em $mg.kg^{-1}$ 34

Tabela 11 - Resultados da análise do material de referência certificado ERM – valores em $\mu g.kg^{-1}$ 35

Tabela 12 – Médias e Desvio-padrão das amostras de solo adicionais – valores em $mg.kg^{-1}$ 39

Tabela 13 – Médias e desvios-padrão das amostras de background ao redor da estação McMurdo (CROCKETT, 1998) – valores em $mg.kg^{-1}$..... 40

Tabela 14 – Comparação entre as amostras adicionais e background de McMurdo 41

Tabela 15 – Resultados da análise em duplicata da amostra EACF 09 (março de 2013) – valores em $mg.kg^{-1}$..... 42

Tabela 16 – Teores de metais nas replicatas da amostra EACF 07 (março de 2013) – valores em $mg.kg^{-1}$..... 57

Tabela 17 – Teores de metais nas replicatas da amostra EACF 09 (março de 2013) – valores em $mg.kg^{-1}$ 57

Tabela 18 – Teores de mercúrio em amostras de solo – valores em $\mu g.kg^{-1}$ ... 61

Tabela 19 – Valores de referência para sedimento – em $mg.kg^{-1}$ 62

Tabela 20 – Valores máximos, mínimos, média e desvio-padrão das amostras de sedimento – em $mg.kg^{-1}$ 63

Tabela 21 – Comparativo de teores de metais e arsênio comparado à literatura ($mg.kg^{-1}$) 64

Índice de Abreviação e Siglas

AAEG	Área Antártica Especialmente Gerenciada
ATS	*Secretariat of the Antarctic Treaty*
BDE209	Deca-bromo difenil-eter
CCME	*Canadian Council of Ministers of the Environment*
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COMNAP	*Council of Managers of National Antarctic Program*
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	*Certified Reference Material*
DOF	Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica
DP	Desvio-padrão
DPR	Desvio-padrão relativo
EACF	Estação Antártica Comandante Ferraz
FE	Fator de Enriquecimento
HCB	Hexaclorobenzeno
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
ICP-OES	*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IO-USP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
IRMM	*Institute for Reference Materials and Measurements*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
LabQOM	Laboratório de Química Orgânica Marinha
LaQIMar	Laboratório de Química Inorgânica Marinha
LD	Limite de detecção

LQ	Limite de quantificação
LQM	Limite de quantificação do método
NSF	*National Science Foundation*
OPERANTAR	Operação Antártica
P.A.	Padrão Analítico
PEL	*Probable Level Effects*
RSD	*Relative standard deviation*
SCAR	*Scientific Committee on Antarctic Research*
SECIRM	Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar
SSSI-8	*Site of Special Scientific Interest 8*
TEL	*Threshold Level Effects*
USEPA	*United States Environmental Protection Agency*
VGA	*Vapor Generate Acessory*

Resumo

Em fevereiro de 2012 um incêndio atingiu a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), consumindo cerca de 70% das instalações, liberando diversos compostos para o meio ambiente. Desde então, processos de remoção de resíduos vêm sendo realizados. Com base no cenário de efeitos ambientais em um ambiente antártico, amostras de solo e sedimento foram coletadas em diferentes períodos pós-acidente a fim de se avaliar os efeitos do incêndio. As amostras foram tratadas através de digestão ácida e as concentrações parciais de metais e As foram quantificadas através de ICP-OES. O Fator de Enriquecimento foi utilizado para avaliação dos impactos causados no solo, enquanto que comparação com os valores estabelecidos pela legislação canadense (TEL e PEL) foi utilizada na avaliação do grau de contaminação do sedimento. Os resultados indicaram a introdução de Pb, Cu e Zn antropogênico em parte das amostras de solo coletadas ao redor da antiga estação antártica, cujos Fatores de Enriquecimento chegaram a, respectivamente, 208,9; 189,7 e 111,6; sendo estes presentes sob a forma de fragmentos metálicos. Também indicaram que os processos de remoção de resíduos podem ter sido tanto responsáveis pela redução nos teores de metais, como por ter reintroduzido estes elementos em outros pontos mobilizando-os durante a movimentação de resíduos. Além disso, não foram encontradas evidências de alterações significativas nos teores de Hg em solo e metais e As em sedimento marinho.

Palavras-chave: metais; solo; Antártica; EACF; Baía do Almirantado; Ilha Rei George; ICP-OES; sedimento

Abstract

In February 2012, a fire at the Comandante Ferraz Antarctic Station (EACF) destroyed approximately 70% of the Brazilian research station. This event released many substances and residues to the region and, since then, operations for the removal of the fire wastes have been executed. Based on the scenario of environmental effects on an Antarctic environment, soil and sediment samples were collected in several different moments after the accident to study the impacts of the fire. The samples were treated through acid digestion and the partial levels of metals and As were quantified through ICP-OES. Enrichment factor was used to evaluate the impacts caused in soils, and comparisons with Canadian environmental quality guidelines (TEL and PEL) were used to assess the intensity of the sediment contamination. The results indicated the introduction of anthropogenic Cu, Pb and Zn in some of the collected soil samples around the former Antarctic station, with enrichment factors of 189.7, 208.9 and 111.6, respectively, elements those present in metallic fragments. Moreover, the analysis of the generated data showed that the procedures for wastes removal could have been responsible for the decrease in the elements' content as well as the reintroduction of those elements due to the mobilization of the wastes in some of the sampled sites. Furthermore, there's no evidences of significate changes on Hg levels in soil or metal and As levels in marine sediment.

Keywords: metals; soil; Antarctic; EACF; Admiralty Bay; King George Island; ICP-OES; sediment

1 Introdução

1.1 Importância ambiental de metais e semi-metais

Metais são um grupo de elementos, que compõe a maior parte dos elementos químicos conhecidos. São definidos como *"[...]possuindo brilho metálico, capacidade de perder elétrons formando íons positivos e habilidade de conduzir calor e eletricidade[...]"* (DUFFUS, 2002). Alguns elementos apresentam propriedades físicas de metais, porém se comportam quimicamente como não-metais. A estes, é dada a classificação de semi-metais ou metaloides.

É bastante importante diferenciar o elemento químico metálico de seus compostos, já que não é incomum encontrar compostos químicos que contém um metal sendo indiscriminadamente chamados pelo elemento químico. O desastre de Minamata, Japão, por exemplo – ocorrido em meados do século XX – frequentemente é atribuído à contaminação de mercúrio, quando na realidade, a espécie em questão é o cátion metil-mercúrio ($[CH_3\text{-}Hg]^+$), muito mais tóxico para os organismos do que o mercúrio em sua forma metálica (Hg^0).

Muitos dos metais – como ferro (Fe), níquel (Ni), zinco (Zn), cobalto (Co), manganês (Mn), magnésio (Mg) – e semi-metais – como o selênio (Se) – são considerados micronutrientes, que possuem funções biológicas e são necessários para a manutenção à vida. No entanto, em altas concentrações, podem gerar efeitos deletérios. Em contrapartida, outros elementos não possuem função orgânica conhecida, apresentando toxicidade mesmo em baixas concentrações. É o caso de chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg).

Os organismos são capazes de integrar as variações de concentrações destes elementos ao longo do tempo, através do processo conhecido como bioacumulação, acompanhando o aumento à níveis tróficos – a biomagnificação (TREVIZANI, 2014). Tais processos são normalmente, precedidos pelo aumento dos teores destes elementos no compartimento em que vivem estes organismos – água, ar, solo e sedimento.

Os metais e semi-metais atingem o ambiente aquático através da chegada de material proveniente do continente, seja ele carreado por via aquosa (água subterrânea, descarga de efluentes, lixiviação fluvial/pluvial), aérea

(deposição atmosférica) ou sólida (deposição de material de dragagem). Os processos mais importantes são onde os elementos encontram-se na fase dissolvida ou associados ao material particulado que, uma vez depositados, mantem-se imobilizados no sedimento, tornando este uma matriz com grande capacidade de incorporar e acumular elementos potencialmente tóxicos.

Embora o termo em inglês *"heavy metal"* (metal pesado, em português) seja bastante presente na literatura – normalmente agrupando metais e semi-metais com alta densidade e toxicidade – neste trabalho optou-se por não utilizar tal terminologia, uma vez que não existe reconhecimento por parte da *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* de tal termo, tampouco correlação entre densidade (ou outra propriedade físico-química) e toxicidade dos elementos definidos por "metais pesados" (DUFFUS, 2002).

1.2 A exploração do continente antártico

A Antártica não possui povos nativos e é um local ainda pouco impactado diretamente pela ação antrópica. Os primeiros a explorar o continente gelado muito provavelmente foram os habitantes dos territórios próximos. Histórias de povos aborígenes da Terra do Fogo sobre a "Terra de Gelo", e maoris, sobre um antigo navegador chamado Hui-Te-Raingora, sugerem que ambos os povos tenham incursionado no continente gelado, embora não haja registros sobre tais fatos (IZZAGUIRRE; MATALONI, 2000).

Desde a Grécia antiga, acreditava-se que uma grande massa de terra deveria existir ao sul do planeta para contrabalancear a massa existente no hemisfério norte – a Terra Australis (ou *Terra Australis Incognita*, em latim) – que frequentemente era representada em mapas europeus entre os séculos XV e XVIII (MACHADO; BRITO, 2006). Tal mito perpetuou até ser desmentido por James Cook ao cruzar o círculo polar antártico diversas vezes entre os anos de 1772 e 1775, sem, no entanto, ter avistado o continente antártico (NSF, 1997). Em 1820 o continente teria sido avistado pela primeira vez. Entretanto, não existe consenso sobre quem teria sido o autor da descoberta, uma vez que navios americanos, russos e britânicos exploravam a península antártica neste mesmo período (NSF, 1997).

Ao final do século XIX e início do século XX, uma intensa exploração científica e geológica ocorreu na chamada “Era Heroica”, onde oito nações lançaram dezesseis grandes expedições à Antártica (XIN, 2010), iniciando a ocupação humana com a instalação das primeiras estações antárticas e, consequentemente, o legado de poluição ambiental (TIN et al., 2009). Após a assinatura do Tratado da Antártica (1959) e o Ano Geofísico Internacional (1957~1958), as atividades humanas no continente intensificaram-se e houve a instalação de novas bases. Até 2014, o número de estações antárticas permanentes e sazonais somavam 82 (COMNAP, 2014).

O Brasil iniciou suas atividades no continente no ano de 1982, quando ocorreu a primeira Operação Antártica (OPERANTAR I), a bordo do Navio de Apoio Oceanográfico Barão de Teffé. No ano seguinte, durante a OPERANTAR II, a Estação Antártica Comandante Ferraz foi instalada, em 06 de fevereiro de 1984, na Península Keller, Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Ilhas Shetland do Sul. Até o ano de 1986, a estação brasileira era ocupada apenas durante o verão, quando a partir de então a ocupação passou a ser permanente (SECIRM, 2014).

1.3 Impactos antrópicos na Antártica

A manutenção à vida humana na Antártica exige uma grande quantidade de energia. Devido às baixas temperaturas, grandes quantidades de combustíveis fósseis são consumidas para manter as estações de pesquisa aquecidas, além de suprir a demanda de energia elétrica para os equipamentos elétricos e eletrônicos, sendo uma importante fonte de compostos orgânicos e elementos para o meio ambiente. O diesel é o derivado de petróleo mais utilizado pelas estações de pesquisa e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sua composição foram detectados em tecido adiposo de pinguins antárticos (MONTONE et al., 2016). Um enriquecimento de arsênio foi identificado em testemunhos marinhos coletados na Baía do Almirantado, sendo datado de 1986, mesmo ano de ocupação perene da Estação Antártica Comandante Ferraz, sugerindo que a manutenção da estação é uma potencial fonte deste e de outros elementos para o meio ambiente (RIBEIRO et al., 2011).

Além dos combustíveis fósseis, outra fonte de contaminação para o ambiente são os resíduos domésticos produzidos pelas estações. A análise de testemunhos coletados próximo à estação brasileira evidencia o aumento de esteroides fecais a partir do ano de 1993 (MONTONE et al., 2010), pouco após a instalação dos brasileiros no continente. É válido ressaltar que o Anexo III do Protocolo ao Tratado da Antártica sobre Proteção do Meio Ambiente (também conhecido como Protocolo de Madri) declara que os resíduos podem ser dispostos diretamente no mar, desde que o despejo seja realizado em local cujas condições permitam rápida diluição e dispersão e que, em caso do mesmo ser produzido por mais de 30 pessoas, seja realizada o tratamento primário (ATS, 1991). No caso da estação brasileira, os resíduos passam por tratamento primário e secundário.

O impacto antrópico também se torna evidente em estudos envolvendo a biota. Embora indícios de biomagnificação de mercúrio não tenham sido encontrados em macroalgas ou invertebrados (TREVIZANI, 2014), a análise de plumas de aves e pelos de mamíferos indica o acúmulo do metal através da cadeia trófica (SANTOS et al., 2006).

1.4 Incêndios na Antártica

A superfície do continente antártico possui cerca de 98% de cobertura de gelo (MACHADO; BRITO, 2006) e, salvo raras exceções de veios de carvão expostos, não há mais nada naturalmente presente no continente que possa entrar em combustão. Apesar disso, o local possui condições que tornam acidentes, nos quais há risco de incêndio, extremamente perigosos. A baixa temperatura torna o ar seco, fortes ventos ajudam a espalhar as chamas e a ausência de água líquida em abundância dificulta o combate ao incêndio (WARD, 2001; XIN, 2010).

O primeiro registro de acidente com fogo na Antártica data de 1898-1900. Durante uma expedição britânica, um membro colocou fogo em seu colchão, quase destruindo sua barraca. Se isso tivesse ocorrido, possivelmente toda a equipe teria perecido devido à falta de suprimentos e abrigo (XIN, 2010). Outros incêndios registrados são mostrados na **Tabela 1**:

Tabela 1 *– Incêndios na Antártica (adaptado de WARD, 2001)*

Estação	Data	Instalação afetada	Vítimas
Casa Trinity, Reino Unido[a]	08 de novembro de 1948	Sem dados	2 fatalidades
Mawson, Austrália	1958	Casa de força	Sem dados
Mawson, Austrália	03 de abril de 1959	Casa de força	Sem dados
Almirante Brown, Argentina	12 de abril de 1984	Todas	Sem dados
McMurdo, EUA	Maio de 1991	Antiga capela	Nenhuma
Rothera, Reino Unido	28 de setembro de 2001	Laboratório	Nenhuma
Progress, Rússia	05 de outubro de 2008	Alojamento de 2 andares	1 fatalidade, 2 seriamente feridos
Scott, Nova Zelândia	Maio de 2009	Refúgio “A-Frame”	Nenhuma
Comandante Ferraz, Brasil	25 de fevereiro de 2012	Geradores	2 fatalidades

Tais acidentes consomem diversos tipos de materiais, liberando uma enorme quantidade de resíduos para o meio ambiente. Amostras de solo coletadas nas ruínas da Casa Trinity (próxima à atual estação uruguaia Ruperto Elichiribehety) apresentaram fortes evidências da existência de contaminação por cádmio, cobre, chumbo e zinco – alcançando concentrações, em $mg.kg^{-1}$, de até 47; 2.082; 19.381 e 5.225, respectivamente (GUERRA et al., 2011). Já o acidente ocorrido na estação Rothera, do Reino Unido, pode ser fonte de deca-bromo difenil-eter (BDE209) – utilizado como retardante de chamas – para o meio ambiente, uma vez que altas concentrações deste composto foram encontradas em amostras de ar e gelo marinho coletados na região (DICKHUT et al., 2012).

No mais recente caso de incêndio antártico, na estação brasileira Comandante Ferraz – que teve 70% das instalações atingidas – foram encontrados indícios de que o mesmo possa ter introduzido hexaclorobenzeno (HCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no meio ambiente, visto

[a] Atualmente Ruperto Elichiribehety, Uruguai

que musgos coletados após o incidente apresentaram concentrações maiores do que em estudos realizados previamente ao incêndio (COLABUONO et al., 2013). Elevados valores de Fator de Enriquecimento para metais também foram identificados em amostras de solo coletadas no mês subsequente ao incêndio, com valores que chegam a 213 para cobre, 1320 para chumbo e 1153 para zinco, sendo os dois últimos, em elevada quantidade na fração lixiviável, podendo chegar ao ambiente marinho e lagos (utilizados no abastecimento de água da estação) através do degelo (GUERRA et al., 2013).

O Brasil é um signatário do Protocolo de Madri, tendo um compromisso perante às nações internacionais em manter sua exploração antártica para fins restritamente científicos e reduzindo ao máximo os impactos ambientais. Assim, juntamente ao processo de reconstrução da base – iniciado em 2012, durante a XXXI OPERANTAR, com a instalação de módulos emergenciais (SECIRM, 2014) – foi iniciado o plano de remediação, consistindo na limpeza e remoção de escombros e materiais contaminados em toda parte afetada pelo incêndio (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014).

A percolação de água no solo impactado pode promover a lixiviação destes elementos para a água subterrânea, atingindo o ambiente marinho e, por consequência, o sedimento. Já a remoção de resíduos e a reconstrução da estação podem ter acarretado mudanças na distribuição de metais e semi-metais do solo no entorno da região, onde é esperado que tenha havido uma diminuição nos teores dos mesmos.

2 Objetivos

Tendo em vista o acidente ocorrido na Estação Antártica Comandante Ferraz, o presente trabalho tem por objetivo determinar os teores de metais e semi-metais, de interesse ambiental (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), em amostras de solo e sedimento coletadas nos arredores da área de interesse, em diferentes períodos pós-acidente.

Adicionalmente, os objetivos específicos deste trabalho são apresentados a seguir:

- Verificar a existência de aumento dos teores dos elementos de interesse no sedimento marinho;
- Realizar uma avaliação espaço-temporal dos teores de metais e As no entorno da estação ao longo do período compreendido entre o verão de 2013 e o verão de 2015;
- Aplicar o Fator de Enriquecimento utilizando-se dos teores de metais e semi-metais obtidos nas análises químicas para avaliar o grau de contaminação do solo;
- Comparar os teores de metais e semi-metais do sedimento com os estabelecidos por legislações internacionais.

3 Área de estudo

A Antártica é o continente centrado no polo sul geográfico, abaixo do paralelo 60°S. Com cerca de 14 milhões de km², possui uma extensa camada de gelo, que recobre 98% de sua superfície (MACHADO; BRITO, 2006). À latitude aproximada de 62°S, localiza-se o arquipélago Shetlands do Sul em cuja maior ilha – Ilha Rei George – encontra-se a Baía do Almirantado. Com 144km² e profundidade máxima de 530m, possui 3 (três) estações de pesquisa instaladas – Comandante Ferraz, Henry Arctowski e Macchu Pichu – brasileira, polaca e peruana, respectivamente (MONTONE et al., 2010), além de dois refúgios – um americano e outro equatoriano (TREVIZANI, 2014)

A porção oeste da baía é de grande importância ecológica, sendo um local de interesse científico especial (*Site of Special Scientific Interest* 8 – SSSI-8), onde o turismo é proibido. Além disso, a baía é classificada como Área Antártica Especialmente Gerenciada (AAEG) segundo o *Scientific Committee on Antarctic Research* – SCAR (Comitê Científico sobre Pesquisa Antártica) (SANTOS et al., 2006).

A região de estudo deste trabalho é apresentada na **Figura 1**:

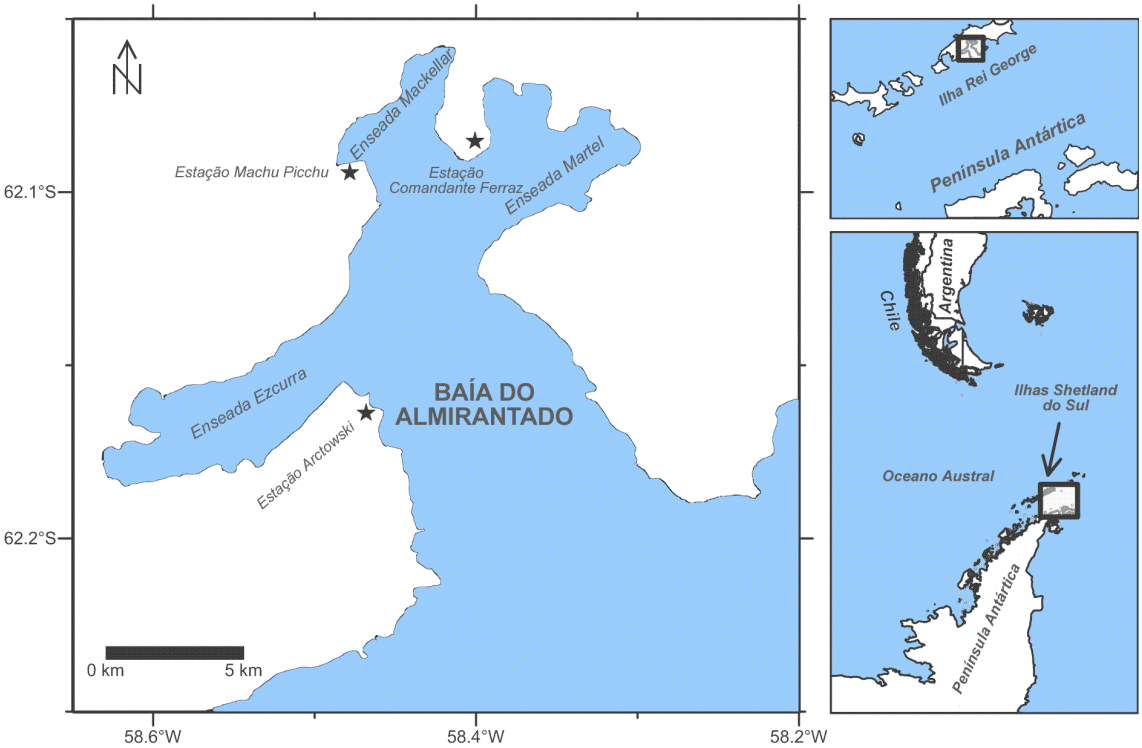

Figura 1 *- Localização da área de estudo*

4 Materiais e Métodos

4.1 Pontos de amostragem

As amostras de solo e sedimento que são alvo deste estudo foram coletadas em 05 (cinco) períodos diferentes, em conjunto com o Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM), do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP).

- Março de 2013 – OPERANTAR XXXI;
- Novembro/Dezembro de 2013 – OPERANTAR XXXII;
- Janeiro/Fevereiro de 2014 – OPERANTAR XXXII;
- Novembro/Dezembro de 2014 – OPERANTAR XXXIII;
- Janeiro/Fevereiro de 2015 – OPERANTAR XXXIII;

4.1.1 Solo

Foram selecionados 24 (vinte e quatro) pontos para amostragem em diferentes locais da na Baía do Almirantado, abrangendo tanto áreas próximas da estação (potencialmente impactadas pelo incêndio) quanto áreas distantes (com pouca ou nenhuma influência antrópica).

A **Tabela 2** apresenta as coordenadas geográficas dos pontos de amostragem e as campanhas nas quais foram coletadas:

Tabela 2 *- Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de solo*

Ponto	Latitude (S)	Longitude (W)	Mar 2013	Nov/Dez 2013	Jan/Fev 2014	Nov/Dez 2014	Jan/Fev 2015
EACF 01	62°05’03,30”	58°23’31,50”	X		X		X
EACF 02	62°05’04,60”	58°23’34,60”	X		X		X
EACF 03	62°05’06,20”	58°23’33,90”	X		X		X
EACF 04	62°05’06,66”	58°23’33,12”	X		X		X
EACF 05	62°05’06,30”	58°23’31,90”	X	X	X	X	X
EACF 06	62°05’04,90”	58°23’31,30”	X	X	X	X	X
EACF 07	62°05’03,50”	58°23’31,20”	X	X	X	X	X
EACF 08	62°05’02,82”	58°23’32,52”	X		X		X
EACF 09	62°05’03,80”	58°23’32,30”	X	X	X		
EACF 10	62°05’03,90”	58°23’32,20”	X	X	X		
EACF 09/10	62°05’04,00”	58°23’32,20”					X
EACF 11	62°05’04,90”	58°23’32,40”					X
EACF G1	62°05’03,70”	58°23’31,90”	X	X	X	X	X
EACF G2	62°05’04,40’’	58°23´31,70’’		X	X	X	X
EACF G3	62°05’04,40’’	58°23´31,30’’		X	X	X	X
EACF G4	62°05’04,20’’	58°23´30,10’’		X	X	X	X
Baleia	62°04’55,00”	58°23’31,70”	X	X		X	
Base G	62°04’59,50”	58°23’30,00”	X	X		X	
Módulo Química	62°05’10,05”	58°23’29,60”	X	X		X	
Punta Plaza	62°05’25,40”	58°24’15,60”	X		X		
Refúgio II	62°04’32,34”	58°25’17,10”	X		X	X	
Hennequin	62°07’16,40”	58°23’47,70”	X		X	X	X
Botany	62°05’59,10”	58°19’38,80”	X		X	X	
Punta Ullman	62°04’54,60”	58°21’04,80”	X		X	X	

A **Figura 2** apresenta a localização dos pontos de amostragem, enquanto a **Figura 3** apresenta um esquema dos pontos de amostragem ao redor do antigo módulo principal da Estação Antártica Comandante Ferraz:

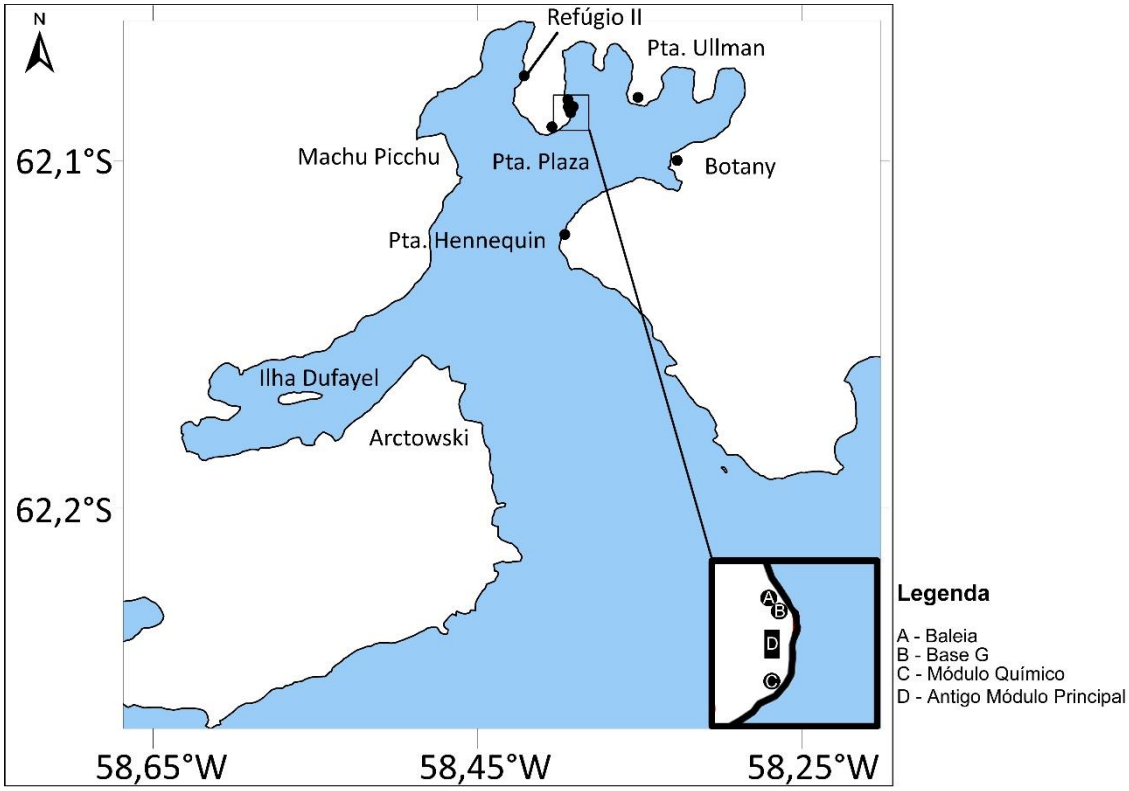

Figura 2 *- Localização dos pontos de amostragem de solo*

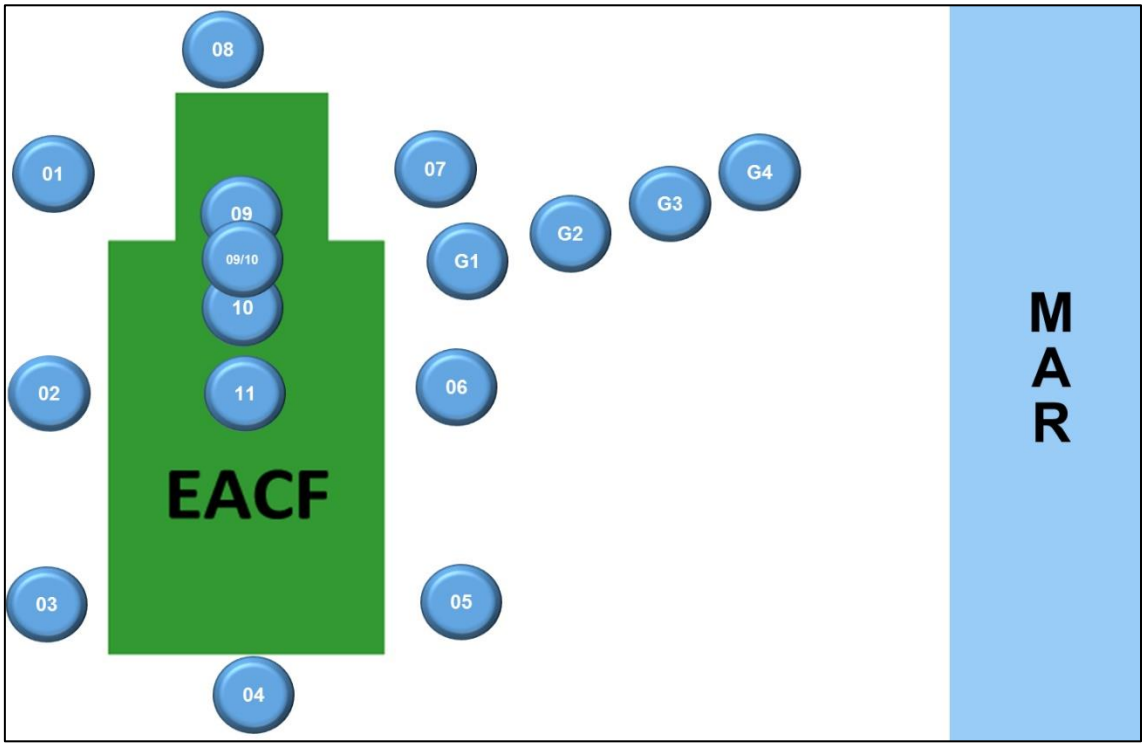

Figura 3 *- Esquema da distribuição dos pontos de amostragem de solo no entorno do antigo módulo principal da estação*

Uma vez que os pontos 09 e 10 eram bastante próximos um ao outro, optou-se por coletar uma única amostra entre os mesmos e adicionar um novo ponto amostral no interior da antiga ruína da estação durante a campanha de janeiro/fevereiro de 2015. Para efeitos de comparação temporal, os valores obtidos nas análises do ponto 09/10 serão utilizados tanto para o ponto 09 quanto para o ponto 10.

As amostras foram coletadas utilizando escavadeira e espátulas, tendo o cascalho sido removido através de peneiramento. As mesmas foram armazenadas em recipientes plásticos e submetidas ao congelamento até o seu processamento em laboratório.

Em laboratório, utilizou-se o processo de liofilização para a secagem da maioria das amostras. A fim de obter-se aumento na frequência analítica, optou-se pela utilização de secagem em estufa de uma parcela das amostras. A secagem foi realizada à temperatura abaixo de 40ºC para evitar agregação do material e perda de elementos por volatilização, como Hg. O material seco foi homogeneizado e armazenado em recipientes de vidro ou de plástico.

4.1.2 Sedimento

Foram selecionados 26 (vinte e seis) pontos para amostragem de sedimento na área da Baía do Almirantado, abrangendo áreas próximas da estação (potencialmente impactadas pelo incêndio) quanto áreas distantes (com pouca ou nenhuma influência antrópica). A **Tabela 3** apresenta as coordenadas geográficas dos pontos de amostragem e as campanhas nas quais foram coletadas:

Tabela 3 *- Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimento na Baía do Almirantado.*

Ponto	Latitude (S)	Longitude (W)	Mar 2013	Jan/Fev 2014	Jan/Fev 2015
Ferraz 1	62°05’03,78”	58°23’12,18”	X	X	
Ferraz 2	62°05’11,88”	58°23’10,02”	X	X	
Botany	62°05”59,94”	58°23’34,93”	X	X	X
Punta Ullman	62°05’09,00”	58°20’59,20”	X	X	X
Refúgio II	62°04’26,00”	58°25’24,70”	X	X	X
Dufayel	62°10’25,20”	58°35’52,90”	X		
Ferraz Heliponto – 30m	62°05’08,00”	58°23’10,60”		X	X
Ferraz Heliponto – 60m	62°05’10,40”	58°22’52,50”		X	X
Ferraz Refúgio I	62°05’22,00”	58°23’23,10”		X	X
Steinhouse	62°04’37,10”	58°22’29,80”		X	X
Finger Point	62°06’05,60”	58°20’13,90”		X	X
Punta Plaza	62°05’39,30”	58°24’00,70”		X	X
Machu Pichu	62°05’22,80”	58°28’04,20”		X	X
Mackelar Glacier	62°04’08,00”	58°26’33,10”		X	X
Llano Point	62°10’07,00”	58°26’37,40”		X	X
Arctowski	62°09’24,60”	58°27’20,70”		X	X
Monsimet Cove	62°10’20,90”	58°31’27,70”		X	X
Island Dufayel (Norte)	62°10’20,90”	58°31’27,70”		X	X
Hennequin – Refúgio Norte	62°07’14,00”	58°23’57,30”		X	X
Rádio Emergência	62°04’58,60”	58°23’23,10”		X	X
EACF Tanques	62°05’02,40”	58°23’26,10”		X	X
EACF Heliponto	62°05' 07,80”	58° 23' 28,20”		X	X
Punta Plaza – Entre marés	62°05’27,70”	58°24’17,00”		X	X
Ferraz Pós Cava – 10m	62°05’04,10”	58°23’18,00”		X	X
Ferraz Pós Cava – 20m	62°05’04,10”	58°23’14,80”		X	X
Ferraz Pós Cava – 30m	62°05’04,40”	58°23’11,40”		X	X

A **Figura 4** apresenta a localização dos pontos amostrados:

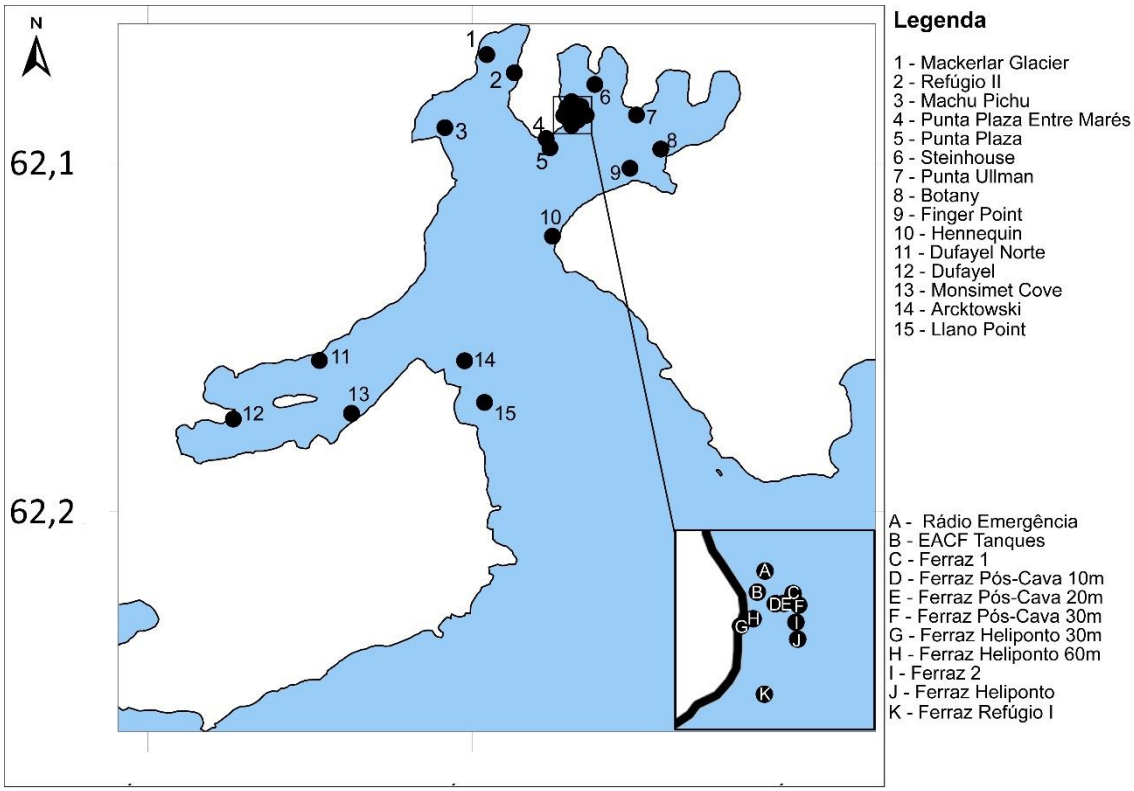

Figura 4 *- Localização dos pontos de amostragem de sedimento*

As amostras foram coletadas com a utilização de pegador de fundo do tipo *Van-Veen* sendo armazenadas em recipientes plásticos, submetidas à congelamento até o seu processamento em laboratório.

Em laboratório, utilizou-se o processo de liofilização para a secagem da maioria das amostras. A fim de obter-se aumento na frequência analítica, optou-se pela utilização de secagem em estufa de uma parcela das amostras. A secagem foi realizada à temperatura abaixo de 40ºC para evitar agregação do material e perda de elementos por volatilização, como Hg. O material seco foi homogeneizado e armazenado em recipientes de vidro ou de plástico.

4.2 Procedimento Analítico

Todo o procedimento analítico foi realizado no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) localizado no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), utilizando-se reagentes de Padrão Analítico (P.A.), sempre respeitando as normas de segurança e de responsabilidade ambiental.

4.2.1 Determinação dos teores de metais e semi-metais em amostras de solo e sedimentos

Para este trabalho, optou-se pela utilização da metodologia 3050b (USEPA, 1996a), que promove a extração parcial dos metais e semi-metais contidos em solo e sedimentos. Neste procedimento, adições seguidas de ácido nítrico (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são realizadas sob aquecimento, a fim de promover a extração dos elementos de interesse presentes na superfície dos grãos e degradar a matéria orgânica que pode causar interferências na análise. Uma vez que o elemento biodisponível encontra-se na superfície do grão e não no interior da estrutura cristalina do silicato, não julgou-se necessário a extração total – metodologia 3052 (USEPA, 1996b) – onde faz-se o uso de ácido fluorídrico (HF) – reagente químico bastante agressivo, descalcificante, de uso controlado – e utilização de forno de micro-ondas – que diminui a frequência analítica.

A solução obtida foi analisada utilizando a técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), de acordo com a metodologia 6010c (USEPA, 2007a). Nesta técnica, a amostra é introduzida no equipamento, onde ocorre nebulização pneumática da mesma. Parte deste aerossol é encaminhado a um plasma de argônio – cuja temperatura pode alcançar 10.000 K – onde os elétrons dos átomos e íons no estado gasoso absorvem energia, partindo do estado fundamental para o estado excitado. Em alguns nanossegundos ocorre relaxamento deste elétron com emissão de um fóton, cujo comprimento de onda é específico para cada elemento químico (SKOOG et al., 2006). A intensidade de emissão é diretamente proporcional à concentração do elemento em solução.

Uma vez que as concentrações de As relevantes a este estudo são da ordem de $mg.kg^{-1}$, não se identificou a necessidade de utilização de VGA (*Vapor Generate Acessory*), que possui um limite de quantificação menor, porém uma frequência analítica consideravelmente mais baixa do que a metodologia 6010c.

O equipamento utilizado (Varian, modelo 710ES), instalado no Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica (DOF) do IO-USP, permite que haja medição de diversos comprimentos de onda (e

consequentemente, diversos elementos) simultaneamente. Os parâmetros de configuração do equipamento são apresentados na **Tabela 4**:

Tabela 4 *- Parâmetros de configuração do equipamento*

Parâmetros	Valores
Potência do gerador de rádio frequência	1.000 W
Fluxo de gás do plasma	15 $L.min^{-1}$
Fluxo do gás auxiliar	1,5 $L.min^{-1}$
Configuração da tocha	Axial
Pressão do nebulizador	200 kPa

A leitura da intensidade de emissão foi realizada em triplicata, onde o resultado utilizado é a média aritmética das três medidas. Nos casos em que o RSD (*Relative Standard Deviation* – Desvio Padrão Relativo) apresentaram-se maior do que 25%, optou-se pela realização de uma nova medida, com 06 (seis) replicatas e/ou remoção do valor discrepante até que o RSD fosse menor que 25%. Os comprimentos de onda utilizados neste estudo são apresentados na **Tabela 5**:

Tabela 5 *– Comprimentos de onda utilizados – valores em nm*

Comprimentos de onda	
Alumínio (Al)	396,152
Arsênio (As)	188,980
Cádmio (Cd)	214,439
Chumbo (Pb)	220,353
Cobre (Cu)	327,395
Cromo (Cr)	267,716
Escândio (Sc)	361,383
Ferro (Fe)	238,204
Níquel (Ni)	231,604
Vanádio (V)	292,401
Zinco (Zn)	213,857

4.2.2 Determinação dos teores de mercúrio

A determinação dos teores de mercúrio foi realizada utilizando uma adaptação da metodologia 7471b (USEPA, 2007b). Este procedimento utiliza-se de água régia (mistura 3:1 de HCl e HNO_3) e permanganato de potássio 5% ($KMnO_4$) para a extração do mercúrio. O permanganato excedente é reduzido com adição de cloridrato de hidroxilamina ($HONH_2.HCl$).

A solução obtida foi analisada através da técnica ICP-OES associado ao VGA (*Vapor Generated Acessory*), onde cloreto de estanho II ($SnCl_2$) é utilizado para reduzir o íon mercúrio II (Hg^{2+}) a mercúrio metálico (Hg^0), que é carreado por uma corrente de argônio (Ar) – borbulhada na solução – para o plasma (TAKASE et al., 2002), onde ocorre a determinação do metal.

Os parâmetros do VGA e os comprimentos de onda utilizados na quantificação de mercúrio são apresentados na **Tabela 6**:

Tabela 6 *- Parâmetros do VGA e comprimento de onda*

Parâmetros	Valores
Potência do gerador de rádio frequência	750 W
Fluxo de gás do plasma	16,5 $L.min^{-1}$
Fluxo do gás auxiliar	2,25 $L.min^{-1}$
Configuração da tocha	Axial
Pressão do nebulizador	200 kPa
Comprimentos de onda (em nm)	
Mercúrio (Hg)	184,887
	194,164
	253,652

4.2.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) é definido como "[...] *a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior do que zero* [...]" (INMETRO, 2007). Já o limite de quantificação (LQ) é definido como "[...] *a menor concentração do analito que*

pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão [...]" (INMETRO, 2007).

Para o cálculo do LD, utilizou-se dos dados de 07 (sete) leituras do branco com a adição da menor concentração aceitável para o equipamento. O valor de LD foi obtido multiplicando o desvio-padrão das leituras pelo valor de *t-Student* com intervalo de confiança de 99% (INMETRO, 2007). Já o LQ foi determinado como sendo cinco vezes o valor de LD:

$$LD = t_{(n-1,\ 1-\alpha)} \times s \qquad (1)$$

$$LQ = 5 \times LD \qquad (2)$$

Onde:

$t_{(n-1,\ 1-\alpha)}$ = valor de *t*-Student. Para 95% de confiança, este valor é de 3,143
s = desvio-padrão das medidas

A **Tabela 7** apresenta os valores de LD e LQ obtidos neste estudo:

Tabela 7 *- Limite de detecção e limite de quantificação dos metais – valores em µg.L^{-1}*

Elemento	LD = $t_{(n-1,\ 1-\alpha)} \times s$	LQ = 5 × LD
Alumínio (Al)	6,47	32,3
Arsênio (As)	9,89	49,4
Cádmio (Cd)	2,53	12,7
Chumbo (Pb)	2,72	13,6
Cobre (Cu)	1,43	7,16
Cromo (Cr)	2,0	10,0
Ferro (Fe)	4,80	24,0
Níquel (Ni)	1,05	5,26
Zinco (Zn)	8,71	43,5
Mercúrio (Hg)	0,09	0,44

O limite de quantificação (LQ) foi então utilizado para calcular o limite de quantificação do método (LQM), que leva em consideração a massa e o volume utilizados nas análises químicas:

$$LQM = \frac{LQ \times V}{m} \quad (3)$$

Onde:

LQ = Limite de Quantificação
V = Volume final ($2,5 \times 10^{-2}$ L)
M = massa média de amostra (5×10^{-4} kg)

Tabela 8 *- Limite de Quantificação do Método (LQM) para os elementos analisados neste estudo – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	LQM
Alumínio (Al)[b]	162
Arsênio (As)	2,5
Cádmio (Cd)	0,63
Chumbo (Pb)	0,68
Cobre (Cu)	0,36
Cromo (Cr)	0,50
Ferro (Fe)[b]	120
Níquel (Ni)	0,26
Zinco (Zn)	2,17
Mercúrio (Hg)	0,03

Os resultados que apresentem-se abaixo destes valores não possuem precisão em suas medidas e são tratados como “abaixo do limite de quantificação do método” (<LQM).

4.2.4 Controle de qualidade dos resultados

4.2.4.1 Branco do método

O branco do método é preparado com os mesmos reagentes e submetido aos mesmos tratamentos que as amostras reais, porém sem a adição de analito.

No total, foram realizados 12 brancos de método para a metodologia 3050b (metais e semi-metais) e 7 para a metodologia adaptada 7471b (mercúrio). As médias e desvios-padrão são apresentados na **Tabela 9**:

[b] Para a análise destes elementos, houve necessidade de diluição em 100 vezes

Tabela 9 *- Média e desvios-padrão das análises do branco do método – valores em µg.kg^{-1}*

Elemento	Média	Desvio-padrão
Alumínio (Al)	249,5	202,9
Arsênio (As)	7,7	12,2
Cádmio (Cd)	0,1	0,2
Chumbo (Pb)	2,0	3,1
Cobre (Cu)	10,7	4,4
Cromo (Cr)	11,7	13,6
Escândio (Sc)	0,1	0,1
Ferro (Fe)	131,8	65,0
Níquel (Ni)	28,4	57,0
Vanádio (V)	0,6	0,6
Zinco (Zn)	39,2	17,1
Mercúrio (Hg)	0,09	0,08

Todos os elementos da análise de branco do método apresentaram teores da ordem de µg.kg^{-1}, ao passo que as amostras apresentaram teores da ordem de mg.kg^{-1}. Assim, não existem indícios de que possa ter ocorrido a introdução de contaminantes que pudessem ter causados falsos positivos nas amostras reais, visto que nenhum dos valores obtidos nas análises de branco do método corresponde a um valor significativo em relação aos teores observados nas amostras analisadas.

4.2.4.2 Material de referência certificado

A fim de validar as metodologias utilizadas neste trabalho, foram realizadas análises de materiais de referência certificados (CRM – *Certified Reference Material*). Os valores obtidos nestas análises passaram pelo teste de Grubbs a fim de localizar *outliers* através de ferramenta de calculadora automatizada disponível em http://graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1.cfm, com nível de significância de 5%. Os *outliers* identificados foram removidos para a realização do cálculo de Intervalo de Confiança:

$$\bar{X} - t_{\frac{\alpha}{2}DF} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{\frac{\alpha}{2}DF} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Onde:

$\bar{X}$ = média dos valores
$t_{\frac{\alpha}{2}DF}$ = valor obtido na tabela t-Student para α=0,05
s = desvio padrão dos resultados
n = número de amostras

Para a validação da metodologia 3050b (metais e semi-metais), utilizou-se o CRM de sedimento contaminado SS-2 (*EnviroMAT*™). Foram analisadas entre 12 a 14 replicatas para cada elemento, preparadas utilizando mesmos procedimentos que as amostras reais. Os resultados foram aplicados na equação (4) para o cálculo do Intervalo de Confiança. A **Tabela 10** e a **Figura 5** sumarizam os resultados obtidos:

Tabela 10 *- Resultados da análise do material de referência certificado SS-2 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Valor certificado[c]	Intervalo de confiança certificado[c]	Intervalo de tolerância certificado[c]	Média dos valores encontrados	Intervalo de confiança calculado
Alumínio (Al)	13.265	12.114 ~ 14.416	6.743 ~ 19.787	12.507	11.787 ~ 13.228
Arsênio (As)	75	65 ~ 85	25 ~ 125	74,44	69,42 ~ 79,46
Cádmio (Cd)	2	-	-	2,09	2,00 ~ 2,19
Chumbo (Pb)	126	116 ~ 136	66 ~ 184	88,13	84,13 ~ 92,12
Cobre (Cu)	191	182 ~ 200	139 ~ 243	161,44	156,51 ~ 166,37
Cromo (Cr)	34	30 ~ 38	14 ~ 54	23,54	21,74 ~ 25,34
Escândio (Sc)	-	-	-	3,82	3,53 ~ 4,10
Ferro (Fe)	21046	19.597 ~ 22.495	12.831 ~ 29.261	23.515	22.349 ~ 24.680
Níquel (Ni)	54	50 ~ 58	33 ~ 75	40,27	37,10 ~ 43,43
Vanádio (V)	34	31 ~ 37	17 ~ 51	28,09	25,98 ~ 30,20
Zinco (Zn)	467	444 ~ 490	337 ~ 597	383,17	355,01 ~ 411,34

[c] Valores estabelecidos pelo fornecedor do CRM

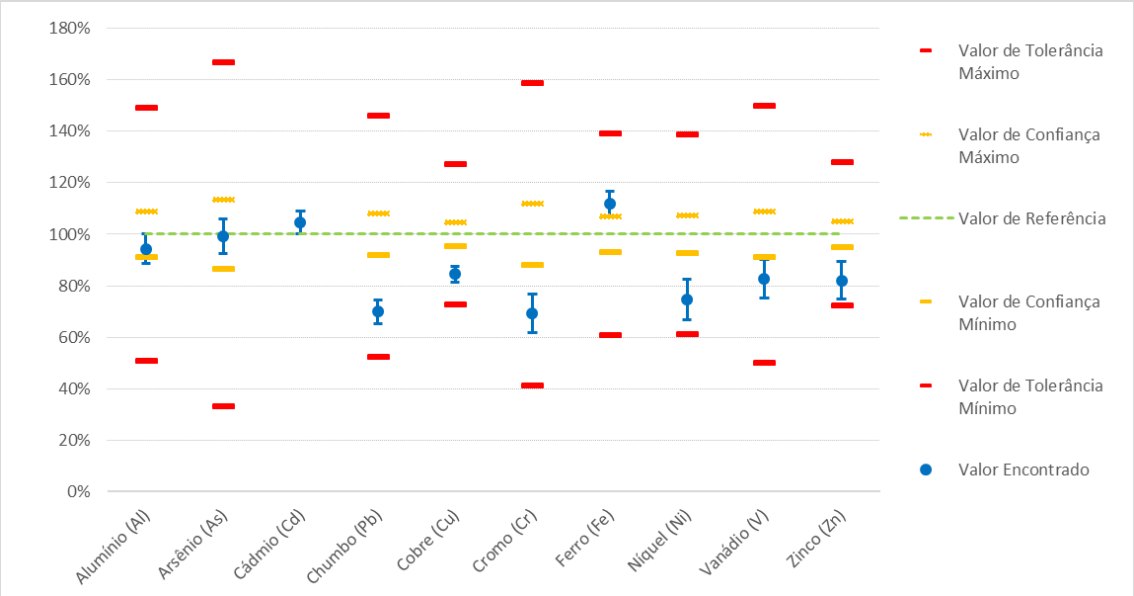

Figura 5 *- Resultados da análise de material de referência certificado SS-2 (valores percentuais em relação ao valor de referência)*

Os resultados demonstram que a metodologia aplicada é eficiente na extração dos metais e semi-metais de interesse deste estudo, tendo apresentado recuperações dentro dos intervalos de tolerância estipulados pelo fornecedor do material de referência certificado.

Já para a validação do método 7471b (mercúrio), utilizou-se o CRM de sedimento contaminado, ERM® CC580 (IRMM – *Institute for Reference Materials and Measurements*). Foram analisados quatro (04) replicatas preparadas utilizando mesmos procedimentos que as amostras reais. Os resultados foram aplicados na equação (4) para o cálculo do Intervalo de Confiança. A **Tabela 11** e a **Figura 6** sumarizam os resultados obtidos:

Tabela 11 *- Resultados da análise do material de referência certificado ERM – valores em µg.kg^{-1}*

Elemento	Valor certificado[d]	Intervalo de Confiança para 184,877 nm	Intervalo de Confiança para 194,164 nm	Intervalo de Confiança para 253,652 nm
Mercúrio (Hg)	132±3	100~214	112~176	102~195

[d] Valores estabelecidos pelo fornecedor do CRM

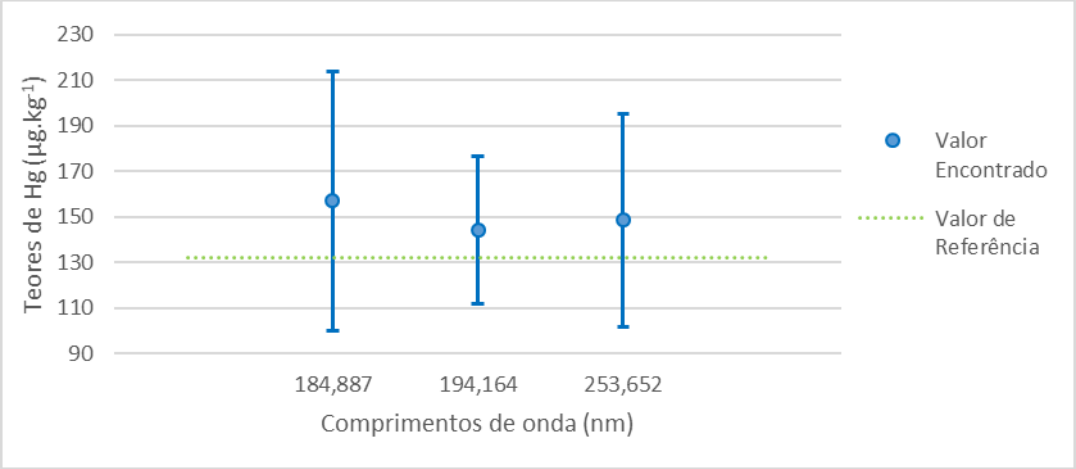

Figura 6 *– Resultados da análise do material de referência certificado ERM em diferentes comprimentos de onda*

Os resultados demonstram que a metodologia é eficaz na extração do mercúrio, tendo apresentados recuperações dentro dos intervalos estabelecidos pelo fornecedor do CRM. Adicionalmente, é possível observar que o comprimento de onda de 194,164 nm possui um intervalo de confiança mais estreito possuindo, portanto, uma maior precisão. Desta forma, neste estudo optou-se pela utilização dos resultados analíticos provenientes da leitura neste comprimento de onda.

4.2.5 Descontaminação de materiais

Para o processo de descontaminação de materiais de laboratório, todos os artefatos vítreos foram lavados em água corrente e depois imersos em solução de detergente neutro não-iônico por 24 (vinte e quatro) horas. Após nova lavagem em água corrente, os materiais foram imersos em solução de HNO_3 5% por mais 24 (vinte e quatro) horas, sendo novamente lavados em água corrente e rinsados com água deionizada.

Todos os outros materiais foram lavados com água para remoção de resíduos ácidos e destinados à reciclagem (material plástico, como tubos *Falcon*® ou ponteiras) ou lixo comum (filtros e solo/sedimento lixiviado).

O resíduo químico, consistindo essencialmente de solução de metais em meio ácido, foi tratado em laboratório através da neutralização com hidróxido de sódio (NaOH) e adição de cloreto de ferro III ($FeCl_3$) a fim de formar hidróxidos

metálicos insolúveis, capazes de adsorver outros elementos em solução. A solução foi filtrada, sendo o sólido armazenado para posterior destinação adequada.

5 Resultados e Discussão

5.1 Estabelecimento de Valores de Background

A amostragem de solo deste estudo não se restringiu apenas às imediações da antiga estação brasileira na Antártica. Além destas, foram amostrados outros 05 (cinco) pontos adicionais, em diferentes campanhas, conforme apresentado na **Seção 4.1.1**.

Os pontos são mostrados em destaque na **Figura 7**, cujos dados são apresentados na **Tabela I** do **ANEXO A**. Os valores de média e desvio-padrão das análises destas amostras são mostrados na **Tabela 12**.

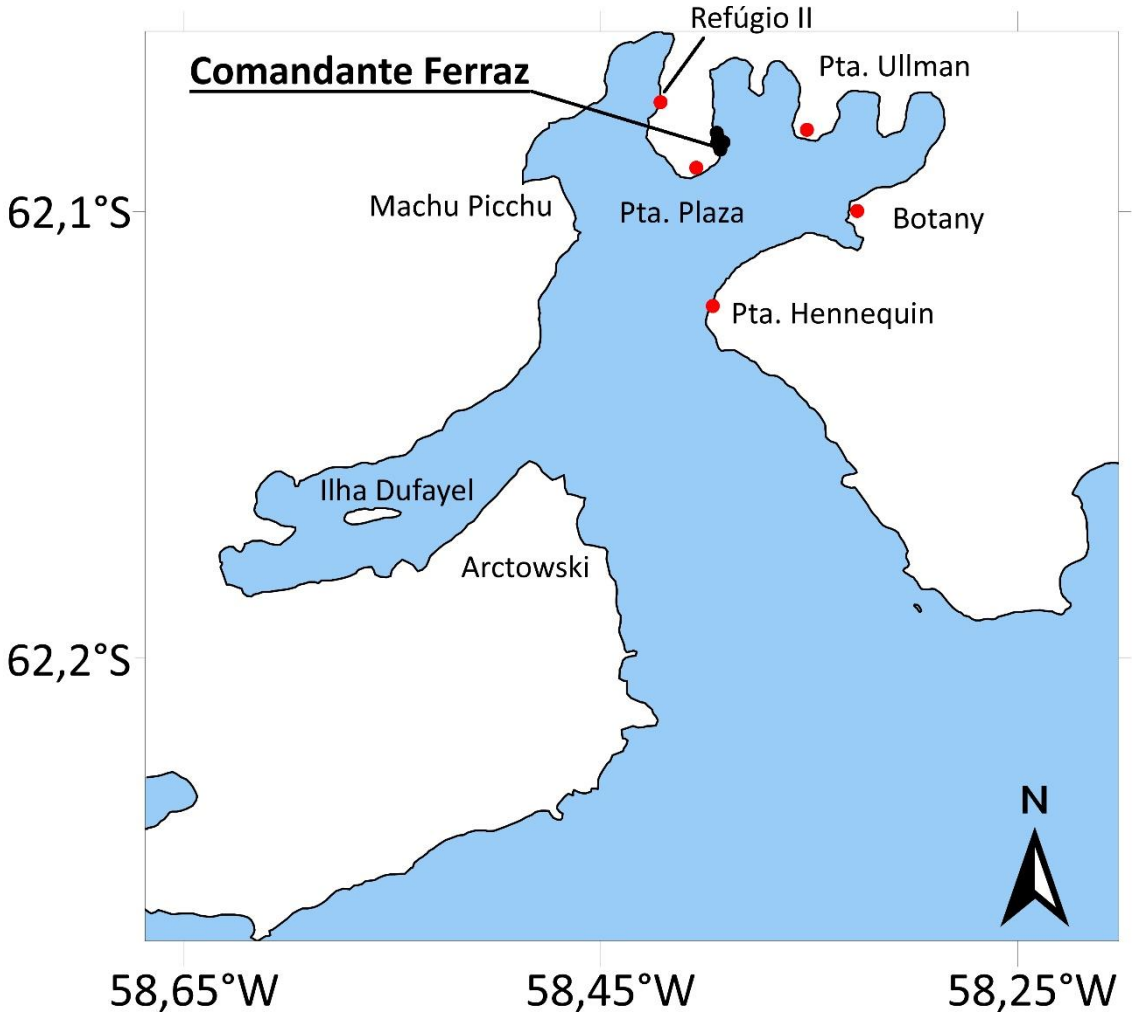

Figura 7 *– Em vermelho – pontos adicionais amostrados*

Tabela 12 *– Médias e Desvio-padrão das amostras de solo adicionais – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Refúgio II (n=3)		Punta Plaza (n=2)		Punta Ullman (n=3)		Botany (n=3)		Hennequin (n=4)	
	Média	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**
Alumínio (Al)	20.737	4.785	18.729	3.043	30.536	5.785	20.283	2.738	22.454	7.416
Arsênio (As)	8,93	1,57	6,98	0,24	4,83	0,73	3,01	1,26	2,97	1,34
Cádmio (Cd)	1,30	0,36	1,22	0,18	0,93	0,23	0,89	0,16	0,92	0,17
Chumbo (Pb)	7,87	0,80	6,57	0,93	4,89	0,39	4,71	0,21	3,93	0,87
Cobre (Cu)	77,58	5,41	66,18	1,57	56,87	10,71	71,47	19,97	55,68	15,11
Cromo (Cr)	7,06	2,76	4,34	1,02	7,04	2,43	12,01	2,23	10,24	3,62
Escândio (Sc)	5,79	0,82	6,19	0,86	6,45	2,10	7,00	1,96	7,68	2,48
Ferro (Fe)	41.403	7.168	36.530	1.496	33.495	4.945	29.314	5.146	31.256	7.369
Níquel (Ni)	10,25	4,51	5,28	0,25	9,02	4,77	13,81	5,96	13,80	5,18
Vanádio (V)	49,61	11,93	51,53	2,95	68,13	24,72	75,23	13,95	101,98	25,87
Zinco (Zn)	59,77	6,52	54,42	1,19	57,29	7,31	53,45	6,78	57,05	9,02

O solo da Baía do Almirantado pode ser composto por basaltos/andesito, andesito tiomórfico ou derivado de dejeto de aves (SIMAS, 2006). Uma vez que nos locais de coleta não foram observadas colônias de aves, admite-se que a origem do solo nos mesmos seja magmática (basalto/andesito ou andesito tiomórfico).

Os resultados das amostras de solo da Baía do Almirantado foram comparados com as concentrações médias de *background* do solo nas proximidades da estação americana McMurdo. onde são observados dois tipos de solo de origem vulcânica – "*red*", composto por escória oxidada, sendo bastante poroso e áspero; e "*gray*", composto por areia e cascalho derivados de escória de cor escura (CROCKETT, 1998). Embora distante da Baía do Almirantado, optou-se pela comparação com os valores desta região devido a não terem sido encontrados outros estudos com valores de *background* utilizando a mesma metodologia deste estudo para a quantificação de metais e As. A comparação foi realizada utilizando-se o teste-*t* para média de uma amostra, com o auxílio do software estatístico Past (versão 3.07).

Os valores de *background* em McMurdo são apresentados na **Tabela 13**, enquanto que a comparação é apresentada na **Tabela 14**:

Tabela 13 *– Médias e desvios-padrão das amostras de background ao redor da estação McMurdo* (CROCKETT, 1998) *– valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Solo tipo "*red*"		Solo tipo "*gray*"	
	Média	DP	Média	DP
Alumínio (Al)	18.917	4.320	25.233	2.994
Arsênio (As)	0,39	0,25	1,1	0,33
Cádmio (Cd)	<0,72		<0,62	
Chumbo (Pb)	1,3	0,27	2,2	0,38
Cromo (Cr)	5	1	16	4,3
Ferro (Fe)	21.717	4.497	32.067	5.107
Níquel (Ni)	49	19	57	19
Zinco (Zn)	29	5,1	47	7,5

Tabela 14 *– Comparação entre as amostras adicionais e background de McMurdo*

Elemento	Refúgio II		Punta Plaza		Punta Ullman		Botany		Hennequin	
	"red"	***"gray"***	***"red"***	***"gray"***	***"red"***	***"gray"***	***"red"***	***"gray"***	***"red"***	***"gray"***
Arsênio (As)	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.			s.d.	
Cádmio (Cd)										s.d.
Chumbo (Pb)	s.d.	s.d.			s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
Cromo (Cr)		s.d.		s.d.		s.d.	s.d.			
Ferro (Fe)	s.d.		s.d.							
Níquel (Ni)	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.	s.d.
Zinco (Zn)	s.d.		s.d.		s.d.		s.d.		s.d.	

*s.d. = significativamente diferente

É possível observar que o níquel se apresentou significativamente diferente em todas as comparações. Os valores de *background* de McMurdo são substancialmente mais elevados do que os encontrados neste estudo. Outro elemento que apresentou diferenças significativas foi o chumbo, onde os valores encontrados neste estudo são, de uma forma geral, mais elevados.

Para este estudo, admite-se como amostra *background*, o ponto Botany, por ter apresentado as menores diferenças significativas quando comparado aos solos de McMurdo.

5.2 Teores de metais e semi-metais em amostras de solo

Nos primeiros procedimentos analíticos realizados, durante a análise de duplicatas de algumas amostras para verificação da reprodutibilidade da metodologia, observou-se diferenças significativas nos resultados das mesmas para alguns elementos:

Tabela 15 *– Resultados da análise em duplicata da amostra EACF 09 (março de 2013) – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Duplicata 1	Duplicata 2	Diferença Percentual Relativa
Alumínio (Al)	23.964	22.613	5,80%
Arsênio (As)	6,68	6,73	0,74%
Cádmio (Cd)	13,33	10,58	23,00%
Chumbo (Pb)	1.052	508,1	**69,80%**
Cobre (Cu)	20.240	8.229	**84,38%**
Cromo (Cr)	59,13	53,35	10,28%
Escândio (Sc)	4,31	3,59	18,32%
Ferro (Fe)	93.030	102.639	9,82%
Níquel (Ni)	30,37	35,07	14,37%
Vanádio (V)	43,63	41,10	5,96%
Zinco (Zn)	2.813	3.491	21,51%

Nota-se que as maiores diferenças se apresentaram nos metais de maiores teores – Pb e Cu. Ao mesmo tempo, os elementos cujas concentrações apresentaram-se menores não mostraram resultados divergentes.

Desta forma, optou-se por analisar em replicatas todas as amostras coletadas nas imediações do antigo módulo principal da estação, pois nestas seriam esperadas maiores concentrações de metais (consequentemente possíveis divergências nos resultados), visto à proximidade com o local do incêndio.

As **Tabela II** a **XVI** do **ANEXO A** apresentam os dados obtidos nas análises de solo, assim como as médias e desvios-padrão das amostras analisadas em replicatas.

Os teores de metais foram utilizados para o cálculo do Fator de Enriquecimento (FE), conforme a equação abaixo:

$$FE = \frac{\left({}^{Me}/_{Sc}\right)_{amostra}}{\left({}^{Me}/_{Sc}\right)_{background}} \qquad (5)$$

Onde:

$\left({}^{Me}/_{Sc}\right)$ = razão entre o teor do metal e o teor de um elemento normalizador que não possui fontes antrópicas (LEE et al., 1997).

A utilização deste parâmetro reduz flutuações causadas por diferenças de granulometria e mineralogia além de apontar enriquecimento (FE > 1) ou depleção (FE < 1) dos elementos em questão (LEE et al., 1997).

Valores abaixo de 2 são considerados normais, indicando uma fonte geogênica; entre 2 e 5, indicam uma contaminação moderada; valores entre 5 e 20, o ambiente é caracterizado como tendo uma contaminação significativa; entre 20 e 40, a contaminação é considerada alta, enquanto que valores acima de 40 representam ambientes extremamente contaminados (ANDREWS; SUTHERLAND, 2004).

Para o presente estudo, optou-se pela utilização do elemento escândio (Sc) como elemento normalizador, uma vez que o ferro e o alumínio (elementos classicamente utilizados como normalizadores) estavam entre os materiais consumidos durante o incêndio e podem ter sido introduzidos nas amostras coletadas.

As **Figura 8** a **25** apresentam os Fatores de Enriquecimento, assim como os desvios-padrão relativos quando a amostra foi analisada em replicata:

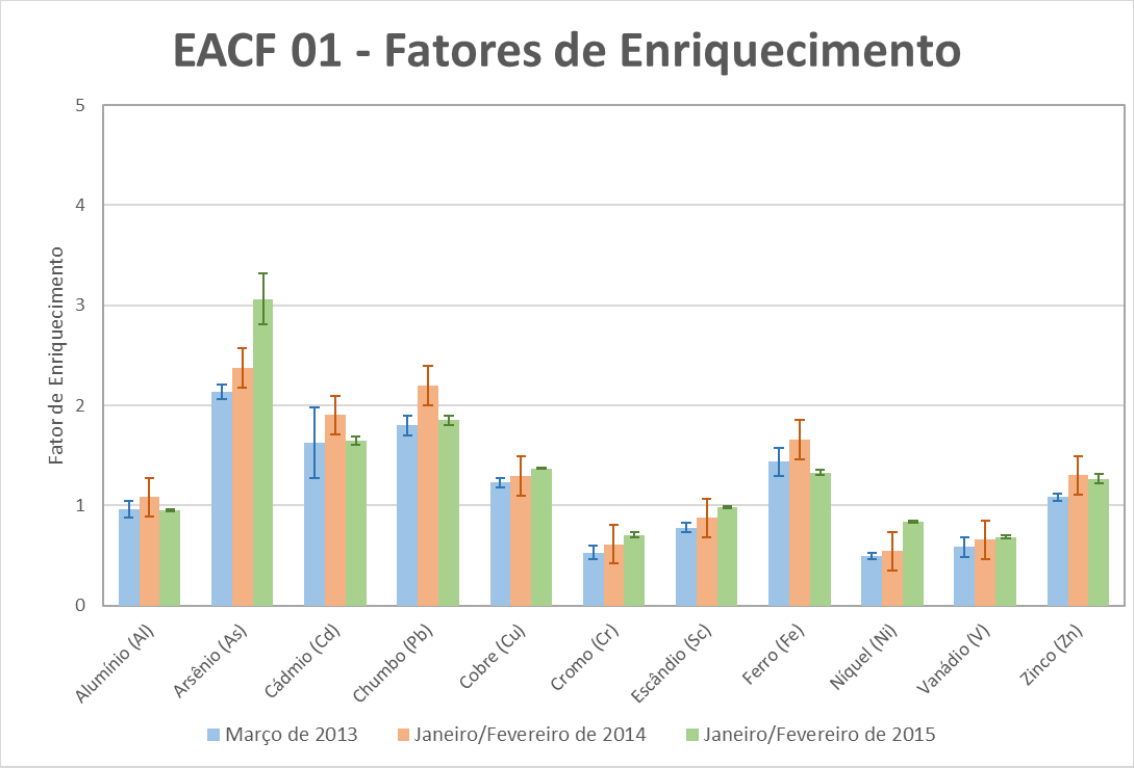

Figura 8 *– Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 01*

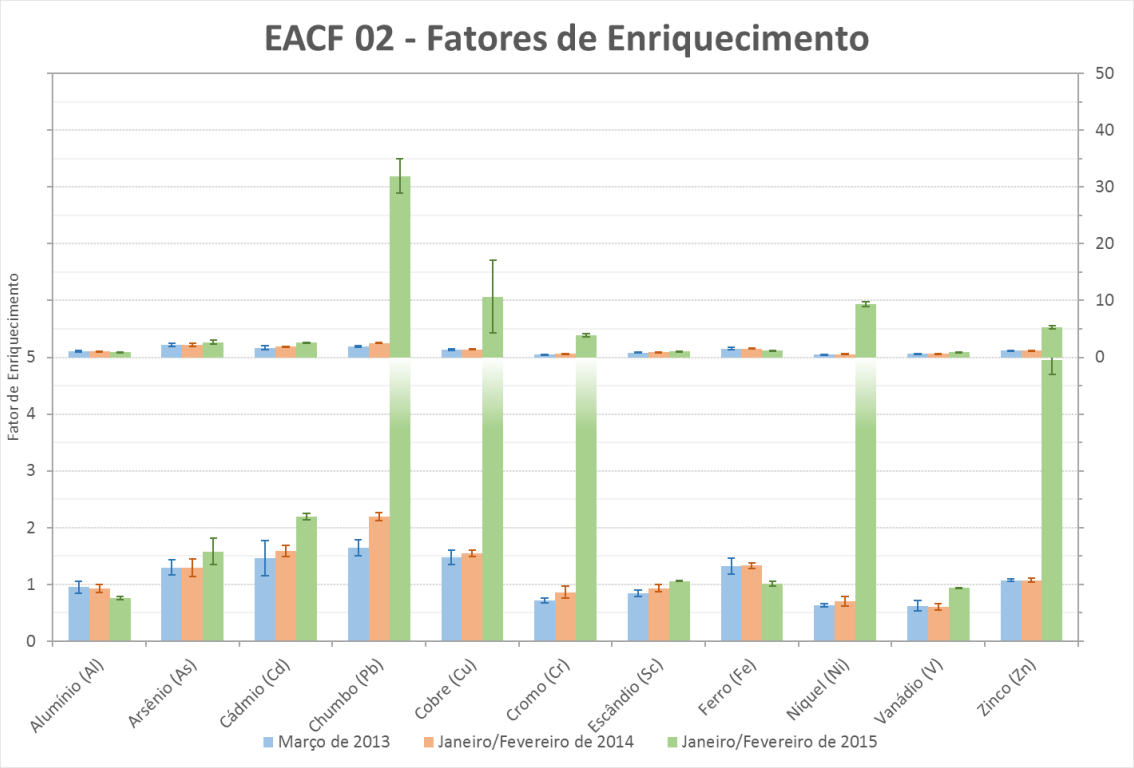

Figura 9 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 02*

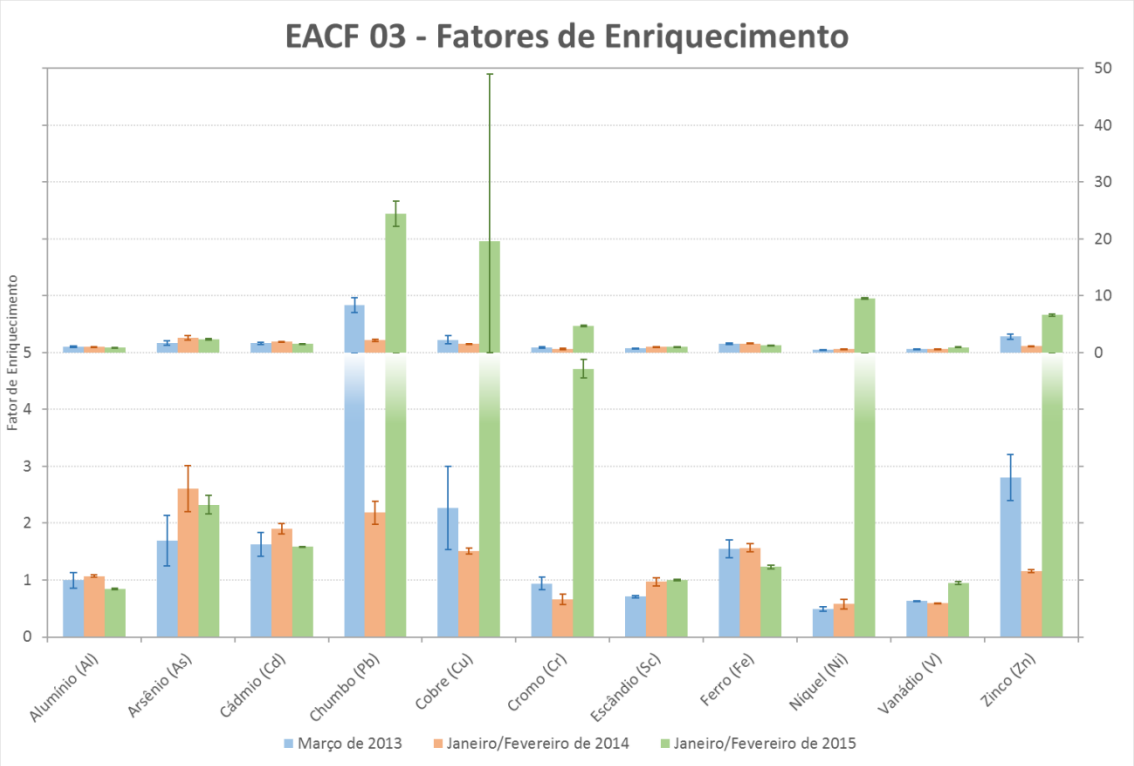

Figura 10 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 03*

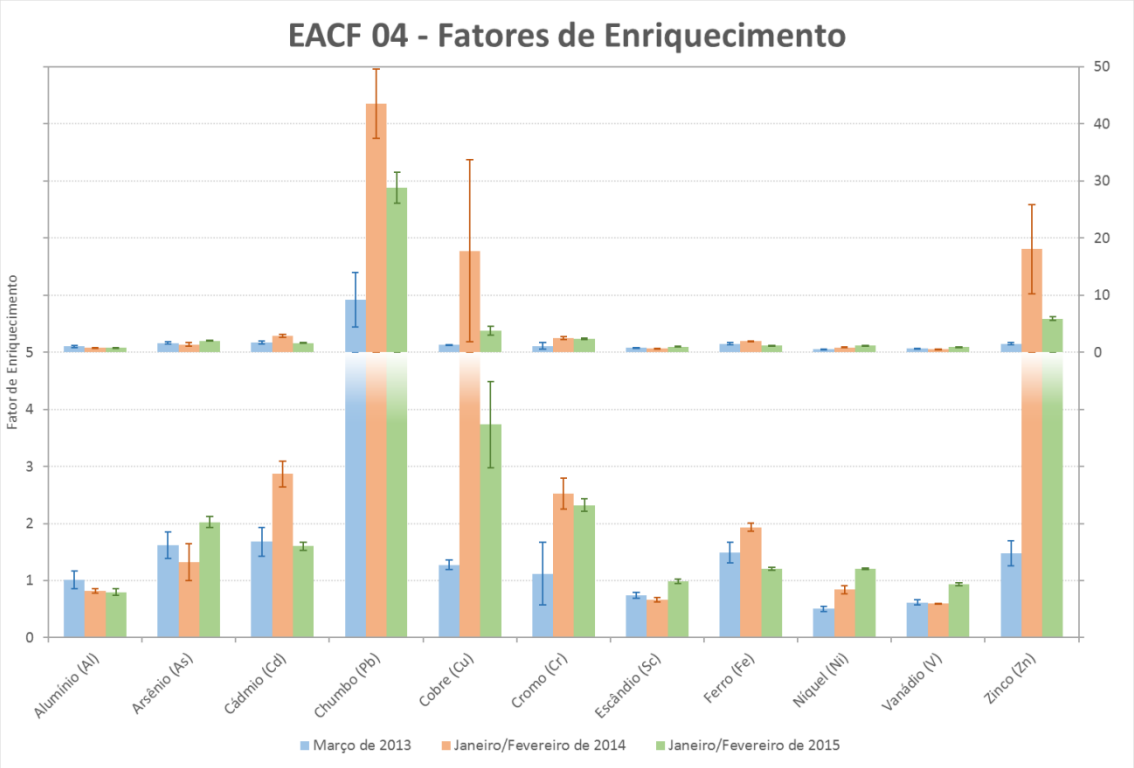

Figura 11 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 04*

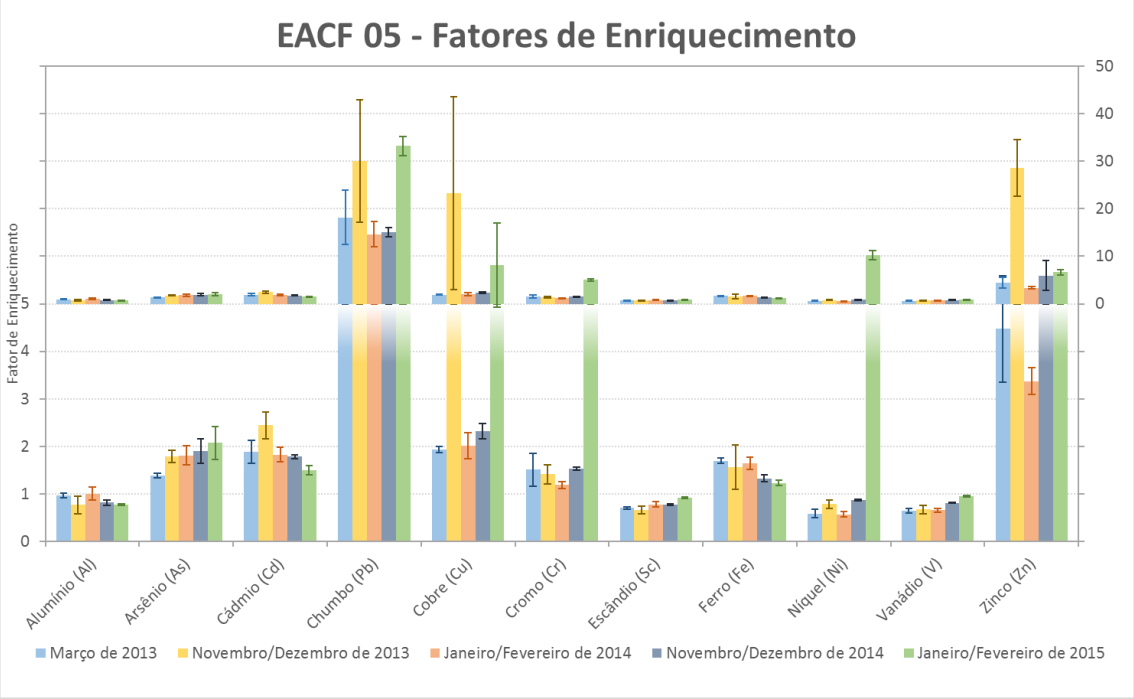

Figura 12 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 05*

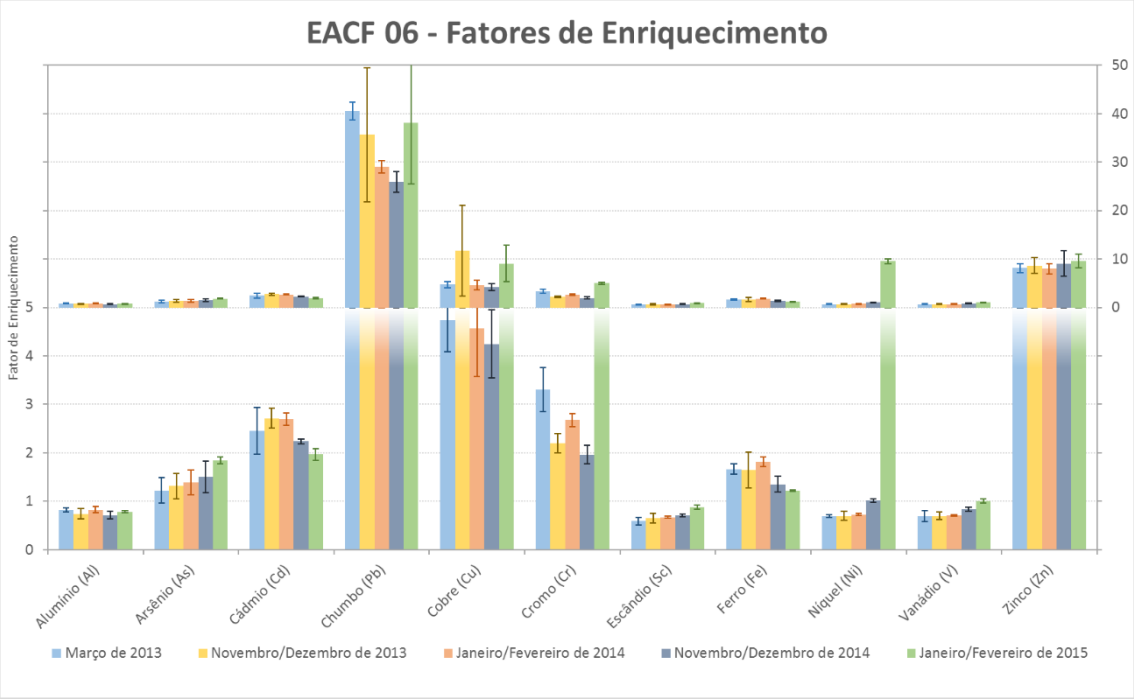

Figura 13 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 06*

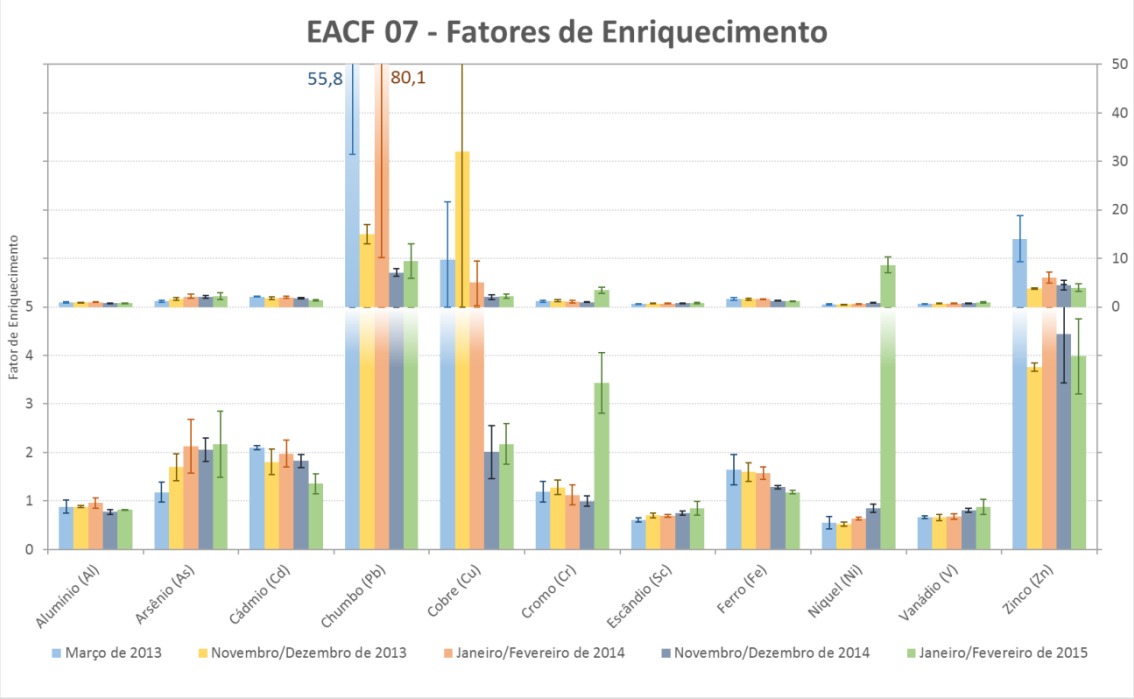

Figura 14 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 07*

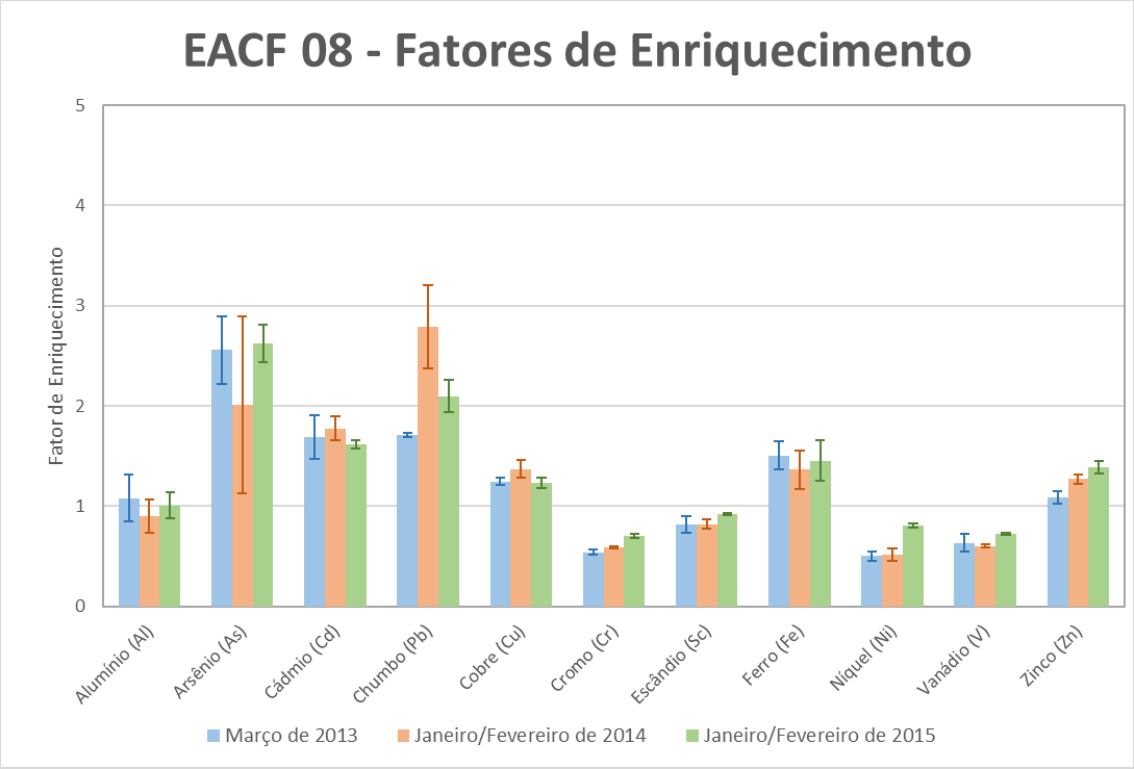

Figura 15 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 08*

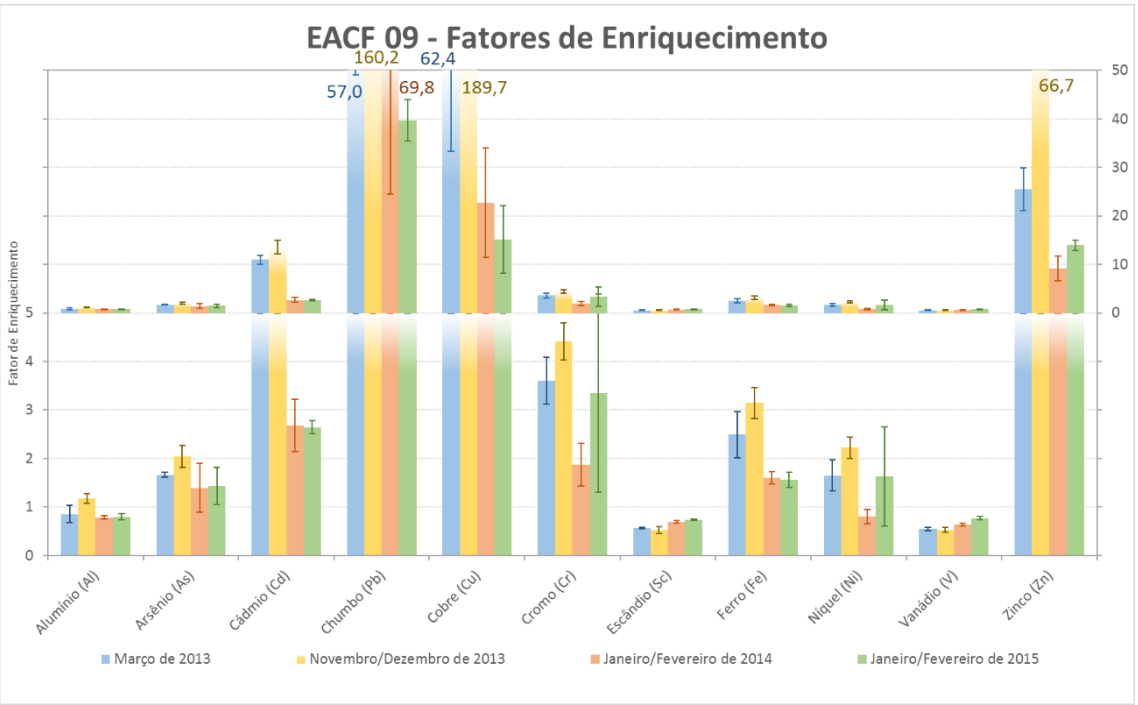

Figura 16 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 09*

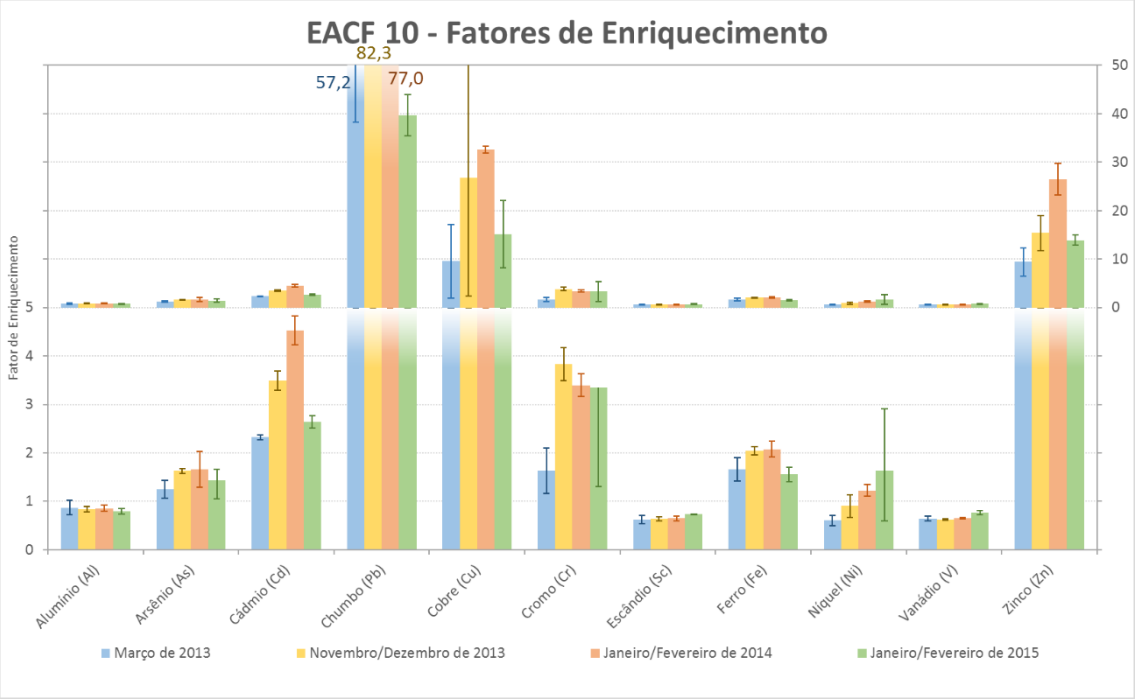

Figura 17 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 10*

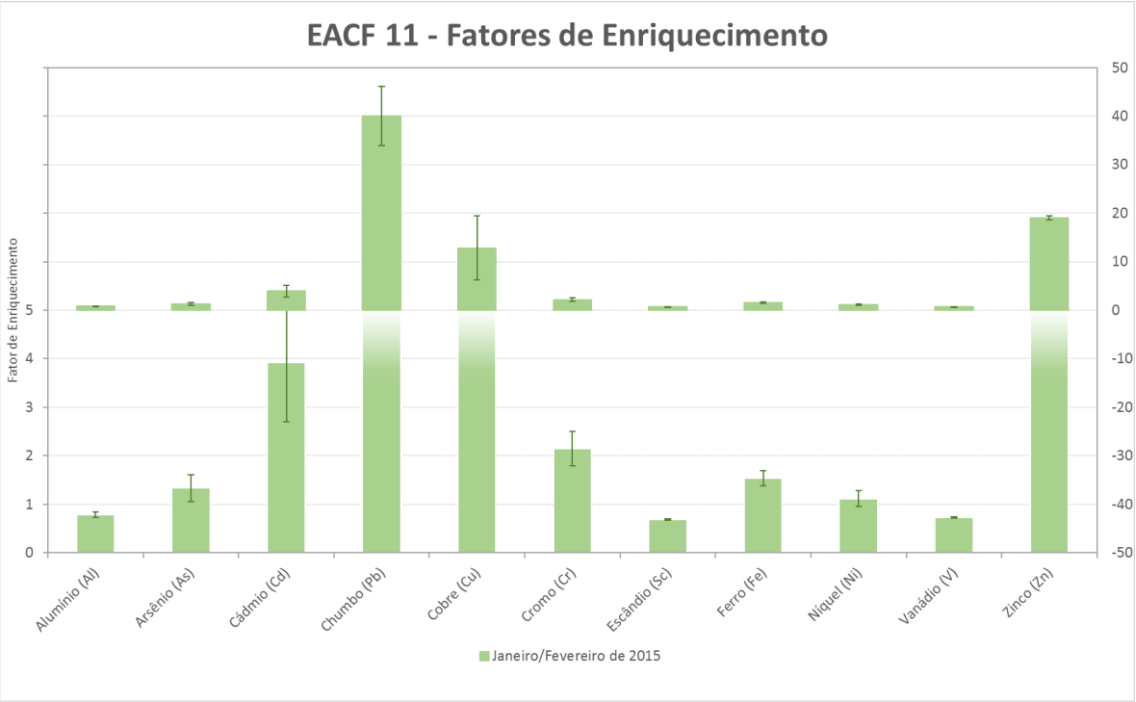

Figura 18 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF 11*

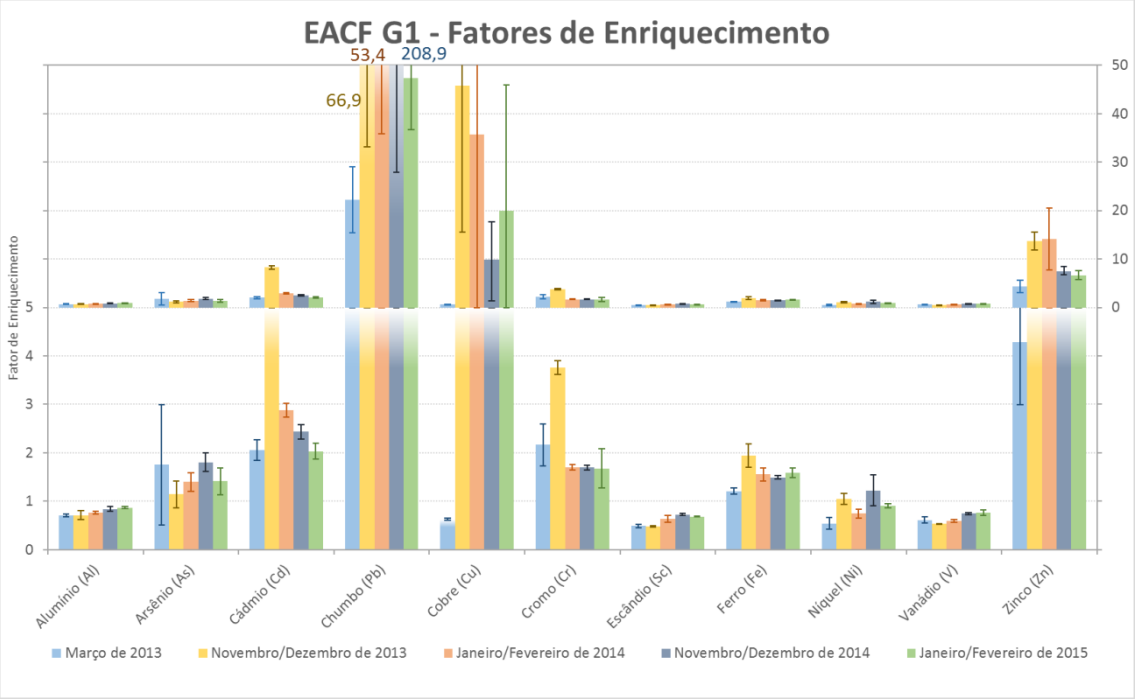

Figura 19 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G1*

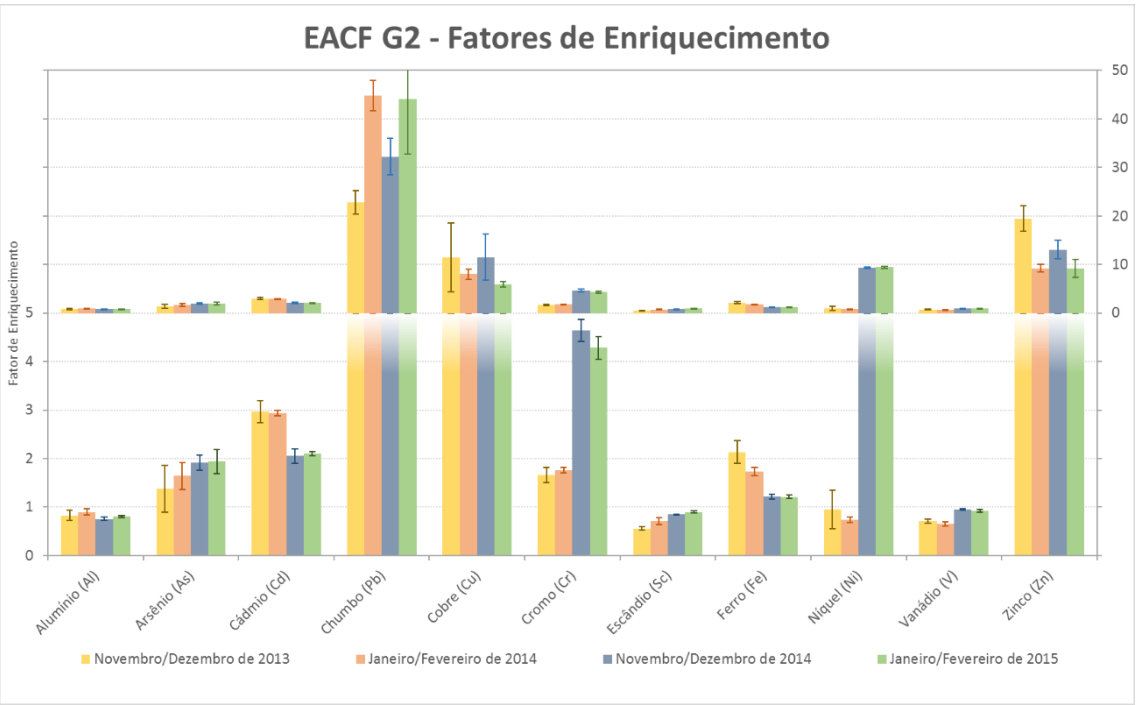

Figura 20 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G2*

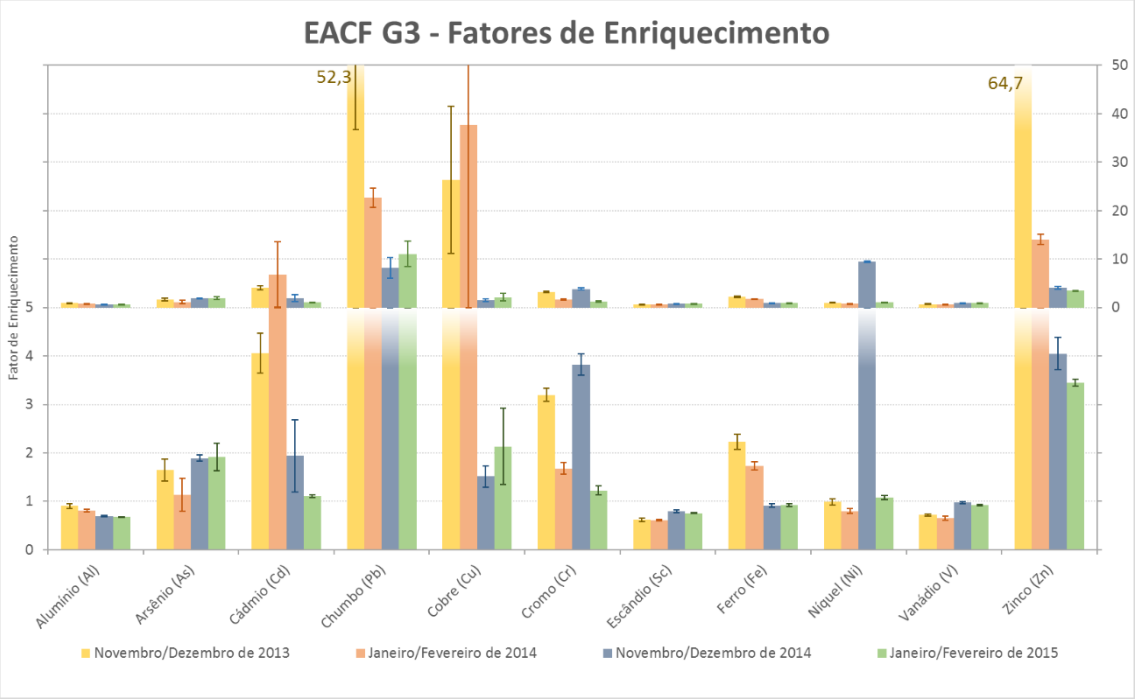

Figura 21 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G3*

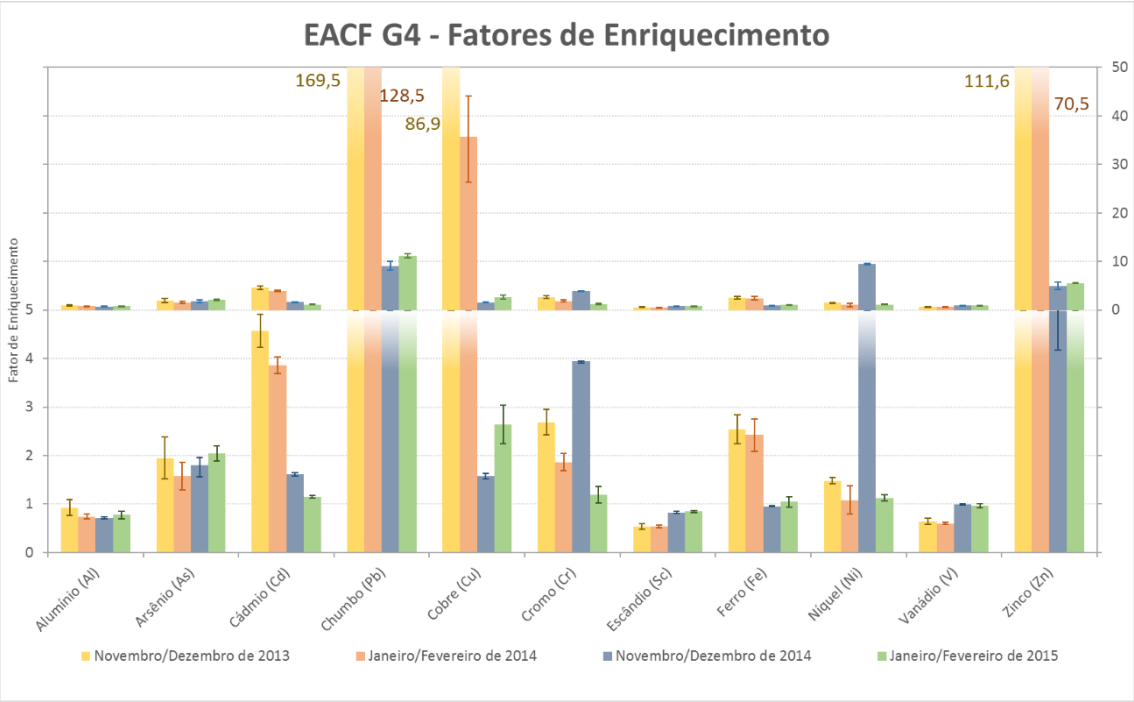

Figura 22 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto EACF G4*

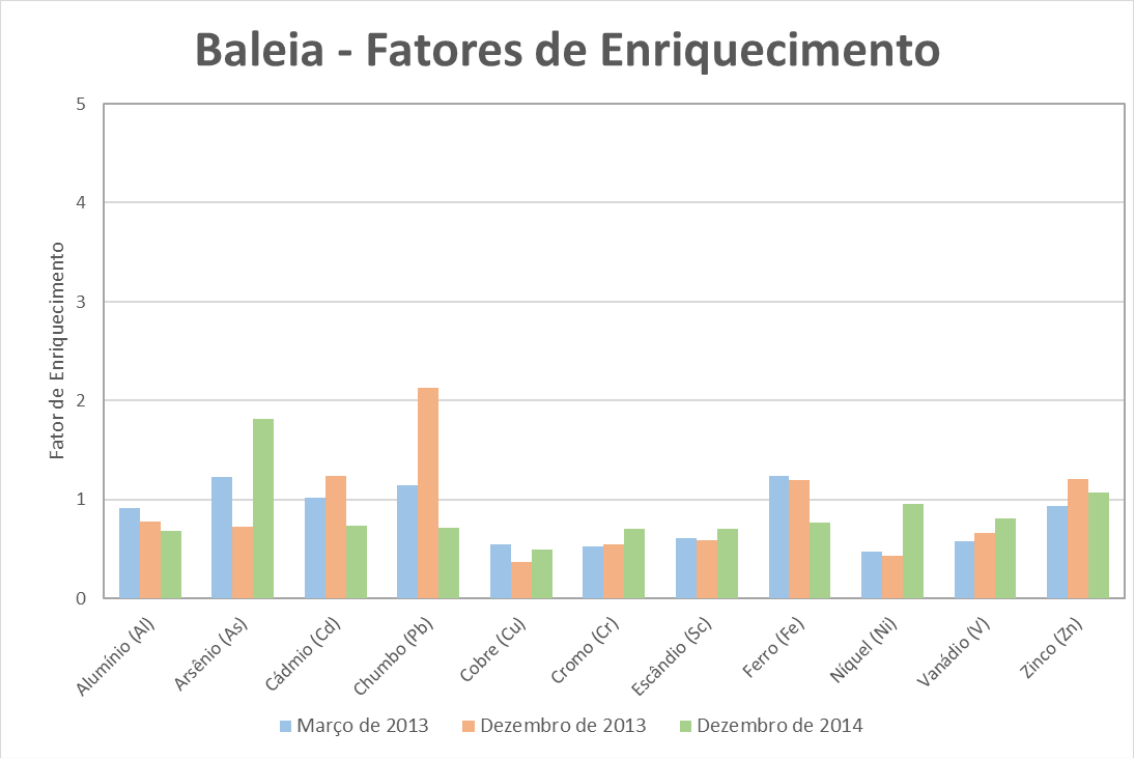

Figura 23 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto Baleia*

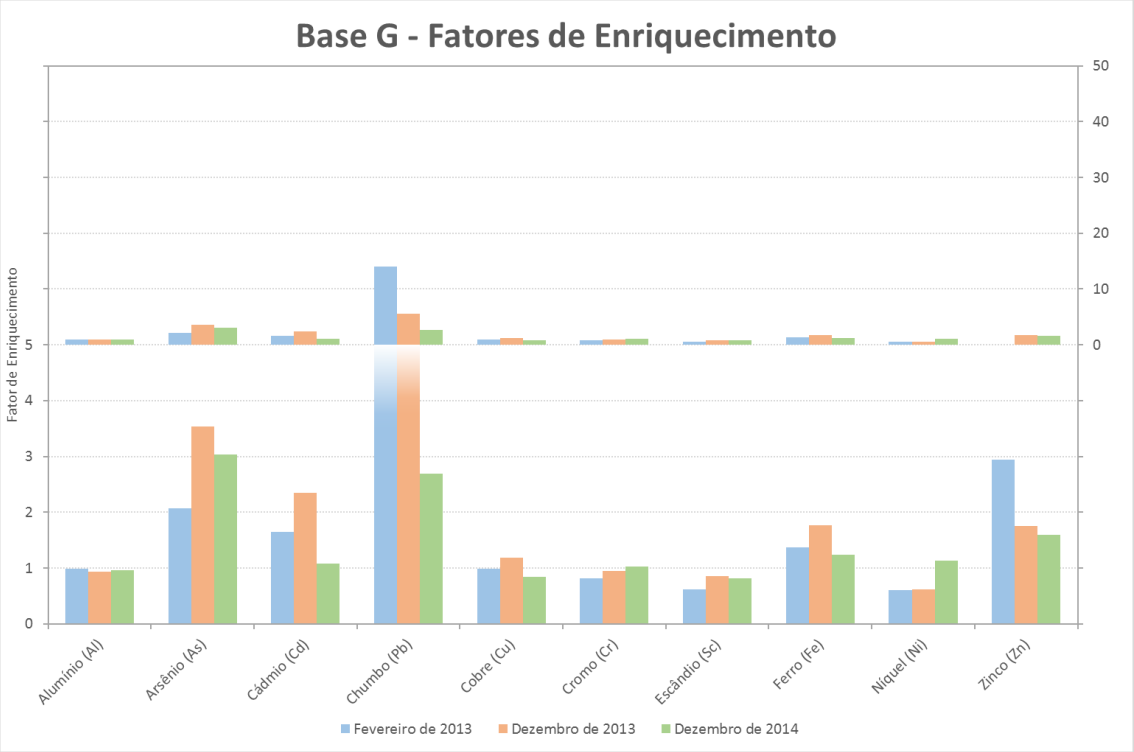

Figura 24 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto Base G*

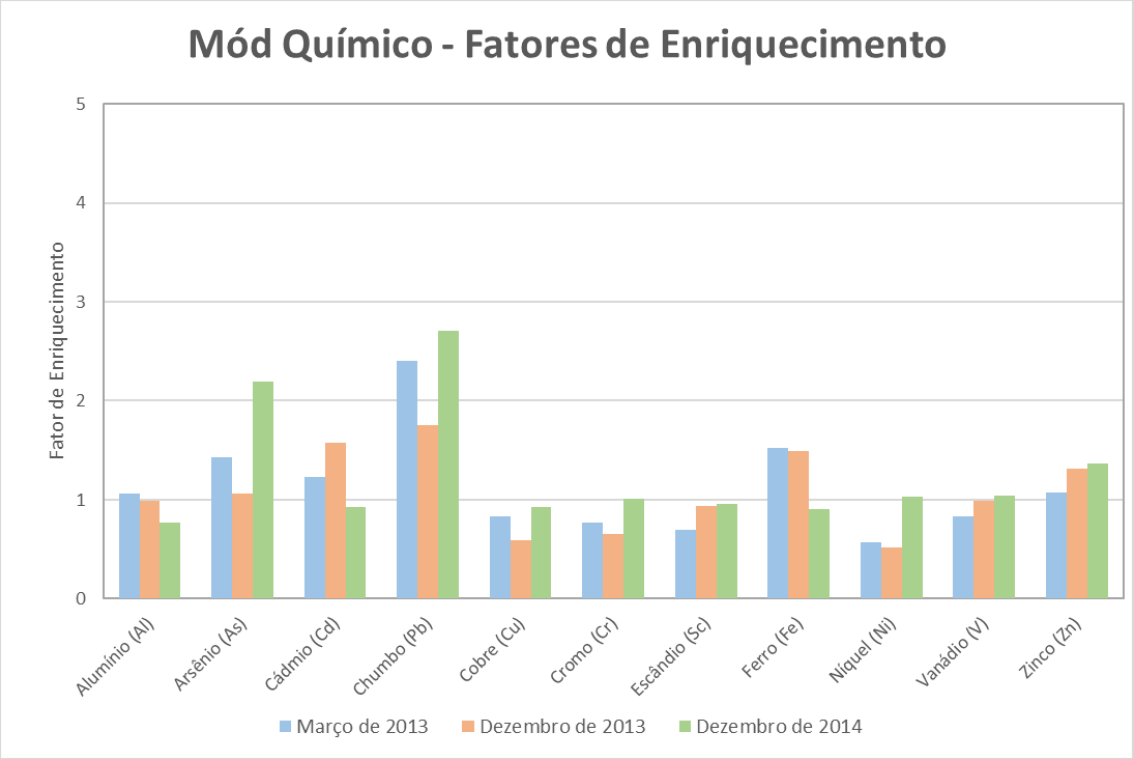

Figura 25 *- Fatores de Enriquecimento para o ponto Módulo Químico*

Avaliando as figuras apresentadas anteriormente, é possível agrupar os pontos em quatro conjuntos com os seguintes comportamentos gerais ao longo do tempo:

A. **Moderada ou nenhuma contaminação**
   - **EACF 01, EACF 08, Baleia e Módulo Químico –** nestes pontos não foram observados Fatores de Enriquecimento acima de 5, indicando moderada ou nenhuma contaminação dos elementos analisados neste estudo.

B. **Significativo aumento de contaminação**
   - **EACF 02 e EACF 03 –** estes pontos apresentam moderada ou nenhuma contaminação nos primeiros dois anos de monitoramento, com um aumento significativo de teores de chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco durante a última campanha de amostragem.
   - **EACF 05, EACF 06 e EACF 07** – ocorre um significativo aumento de contaminação de cromo e níquel na última campanha de amostragem, com oscilações nos teores de chumbo, cobre e zinco. Os picos destas oscilações apresentam elevados valores de desvio-padrão devido aos valores significativamente diferentes obtidos nas replicatas de alguns elementos.
   - **EACF G1** – os teores de Pb, Cu e Zn da primeira campanha apresentam-se significativamente menores do que os teores das amostragens subsequentes. Notam-se desvios bastante elevados nestes mesmos elementos, derivados de teores significativamente diferentes entre si nas replicatas;
   - **EACF G2** – este ponto apresenta um significativo aumento nos teores de cromo e níquel nas duas últimas campanhas de amostragem. Observa-se uma oscilação significativa nos teores de chumbo e uma diminuição nos teores de zinco.

C. **Aumento seguido de diminuição de contaminação**
   - **EACF 04, EACF 09 e EACF 10** – entre a primeira e a segunda campanha de amostragem, observa-se um aumento

significativo de chumbo, cobre zinco, seguido de uma pequena diminuição nos teores destes elementos.

D. **Significativa diminuição de contaminação**

- **EACF G3 e EACF G4** – os dois pontos mencionados apresentaram altos teores de chumbo, cobre e zinco nas primeiras amostragens, tendo sido observado uma significativa queda de teores destes elementos. Nota-se também um *hotspot* de cromo e níquel na penúltima campanha de amostragem.
- **Base G** – observa-se uma queda no Fator de Enriquecimento no chumbo, de 14 (primeira campanha de amostragem) para 2,7 (terceira campanha).

O agrupamento dos pontos de amostragem de solo é apresentado na **Figura 26**:

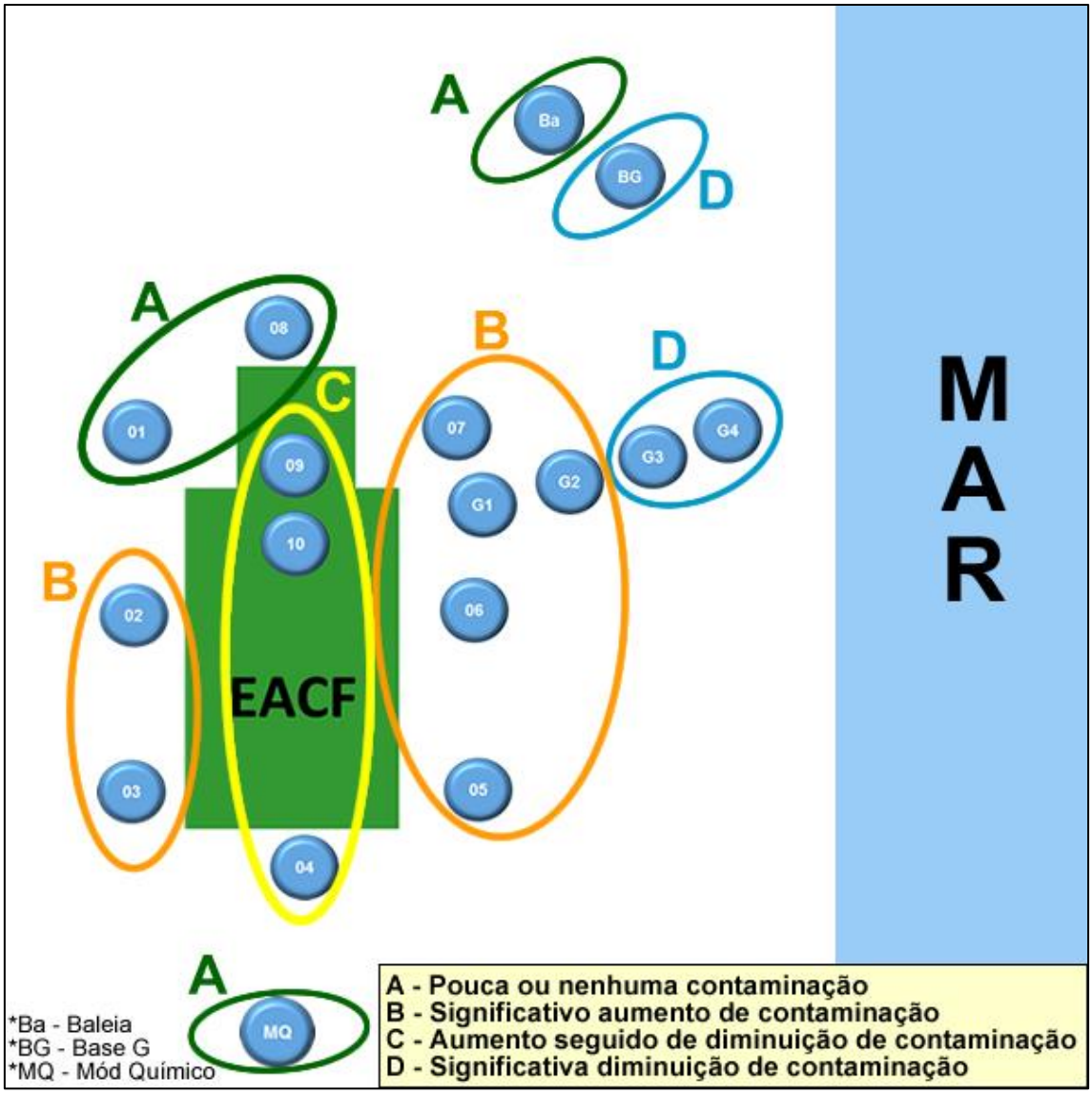

Figura 26 *– Agrupamento dos pontos de amostragem a partir dos resultados obtidos*

De acordo com a **Figura 26**, observa-se que dois dos três pontos que não se encontram adjacentes ao antigo módulo principal da estação (Baleia e Módulo Químico), além das amostras coletadas à noroeste da mesma (EACF 01 e EACF 08), não apresentaram indícios de introdução de metais e semi-metais devido ao incêndio ou durante o processo de remoção de resíduos.

No interior, a leste e a oeste da antiga estação antártica, observou-se um significativo aumento ao longo do tempo de teores de Pb, Cu e Zn. Tais aumentos possivelmente foram causados pela movimentação de máquinas durante o processo de remoção de resíduos onde o material contaminado pode ter sido movido de um ponto de maiores teores para outro de menores teores.

Na porção interna das ruínas, observou-se uma diminuição nos teores desses mesmos metais a partir do segundo ano de monitoramento, sendo a remoção de resíduos a provável causa desta redução.

Na região do ponto Base G, G3 e G4, observou-se uma diminuição nos teores de metais, indicando que a remoção de resíduos foi eficiente nestes locais. Uma vez que estes pontos estão mais afastados do que os presentes no interior e proximidades das ruínas da antiga estação antártica, a quantidade de material a ser removido assim como a movimentação de máquinas durante o processo de remoção foi provavelmente menor, gerando menores possibilidades de reintrodução de materiais contaminados nesses pontos.

De forma geral, os dados indicam um enriquecimento de chumbo, cobre e zinco no solo ao redor da antiga estação antártica brasileira, tendo estes elementos apresentado significantes Fatores de Enriquecimento em todos os pontos impactados em ao menos uma das campanhas de monitoramento. Estes dados corroboram com análises realizadas em amostras de solo coletadas imediatamente após o incêndio, onde os mesmos elementos (chumbo, cobre e zinco) apresentaram-se com elevados Fatores de Enriquecimento (GUERRA et al., 2013). Também foram observados elevados teores de cromo e níquel nas amostras 02, 03, G2, G3 e G4, principalmente nas últimas campanhas de amostragem.

Uma vez que a maior parte das instalações foram consumidas no incêndio, não é possível afirmar que tipo de material atingido promoveu a introdução destes elementos no solo, sendo necessárias melhores investigações na área para detectar as possíveis fontes.

5.2.1 Fragmentos de metais

Diversas amostras apresentaram altos desvios de resultado entre as duplicatas – alguns acima de 100%. Esses desvios foram identificados principalmente nos elementos com maiores teores e alto Fator de Enriquecimento – cobre, chumbo e zinco. Outros elementos da mesma amostra apresentaram valores consistentes entre as análises. As **Tabela 16** e **17**

apresentam alguns exemplos dessas ocorrências, onde os valores em negrito representam os desvios-padrões relativos (DPR) maiores do que 25%:

Tabela 16 *– Teores de metais nas replicatas da amostra EACF 07 (março de 2013) – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 7 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	21.030	15.556	17.086	17.890	15,79%
Arsênio (As)	3,83	2,83	3,98	3,54	17,68%
Cádmio (Cd)	1,83	1,90	1,90	1,88	2,09%
Chumbo (Pb)	316,04	131,60	341,37	263,00	**43,54%**
Cobre (Cu)	1.681,05	189,68	226,80	699,18	**121,65%**
Cromo (Cr)	17,04	12,11	13,71	14,29	17,61%
Escândio (Sc)	4,54	4,03	4,15	4,24	6,37%
Ferro (Fe)	58.003	39.793	46.376	48.057	19,19%
Níquel (Ni)	9,55	6,39	6,65	7,53	23,27%
Vanádio (V)	51,98	48,12	50,35	50,15	3,86%
Zinco (Zn)	999,93	491,41	760,21	750,52	**33,90%**

Tabela 17 *– Teores de metais nas replicatas da amostra EACF 09 (março de 2013) – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 9 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	13.386	17.910	20.740	17.345	21,39%
Arsênio (As)	4,85	4,97	5,16	5,00	3,09%
Cádmio (Cd)	9,91	8,95	10,54	9,80	8,19%
Chumbo (Pb)	312,10	253,19	241,29	268,86	14,10%
Cobre (Cu)	6.753	2.699	3.931	4.461	**46,58%**
Cromo (Cr)	45,18	36,80	47,90	43,29	13,36%
Escândio (Sc)	3,86	3,86	4,04	3,92	2,70%
Ferro (Fe)	60.046	71.534	87.734	73.104	19,03%
Níquel (Ni)	26,19	17,75	24,38	22,77	19,51%
Vanádio (V)	38,06	42,56	42,57	41,06	6,33%
Zinco (Zn)	13.386	17.910	20.740	17.345	21,39%

Uma vez que estas inconsistências apresentaram-se apenas nos elementos com elevados valores de Fator de Enriquecimento, levantou-se a hipótese da presença de fragmentos destes metais que impossibilitariam que a amostra fosse homogênea e representativa do local de coleta. Os fragmentos metálicos gerariam flutuações nos teores de metais das replicatas, pois o processo analítico utiliza reagentes altamente oxidantes capazes de promover a oxidação completa e solubilização dos fragmentos, transformando-os em íons metálicos que podem ser quantificados.

A fim de testar essa hipótese, algumas amostras que apresentaram tais inconsistências foram escolhidas para uma análise visual, realizada utilizando um microscópio *Olympus®,* modelo SZ4045 equipado com lentes WHSZ 10X – H/22, capaz de amplificar as imagens em 40 vezes. As figuras abaixo apresentam algumas imagens obtidas na análise realizada:

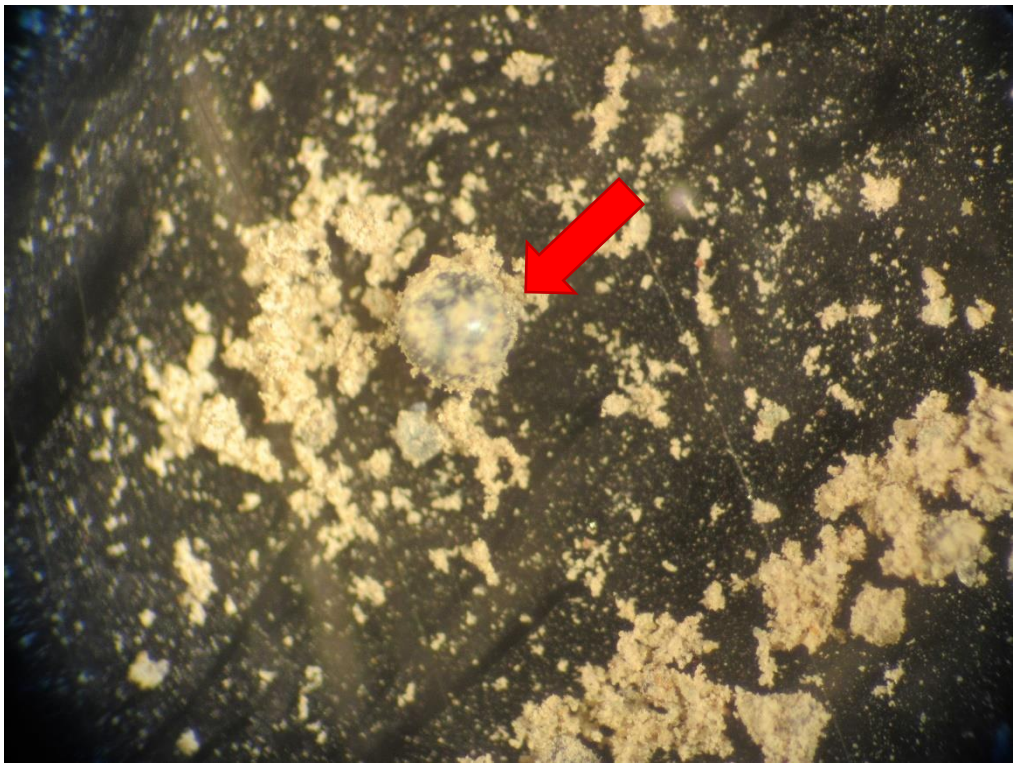

Figura 27 *– Fragmento metálico na amostra EACF 07 – Março/2013*

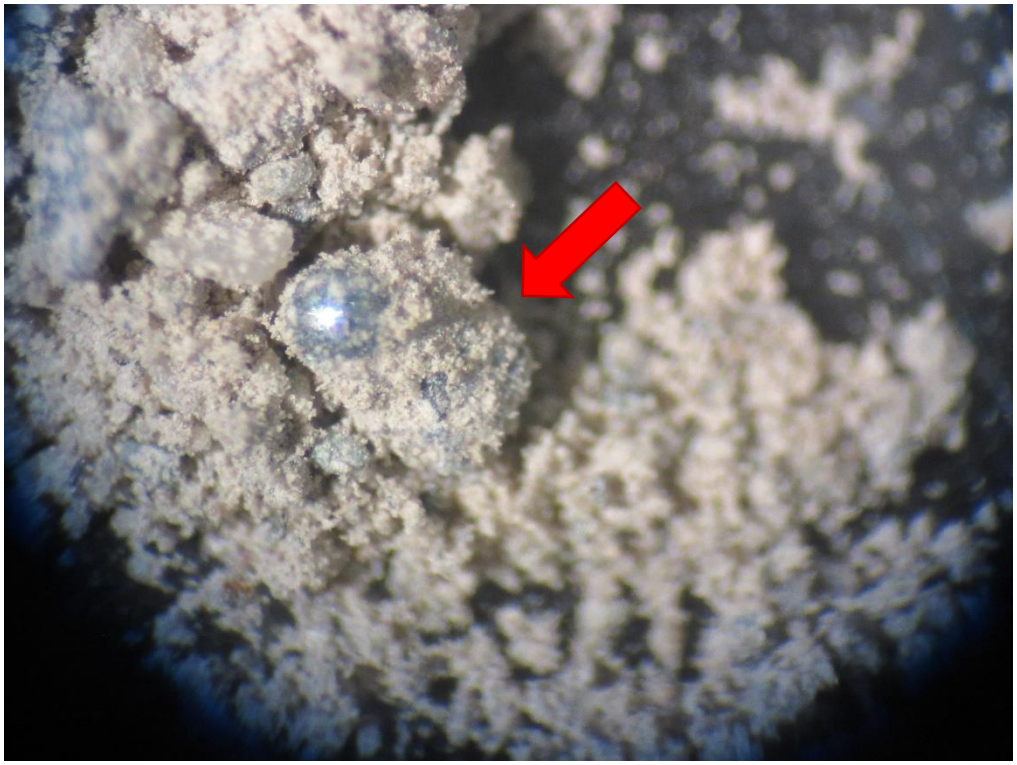

Figura 28 *– Fragmento metálico na amostra EACF 07 – Março/2013*

Figura 29 *– Fragmento metálico na amostra EACF 09 – Março/2013*

A análise visual das amostras fornece evidências de que o calor gerado pelo incêndio promoveu a fusão de diversos materiais metálicos, que quando solidificados, se agregaram à superfície dos grãos do solo ou mesmo geraram fragmentos de metais. A presença destes fragmentos valida a hipótese levantada sobre a flutuação dos resultados.

Amostras de solo coletadas em março de 2012 – um mês após o acidente – indicaram a introdução de cobre, chumbo e zinco, sendo os dois últimos em elevadas quantidades na fração lixiviável (GUERRA et al., 2013). Pb e Zn apresentam potenciais de redução padrão negativos (-0,13V para Pb e -0,76V para Zn) que tornam estes metais suscetíveis à oxidação por uma solução ácida. Por outro lado, o cobre possui um potencial de redução padrão positivo (+0,34V), que torna necessário utilizar reagentes oxidantes para promover a remoção de elétrons dos átomos de cobre metálico. A quantificação de metais na fração lixiviável utiliza-se da extração com solução ácida não oxidante (usualmente ácido acético glacial), oxidando chumbo e zinco metálicos, porém sem reagir com cobre metálico. Desta forma, é provável que as amostras que apresentaram elevados teores de cobre, chumbo e zinco, coletadas neste e em outros estudos pós-incêndio, contenham fragmentos metálicos destes metais.

5.3 Teores de mercúrio em amostras de solo

A

Tabela 18 apresenta os teores de mercúrio obtidos no primeiro lote de análises de solo:

Tabela 18 *– Teores de mercúrio em amostras de solo – valores em µg.kg^{-1}*

Amostra	Hg	Amostra	Hg
EACF 01 *(Fev/14)*	<LQM	EACF 10 *(Fev/14)*	288,64
EACF 02 *(Fev/14)*	<LQM	EACF G1 *(Fev/14)*	369,08
EACF 03 *(Fev/14)*	<LQM	EACF G2 *(Fev/14)*	115,82
EACF 04 *(Fev/14)*	119,12	EACF G3 *(Fev/14)*	46,83
EACF 05 *(Fev/14)*	42,89	EACF G4 *(Fev/14)*	40,37
EACF 06 *(Fev/14)*	91,11	Hennequin *(Jan/14)*	<LQM
EACF 07 *(Fev/14)*	<LQM	Baleia *(Dez/13)*	<LQM
EACF 08 *(Fev/14)*	138,05	Punta Ullman *(Jan/14)*	44,46
EACF 09 *(Fev/14)*	162,08	Módulo Químico *(Dez/13)*	<LQM

As amostras deste primeiro lote de análises correspondem ao período intermediário avaliado neste estudo (final de 2013 e começo de 2014), ou seja, estão sujeitas às possíveis alterações causadas tanto pelo incêndio quanto pelo processo de remoção de resíduos. De fato, parte destas amostras apresentaram altos teores de metais, indicando introdução destes elementos no solo da região. Por outro lado, a análise de mercúrio não apresentou valores maiores do que o Valor de Prevenção (VP) para o mercúrio estabelecido pela legislação brasileira – 500 µg.kg^{-1} (CONAMA, 2013). Por estes motivos, somado à baixa frequência analítica para análise deste elemento dada à utilização do VGA (*Vapor Generated Acessory*) junto ao ICP-OES, não se julgou necessário a realização das análises das demais amostras coletadas.

5.4 Teores de metais e semi-metais em amostras de sedimento

Como não existem valores de referência para sedimento antártico, optou-se pela utilização de valores de referência internacional comumente utilizados na literatura e estabelecidos pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2001) – TEL e PEL. Os valores de TEL (*Threshold Level Effects*) correspondem aos teores máximos de metais e arsênio nos quais não são esperados efeitos adversos à biota. Já os valores acima de PEL (*Probable Level Effects*) correspondem aos teores nos quais são esperados estes efeitos

adversos. Nos valores intermediários entre as duas faixas, encontram-se os teores nos quais os efeitos adversos são esperados ocasionalmente.

A **Tabela 19** apresenta os valores estabelecidos pela CCME enquanto a

Tabela 20 apresenta os valores máximos e mínimos, assim como a média e desvio-padrão das amostras de sedimento analisadas. A **Tabela XVII** do **ANEXO A** apresenta os valores obtidos em cada amostra analisada.

Tabela 19 *– Valores de referência para sedimento – em mg.kg^{-1}*

Elemento	TEL[e]	PEL[e]
Arsênio (As)	7,24	41,6
Cádmio (Cd)	0,7	4,2
Chumbo (Pb)	30,2	112
Cobre (Cu)	18,7	108
Cromo (Cr)	52,3	160
Zinco (Zn)	124	271

[e] Valores estabelecidos por *Canadian Council of Ministers of the Environment (2001)*

Tabela 20 *– Valores máximos, mínimos, média e desvio-padrão das amostras de sedimento – em mg.kg^{-1}*

Elemento	Intervalo de teores (n=54)	Média e Desvio-padrão (n=54)
Alumínio (Al)	13.273 - 31.551	20.853 ± 4.441
Arsênio (As)	2,92 - 13,86	7,19 ± 2,6
Cádmio (Cd)	0,69 - 1,81	1,15 ± 0,3
Chumbo (Pb)	2,37 - 12,09	6,09 ± 1,8
Cobre (Cu)	37,73 - 94,51	62,35 ± 13,4
Cromo (Cr)	2,53 - 14,58	8,15 ± 2,2
Escândio (Sc)	3,28 - 9,26	5,00 ± 1,0
Ferro (Fe)	21.189 - 52.189	35.601 ± 6.848
Níquel (Ni)	2,88 - 20,64	8,15 ± 3,1
Vanádio (V)	41,77 - 96,45	64,28 ± 12,5
Zinco (Zn)	40,65 - 72,13	57,29 ± 7,2

Avaliando os dados das tabelas acima, observa-se pouca variabilidade nos teores de metais nas amostras de sedimento. Os teores de cromo, chumbo e zinco se apresentaram valores abaixo de TEL, estando estes metais em teores considerados como não prejudiciais à biota.

Os valores máximos de teores de arsênio, cobre e cádmio, assim como suas médias, indicam que estes metais possuem teores capazes de, ocasionalmente, gerarem efeitos adversos à biota, pois estes valores se apresentaram entre TEL e PEL.

Os teores de metais e arsênio obtidos neste estudo possuem ordem de grandeza similar às amostras de testemunhos coletadas durante a OPERANTAR XXV (RIBEIRO et al., 2011), conforme apresentado na

Tabela 21. Assim, estes teores não podem ser associados ao incêndio de fevereiro de 2012.

Tabela 21 *– Comparativo de teores de metais e arsênio comparado à literatura (mg.kg^{-1})*

Elemento	Este estudo	2006/2007[f]
Alumínio (Al)	13.273 – 31.551	-
Arsênio (As)	2,9 – 13,9	2 – 12
Cádmio (Cd)	0,7 – 1,8	0,4 – 0,9
Chumbo (Pb)	2,4 – 12,1	3 - 11
Cobre (Cu)	37,7 – 94,5	47 - 84
Cromo (Cr)	2,5 – 14,6	7 - 12
Escândio (Sc)	3,3 – 9,3	4 - 7
Ferro (Fe)	21.189 – 52.189	-
Níquel (Ni)	2,9 – 20,6	3 - 10
Vanádio (V)	41,8 – 96,5	-
Zinco (Zn)	40,6 – 72,1	44 - 89

Uma vez que as amostras foram coletadas com pegador do tipo *Van-Veen* – equipamento cuja coleta abrange aproximadamente os 10 primeiros centímetros do fundo marinho – e que a taxa de sedimentação calculada a partir do decaimento de ^{137}Cs e ^{210}Pb na região é de cerca de 3,5 mm.ano^{-1} (FIGUEIRA et al., 2005) – resultando em pouco mais de 1 cm de material depositado entre o acidente e a última coleta – pode-se considerar que uma possível introdução de contaminantes levaria mais tempo para poder ser detectada no sedimento marinho.

Assim, embora este estudo não tenha detectado alterações significativas na distribuição de metais e arsênio no sedimento da região provenientes do incêndio de fevereiro de 2012, estudos futuros podem vir a encontrar teores maiores destes mesmos elementos, devido à constante lixiviação e deposição de material no fundo marinho.

[f] (RIBEIRO et al., 2011)

5.5 Teores de mercúrio em amostras de sedimento

As análises realizadas neste estudo não indicaram alterações dos teores de mercúrio no solo e nem de metais e arsênio no sedimento marinho. Além disso, dados da literatura demonstram que não existem alterações de mercúrio nestas matrizes (SANTOS et al., 2006) ou organismos de níveis tróficos basais (SANTOS et al., 2006; TREVIZANI, 2014), não existindo portanto, fontes significativas de mercúrio que poderia ser mobilizado para sedimento marinho. Por este motivo, somado à baixa frequência analítica da análise deste elemento, optou-se pela não realização da quantificação de mercúrio nas amostras de sedimento.

6 Conclusão

De forma geral, as análises de solo coletadas ao redor das ruínas da antiga EACF indicam que enquanto alguns pontos sofreram pouco ou nenhum impacto nos teores de metais, em outros o incêndio promoveu uma introdução significativa de chumbo, cobre e zinco, que apresentaram Fatores de Enriquecimento de até 208,9; 189,7 e 111,6, respectivamente, corroborando com estudos anteriores também realizados após o incêndio. Estes elementos provavelmente apresentam-se nas amostras na forma metálica, seja como fragmentos ou recobrindo os grãos do solo.

As amostras coletadas entre 2014 e 2015 apresentaram elevados teores de Cr e Ni, indicando que algum processo pós-acidente realizado neste período pode ter promovido a introdução destes elementos no solo.

O processo de remoção de resíduos realizado após o acidente mostrou-se eficiente em alguns pontos de coleta, onde foram identificadas significativa redução nos teores de metais. Por outro lado, estes mesmos processos podem ter promovido a reintrodução ou mobilização de elementos de um ponto a outro, pois foram identificados aumentos dos teores de metais nas porções leste e oeste da antiga estação.

Embora este estudo tenha encontrado evidências de introdução de metais no solo da região, não foram observadas alterações significativas de mercúrio nesta matriz. Além disso, amostras de sedimento coletadas no mesmo período não apresentaram indícios de introdução destes elementos, pois, como a região possui baixa taxa de sedimentação (cerca de 3,5 $mm.ano^{-1}$), as alterações nesta matriz levam mais tempo para ser detectadas. Assim, estudos futuros podem vir a detectar alterações nos teores de metais provenientes do incêndio de fevereiro de 2012.

7 Referências Bibliográficas

ANDREWS, S.; SUTHERLAND, R. A. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii. **Science of the Total Environment**, v. 324, n. 1–3, p. 173–182, 2004.

ATS (Secretariat of the Antarctic Treaty). Annex III: Waste Disposal and Waste Management. **The Protocol on Environmental Protection of the Antarctic Treaty**, n. c, 1991.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary tables. **Canadian Council of Ministers of the Environment**, p. 5, 2001.

COLABUONO, F. I. et al. Persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses after fire in Brazilian Antarctic Station. **XI SCAR Biology Symposium**, n. March 2012, p. 1–4, 2013.

COMNAP (Council of Managers of National Antarctic Program). **Main Antarctic Facilities**. Disponível em: <https://www.comnap.aq/Information/SiteAssets/SitePages/Home/Antarctic_Facilities_List_13Feb2014.xls>. Acesso em: 18 fev. 2015.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução Nº 460, de 30 de dezembro de 2013**, 2013. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>

CROCKETT, A. B. Background levels of metals in soils, McMurdo Station, Antarctica. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 50, n. 3, p. 289–296, 1998.

DICKHUT, R. M. et al. Aerosol-mediated transport and deposition of brominated diphenyl ethers to Antarctica. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 3135–3140, 2012.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

FIGUEIRA, R. C. L. et al. Pb-210, Ra-226 and Cs-137 levels and sedimentation rate in Admiralty Bay, Antarctic Peninsula. **1st International Nuclear Chemistry Congress.**, p. 289–90., 2005.

GUERRA, M. B. B. et al. Heavy metals contamination in century-old manmade technosols of Hope Bay, Antarctic Peninsula. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 222, p. 91–102, 2011.

GUERRA, M. B. B. et al. Post-fire study of the Brazilian Scientific Antarctic Station: Toxic element contamination and potential mobility on the surrounding environment. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 21–27, 2013.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos - Revisão 2. 2007.

IZZAGUIRRE, I.; MATALONI, G. **Antártida, Descubriendo el Continente Blanco**. 1ª ed. Buenos Aires: Del Nuevo Extremo, 2000.

LEE, P. K. et al. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. **Science of the Total Environment**, v. 201, n. 1, p. 1–15, 1997.

MACHADO, M. C. S.; BRITO, T. **Antártica: ensino fundamental e ensino médio**. 1ª ed. Brasília: Ministério da Educação, 2006. v. 9

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Brasil conclui estudos geotécnicos para reerguer unidade na Antártica**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/9914-brasil-conclui-estudos-geotecnicos-para-reerguer-unidade-na-antartica>. Acesso em: 22 jun. 2015.

MONTONE, R. C. et al. Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4665–4671, 2010.

MONTONE, R. C. et al. Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in penguins of the genus Pygoscelis in Admiralty Bay — An Antarctic specially managed area. **Marine Pollution Bulletin**, p. 2–7, 2016.

NSF (National Science Foundation). **U.S. Antarctic Program Painel Report**. Washington: National Science Foundation, 1997. Disponível em: <http://www.nsf.gov/pubs/1997/antpanel/antpan05.pdf>.

RIBEIRO, A. P. et al. Arsenic and trace metal contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution**

Bulletin, v. 62, n. 1, p. 192–196, 2011.

SANTOS, I. R. et al. Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organisms of Admiralty Bay, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 304–311, 2006.

SECIRM (Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar). **Programa Antártico Brasileiro**. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/secirm/portugues/proantar.html>. Acesso em: 18 fev. 2015.

SIMAS, F. N. B. **Solos da Baía do Almirantado, Antártica Marítima: Mineralogia, Gênese, Classificação e Biogeoquímica**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução d ed. São Paulo: Thomson, 2006.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1132–1144, 2002.

TIN, T. et al. Impacts of local human activities on the Antarctic environment. v. 21, n. 1, p. 3–33, 2009.

TREVIZANI, T. H. **Bioacumulação de metais pesados e avaliação da biomagnificação na biota da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2014.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3050b: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils - Revision 2. 1996a.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices - Revision 0. n. December, 1996b.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). EPA METHOD 6010C Revision 3: INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY. n. February, p. 1–34, 2007a.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 7471b: Mercury in Solid or Semisolid Waste - Revision 2. 2007b.

WARD, P. **Antarctica Fire History**. Disponível em: <http://www.coolantarctica.com/Antarctica fact file/antarctica_fire_history.htm>. Acesso em: 18 fev. 2015.

XIN, Z. **Be careful , Here is Antarctica**. Disponível em: <www.anta.canterbury.ac.nz/documents/>. Acesso em: 19 fev. 2015.

ANEXO A – Teores de metais e As nas amostras analisadas

***Tabela I** – Teores de metais e As em amostras de solo – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Refúgio II			Punta Plaza		Punta Ullman		
	Mar-13	**Jan-14**	**Dez-14**	**Mar-13**	**Jan-14**	**Mar-13**	**Jan-14**	**Dez-14**
Alumínio (Al)	26.163	18.924	17.123	20.881	16.578	27.196	27.198	37.216
Arsênio (As)	9,52	7,15	10,12	7,15	6,81	4,64	4,22	5,63
Cádmio (Cd)	1,12	1,72	1,07	1,09	1,34	0,85	1,19	0,75
Chumbo (Pb)	8,77	7,24	7,60	7,22	5,92	4,78	5,33	4,56
Cobre (Cu)	71,68	78,75	82,30	65,07	67,30	44,73	60,89	64,99
Cromo (Cr)	5,02	5,96	10,20	3,61	5,06	5,34	5,95	9,82
Escândio (Sc)	4,84	6,31	6,21	6,79	5,58	4,62	5,98	8,74
Ferro (Fe)	45.692	45.388	33.128	35.472	37.587	36.083	36.610	27.794
Níquel (Ni)	8,15	7,17	15,42	5,11	5,46	6,30	6,23	14,53
Vanádio (V)	40,50	45,23	63,11	49,45	53,62	51,84	55,98	96,58
Zinco (Zn)	52,38	62,23	64,69	53,58	55,27	51,24	65,41	55,21

***Tabela I** – Teores de metais e As em amostras de solo – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	Botany			Hennequin			
	Mar-13	**Jan-14**	**Dez-14**	**Mar-13**	**Jan-14**	**Dez-14**	**Jan-15**
Alumínio (Al)	22.005	17.126	21.717	23.190	14.595	32.232	19.798
Arsênio (As)	2,39	2,18	4,46	4,00	1,04	3,11	3,73
Cádmio (Cd)	0,95	1,02	0,72	1,02	1,11	0,75	0,79
Chumbo (Pb)	4,66	4,54	4,94	4,97	2,84	4,05	3,86
Cobre (Cu)	59,37	60,52	94,51	43,73	48,24	77,60	53,17
Cromo (Cr)	10,94	10,52	14,58	9,82	5,28	12,91	12,97
Escândio (Sc)	5,87	5,87	9,26	5,97	5,20	10,28	9,27
Ferro (Fe)	34.704	28.782	24.454	42.152	28.939	27.969	25.965
Níquel (Ni)	11,10	9,69	20,64	10,43	8,31	18,44	18,01
Vanádio (V)	76,25	60,79	88,63	99,49	67,34	113,09	128,02
Zinco (Zn)	47,86	51,49	60,99	51,84	47,27	62,41	66,67

***Tabela II** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 1 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 1 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	17.905	21.162	19.582	19.550	8,33%
Arsênio (As)	6,29	6,33	6,68	6,43	3,30%
Cádmio (Cd)	1,09	1,63	1,65	1,46	21,62%
Chumbo (Pb)	8,12	8,97	8,33	8,47	5,23%
Cobre (Cu)	85,53	91,52	85,98	87,68	3,81%
Cromo (Cr)	5,49	6,70	6,92	6,37	12,06%
Escândio (Sc)	5,06	5,63	5,66	5,45	6,14%
Ferro (Fe)	38.244	46.214	41.766	42.075	9,49%
Níquel (Ni)	7,26	6,71	6,43	6,80	6,19%
Vanádio (V)	35,06	46,99	49,50	43,85	17,59%
Zinco (Zn)	55,90	60,19	57,29	57,79	3,78%

***Tabela II** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 1 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 1 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	18.636	23.644	23.616	21.965	13,13%
Arsênio (As)	5,88	7,85	7,70	7,14	15,37%
Cádmio (Cd)	1,51	1,81	1,79	1,70	9,83%
Chumbo (Pb)	11,94	10,03	9,11	10,36	13,92%
Cobre (Cu)	92,65	93,29	91,47	92,47	1,00%
Cromo (Cr)	6,95	7,48	7,63	7,35	4,84%
Escândio (Sc)	6,47	6,00	5,89	6,12	5,02%
Ferro (Fe)	45.220	49.907	50.646	48.591	6,06%
Níquel (Ni)	8,62	6,97	6,97	7,52	12,63%
Vanádio (V)	44,17	51,70	52,49	49,45	9,29%
Zinco (Zn)	72,76	68,47	67,31	69,51	4,13%

Tabela II *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 1 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 1 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	19.220	19.075	19.485	19.260	1,08%
Arsênio (As)	8,34	9,81	9,51	9,22	8,41%
Cádmio (Cd)	1,45	1,46	1,52	1,47	2,64%
Chumbo (Pb)	8,55	8,97	8,66	8,72	2,49%
Cobre (Cu)	97,30	98,20	98,55	98,02	0,66%
Cromo (Cr)	8,83	8,46	8,18	8,49	3,83%
Escândio (Sc)	6,93	6,84	6,83	6,87	0,83%
Ferro (Fe)	38.492	38.495	39.972	38.986	2,19%
Níquel (Ni)	11,54	11,46	11,77	11,59	1,40%
Vanádio (V)	53,29	50,97	50,57	51,61	2,84%
Zinco (Zn)	65,54	70,57	67,03	67,71	3,82%

Tabela III *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 2 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 2 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	19.084	22.167	23.802	21.684	11,05%
Arsênio (As)	6,29	6,09	7,37	6,58	10,44%
Cádmio (Cd)	1,14	1,66	1,72	1,51	21,34%
Chumbo (Pb)	8,05	9,51	9,13	8,90	8,50%
Cobre (Cu)	87,76	94,77	104,73	95,75	8,91%
Cromo (Cr)	5,67	6,28	6,41	6,12	6,47%
Escândio (Sc)	5,30	5,69	6,01	5,67	6,22%
Ferro (Fe)	39.323	46.870	48.779	44.991	11,11%
Níquel (Ni)	7,24	6,57	6,93	6,92	4,82%
Vanádio (V)	37,69	48,29	49,42	45,13	14,35%
Zinco (Zn)	60,99	59,34	61,62	60,65	1,94%

Tabela III *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 2 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 2 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	19.667	22.846	21.349	21.287	7,47%
Arsênio (As)	6,57	7,33	5,76	6,56	11,95%
Cádmio (Cd)	1,53	1,73	1,68	1,65	6,17%
Chumbo (Pb)	12,26	11,88	11,47	11,87	3,30%
Cobre (Cu)	103,06	102,15	96,16	100,45	3,73%
Cromo (Cr)	6,64	8,33	7,07	7,35	11,96%
Escândio (Sc)	6,73	6,21	5,88	6,27	6,86%
Ferro (Fe)	45.500	46.863	43.631	45.331	3,58%
Níquel (Ni)	8,71	7,39	7,01	7,70	11,62%
Vanádio (V)	39,94	47,81	42,84	43,53	9,14%
Zinco (Zn)	62,05	61,59	58,61	60,75	3,07%

Tabela III *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 2 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 2 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	17.207	16.742	17.922	17.290	3,44%
Arsênio (As)	7,84	9,27	6,93	8,01	14,72%
Cádmio (Cd)	2,24	2,34	2,23	2,27	2,62%
Chumbo (Pb)	133,73	158,18	158,81	150,24	9,52%
Cobre (Cu)	1273,88	615,77	397,87	762,50	**59,81%**
Cromo (Cr)	43,61	44,96	50,31	46,29	7,65%
Escândio (Sc)	7,08	7,11	7,20	7,13	0,86%
Ferro (Fe)	33.986	33.452	36.157	34.532	4,15%
Níquel (Ni)	125,91	127,55	136,28	129,91	4,29%
Vanádio (V)	68,07	68,31	68,36	68,25	0,23%
Zinco (Zn)	263,46	289,56	287,25	280,09	5,16%

***Tabela IV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 3 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 3 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	23.428	19.184	18.164	20.258	13,78%
Arsênio (As)	3,89	6,54	4,88	5,10	**26,18%**
Cádmio (Cd)	1,26	1,63	1,49	1,46	12,80%
Chumbo (Pb)	41,89	44,33	32,54	39,59	15,72%
Cobre (Cu)	221,17	143,39	121,32	161,96	**32,38%**
Cromo (Cr)	12,39	11,60	9,91	11,30	11,22%
Escândio (Sc)	5,06	4,98	4,80	4,95	2,78%
Ferro (Fe)	50.514	44.058	41.407	45.326	10,33%
Níquel (Ni)	7,21	6,95	6,26	6,80	7,21%
Vanádio (V)	47,57	47,32	47,92	47,60	0,63%
Zinco (Zn)	164,30	160,86	125,02	150,06	14,50%

***Tabela IV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 3 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 3 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	21.258	22.053	21.827	21.713	1,89%
Arsênio (As)	6,84	7,50	9,22	7,85	15,66%
Cádmio (Cd)	1,62	1,78	1,70	1,70	4,74%
Chumbo (Pb)	9,26	11,12	10,49	10,29	9,19%
Cobre (Cu)	110,09	109,48	104,09	107,89	3,06%
Cromo (Cr)	9,26	7,36	7,31	7,98	13,91%
Escândio (Sc)	7,38	6,53	6,48	6,80	7,44%
Ferro (Fe)	47.967	46.299	43.512	45.926	4,90%
Níquel (Ni)	9,33	7,42	7,24	8,00	14,49%
Vanádio (V)	44,82	43,61	44,51	44,31	1,42%
Zinco (Zn)	62,75	60,00	62,80	61,85	2,60%

***Tabela IV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 3 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 3 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	16.984	17.376	16.828	17.063	1,66%
Arsênio (As)	6,47	7,05	7,48	7,00	7,21%
Cádmio (Cd)	1,41	1,42	1,42	1,42	0,38%
Chumbo (Pb)	126,68	106,22	111,81	114,90	9,20%
Cobre (Cu)	3.828	193,88	183,89	1.402	**149,87%**
Cromo (Cr)	58,84	55,28	55,81	56,64	3,39%
Escândio (Sc)	7,02	7,12	6,96	7,04	1,16%
Ferro (Fe)	35.846	36.970	35.359	36.058	2,29%
Níquel (Ni)	129,81	131,42	132,86	131,36	1,16%
Vanádio (V)	69,65	73,05	70,41	71,04	2,51%
Zinco (Zn)	366,27	344,38	345,79	352,15	3,48%

***Tabela V** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 4 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 4 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	23.826	17.858	19.907	20.530	14,77%
Arsênio (As)	4,35	4,64	5,66	4,88	14,10%
Cádmio (Cd)	1,28	1,50	1,73	1,50	14,94%
Chumbo (Pb)	26,34	34,42	68,64	43,13	**52,06%**
Cobre (Cu)	89,66	85,65	97,62	90,98	6,70%
Cromo (Cr)	9,58	9,71	21,02	13,44	**48,88%**
Escândio (Sc)	5,34	4,78	5,44	5,19	6,88%
Ferro (Fe)	49.602	39.340	42.404	43.782	12,03%
Níquel (Ni)	7,68	6,49	6,86	7,01	8,68%
Vanádio (V)	45,83	43,47	50,12	46,47	7,25%
Zinco (Zn)	91,36	68,29	77,57	79,07	14,68%

***Tabela V** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 4 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 4 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	16.047	16.525	17.521	16.698	4,50%
Arsênio (As)	2,87	4,68	4,40	3,98	24,46%
Cádmio (Cd)	2,35	2,60	2,75	2,57	7,90%
Chumbo (Pb)	178,43	235,33	201,58	205,11	13,95%
Cobre (Cu)	683,08	543,27	2.585	1.270	**89,78%**
Cromo (Cr)	26,75	33,20	30,98	30,31	10,82%
Escândio (Sc)	4,93	4,46	4,55	4,65	5,38%
Ferro (Fe)	57.028	54.472	58.693	56.731	3,75%
Níquel (Ni)	11,25	10,90	12,78	11,64	8,59%
Vanádio (V)	45,44	44,64	45,34	45,14	0,97%
Zinco (Zn)	633,18	827,26	1.435	965,47	**43,38%**

***Tabela V** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 4 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 4 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	17.530	15.503	15.400	16.144	7,44%
Arsênio (As)	6,19	5,77	6,31	6,09	4,73%
Cádmio (Cd)	1,43	1,38	1,50	1,43	4,25%
Chumbo (Pb)	129,09	128,31	150,80	136,07	9,38%
Cobre (Cu)	251,77	221,91	326,68	266,78	20,23%
Cromo (Cr)	27,30	29,39	26,96	27,88	4,72%
Escândio (Sc)	7,02	6,61	7,07	6,90	3,63%
Ferro (Fe)	34.638	36.120	35.277	35.345	2,10%
Níquel (Ni)	16,56	16,84	16,67	16,69	0,84%
Vanádio (V)	71,90	68,09	70,48	70,16	2,74%
Zinco (Zn)	317,41	294,51	327,10	313,01	5,35%

***Tabela VI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 5 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 5 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	19.921	20.522	18.616	19.686	4,95%
Arsênio (As)	4,29	4,03	4,19	4,17	3,11%
Cádmio (Cd)	1,45	1,77	1,85	1,69	12,57%
Chumbo (Pb)	105,69	54,84	96,62	85,72	**31,64%**
Cobre (Cu)	138,72	134,04	142,77	138,51	3,15%
Cromo (Cr)	21,73	13,48	19,17	18,13	23,29%
Escândio (Sc)	4,81	5,09	4,88	4,93	2,95%
Ferro (Fe)	51.658	49.525	48.173	49.785	3,53%
Níquel (Ni)	9,17	6,94	8,36	8,16	13,85%
Vanádio (V)	45,46	52,33	49,32	49,04	7,02%
Zinco (Zn)	304,53	187,20	225,86	239,20	25,00%

***Tabela VI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 5 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 5 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	17.816	10.680	14.827	19.269	15.648	24,24%
Arsênio (As)	5,45	5,86	5,27	4,93	5,38	7,19%
Cádmio (Cd)	2,48	1,99	1,97	2,31	2,19	11,38%
Chumbo (Pb)	139,93	228,19	96,06	102,82	141,75	**42,87%**
Cobre (Cu)	540,13	767,68	1.620	3.727	1.664	**87,28%**
Cromo (Cr)	17,60	19,56	13,82	17,02	17,00	13,99%
Escândio (Sc)	5,21	4,94	4,04	4,31	4,62	11,73%
Ferro (Fe)	58.808	28.955	40.486	54.948	45.799	**29,96%**
Níquel (Ni)	10,50	10,76	9,64	12,63	10,88	11,58%
Vanádio (V)	53,44	58,45	43,05	47,08	50,51	13,48%
Zinco (Zn)	1.192	1.802	1.321	1.796	1.528	20,81%

***Tabela VI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 5 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 5 – Jan/Fev de 2014					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	18.252	24.449	19.757	19.363	20.455	13,38%
Arsênio (As)	5,12	6,29	5,44	4,98	5,46	10,75%
Cádmio (Cd)	1,70	1,42	1,73	1,69	1,64	8,77%
Chumbo (Pb)	74,93	61,11	56,09	83,41	68,88	18,20%
Cobre (Cu)	165,16	121,26	134,17	154,47	143,76	13,74%
Cromo (Cr)	14,99	13,87	14,91	13,33	14,27	5,70%
Escândio (Sc)	5,86	5,76	5,20	5,08	5,47	7,15%
Ferro (Fe)	47.881	53.595	45.582	45.480	48.134	7,91%
Níquel (Ni)	8,75	8,43	7,03	7,35	7,89	10,54%
Vanádio (V)	49,83	54,11	48,00	47,12	49,77	6,24%
Zinco (Zn)	173,71	196,56	162,30	188,80	180,34	8,49%

***Tabela VI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 5 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 5 – Nov/Dez de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	16.993	15.352	17.474	16.607	6,70%
Arsênio (As)	5,69	6,55	4,99	5,74	13,64%
Cádmio (Cd)	1,64	1,59	1,56	1,60	2,41%
Chumbo (Pb)	69,27	67,23	76,05	70,85	6,51%
Cobre (Cu)	167,28	154,08	176,60	165,99	6,82%
Cromo (Cr)	18,86	18,29	17,99	18,38	2,39%
Escândio (Sc)	5,34	5,48	5,50	5,44	1,64%
Ferro (Fe)	40.566	36.787	39.631	38.995	5,05%
Níquel (Ni)	11,86	11,96	12,20	12,01	1,46%
Vanádio (V)	60,44	61,88	61,13	61,15	1,18%
Zinco (Zn)	509,85	249,60	197,79	319,08	**52,41%**

***Tabela VI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 5 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 5 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.531	16.086	15.623	15.747	1,89%
Arsênio (As)	6,04	7,38	5,33	6,25	16,68%
Cádmio (Cd)	1,37	1,41	1,24	1,34	6,74%
Chumbo (Pb)	151,23	167,30	150,64	156,39	6,04%
Cobre (Cu)	215,66	208,36	1.307	577,01	**109,57%**
Cromo (Cr)	58,51	62,91	59,13	60,18	3,95%
Escândio (Sc)	6,50	6,50	6,33	6,45	1,50%
Ferro (Fe)	37.711	36.745	34.103	36.187	5,16%
Níquel (Ni)	133,49	133,01	156,42	140,97	9,49%
Vanádio (V)	72,37	72,61	70,54	71,84	1,57%
Zinco (Zn)	372,59	375,45	317,93	355,32	9,12%

***Tabela VII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 6 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 6 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	16.420	17.468	15.868	16.585	4,90%
Arsênio (As)	3,58	4,51	2,96	3,68	21,26%
Cádmio (Cd)	1,71	2,56	2,30	2,19	19,88%
Chumbo (Pb)	189,21	200,71	183,52	191,15	4,58%
Cobre (Cu)	390,98	322,25	301,72	338,32	13,82%
Cromo (Cr)	33,66	44,19	41,16	39,67	13,66%
Escândio (Sc)	3,54	4,56	4,24	4,11	12,71%
Ferro (Fe)	46.547	52.213	47.311	48.690	6,31%
Níquel (Ni)	9,61	9,93	9,07	9,54	4,52%
Vanádio (V)	42,01	57,87	55,48	51,79	16,51%
Zinco (Zn)	400,03	415,33	490,74	435,37	11,15%

***Tabela VII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 6 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 6 – Nov/Dez de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	17.287	14.497	13.315	15.033	13,57%
Arsênio (As)	3,09	4,68	4,07	3,95	20,30%
Cádmio (Cd)	2,63	2,38	2,27	2,43	7,42%
Chumbo (Pb)	127,86	133,10	242,97	167,98	**38,69%**
Cobre (Cu)	375,98	533,32	1.603	837,55	**79,74%**
Cromo (Cr)	29,05	24,74	25,19	26,33	8,99%
Escândio (Sc)	5,34	4,18	4,16	4,56	14,82%
Ferro (Fe)	60.262	44.632	39.762	48.219	22,21%
Níquel (Ni)	11,08	9,11	8,78	9,66	12,85%
Vanádio (V)	59,32	49,49	48,46	52,42	11,44%
Zinco (Zn)	557,86	382,54	443,69	461,36	19,29%

***Tabela VII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 6 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 6 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.436	18.034	16.504	16.658	7,84%
Arsênio (As)	4,67	3,28	4,54	4,16	18,46%
Cádmio (Cd)	2,28	2,49	2,45	2,41	4,56%
Chumbo (Pb)	132,58	134,12	144,09	136,93	4,56%
Cobre (Cu)	264,19	311,45	404,18	326,61	21,80%
Cromo (Cr)	32,52	33,56	30,38	32,15	5,04%
Escândio (Sc)	4,85	4,55	4,59	4,66	3,53%
Ferro (Fe)	55.233	54.189	49.793	53.072	5,44%
Níquel (Ni)	9,96	10,34	9,74	10,01	3,04%
Vanádio (V)	52,44	54,56	53,24	53,41	2,01%
Zinco (Zn)	365,96	431,52	479,89	425,79	13,43%

***Tabela VII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 6 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 6 – Nov/Dez de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.707	14.794	12.701	14.400	10,70%
Arsênio (As)	5,21	3,42	4,93	4,52	21,33%
Cádmio (Cd)	2,05	1,99	1,95	2,00	2,48%
Chumbo (Pb)	127,67	110,32	127,82	121,94	8,25%
Cobre (Cu)	318,12	345,08	247,21	303,47	16,66%
Cromo (Cr)	25,83	21,27	23,60	23,57	9,68%
Escândio (Sc)	5,11	4,81	4,91	4,94	3,03%
Ferro (Fe)	42.527	41.998	34.165	39.564	11,84%
Níquel (Ni)	14,52	13,75	13,78	14,01	3,12%
Vanádio (V)	66,08	60,87	60,92	62,62	4,78%
Zinco (Zn)	399,86	409,37	646,05	485,09	**28,75%**

Tabela VII *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 6 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	**EACF 6 – Jan/Fev de 2015**				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.419	16.251	15.633	15.768	2,74%
Arsênio (As)	5,55	5,31	5,73	5,53	3,84%
Cádmio (Cd)	1,72	1,88	1,68	1,76	6,15%
Chumbo (Pb)	248,76	148,08	142,35	179,73	**33,30%**
Cobre (Cu)	609,80	398,09	935,77	647,89	**41,81%**
Cromo (Cr)	58,37	63,31	59,64	60,44	4,24%
Escândio (Sc)	5,84	6,49	6,04	6,12	5,40%
Ferro (Fe)	35.653	36.127	35.403	35.728	1,03%
Níquel (Ni)	124,33	134,83	135,94	131,70	4,86%
Vanádio (V)	73,35	79,27	74,58	75,73	4,12%
Zinco (Zn)	595,96	477,07	463,39	512,14	14,24%

***Tabela VIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 7 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 7 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	21.030	15.556	17.086	17.890	15,79%
Arsênio (As)	3,83	2,83	3,98	3,54	17,68%
Cádmio (Cd)	1,83	1,90	1,90	1,88	2,09%
Chumbo (Pb)	316,04	131,60	341,37	263,00	**43,54%**
Cobre (Cu)	1681,05	189,68	226,80	699,18	**121,65%**
Cromo (Cr)	17,04	12,11	13,71	14,29	17,61%
Escândio (Sc)	4,54	4,03	4,15	4,24	6,37%
Ferro (Fe)	58.003	39.793	46.376	48.057	19,19%
Níquel (Ni)	9,55	6,39	6,65	7,53	23,27%
Vanádio (V)	51,98	48,12	50,35	50,15	3,86%
Zinco (Zn)	999,93	491,41	760,21	750,52	**33,90%**

***Tabela VIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 7 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 7 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	18.195	18.150	17.298	17.845	17.872	2,31%
Arsênio (As)	4,29	6,08	5,52	4,52	5,10	16,51%
Cádmio (Cd)	1,47	1,38	1,90	1,70	1,61	14,48%
Chumbo (Pb)	59,10	69,29	82,16	71,11	70,41	13,42%
Cobre (Cu)	157,62	3.974	4.893	148,18	2.293	**109,00%**
Cromo (Cr)	12,75	15,63	16,30	16,81	15,37	11,81%
Escândio (Sc)	5,15	5,26	4,75	4,52	4,92	6,99%
Ferro (Fe)	54.801	41.477	46.560	44.353	46.798	12,24%
Níquel (Ni)	6,37	7,51	7,45	7,41	7,19	7,61%
Vanádio (V)	46,28	56,52	48,92	46,43	49,54	9,71%
Zinco (Zn)	196,81	205,13	196,93	205,15	201,00	2,38%

***Tabela VIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 7 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 7 – Jan/Fev de 2014					
	D1	**D2**	**D3**	**D4**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	16.730	19.039	19.609	22.169	19.387	11,52%
Arsênio (As)	8,00	4,46	7,60	5,56	6,40	**26,24%**
Cádmio (Cd)	1,61	1,50	1,99	1,96	1,76	14,09%
Chumbo (Pb)	1.272	73,38	106,90	57,59	377,44	**158,08%**
Cobre (Cu)	178,61	241,06	208,21	833,16	365,26	**85,68%**
Cromo (Cr)	10,83	16,89	13,38	12,89	13,50	18,64%
Escândio (Sc)	4,87	5,05	5,01	4,59	4,88	4,28%
Ferro (Fe)	44.510	42.808	45.870	51.352	46.135	8,01%
Níquel (Ni)	9,21	8,80	8,74	8,28	8,76	4,38%
Vanádio (V)	48,08	56,13	52,24	47,49	50,99	7,90%
Zinco (Zn)	239,58	349,00	379,64	316,96	321,30	18,73%

***Tabela VIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 7 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 7 – Nov/Dez de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	14.781	15.419	16.874	15.691	6,84%
Arsênio (As)	5,81	7,01	5,71	6,18	11,76%
Cádmio (Cd)	1,51	1,63	1,75	1,63	7,37%
Chumbo (Pb)	31,98	37,60	30,50	33,36	11,23%
Cobre (Cu)	103,19	145,86	181,39	143,48	**27,29%**
Cromo (Cr)	11,23	11,21	13,43	11,95	10,66%
Escândio (Sc)	4,94	5,21	5,53	5,23	5,67%
Ferro (Fe)	37.395	36.781	38.514	37.564	2,34%
Níquel (Ni)	10,97	11,24	13,03	11,75	9,50%
Vanádio (V)	56,58	61,02	63,04	60,21	5,49%
Zinco (Zn)	189,98	296,36	226,61	237,65	22,74%

Tabela VIII *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 7 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 7 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	16.771	16.618	16.485	16.624	0,86%
Arsênio (As)	6,58	8,56	4,47	6,54	**31,23%**
Cádmio (Cd)	1,30	1,33	0,99	1,21	15,52%
Chumbo (Pb)	55,56	52,52	25,31	44,46	**37,46%**
Cobre (Cu)	184,52	156,54	124,74	155,27	19,26%
Cromo (Cr)	45,73	45,54	32,61	41,29	18,22%
Escândio (Sc)	6,42	6,60	4,83	5,95	16,40%
Ferro (Fe)	35.302	34.811	33.324	34.479	2,99%
Níquel (Ni)	130,17	134,71	94,06	119,65	18,61%
Vanádio (V)	71,28	74,85	52,64	66,26	18,00%
Zinco (Zn)	231,21	241,82	164,91	212,65	19,60%

***Tabela IX**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 8 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 8 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	27.372	19.646	18.702	21.907	21,71%
Arsênio (As)	6,86	8,83	7,43	7,70	13,16%
Cádmio (Cd)	1,29	1,60	1,65	1,51	12,89%
Chumbo (Pb)	8,07	8,13	7,95	8,05	1,15%
Cobre (Cu)	91,18	89,72	86,34	89,08	2,79%
Cromo (Cr)	6,71	6,09	6,59	6,46	5,04%
Escândio (Sc)	6,40	5,37	5,41	5,73	10,15%
Ferro (Fe)	48.770	42.266	41.294	44.110	9,22%
Níquel (Ni)	7,67	6,46	6,58	6,90	9,64%
Vanádio (V)	55,31	43,40	44,16	47,62	14,00%
Zinco (Zn)	60,72	59,20	54,41	58,11	5,66%

***Tabela IX**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 8 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 8 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	14.300	19.893	20.325	18.173	18,50%
Arsênio (As)	3,02	7,92	7,23	6,06	**43,74%**
Cádmio (Cd)	1,54	1,71	1,52	1,59	6,72%
Chumbo (Pb)	11,25	15,15	13,00	13,13	14,85%
Cobre (Cu)	94,04	105,09	94,74	97,96	6,32%
Cromo (Cr)	7,19	7,13	6,91	7,08	2,03%
Escândio (Sc)	6,13	5,64	5,48	5,75	5,94%
Ferro (Fe)	33.569	42.951	43.226	39.915	13,77%
Níquel (Ni)	8,04	6,74	6,38	7,06	12,37%
Vanádio (V)	47,02	44,70	44,37	45,36	3,18%
Zinco (Zn)	67,65	70,60	65,72	67,99	3,61%

***Tabela IX**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 8 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 8 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	18.073	23.382	19.847	20.434	13,23%
Arsênio (As)	7,73	7,41	8,50	7,88	7,13%
Cádmio (Cd)	1,42	1,49	1,44	1,45	2,61%
Chumbo (Pb)	9,07	10,54	10,06	9,89	7,59%
Cobre (Cu)	83,56	89,62	90,39	87,86	4,26%
Cromo (Cr)	8,27	8,72	8,23	8,40	3,23%
Escândio (Sc)	6,38	6,53	6,47	6,46	1,18%
Ferro (Fe)	37.570	49.088	40.994	42.551	13,90%
Níquel (Ni)	11,08	11,53	10,97	11,19	2,62%
Vanádio (V)	53,98	55,00	53,81	54,26	1,18%
Zinco (Zn)	71,95	78,12	72,78	74,28	4,51%

***Tabela X** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 9 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 9 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	13.386	17.910	20.740	17.345	21,39%
Arsênio (As)	4,85	4,97	5,16	5,00	3,09%
Cádmio (Cd)	9,91	8,95	10,54	9,80	8,19%
Chumbo (Pb)	312,10	253,19	241,29	268,86	14,10%
Cobre (Cu)	6.753	2.699	3.931	4.461	**46,58%**
Cromo (Cr)	45,18	36,80	47,90	43,29	13,36%
Escândio (Sc)	3,86	3,86	4,04	3,92	2,70%
Ferro (Fe)	60.046	71.534	87.734	73.104	19,03%
Níquel (Ni)	26,19	17,75	24,38	22,77	19,51%
Vanádio (V)	38,06	42,56	42,57	41,06	6,33%
Zinco (Zn)	13.386	17.910	20.740	17.345	21,39%

***Tabela X** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 9 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 9 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	23.964	22.613	26.671	22.374	23.906	8,25%
Arsênio (As)	6,68	6,73	5,81	5,36	6,14	10,91%
Cádmio (Cd)	13,33	10,58	11,79	12,82	12,13	10,01%
Chumbo (Pb)	1.053	508	696	764	755	**29,93%**
Cobre (Cu)	20.241	8.229	8.185	17.587	13.560	**46,28%**
Cromo (Cr)	59,13	53,35	48,02	51,57	53,02	8,75%
Escândio (Sc)	4,31	3,59	3,33	3,21	3,61	13,66%
Ferro (Fe)	93.030	102.639	92.510	80.205	92.096	9,98%
Níquel (Ni)	30,37	35,07	28,31	28,84	30,65	10,03%
Vanádio (V)	43,63	41,10	38,16	34,91	39,45	9,53%
Zinco (Zn)	2.813	3.491	4.358	3.591	3.563	17,75%

***Tabela X** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 9 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 9 – Jan/Fev de 2014					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.300	16.973	15.844	15.273	15.848	5,02%
Arsênio (As)	2,66	4,01	6,25	3,86	4,20	**35,71%**
Cádmio (Cd)	2,93	1,78	2,30	2,58	2,40	20,26%
Chumbo (Pb)	264,99	173,54	233,50	644,00	329,01	**64,86%**
Cobre (Cu)	1.947	532,07	1.575	2.438	1.623	**49,83%**
Cromo (Cr)	18,72	17,34	24,99	28,53	22,40	23,53%
Escândio (Sc)	5,13	4,67	4,88	4,76	4,86	4,10%
Ferro (Fe)	52.028	43.577	45.913	46.118	46.909	7,68%
Níquel (Ni)	11,20	8,18	12,18	12,72	11,07	18,30%
Vanádio (V)	44,41	49,90	47,02	49,10	47,61	5,16%
Zinco (Zn)	685,63	372,84	462,86	434,22	488,89	27,91%

***Tabela X** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 9 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 9 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.971	17.433	14.943	16.116	7,76%
Arsênio (As)	4,88	5,06	2,96	4,30	**27,12%**
Cádmio (Cd)	2,26	2,50	2,34	2,37	5,25%
Chumbo (Pb)	165,46	205,35	189,74	186,85	10,76%
Cobre (Cu)	1.206	533,73	1.507	1.082	**46,04%**
Cromo (Cr)	68,53	28,09	24,02	40,21	**61,20%**
Escândio (Sc)	5,15	5,17	5,01	5,11	1,70%
Ferro (Fe)	43.851	51.001	42.471	45.774	10,00%
Níquel (Ni)	38,84	14,56	14,04	22,48	**63,05%**
Vanádio (V)	57,82	60,35	54,63	57,60	4,97%
Zinco (Zn)	734,51	805,22	693,89	744,54	7,57%

***Tabela XI** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 10 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 10 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	20.585	14.748	17.578	17.637	16,55%
Arsênio (As)	4,14	3,36	< LQM	3,20	**31,97%**
Cádmio (Cd)	2,03	2,08	2,12	2,08	2,15%
Chumbo (Pb)	371,80	208,39	228,92	269,71	**33,00%**
Cobre (Cu)	1.310	354,54	385,34	683,20	**79,45%**
Cromo (Cr)	26,11	16,72	15,93	19,59	**28,92%**
Escândio (Sc)	5,05	4,21	3,86	4,37	13,94%
Ferro (Fe)	55.126	41.027	49.842	48.665	14,64%
Níquel (Ni)	10,09	7,39	7,53	8,34	18,25%
Vanádio (V)	52,20	45,90	46,72	48,27	7,09%
Zinco (Zn)	679,77	417,50	411,39	502,89	**30,47%**

***Tabela XI** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 10 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 10 – Nov/Dez de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.745	17.520	17.849	17.038	6,64%
Arsênio (As)	5,04	4,76	4,89	4,90	2,91%
Cádmio (Cd)	3,00	3,04	3,33	3,12	5,66%
Chumbo (Pb)	449,48	308,88	405,78	388,04	18,54%
Cobre (Cu)	3.875	540,87	1.313	1.910	**91,39%**
Cromo (Cr)	41,43	49,00	47,75	46,06	8,81%
Escândio (Sc)	4,82	4,20	4,37	4,46	7,21%
Ferro (Fe)	57.043	60.787	61.555	59.795	4,04%
Níquel (Ni)	10,87	10,26	16,23	12,46	**26,38%**
Vanádio (V)	46,59	46,20	47,68	46,82	1,64%
Zinco (Zn)	615,26	994,56	855,76	821,86	23,35%

***Tabela XI** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 10 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 10 – Jan/Fev de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.909	18.514	17.455	17.293	7,58%
Arsênio (As)	3,85	6,08	5,00	4,98	22,39%
Cádmio (Cd)	3,75	4,27	4,12	4,05	6,64%
Chumbo (Pb)	375,51	333,15	380,10	362,92	7,13%
Cobre (Cu)	2.335	2.273	2.375	2.328	2,21%
Cromo (Cr)	37,83	41,17	43,44	40,81	6,92%
Escândio (Sc)	4,96	4,29	4,33	4,53	8,28%
Ferro (Fe)	56.659	65.982	59.590	60.744	7,85%
Níquel (Ni)	16,23	15,59	18,80	16,88	10,06%
Vanádio (V)	48,22	49,73	49,43	49,13	1,63%
Zinco (Zn)	1.224	1.469	1.561	1.418	12,28%

***Tabela XI** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 10 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF 10 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.971	17.433	14.943	16.116	7,76%
Arsênio (As)	4,88	5,06	2,96	4,30	**27,12%**
Cádmio (Cd)	2,26	2,50	2,34	2,37	5,25%
Chumbo (Pb)	165,46	205,35	189,74	186,85	10,76%
Cobre (Cu)	1.206	533,73	1.507	1.082	**46,04%**
Cromo (Cr)	68,53	28,09	24,02	40,21	**61,20%**
Escândio (Sc)	5,15	5,17	5,01	5,11	1,70%
Ferro (Fe)	43.851	51.001	42.471	45.774	10,00%
Níquel (Ni)	38,84	14,56	14,04	22,48	63,05%
Vanádio (V)	57,82	60,35	54,63	57,60	4,97%
Zinco (Zn)	734,51	805,22	693,89	744,54	7,57%

Tabela XII *– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF 11 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF 11 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	14.801	15.796	17.086	15.894	7,21%
Arsênio (As)	3,32	4,94	3,76	4,01	20,85%
Cádmio (Cd)	2,63	4,72	3,17	3,51	**31,00%**
Chumbo (Pb)	155,20	203,47	206,45	188,37	15,27%
Cobre (Cu)	575,36	714,24	1455,71	915,10	**51,72%**
Cromo (Cr)	21,66	30,12	25,57	25,78	16,42%
Escândio (Sc)	4,65	4,87	4,89	4,81	2,79%
Ferro (Fe)	39.787	46.331	48.616	44.912	10,20%
Níquel (Ni)	13,22	17,68	15,19	15,36	14,56%
Vanádio (V)	53,72	54,93	55,32	54,66	1,53%
Zinco (Zn)	1.036	1.028	988,09	1.017	2,51%

***Tabela XIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G1 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF G1 – Março de 2013				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	14.719	14.532	13.613	14.288	4,14%
Arsênio (As)	3,48	9,57	2,76	5,27	**71,03%**
Cádmio (Cd)	1,67	1,81	2,05	1,84	10,45%
Chumbo (Pb)	137,25	73,16	103,23	104,54	**30,67%**
Cobre (Cu)	45,84	42,65	46,12	44,87	4,29%
Cromo (Cr)	31,04	20,63	26,32	25,99	20,05%
Escândio (Sc)	3,20	3,68	3,45	3,44	6,95%
Ferro (Fe)	35.993	33.401	37.016	35.470	5,25%
Níquel (Ni)	7,28	5,99	9,22	7,49	21,71%
Vanádio (V)	40,53	48,33	49,49	46,11	10,57%
Zinco (Zn)	250,66	151,78	283,28	228,58	**29,96%**

***Tabela XIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G1 – valores em mg.kg^{-1}(continuação)*

Elemento	EACF G1 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	16.992	13.164	14.426	13.070	14.413	12,68%
Arsênio (As)	2,73	4,65	3,08	3,30	3,44	24,44%
Cádmio (Cd)	7,71	7,62	7,22	7,02	7,39	4,45%
Chumbo (Pb)	221,25	550,30	217,18	272,03	315,19	**50,35%**
Cobre (Cu)	1.685	1.139	5.052	5.231	3.277	**66,09%**
Cromo (Cr)	42,68	46,53	46,08	45,24	45,13	3,81%
Escândio (Sc)	3,44	3,33	3,22	3,30	3,32	2,78%
Ferro (Fe)	65.049	48.505	59.268	54.420	56.811	12,39%
Níquel (Ni)	14,27	12,66	14,71	16,35	14,49	10,48%
Vanádio (V)	40,66	40,79	40,13	40,07	40,41	0,91%
Zinco (Zn)	637,94	871,87	692,24	733,16	733,80	13,62%

***Tabela XIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G1 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G1 – Jan/Fev de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.623	15.737	14.685	15.348	3,76%
Arsênio (As)	3,70	4,83	4,09	4,20	13,64%
Cádmio (Cd)	2,72	2,50	2,50	2,57	4,87%
Chumbo (Pb)	251,20	334,44	169,12	251,59	**32,86%**
Cobre (Cu)	475,09	6.684	499,34	2.553	**140,15%**
Cromo (Cr)	21,28	20,05	20,10	20,48	3,40%
Escândio (Sc)	5,07	4,22	4,16	4,48	11,41%
Ferro (Fe)	49.808	44.839	41.981	45.543	8,70%
Níquel (Ni)	11,51	9,04	10,37	10,31	12,02%
Vanádio (V)	47,18	43,43	42,97	44,52	5,18%
Zinco (Zn)	659,29	1.133	467,95	753,26	**45,42%**

***Tabela XIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G1 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G1 – Nov/Dez de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	18.080	16.617	16.382	17.026	5,40%
Arsênio (As)	4,95	6,09	5,26	5,43	10,86%
Cádmio (Cd)	2,11	2,09	2,33	2,18	6,13%
Chumbo (Pb)	100,01	131,51	2.722	984,48	**152,85%**
Cobre (Cu)	365,28	404,87	1.349	706,28	**78,82%**
Cromo (Cr)	20,29	20,99	19,73	20,34	3,09%
Escândio (Sc)	5,22	5,05	4,95	5,07	2,71%
Ferro (Fe)	44.010	42.624	44.601	43.745	2,32%
Níquel (Ni)	13,67	15,01	21,91	16,86	**26,21%**
Vanádio (V)	57,98	55,79	54,59	56,12	3,07%
Zinco (Zn)	357,24	398,81	450,29	402,11	11,59%

***Tabela XIII** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G1 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G1 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	17.445	17.993	17.422	17.620	1,83%
Arsênio (As)	5,01	4,40	3,33	4,24	19,97%
Cádmio (Cd)	1,68	1,81	1,96	1,82	7,81%
Chumbo (Pb)	195,14	192,91	281,20	223,09	22,57%
Cobre (Cu)	315,70	380,63	3.571	1.422	**130,83%**
Cromo (Cr)	16,63	18,09	25,70	20,14	24,20%
Escândio (Sc)	4,80	4,79	4,70	4,76	1,18%
Ferro (Fe)	43.132	47.388	48.605	46.375	6,20%
Níquel (Ni)	13,07	11,98	12,18	12,41	4,71%
Vanádio (V)	56,95	62,34	53,42	57,57	7,81%
Zinco (Zn)	311,27	351,90	407,10	356,76	13,48%

***Tabela XIV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G2 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF G2 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	19.635	17.213	15.331	14.920	16.775	12,83%
Arsênio (As)	3,62	5,96	4,45	2,52	4,14	**34,98%**
Cádmio (Cd)	2,38	2,84	2,73	2,67	2,65	7,50%
Chumbo (Pb)	121,84	108,13	94,98	104,84	107,45	10,33%
Cobre (Cu)	1.566	596,65	460,63	652,21	818,78	**61,60%**
Cromo (Cr)	22,13	20,06	19,92	17,62	19,93	9,25%
Escândio (Sc)	4,18	3,97	3,67	3,73	3,89	6,06%
Ferro (Fe)	71.004	64.605	58.522	55.465	62.399	11,03%
Níquel (Ni)	10,73	9,74	21,43	10,52	13,10	**42,48%**
Vanádio (V)	57,20	53,80	52,08	49,06	53,03	6,41%
Zinco (Zn)	1.244	1.030	934,80	952,37	1.040	13,63%

***Tabela XIV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G2 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G2 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	17.484	19.647	17.499	18.210	6,83%
Arsênio (As)	< LQM	4,34	5,53	3,92	**47,15%**
Cádmio (Cd)	2,67	2,57	2,64	2,63	2,03%
Chumbo (Pb)	195,05	224,05	214,61	211,24	7,00%
Cobre (Cu)	480,91	627,19	601,19	569,76	13,70%
Cromo (Cr)	21,86	20,58	21,01	21,15	3,09%
Escândio (Sc)	5,58	4,72	4,68	4,99	10,17%
Ferro (Fe)	51.195	52.909	47.835	50.646	5,10%
Níquel (Ni)	11,04	9,37	10,24	10,22	8,19%
Vanádio (V)	52,28	46,89	47,03	48,73	6,29%
Zinco (Zn)	533,01	498,29	446,73	492,68	8,81%

***Tabela XIV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G2 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G2 – Nov/Dez de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	16.094	14.722	15.106	15.307	4,62%
Arsênio (As)	6,12	5,90	5,24	5,75	8,01%
Cádmio (Cd)	1,90	1,92	1,68	1,83	7,19%
Chumbo (Pb)	131,53	158,42	165,15	151,70	11,73%
Cobre (Cu)	784,75	499,08	1.177	820,23	**41,49%**
Cromo (Cr)	52,90	58,33	56,04	55,75	4,89%
Escândio (Sc)	5,87	5,92	5,91	5,90	0,44%
Ferro (Fe)	34.191	36.978	35.644	35.604	3,92%
Níquel (Ni)	127,87	127,00	131,35	128,74	1,79%
Vanádio (V)	72,36	71,25	70,00	71,20	1,66%
Zinco (Zn)	800,31	694,31	598,05	697,56	14,50%

***Tabela XIV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G2 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G2 – Jan/Fev de 2015				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.790	16.075	16.832	16.232	3,32%
Arsênio (As)	6,68	5,24	5,60	5,84	12,83%
Cádmio (Cd)	1,89	1,90	1,83	1,87	1,96%
Chumbo (Pb)	146,27	235,93	241,20	207,80	**25,68%**
Cobre (Cu)	388,22	463,30	419,81b	423,78	8,90%
Cromo (Cr)	48,83	54,47	51,01	51,44	5,53%
Escândio (Sc)	6,13	6,27	6,44	6,28	2,48%
Ferro (Fe)	35.965	34.173	35.923	35.353	2,89%
Níquel (Ni)	125,91	133,61	129,81	129,77	2,97%
Vanádio (V)	66,99	69,57	71,48	69,35	3,24%
Zinco (Zn)	581,81	384,43	511,31	492,52	20,31%

***Tabela XV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G3 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF G3 – Nov/Dez de 2013					
	D1	**D2**	**D3**	**D4**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	18.435	17.912	19.643	17.268	18.314	5,49%
Arsênio (As)	5,08	4,66	5,81	4,23	4,95	13,63%
Cádmio (Cd)	3,14	3,55	3,95	3,87	3,63	10,16%
Chumbo (Pb)	355,59	197,37	208,01	224,77	246,43	**29,88%**
Cobre (Cu)	1.215	1.144	1.695	3.474	1.882	**57,86%**
Cromo (Cr)	40,24	37,64	39,18	36,56	38,40	4,24%
Escândio (Sc)	4,65	4,22	4,32	4,10	4,32	5,48%
Ferro (Fe)	59.892	62.678	68.246	69.748	65.141	7,12%
Níquel (Ni)	14,83	12,87	13,17	13,79	13,66	6,33%
Vanádio (V)	56,74	53,53	53,44	52,59	54,08	3,38%
Zinco (Zn)	3.169	3.490	3.214	3.970	3.461	10,63%

***Tabela XV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G3 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G3 – Jan/Fev de 2014				
	D1	**D2**	**D3**	**Média**	**DPR**
Alumínio (Al)	15.659	16.404	16.903	16.322	3,84%
Arsênio (As)	2,56	3,14	4,53	3,41	**29,69%**
Cádmio (Cd)	13,02	2,43	2,89	6,11	**97,99%**
Chumbo (Pb)	116,94	98,30	105,63	106,96	8,78%
Cobre (Cu)	7.406	304,41	361,86	2.691	**151,77%**
Cromo (Cr)	21,77	19,64	18,97	20,13	7,25%
Escândio (Sc)	4,34	4,16	4,26	4,25	2,18%
Ferro (Fe)	52.247	47.992	51.982	50.740	4,70%
Níquel (Ni)	10,35	11,68	10,99	11,01	6,01%
Vanádio (V)	45,05	49,46	51,34	48,62	6,64%
Zinco (Zn)	783,47	688,50	784,01	751,99	7,31%

***Tabela XV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G3 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G3 – Nov/Dez de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	14.442	14.126	13.939	14.169	1,80%
Arsênio (As)	5,59	5,56	5,91	5,69	3,38%
Cádmio (Cd)	2,49	1,40	1,30	1,73	**38,18%**
Chumbo (Pb)	31,26	34,29	49,82	38,45	**25,90%**
Cobre (Cu)	89,80	114,51	119,66	107,99	14,78%
Cromo (Cr)	43,70	45,23	48,78	45,90	5,67%
Escândio (Sc)	5,73	5,58	5,34	5,55	3,55%
Ferro (Fe)	26.685	27.678	25.797	26.720	3,52%
Níquel (Ni)	129,49	132,22	132,00	131,24	1,16%
Vanádio (V)	74,84	71,25	73,59	73,23	2,49%
Zinco (Zn)	198,51	216,28	234,12	216,30	8,23%

***Tabela XV** – Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G3 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G2 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	13.510	13.838	13.810	13.719	1,32%
Arsênio (As)	5,42	5,16	6,74	5,77	14,67%
Cádmio (Cd)	0,96	0,98	1,02	0,99	3,00%
Chumbo (Pb)	65,84	49,34	41,50	52,23	23,79%
Cobre (Cu)	124,86	217,25	115,56	152,56	**36,85%**
Cromo (Cr)	14,06	15,93	14,15	14,71	7,17%
Escândio (Sc)	5,21	5,29	5,32	5,27	1,06%
Ferro (Fe)	27.914	26.203	27.072	27.063	3,16%
Níquel (Ni)	14,36	14,82	15,40	14,86	3,53%
Vanádio (V)	69,34	68,44	70,22	69,33	1,28%
Zinco (Zn)	180,16	185,66	187,36	184,39	2,04%

***Tabela XVI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G4 – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	EACF G4 – Nov/Dez de 2013					
	D1	D2	D3	D4	Média	DPR
Alumínio (Al)	23.585	17.654	17.282	16.426	18.736	17,47%
Arsênio (As)	6,63	4,55	7,26	5,02	5,86	21,98%
Cádmio (Cd)	3,74	3,96	4,45	4,20	4,09	7,50%
Chumbo (Pb)	819,16	975,77	640,07	759,70	798,67	17,48%
Cobre (Cu)	7.816	5.847	5.716	5.478	6.214	17,36%
Cromo (Cr)	31,57	28,13	34,02	35,33	32,26	9,81%
Escândio (Sc)	4,35	3,44	3,73	3,65	3,79	10,30%
Ferro (Fe)	87.446	70.833	71.291	68.353	74.481	11,73%
Níquel (Ni)	20,79	19,18	20,41	21,31	20,42	4,43%
Vanádio (V)	54,71	43,50	47,14	48,13	48,37	9,66%
Zinco (Zn)	5.346	6.274	6.247	6.001	5.967	7,24%

***Tabela XVI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G4 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G4 – Jan/Fev de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	15.431	15.728	14.035	15.065	6,00%
Arsênio (As)	4,24	5,71	4,22	4,72	18,03%
Cádmio (Cd)	3,63	3,36	3,38	3,46	4,36%
Chumbo (Pb)	535,38	671,29	610,05	605,57	11,24%
Cobre (Cu)	2.374	3.224	2.052	2.550	23,74%
Cromo (Cr)	23,20	23,99	19,99	22,39	9,47%
Escândio (Sc)	4,01	3,65	3,62	3,76	5,72%
Ferro (Fe)	81.423	68.757	62.591	70.923	13,54%
Níquel (Ni)	19,59	12,33	12,84	14,92	**27,13%**
Vanádio (V)	46,55	44,38	43,56	44,83	3,46%
Zinco (Zn)	3.495	3.730	4.088	3.771	7,92%

***Tabela XVI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G4 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G4 – Nov/Dez de 2014				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	14.072	14.735	14.643	14.483	2,48%
Arsênio (As)	5,26	4,80	6,25	5,44	13,64%
Cádmio (Cd)	1,48	1,43	1,42	1,44	2,18%
Chumbo (Pb)	47,52	38,91	42,29	42,91	10,12%
Cobre (Cu)	116,24	110,16	110,21	112,20	3,12%
Cromo (Cr)	47,62	46,75	47,72	47,36	1,13%
Escândio (Sc)	5,70	5,78	5,91	5,80	1,76%
Ferro (Fe)	28.089	28.036	27.956	28.027	0,24%
Níquel (Ni)	129,26	132,59	132,92	131,59	1,54%
Vanádio (V)	74,00	74,98	76,12	75,03	1,42%
Zinco (Zn)	316,61	237,02	245,85	266,49	16,37%

***Tabela XVI**– Resultado dos teores de metais e As na amostra EACF G4 – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	EACF G4 – Jan/Fev de 2015				
	D1	D2	D3	Média	DPR
Alumínio (Al)	13.701	16.566	16.721	15.663	10,86%
Arsênio (As)	6,59	6,15	5,69	6,14	7,37%
Cádmio (Cd)	1,04	0,99	1,04	1,02	2,68%
Chumbo (Pb)	50,68	53,04	54,83	52,85	3,94%
Cobre (Cu)	220,95	170,81	174,08	188,61	14,87%
Cromo (Cr)	16,61	13,92	12,57	14,37	14,30%
Escândio (Sc)	5,78	5,91	6,08	5,92	2,49%
Ferro (Fe)	27.015	32.188	32.776	30.660	10,34%
Níquel (Ni)	15,77	14,62	16,25	15,55	5,39%
Vanádio (V)	69,82	70,89	75,96	72,22	4,54%
Zinco (Zn)	298,24	294,38	291,75	294,79	1,11%

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1}*

Elemento	Ferraz 1	Ferraz 2	Botany	Punta Ullman	Refúgio II	Dufayel	Ferraz 1	Ferraz 2	Botany
	Mar-13	Mar-13	Mar-13	Mar-13	Mar-13	Mar-13	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14
Alumínio (Al)	23.039	31.551	29.385	26.546	25.059	26.515	20.496	20.496	26.395
Arsênio (As)	8,09	6,02	5,00	6,20	9,14	9,41	8,26	8,14	5,83
Cádmio (Cd)	1,02	1,08	1,01	1,07	1,14	1,07	1,37	1,49	1,37
Chumbo (Pb)	6,18	6,49	6,11	7,05	7,26	12,09	6,72	7,11	4,73
Cobre (Cu)	66,68	63,67	60,88	57,41	75,96	84,70	68,60	70,36	69,45
Cromo (Cr)	8,59	9,35	10,89	9,20	8,16	7,63	9,05	9,34	10,98
Escândio (Sc)	4,38	5,00	5,47	4,72	4,94	4,28	5,33	5,84	6,15
Ferro (Fe)	40.210	49.221	42.724	39.765	43.756	42.194	38.990	36.206	41.383
Níquel (Ni)	8,76	9,18	12,17	9,77	8,62	8,46	7,67	7,97	11,75
Vanádio (V)	58,76	68,96	75,36	64,25	59,03	53,61	66,22	68,96	72,37
Zinco (Zn)	59,56	59,94	60,23	57,87	52,95	66,95	58,88	62,36	59,10

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	Punta Ullman	Refúgio II	Ferraz Heliponto - 30m	Ferraz Heliponto - 60m	Ferraz Refúgio I	Steinhouse	Finger Point	Punta Plaza	Machu Pichu
	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14
Alumínio (Al)	23.678	18.622	20.433	22.739	18.994	23.517	26.209	18.426	17.052
Arsênio (As)	6,88	12,05	10,05	8,18	13,52	6,56	4,68	8,17	13,86
Cádmio (Cd)	1,27	1,51	1,35	1,55	1,40	1,47	1,42	1,40	1,70
Chumbo (Pb)	6,10	7,52	7,24	7,06	6,09	7,26	5,87	7,14	7,73
Cobre (Cu)	67,13	81,38	76,22	73,60	68,27	70,65	70,38	67,66	83,68
Cromo (Cr)	8,72	7,76	9,00	9,85	9,05	9,24	10,46	8,91	8,34
Escândio (Sc)	4,95	4,91	4,90	5,94	4,56	5,79	7,25	4,79	4,47
Ferro (Fe)	35.845	41.594	39.517	41.692	38.692	43.515	38.143	40.044	48.452
Níquel (Ni)	9,09	8,33	8,86	9,29	7,84	8,31	12,40	8,44	7,49
Vanádio (V)	57,30	54,25	61,20	72,19	61,92	65,40	74,34	61,41	67,73
Zinco (Zn)	60,41	62,56	64,86	67,02	58,38	65,28	63,95	58,35	53,53

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	Mackelar Glacier	Llano Point	Arctowski	Monsimet Cove	Island Dufayel (Norte)	Hennequin - Refúgio Norte	Rádio Emergência	EACF Tanques	EACF Heliporto
	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14
Alumínio (Al)	18.787	26.629	25.287	29.693	19.076	20.806	18.379	15.463	13.972
Arsênio (As)	10,47	2,92	4,23	6,12	8,02	4,63	6,55	4,09	3,63
Cádmio (Cd)	1,81	0,76	0,78	1,39	1,20	1,45	0,96	0,91	0,93
Chumbo (Pb)	7,82	2,77	2,47	5,48	8,01	4,00	4,21	6,81	9,59
Cobre (Cu)	73,40	42,85	37,73	66,67	61,65	46,82	42,25	49,23	50,19
Cromo (Cr)	8,39	3,56	2,96	8,38	6,94	9,22	7,20	7,32	6,44
Escândio (Sc)	4,55	5,38	4,65	6,21	5,04	5,46	3,80	3,88	3,28
Ferro (Fe)	52.189	25.236	21.189	38.212	36.730	37.590	41.182	31.367	31.143
Níquel (Ni)	8,39	5,01	4,28	7,78	7,26	11,09	6,28	6,25	5,96
Vanádio (V)	57,88	47,41	42,26	87,20	54,93	96,45	54,50	60,31	41,77
Zinco (Zn)	62,90	46,66	40,65	60,56	67,65	56,81	49,57	52,58	54,67

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1}(continuação)*

Elemento	Punta Plaza - Entre marés	Ferraz Pós-Cava - 10m	Ferraz Pós-Cava - 20m	Ferraz Pós-Cava - 30m	Botany	Punta Ullman	Refúgio II	Ferraz Heliponto - 30m	Ferraz Heliponto - 60m
	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-14	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15
Alumínio (Al)	16.451	17.935	18.229	20.914	21.717	23.634	17.123	24.882	22.864
Arsênio (As)	6,46	7,62	6,60	9,95	4,46	7,97	10,12	8,09	7,05
Cádmio (Cd)	1,58	1,30	1,16	1,39	0,72	1,04	1,07	1,08	1,20
Chumbo (Pb)	4,64	6,91	5,84	6,85	4,94	5,63	7,60	6,73	6,94
Cobre (Cu)	56,21	55,18	63,16	69,55	94,51	57,29	82,30	64,61	69,15
Cromo (Cr)	6,81	8,47	8,77	9,94	14,58	9,13	10,20	9,37	9,48
Escândio (Sc)	4,37	4,19	4,74	5,42	9,26	5,47	6,21	5,42	5,76
Ferro (Fe)	44.234	36.465	30.274	38.663	24.454	32.349	33.128	38.438	35.393
Níquel (Ni)	6,31	8,14	8,92	8,26	20,64	7,71	15,42	8,51	7,88
Vanádio (V)	56,99	55,03	62,55	62,69	88,63	71,10	63,11	70,52	75,99
Zinco (Zn)	57,71	64,55	52,74	62,98	60,99	56,73	64,69	58,80	72,13

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	Ferraz Refúgio I	Steinhouse	Finger Point	Punta Plaza	Machu Pichu	Mackelar Glacier	Llano Point	Arctowski	Monsimet Cove
	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15	Jan/Fev-15
Alumínio (Al)	20.246	21.627	19.819	19.245	14.156	18.928	18.549	25.461	27.835
Arsênio (As)	7,95	5,76	4,40	6,70	11,53	9,74	< LQM	5,41	6,71
Cádmio (Cd)	1,07	1,09	0,99	1,25	1,23	1,25	0,69	< LQM	1,00
Chumbo (Pb)	5,85	6,27	3,88	6,76	6,79	6,94	2,37	2,52	5,39
Cobre (Cu)	65,34	60,98	48,48	69,11	70,97	78,21	39,44	39,74	63,96
Cromo (Cr)	9,16	8,89	9,13	8,66	7,75	7,21	2,53	3,74	8,16
Escândio (Sc)	4,94	5,04	5,41	4,80	3,73	4,80	4,21	4,48	6,12
Ferro (Fe)	33.376	34.782	31.104	34.209	35.856	36.753	21.835	22.150	33.567
Níquel (Ni)	7,51	7,03	7,62	7,72	6,14	7,75	2,88	3,60	7,34
Vanádio (V)	68,92	63,09	92,57	66,78	62,81	54,48	60,95	59,06	87,35
Zinco (Zn)	57,22	61,98	55,92	55,74	49,75	55,11	46,28	42,44	62,30

***Tabela XVII** – Teores de metais e arsênio em amostras de sedimento – valores em mg.kg^{-1} (continuação)*

Elemento	Island Dufayel (Norte)	Hennequin - Refúgio Norte	Rádio Emergência	EACF Tanques	EACF Heliporto	Punta Plaza - Entre marés	Ferraz Pós-Cava - 10m	Ferraz Pós-Cava - 20m	Ferraz Pós-Cava - 30m
	Jan/Fev-15	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**	**Jan/Fev-15**
Alumínio (Al)	20.748	19.465	13.572	13.273	13.443	13.903	17.754	18.014	19.015
Arsênio (As)	7,35	3,82	4,96	3,76	2,96	5,30	6,78	7,14	11,81
Cádmio (Cd)	1,02	0,89	0,82	0,85	0,75	1,01	0,92	0,92	0,84
Chumbo (Pb)	6,59	3,61	3,61	8,74	4,11	4,42	6,06	4,93	7,05
Cobre (Cu)	58,55	45,94	44,04	40,31	41,99	53,95	53,24	56,57	76,80
Cromo (Cr)	6,92	7,37	4,93	5,71	5,04	5,30	7,48	7,59	13,07
Escândio (Sc)	5,08	4,63	3,28	3,72	3,59	3,75	4,13	4,35	7,12
Ferro (Fe)	33.577	30.160	28.366	26.953	25.983	34.598	30.559	30.832	27.619
Níquel (Ni)	6,29	9,58	4,92	4,72	4,32	5,09	6,11	6,42	16,51
Vanádio (V)	63,97	81,53	43,49	50,90	49,84	51,92	55,57	56,70	88,49
Zinco (Zn)	60,58	49,11	41,00	50,71	48,05	45,75	54,08	51,88	70,09