***Estudo dos Metais e Outros Elementos
Presentes nos Sedimentos das Regiões
Costeiras de São Sebastião e Ubatuba -
Litoral Norte do Estado de São Paulo***

**Karem Soraia Garcia Marquez
(Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira)
IQ-USP**

T
40 amb
216 w

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

L. 19.792

**“ESTUDO DOS METAIS E OUTROS ELEMENTOS
PRESENTES NOS SEDIMENTOS DAS REGIÕES
COSTEIRAS DE SÃO SEBASTIÃO E UBATUBA – LITORAL
NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO”**

KAREM SORAIA GARCIA MARQUEZ

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ELISABETH DE OLIVEIRA

~ SÃO PAULO ~

~ 2001 ~

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Garcia Marquez, Karem Soraia
G216e Estudo dos metais e outros elementos presentes nos
sedimentos das regiões costeiras de São Sebastião
e Ubatuba – Litoral Norte do Estado de São
Paulo / Karem Soraia Garcia Marquez. -- São Paulo, 2001.
204p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Elisabeth de

1. Química ambiental 2. Metal : Química ambiental 3.
Análise multivariada 4. Espectroscopia : Plasma I. T. II.
Oliveira, Elisabeth de, orientador.

540amb CDD

**“Estudo dos Metais e Outros Elementos
Presentes nos Sedimentos das Regiões
Costeiras de São Sebastião e Ubatuba –
Litoral Norte do Estado de São Paulo”**

KAREM SORAIA GARCIA MARQUEZ

***Tese de Doutorado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em
Ciências - Área: Química Analítica***

Aprovado por:

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ - USP

Profa. Dra. MARIA JOSEFA SANTOS YABE
UEL

Prof. Dr. JOSE EDUARDO BEVILACQUA
CETESB

Profa. Dra. MÁRCIA CARUSO BICEGO
IO - USP

SÃO PAULO
09 DE ABRIL 2001.

Agradecimentos

Ao Criador, fonte inesgotável de minha inspiração, proteção e força;

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira, pela inestimável orientação;

À toda minha família (especialmente às tias Maria e Ninha e meus irmãos Roberto e Rodrigo) que sempre se fizeram presentes, nos momentos alegres e difíceis de minha vida;

Aos colegas e amigos do laboratório de emissão, especialmente à Dari, Rogilson, Maria da Rosa e Roberto;

Aos grandes amigos Erick e Sílvio pela grande colaboração nos trabalhos de campo;

Aos pesquisadores, funcionários e amigos do Instituto Oceanográfico da USP e do Cebimar;

Aos pesquisadores, funcionários e amigos do Instituto de Química da USP;

Aos colegas e amigos da USJT, especialmente os professores Victor Nehmi, Adriana e Eliana;

Aos colegas e amigos da FSA, especialmente à professora Simone;

À minha grande amiga Hilda;

Aos grandes profissionais e amigos Carlos e Jair, pela dedicação;

Às amigas Eliana, Roseli, Luzinete e Cláudia pelas palavras de apoio e incentivo;

À Zilda, pela inestimável dedicação, fundamentais para o desenvolvimento do meu trabalho;

A todos os amigos e colaboradores que não foram nominalmente citados;

Às entidades financiadoras CNPq e FAPESP;

À Pró-reitoria de Pós-Graduação da USP.

Ao meu pai
Sr. Roberto Garcia Marquez

À minha mãe
Sra. Dezenaide Nova Garcia Marquez

Deus quer
O homem sonha
A obra nasce...

(Fernando Pessoa)

Índice

Resumo.....	01
Summary.....	02
1 Introdução.....	03
1.1 Sedimentos Marinhos.....	03
1.2 Processos Envolvidos com Incorporação ou a Solubilização dos Metais nos Sedimentos Marinhos.....	06
1.3 Características Físicas e Químicas dos Sedimentos que Afetam a Incorporação de Metais.....	10
1.4 Os Elementos Presentes nos Sedimentos.....	15
2 Objetivos.....	23
2.1 Objetivos Gerais.....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3 Áreas de Amostragem.....	25
3.1 Ubatuba e Ilha Anchieta.....	25
3.2 Canal de São Sebastião	29

4	Aspectos Teóricos.....	34
4.1	Solubilização das Amostras e Aquecimento por Microondas	34
4.2	A Técnica de Plasma de Argônio Induzido – ICP-OES.....	37
4.3	Estudo Crítico dos Métodos Utilizados para Solubilização das Amostras	40
4.3.1	Solubilização Parcial das Amostras.....	41
4.3.2	Solubilização Total das Amostras.....	45
4.4	Normalização por Relação Elemento / Al	48
4.5	Tratamento dos Dados Obtidos	49
4.5.1	Análise de Componentes Principais.....	50
4.5.1.1	Estrutura Matemática	50
4.5.1.2	Estrutura Espacial do Modelo.....	55
4.5.2	Análise de Grupos	58
4.5.2.1	Estrutura Matemática	58
4.5.2.2	Interpretação dos Resultados Gerados pelo Programa SPSS	59

4.5.3	Teste t Pareado.....	59
5	Materiais e Métodos.....	61
5.1	Amostragem e Acondicionamento das Amostras.....	61
5.2	Potencial de Oxi-Redução.....	62
5.3	pH.....	63
5.4	Salinidade.....	64
5.5	Tratamento das Amostras de Sedimentos.....	65
5.5.1	Tratamento Preliminar das Amostras.....	66
5.5.2	Solubilização Parcial.....	66
5.5.3	Solubilização Total.....	67
5.5.4	Determinação dos Elementos.....	67
5.5.4.1	Determinação dos Elementos via ICP-OES.....	67
5.5.4.2	Determinação do Elemento Pb via ETAAS.....	68
5.6	Determinação de Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico.....	69
5.7	Determinação Gravimétrica dos Sólidos Voláteis a 550 °C.....	70

6	Resultados e Discussão	71
6.1	Desenvolvimento de Programas Analíticos e Eliminação das Interferências Espectrais	71
6.2	Estudo dos Métodos de Solubilização Parcial das Amostras.....	74
6.2.1	Solubilização Parcial das Amostras pelo Método EPA 3051	74
6.2.2	Método de Solubilização Parcial por Adição de HCl	76
6.3	Estudo dos Métodos de Solubilização Total das Amostras.....	81
6.3.1	Método de Solubilização Total por Adição de HNO ₃ , HClO ₄ e HF.....	81
6.3.2	Solubilização Total das Amostras pelo Método EPA 3052	84
6.3.3.	Adição de Ácido Bórico	87
6.4	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada.....	92
6.4.1	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 1 ^a Amostragem	92
6.4.2	Determinação dos Elementos na Forma lixiviada - Amostras de Ubatuba: 1 ^a Amostragem.....	95
6.4.3	Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba – 1 ^a Amostragem	99

6.4.4	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 2ª Amostragem.....	102
6.4.5	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de Ubatuba: 2ª Amostragem	107
6.4.6	Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba – 2ª Amostragem	112
6.4.7	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 3ª Amostragem	114
6.4.8	Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de Ubatuba: 3ª Amostragem	119
6.4.9	Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba – 3ª Amostragem	124
6.4.10	Comparação entre as Três Amostragens Realizadas em Ubatuba e São Sebastião	126
6.5	Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico.....	139
6.5.1	Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico - Amostras de Ubatuba	139
6.5.2	Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico - Amostras de São Sebastião	140
6.6	Determinação dos Elementos na Forma Total.....	143
6.6.1	Relação entre as Concentrações dos Elementos na Forma Total e Lixiviada.....	154

6.6.2	Relação entre as Concentrações dos Elementos e Al Total.....	156
6.7	Tratamento Estatístico dos Resultados: Análise de Componentes Principais e Análise de Grupos.....	161
6.7.1	Tratamento Estatístico - Amostras de Ubatuba	161
6.7.1.1	Análise de Componentes Principais – Amostras de Ubatuba.....	161
6.7.1.2	Análise de Grupos – Amostras de Ubatuba.....	169
6.7.2	Tratamento Estatístico - Amostras de São Sebastião	171
6.7.2.1	Análise de Componentes Principais – Amostras de São Sebastião.....	171
6.2.7.2	Análise de Grupos – Amostras de São Sebastião.....	179
7	Conclusão.	181
7.1	Ubatuba e Ilha Anchieta.....	181
7.2	Canal de São Sebastião.....	181
7.3	Metodologia.....	182
8	Propostas para trabalhos futuros	183
8.1	Quanto à Solubilização das Amostras.....	183
8.2	Quanto ao Trabalho com Amostras Reais.....	183

9	Referências Bibliográficas	184
10	Anexos	195
11	Curriculum Vitae	205

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação dos sedimentos, de acordo com a origem....	03
Tabela 1.2: Principais Componentes Sedimentares.....	05
Tabela 3.1.1: Latitude, longitude e profundidade dos pontos de amostragem – Ubatuba.....	29
Tabela 3.2.1: Latitude, longitude e profundidade dos pontos de amostragem do Canal de São Sebastião.....	33
Tabela 4.5.3: Distribuição t de Student.....	60
Tabela 6.1.1: Linhas de Emissão Seleccionadas e Limites de Detecção - ICP-OES.....	72
Tabela 6.1.2 : Parâmetros das Curvas Analíticas - ICP-OES.....	73
Tabela 6.2.1.1: Solubilização parcial dos elementos pelo método EPA 3051, amostra MESS-2.....	75
Tabela 6.2.1.2: Solubilização parcial dos elementos pelo método EPA -3051, amostra BCSS-1.....	75
Tabela 6.2.2.1: Solubilização Parcial com HCl, amostra MESS-2.....	77
Tabela 6.2.2.2: Solubilização Parcial com HCl, amostra BCSS-1.....	78

Tabela 6.2.2.3: Relação entre os resultados da solubilização com HCl e com HNO_3 – amostra MESS-2.....	79
Tabela 6.2.2.4: Relação entre os resultados da solubilização com HCl e com HNO_3 – amostra BCSS-1.....	80
Tabela 6.3.1.1: Solubilização total por adição de HNO_3 , HClO_4 e HF, amostras MESS-2.....	83
Tabela 6.3.1.2: Solubilização total por adição de HNO_3 , HClO_4 e HF, amostras BCSS-1.....	84
Tabela 6.3.2.1: Concentrações dos elementos totais obtidas pelo método EPA 3052, amostra BCSS-1.....	85
Tabela 6.3.3.1: Método de Solubilização Total: EPA 3052, sem tratamento posterior com ácido bórico.....	89
Tabela 6.3.3.2: Método de Solubilização Total: EPA 3052, seguido de evaporação em chapa de aquecimento com adição de ácido bórico.....	90
Tabela 6.4.3 : Valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados para São Sebastião e Ubatuba ($\mu\text{g/g}$) – 1ª Amostragem (n.= 3).....	101
Tabela 6.4.4.1: Dados de coleta e parâmetros físicos e químicos das amostras coletadas em São Sebastião – 2ª amostragem, maio de 1998.....	103

Tabela 6.4.5.1: Dados de coleta e parâmetros físicos e químicos – Ubatuba, 2ª amostragem, janeiro de 1998.....	108
Tabela 6.4.6.1: Valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados em São Sebastião e Ubatuba (µg/g) – 2ª Amostragem, maio de 1998 e janeiro de 1998, respectivamente; (n = 3).....	113
Tabela 6.4.7.1: Parâmetros físicos e químicos - São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.....	114
Tabela 6.4.8.1: Dados de coleta e parâmetros físicos e químicos – Ubatuba 3ª amostragem, janeiro de 1999.....	120
Tabela 6.4.9.1 : valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados para São Sebastião e Ubatuba, 3ª amostragem, julho de 1999 e janeiro de 1999, respectivamente; (n =3).....	125
Tabela 6.4.10.1. : Resultados das Primeiras Amostragens.....	126
Tabela 6.4.10.2. : Resultados das Segundas Amostragens.....	127
Tabela 6.4.10.3. : Resultados das Terceiras Amostragens.....	127
Tabela 6.4.10.4: São Sebastião – Estatística das Três Amostragens Pareadas.....	134
Tabela 6.4.10.5: São Sebastião – Correlação das Três Amostragens Pareadas.....	134

Tabela 6.4.10.6: São Sebastião – Teste t Pareado das Três Amostras.....	135
Tabela 6.4.10.7: Ubatuba – Estatística das Três Amostras Pareadas.....	137
Tabela 6.4.10.8: Ubatuba – Correlação das Três Amostras Pareadas.....	137
Tabela 6.4.10.9: Ubatuba – Teste t Pareado das Três Amostras.....	138
Tabela 6.6.1.: Ubatuba e São Sebastião – Estatística das Amostras Pareadas.....	145
Tabela 6.6.2: Ubatuba e São Sebastião – Correlação das Amostras Pareadas.....	145
Tabela 6.6.3: Ubatuba e São Sebastião – Teste t Pareado das Amostras.....	146
Tabela 6.6.1.1: Relação das concentrações dos elementos na forma total e lixiviada.....	154
Tabela 6.7.1.1.A : Variância Total Explicada, amostras de Ubatuba.....	164
Tabela 6.7.1.1.B : Comunalidades, amostras de Ubatuba.....	165
Tabela 6.7.1.1.C : Matriz dos Componentes após Rotação Varimax, amostras de Ubatuba.....	166

Tabela 6.7.2.1.A: Variância Total Explicada, amostras de São Sebastião.....	172
Tabela 6.7.2.1.B: Comunalidades, amostras de São Sebastião.....	173
Tabela 6.7.2.1.C: Matriz dos Componentes após Rotação Varimax, amostras de São Sebastião.....	174

Índice de Figuras

Figura 1.2.1: Efeito do pH sobre a interface sólido/liquido.....	07
Figura 1.2.2: Dupla camada elétrica na superfície de partículas coloidais	10
Figura 3.1.1: Mapa da região do Saco da Ribeira e Ilha Anchieta – Ubatuba, contendo os pontos de amostragem A e B e de 1 a 7.....	27
Figura 3.1.2.: Regime de ondas incidentes na região da Ilha Anchieta.....	28
Figura 3.2.1: Mapa de São Sebastião contendo os 15 primeiros pontos de amostragem.....	31
Figura 3.2.2.: Mapa contendo a localização dos pontos 16 a 21 no Canal de São Sebastião.....	32
Figura 4.1.1: Formas de aquecimento convencional e por microondas...	35
Figura 4.1.2: Forno de Microondas Convencional.....	37
Figura 4.2.1: Vista esquemática de uma tocha de ICP-OES.....	39
Figura 4.2.2: Plasma de argônio induzido – ICP-OES.....	40
Figura 4.5.1: Representação espacial de um exemplo de análise de componentes principais com três variáveis e dois componentes principais.....	57

Figura 5.1: Draga Petit Ponar utilizada nas amostragens.....	62
Figura 6.3.3.1: Níveis de Recuperação – material de referência certificado NRCC MESS-2.....	91
Figura 6.3.3.2: Níveis de Recuperação – material de referência certificado NRCC BCSS-1.....	91
Figura 6.4.1.1: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.....	93
Figura 6.4.1.2: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.....	93
Figura 6.4.1.3: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.....	94
Figura 6.4.1.4: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.....	94
Figura 6.4.1.5: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.....	95
Figura 6.4.2.1: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.....	96
Figura 6.4.2.2: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.....	96

Figura 6.4.2.3: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.....	97
Figura 6.4.2.4: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.....	97
Figura 6.4.2.5: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.....	98
Figura 6.4.4.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.....	105
Figura 6.4.4.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.....	105
Figura 6.4.4.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.....	106
Figura 6.4.4.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.....	106
Figura 6.4.4.5 : Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.....	107
Figura 6.4.5.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.....	110
Figura 6.4.5.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.....	110

Figura 6.4.5.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2 ^a amostragem, janeiro de 1998.....	111
Figura 6.4.5.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2 ^a amostragem, janeiro de 1998.....	111
Figura 6.4.5.5: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2 ^a amostragem, janeiro de 1998.....	112
Figura 6.4.7.1: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3 ^a amostragem, julho de 1999.....	116
Figura 6.4.7.2: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3 ^a amostragem, julho de 1999.....	117
Figura 6.4.7.3: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3 ^a amostragem, julho de 1999.....	117
Figura 6.4.7.4: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3 ^a amostragem, julho de 1999.....	118
Figura 6.4.7.5: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3 ^a amostragem, julho de 1999.....	118
Figura 6.4.8.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3 ^a amostragem, janeiro de 1999.....	122
Figura 6.4.8.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3 ^a amostragem, janeiro de 1999.....	122

Figura 6.4.8.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3 ^a amostragem, janeiro de 1999.....	123
Figura 6.4.8.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3 ^a amostragem, janeiro de 1999.....	123
Figura 6.4.8.5: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3 ^a amostragem, janeiro de 1999.....	124
Figura 6.4.10.1: Comparação entre Ubatuba e São Sebastião (médias), padrões MESS-2 e BCSS-1, folhelho médio (sedimentos de mar profundo) e os níveis TEL e PEL.....	128
Figura 6.4.10.2 : São Sebastião - Comparação entre as três amostragens e os níveis TEL e PEL.....	129
Figura 6.4.10.3: Ubatuba - Comparação entre as três amostragens e os níveis TEL e PEL.....	130
Figura 6.4.10.4: Comparação entre as três amostragens – São Sebastião.....	132
Figura 6.4.10.5: Comparação entre as três amostragens – São Sebastião.....	133
Figura 6.4.10.6: Comparação entre as três amostragens – Ubatuba.....	136
Figura 6.4.10.7: Comparação entre as três amostragens - Ubatuba.....	136

Figura 6.5.1.1: Nitrogênio - Amostras de Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.....	139
Figura 6.5.1.2: Carbono Orgânico e Total - Amostras de Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.....	140
Figura 6.5.2.1: Nitrogênio Amostras de São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.....	141
Figura 6.5.2.2: Carbono Orgânico e Total - Amostras de São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.....	142
Figura 6.6.1: Concentrações médias dos elementos na forma total – 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	144
Figura 6.6.2: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.....	148
Figura 6.6.3: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.....	148
Figura 6.6.4: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.....	149

Figura 6.6.5: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.....	149
Figura 6.6.6: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.....	150
Figura 6.6.7: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	151
Figura 6.6.8: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	151
Figura 6.6.9: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	152
Figura 6.6.10: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	152
Figura 6.6.11: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.....	153
Figura 6.6.2.1: Relação elemento na forma lixiviada / Al total.....	157

Figura 6.6.2.2: Relação elemento na forma lixiviada / Al total.....	157
Figura 6.6.2.3: Relação elemento na forma lixiviada / Al total.....	158
Figura 6.6.2.4: Relação elemento na forma total / Al total.....	159
Figura 6.6.2.5: Relação elemento na forma total / Al total.....	159
Figura 6.6.2.6: Relação elemento na forma total / Al total.....	160
Figura 6.7.1.1.: Análise de Componentes Principais – Ubatuba.....	168
Figura 6.7.1.2.: Análise de Grupos Hierárquicos– Ubatuba.....	170
Figura 6.7.2.1.1: Análise de Componentes Principais – São Sebastião (Componente 1 x Componente 2).....	176
Figura 6.7.2.1.2: Análise de Componentes Principais – São Sebastião (Componente 1 x Componente 3).....	177
Figura 6.7.2.1.3: Análise de Componentes Principais – São Sebastião (Componente 2 x Componente 3).....	178
Figura 6.7.2.2.: Análise de Grupos Hierárquicos – São Sebastião.....	180

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo comparativo das concentrações de alguns elementos de origem antrópica e de constituição, na forma lixiviada e total, em amostras de sedimentos, coletadas no Canal de São Sebastião e Ubatuba, litoral norte de São Paulo.

Dois métodos de dissolução de amostras foram usados: EPA 3051 para a fração lixiviada e o método EPA 3052, seguido por uma etapa de digestão em vaso aberto com adição de ácido bórico, para a determinação dos elementos na forma total. A determinação dos elementos Al, Fe, Na, K, Mg, Ti, Ca, S, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Co, Cu, Cd, Mo e Pb foi feita por ICP-OES, depois de elaboração de programas analíticos adequados, levando em conta possíveis interferências de matriz e usando materiais de referência certificados.

Muito embora a Ilha Anchieta, em Ubatuba, compreenda uma região não poluída, os resultados indicam um processo de deposição, causado por atividades antrópicas locais, perto da área continental.

O estudo comparativo entre os dois locais revelou um processo de deposição no Canal de São Sebastião causado pela influência de atividades antrópicas nessa área, principalmente devido à presença de um terminal marinho de descarga de óleo e despejos de esgotos.

Summary

This work presents the results of a comparative study of some anthropic and constituent elements. Their concentrations were determined as leachable and total form, in sediments samples, collected in São Sebastião's Channel and Ubatuba, north coast of São Paulo, Brazil.

Two methods of samples dissolution were used: EPA 3051 for leachable fraction and the method EPA 3052, followed by an open vessel digestion step with addition of boric acid, for the total ones. The determination of the elements Al, Fe, Na, K, Mg, Ti, Ca, S, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Co, Cu, Cd, Mo and Pb was made through ICP-OES, after elaboration of suitable analytical programs, taking into account the possible matrix interference, using certified reference materials.

Although Ilha Anchieta, in Ubatuba, comprises a not polluted region, the results indicated a deposition process, caused by anthropic local activities, near the continental area.

The comparative study among the two sampling sites, revealed a certain depositional process in São Sebastião's Channel, caused by the influence of anthropic activities in this area, mainly due a presence of a marine terminal of oil and sewage discharges.

1 Introdução

1.1 Sedimentos Marinhos

Sedimentos marinhos são formados de materiais detríticos provenientes dos continentes e de substâncias extraídas das águas dos mares por processos químicos, físicos ou biológicos. São classificados de acordo com a origem dos principais constituintes. A Tabela 1.1 traz uma classificação dos sedimentos em função de sua origem (Harisson, 1996; Hallberg, 1992).

Tabela 1.1: Classificação dos sedimentos, de acordo com a origem.

Tipo de sedimento	Composição
Detrítico ou Litogênico	Produtos da fragmentação de rochas continentais
Biogênicos:	
a) Calcáreos	Foraminíferos (espécie de protozoários), algas calcáreas, moluscos, corais e outros
b) Silícicos	Diatomáceas e radiolárias
Quimiogênicos	Formados na água do mar através de reações inorgânicas: nódulos de Fe-Mn, evaporitos e outros.
Vulcanogênicos	Material piroclástico
Cosmogênicos	Mais raros: micrometeoritos

Os sedimentos são importantes depositários de metais poluentes e também atuam como fontes potenciais de liberação desses mesmos metais para o ambiente aquático, tornando-os disponíveis para a incorporação pela biota. Estes possuem características físicas, químicas e biológicas tipicamente heterogêneas. Power e Chapman (Power e Chapman, 1992) descrevem quatro componentes principais dos sedimentos:

- **Água intersticial**, a qual está intimamente misturada às partículas do sedimento, geralmente contribuindo com cerca de 50 % do volume total;
- **Fase inorgânica** constituída de fragmentos de rochas e minerais. Esta fase controla a disponibilidade de muitos metais na forma iônica divalente;
- **Fase orgânica**, a qual geralmente constitui uma pequena proporção do sedimento. Esta fase é um componente muito importante, pois controla a absorção e a disponibilidade de muitos contaminantes orgânicos não iônicos e também metais (Di Toro et al, 1991);
- O quarto componente consiste de materiais oriundos de atividades antrópicas, incluindo os metais **contaminantes**.

Em relação à granulometria, os sedimentos podem ser divididos em dois grupos principais de acordo com a classificação de Rawdkivi (Rawdkivi, 1976):

- **Sedimentos finos**: consistem de partículas menores que 63 μm , incluem silte e argila, constituídos principalmente de minerais argilosos (óxidos e silicatos), matéria orgânica e carbonatos. Devido às suas características físicas (grande superfície de contato) e químicas (presença de matéria orgânica, etc.), os sedimentos finos apresentam um enriquecimento das concentrações de metais contaminantes quando comparados aos sedimentos grossos.
- **Sedimentos grossos**: consistem de partículas maiores que 63 μm , incluem areia e cascalho, constituídos principalmente quartzo e feldspato e, carbonato de cálcio, proveniente de fragmentos de conchas.

Os principais componentes sedimentares são denominados de acordo com o seu tamanho (Tabela 1.2):

Tabela 1.2: Principais Componentes Sedimentares

Areia	0,063 a 2 mm
Silte	0,004 a 0,063 mm
Argila	menos que 0,004 mm

Observação: o diâmetro das partículas coloidais varia entre 0,01 μm e 10 μm (ou, 0,00001 mm e 0,010 mm).

Em ambientes marinhos e estuarinos, os sedimentos são os maiores reservatórios para os metais. Estes podem ser oriundos de atividades antrópicas e de fontes naturais como erosão e ação de intemperismos sobre as rochas. Os metais são transportados para o mar a partir de suas fontes, na forma dissolvida ou particulada. Uma vez que esses constituintes penetram nas águas salinas dos ambientes costeiros, onde as concentrações iônicas são bem mais elevadas, ocorrem processos como floculação, coagulação, co-precipitação, precipitação e adsorção, resultando na rápida remoção de grande parte dos metais da coluna d'água para os sedimentos (Ryan e Windom, 1988 ; Gibbs, 1986). Todavia, todos esses processos são dependentes de fatores como pH (mesmo uma pequena variação pode afetar a distribuição de elementos traços entre as fases sólida e aquosa), condições de oxi-redução, além da presença de matéria orgânica e de agentes complexantes.

A influência das condições físicas e químicas do meio sobre a disponibilidade dos metais nos sedimentos pode se manifestar através de vários fatores (Soares, 1992).

1.2 Processos Envolvidos com a Incorporação ou a Solubilização dos Metais nos Sedimentos Marinhos:

Mecanismos Físicos

- ♦ **Remobilização de sedimentos:** associada às variações de maré, tormentas, etc. (fenômenos hidráulicos).
- ♦ **Bioturbação:** perturbação de sedimentos superficiais devido a escavações de organismos bentônicos.
- ♦ **Atividades antrópicas:** associadas a áreas marinhas costeiras como dragagens, atividades portuárias, despejos de esgotos, atividades pesqueiras, e outras.

Mecanismos Químicos

- ♦ **Aumento da salinidade:**

Muitos dos metais que se encontram na forma de espécies dissolvidas precipitam quando transportados a partir de suas fontes para o ambiente marinho devido principalmente ao aumento da salinidade que varia em torno de 35 g/kg na água do mar.

- ♦ **pH:** devido ao aumento do pH (em torno de 8,5 na água do mar), os cátions de metais pesados que se encontram dissolvidos podem precipitar ou formar complexos.

A Figura 1.2.1 mostra um exemplo da dependência de alguns fenômenos em relação ao pH.

Figura 1.2.1: Efeito do pH sobre a interface sólido/líquido: a) adsorção de Cd e ácidos fúlvicos pela matriz de óxido de alumínio; b) precipitação do cátion Cu^{2+} como óxido (adaptada de West e Nurnberg, 1988) .

- **Variação das condições de oxi-redução:**

Usualmente, com a diminuição do potencial de oxi-redução, alguns hidróxidos como de Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{4+} podem ser dissolvidos. Numa faixa de potencial de oxi-redução entre 250 a 275 milivolts, o Mn é estável em solução como Mn^{2+} , num pH menor que 8,5. E, num pH acima de 8,5, o elemento é estável como Mn_xO_y . Para outros metais, em valores de pH maiores que 7 e em uma larga escala de E_H , as fases estáveis são sólidas, como por exemplo, carbonatos, óxidos e hidróxidos. Isso faz com que esses elementos fiquem fixados no sedimento após a sua deposição, a não ser que este equilíbrio seja afetado por processos, tais como complexação com material orgânico (Bifano et al, 1995).

Quando ocorre a oxidação de material particulado orgânico contendo metais-traço ou oxidação de sulfetos metálicos, pode haver remobilização de íons de metais pesados, devido à dessorção superficial causada pela sua dissolução.

- ♦ **Adsorção - Dessorção:** o aumento do pH aumenta a adsorção dos cátions.

onde, S = substrato, como por exemplo, óxidos de Fe, Al e Mn.

Com o aumento da salinidade pode ocorrer dessorção devido a uma competição maior entre os íons presentes. A tendência a este processo segue a seguinte ordem de preferência: Cd > Ni > Cu, Pb > Zn.

- ♦ **Precipitação ou Coprecipitação – Dissolução:** o alto pH favorece a precipitação de hidróxidos, óxidos e sulfetos. Também existe a dependência das condições de oxi-redução, salinidade, etc .

- ♦ **Complexação – Liberação:** a complexação diminui com o aumento da salinidade devido à competição com os íons cálcio e magnésio. O aumento da força dos complexos metal-húmicos obedece a seguinte ordem de preferência:

Obs.: quando os agentes complexantes estão presentes na água, podem formar complexos metálicos solúveis muito estáveis, “seqüestrando” metais associados ao sedimento.

♦ Floculação e Coagulação:

As argilas são formadas de material particulado coloidal carregado negativamente, circundado por uma dupla camada elétrica que estabiliza o colóide. Um colóide liófilo, como por exemplo no caso das argilas, é formado a partir de agregados de moléculas de substâncias insolúveis. A estabilidade de um colóide desse tipo é devida à formação da dupla camada elétrica na superfície das partículas coloidais (Figura 1.2.2).

À medida que as partículas se aproximam, a distância entre as cargas iguais é menor que a distância entre as cargas opostas. Portanto, a repulsão entre as cargas iguais impede uma aproximação mais efetiva das partículas, o que resultaria na floculação do colóide.

O aumento da força iônica desestabiliza o colóide, havendo uma dispersão de cargas. Diminui a repulsão entre as partículas, que irão coagular ou flocular. No processo de floculação, o material agregado pode ser redispersado, muitas vezes por simples agitação enquanto que o processo de coagulação é irreversível.

Quando as águas de um rio contendo argilas coloidais desaguam no ambiente marinho, ocorre floculação ou coagulação, e esta é a principal causa de assoreamento dos estuários. Os sóis de óxidos metálicos tendem a ter carga positiva e os de enxofre e metais nobres, carga negativa (Atkins, 1997).

Figura 1.2.2: Dupla camada elétrica na superfície de partículas coloidais.

1.3 Características Físicas e Químicas dos Sedimentos, que Afetam a Incorporação de Metais

- ♦ **Tamanho de grão:** as concentrações dos metais são maiores nas frações mais finas (maior superfície de contato). Variações nas concentrações dos elementos em função da granulometria do sedimento são atribuídas à diferenças no seu potencial de adsorção sobre minerais argilosos, óxidos metálicos e matéria orgânica, os quais tendem a estar concentrados em agregados menores (Kersten e Forstner, 1995).
- ♦ **Composição química:** as argilas incorporam mais facilmente os metais. O mesmo não ocorre com o quartzo (mais frequentemente encontrado nas frações mais grossas).

- ♦ **Presença de matéria orgânica no sedimento:** favorece a incorporação dos metais devido à complexação.

Com relação à origem dos sedimentos podemos classificar os seus elementos constituintes em duas categorias, de acordo com as suas fontes predominantes: eles podem ter origem litogênica ou podem ter sido incorporados ao sedimento através de processos físicos e químicos como adsorção, precipitação, etc. (Taliadouri, 1995). Os sedimentos naturais contêm quantidades variáveis de diferentes formas de substratos componentes (como hidróxidos, matéria orgânica, argilas minerais e silicatos), cada um podendo se associar com diferentes quantidades de íons metálicos, possivelmente por diferentes tipos de ligação (Aualitia, 1988).

Os elementos cuja origem é litogênica encontram-se diretamente ligados à matriz de alumino-silicatos. Os constituintes que estão incorporados aos sedimentos são potencialmente disponíveis. Dentre eles encontram-se os metais de origem antrópica, associados à fração orgânica do sedimento ou adsorvidos, na superfície das argilas (Hewitt, 1990). Sabe-se que tanto os sedimentos, como também o material particulado suspenso constituem uma fonte potencial de várias espécies químicas dissolvidas. Dessa forma, torna-se lógico esperar que os metais traços associados à matéria orgânica ou à camada superficial das partículas minerais encontram-se mais disponíveis em relação àqueles elementos que estão ligados de forma primária à estrutura mineral dos sedimentos. Os metais presentes na camada superficial dos sedimentos podem ser solubilizados a partir de mudanças físicas ou químicas no meio em que se encontram (Malo, 1977).

De acordo com Gibbs (Gibbs, 1973), as interações entre os metais e os sedimentos podem ser divididas em quatro grupos principais:

- ligação por adsorção e troca iônica,

- precipitação/co-precipitação por óxidos hidratados metálicos e carbonatos,
- incorporação em minerais cristalinos,
- complexação por moléculas orgânicas.

Considerando que a simples determinação das concentrações totais dos metais nos sedimentos não nos fornece maiores informações sobre a mobilidade e a disponibilidade desses metais, muitos autores têm apresentado métodos de extrações seqüenciais visando a especiação química dos metais presentes nos sedimentos.

Dentre estes, um dois mais conhecidos métodos, desenvolvido por Tessier (Tessier et. al, 1979), baseia-se justamente em um procedimento de cinco etapas de extração seqüencial utilizadas para determinar pela ordem:

- a fração trocável, a fração ligada a carbonatos,
 - a fração ligada a óxidos de ferro e manganês,
 - a fração ligada à matéria orgânica e,
 - a fração residual.
-
- Todavia, existem dois problemas principais com métodos de extração seqüencial: a não seletividade dos reagentes e a redistribuição dos elementos traços entre as diferentes fases, durante o processo de extração. A extração parcial dos metais utilizando tratamento ácido é uma alternativa rápida e precisa quando comparada aos métodos de extração seqüencial (Bevilacqua, 1996).

Métodos de extração parcial dos metais por tratamento ácido liberam os metais fracamente ligados ao sedimento (associados à matéria orgânica, argilas, óxidos hidratados e carbonatos), sem causar ataque aos fragmentos cristalinos (constituídos pela matriz de silicato e elementos a ela associados).

O estudo de níveis de metais em sedimentos pode desempenhar um papel chave na detecção de fontes de contaminação em sistemas aquáticos. Embora análises de sedimentos não revelem o grau de toxicidade, elas podem ser utilizadas como bases semi-quantitativas em estudos comparativos para indicar a atuação de fontes emissoras. A investigação das concentrações de metais e outros elementos presentes em amostras de sedimentos também é muito útil do ponto de vista analítico, considerando que a concentração de elementos-traços nos sedimentos é cerca de 10^3 a 10^6 mais elevada que a dos mesmos na fase aquosa (Forstner e Wittmann, 1981). A determinação de metais em sedimentos pode ser utilizada para se traçar um gradiente de contaminação, tanto a nível temporal como espacial.

Entretanto, a simples determinação das concentrações totais dos metais nos sedimentos, fornece apenas informações sobre a sua taxa de estocagem, não nos propiciando conhecimentos sobre a mobilidade desses metais, visto que somente uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados (sedimentos, solos e despejos) é lábil, móvel ou biologicamente disponível (Bevilacqua, 1996).

A determinação dos metais presentes nos sedimentos na forma disponível é fundamental em estudos relativos à avaliação da qualidade ambiental em regiões costeiras, rios e lagos. A disponibilidade dos metais está diretamente relacionada às formas como os metais estão ligados ao sedimento, assim como também às condições físicas e químicas do meio. Este tipo de abordagem, é

fundamental em programas de avaliação da qualidade ambiental em regiões costeiras, rios e lagos. Por outro lado, não seria conveniente apenas basear-se nas determinações das concentrações totais e disponíveis dos elementos presentes no sedimento, isoladamente.

Outros parâmetros, além da determinação dos elementos disponíveis e totais, também devem ser utilizados para uma avaliação mais consistente a respeito da região que está sendo estudada, quais sejam: salinidade, pH, E_H , carbono total e orgânico, nitrogênio e voláteis a 550 °C.

O estudo de tais parâmetros pode ser relacionado aos fatores que afetam a mobilidade, labilidade ou disponibilidade dos metais nos sedimentos como por exemplo :

- ♦ pH (uma concentração hidrogeniônica elevada favorece a dissolução de sulfetos, enquanto que uma baixa concentração de íons hidrogênio favorece a precipitação de hidróxidos) ⇒ Determinação do pH.
- ♦ Salinidade (o aumento da salinidade favorece a precipitação de partículas coloidais) ⇒ Determinação da salinidade.
- ♦ Presença de Agentes Complexantes e Matéria Orgânica no ambiente aquático ⇒ Determinação dos voláteis a 550 °C (associado à matéria orgânica), carbono orgânico, carbono total e nitrogênio.
- ♦ Condições de oxi-redução do ambiente aquático. ⇒ Determinação do E_H :
A fração oxidada do sedimento controla a troca dos elementos traços entre o sedimento e a camada de água em contato com a sua superfície, em muitos ambientes aquáticos, atuando como fonte de liberação de poluentes aos quais os organismos bentônicos são expostos. Por outro lado, as camadas mais

internas dos sedimentos, anóxicas, promovem um eficiente processo natural de imobilização para os metais.

Uma vez que metais contaminantes são acumulados por transporte e sedimentação, outras importantes formas de liberação desses metais, associadas às condições de oxi-redução, nos sedimentos, podem ocorrer como resultado dos seguintes processos (Kersten e Forstner, 1995):

- Redistribuição pós-deposicional por oxidação e decomposição dos detritos orgânicos, mediados por atividades microbianas.
- Produção autigênica: dissolução de precipitados de metais, na forma reduzida (como sulfetos), geralmente mais insolúveis que formas oxidadas (complexos).

Para interpretar os dados sobre os níveis de concentração de metais nos sedimentos, os quais contêm naturalmente diferentes quantidades de metais, é necessário obter dados de concentrações desses metais em regiões não poluídas, próximas às áreas de estudo, como referência.

1.4 Os Elementos Presentes nos Sedimentos

De maneira geral, os elementos são disponibilizados a partir de fontes geoquímicas naturais e fontes antrópicas como: materiais agrícolas, queima de combustíveis fósseis, indústrias metalúrgicas, mineração, despejos de águas residuais, entre outros. Muitos produtos industrializados também podem atuar como fonte de liberação desses elementos, tais como: baterias (Ni, Cd, Pb, Mn), pigmentos e tintas (Pb, Cr, Mo, Zn, Co, Cd, Ti), catalisadores (Ni, Co), estabilizantes de polímeros (Cd, Zn, Pb), materiais gráficos (Pb, Cd, Zn, Cr), óleos combustíveis e lubrificantes (Pb, Mo, V, como aditivos).

Os elementos O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Mn, Ti, H, S e P são os maiores constituintes geológicos, somando cerca de 99% da crosta terrestre. São denominados macroelementos ou elementos majoritários.

Por outro lado, outros elementos estão presentes em quantidades diminutas, os quais, somados, correspondem a 1 % da composição da crosta. São os elementos traços e entre eles estão incluídos os metais pesados.

Como poluentes, os metais diferem dos compostos orgânicos porque são totalmente não degradáveis, sendo acumulados no ambiente (Baird, C., 1995).

A seguir, são apresentadas as principais características químicas de cada elemento estudado, para melhor compreensão de suas interações com os sedimentos. Também estão discutidos aspectos como toxicidade e/ou bioessencialidade, justificando a importância de seu estudo, assim como as suas principais utilizações, visando apontar as suas possíveis fontes de liberação para o meio ambiente.

Alumínio

Elemento não essencial. No organismo humano, compostos de Al podem diminuir a absorção de outros elementos como Fe e Ca. Compreende 8,2% da crosta terrestre e tem sido largamente utilizado na construção civil, utensílios domésticos, e, como condutor térmico e elétrico (Alloway e Ayres, 1997). O sulfato de alumínio é utilizado nos processos de tratamento de água potável. De maneira geral, no ambiente aquático, o alumínio encontra-se dissolvido na forma catiônica $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, em pH inferior a 5; ou, na forma aniônica $[Al(OH)_4]^-$, em pH superior a 8 (ambiente marinho). Na faixa de pH entre 5 e 8 a forma predominante é o sólido $Al(OH)_3$ (Baird, C., 1995).

Cádmio

É um metal não essencial de elevado potencial tóxico, que pode se acumular nos mamíferos, causando disfunções renais. O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem (CETESB, 1995). Tem sido largamente utilizado em baterias de aparelhos eletrônicos, células fotovoltaicas, em lubrificantes, na indústria plástica (como estabilizante na composição do PVC), em praguicidas, e como pigmento, em tintas. É um metal muito resistente á corrosão, sendo utilizado em eletrodeposição, na proteção de peças que são expostas a condições ambientais adversas, como por exemplo, água do mar (Colin, 1995). Assim como outros metais pesados, pode ser liberado para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis e também ocorre como subproduto na obtenção de Zn e Pb. O cádmio se torna muito volátil a 400 °C e dessa forma, pode ser facilmente disperso no ar. Em águas, predominam as formas Cd^{2+} , em complexos e carbonatos (Yabe, 1995). Acima de pH 7, os cátions Cd^{2+} precipitam como sulfetos, carbonatos ou fosfatos.

Cálcio

Macronutriente, constituinte essencial de ossos e conchas. É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, contribuindo com 3,64 %.

Carbono Orgânico

A degradação da matéria orgânica é muito importante para a vida marinha, visto que facilita a recirculação dos nutrientes. Porém, o excesso de matéria orgânica e nutrientes como P e N, oriundos de fontes antrópicas, contribuem para a eutrofização dos ambientes aquáticos (Hallberg, 1992).

Chumbo

Elemento não essencial. É uma substância tóxica acumulativa. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ao metal, causando danos neurológicos (CETESB, 1995). No organismo, os íons Pb^{2+} podem depositar-se nos ossos, pois possuem tamanho similar aos íons cálcio (Baird, 1995). O Pb orgânico pode ser metilado por microorganismos, nos sedimentos. A forma tetrametilada é 20 vezes mais tóxica que o cátion Pb^{2+} . O chumbo e seus compostos são utilizados em eletrodeposição, soldas (como Pb-Sn), materiais de construção, plásticos, tintas, baterias de automóveis e munições de armas de fogo. Foi largamente utilizado como aditivo para gasolina, na forma de chumbo-tetraetila, como anti-detonante (proibido no Brasil, na década de 80). É fortemente adsorvido por óxidos e hidróxidos de Fe, Mn, Si e Al, em solos minerais. Os carbonatos (forma predominante) são, ainda, mais fortemente adsorvidos que outras formas do metal (Yabe, 1995).

Cobalto

É elemento essencial. Desempenha importante papel na nutrição animal. Está presente na vitamina B₁₂ e sua deficiência causa anemia (Merck, 1976). É utilizado em ligas, na indústria de vidros, etc.

Cobre

É um micronutriente essencial ao crescimento, agindo em certos processos enzimáticos, porém, em excesso, torna-se tóxico. O sulfato de cobre tem sido usado no controle do crescimento de algas e fungos indesejáveis, em reservatórios de água e como praguicida, na agricultura (Hallberg, 1992). Outras fontes de cobre para o meio ambiente incluem efluentes de estações de tratamento de esgotos e precipitação atmosférica de fontes industriais. As

principais fontes industriais incluem processos de mineração, fundição e refinação (CETESB, 1995), além de ser utilizado nas tintas aplicadas para proteger os cascos das embarcações. O cobre possui grande facilidade em formar complexos com ácidos húmicos e fúlvicos, em sedimentos e solos.

Cromo

Na forma trivalente é um micronutriente, sendo essencial para o metabolismo dos carboidratos e ácidos graxos, sendo utilizado na manutenção dos níveis normais de glicose e colesterol, além de potencializar a função da insulina. Na forma hexavalente é tóxico para os animais e vegetais, e pode ser carcinogênico (CETESB, 1995). É utilizado em processos de eletrodeposição, produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, indústrias têxteis e curtumes.

Enxofre

É elemento nutriente e está quimicamente ligado à cisteína (proteína dos cabelos). A reação dominante no ciclo do enxofre nos sedimentos é a redução microbiana dos sulfatos, produzindo sulfetos, conferindo uma coloração escura ao sedimento (Hallberg, 1992).

Estrôncio

Elemento não essencial, utilizado em fogos de artifícios, sinalizadores luminosos, etc. É encontrado associado a minerais de Ca e Ba (Merck, 1976).

Ferro

É elemento essencial, importante nutriente para animais e vegetais. Nos animais atua como transportador de oxigênio, fazendo parte da hemoglobina

(Yabe, 1995). O ferro aparece, normalmente, associado com manganês (CETESB, 1995).

Fósforo

Elemento essencial. A forma mais estável e predominante nos sedimentos marinhos são os fosfatos. Ao contrário dos elementos N e S, os fosfatos não estão diretamente envolvidos em reações de oxi-redução. Nos sedimentos, também são encontrados na matéria orgânica, adsorvido em óxidos/hidróxidos férricos e em argilas minerais (Hallberg, 1992). Os ortofosfatos são biodisponíveis. Quando assimilados, são convertidos em fosfato orgânico e em fosfatos condensados. Após a morte de um organismo, os fosfatos condensados são liberados na água. Entretanto, eles não estão disponíveis para absorção biológica até que sejam hidrolisados para ortofosfatos por bactérias. Altas concentrações de fosfatos na água estão associadas com a eutrofização (CETESB, 1995).

Magnésio

É elemento essencial aos animais, com funções enzimáticas e atuando como eletrólito. É, também, um dos elementos majoritários da crosta terrestre. Nos vegetais, está presente na clorofila. É utilizado em ligas leves, pirotécnica, em metalurgia como agente desoxidante e dessulfurizante (Merck, 1976), baterias Ni-Cd, e como metal de sacrifício (na prevenção de corrosão, inclusive, fixado em cascos de embarcações).

Manganês

É elemento essencial para todos os organismos vivos, participando de reações enzimáticas (Yabe, 1995). É utilizado, principalmente na produção de aços, baterias, bobinas, cerâmicas, fósforos, fertilizantes, soldas, e na indústria química em tintas, vernizes e fogos de artifícios. (CETESB, 1995).

Molibdênio

Importante elemento micronutriente. Participa de reações bioquímicas de oxi-redução como a fixação de N_2 , e, como ativador enzimático, em seres humanos. Dados limitados sugerem baixo grau de toxicidade. É utilizado na produção de aços especiais, ligas não ferrosas e, na forma coloidal, como aditivo lubrificante (Merck, 1976).

Níquel

Elemento não essencial. Toxicidade: em doses elevadas pode causar dermatites e afetar nervos cardíacos e respiratórios (Merck, 1976). A maior contribuição para o meio ambiente, pela atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis. Como contribuintes principais há também os processos de mineração e fundição do metal, indústrias de eletrodeposição, baterias para aparelhos eletrônicos (Ni-Cd), aços especiais e ligas não ferrosas (CETESB, 1995).

Nitrogênio

É constituinte essencial das proteínas em todos os organismos vivos e está presente em muitos depósitos minerais na forma de Nitrato. (CETESB, 1995). A maior parte do nitrogênio presente nos sedimentos marinhos (90 %) provém de compostos orgânicos (Hallberg, 1992).

Potássio

O potássio constitui 2,59 % da superfície terrestre. Os íons Na^+ e K^+ são constituintes indispensáveis de tecidos animais e vegetais. Associado ao sódio, o potássio regula o equilíbrio da água no organismo. Também é um nutriente essencial para os vegetais, estando presente na formulação de fertilizantes.

Sódio

Elemento de constituição, contribuindo com 2,83 % da crosta terrestre. O íon Na^+ é o principal cátion dos fluidos internos das células dos animais. Atua nos mecanismos de retenção de água e contrações musculares (Sienko, Plane, 1976).

Titânio

Elemento não essencial e não tóxico, na forma metálica. Utilizado na composição de aços especiais e também em próteses, como material de fixação. O titânio presente nos sedimentos tem origem terrígena: fragmentos, material em suspensão e na forma coloidal, derivado de intemperismos terrestres; cinzas vulcânicas e poeiras transportadas pelo ar e pela água (Skirrow e Riley, 1965).

Vanádio

É postulado como sendo essencial à vida, porém com informações ainda inconsistentes a respeito das suas funções biológicas. Influencia o metabolismo de lipídios, atuação da insulina e formação do colesterol. Está presente na composição de aços especiais, aditivo em petróleo e derivados.

Zinco

É um micronutriente, componente de muitas enzimas. Em concentrações maiores, pode ser fitotóxico. É utilizado em indústria metalúrgicas, como em processos de galvanoplastia; como pigmento de tintas, etc. Pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antrópicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de certos tipos de aço e, efluentes domésticos (CETESB, 1995). Em águas naturais é encontrado na forma de: cátion Zn^{2+} , em hidroxicomplexos e carbonatos.

2 Objetivos

2.1 Gerais

- ◆ Determinação das concentrações de vários metais e outros elementos maiores, menores e traços, presentes nas formas lixiviável e total: Fe, Al, Na, K, Ca, Ti, Mg, S, P, V, Mn, Sr, Ni, Cr, Zn, Co, Cu, Mo, Pb, Cd, N; carbono orgânico e carbono total, em amostras de sedimentos coletados em São Sebastião e, em uma região considerada não poluída, localizada entre a Ilha Anchieta e o continente, no município de Ubatuba, litoral norte de São Paulo, visando contribuir para um melhor conhecimento das condições ambientais da região. Além desses elementos, os objetivos do presente trabalho também incluem a determinação de outros parâmetros como pH e salinidade da água, E_H e voláteis a 550°C no sedimento, etc.

2.2 Específicos

- ◆ Estudo crítico de técnicas de solubilização parcial, visando determinar a fração dos elementos presentes na forma lixiviável, através de soluções ácidas e aquecimento por microondas.
- ◆ Estudo crítico da solubilização das amostras para determinação dos elementos de forma total, presentes nos sedimentos, utilizando forno de microondas convencional e soluções ácidas, após adequada verificação da exatidão e precisão através da análise de materiais de referência certificados de sedimentos marinhos (Sturgeon et al, 1982).

- ♦ Desenvolvimento de programas analíticos para a determinação dos elementos normalmente encontrados nos sedimentos marinhos, levando em conta as possíveis interferências espectrais e de matriz.
- ♦ Amostragem de sedimentos para a posterior determinação de vários elementos via ICP-OES: Fe, Al, Na, K, Ca, Ti, Mg, S, P, V, Mn, Sr, Ni, Cr, Zn, Co, Cu, Mo, Pb, Cd, além de outros parâmetros físico-químicos nas amostras coletadas de sedimentos e água, nos dois sítios de estudo como: pH e salinidade da água; E_H , carbono total e orgânico, nitrogênio, voláteis a 550°C no sedimento, etc.
- ♦ Estudo comparativo entre as concentrações obtidas em diversas amostragens, visando traçar um perfil característico das concentrações dos metais e outros elementos pesquisados nos sedimentos coletados nas duas áreas de amostragem.
- ♦ Aplicação de recursos estatísticos adequados como por exemplo Análise de Grupos e Análise de Componentes Principais, para melhor interpretação dos dados relativos às concentrações dos elementos estudados e de outros parâmetros físico-químicos, associadas a informações mais completas sobre a área de estudo para avaliação dos resultados obtidos, visando obter-se um perfil que permita elaborar idéias sobre as atribuições das possíveis fontes emissoras e ou processos que influenciam a composição dos sedimentos estudados.

3 Áreas de Amostragem

3.1 Ubatuba e Ilha Anchieta :

A Ilha Anchieta está situada a uma distância mínima de 500 metros da Ponta da Espia, na costa de Ubatuba, e o acesso é feito por barco, saindo do Saco da Ribeira. Até 1954 esta ilha abrigou um presídio de segurança máxima. As ruínas desta construção histórica são hoje uma atração turística da região, onde funciona a sede do Parque Estadual da Ilha Anchieta, além de uma base do projeto Tamar com um pequeno museu e alguns tanques com tartarugas, acessíveis à visitas monitoradas .

A profundidade do mar nas adjacências da Ilha se mantêm entre 10 e 17 m, predominando os fundos de areia lódica. No estreito entre a ilha e o continente a profundidade atinge 35 metros e, o fundo é constituído por uma lama cinzenta, fina e compacta à qual se sobrepõe, ocasionalmente, depósitos de lodo arenoso e sedimentos orgânicos. Junto às praias a profundidade decresce de forma regular e os sedimentos são constituídos de areia fina ou grossa. A Ilha constitui uma região não poluída, sendo considerada atualmente uma reserva natural (área de proteção ambiental).

A área continental próxima à ilha constitui a Enseada do Flamengo, onde está localizado o Saco da Ribeira, o qual abriga uma marina. Foram estabelecidos pontos de amostragem nessa área por motivos estratégicos de comparação.

A área recebe o aporte de pequenos e raros cursos d'água oriundos da drenagem serrana. Não há, portanto, aportes significativos de águas continentais de outras fontes mais importantes. Com relação às características hidrológicas, a mesma é considerada uma região de baixa energia, o que implica em condições propícias para a retenção dos materiais que constituem o compartimento

sedimentar, favorecendo processos de assoreamento. Além disso, estudos têm sugerido uma grande contribuição de materiais terrígenos. Na região do Saco da Ribeira observou-se a presença de sedimentos predominantemente finos, como silte e argila (Soares J. A., 1992).

Foram realizadas três amostragens nessa área:

- ⇒ Primeira amostragem: realizada em outubro de 1995, entre a Ilha Anchieta e o continente, na região de Ubatuba. Foram feitas coletas de sedimentos em 5 pontos por especialistas do Instituto Oceanográfico, utilizando-se uma Draga de Petersen modificada.
- ⇒ Segunda amostragem: realizada na segunda quinzena de janeiro de 1998, entre a Ilha Anchieta e o continente, na região de Ubatuba, utilizando-se uma Draga do tipo Petit Ponar. Foram coletados sedimentos e água em sete pontos de amostragem, incluindo o Saco da Ribeira e as adjacências da Ilha Anchieta.
- ⇒ Terceira amostragem: realizada na segunda quinzena de janeiro de 1999 da mesma forma que a Segunda coleta. Foram incluídos os pontos A e B, próximos à Marina do Saco da Ribeira.

A Figura 3.1.1 traz o mapa contendo os pontos de coleta e a Figura 3.1.2 mostra um mapa apresentando o regime de ondas incidentes sobre a região (Fumest, 1975).

Figura 3.1.1: Mapa da região do Saco da Ribeira e Ilha Anchieta – Ubatuba, contendo os pontos de amostragem A e B e de 1 a 7.

Figura 3.1.2.: Regime de ondas incidentes na região da Ilha Anchieta

Os pontos de amostragem, sua localização e profundidade são mostrados na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1: Latitude, longitude e profundidade dos pontos de amostragem – Ubatuba.

Ubatuba	Latitude	Longitude	Profundidade
Pontos	sul	oeste	metros
A			4
B			7
1	23°30'980	45°05'605	11
2	23°31'454	45°04'887	34
3	23°31'381	45°02'699	16
4	23°32'038	45°03'826	9
5	23°32'041	45°02'699	5
6	23°32'041	45°03'827	6
7	23°31'834	45°04'506	16

3.2 Canal de São Sebastião

O Canal de São Sebastião está localizado na parte nordeste do Estado de São Paulo, entre a planície costeira e a Ilha de São Sebastião. Possui cerca de 22 km de comprimento, estendendo-se entre latitudes de 23°41' e 23°54'. Sua configuração é afunilada: suas entradas possuem larguras de 7,2 e 5,6 km, e a parte mais estreita, aproximadamente 1,9 km. A região mais profunda do canal está localizada no lado insular, onde a profundidade varia de 20 m nas entradas a 50 m na parte central. Esta região caracteriza-se por uma topografia de fundo submarino com acentuadas inclinações laterais (Silva, L. S.; 1995).

A plataforma continental interna, sendo uma região de transição entre o continente e o oceano adjacente, é a depositária das águas servidas dos centros urbanos e das indústrias, através da drenagem continental e da descarga de pequenos rios e córregos. Como consequência, além de impactos naturais, as águas dessa região também estão sujeitas às tensões associadas ao crescimento urbano e industrial. O tráfego de embarcações de grande porte é intenso na região

em virtude da existência de um terminal de descarga de óleo operando dentro do canal, além de despejos de esgoto urbano.

Foram também realizadas três amostragens nessa área:

- ⇒ Primeira amostragem: realizada em abril de 1994. Foram coletadas amostras de sedimentos em 15 pontos de amostragem no canal de São Sebastião, utilizando-se uma Draga de Petersen modificada, por especialistas do Instituto Oceanográfico.
- ⇒ Segunda amostragem: realizada em maio de 1998. Nessa campanha de amostragem foram coletadas amostras de sedimentos e água em vinte pontos, no canal de São Sebastião, utilizando-se uma draga do tipo Petit Ponar.

Além dos quinze pontos originalmente amostrados na primeira amostragem, foram incluídos mais cinco. Os pontos número 16 e 17 foram coletados, respectivamente, em direção à foz e na foz do Rio Juqueriquerê. Este rio deságua ao norte do Canal de São Sebastião, no lado continental, próximo à enseada de Caraguatatuba. Os pontos 18 e 19 foram coletados, respectivamente, a 100 m e a 200 m da foz do rio, em direção ao seu interior. E o ponto 20, por sua vez, foi coletado, lançando-se a draga de uma ponte, localizada a cerca de 1 km da foz, no município de Caraguatatuba.

- ⇒ Terceira amostragem: foram coletadas amostras de sedimentos em vinte pontos de amostragem no canal de São Sebastião. A coleta foi realizada em julho de 1999 e os procedimentos adotados foram iguais aos da segunda coleta. Foi incluído o ponto chamado de DTCS, coletado junto ao Terminal Almirante Barroso da Petrobrás. As Figuras 3.2.1 e 3.2.2 trazem os mapas com os pontos de amostragem.

Figura 3.2.1: Mapa de São Sebastião contendo os 15 primeiros pontos de amostragem.

A Tabela 3.2.1 traz os dados de localização (latitude e longitude) e a profundidade de cada ponto de amostragem no Canal de São Sebastião.

Tabela 3.2.1: Latitude, longitude e profundidade dos pontos de amostragem do Canal de São Sebastião.

São sebastião	Lat.itude	Long.itude	Profundidade
Ponto de Amostragem	sul	oeste	metros
1	23° 50' 57	45° 29' 68	14
2	23° 52' 73	45° 27' 56	20
3	23° 53' 01	45° 27' 17	10
4	23° 50' 00	45° 27' 07	10
5	23° 50' 255	45° 24' 350	26
6	23° 50' 288	45° 24' 290	8
7	23° 49' 064	45° 24' 280	3
8	23° 49' 199	45° 23' 888	35
9	23° 49' 56'	45° 23' 42'	15
10	23° 46' 057	45° 21' 338	10
11	23° 45' 696	45° 21' 569	26
12	23° 44' 882	45° 22' 111	10
13	23° 43' 650	45° 21' 850	10
14	23° 43' 346	45° 21' 254	23
15	23° 43' 456	45° 20' 465	10
16	23° 42' 505	45° 25' 175	2
17	23° 42' 802	45° 25' 000	2
18 (100m da foz)			2
DTCS (terminal da Petrobrás)			30

4 Aspectos Teóricos

4.1 Solubilização das Amostras e Aquecimento por Microondas

A utilização de microondas para dissolução de amostras, em sistema fechado ou sistema aberto, tem se revelado bastante conveniente no que diz respeito à diminuição do tempo de digestão da amostra.

As microondas consistem em uma forma de energia eletromagnética, não ionizante, que produz a movimentação das moléculas, a qual pode ocorrer por migração de íons ou rotação de dipolos, sem causar mudanças na estrutura molecular. Essa movimentação causa um rápido aquecimento, de forma muito eficiente. Desse modo, processos convencionais de aquecimento que poderiam levar várias horas podem ser substituídos por aquecimento por microondas, produzindo o mesmo efeito, em poucos minutos.

A vantagem do uso das microondas está na forma de aquecimento: no primeiro, a distribuição do calor através da mistura (amostra + reagente) é desigual, enquanto que o aquecimento por microondas é simultâneo em todos os pontos da mesma. A energia das microondas, quando absorvida pelas moléculas da amostra, promove o aumento da energia cinética da matriz, causando aquecimento interno uniformemente distribuído. As camadas superficiais do material sólido são rompidas e novas camadas de superfície são expostas para o ataque ácido.

Figura 4.1.1: Formas de aquecimento convencional e por microondas.

Na literatura, podem ser encontrados vários artigos dedicados ao estudo das vantagens do uso do aquecimento por microondas em relação às técnicas de aquecimento convencionais.

Um estudo comparativo entre métodos de solubilização de sedimentos, utilizando digestão por água-régia com refluxo com aquecimento convencional em chapa elétrica e com microondas em vaso fechado, mostrou que este último resultou nas mesmas concentrações (ou pouco mais elevadas) em relação ao primeiro (Nieuwenhuize et al, 1991). Para esse estudo foram determinadas as concentrações de sete elementos em materiais de referência certificados. Nesse mesmo trabalho os autores fazem uma calibração interlaboratorial do método de solubilização por microondas, utilizando as técnicas de ICP-OES e AAS, encontrando boa concordância em ambos os casos com os valores de referência.

Mais recentemente, métodos quimiométricos foram aplicados para otimização dos parâmetros utilizados nos procedimentos de digestão por microondas para determinação de metais em amostras de sedimentos. Zhou et al (Zhou, C. Y. et al, 1995), utilizando materiais de referência certificados, determinaram os seguintes parâmetros: potência (máxima), pressão (150 psig), tempo (15 minutos) e ácidos (1 mL de HF + 14 mL de mistura HCl/HNO₃ 3:1).

O uso do aquecimento por microondas em vaso fechado traz as seguintes vantagens:

- ♦ Atinge-se temperaturas mais elevadas: o ponto de ebulição dos ácidos, como o HNO₃ 68 %, por exemplo, passa de 120 °C para 175 °C, devido à pressão, diminuindo o tempo de dissolução da amostra e aumentando o poder oxidante do ácido.
- ♦ Não há perda de analitos na forma de componentes voláteis: métodos utilizando aquecimento por microondas em sistema fechado evitam a perda de elementos voláteis como As, Cd, Pb, Sb, Se e Tl (Ure, 1995).
- ♦ Não há perdas de reagentes por evaporação: utiliza-se menos ácido.
- ♦ Diminui a probabilidade de contaminação da amostra.
- ♦ A digestão com microondas é mais eficiente que com aquecimento convencional, devido ao exato controle da energia fornecida às amostras, tanto em longos quanto em curtos períodos de tempo, e devido também à natureza do sistema fechado, o que resulta em temperaturas e pressões mais reprodutíveis (Millward e Kluckner, 1989).

Figura 4.1.2: Forno de Microondas Convencional.

4.2 A técnica de Plasma de Argônio Induzido - ICP-OES

A técnica de plasma de argônio induzido (ICP-OES) consiste num método espectroscópico, no qual os átomos são alterados do seu estado fundamental para um estado excitado, absorvendo energia eletromagnética incidente e, num curto espaço de tempo, emitindo a energia absorvida, voltando ao estado inicial. O comprimento de onda dessas radiações eletromagnéticas é característico de cada elemento e a intensidade com que essas radiações são

emitidas é diretamente proporcional á quantidade de átomos dos elementos presentes na amostra. Dessa forma, a técnica de ICP-OES permite realizar identificações qualitativas e determinações quantitativas dos elementos constituintes de uma amostra.

Normalmente, nas técnicas de emissão atômica, utiliza-se uma fonte de excitação para promover os átomos a um estado excitado, para romper as ligações químicas, liberando os átomos, e também como veículo de vaporização da amostra. Quanto mais alta for a temperatura atingida, maior será o número de átomos no estado excitado e, conseqüentemente, maior será a sensibilidade da técnica. Com a técnica de ICP-OES podem ser atingidas temperaturas da ordem de 7200 K.

O plasma é gerado por uma descarga elétrica, a qual ioniza o gás Ar, resultando uma mistura gasosa contendo Ar e Ar^+ , nos estados fundamental e excitado, além de elétrons. O plasma formado é sustentado por um campo magnético, proveniente de uma fonte de radiofrequência, numa bobina de indução. O plasma se sustenta enquanto o campo magnético for suficientemente intenso e o fluxo de argônio se mantiver dentro de padrões simétricos. A radiação emitida incide sobre um sistema óptico que pode ser constituído de prismas ou, mais freqüentemente, por redes de difração. O sinal é conduzido a um sistema fotomultiplicador onde é amplificado e transformado em sinal elétrico, que é medido e registrado (Boss e Fredeen, 1999) .

O gás argônio possui tripla função: atua como gás refrigerante, auxiliando a formar o plasma e a dissipar o calor gerado pelo mesmo; gás de arraste, promovendo a introdução da amostra na forma de aerossol; e como gás auxiliar, contribuindo para a formação do plasma (Figura 4.2.1.)

A amostra é introduzida na forma de aerossol de uma solução aquosa que é inicialmente introduzida dentro de uma câmara de nebulização, através de uma bomba peristáltica (Figura 4.2.2).

A técnica possui grande sensibilidade, podendo-se determinar elementos maiores, menores e em nível de traços.

Figura 4.2.1: Vista esquemática de uma tocha de ICP-OES.

Figura 4.2.2: Plasma de Argônio Induzido – ICP-OES.

4.3 Estudo Crítico dos Métodos Utilizados para Solubilização das Amostras

Na literatura são encontrados vários trabalhos envolvendo estudos comparativos de métodos, visando a solubilização total ou parcial das amostras de sedimentos.

A preocupação inicial deste trabalho, foi orientada no sentido de desenvolver programas analíticos adequados para a determinação dos elementos normalmente encontrados nos sedimentos marinhos, levando em conta as possíveis interferências espectrais e de matriz. Houve a preocupação em estudar e avaliar técnicas de solubilização parcial, visando a determinação dos elementos na forma lixiviável e também a solubilização total das amostras de sedimentos marinhos.

4.3.1 Solubilização Parcial das Amostras - Lixiviação

Vários métodos de solubilização de amostras têm sido propostos com a finalidade de avaliar as quantidades de metais disponíveis nos sedimentos. Todavia, não há, ainda, um consenso a respeito de quais métodos seriam os mais adequados para estudos de metais e outros elementos presentes nos sedimentos, na forma disponível. Nos métodos encontrados na literatura existe uma grande variação quanto aos tipos de reagentes utilizados, suas concentrações, formas de aquecimento e o tempo empregado na solubilização parcial das amostras.

Muitos autores sugerem uma extração branda, para a solubilização dos elementos na forma biodisponível, utilizando HCl 0,1 mol/L, sob agitação, (Gatti, L. et al, 1998; Barcellos et al, 1991). Outros autores, empregam HCl 0,5 mol/L (Azevedo et al, 1988); HCl 2 mol/L (Taliadouri,1995); HCl 3 mol/L (Barcellos et al, 1994); HCl 6 mol/L (Ure, 1995); todos empregando agitação contínua, e diferentes períodos de tempo, para estudos ambientais de metais em sedimentos.

Para uma solubilização branda outros autores utilizaram, ainda, HNO_3 1 mol/L e aquecimento (Bifano et al, 1995; Lyons et al, 1980; Lyons et al, 1983) . Há, ainda, autores que utilizam HNO_3 concentrado (Baisch et al, 1988; Rebello et al, 1986).

Segundo Bricker (Bricker, 1996) não há diferenças significativas quando se utiliza HNO_3 1 mol/L ou HNO_3 concentrado na solubilização parcial de amostras de sedimentos, utilizando aquecimento convencional e por um período de tempo superior a 16 horas.

É interessante lembrar que a concentração de 0,1 mol/L de ácidos fortes monopróticos, como o HCl ou o HNO_3 , corresponde a pH igual a 1. Isso representa condições bastante severas dentro do compartimento marinho.

O pH do trato digestivo é o fator mais importante na assimilação por parte da biota. Baixos valores de pH são pouco comuns nos invertebrados de níveis tróficos mais baixos: pH 5 é o mais baixo observado em organismos filtradores de materiais em suspensão, como as ostras. O pH do trato digestivo da maior parte dos organismos bentônicos varia entre 6 e 7. Condições mais extremas de pH, tempos mais longos e maior eficiência do trato digestivo são encontrados em níveis tróficos mais elevados, como em peixes predadores e animais que respiram ar, ligados a cadeias alimentares aquáticas (Luoma, S., 1983).

Em um interessante experimento, Millward e Kluckner utilizaram materiais de referência certificados MESS-1 e BCSS-1 para investigar como as concentrações dos ácidos afetam a eficiência da digestão. Realizaram digestões separadas com HNO_3 e HCl concentrados e, após a adição de 0, 1 mL, 5 mL e 10 mL de água deionizada. Concluíram que adição de qualquer volume de água aumentava a eficiência da extração para todos os elementos estudados em cerca de 20 a 30 %. A quantidade de água adicionada não foi relevante. A capacidade térmica dos ácidos nítrico e clorídrico aumenta com a diluição (Millward e Kluckner, 1989).

Procedimentos que envolvem digestão com ácidos fortes (como HNO_3 concentrado) e água régia, são feitos para avaliar a extensão da poluição causada por metais pesados em solos e sedimentos e têm sido largamente utilizadas na Europa com essa finalidade. Tais procedimentos também permitem a avaliação de riscos potenciais de efeitos de toxicidade, a longo prazo (Ure, 1996; Gupta et al, 1996).

Métodos de solubilização de sedimentos para determinação de metais por ICP-OES foram desenvolvidos pela Environmental Protection Agency dos Estados Unidos (EPA). Utilizam de maneira geral, misturas de ácidos como HNO_3 , HCl , ou HNO_3+HCl , e aquecimento em refluxo para solubilização das amostras (Beauchemin et al, 1994).

Os métodos que empregam ácidos minerais como HNO_3 e HCl têm sido utilizados para dissolução e extração de elementos em amostras de solos e sedimentos. HNO_3 ou misturas de HNO_3 e HCl não extraem totalmente os metais originalmente agregados às matrizes geológicas. Em geral, métodos de digestão por via úmida que excluem o uso de HF , não atacam a matriz de silicato, não dissolvendo, portanto os metais a ela associados. A fração lixiviável dos sedimentos, contudo, inclui os metais e outros elementos de origem antrópica ou natural, que encontram-se, por exemplo, associados com matéria orgânica ou agregados superficialmente à matrizes argilosas (Hewitt e Reynolds, 1990). Muitos metais pesados contaminantes dos sedimentos encontram-se nessa categoria (Ure, 1995).

A digestão de amostras utilizando microondas e ácido nítrico concentrado tem sido utilizada com sucesso para determinar metais em sedimentos (Koopmann e Prange, 1991). Após estudos comparativos de métodos variando-se o tempo de extração, formas de aquecimento e tipos de misturas ácidas, Lo e Fung também concluíram que o uso de HNO_3 concentrado e aquecimento por microondas são apropriados para extração de metais em sedimentos (Lo e Fung, 1991).

Neste trabalho, optou-se em utilizar o método EPA-3051, oficialmente recomendado pela EPA (Estados Unidos). Originalmente desenvolvido em 1988, este método utiliza exclusivamente HNO_3 , para minimizar possíveis interferências espectrais do HCl e suas espécies resultantes, em alguns métodos analíticos de detecção, como por exemplo, ETAAS e ICP-MS.

O método EPA 3051 é sugerido para a solubilização de amostras de solos e sedimentos. De acordo com esse método:

- ♦ pesa-se cerca de 0,5 g da amostra,
- ♦ adicionam-se 10 mL de HNO_3
- ♦ realiza-se a solubilização (em bombas de Teflon seladas) em forno de microondas.
- ♦ em 4,5 min atinge-se uma temperatura de 175 °C, que é mantida por 5,5 min.

À temperatura de 175 °C, o poder oxidante do HNO_3 aumenta, tornando desnecessária a adição de outros agentes oxidantes como H_2O_2 , por exemplo. Em seguida são mostradas as reações mais importantes que ocorrem durante o processo de lixiviação pelo método EPA 3051.

- Oxidação dos metais a nitratos:

- Oxidação da matéria orgânica:

Segundo Hewitt e Reynolds, além de outros autores (Hewitt e Reynolds, 1990; Alloway, 1995; Bricker, 1996; Duane et al, 1996), este método é apropriado para solubilizar os metais potencialmente disponíveis presentes em amostra de solos e/ou em sedimentos.

Através desse método produz-se a lixiviação da amostra, não se extraindo quantitativamente todos os seus elementos, mas apenas aqueles potencialmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos.

Os métodos de lixiviação permitem extrair os metais presentes em matrizes ambientais como amostras de solos e sedimentos, baseando-se ***nas piores condições ambientais***, nas quais os componentes da amostra tornam-se “potencialmente disponíveis” sem contudo, atacar a fração detrítica altamente resistente, composta principalmente por óxidos de Al e Si (Lorentzen e Kingston, 1996; Gélinas et al, 1998). Essa fração detrítica atua principalmente como um substrato não reativo sobre o qual estão adsorvidos componentes onde se acumulam os metais: como matéria orgânica, sulfetos e óxidos, e hidróxidos de ferro e manganês. A importância dos processos de interação dos metais com o meio ambiente é determinada pela geoquímica do metal e das características do ecossistema (Luoma, S., 1983).

Embora somente uma pequena fração do material lixiviado seja de fato disponível na maioria dos ambientes naturais, organismos em qualquer ecossistema podem ser somente afetados pela fração lixiviável das partículas (Gélinas et al, 1998; Link et al, 1998).

4.3.2 Solubilização Total das Amostras

A solubilização total das amostras de sedimentos visa tornar possível a determinação dos elementos que encontram-se fazendo parte da matriz de silicato, os quais constituem parte da estrutura dos componentes minerais. Por outro lado, os elementos disponíveis não fazem parte da matriz de silicato, tendo sido incorporados ao sedimento por processos tais como adsorção, complexação, sendo incluídos os elementos provenientes de atividades antrópicas, como por exemplo, muitos metais traços (Taliadouri, F.; 1995).

Para a solubilização total das amostras de sedimentos marinhos é necessário utilizar-se misturas de ácidos que possibilitem condições de oxidação mais enérgicas.

Sedimentos marinhos costeiros são praticamente constituídos por minerais argilosos acompanhados de outros minerais presentes em menor quantidade. Procedimentos para dissolução de rochas a base de silicatos são geralmente apropriados, embora também deva se levar em consideração a presença de quantidades apreciáveis de matéria orgânica em alguns casos (McLaren et al, 1981).

McLaren utilizou uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ nas proporções de 3:1:3 respectivamente para dissolução de 0,5 g de amostras de sedimentos marinhos, materiais de referência certificados (MESS-2 e BCSS-1) em bombas de Teflon seladas e aquecimento em banho-maria por 1 a 2 horas, seguido por aquecimento brando em vaso aberto com sucessivas adições de HCl até quase a secura e o resíduo remanescente foi separado por centrifugação. As concentrações, determinadas via ICP-OES, para a maior parte dos elementos, mostraram-se concordantes com os valores certificados.

Paudyn e Smith (Paudin e Smith, 1991) concluíram que a digestão de amostras utilizando microondas é adequada para determinação de elementos majoritários e minoritários em sedimentos por ICP-OES. A eficiência da utilização de uma mistura de água-régia, ácido fluorídrico e ácido bórico foi avaliada e os autores apresentam uma análise crítica apontando algumas de suas vantagens (como a solubilização completa das amostras e a diminuição do tempo total de digestão) e desvantagens (como efeitos de matriz e altos limites de detecção para elementos voláteis).

Gupta et al (Gupta et al, 1995), também utilizaram sistema de digestão por microondas e uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}/\text{H}_3\text{BO}_3$ para obter uma dissolução rápida de materiais de referência certificados de rochas de silicatos e sedimentos para a determinação quantitativa de Y, Th, U e elementos lantanídeos.

Em outro trabalho (Nakashima et al, 1988) foi utilizada uma mistura de ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico na proporção de 3:3:1 e sistema de microondas em vaso fechado, seguido de uma digestão adicional por microondas em vaso aberto, para evaporação da solução até quase a secura. A eficiência do método foi avaliada com de materiais de referência certificados (MESS-1) e as concentrações dos elementos, determinadas por ICP-OES, apresentaram boa concordância com os valores certificados.

O método escolhido para determinação dos elementos na forma total foi o EPA-3052 . Esse método, sugerido pela EPA para solubilização total de amostras de solos e sedimentos, apresenta como vantagem uma eficiente solubilização da amostra em um tempo reduzido (Kingston, H. M. 1988).

De acordo com o método EPA 3052:

- ♦ pesam-se 0,5 g da amostra,
- ♦ adicionam-se 9 mL de HNO_3 , 3 mL de HF, e, se necessário, 2 mL de HCl,
- ♦ realiza-se a solubilização (em bombas de Teflon seladas) em forno de microondas,
- ♦ em 5 min atinge-se uma temperatura de 180 °C, que é mantida por 9,5 min.
- ♦ Após este procedimento, segue-se uma outra etapa onde a amostra é evaporada sob aquecimento em vaso aberto e com adições de ácido bórico sólido, para devida eliminação do ácido fluorídrico .

Devido à presença dos ácidos fluorídrico e clorídrico, a pressão no interior das bombas de Teflon se torna elevada, facilitando a solubilização das amostras.

Em todos os métodos de solubilização total de matrizes que contenham silicatos é imprescindível o uso de HF. Este é um ácido não oxidante, porém com alto poder complexante, capaz de reagir com silicatos.

4.4 Normalização por Relação Elemento / Al

Os sedimentos são importantes meios de transporte e acumulação de metais traços em áreas costeiras. Através de estudos sedimentológicos, tem sido possível observar-se um incremento na ciclagem geoquímica desses metais em virtude de atividades antrópicas (Lyons, B. M., 1980).

Sedimentos de áreas diferentes podem conter diferentes níveis de contaminantes, dependendo de sua composição. Nesse caso, um procedimento denominado **normalização** se faz necessário para compensar essa variabilidade natural. Procedimentos dessa natureza geralmente envolvem o cálculo da relação entre uma variável (normalizadora) e a concentração do elemento em estudo (Pedersen e Cofino, 1994).

Existe uma relação direta entre a superfície de contato do sedimento e a sua capacidade de retenção dos metais contaminantes. Quanto menor o tamanho de grão, haverá um enriquecimento das concentrações desses metais. Por isso as análises de rotina foram conduzidas utilizando as frações de granulometria menores que 75 μm obtidas por peneiração através de passagem por peneiras de náilon (Ackerman et al, 1983). Contudo, o efeito do tamanho de grão não pode ser totalmente corrigido pois, mesmo nas sub-frações menores que 75 μm , as concentrações dos metais podem variar numa ordem de magnitude maior que 10.

Um método de normalização, utilizado para correção do efeito do tamanho de grão, é a determinação da relação das concentrações totais dos metais e do Al (Pedersen e Cofino, 1994; Ryan e Windom, 1988). O Al é apropriado porque possui as seguintes características:

- sua concentração não é significativamente afetada por atividades antrópicas,
- apresenta boa correlação com o tamanho de grão,
- é conservativo em materiais sedimentares,
- é o metal mais abundante na crosta terrestre, e observa-se uma relação praticamente constante entre o alumínio e outros elementos proporcionalmente menos abundantes, encontrados nos materiais naturais da crosta.

Os minerais menos resistentes a impactos, como os aluminossilicatos, são ricos em metais, enquanto que minerais mais resistentes (como o quartzo) são deficitários em metais (Ryan e Windom, 1988).

A utilização da concentração de Al total como variável normalizadora é feita para compensar variações nas características (ou composição) dos sedimentos como: tamanho de partícula e componentes como água, carbonato de cálcio e/ou carbono orgânico. A normalização utilizando o elemento Al proporciona um critério adequado para avaliar o grau de poluição por metais nos sedimentos (Bifano et al, 1995).

4.5 Tratamento de Dados

Consiste na aplicação dos métodos estatísticos utilizados como ferramentas para interpretação dos dados obtidos. No presente trabalho foram utilizados Análise de Componentes Principais e Análise de Grupos.

4.5.1 Análise de Componentes Principais

Quando se tem em vista uma quantidade de dados bastante grande, torna-se necessária a aplicação de um tratamento estatístico adequado. Para melhor interpretação dos resultados, foi aplicado um método estatístico de análise multivariada denominado Análise de Componentes Principais.

A Análise de Componentes Principais dá como resposta o número de componentes e sua correlação com as espécies químicas estudadas. O seu objetivo consiste em reduzir a dimensão do espaço definido pelas variáveis através da inter-relação entre as mesmas. No caso do presente trabalho deve-se entender as variáveis como os elementos estudados, e como componentes, os fatores que influenciam na composição da amostra, podendo ser estes de origem antrópica ou natural.

4.5.1.1. Estrutura Matemática

Abaixo, apresenta-se de forma sucinta os fundamentos matemáticos do modelo (Hopke P. K., 1981).

$$C_i = C_1(i) + C_2(i) + C_3(i) \dots + C_x(i) \quad (1)$$

onde C_i = concentração total da espécie química i na amostra estudada.

$C_x(i)$ = contribuição específica do componente x para a concentração da espécie i na amostra

Essa contribuição pode ser entendida como o produto de dois cofatores:

$$C_X(i) = (A) \cdot (F) \quad \text{sendo,}$$

A = quantidade da espécie i presente no material diretamente relacionado ao componente x.

F = quantidade de material que pode ser diretamente relacionado ao componente x.

$C_X(i) = (A) \cdot (F) \quad (2)$	
↙	↘
pesos dos componentes	escores dos componentes

Os "pesos dos componentes" indicam qual é o peso atribuído a cada componente para explicar cada variável (espécie química).

Os "escores dos componentes" indicam a importância de cada componente para cada amostra.

Estendendo essa aproximação para todas as n variáveis que foram medidas para as m amostras o modelo de componentes é definido pela equação linear:

$$Z_{iJ} = a_{i1}f_{1J} + a_{i2}f_{2J} + \dots + a_{ip}f_{pJ} + d_i U_{iJ} \quad (3)$$

onde: Z_{iJ} = variável "padronizada" da espécie química i e amostra j

f_{kJ} = valor do componente comum à todas as variáveis

U_{ij} = componente único a cada variável

p = número de componentes comuns ($p \leq n$)

Antes da análise estatística os dados são autoescalados, produzindo variáveis com média zero e desvio padrão igual a um. Isto se faz necessário quando as variáveis são medidas em diferentes unidades (por exemplo, ppm, %, etc.). Com o autoescalamento todas as variáveis passam a ter a mesma importância estatística (Scarmínio I., 1989). Essa transformação é chamada de normalização das concentrações. Nessa operação a concentração de cada variável é substituída pelo resultado de :

$$Z_{ij} = (C_{ij} - C(\text{méd.})_{ij}) \div S_{ci} \quad (4)$$

com C_i = concentração da variável i e S_{ci} = desvio padrão

- o grau de inter-relacionamento entre as variáveis é medido pela matriz de correlação:

$$R = Z \cdot Z^t \quad (5)$$

- em termos matriciais: $Z = A \cdot F$ (6) onde,

Z = matriz das concentrações padronizadas de ordem $n \cdot m$

A = matriz dos pesos dos componentes de ordem $n \cdot p$

F = matriz dos escores dos componentes de ordem $p \cdot m$

- A obtenção das duas matrizes A e F a partir de Z é feita através da diagonalização de R:

$$B^{-1} \cdot R \cdot B = \Lambda \quad (7)$$

B: matriz que diagonaliza R

Λ : matriz diagonal com os autovalores de R

Como R é simétrica $\Rightarrow \lambda$ são reais e os autovetores são ortogonais

$$B^{-1} = B^t \quad (8)$$

$$B^{-1} \cdot R \cdot B = B^{-1} \cdot Z^t \cdot Z \cdot B = \Lambda \quad (9)$$

$$B^{-1} \cdot R \cdot B = B^t \cdot Z^t \cdot Z \cdot B = \Lambda \quad (10)$$

Portanto, se definirmos a matriz A como: $A = Z \cdot B$, teremos

$$A^t \cdot A = \Lambda \quad (11) \quad \text{e} \quad Z = A \cdot B^t \quad (12) ,$$

$$\text{Como} \quad Z = A \cdot F \quad (13) , \quad \text{então} \quad B^t = F \quad (14)$$

A Análise de Componentes Principais consiste de um modelo linear, mas sem considerar o componente único $d_{nU_{nJ}}$. Na prática, coloca-se o valor 1 em todas as posições da diagonal da matriz R. Desta forma, assume-se que 100% da variância para cada variável seja explicado exclusivamente pelos componentes comuns. Esse foi o método utilizado para a análise de componentes no presente trabalho.

Se o componente único fosse considerado teríamos :

$$Z = A \cdot F + E \quad \text{onde} \quad E = \text{matriz dos erros.}$$

Existe um componente principal para cada espécie química medida. Pode-se reduzir os componentes porque as n espécies químicas se inter-relacionam. Isso significa que um mesmo componente principal pode explicar mais de uma espécie química presente. A tendência é trabalhar com um número reduzido de componentes que seja suficiente para que a variância de todas as espécies químicas possa ser satisfatoriamente explicada. Existem critérios para escolha do número adequado de componentes. O critério utilizado neste trabalho baseou-se no valor numérico dos autovalores: somente aqueles maiores ou iguais a 1 foram considerados.

Após feita a escolha do número de componentes é realizada a rotação ortogonal dos eixos dos componentes para maximizar os coeficientes dos "pesos dos componentes". O método de rotação mais comumente utilizado é o Varimax o qual procura simplificar os componentes, maximizando a variância dos quadrados dos pesos dos componentes. A rotação ortogonal da matriz dos pesos dos componentes pode ser representada pela equação:

$$Y = A \cdot T \quad (15) \quad \text{onde,}$$

Y = matriz dos componentes após a rotação

A = matriz dos pesos dos componentes iniciais

T = matriz da transformação

Assim com os novos coeficientes dos pesos dos componentes obtidos pode se avaliar qual a importância de cada componente para cada espécie

química analisada e, como no caso do presente trabalho, elaborar idéias sobre a natureza das fontes emissoras, relacionando-as aos mesmos.

4.5.1.2 Estrutura Espacial do Modelo

O objetivo básico da Análise de Componentes Principais consiste em reduzir a dimensionalidade da base de dados das variáveis inter-relacionadas, de modo que um número mínimo de componentes consigam explicar o máximo de sua variância (Hopke, P. K., 1991).

A partir da equação (7) pode-se deduzir que :

$$R \cdot B^t = B^t \cdot \Lambda \quad (16) \quad \text{e} \quad R \cdot b^t_j = I_j \cdot b^t_j \quad (17)$$

onde b^t_j é o autovetor correspondente ao j -ésimo autovalor, compondo a j -ésima coluna da matriz B^t . Além disso, o j -ésimo autovalor traduz a fração da variância original expressa pelo j -ésimo autovetor. Assim, a diagonalização da matriz de covariância permite a projeção de um espaço de n variáveis num outro de ordem inferior, em geral de duas ou três dimensões, a fim de facilitar a visualização (Bruns e Faigle, 1984).

A matriz dos dados Z de ordem $n \times m$, utilizada na análise de componentes principais pode ser representada geometricamente, considerando-se as n variáveis (espécies químicas) como eixos cartesianos e as m amostras como pontos distribuídos dentro do espaço n dimensional. Os componentes principais são combinações lineares obtidas a partir das variáveis originais e são representados pelos autovetores no espaço. O primeiro autovetor, correspondente ao maior autovalor, é por definição a direção no espaço definido pelas colunas da matriz Z que descreve a fração máxima da variação das amostras (Beebe e Kowalski, 1987).

A Figura 4.5.1 mostra como exemplo a representação gráfica de um espaço definido por três variáveis: as amostras são representadas pelos pontos x e os componentes principais correspondem às duas retas ortogonais contidas dentro do espaço tridimensional. Teoricamente pode haver tantos componentes quanto o número de variáveis, mas a grande vantagem deste modelo é que somente com alguns componentes (os componentes principais) consegue-se explicar a maior parte da variância total do sistema. No exemplo ilustrado na figura 2.1.1 a dimensionalidade do sistema é reduzida de três (três variáveis) para dois (dois componentes principais). Na prática esse modelo é aplicado quando se dispõe de um grande número de amostras e de variáveis medidas gerando bases de dados muito complexas e de difícil interpretação. Com a obtenção de um número pequeno de componentes principais que consigam explicar a maior parte da variância total, a interpretação estatística do sistema torna-se bem mais fácil.

Na notação da Análise de Componentes Principais os pesos dos componentes (loadings, em inglês) são dados pelos cossenos dos ângulos formados entre as retas dos componentes principais e os eixos das variáveis. Esses pesos podem variar de -1 a +1 e quanto mais altos forem os seus valores, maior será a correlação entre o componente e a variável (espécie química determinada), (Beebe e Kowalski, 1987). Por outro lado os escores dos componentes representam as projeções de cada ponto x (amostras) nas retas dos componentes principais. A distância t entre a projeção k de cada ponto x no espaço definido pelos componentes principais, e o ponto médio $X_{\text{méd.}}$ corresponde aos escores dos componentes (Scarminio I. S., 1989), os quais indicam a correlação entre cada componente e as amostras.

Figura 4.5.1: Representação espacial de um exemplo de Análise de Componentes Principais com três variáveis e dois componentes principais (adaptada de Scarmínio I. S., 1989).

4.5.2 Análise de Grupos

Outro tratamento estatístico utilizado foi a Análise de Grupos (em inglês, clusters). Esta consiste em uma classificação de elementos similares (dentro de um espaço considerado), baseado nas medidas de distância ou dissimilaridade.

Matematicamente, um grupo representa um subconjunto. Se a distância entre dois pontos é pequena, eles estão no mesmo grupo .

4.5.2.1 Estrutura Matemática

Distância Euclideana ao Quadrado (SED, em inglês Square Euclidean Distance)

$$SED = \sum_{k=1}^m (X_{ik} - X_{jk})^2 \quad (21)$$

onde X_{ik} = valor da i-ésima variável para a k-ésima amostra e

X_{jk} = valor da j-ésima variável para a k-ésima amostra

Obs.: no caso, as variáveis correspondem às espécies químicas representadas como pontos em um espaço definido pelas m amostras. O grau de correlação entre as variáveis pode ser caracterizado pela distância SED entre elas.

A Análise de Grupos pode ser feita considerando as distâncias entre as variáveis, sendo possível também realizar o mesmo tipo de análise considerando as amostras como pontos em um espaço definido pelas variáveis.

A distância entre duas variáveis corresponde à soma dos quadrados das diferenças de seus valores para cada amostra. A distância SED é a medida comumente utilizada como método de agrupamento denominado Ward, o qual foi aplicado no presente trabalho.

Observação: todo o tratamento estatístico foi efetuado utilizando-se os programa SPSS (Statistical Package for Social Sciences).

4.5.2.2. Interpretação dos Resultados Gerados pelo Programa SPSS

Os agrupamentos (clusters) são mostrados através de linhas que formam uma rede denominada **dendrograma**.

Na parte superior do dendrograma existe uma escala que varia de 0 a 25 (linha pontilhada) a qual serve para o observador ter uma idéia das distâncias em que ocorrem os agrupamentos. Cada variável é identificada por um número.

4.5.3. Teste t Pareado

O teste t pareado é utilizado para a comparação de dois conjuntos de valores referentes a tipos de amostras diferentes. O seu cálculo é baseado na diferença entre cada par de resultados dos dois conjuntos de amostras (Miller e Miller, 1988). No presente trabalho, a hipótese nula (admitindo-se apenas erros

aleatórios nos procedimentos analíticos) será válida se não houver diferenças significativas entre as médias das concentrações de cada elemento para cada conjunto de dados, formando pares, como por exemplo:

- Diferentes locais de amostragem: Ubatuba e São Sebastião.
- Diferentes amostragens em um mesmo local: primeira, segunda e terceira coletas.

O valor de t é calculado a partir da fórmula:

$$t = \bar{x}_d \sqrt{n / \bar{s}_d}$$

Onde: $\bar{x}_d$ = média das diferenças entre os pares

$\bar{s}_d$ = desvio-padrão das diferenças entre os pares

n = número de determinações

O valor de t calculado deve ser menor que o valor crítico de t tabelado (Tabela 5.4.3) para que a hipótese nula seja válida, indicando a ausência de erros sistemáticos no procedimento analítico.

Tabela 4.5.3 : Distribuição t de Student

Graus de liberdade (n-1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	30	50	∞
Valor de t intervalo de confiança 99 %	63.66	9,92	5.84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,05	2,98	2,92	2,88	2,85	2,75	2,68	2,58

(Adaptada de Miller e Miller, 1988).

5 Materiais e Métodos

5.1 Amostragem e Acondicionamento das Amostras

Equipamentos:

- Draga de Petersen Modificada (nas duas primeiras amostragens)
- Draga do tipo Petit Ponar da Wild Co. (nas quatro últimas amostragens)
- GPS II da Garmin (sistema localizador de coordenadas).

Para localização exata das coordenadas de latitude e longitude dos pontos amostrados foi utilizado um GPS II da Garmin, o qual fornece tais informações baseado num sistema de localização via satélite. A posição é fornecida a partir de dados gerados por oito satélites.

As amostragens foram realizadas utilizando-se, inicialmente, uma Draga de Petersen modificada e, depois, uma Draga Petit Ponar. As amostras foram acondicionadas em saco plástico, guardadas em recipiente de isopor e, imediatamente, levadas ao laboratório, onde foram armazenadas em congelador.

A Figura 5.1 mostra uma fotografia da draga utilizada para a coleta dos sedimentos.

Figura 5.1: Draga Petit Ponar utilizada nas amostragens.

5.2 Potencial de Oxi-Redução

As condições oxidantes ou redutoras em um sedimento determinam a estabilidade química dos compostos sólidos e a direção das reações espontâneas (Hallberg, 1992).

Equipamentos:

- Voltímetro 2200 A MIC;
- Eletrodo modelo B 9708 Ingold-Mettler (medição de E_H).

Reagentes:

- Solução de ZoBell (verificação do eletrodo).

No momento da coleta foram feitas as medições de E_H dos sedimentos com um voltímetro e um eletrodo combinado (prata/cloreto de prata como referência, e platina como indicador), utilizando solução de ZoBell (par ferrocianeto de potássio $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L / ferricianeto de potássio $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, em meio de KCl 0,1 mol/L, com $E_H = 224 \pm 15$ mV) para verificação do mesmo. As medições foram feitas inserindo o eletrodo nas camadas mais internas do sedimento.

5.3 pH

Equipamentos:

- Medidor de pH digital portátil da Hanna e eletrodo de vidro combinado.

Reagentes:

- Soluções-tampão pH 7 e pH 10 da Merck, utilizadas na calibração do medidor de pH.

Durante as amostragens foi feita a determinação do pH das amostras de água superficial coletadas nos mesmos pontos de amostragem dos sedimentos, utilizando um medidor de pH digital portátil, calibrado com padrões de pH 7 e 10, pois o pH de amostras de água do mar é próximo de 8,5.

5.4. Salinidade

Equipamentos:

- Condutivímetro digital - marca Digimed, modelo DM 31;
- Eletrodo de platina platinizada (determinação de condutividade).

Reagentes:

- Solução para calibração do condutivímetro: padrão Digimed (1412 μS).
- Água do mar padrão: I. A .P. S. O - Standard Sea Water Service (Dinamarca) com clorinidade 19,375 partes por mil, utilizada para determinação da salinidade.

A salinidade das amostras de água foi determinada a partir da condutividade medida através de um eletrodo de platina platinizada acoplado a um condutivímetro digital da Digimed, previamente calibrado. A mesma foi calculada de acordo com os procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters (Standard Methods, 1995).

Os procedimentos para determinação do pH e do E_H também foram realizados de acordo com a referência citada no parágrafo anterior.

5.5 Tratamento das Amostras de Sedimentos

Equipamentos:

- Forno de microondas convencional da Spex, modelo CDS 7000;
- Forno de microondas de alta pressão da Questron, modelo Qwave 3000;
- Peneiras de náilon (granulometria 75 μm e 200 μm);
- Membrana de polycarbonato 0,45 μm (Millipore);
- Sistema de Filtragem a Vácuo (Millipore).

Reagentes:

- Ácidos de grau de pureza p.a. : HNO_3 , HCl , HF , H_3BO_3 ;
- Água destilada e deionizada (Sistema Nanopure da Millipre);
- Materiais de referência certificados de sedimentos marinhos do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá NRCC: MESS-2 e BCSS-1;
- Padrões dos elementos obtidos através dos óxidos dos metais espectrograficamente puros (Spex).

5.5.1 Tratamento Preliminar das Amostras

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e submetidas à secagem em estufa a temperaturas não superiores a 60 °C, para evitar a perda de alguns componentes voláteis contendo metais como: alguns sais de Pb, Zn e Cd. Posteriormente, foram trituradas em almofariz de porcelana e peneiradas em malha de náilon de 200 “mesh” (74 µm) .

Há trabalhos, na literatura, mencionando que nas frações granulométricas menores que 125 µm, as concentrações dos elementos traços como As, Cr, Cd e Pb, indicam um fator de enriquecimento mais elevado quando comparadas com frações maiores (Ferreira, M. et al., 1996). Barcellos et al (Barcellos et al, 1991) utilizaram frações granulométricas menores que 74 µm para estudar o perfil de metais traços em sedimentos da costa brasileira.

5.5.2 Solubilização Parcial

A solubilização dos elementos lixiviáveis foi feita utilizando-se o método EPA 3051, adicionando-se 10 mL de HNO₃ concentrado a 0,5 g de amostra em vaso de Teflon selado e empregando-se aquecimento em forno de microondas, onde em 4,5 min, atingiu-se uma temperatura de 175 °C , a qual foi mantida por mais 5,5 min. A seguir, as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de policarbonato 0,45 µm e avolumadas, com água deionizada, em balão volumétrico de 50,0 mL.

A introdução do sistema de filtragem a vácuo, além de minimizar o tempo de preparo das amostras, mostrou-se mais eficiente quanto à recuperação dos elementos estudados, pois possibilita um maior número de lavagens do resíduo, durante a filtragem.

5.5.2 Solubilização Total

A solubilização total dos elementos foi feita utilizando-se o método EPA-3052, adicionando-se 9 mL de HNO_3 concentrado, 3 mL de HF e 2 mL de HCl a 0,5 g de amostra em vaso de Teflon selado e, empregando-se aquecimento em forno de microondas de alta pressão, onde em 4,5 min, atingiu-se uma temperatura de 175 °C, a qual foi mantida por mais 9,5 min.

Embora tenha sido utilizada uma tocha resistente a HF, foi ainda necessária a realização de uma segunda etapa de digestão, aquecendo-se o conteúdo das bombas de Teflon em chapa elétrica e adicionando-se ácido bórico, procedendo-se à evaporação até quase a secura da amostra.

Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de polycarbonato 0,45 μm e avolumadas, com água deionizada, em balão volumétrico de 50,0 mL.

5.5.4 Determinação dos Elementos

5.5.4.1. Determinação dos Elementos via ICP-OES

A determinação dos elementos Al, Fe, Na, K, Mg, Ti, Ca, S, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Co, Cu, Pb, Mo e Cd foi feita via ICP-OES.

Foram elaborados programas analíticos, utilizando materiais de referência certificados de sedimentos marinhos fornecidas pelo Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (NRCC) BCSS-1 e MESS -2.

Equipamentos:

- Espectrômetro de Emissão Atômica modelo Modula da Spectro Co.

As condições de operação do ICP-OES estão relacionadas a seguir:

Condições de Operação do ICP- OES:
<ul style="list-style-type: none">• Espectrômetro Sequencial Spectroflame Modula da Spectro Co.• Fluxo de gás Ar refrigerante: 12 L/min• Fluxo de gás Ar auxiliar: 1,2 L/min• Fluxo de gás Ar de arraste: 1,0 mL/min• Altura de observação acima da bobina de cobre: 12 mm• Velocidade de Introdução da Amostra: 1,5 mL/min

A escolha das linhas de emissão foi feita de maneira criteriosa para cada elemento, levando em conta possíveis interferências de matriz.

5.5.4.2. Determinação do Elemento Pb via ETAAS

Equipamentos:

- Espectrômetro de Absorção Atômica modelo SIMAA 6000 da Perkin Elmer.

Reagentes:

- solução de Pd/Mg(NO₃)₂

A determinação de Pb nas amostras de sedimentos, coletados em São Sebastião, na segunda amostragem, foi feita via ETAAS, utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite modelo SIMAA 6000 da Perkin Elmer. Os mesmos extratos obtidos pelo método EPA 3051 foram utilizados para essa determinação.

O método consiste na adição prévia de solução de $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, utilizado como modificador universal de matriz (Alloway, 1995). Seguem-se três etapas de aquecimento (110 °C, 130 °C e 1500 °C) para secagem e estabilização do modificador. Em seguida, é feita a adição automática de 20 µL da amostra no forno de grafite e iniciam-se mais 5 etapas de aquecimento (110°C, 130 °C, 500 °C, 1800 °C e 2450 °C), para secagem, pirólise e atomização da amostra. Foi utilizada uma curva analítica com padrões de 10, 20, 100 e 200 ng de Pb. O comprimento de onda escolhido foi de 283 nm.

5.6 Determinação de Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico

- Equipamentos: Elemental Analyser 2400 A, da Perkin Elmer.

Foram determinados nitrogênio e, carbono na forma total e orgânica, nas amostras de sedimentos.

O carbono orgânico pode ser utilizado como elemento normalizador para efeito de comparação com as concentrações dos metais poluentes. O estudo da correlação do carbono orgânico com os metais, pode indicar se a fonte emissora é antrópica (baixa correlação) ou natural (alta correlação), (Lyons et al, 1980).

Para determinação do carbono orgânico as amostras de sedimento, previamente seco em estufa a 60 °C e peneirado em malha de náilon de 74 µm,

foram tratadas com solução de HCl 1:1, para eliminação do carbono carbonático na forma de gás carbônico:

As amostras foram enviadas à Central Analítica do Instituto de Química da USP, onde foi feita a determinação desses elementos através de um processo de combustão, onde o carbono é determinado na forma de CO₂ e o nitrogênio na forma de NO₂.

5.7 Determinação Gravimétrica dos Sólidos Voláteis a 550 °C

Foi realizada a determinação gravimétrica dos sólidos voláteis a 550° C utilizando um forno do tipo mufla, no sedimento previamente seco em estufa a 60 °C, triturado e peneirado. A determinação deste parâmetro fornece uma indicação aproximada a respeito da quantidade de matéria orgânica presente no sedimento (Paranhos, R, 1996).

6 Resultados e Discussão

6.1 Desenvolvimento de Programas Analíticos e Eliminação das Interferências Espectrais

Nessa etapa do trabalho foram elaborados programas analíticos para determinação das concentrações dos elementos presentes nos sedimentos marinhos, com base no material de referência certificado BCSS-1, efetuando-se as correções necessárias relativas a problemas de interferências.

O espectrômetro de emissão atômica modelo Modula da Spectro Co., dispõe de recursos em seu software que permitem fazer uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento, sem que haja interferência dos demais constituintes da matriz.

Após terem sido escolhidas as linhas de emissão que seriam utilizadas, foram feitas varreduras (gráficos intensidade x comprimento de onda) para cada elemento, utilizando-se os padrões de concentrações conhecidas e a amostra BCSS-1, para verificar as possíveis interferências de matriz.

No caso de alguns elementos como: Pb e Cr foi necessário se fazer uma correção de sinal de fundo. Para o elemento Pb foi possível verificar uma nítida interferência de matriz, a qual foi eliminada através da correção instrumental.

Foram obtidas as curvas analíticas para cada elemento, a partir de soluções de referência analíticas, totalizando seis programas, levando em consideração as diferenças de concentrações dos elementos presentes no material de referência certificado. A Tabela 6.1.1 mostra as linhas de emissão que foram selecionadas e os limites de detecção instrumentais para cada elemento. A Tabela 6.1.2 mostra

os parâmetros relativos às curvas analíticas obtidas: coeficientes lineares, coeficientes angulares e coeficientes de correlação.

Tabela 6.1.1 : Linhas de Emissão Seleccionadas e
Limites de Detecção - ICP-OES

Elemento	Linha de Emissão	Limite de Detecção Instrumental* (LOD)
	(nm)	(µg/mL)
Al	394,40	0,0948
Fe	275,57	0,0885
K	766,49	0,0300
Na	589,00	0,0740
Mg	383,83	0,0943
Ca	422,67	0,0154
Ti	368,52	0,0236
S	182,04	0,0388
P	178,29	0,0072
V	327,61	0,0282
Cr	285,57	0,0048
Mn	293,93	0,0643
Ni	231,60	0,0010
Zn	213,86	0,0027
Sr	430,55	0,0407
Co	228,62	0,0019
Cu	327,40	0,0445
Mo	386,41	0,0182
Pb	168,22	0,0319
Cd	226,50	0,0012

* LOD = três vezes o desvio-padrão do branco, expresso em concentração.

Tabela 6.1.2 : Parâmetros das Curvas Analíticas - ICP-OES

Elemento	Coeficiente de Correlação	Coeficiente Linear (a)	Coeficiente Angular (b)	Faixas de Concentração (ug/g)
Al	1,000	-4,74	1,26E-04	0,00 - 1000
Fe	1,000	-4,42	2,24E-02	0,00 - 1000
Na	1,000	-3,70	1,44E-04	0,00 - 500
K	1,000	-1,50	1,32E-03	0,00 - 500
Mg	0,998	-4,74	1,94E-04	0,00 - 250
S	0,995	6,81	1,02E-04	0,00 - 250
Ca	1,000	-0,77	2,85E-05	0,00 - 250
Ti	0,999	2,95	8,61E-05	0,00 - 250
Cr	0,992	-1,54	3,03E-03	0,00 - 50,0
P	1,000	-0,36	1,24E-04	0,00 - 50,0
Zn	1,000	-0,14	6,81E-06	0,00 - 50,0
Mn	0,992	-3,21	6,50E-04	0,00 - 50,0
V	0,999	-1,41	6,64E-05	0,00 - 50,0
Cr	1,000	-2,03	8,82E-05	0,00 - 50,0
Ni	1,000	-0,05	2,62E-05	0,00 - 50,0
Co	1,000	-0,10	1,33E-05	0,00 - 10,0
Cu	1,000	-0,23	4,40E-05	0,00 - 10,0
Mo	1,000	-2,22	2,18E-04	0,00 - 10,0
Pb	1,000	-0,02	9,40E-04	0,00 - 10,0
Cd	0,999	-0,06	6,84E-06	0,00 - 1,00

A equação que representa as curvas analíticas é dada por: **$C = a + b \cdot I$**

Onde, C = concentração do elemento em ($\mu\text{g/mL}$)

I = intensidade de emissão

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

6.2. Estudo dos Métodos de Solubilização Parcial das Amostras

6.2.1. Método EPA 3051

Visando a solubilização dos metais na forma lixiviada, foram realizados testes utilizando o método EPA 3051 descrito no capítulo 4, item 4.3.1.

O resíduo remanescente foi separado por filtração a vácuo, em membrana de polycarbonato. A solução foi avolumada para 50,0 mL, com água desionizada e armazenada sob refrigeração, em frascos de Teflon, previamente descontaminados em solução de HNO_3 10% por 24 horas.

Foram utilizados os materiais de referência certificados de sedimentos marinhos MESS-2 e BCSS-1 para estudo do método, as quais foram feitas em quadruplicatas e, paralelamente, foi feita uma prova em branco. A determinação das concentrações de vários elementos foi feita utilizando-se a técnica de ICP-OES. Os elementos estudados foram: Fe, Co, Al, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Cr, V, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ti, Mo, S, P.

Nesse estudo, os valores das concentrações dos elementos nas provas em branco foram todos inferiores aos limites de detecção.

Nas Tabelas 6.2.1.1 e 6.2.1.2 pode-se observar os valores das médias das concentrações dos elementos em $\mu\text{g/g}$, os desvios-padrão, os valores certificados, também em $\mu\text{g/g}$, e as porcentagens de material lixiviado.

Tabela 6.2.1.1: Solubilização parcial dos elementos pelo método EPA -3051, amostra MESS-2, (n = 4).

Amostras	MESS-2	MESS-2	MESS-2	MESS-2
Elemento	Certificada	Média	Estimativa do	Lixiviado
	ug/g	ug/g	Desvio-padrão (%)	%
V	252	45,6	3,96	18,10
Cr	106	19,3	2,42	18,18
Fe	43540	30752	0,81	70,63
Ni	49,3	26,2	5,45	53,19
Zn	172	113	1,11	65,84
Pb	21,9	33,6	2,41	153,63
Mn	365	280	0,21	76,73
Cu	39,3	23,6	0,65	59,99
P	1223	823	0,34	67,32
S	1800	1472	0,90	81,79
Al	85765	13285	3,18	15,49

Tabela 6.2.1.2: Solubilização parcial dos elementos pelo método EPA -3051, amostra BCSS-1, (n = 4).

Amostras	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1
Elem.	Certificada	Média	Estimativa do	Lixiviado
	µg/g	µg/g	Desvio-padrão (%)	%
V	93,4	32,3	7,01	34,53
Cr	123	35,3	8,86	28,67
Fe	32900	21744	1,40	66,09
Ni	55,3	26,8	2,20	48,43
Zn	119	77,2	7,40	64,90
Pb	22,7	25,9	5,64	114,23
Mn	229	155	3,02	67,70
Cu	18,5	6,46	27,07	34,93
Na	20181	8128	2,08	40,28
K	18006	2009	17,99	11,16
P	672	543	4,78	80,87
S	3600	3426	1,85	95,16
Al	62629	12046	1,02	19,23
Mg	14713	10342	3,01	70,29
Ca	5429	3763	1,85	69,32
Ti	4400	410,4	11,17	9,41

Para o material certificado de referência MESS-2 observou-se porcentagens de recuperação maiores dos elementos Fe, Ni, Zn, Mn, Cu, P e S e baixas porcentagens de material lixiviado dos elementos V, Cr e Al. No material certificado de referência BCSS-1 as mesmas tendências foram observadas, inclusive para o elemento Ti.

Nos casos do elemento Pb, para ambos os materiais certificados de referência, as porcentagens de material lixiviado apresentaram-se excessivamente altas (todas com valores muito acima de 100 %), indicando a possibilidade de interferências na determinação por ICP-OES.

Segundo McLaren (McLaren et al, 1981) interferências devidas a sobreposições de linhas ou ainda de sinal de fundo foram observados, mesmo após uma cuidadosa seleção das linhas de emissão mais apropriadas para matrizes geológicas. O autor cita o ferro como um dos mais comuns interferentes nesses casos, pois este geralmente está presente como elemento maior em amostras de sedimentos e possui um espectro de emissão bastante extenso. Fiedler (Fiedler H. D. L., 1995), em um estudo da mesma natureza, cita o alumínio como um interferente espectral para o chumbo e, no caso do zinco, foi necessária a correção de sinal de fundo.

6.2.2 Método de Solubilização Parcial por Adição de HCl

Foi realizado um outro teste com os materiais de referência certificados MESS-2 e BCSS-1 para investigar a eficiência da utilização do HCl na solubilização de alguns elementos.

O uso do HCl possibilita maiores níveis de recuperação para alguns elementos. Os íons Cl^- promovem a estabilização de elementos, como Fe, Sb e

Ag, através da formação de seus complexos: SbCl_6^- , FeCl_4^- , AgCl_2^- (Link et al, 1998).

Nesse método, pesou-se cerca de 0,5 g dos referidos materiais certificados de referência, em triplicata, e adicionou-se 10 mL de HCl em bomba de Teflon. Estas foram seladas e submetidas a aquecimento por microondas. A temperatura máxima de aquecimento, 115°C, foi atingida após 10 minutos e mantida por mais 10 minutos. Após a dissolução das amostras, o resíduo foi filtrado em membrana de polycarbonato, sob vácuo, e avolumou-se a solução para 50,0 mL. Esta foi armazenada em refrigerador, em frascos de polietileno descontaminados e os elementos determinados via ICP-OES.

Os resultados, obtidos para os mesmos elementos determinados no método anterior, são mostrados nas Tabelas 6.2.2.1 e 6.2.2.2.

Tabela 6.2.2.1: Solubilização Parcial com HCl, amostra MESS-2 (n = 3).

Amostra	MESS-2	MESS-2	MESS-2	MESS-2
Elemento	Média	Estimativa do	Certificada	Lixiviado
	µg/g	Desvio-padrão (%)	µg/g	%
V	49,3	2,50	252	19,55
Cr	14,2	3,80	106	13,44
Fe	30536	2,70	43540	70,13
Ni	14,9	3,86	49,3	30,22
Zn	136	19,05	172	79,01
Pb	40,8	0,94	21,9	186,11
Mn	265	2,32	365	72,68
Cu	21,1	1,42	39,30	53,75
P	896	1,47	1223	73,31
S	956	1,11	1800	53,13
Al	10702	3,38	85764	12,48

Tabela 6.2.2.2: Solubilização parcial com HCl, amostra BCSS-1 (n = 3).

Amostra	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1
Elemento	Média	Estimativa do	Certificada	Lixiviado
	µg/g	Desvio-padrão (%)	µg/g	%
V	37,6	0,15	93,4	40,25
Cr	35,0	0,39	123	28,45
Fe	25886	0,13	32900	78,68
Ni	27,8	0,15	55,3	50,22
Zn	85,2	0,31	119	71,58
Pb	39,4	0,25	22,7	173,75
Mn	165	0,07	229	72,19
Cu	4,98	0,43	18,5	26,93
Na	8754	0,21	20181	43,38
K	1727	0,03	18006	9,59
P	618	0,28	672	91,96
S	1157	0,30	3600	32,14
Al	13634	0,10	62629	21,77
Mg	10880	0,00	14713	73,95
Ca	4031	0,13	5429	74,25
Ti	407	0,44	4400	9,25

As maiores porcentagens de material lixiviado, no material de referência certificado MESS-2, foram obtidas para os elementos Fe, Zn, Mn, Cu e P: 70,13%, 79,01%, 72,68% e 73,31%, respectivamente. Para os demais elementos as porcentagens de recuperação foram muito baixas (no caso do Al, por exemplo, apenas 12,48 %).

No material de referência certificado BCSS-1 as maiores porcentagens de material lixiviado foram obtidas para Fe, Zn, Mn, P, Mg e Ca: 78,68 %, 71,58 %, 72,19 %, 91,96 %, 73,95% e 74,25 %, respectivamente.

Com relação aos demais elementos, houve baixa eficiência na solubilização. No caso do Al, a recuperação foi de apenas 22,45 % .

Foi feito um estudo comparativo entre o método EPA 3051 e o método de lixiviação com HCl. As Tabelas 6.2.2.3 e 6.2.2.4 mostram a relação entre os resultados obtidos através dos dois métodos testados, para os materiais de referência certificados MESS-2 e BCSS-1, respectivamente.

Tabela 6.2.2.3: Relação entre os resultados da solubilização parcial com HNO_3 e a solubilização parcial com HCl, amostra MESS-2 (n = 3).

Amostra	MESS-2	MESS-2	MESS-2	MESS-2
Elemento	HCl	HNO_3	Certificada	HNO_3/HCl
	ug/g	ug/g	ug/g	
V	49,3	45,6	252	0,9
Cr	14,2	19,3	106	1,4
Fe	30536	30752	43540	1,0
Ni	14,9	26,2	49,3	1,8
Zn	136	113	172	0,8
Pb	40,8	33,6	21,9	0,8
Mn	265	280	365	1,1
Cu	21,1	23,6	39,3	1,1
P	896	823	1223	0,9
S	956	1472	1800	1,5
Al	10702	13285	85764	1,2

No material certificado de referência MESS-2 os valores da relação HNO_3/HCl foram iguais ou próximos a 1 para os elementos V, Fe, Mn, Cu, Na, P e Mg, e maiores que 1 para os elementos Cr, Ni, K, S e Al.

Para os elementos Zn e Pb, os valores foram inferiores a 1. Todavia no caso do elemento Pb, o resultado do método EPA 3051, mesmo sendo menor que o resultado da lixiviação com HCl, está mais próximo do valor certificado.

Tabela 6.2.2.4: Relação entre os resultados da solubilização parcial com HNO₃ e a solubilização Parcial com HCl, amostra BCSS-1 (n = 3).

Amostra	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1
Elemento	HCl	HNO ₃	Certificada	HNO ₃ /HCl
	ug/g	ug/g	ug/g	
V	37,6	32,3	93,4	0,9
Cr	35,0	35,3	123,0	1,0
Fe	25886	21744	32900	0,8
Ni	27,8	26,8	55,3	1,0
Zn	85,2	77,2	119	0,9
Pb	39,4	25,9	22,7	0,7
Mn	165	155	229	0,9
Cu	4,98	6,46	18,5	1,3
Na	8754	8128	20181	0,9
K	1727	2009	18006	1,2
P	618	543	672	0,9
S	1157	3426	3600	3,0
Al	13634	12046	62629	0,9
Mg	10880	10342	14713	1,0
Ca	4031	3763	5429	0,9
Ti	407	410,4	4400	1,0

No material certificado de referência BCSS-2 os valores da relação HNO₃/HCl foram iguais ou próximos a 1 para os elementos V, Cr, Ni, Zn, Mn, Na, P, Al, Mg e Ti, e maiores que 1 para os elementos Cu, K e S.

Para os elementos Fe e Pb, os valores foram inferiores a 1. No caso do elemento Pb, também ocorreu o mesmo que no material de referência MESS-2,

onde o resultado do método EPA 3051, mesmo sendo menor que o resultado da lixiviação com HCl, está mais próximo do valor certificado.

Concluiu-se, portanto, que o método de lixiviação com HCl mostrou-se menos adequado em relação ao método oficial EPA-3051, que utilizando HNO_3 (um ácido oxidante), apresentou porcentagens de material lixiviado mais próximas aos valores certificados, em ambos os materiais de referência certificados.

6.3 Estudo dos Métodos de Solubilização Total das Amostras

Para uma solubilização total de muitos elementos como Al, por exemplo, em amostras de sedimentos é imprescindível a utilização de HF em mistura com HNO_3 .

Todo o HF deve ser eliminado por evaporação numa segunda fase de aquecimento, para evitar danos às paredes de quartzo da tocha do ICP-OES. Para isso, em todos os métodos onde se utilizou HF foram colocadas placas de vidro sobre os vasos de Teflon e prosseguiu-se com o aquecimento até que não mais se detectasse a presença de HF.

6.3.1. Método de Solubilização Total por Adição de HNO_3 , HClO_4 e HF

Para o estudo da dissolução total das amostras foi utilizado inicialmente o método proposto por McLaren, o qual encontra-se descrito no capítulo 4, item 4.3.2.

Após a dissolução material certificado de referência, o resíduo sólido foi filtrado e avolumou-se a solução com água desionizada, para 50,0 mL. Esta foi armazenada em frascos de polietileno (descontaminados em HNO₃ 10% por 24 horas) em refrigerador.

Os elementos estudados foram os mesmos que para os métodos de solubilização parcial. Os testes, com os mesmos materiais de referência certificados, foram feitos em triplicata e, paralelamente, foram feitas provas em branco. Os resultados são mostrados nas Tabelas 6.3.1.1 e 6.3.1.2. As concentrações nos brancos foram todas abaixo dos limites de detecção.

Para o material de referência certificado MESS-1, as maiores porcentagens de recuperação foram dos elementos V, Cr, Fe, S e Al (acima de 80 %), seguidos dos elementos P, Zn e Cu, com porcentagens de recuperação superiores a 70 %. Somente no caso do elemento Mn a porcentagem de recuperação foi muito baixa: 47,03 %.

Para os elementos Pb e Mo as taxas de recuperação mostraram-se muito acima de 100 %, indicando problemas com interferências espectrais. Por outro lado, isso também pode ter relação com o fato de que as quantidades desses elementos presentes na amostra estarem em níveis próximos dos limites de detecção do método, o que leva a uma margem de erro maior.

No material de referência certificado BCSS-1, as porcentagens de recuperação para os elementos V, Fe, Mn, K, P, S, Al, Mg, Ti e Ca foram todas superiores a 85 %. Para o elemento Cr, a taxa de recuperação foi de 81,69 %. Somente para o elemento Cu a porcentagem de recuperação foi mais baixa: 65,28%.

De acordo com a literatura científica, o valor mínimo aceitável em estudos de taxa de recuperação é de 80% (Standard Methods, 1995).

Para os elementos Pb e Mo as taxas de recuperação mostraram-se muito acima de 100 %, da mesma maneira que para o material de referência certificado MESS-2, indicando as mesmas causas.

No caso do elemento Na, a porcentagem de recuperação encontrada foi de 135 %. Provavelmente, isso ocorreu devido a alguma forma de contaminação indeterminada (não sendo o caso dos reagentes utilizados, pois nada foi detectado nas provas em branco).

Tabela 6.3.1.1: Solubilização total por adição de HNO₃, HClO₄ e HF, amostra MESS-2 (n=3).

Amostra	MESS-2	MESS-2	MESS-2	MESS-2
	Média	Estimativa do	Certificada	Recuperação
Elemento	µg/g	Desvio padrão (%)	µg/g	%
V	234	0,26	252	93,05
Cr	87,5	4,57	106	82,51
Fe	36442	2,01	43540	83,70
Zn	121,82	1,87	172	70,82
Pb	78,3	8,20	21,9	238,56
Mn	171,65	1,42	365	47,03
Cu	31,3	6,27	39,3	79,67
P	939	2,56	1223	76,83
S	1683	0,39	1800	93,52
Al	74958	0,00	85764	87,40
Mo	32,7	2,05	2,85	1148,79

Tabela 6.3.1.2: Solubilização total por adição de HNO_3 , HClO_4 e HF , amostras BCSS-1 (n=3).

Amostra	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1	BCSS-1
	Média	Estimativa do	Certificada	Recuperação
Elemento	$\mu\text{g/g}$	Desvio padrão (%)	$\mu\text{g/g}$	%
V	107	0,86	93,4	114,22
Cr	100	5,67	123	81,69
Fe	31892	1,24	32900	96,94
Zn	116	3,48	119	97,22
Pb	93,9	5,46	22,7	413,85
Mn	220	0,47	229	95,94
Cu	12,1	5,39	18,50	65,28
Na	27284	7,20	20181	135,20
K	18883	0,28	18006	104,87
P	638	0,45	672	94,88
S	3571	0,52	3600	99,20
Al	54348	1,72	62629	86,78
Mg	13406	0,57	14713	91,12
Ca	5085	12,01	5429	93,67
Ti	4352	2,65	4400	98,91
Mo	22,91	7,97	1,90	1206,01

6.3.2. Solubilização Total das Amostras pelo Método EPA-3052

Para dissolução total das amostras foram realizados estudos utilizando o método EPA-3052 descrito no capítulo 4, item 4.3.2. O resíduo remanescente foi separado por filtragem a vácuo em membrana de polycarbonato e a solução foi avolumada, com água deionizada, para 50,0 mL e armazenada em frasco de Teflon, previamente descontaminado em HNO_3 10% por 24 horas, sob refrigeração.

Foi utilizado o material de referência certificado BCSS-1 para estudo do método, o qual foi determinada em triplicata e, paralelamente, foi feita uma prova

em branco. Foi feita a determinação das concentrações dos seguintes elementos através de ICP-OES: Fe, Al, Na, K, Mg, Ca, Ti, S, P, Mn, Ni, Zn, V, Cr, Sr, Cd, Cu, Mo, Pb e Co.

Na Tabela 6.3.2.1 encontram-se os valores das médias das concentrações dos elementos em $\mu\text{g/g}$, os desvios-padrão, os valores certificados, também em $\mu\text{g/g}$, e as porcentagens de recuperação. Para a amostra certificada BCSS-1 observou-se porcentagens de recuperação maiores para Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Cr, V, Zn, Mn, Sr, Co, Cu e Pb (acima de 80%), menores porcentagens de recuperação para os elementos P e Ni, próximas a 70 %, e para Ti, uma porcentagem de recuperação mais baixa (52,32 %) .

Tabela 6.3.2.1: Concentrações dos elementos totais obtidas pelo método EPA 3052, amostra BCSS-1 (n=3).

Amostras BCSS-1				
Elemento	Média	Estimativa do	Certificado	Recuperação
	$\mu\text{g/g}$	Desvio-Padrão (%)	$\mu\text{g/g}$	%
Al	56250	3,86	62600	89,86
Fe	30026	5,21	33000	90,99
K	17327	4,76	18000	96,26
Na	18476	1,08	20100	91,92
Mg	13745	4,44	14600	94,15
Ca	5301	4,29	5400	98,16
Ti	2302	0,00	4400	52,32
S	2995	18,16	3600	83,20
P	473	2,18	650	72,71
Mn	214	4,51	229	93,64
Zn	100	1,82	119	84,36
Cr	125	2,52	123	101,56
V	74,5	2,24	93,0	80,11
Ni	37,9	0,39	55,0	68,94
Sr	103	5,52	96,0	107,56
Co	11,2	9,88	11,4	98,13
Cu	16,4	2,92	18,5	88,57
Pb	26,2	13,38	22,7	115,54
Mo	2,46	27,84	1,90	129,34
Cd	6,24	2,39	0,25	2495,47

Nos casos dos elementos Mo e Cd as taxas de recuperação apresentam-se excessivamente altas, com valores muito acima de 100 %. Novamente Isso pode ter relação com o fato de que as quantidades desses elementos presentes na amostra estarem em níveis próximos dos limites de detecção do método, ou pode ainda ser resultado de interferências espectrais.

Quando os valores das concentrações dos elementos são muito próximos dos limites de detecção, as margens de erro tornam-se muito altas.

Para solucionar o problema foram feitas novas curvas analíticas para os elementos estudados, utilizando padrões de concentrações mais baixas (Tabela 6.1.2), que foram utilizadas para as demais determinações. As curvas analíticas, para esses elementos, foram feitas utilizando-se uma escala de concentrações dos padrões, com valores mais próximos, obtendo-se uma melhor linearidade, e obtendo-se níveis de recuperação de acordo com o especificado no Standard Methods (Standard Methods, 1995).

6.3.3 Adição de Ácido Bórico

A adição de ácido bórico se faz necessária para auxiliar na eliminação do HF utilizado nos métodos de solubilização total das amostras.

A função do ácido bórico no segundo estágio de aquecimento é de, não somente mascarar os íons fluoretos livres na solução, mas também de facilitar a dissolução dos fluoretos precipitados.

Durante o curso deste trabalho foi adquirida uma tocha resistente ao HF, o que, todavia, não possibilitou a eliminação dessa importante etapa do processo de mineralização das amostras de sedimentos .

Mesmo com o uso de uma tocha resistente a HF, uma quantidade suficiente de ácido bórico pode ainda ser requerida para dissolver os fluoretos precipitados de Ca, Mg, Sr, Ba U^{IV} e terras raras, além de evitar a hidrólise do ácido fluorobórico. Essa hidrólise produz, de maneira seqüencial, os íons hidroxifluoroboratos como BF_3OH^- , $BF_2(OH)_2^-$, $BF(OH)_3^-$ e H_3BO_3 (Wu et al, 1996; Montaser, 1998). Embora o Al não esteja entre os precipitados citados, provavelmente a sua baixa porcentagem de recuperação inicial se explique pelo fato deste estar co-precipitando juntamente com os demais precipitados citados pelos autores dos referidos artigos.

As Tabelas 6.3.3.1 e 6.3.3.2 e os gráficos das Figuras 6.3.3.1 e 6.3.3.2 mostram as porcentagens de recuperação obtidas utilizando-se o método EPA-3052, com e sem tratamento posterior com ácido bórico, respectivamente, para os materiais de referência certificados de sedimentos marinhos NRCC MESS-2 e BCSS-1.

Inicialmente, um valor baixo de recuperação , foi encontrado para Al, Mg, Ca e Sr, indicando que esses elementos possivelmente ficaram retidos no resíduo gelatinoso restante da solubilização, fato comprovado posteriormente com a adição de uma segunda etapa de digestão, feita aquecendo-se a amostra em chapa elétrica com adição de ácido bórico até quase a secura. Pode-se observar nos gráficos que as porcentagens de recuperação alcançam níveis adequados com a adoção desse procedimento. Apenas o elemento Cr, na amostra MESS-2 apresentou um resultado elevado de recuperação, indicando uma possível contaminação da amostra.

Após a segunda etapa de digestão, não mais verificou-se a presença do resíduo branco gelatinoso, o qual estava retendo os elementos que apresentavam baixa recuperação. Todavia, ainda foi verificada a presença de um resíduo, mais facilmente separável durante a etapa de filtragem.

As reações a seguir ilustram os processos de interação do HF com matrizes contendo silicatos, assim como os processos de remoção do HF excedente (Wu, S. et al, 1996; Montaser, 1998):

Tabela 6.3.3.1: Método de solubilização total: EPA-3052, sem tratamento posterior com ácido bórico (n=3).

Elemento	MESS-2	Certificado	Recuper. %	Elemento	BCSS-1	Certificado	Recuper. %
Al (%)	1,09	8,57	12,75	Al (%)	0,46	6,26	7,36
Fe (%)	2,19	4,35	50,24	Fe (%)	1,91	3,29	58,2
Na (%)	0,39			Na (%)	0,59	2,02	29,0
K (%)	1,32			K (%)	1,05	1,80	58,3
Mg (%)	0,19			Mg (%)	0,01	1,46	0,81
S (%)	0,14	0,18	77,83	S (%)	0,31	0,36	87,3
Ca (%)	0,26			Ca (%)	0,05	0,54	9,33
Ti (%)	0,32			Ti (%)	0,31	0,44	69,2
V (ug/g)	159	252	62,98	V (ug/g)	56,7	93,4	60,7
Cr (ug/g)	94,9	106	89,50	Cr (ug/g)	85,0	123	69,1
Mn (ug/g)	154	365	42,19	Mn (ug/g)	77,1	229	33,7
Ni (ug/g)	28,8	49,3	58,42	Ni (ug/g)	28,7	55,3	52,0
Zn (ug/g)	87,0	172	50,59	Zn (ug/g)	51,4	119	43,2
Sr (ug/g)	5,65	125	4,52	Sr (ug/g)	4,96	96,0	5,17
P (%)	0,09	0,12	73,00	P (%)	0,06	0,07	89,6
Co (ug/g)	11,9	13,8	85,94	Co (ug/g)	9,81	11,4	86,1
Cu (ug/g)	20,4	39,3	51,88	Cu (ug/g)	7,63	18,5	41,2
Mo (ug/g)	L.D.	2,85		Mo (ug/g)	L.D.	1,90	
Pb (ug/g)	13,1	21,9	59,63	Pb (ug/g)	12,9	22,7	56,8

Tabela 6.3.3.2: Método de solubilização total: EPA-3052, seguido de evaporação em chapa de aquecimento, com adição de ácido bórico (n = 3).

Elemento	MESS	Certif.	Recup. %	Elemento	BCSS	Certif.	Recup. %
Al (%)	7,29	8,57	85,06	Al (%)	5,37	6,26	85,74
Fe (%)	3,52	4,35	80,89	Fe (%)	2,85	3,29	86,72
Na (%)	0,98			Na (%)	1,50	2,02	74,04
K (%)	2,05			K (%)	1,46	1,80	80,98
Mg (%)	1,04			Mg (%)	1,13	1,46	77,48
S (%)	0,18	0,18	100,00	S (%)	0,34	0,36	94,33
Ca (%)	1,35			Ca (%)	0,51	0,54	93,81
Ti (%)	0,41			Ti (%)	0,38	0,44	85,06
V (ug/g)	215	252	85,40	V (ug/g)	82,7	93,4	88,55
Cr (ug/g)	144	106	136,16	Cr (ug/g)	123	123	100,20
Mn (ug/g)	321	365	88,06	Mn (ug/g)	204	229	89,11
Ni (ug/g)	39,1	49,3	79,37	Ni (ug/g)	39,2	55,3	70,89
Zn (ug/g)	142	172	82,42	Zn (ug/g)	83,3	119,0	70,03
Sr (ug/g)	105	125	84,34	Sr (ug/g)	69,3	96,0	72,23
P (%)	0,10	0,12	83,62	P (%)	0,07	0,07	98,13
Co (ug/g)	14,4	13,8	104,20	Co (ug/g)	12,4	11,4	108,86
Cu (ug/g)	29,8	39,3	75,70	Cu (ug/g)	12,9	18,5	89,14
Mo (ug/g)	L.D.	2,85		Mo (ug/g)	L.D.	1,90	
Pb (ug/g)	17,5	21,9	79,77	Pb (ug/g)	19,4	22,7	85,46

Figura 6.3.3.1: Níveis de recuperação – material de referência certificado NRCC MESS-2.

Observação: o sinal (*) refere-se ao tratamento posterior com ácido bórico.

Figura 6.3.3.2: Níveis de recuperação – material de referência certificado NRCC BCSS-1.

Observação: o sinal (*) refere-se ao tratamento posterior com ácido bórico.

6.4 Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada

6.4.1 Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 1ª Amostragem

A primeira amostragem foi feita em abril de 1994, por especialistas do Instituto Oceanográfico. As amostras foram fornecidas para que o presente trabalho fosse iniciado.

Foram coletadas amostras em quinze pontos no Canal de São Sebastião, os quais são mostrados na figura 3.2.1 (capítulo 3).

Foi utilizado o método EPA 3051 (descrito na introdução) para solubilização parcial das mostras e a determinação das concentrações elementares foi feita utilizando os programas desenvolvidos neste trabalho.

As concentrações dos elementos podem ser observadas nos gráficos apresentados nas figuras 6.4.1.1 a 6.4.1.5, os quais mostram as concentrações dos elementos (em $\mu\text{g/g}$) para os quinze pontos de amostragem.

Observando-se os gráficos, fica evidente que, para vários elementos como Ti, P, Mo, V, Cr, Fe e Co, as concentrações são mais elevadas nos pontos 3 e 6, decrescendo em relação aos pontos 1 e 4. Não ficou caracterizado, porém, nenhum padrão de distribuição definido das concentrações dos elementos nos pontos amostrados.

Figura 6.4.1.1: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.

Figura 6.4.1.2: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.

Figura 6.4.1.3: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.

Figura 6.4.1.4: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.

Figura 6.4.1.5: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião, primeira amostragem realizada em abril de 1994.

6.4.2. Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de Ubatuba: 1ª Amostragem

A amostragem foi realizada em outubro de 1995, por especialistas do Instituto Oceanográfico, entre a Ilha Anchieta e o continente, na região de Ubatuba, utilizando-se uma draga de Petersen modificada. Nesta amostragem não foram incluídos os pontos A, B, 1 e 7 os quais só foram coletados nas amostragens posteriores.

As Figuras 6.4.2.1 a 6.4.2.5 mostram os gráficos das concentrações dos elementos (em $\mu\text{g/g}$) para cinco pontos de amostragem. Observando-se os gráficos, fica evidente que para todos os elementos as concentrações são mais elevadas nos pontos 2 e 3, decrescendo continuamente em relação aos pontos 4, 5 e 6.

Figura 6.4.2.1: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.

Figura 6.4.2.2: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.

Figura 6.4.2.3: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.

Figura 6.4.2.4: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.

Figura 6.4.2.5: Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Amostras de Ubatuba, primeira amostragem realizada em outubro de 1995.

Confrontando-se os resultados com as posições dos pontos de amostragem, observa-se que os pontos 2 e 3 correspondem aos locais de maior profundidade, mais afastados da ilha, os quais são caracterizados por sedimentos de granulometria mais fina. Esses sedimentos mais finos apresentam maior tendência em acumular metais.

Por outro lado, os pontos 4, 5 e 6, correspondem aos locais de menores profundidades, mais próximos da ilha, sendo caracterizados por sedimentos arenosos, mais grossos. Esses sedimentos possuem maior taxa de deposição quando comparados aos sedimentos mais finos, não sendo transportados para locais mais afastados da ilha; além disso apresentam menor tendência em acumular metais.

⇒ **Influência do regime de ondas que incidem sobre a Ilha Anchieta:**

Prosseguindo com a observação dos resultados em relação às posições dos pontos de amostragem, verifica-se que os pontos 2 e 5 correspondem aos locais situados na direção oeste da ilha, enquanto os pontos 4 e 6 estão situados mais a leste, e o ponto 3, por sua vez, no extremo leste.

Na Figura 3.1.2, no capítulo 3, são apresentados três diagramas mostrando os regimes de ondas que incidem sobre a ilha. Uma análise mais detalhada desses diagramas revela que as ondas provenientes de leste incidem sobre a ilha com maior intensidade. As ondas provenientes de sul e de sudoeste são menos intensas, devido a Ilha de São Sebastião e o próprio continente exercerem uma certa proteção.

Portanto, pode-se constatar que os resultados mostram uma nítida diferença dos pontos 2 e 5 (que se encontram nas regiões mais protegidas da ilha) dos pontos 3, 4 e 6 que se encontram em regiões expostas a um regime de ondas mais intenso.

6.4.3. Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba – 1ª Amostragem

A Tabela 6.4.3 apresenta as médias das concentrações dos elementos determinadas para os dois sítios estudados, além dos valores mínimos e máximos. Observando essa Tabela, pode-se verificar que as concentrações de metais traços como Cd, Co, Cr, Cu, Pb, V e Zn, alguns elementos majoritários (Fe, Mg, Na) e P apresentam-se mais elevadas nas amostras coletadas no Canal de São Sebastião, estando de acordo com o esperado, considerando que essa área está mais sujeita a um impacto ambiental devido, principalmente, à presença do terminal marítimo de descarga de óleo.

A área está sujeita à contaminação relacionada a vazamentos de óleo, todavia, na composição desses óleos, além dos hidrocarbonetos, ocorrem derivados contendo os elementos oxigênio, enxofre, nitrogênio, e complexos de Ni, Co e V (Bícego, 1996), sendo que, nesse caso, os referidos metais podem estar associados diretamente a essa fonte de contaminação.

O elemento cobre, assim como o estanho, é utilizado na formulação de tintas anti-corrosão, aplicadas aos cascos das embarcações de grande e pequeno porte.

Zinco pode estar presente na composição de alguns óleos e, no esgoto doméstico e industrial (Barcellos et al, 1994).

A presença de Pb pode estar associada ao transporte atmosférico, sendo liberado de fontes de emissões veiculares (Lyons et al, 1983).

O elemento fósforo pode indicar a contribuição de despejos de esgotos urbanos domésticos e, da mesma forma a presença de Cd e Cr, pode indicar a contribuição de despejos industriais.

Tabela 6.4.3 : Valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados para São Sebastião e Ubatuba ($\mu\text{g/g}$) – 1ª Amostragem (n.= 3).

UBATUBA - 1ª Amostragem				SÃO SEBASTIÃO- 1ª Amostragem		
Elemento	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
Ca	33334	14309	52209	24649	2213	35110
Al	17252	3468	25893	12309	3593	27996
Co	3.82	0.23	5.86	4.84	0.53	8.38
Cr	51.8	17.1	73.1	57.9	19.0	97.1
Cu	7.90	2.27	11.1	20.8	2.79	61.6
Fe	15389	4051	21517	20230	7891	29761
K	3278	747	4888	20512	945	5874
Mg	6693	2460	9329	7180	3219	11259
Mn	289	37.2	631	294	130	455
Mo	14.7	6.1	22.3	11.6	1.82	21.0
Na	7035	2774	10763	9365	6.59	24700
Ni	0.77	0.69	0.82	—	—	—
P	311	148	382	474	119	2023
Pb	12.6	5.5	17.6	29.6	10.3	84.4
S	3256	539	6769	2869	419	5570
Sr	176	85.8	261	155	9.37	515
Ti	209	83.3	273.1	200.1	17.9	1163
V	19.67	0.62	28.6	26.1	0.62	123
Zn	22.7	0.50	37.8	40.7	2.09	90.8

6.4.4 Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 2ª Amostragem

Em relação à amostragem anterior foram incluídos mais alguns pontos: 16, 17, 19 e 20. Os pontos 11 e 18 foram excluídos, pois foram obtidas poucas quantidades de amostras.

A Tabela 6.4.4.1 mostra os dados de coleta e, parâmetros físicos e químicos das amostras coletadas em São Sebastião na 2ª amostragem, realizada em maio de 1998.

Tabela 6.4.4.1: Dados de coleta e, parâmetros físicos e químicos das amostras coletadas em São Sebastião – 2ª amostragem, maio de 1998.

Amostra	Profundidade	E _H	pH	Salinidade	Voláteis
	metros	volts			550°C
1	14		8,2	35,41	1,12
2	20	0,04	8,2	35,48	3,60
3	10	-0,10	8,2	35,51	9,00
4	10	-0,13	8,2	35,57	1,59
5	26	-0,10	8,3	35,81	3,70
6	8	0,16	8,3	36,00	1,94
7	3	-0,30	8,2	36,00	1,81
8	35	0,10	8,2	35,77	5,48
9	15	0,15	8,3	36,13	6,56
10	10	-0,08	8,3	36,13	4,57
12	10	-0,22	8,3	36,13	4,64
13	10	-0,03	8,3	36,31	1,18
14	23	-0,08	8,4	36,49	4,93
15	10	-0,07	8,4	36,49	3,33
16	2	-0,03	8,6	33,62	2,07
17	2	-0,27	8,6	24,32	3,65
19	2	-0,20	8,2	12,54	2,40
20	3		6,9	0,03	1,22

Observando-se os valores de E_H , a maioria das amostras apresentou valores negativos, indicando condições anóxicas, de acordo com o esperado, visto que, nos sedimentos marinhos, em geral, somente as camadas mais externas exibem condições oxidantes, enquanto as camadas mais internas, que constituem a maior parte do material sedimentar, encontram-se em condições redutoras (Hallberg, 1992).

Com relação ao pH, pode-se verificar que os valores são menos elevados nos pontos localizados ao sul do canal, aumentando gradualmente na direção norte, numa faixa de 8,2 a 8,4. Por outro lado, observando-se os pontos 16 a 20, nota-se que somente no ponto 20 (o mais distante da costa, no sentido do Rio Juqueriquerê), há um decréscimo significativo do pH, como era previsto (pH = 6,9), em consequência da mudança de um ambiente marinho para um ambiente aquático fluvial.

Os valores de salinidade aumentam gradualmente na direção Sul-Norte do canal, apresentando um decréscimo significativo a partir da foz do Rio Juqueriquerê para dentro do continente, de acordo com o esperado, também considerando a mudança de um ambiente marinho para um ambiente fluvial. Com relação aos voláteis a 550 °C, não se observou um padrão de distribuição: apenas as amostras 3 e 9 apresentaram maiores porcentagens em comparação às demais, respectivamente 9,00 % e 6,56 %.

As Figuras 6.4.4.1 a 6.4.4.5 trazem os gráficos das concentrações dos elementos determinados via ICP-OES, em $\mu\text{g/g}$. Observando os referidos gráficos e tabelas verifica-se em linhas gerais que:

- as amostras 3, 5, 9, 14 e 15 apresentam valores maiores para os elementos Na, K, Mg, Ca, S, Ni, Cu e Pb; indicando forte influência de um componente marinho (Na, K, Mg) e, a presença de Ni, Cu e Pb podendo indicar uma possível fonte de emissão antrópica.

- as amostras 3, 5, 8b, 14, 15, 20 e 21 apresentam valores mais elevados para os elementos Al, Fe (elementos majoritários) e Zn, Cu, Co associados, podendo indicar possível contribuição antrópica tanto de origem continental (amostras 20 e 21) quanto marinhas nas demais amostras (devido ao tráfego de embarcações de grande porte);
- as amostras 3, 20 e 8b apresentam valores mais elevados para o elemento Ti (indicação de uma contribuição de origem terrestre na amostra 20);
- as amostras 20 e 8b apresentam valores mais elevados para Mn;
- as amostras 2, 3, 7 e 8 apresentam valores mais elevados para Mo;
- a amostra 3 apresentou valores mais elevados para V podendo indicar uma possível fonte de emissão antrópica.
- a amostra 2 apresentou valores mais elevados para Sr.

Figura 6.4.4.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.

Figura 6.4.4.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.

Figura 6.4.4.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.

Figura 6.4.4.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.

Figura 6.4.4.5 : Concentrações dos elementos (ug/g) – São Sebastião - 2ª amostragem, maio de 1998.

6.4.5. Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de Ubatuba: 2ª Amostragem

Em relação à amostragem anterior foram incluídos mais dois pontos: abrangendo de 1 até 7.

O ponto um, mais próximo do Saco da Ribeira, no continente, foi amostrado com a intenção de observar uma possível influência mais intensa, decorrente da ação antrópica.

Por outro lado, no ponto 7, localizado junto à face da ilha voltada para o mar, procurou-se observar uma tendência oposta.

A Tabela 6.4.5.1 apresenta dados de coleta e os resultados dos parâmetros físicos e químicos avaliados: pH, salinidade, E_H e voláteis a 550°C.

Tabela 6.4.5.1: Dados de coleta e parâmetros físicos e químicos – Ubatuba, 2ª amostragem, janeiro de 1998.

Ubatuba amostra	Profundidade metros	pH	Salinidade	E_H Volts	Voláteis T: 550°C
1	11	8,7	33,39	-0,08	14,05
2	34	8,7	33,39	-0,16	17,31
3	16	8,8	33,51	-0,03	15,19
4A	9	8,8	33,69	-0,08	12,31
4B	9	8,8	33,82	-0,08	10,92
5	5	8,8	34,22	-0,10	8,61
6	6	8,8	34,63	0,06	2,18
7	16	8,8	34,78	0,06	0,73

Com relação aos valores de pH e salinidade encontrados, estes apresentam-se de acordo com dados encontrados na literatura (Fumest, 1975; Castro Filho et al, 1987). A primeira referência cita uma variação de salinidade entre os extremos de 32 e 34,5 g/kg.

Os dados de E_H revelam, como era esperado, condições anóxicas para os sedimentos (sinal negativo precedendo o valor medido). Observa-se também que, para os pontos 6 e 7 as condições são óxicas e isto se associa ao fato de que esses sedimentos foram coletados em áreas de menor profundidade e mais próximos à Ilha, havendo, portanto, maiores condições de oxigenação nesses pontos. Esses dois últimos pontos também apresentam os menores valores de voláteis a 550 °C (2,18% e 0,73%, respectivamente) indicando menores quantidades de matéria orgânica.

Com relação aos voláteis a 550°C, diretamente associados à presença de matéria orgânica, pode-se observar que, de maneira geral, estes decrescem do ponto um ao ponto sete, sendo maiores nos pontos mais profundos (um, dois e três), nos quais os sedimentos possuem uma granulometria mais fina e de aspecto argiloso, possuindo maior superfície de contato. Devido a esses fatores também as concentrações dos elementos, em sua maioria, deverão ser mais elevadas nesses pontos de amostragem.

As Figuras 6.4.5.1 a 6.4.5.5 apresentam os gráficos das concentrações dos elementos (em $\mu\text{g/g}$) obtidas em cada ponto da segunda amostragem.

De um modo geral, pode-se constatar novamente a tendência observada a partir dos resultados da primeira amostragem (outubro de 1995): há um decréscimo das concentrações dos elementos partindo-se do ponto um até o ponto sete, devido aos mesmos fatores citados na discussão sobre os dados obtidos para os voláteis a 550°C.

A determinação do elemento Pb não foi efetuada na época da segunda amostragem devido a problemas operacionais na parte ótica do ICP-OES.

Figura 6.4.5.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.

Figura 6.4.5.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.

Figura 6.4.5.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.

Figura 6.4.5.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.

Figura 6.4.5.5: Concentrações dos elementos (µg/g) - Ubatuba - 2ª amostragem, janeiro de 1998.

6.4.6 Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba: 2ª Amostragem

A Tabela 6.4.6.1 apresenta as concentrações dos elementos determinados, em µg/g, sendo cada resultado correspondente a uma média de todos os pontos amostrados.

Tabela 6.4.6.1: Valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados em São Sebastião e Ubatuba ($\mu\text{g/g}$) – 2ª Amostragem, maio de 1998 e janeiro de 1998, respectivamente; (n = 3).

São Sebastião - 2a Amostragem				Ubatuba - 2ª amostragem			
Elemento	média	mínimo	máximo	Elemento	média	mínimo	máximo
Na	6204	154	15010	Na	6054	1227	11423
Al	14798	6021	30516	Al	11656	802	23168
Fe	20002	10828	32273	Fe	13778	606	24477
Ca	25275	1119	57324	Ca	28279	16884	34605
Mg	5957	2907	8942	Mg	6184	1689	9503
S	5844	2043	9308	S	7984	3493	9906
K	2447	1171	4096	K	2650	343	4544
Ti	666	25,5	5001	Ti	330	109	674
Mn	361	199	545	Mn	223	44,49	448
Sr	164	22,0	840	Sr	223	93,26	645
Mo	26,2	9,87	54,0	Mo	19,5	10,1	34,7
V	27,0	5,15	99,2	V	19,2	13,2	29,3
Zn	37,0	3,07	61,5	Zn	21,3	0,53	36,1
Cr	47,7	21,6	89,7	Cr	39,9	7,06	65,6
Co	4,63	1,67	7,48	Co	3,43	0,77	5,67
Ni	2,66	0,58	9,65	Ni	2,35	0,52	5,62
Cu	4,32	0,36	8,74	Cu	5,42	2,14	8,39
Pb	10,7	3,72	15,5	Pb	8,83	2,26	14,8

Para cada ponto, a determinação foi feita, no mínimo, em triplicata. Da mesma forma que na primeira amostragem, estão colocados os resultados obtidos nos dois sítios para efeitos de comparação. Os resultados também revelam que, no canal de São Sebastião, os valores das concentrações dos elementos são mais elevados em relação aos resultados encontrados para Ubatuba, apontando a influência de fontes de emissão antrópicas atuando sobre o canal e, caracterizando-se um processo de deposição nos sedimentos nessa região.

6.4.7 Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de São Sebastião: 3ª Amostragem

A amostragem foi realizada na segunda quinzena de julho de 1999 da mesma forma que a segunda coleta realizada em maio de 1998, no canal de São Sebastião. Nessa amostragem foram coletadas amostras de água e sedimento junto ao terminal de descarga de óleo Almirante Barroso da Petrobrás. Esse ponto de amostragem está identificado como DTCS.

A Tabela 6.4.7.1 mostra dados de coleta e parâmetros físicos e químicos medidos das amostras coletadas.

Tabela 6.4.7.1: Parâmetros físicos e químicos - São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.

Amostra	E _H	pH	profundidade	Voláteis	Salinidade
	Volts		metros	T. 550°C	
1	-0,07	8,1	14	0,95	35,76
2	-0,28	8,2	26	2,55	35,03
3	-0,11	8,3	9	4,065	36,30
4	-0,19	8,2	10	5,25	35,40
5	-0,10	8,2	24	5,58	34,49
6	-0,15	8,2	9	3,36	35,58
7	-0,17	8,2	8	8,02	35,76
DTCS	0,04	8,3	30	5,16	35,40
8	-0,18	8,2	40	7,795	33,99
9	-0,14	8,2	10	1,355	36,12
10	-0,19	8,2	10	6,595	36,66
11	-0,28	8,3	25	12,41	36,48
12	-0,12	8,2	9	8,57	36,30
13	-0,13	8,2	9	0,945	36,66
14	0,09	8,2	23	8,52	36,84
15	-0,13	8,2	10	6,24	36,66
16	-0,15	8,2	3	5,065	33,30
17	-0,04	8,2	2	1,92	25,58
19	-0,08	8	1	0,87	7,66
20	-0,12	6,8	2,5	1,61	0,05

Observando-se os valores de E_H , a maioria das amostras apresentou valores negativos indicando condições anóxicas.

Com relação ao pH, pode-se verificar que os valores são menos elevados nos pontos localizados ao sul do canal, aumentando gradualmente na direção norte, numa faixa de 8,1 a 8,3. Por outro lado, observando-se os pontos 16 a 20, nota-se que somente no ponto 20 (o mais distante da costa, no sentido do Rio Juqueriquerê), há um decréscimo significativo do valor do pH, como era previsto (pH = 6.8).

Os valores de salinidade aumentam gradualmente na direção Sul-Norte do canal, apresentando um decréscimo significativo a partir da foz do Rio Juqueriquerê para dentro do continente, de acordo com o esperado. Com relação aos voláteis a 550 °C, não se observou um padrão de distribuição: apenas a amostra 11 apresentou maiores porcentagens em comparação às demais, 12,41%.

Os valores de pH, E_H e salinidade foram similares aos encontrados na amostragem anterior, apresentando as mesmas tendências.

Com relação aos resultados obtidos para o parâmetro voláteis a 550 °C, torna-se difícil estabelecer uma comparação entre as duas amostragens, pois, como foi verificado, não houve um padrão de distribuição definido em ambos os casos, porém, em linhas gerais os valores se mostram da mesma ordem de grandeza (Tabelas 6.4.4.1 e 6.4.7.1).

As Figuras 6.4.7.1 a 6.4.7.5 trazem as concentrações (em $\mu\text{g/g}$) encontradas para os elementos estudados na terceira amostragem, em São Sebastião. É interessante observar que no ponto DTCS encontram-se teores mais elevados dos elementos Ca, Cu, Pb e Zn, sendo os três últimos indicadores típicos de atividades antrópicas.

No ponto 20, coletado lançando-se a draga de uma ponte, no Rio Juquiriquerê, pode-se observar que os elementos indicadores de origem terrestre como Al, Fe e Ti, encontram-se em concentrações mais elevadas, enquanto que para os elementos Mg, Ca, S e Sr as concentrações são menores que as encontradas nos demais pontos. Os elementos Mg e Ca são traçadores indicativos de origem marinha.

Para o elemento fósforo, indicativo de despejos de esgotos domésticos, os maiores valores de concentração foram encontrados no intervalo entre os pontos de 6 a 9, na área onde se encontram navios ancorados.

Figura 6.4.7.1: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3ª amostragem, julho de 1999.

Figura 6.4.7.2: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3ª amostragem, julho de 1999.

Figura 6.4.7.3: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3ª amostragem, julho de 1999.

Figura 6.4.7.4: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3ª amostragem, julho de 1999.

Figura 6.4.7.5: Concentrações ($\mu\text{g/g}$) dos elementos - São Sebastião - 3ª amostragem, julho de 1999.

6.4.8 Determinação dos Elementos na Forma Lixiviada - Amostras de Ubatuba: 3ª Amostragem

A amostragem foi realizada na segunda quinzena de janeiro de 1999 da mesma forma que a segunda coleta, realizada em janeiro de 1998, entre a Ilha Anchieta e o continente, na região de Ubatuba.

Além dos pontos de 1 a 7, coletados na segunda amostragem, foram amostrados mais dois pontos no Saco da Ribeira: A e B, respectivamente localizados a cerca de 200 m e 500 m da marina.

A Tabela 5.4.8.1 traz os resultados para voláteis a 550 °C e salinidade, além de outros parâmetros como profundidade, pH e E_H .

Com relação aos voláteis a 550°C, diretamente associados à presença de matéria orgânica, pode-se observar que, de maneira geral, estes decrescem do ponto um ao ponto sete, sendo maiores nos pontos mais profundos.

Os pontos um, dois e três, que são os de maior profundidade, apresentaram os maiores resultados, respectivamente: 12,61%, 12,13% e 14,67%. Como já foi discutido anteriormente, nesses pontos, os sedimentos possuem uma granulometria mais fina e de aspecto argiloso, possuindo maior superfície de contato. Devido a esses fatores, também as concentrações dos elementos, em sua maioria, serão mais elevadas nesses pontos de amostragem.

O ponto sete apresentou o menor valor (1,19%) e também concentrações dos elementos menos elevadas, pois apesar de ter sido coletado a 16 metros de profundidade, não era constituído de material argiloso, possuindo menor superfície de contato, apresentando uma constituição arenosa de granulometria mais grossa.

Tabela 6.4.8.1: Dados de coleta e parâmetros físicos e químicos – Ubatuba 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Ubatuba	Voláteis a 550 °C	Salinidade	Profundidade	pH	E _H
Amostra	%		metros		Volts
Uba 1	12,61	34,31	11	8,8	-0,10
Uba 2	12,13	34,56	34	8,8	-0,13
Uba 3	14,67	35,14	16	8,8	-0,10
Uba 4	7,22	35,50	9	8,8	-0,08
Uba 5	4,72	35,50	5	8,8	-0,05
Uba 6	2,03	35,17	6	8,8	0,03
Uba 7	1,19	35,26	16	8,8	0,02

Os resultados obtidos para os parâmetros pH, EH e salinidade, de um modo geral são concordantes com os resultados obtidos na segunda amostragem (janeiro de 1998). Os valores de EH, por exemplo, revelam que somente nos pontos 6 e 7 as condições são óxidas, em ambas amostragens.

Os resultados obtidos para o parâmetro voláteis a 550 °C também apresentaram valores similares em ambas as amostragens, indicando a mesma tendência de diminuição, partindo-se dos primeiros para os últimos pontos.

As Figuras 6.4.8.1 a 6.4.8.5 trazem as concentrações (em µg/g) encontradas para os elementos estudados na terceira amostragem (janeiro de 1999), em Ubatuba.

Verificaram-se as mesmas tendências observadas nos resultados obtidos nas duas amostragens anteriores: há um decréscimo das concentrações dos elementos, partindo-se do ponto um até o ponto sete, devido aos mesmos fatores citados na discussão sobre os dados obtidos para os voláteis a 550 °C.

Em praticamente todos os casos, as concentrações se mostraram elevadas no ponto dois, que é o mais profundo e também é o que apresenta elevado teor de voláteis a 550 °C. Por outro lado, as menores concentrações foram observadas nos pontos seis e sete, que são também os pontos que apresentam menores teores de voláteis a 550 °C.

O ponto um, com um valor elevado do teor de voláteis a 550 °C nesta amostragem, apresentou concentrações dos elementos significativas em relação aos demais pontos amostrados, como pode ser verificado nos gráficos. Este ponto também é próximo do continente, onde está localizada a Marina do Saco da Ribeira. Nesse caso, os resultados podem ser indicativos da influência das atividades antrópicas locais, revelando um certo grau de impacto ambiental.

Observa-se facilmente que, nos pontos A e B, localizados próximos à marina do Saco da Ribeira, os teores de praticamente todos os elementos estudados são mais elevados que nos demais pontos, destacando-se os elementos Cr, Zn, V, Pb, Cd e Cu, sugerindo um processo de deposição causado por atividades antrópicas.

Figura 6.4.8.1: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Figura 6.4.8.2: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Figura 6.4.8.3: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Figura 6.4.8.4: Concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$) – Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Figura 6.4.8.5: Concentrações dos elementos (µg/g) – Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

6.4.9 Estudo Comparativo: São Sebastião e Ubatuba – 3ª amostragem

Dando seqüência à serie de estudos comparativos entre os dois sítios de amostragem, a Tabela 6.4.9.1 apresenta as médias das concentrações dos elementos determinadas para os dois sítios estudados, além dos valores mínimos e máximos.

Observando essa tabela, pode-se verificar mais uma vez que as concentrações da maior parte dos elementos apresentam-se mais elevadas nas amostras coletadas no Canal de São Sebastião, estando em concordância com as amostragens anteriores, confirmando que essa área está mais sujeita ao impacto ambiental causado pela atividade no Terminal Almirante Barroso, além de outras atividades antrópicas, como despejos de esgotos.

Tabela 6.4.9.1 : Valores de médias, mínimos e máximos das concentrações dos elementos estudados para São Sebastião e Ubatuba, 3ª amostragem, julho de 1999 e janeiro de 1999, respectivamente; (n =3).

Ubatuba - 3ª amostragem				São Sebastião - 3ª amostragem			
Elemento	média	máximo	mínimo	Elemento	média	máximo	mínimo
Al	18822	48081	3836	Al	17936	43043	1640
Fe	16698	29546	6343	Fe	20467	31146	4293
Ca	27021	32716	15266	Ca	26547	41188	296
Na	12539	22296	4544	Na	13250	50582	1257
K	2632	4165	825	K	2947	5408	402
Mg	6197	9291	2852	Mg	6765	11547	1634
S	2437	5419	709	S	3084	7927	256
Ti	164	369	75,6	Ti	268	1062	5,16
P	524	703	269	P	708	1939	114
Mn	216	414	52,4	Mn	354	584	57,90
Sr	140	306	32,4	Sr	276	955	5,07
V	9,59	23,6	1,71	V	22,3	50,5	1,69
Cr	52,7	94,0	19,3	Cr	58,7	86,0	10,4
Mo	12,9	16,5	11,2	Mo	13,8	16,4	10,9
Zn	19,2	44,7	0,59	Zn	28,5	83,1	0,79
Co	3,12	5,25	0,82	Co	3,14	5,87	0,51
Cu	5,33	20,4	1,12	Cu	4,88	15,10	0,86
Ni	1,25	1,60	1,08	Ni	1,36	1,59	1,08
Cd	0,55	1,10	0,10	Cd	0,54	1,17	0,12
Pb	9,70	24,2	3,40	Pb	26,5	64,7	0,17

6.4.10 Comparação entre as Três Amostragens Realizadas em Ubatuba e São Sebastião

Os sedimentos contém naturalmente diferentes quantidades de metais, o que torna difícil estabelecer valores de “background” para as concentrações dos elementos (Talidouri, 1995). Por outro lado, existem limites sugeridos para avaliação da qualidade ambiental de sedimentos.

As Tabelas 6.4.10.1 a 6.4.10.3 apresentam os níveis recomendados pela EPA para alguns metais (Tommasi, 1982) e também as faixas de concentração encontradas nas três amostragens realizadas nos locais de amostragem de Ubatuba e São Sebastião.

Tabela 6.4.10.1: Resultados das Primeiras Amostragens

Elemento	EPA	Ubatuba	São Sebastião
Cd	5	---	---
Pb	20	5,48 -17,4	10,3 – 84,4
Zn	20	0,50 - 37,8	2,09 – 90,8
Cu	10	2,27 – 11,1	2,79 – 61,6

Tabela 6.4.10.2: Resultados das Segundas Amostras

Elemento	EPA	Ubatuba	São Sebastião
Cd	5	---	---
Pb	20	2,26 – 14,8	3,72 – 15,5
Zn	20	0,53 - 36,1	3,07 – 61,5
Cu	10	2,14 – 8,39	0,36 – 8,74

Tabela 6.4.10.3: Resultados das Terceira Amostras

Elemento	EPA	Ubatuba	São Sebastião
Cd	5	0,10 – 1,10	0,12 – 1,17
Pb	20	3,40 – 24,2	0,17 – 64,7
Zn	20	0,59 - 44,7	0,79 – 83,5
Cu	10	1,12 – 20,4	0,86 – 15,1

Com relação à Ubatuba, para a maior parte dos pontos de amostragem, com exceção do Zn em alguns pontos, as concentrações dos elementos apresentaram-se abaixo ou bem próximas dos limites recomendados. Mesmo com relação ao Zn, as médias apresentam-se muito pouco acima do limite sugerido (20 $\mu\text{g/g}$).

Em uma análise dos dados obtidos em São Sebastião, observa-se que, em alguns pontos de amostragem, as concentrações dos elementos estão acima dos limites recomendados.

A Figura 6.4.10.1 mostra uma comparação entre as concentrações de alguns elementos estudados em Ubatuba e São Sebastião (médias das três amostragens), os padrões MESS-2 e BCSS-1, o folhelho médio para sedimentos carbonáticos e sedimentos argilosos de mar profundo (Turekian e Wedepohol, 1961), além dos níveis TEL e PEL (Environment Canada, 1995).

Figura 6.4.10.1: Comparação entre Ubatuba e São Sebastião (médias), padrões MESS-2 e BCSS-1, folhelho médio (sedimentos de mar profundo) e os níveis TEL e PEL.

O nível TEL representa a concentração abaixo da qual efeitos toxicológicos podem raramente ocorrer (“threshold effect levels” ou níveis de efeito limiar). PEL define o nível de concentração, acima do qual efeitos toxicológicos adversos irão freqüentemente ocorrer. As concentrações que estiverem entre os níveis TEL e PEL, podem ser associadas a efeitos biológicos adversos. Esses dois parâmetros referem-se às concentrações de espécies químicas nas camadas mais externas dos sedimentos.

Observando-se a Figura 6.4.10.1 pode-se perceber que, nos dois locais de amostragem, os elementos estudados estão abaixo dos níveis TEL e PEL. Em relação ao folhelho médio, apenas para os elementos Cr e Pb, as concentrações se mostram mais elevadas ou iguais.

As Figuras 6.4.10.2 e 6.4.10.3 mostram os resultados das três amostragens realizadas em São Sebastião e Ubatuba, respectivamente, para alguns elementos estudados, em comparação com os níveis TEL e PEL.

Figura 6.4.10.2 : São Sebastião - Comparação entre as três amostragens e os níveis TEL e PEL.

Figura 6.4.10.3: Ubatuba - Comparação entre as três amostragens e os níveis TEL e PEL.

Os resultados mostram que as concentrações da maioria dos elementos estudados, nos dois locais de amostragem, apresentam-se mais baixas que os níveis TEL e PEL. Apenas o elemento Cr apresenta concentrações mais elevadas nas três amostragens, em São Sebastião e Ubatuba, além dos elementos Cu e Pb, em São Sebastião, na primeira amostragem.

Utilizando métodos de solubilização semelhantes Lyons et al (Lyons et al, 1983), determinaram as concentrações de alguns elementos em sedimentos costeiros coletados nas Bermudas, encontrando as seguintes faixas de concentrações para os elementos:

- Fe (2000-27000 $\mu\text{g/g}$),
- Cr (15-484 $\mu\text{g/g}$),
- Zn (16-76 $\mu\text{g/g}$),
- Cu (5-149 $\mu\text{g/g}$),
- Cd (< 0.25 a 22 $\mu\text{g/g}$) e
- Pb (2-230 $\mu\text{g/g}$).

Os autores concluíram, a partir desses dados, que a área costeira estava sendo impactada pela emissão de origem antrópica desses metais traços.

Em outro trabalho, Ferreira et al (Ferreira et al, 1996), utilizando condições semelhantes de solubilização das amostras, determinaram as concentrações de As, Cd, Cr e Pb em sedimentos costeiros coletados em Macao:

- Cr (4-39 $\mu\text{g/g}$),
- Cd (0,4-8 $\mu\text{g/g}$),
- Pb (19-67 $\mu\text{g/g}$) e
- As (12-34 $\mu\text{g/g}$).

Os autores chegaram à mesma conclusão citada no trabalho anterior, porém indicaram que as atividades locais pareciam não caracterizar um elevado grau de contaminação dos metais estudados. Os dados obtidos no presente trabalho, parecem apontar para conclusões semelhantes, sugerindo o início de um processo de deposição na região de São Sebastião.

A seguir, nas Figuras 6.4.10.4 e 6.4.10.5, são apresentados os valores das médias das concentrações para cada elemento no sítio de amostragem de São Sebastião, comparando as três amostragens realizadas.

Os valores mostrados correspondem às médias dos pontos de amostragem para cada elemento estudado.

Figura 6.4.10.4: Comparação entre as três amostragens - São Sebastião.

Figura 6.4.10.5: Comparação entre as três amostragens - São Sebastião.

Observando-se os resultados obtidos em São Sebastião, existe boa concordância entre os resultados encontrados para as três amostragens: os resultados das três coletas ajustam-se bem, para a maioria dos elementos estudados, com algumas exceções como por exemplo, no caso de São Sebastião, onde o cobre na primeira amostragem e o chumbo na segunda amostragem, apresentaram concentrações mais elevadas.

No caso do elemento Pb, é interessante lembrar que os valores de concentração da primeira amostragem foram obtidos via ICP-OES e revelaram-se mais elevados em relação aos da segunda amostragem, obtidos via ETAAS. Esta última técnica é mais adequada para determinações de concentrações em níveis mais baixos (partes por bilhão), apresentando maior sensibilidade, minimizando os erros, quando são feitas as determinações de elementos traços, e foi utilizada quando as condições de operação do ICP-OES não permitiram determinar Pb.

Foi também realizado um Teste t Pareado visando comparar os resultados obtidos nas três amostragens realizadas em São Sebastião. As Tabelas 6.4.10.4, 6.4.10.5 e 6.4.10.6 trazem os dados estatísticos do teste.

Tabela 6.4.10.4: São Sebastião – Estatística das Três Amostragens Pareadas

Estatística das Amostras Pareadas					
		Média	Número de Amostras	Desvio Parão	Erro Padrão Média
Par 1	SSBT1	4676,2059	17	7699,5109	1867,4057
	SSBT2	4816,1794	17	7819,3003	1896,4589
Par 2	SSBT1	4676,2059	17	7699,5109	1867,4057
	SSBT3	5414,7994	17	8612,2304	2088,7727
Par 3	SSBT2	4548,7617	18	7670,2100	1807,8858
	SSBT3	5114,0528	18	8451,9592	1992,1459

Tabela 6.4.10.5: São Sebastião – Estatística das Três Amostragens Pareadas

Correlações entre as Amostras Pareadas				
		N	Correlação	Sinal
Par 1	SSBT1 e SSBT2	17	,986	,000
Par 2	SSBT1 e SSBT3	17	,986	,000
Par 3	SSBT2 e SSBT3	18	,976	,000

Na Tabela 6.4.10.5, observa-se um alto grau de correlação entre os três pares de amostragens combinadas duas a duas (0,986; 0986 e 0,976).

Tabela 6.4.10.6: São Sebastião – Testes t Pareados das Três Amostras

Teste t Pareado									
		Diferenças Pareadas					Valor de t	Graus de Liberdade	Sinal Bicaudal
		Média	Desvio Padrão	Erro Padrão Média	Intervalo de Confiança das Diferenças 99 %				
					Inferior	Superior			
Par 1	SSBT1 - SSBT2	-139,9735	1299,4873	315,1720	-1060,52	780,5749	-,444	16	,663
Par 2	SSBT1 - SSBT3	-738,5935	1623,5099	393,7590	-1888,68	411,4905	-1,876	16	,079
Par 3	SSBT2 - SSBT3	-565,2911	1944,3949	458,2983	-1893,55	762,9630	-1,233	17	,234

O valor crítico de t tabelado é igual 2,92 (ver Tabela 4.5.3) para 16 e 17 graus de liberdade (17 -1 e 18 -1 pontos de amostragem, respectivamente). Todos os valores de t encontrados para os 3 pares de amostras realizadas em São Sebastião, são menores que o valor crítico, indicando grande similaridade entre os resultados encontrados em cada amostragem: primeira e segunda ($t = -0,444$); primeira e terceira ($t = -1,876$); segunda e terceira ($t = -1,233$).

Nas Figuras 6.4.10.6 e 6.4.10.7, são apresentados os valores das médias das concentrações para cada elemento no sítio de amostragem de Ubatuba, comparando as três amostras realizadas.

Observando-se os dois gráficos para o sítio de amostragem de Ubatuba, pode-se verificar uma grande similaridade entre os resultados encontrados, para quase todos os elementos nas três amostras realizadas, com exceção do elemento vanádio na terceira amostragem, e do enxofre, na segunda amostragem, cujos teores foram mais baixos.

Em linhas gerais, porém, os resultados obtidos nas três amostras em Ubatuba e São Sebastião, conferem, pela sua similaridade, uma base de dados consistente para estabelecer interpretações confiáveis num estudo de avaliação ambiental.

Figura 6.4.10.6: Comparação entre as três amostragens – Ubatuba.

Figura 6.4.10.7: Comparação entre as três amostragens - Ubatuba.

Também foi realizado um Teste t Pareado visando comparar os resultados obtidos nas amostragens realizadas em Ubatuba. As Tabelas 6.4.10.7, 6.4.10.8 e 6.4.10.9 trazem os dados estatísticos do teste.

Tabela 6.4.10.7: Ubatuba – Estatística das Três Amostragens Pareadas

Estatística das Amostras Pareadas					
		Média	Número de Amostras	Desvio Padrão	Erro Padrão Média
Par 1	UBA1	15,1911	9	15,6740	5,2247
	UBA2	13,7273	9	12,4613	4,1538
Par 2	UBA1	15,1911	9	15,6740	5,2247
	UBA3	12,8856	9	16,0056	5,3352
Par 3	UBA2	13,7273	9	12,4613	4,1538
	UBA3	12,8856	9	16,0056	5,3352

Tabela 6.4.10.8: Ubatuba – Correlações entre as Três Amostragens Pareadas

Correlações entre as Amostras Pareadas				
		N	Correlação	Sinal
Par 1	UBA1 e UBA2	9	,972	,000
Par 2	UBA1 e UBA3	9	,979	,000
Par 3	UBA2 e UBA3	9	,937	,000

Também na Tabela 6.4.10.8, observa-se um alto grau de correlação entre os três pares de amostragens combinadas duas a duas (0,972; 0,979 e 0,937).

Tabela 6.4.10.9: Ubatuba – Testes t Pareados das Três Amostras

Teste t Pareado									
		Diferenças Pareadas					Valor de t	Graus de Liberdade	Sinal Bicaudal
		Média	Desvio Padrão	Erro Padrão Média	Intervalo de Confiança das Diferenças 99 %				
					Inferior	Superior			
Par 1	UBA1 - UBA2	1,4638	4,6019	1,5340	-3,6833	6,6109	,954	8	,368
Par 2	UBA1 - UBA3	2,3056	3,2915	1,0972	-1,3759	5,9870	2,101	8	,069
Par 3	UBA2 - UBA3	,8418	6,1514	2,0505	-6,0384	7,7219	,411	8	,692

O valor crítico de t tabelado é igual 3,36 (ver Tabela 4.5.3) para 8 graus de liberdade (9 – 1 pontos de amostragem). Todos os valores de t encontrados para os 3 pares de amostras realizadas em Ubatuba, são menores que o valor crítico, indicando grande similaridade entre os resultados encontrados em cada amostragem: primeira e segunda ($t = 0,954$); primeira e terceira ($t = 2,101$); segunda e terceira ($t = 0,411$).

6.5 Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico

6.5.1 Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico - Amostras de Ubatuba

As Figuras 6.5.1.1 e 6.5.1.2 mostram os resultados obtidos em Ubatuba. Em linhas gerais, os teores de nitrogênio e carbono decrescem dos primeiros aos últimos pontos coletados. Foram utilizadas as amostras de sedimentos da terceira amostragem.

A amostra dois foi a que apresentou maiores teores de nitrogênio (0,20 %). Esta também é a que corresponde ao ponto de maior profundidade (35 metros). Os sedimentos desse ponto possuem granulometria mais fina e, portanto, maior capacidade de retenção. O aspecto do gráfico sugere que os pontos mais próximos ao continente estão mais caracterizados pela influência de atividades antrópicas, visto que os parâmetros de nitrogênio e carbono são indicadores de lançamentos de águas residuais domésticas.

Figura 6.5.1.1: Nitrogênio - Amostras de Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

Figura 6.5.1.2: Carbono Orgânico e Total - Amostras de Ubatuba, 3ª amostragem, janeiro de 1999.

6.5.2 Nitrogênio, Carbono Total e Carbono Orgânico - Amostras de São Sebastião

As Figuras 6.5.2.1 e 6.5.2.2 mostram os resultados de nitrogênio, carbono total e carbono orgânico para as amostras de São Sebastião. Os maiores teores de nitrogênio (valores iguais ou acima de 0,15 %) foram encontrados nas amostras 2, 4, 7, 8, 13, 14, 15, DTCS e 20. Novamente, pode se observar a influência de despejos de águas residuais sendo, principalmente, mostrados nos pontos 20 (dentro do município de Caraguatatuba) e DTCS, onde existe um ponto de lançamento de esgotos.

Em relação aos teores de carbono total observa-se a mesma tendência para os pontos 2, 12, 15, 20 e DTCS, os quais apresentaram teores maiores ou iguais a 3 %.

Uma diferença acentuada entre carbono total e carbono orgânico, sugere que estão presentes quantidades significativas de carbono presente na forma carbonática, o que pode ser explicado pela presença de fragmentos de conchas que fazem parte da composição do sedimento, como no caso das amostras 6, 15 e DTCS.

Os maiores valores de carbono orgânico foram encontrados nos pontos 2, 4, 7, 8 e 20. No caso das amostras 7, 8 (próximas a um ponto de lançamento de águas residuais) e do ponto 20, os resultados indicam influência antrópica.

Figura 6.5.2.1: Nitrogênio Amostras de São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.

Figura 6.5.2.2: Carbono Orgânico e Total - Amostras de São Sebastião, 3ª amostragem, julho de 1999.

6.6 Determinação dos Elementos na Forma Total:

O tratamento preliminar das amostras foi feito de acordo com o que está descrito em materiais e métodos. Entretanto, tornou-se inviável, na prática, a utilização do método EPA 3052 para a dissolução total dos elementos, pois os vasos selados de Teflon da Questron apresentaram constantes vazamentos, tornando-se inadequados para o uso com ácidos como HF, sob pressões e temperaturas elevadas.

A adição de ácidos como HCl e HF aumenta a pressão interna no vaso selado. Aquecendo-se, por exemplo, 10 mL de HNO_3 , a pressão dentro do vaso atinge 5 atm. Todavia, quando são adicionados cerca de 3 mL de HCl, a pressão interna chega a 12 atm, o que corresponde a 176,35 psi, (Link et al, 1998).

Segundo Kingston (Kingston, 1988), a pressões superiores a 120 psi, materiais confeccionados em Teflon podem tornar-se permeáveis às moléculas pequenas, contendo haletos como HCl e HF, o que justifica os problemas com vazamentos.

A dissolução dos elementos totais foi feita usando os mesmos ácidos adicionados no método EPA 3052, descrito na metodologia, porém realizando a digestão das amostras via aquecimento convencional em chapa elétrica, a temperaturas controladas, por doze horas (Nieuwenhuize, 1991).

Após a dissolução, procedeu-se à etapa de digestão em vaso aberto, com adição de ácido bórico, aquecendo-se até quase a secura. O resíduo remanescente foi separado por filtração a vácuo, em membrana de polycarbonato (0,45 μm) e o filtrado foi avolumado, com água deionizada, para 50 mL. A determinação dos elementos foi feita por ICP-OES.

Como foi mencionado anteriormente, somente a simples determinação dos elementos na forma total em amostras de sedimentos não é adequada para estudos de avaliação ambiental.

A Figura 6.6.1 mostra uma média das concentrações dos elementos na forma total, obtida a partir das duas últimas amostragens realizadas em São Sebastião e Ubatuba, determinadas em duplicata.

Figura 6.6.1: Concentrações médias dos elementos na forma total – 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Uma simples análise do gráfico levaria a concluir-se que os perfis das concentrações médias dos elementos são iguais nos dois sítios de amostragem.

Também foi realizado um Teste t Pareado visando comparar os resultados das concentrações dos elementos na forma total, obtidos a partir das médias das amostragens realizadas em Ubatuba e São Sebastião. As Tabelas 6.6.1, 6.6.2 e 6.6.3 trazem os dados estatísticos do teste.

Tabela 6.6.1.: Ubatuba e São Sebastião – Estatística dos Locais de Amostragens Pareados

Estatística das Amostras Pareadas					
		Média	Número de Amostras	Desvio Padrão	Erro Padrão Média
Par 1	UBATOT	7674,2462	20	13056,9970	2919,6333
	SSBTOT	5427,6084	20	9140,9921	2043,9880

Tabela 6.6.2.: Ubatuba e São Sebastião – Correlação entre os Locais de Amostragens Pareados

Correlações entre as Amostras Pareadas				
		N	Correlação	Sinal
Par 1	UBATOT e SSBTOT	20	,985	,000

Também na Tabela 6.6.2., observa-se um alto grau de correlação entre o par Ubatuba - totais e São Sebastião - totais (0,985).

Tabela 6.6.3.: Ubatuba e São Sebastião – Teste t Pareado dos Locais de Amostragem (elementos na forma total).

Teste t Pareado									
		Diferenças Pareadas					Valor de t	Graus de Liberdade	Sinal Bicaudal
		Média	Desvio Padrão	Erro Padrão Média	Intervalo de Confiança das Diferenças 99 %				
					Inferior	Superior			
Par 1	UBATOT - SSBTOT	2246,6378	4341,0274	970,6832	-530,4234	5023,6991	2,314	19	,032

O valor crítico de t tabelado é igual 2,88 (ver Tabela 4.5.3) para 18 graus de liberdade (19 – 1 pontos de amostragem). O valor de t encontrado para o par de amostragens realizadas em Ubatuba e São Sebastião (concentrações dos elementos na forma total), é menor que o valor crítico, indicando grande similaridade entre os resultados encontrados em cada local de amostragem quando se comparam as concentrações dos elementos na forma total ($t = 2,314$). Isso significa que, a grosso modo, não seria suficiente fazer uma simples comparação entre as concentrações médias dos elementos na forma total, referentes às três coletas, em cada local de amostragem, pois, assim como demonstrou o gráfico na Figura 6.6.1, poder-se-ia, de maneira equivocada, concluir que os perfis das concentrações dos elementos são iguais nos dois sítios de amostragem.

Também foram feitos os gráficos das concentrações dos elementos na forma total, para todos os pontos individualmente nas amostras de São Sebastião e Ubatuba.

Os dados são referentes às duas últimas amostragens para ambos os sítios estudados:

⇒ Ubatuba: 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

⇒ São Sebastião: 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Diferentemente do que foi obtido para os elementos na forma lixiviada, não se observou nenhum padrão característico na distribuição das concentrações dos elementos, que permitisse sugerir uma tendência definida em ambos os sítios de amostragem.

As Figuras 6.6.2 a 6.6.11 mostram os gráficos das concentrações dos elementos na forma total, para todos os pontos de amostragem de Ubatuba e São Sebastião.

Figura 6.6.2: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.3: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.4: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.5: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.6: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de Ubatuba, 2ª e 3ª amostragens, janeiro de 1998 e janeiro de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.7: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.8: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.9: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.10: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2ª e 3ª amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

Figura 6.6.11: Concentrações dos elementos na forma total para todos os pontos de amostragem de São Sebastião, 2^a e 3^a amostragens, maio de 1998 e julho de 1999, respectivamente.

É evidente, portanto, que os resultados das concentrações dos elementos na forma total presentes em sedimentos, não podem ser considerados isoladamente, em estudos de avaliação da qualidade ambiental.

Esses resultados, porém, podem ser muito úteis quando relacionados com as concentrações dos elementos na forma lixiviada, permitindo diferenciar os elementos fracamente ligados, dos que são constituintes da matriz original do sedimento e, a partir disso, verificar a influência de fatores antrópicos e naturais na constituição dos sedimentos.

6.6.1 Relação entre as Concentrações dos Elementos na Forma Total e Lixiviada

Para uma análise mais detalhada foi feito um estudo comparativo dos perfis das concentrações dos elementos totais e na forma lixiviada, nas amostras coletadas no Canal de São Sebastião e em Ubatuba.

A Tabela 6.6.1.1 mostra as relações das concentrações encontradas para alguns elementos na forma total e lixiviada.

Tabela 6.6.1.1: Relação das concentrações dos elementos na forma total e lixiviada (n = 2).

Elemento	São Sebastião	Ubatuba
	Total / lixiviado	Total / lixiviado
Al	2,65	4,37
Fe	1,84	2,35
Na	1,56	2,46
K	5,64	5,91
Mg	1,00	1,10
S	0,97	1,38
Ca	1,00	0,98
Ti	13,0	72,8
V	1,10	2,14
Cr	1,20	1,65
Mn	1,54	2,42
Ni	32,3	26,5
Zn	1,81	5,87
Sr	1,20	1,93
P	1,10	1,22
Co	3,56	7,66
Cu	2,13	2,72
Mo	3,00	2,00
Pb	1,94	3,27
Cd	1,31	1,26

A comparação entre as concentrações obtidas para cada elemento permite distinguir a fração fracamente ligada da fração integrante da matriz de sedimento. A primeira pode ser associada a processos antrópicos ou também naturais, enquanto a segunda é relacionado a componentes originais do sedimento.

A relação entre a concentração total e a forma lixiviada, em ambos os locais de amostragem, foi, para a maioria dos elementos estudados, superior ou igual a um. Uma relação total/lixiviada muito alta foi encontrada para o elemento Ti, destacando-se dos outros resultados.

Esses resultados confirmam que a digestão total das amostras extrai uma quantidade muito maior para quase a totalidade dos elementos estudados, em relação à extração por simples lixiviação.

As relações entre as concentrações total e lixiviada foram mais altas nas amostras de Ubatuba, para a maioria dos elementos estudados. Esses resultados indicam uma menor influência dos elementos de origem antrópica, quando comparados com os resultados encontrados para as amostras de São Sebastião. Quanto maior for o valor dessa relação, menor será a contribuição das fontes antrópicas (Hewitt, 1990).

6.6.2 Relação entre as Concentrações dos Elementos e Al total

Foi feito um estudo da relação entre as concentrações dos elementos lixiviados e as concentrações de Al na forma total. Em cada sítio de amostragem foram calculadas as médias de todos os pontos coletados para cada elemento. Os resultados correspondem às médias das três amostragens realizadas.

As Figuras 6.6.2.1 a 6.6.2.3 apresentam os resultados obtidos para cada elemento estudado. Como se pode observar, para todos os elementos, os valores encontrados são mais elevados nas amostras de São Sebastião.

Quanto maior essa relação, mais forte é a indicação de que os elementos presentes, na sua maior parte, não fazem parte da matriz original do sedimento, tendo sido incorporados ao mesmo, posteriormente à sua formação. Por outro lado, quanto menor for a relação elemento / Al, maior é a probabilidade desse elemento fazer parte integrante da matriz original do sedimento, (Ryan e Windom, 1988).

Os elementos que passam a integrar o sedimento através de processos antrópicos, devem portanto, apresentar uma relação elemento / Al mais elevada. Nesse caso, os resultados estariam sugerindo que, no sítio de amostragem de São Sebastião, há o início de um processo de deposição causado por atividades antrópicas.

Figura 6.6.2.1: Relação elemento na forma lixiviada / Al total.

Figura 6.6.2.2 : Relação elemento na forma lixiviada / Al total.

Figura 6.6.2.3: Relação elemento na forma lixiviada / Al total.

As relações das concentrações de metais traços como Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, e alguns elementos majoritários como Fe, Mg e Na, foram mais altas nas amostras de São Sebastião porque esta área é mais sujeita a impactos ambientais, principalmente devido uma presença do terminal marinho descarga de óleo e despejos de esgotos urbanos .

A seguir, também são apresentados gráficos mostrando uma comparação entre a relação elemento total / Al total para as amostras de Ubatuba, São Sebastião, os materiais de referência certificados MESS-2 e BCSS-1 e o Folhelho Médio (Turekian e Wedepohl, 1961), (Figuras 5.6.2.4 a 5.6.2.6).

O Folhelho Médio representa uma média global das concentrações dos elementos em diferentes tipos de rochas e sedimentos. Para esse estudo comparativo foram escolhidos os sedimentos “Sea Clay” (argila marinha) e “Sea Carbonate” (carbonato marinho).

Figura 6.6.2.4: Relação elemento na forma total / Al total.

Figura 6.6.2.5: Relação elemento na forma total / Al total.

Figura 6.6.2.6: Relação elemento na forma total / Al total.

Para a quase totalidade dos elementos estudados, as relações elemento / Al foram iguais ou inferiores ao Folhelho Médio, tanto para os materiais de referência certificados como para as amostras de Ubatuba e São Sebastião. Isso significa que, de maneira geral, as concentrações médias dos elementos nos referidos sítios de amostragem não caracterizam um quadro acentuado de contaminação ambiental. Para uma avaliação mais consistente, faz-se necessário o estudo da variação das concentrações dos elementos ponto a ponto, em cada um dos locais de amostragem.

6.7 Tratamento Estatístico dos Resultados: Análise de Componentes Principais e Análise de Grupos

Recursos estatísticos têm sido utilizados para estabelecer relações entre as concentrações de certos elementos e suas possíveis origens. Barcellos et al (Barcellos et al, 1994) utilizaram, entre outros métodos, Análise de grupos para associar grupos de metais traçadores com suas respectivas fontes, como por exemplo: Al e Ti (origem terrestre), Ca, K e Si (origem marinha), etc.

Para melhor interpretação dos resultados foram utilizados métodos estatísticos de Análise Multivariada como: Análise de Componentes Principais e Análise de Grupos. A utilização desses recursos fornece dados importantes para o estudo das correlações envolvendo as espécies químicas e as amostras com os fatores que atuam no conjunto em estudo.

6.7.1 Tratamento Estatístico - Amostras de Ubatuba

Foi feita a Análise de Componentes Principais e também a Análise de Grupos Hierárquicos (Clusters) para melhor interpretação dos resultados obtidos.

6.7.1.1 Análise de Componentes Principais – Amostras de Ubatuba

Os parâmetros estatísticos da Análise de Componentes Principais para as amostras de Ubatuba são mostradas nas Tabelas 6.7.1.1.A, 6.7.1.1.B e 6.7.1.1.C.

Na Tabela 6.7.1.1.A, estão apresentadas as variáveis (no caso, os elementos químicos ou os parâmetros medidos) e uma série de valores para: comunalidade, componente, autovalor, porcentagem de variância e porcentagem de variância acumulada. Os significados de todos esses termos estão relacionados a seguir:

- ⇒ **Comunalidade:** refere-se à porcentagem da variância que é explicada (para cada variável) pelos componentes. As comunalidades podem variar de 0 a 1, com 1 indicando que toda a variância está sendo explicada pelos componentes comuns.

As comunalidades apresentadas na Tabela 6.7.1.1.B são iguais a 1 para todas as variáveis porque ainda estão sendo considerados todos os componentes, ou seja, 100 % da variância está sendo explicada para cada variável.

Observação: as duas primeiras colunas referem-se a cada variável estudada. As quatro colunas subsequentes são parâmetros relacionados a cada um dos componentes obtidos.

- ⇒ **Componentes:** estão sendo interpretados como as possíveis fontes atuantes na composição do sedimentos, no caso do presente trabalho.
- ⇒ **Autovalor, porcentagem de variância e porcentagem de variância acumulada:** para escolher o número de componentes necessários para explicar os dados obtidos deve-se observar a porcentagem total da variância que é explicada pelos componentes. A variância total corresponde à soma das comunalidades. Os autovalores representam a variância total explicada por cada componente. Por exemplo, o componente 1 possui autovalor igual a 13,454; o qual representa 67,27 % da variância total (coluna de porcentagem de variância). A última coluna, porcentagem de variância acumulada indica a porcentagem de variância atribuída ao respectivo componente, somada aos seus valores precedentes (Norusis, M. J., 1988).

Observando, na Tabela 6.7.1.1.A, a última coluna (porcentagem de variância acumulada), vê-se que os dois componentes retidos explicam 88,64 % das variâncias no total, o que é satisfatório se admitir-se um erro máximo de 10%

para a coleta e análise das amostras. Nesse caso, o modelo está explicando quase toda a variabilidade dos dados que deve ser explicada.

Na Tabela 6.7.1.1.B têm-se as variáveis e suas respectivas comunalidades. Estes valores das comunalidades modificaram-se após a limitação do número de componentes. A comunalidade pode ser calculada como a soma dos quadrados dos pesos dos componentes, para cada variável, os quais correspondem às porcentagens de variância explicadas pelos componentes. Pode-se observar que os valores das comunalidades, para a maioria dos elementos, é bem próximo de um. Isso significa que o método está sendo bastante adequado para explicar as variáveis.

Na Tabela 6.7.1.1.C (matriz dos componentes), são colocadas as variáveis e os valores dos pesos dos componentes.

Pesos dos componentes : indicam qual é o peso atribuído a cada componente para explicar cada variável.

Depois de feita a retenção no número dos componentes, surgem os novos pesos que estão distribuídos somente entre os componentes principais escolhidos.

Chega-se a uma nova matriz dos componentes, após a sua rotação ortogonal (Tabela 6.7.1.1.C). Essa rotação se faz com o objetivo de transformar a matriz inicial numa matriz mais fácil de interpretar (os valores dos pesos são maximizados para cada componente). A matriz dos pesos dos componentes que foram retidos muda, mas a comunalidade e a porcentagem da variância total explicada não se alteram.

A análise da influência de cada fonte para explicar as variáveis (elementos) foi feita observando-se essa última tabela.

Tabela 6.7.1.1.A : Variância Total Explicada, amostras de Ubatuba (n=3).

	Autovalores Iniciais			Extração: Somados dos Pesos		
Componente	Total	% de Variância	% Acumulativa	Total	% de Variância	% Acumulativa
1	13,454	67,271	67,271	13,454	67,271	67,271
2	4,275	21,373	88,644	4,275	21,373	88,644
3	1,060	5,302	93,946			
4	,488	2,438	96,384			
5	,329	1,644	98,028			
6	,220	1,101	99,130			
7	,115	,577	99,707			
8	5,866E-02	,293	100,000			
				Após a Rotação: Somados dos Pesos		
Componente		% de Variância	% Acumulativa	Total	% de Variância	% Acumulativa
1		67,271	67,271	13,453	67,266	67,266
2		21,373	88,644	4,276	21,378	88,644

Tabela 6.7.1.1.B : Comunalidades, amostras de Ubatuba (n=3).

	Inicial	Extração após Rotação Varimax
Al	1,000	,926
Fe	1,000	,962
Na	1,000	,843
K	1,000	,967
Mg	1,000	,958
S	1,000	,958
Ca	1,000	,902
Ti	1,000	,864
P	1,000	,859
V	1,000	,874
Cr	1,000	,974
Mn	1,000	,903
Ni	1,000	,805
Zn	1,000	,989
Sr	1,000	,724
Co	1,000	,988
Cu	1,000	,770
Mo	1,000	,663
Pb	1,000	,931
Cd	1,000	,867

Tabela 6.7.1.1.C : Matriz dos Componentes após Rotação Varimax, amostras de Jbatuba (n=3).

	Componente	Componente
	1	2
Zn	,994	3,721E-02
Cr	,986	-3,458E-02
Fe	,981	2,722E-02
Co	,962	,252
Pb	,956	-,134
K	,947	,265
Al	,945	-,180
Mg	,918	,339
Ti	,914	-,168
V	,902	,246
Na	,901	-,177
Cd	,900	-,239
P	,862	-,340
Cu	,849	-,221
Mn	,778	,545
Sr	-,616	,587
S	3,263E-02	,978
Ca	-4,885E-02	,948
Ni	,470	,764
Mo	-,337	,741

Nas amostras de Ubatuba, o componente 1 é o principal fator atuante sobre os elementos Zn, Cr, Fe, Co, Pb, K, Al, Mg, Ti, V, Na, Cd, P, Cu, Mn e Sr. Por outro lado, o componente 2 está mais diretamente relacionado aos elementos Ca, S, e Ni.

A Figura 6.7.1.1 apresenta um gráfico onde as coordenadas cartesianas X e Y correspondem, respectivamente, aos escores do primeiro e do segundo componentes principais, os quais representam os fatores de maior influência sobre o perfil das concentrações dos elementos que foram determinadas para cada amostra. No espaço definido pelos componentes I e II (eixos X e Y , respectivamente) estão assinalados os pontos de amostragem.

Ao lado de cada eixo os elementos determinados, estão colocados em dois grupos distintos de acordo com a correlação desses elementos com o componente principal: as setas ao lado dos grupos indicam correlação positiva ou negativa com o componente.

Observando esse gráfico pode-se verificar que as amostras A, B, um, dois e três apresentam correlação positiva com os dois componentes, formando um grupo bem definido.

A amostra 4 situa-se próxima da origem dos dois eixos, formando um outro grupo, sobre o qual a influência dos dois componentes é pequena. Os pontos 5, 6 e 7 apresentam correlação negativa com o componente I.

Foi atribuída ao componente I a influência de atividades antrópicas, devido à proximidade da Marina do Saco da Ribeira. Pela ordem, os pontos mais próximos da Marina do Saco da Ribeira são A, B, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, sendo também esta a ordem exata da correlação de cada um desses pontos com o componente I.

As amostras representadas pelos pontos 1, 2 e 3 se diferenciam dos demais pontos por apresentar alta correlação com o componente II. Estes são os pontos de maior profundidade e também são caracterizados pelos sedimentos de granulometria mais fina.

O componente II influencia mais particularmente os pontos 1, 2 e 3 com relação aos elementos Ca, Ni, S e Mo, cujas concentrações nesse ponto se revelam mais elevadas. Este componente pode ser atribuído à maior profundidade e à granulometria mais fina dos sedimentos coletados, além de estar relacionado com uma pequena distância de uma fonte de contaminação de origem antrópica: a marina localizada no Saco da Ribeira.

Figura 6.7.1.1.: Análise de Componentes Principais – Ubatuba.

6.7.1.2 Análise de Grupos – Amostras de Ubatuba

A Análise de “Clusters” (grupos, em inglês) consiste em classificar elementos similares de um determinado conjunto, dentro de um espaço definido, baseando-se em medidas de distância ou dissimilaridade. Matematicamente, um “cluster” (grupo) representa um subconjunto. Se a distância entre dois pontos é pequena, eles estão no mesmo grupo.

O **dendrograma** apresentado na Figura 6.7.1.2 constitui uma representação gráfica da análise de grupos hierárquicos, que foi feita levando em consideração o perfil das concentrações dos elementos determinados para cada amostra. Os pontos de amostragem estão agrupados de acordo com a maior similaridade entre eles.

Na Figura 6.7.1.2 pode-se observar o dendrograma obtido o qual revela quatro grupos principais:

- o primeiro, agrupando os pontos 1, 3 e 2, logo em seguida;
- o segundo, agrupando os pontos A e B;
- o terceiro, agrupando os pontos 5 e 7 e em seguida;
- no quarto grupo os pontos 4 e 6, com uma distância maior que os demais.

A Análise de Grupos Hierárquicos também revela maior semelhança entre os grupos (A e B) com relação ao grupo (1, 2 e 3), estando plenamente concordante com o que foi obtido na da Análise de Componentes Principais.

Figura 6.7.1.2.: Análise de Grupos – Ubatuba.

6.7.2 Tratamento Estatístico - Amostras de São Sebastião

Também foram feitas Análise de Grupos e Análise de Componentes Principais para as amostras de São Sebastião. Os resultados são apresentados a seguir.

6.7.2.1 Análise de Componentes Principais – Amostras de São Sebastião

Os parâmetros estatísticos da Análise de Componentes Principais para as amostras de São Sebastião são mostradas nas Tabelas 6.7.2.1.A, 6.7.2.1.B e 6.7.2.1.C.

Foram escolhidos três componentes principais que, somados, explicam 80 % da variância do sistema formado pelas variáveis, representadas pelas concentrações dos elementos e parâmetros físicos e químicos (Tabela 6.7.2.1.A).

Após a escolha dos três componentes principais, as comunalidades também apresentam-se próximas de um, para a grande maioria das variáveis, indicando, também, que o método está sendo adequado para explicar as variáveis (Tabela 6.7.2.1.B).

A Tabela 6.7.2.1.C mostra os pesos dos três componentes escolhidos para explicar o sistema. O componente 1 apresenta alta correlação positiva com os elementos Al, K, Cu, Co, Zn, Fe, Cd, Cr, Pb, Ni e Mn. O componente 2 tem maior influência sobre os elementos Ca, S, Mo, Mg, Na, Sr e os parâmetros salinidade e voláteis a 550 °C. Finalmente, o terceiro componente principal apresenta forte correlação positiva com os elementos Ti e V.

Tabela 6.7.2.1.A: Variância Total Explicada, amostras de São Sebastião (n=3).

	Autovalores Inicial			Extracção: Somadas dos Quadrados dos Pesos		
Componente	Total	% de Variância	Cumulativa %	Total	% de Variância	Cumulativa %
1	9,824	46,783	46,783	9,824	46,783	46,78
2	4,821	22,959	69,742	4,821	22,959	69,74
3	2,154	10,255	79,997	2,154	10,255	80,00
4	1,317	6,271	86,268			
5	,818	3,897	90,165			
6	,714	3,399	93,564			
7	,408	1,943	95,507			
8	,284	1,350	96,858			
9	,225	1,072	97,929			
10	,164	,782	98,711			
11	8,714E-02	,415	99,126			
12	6,405E-02	,305	99,431			
13	4,220E-02	,201	99,632			
14	3,375E-02	,161	99,792			
15	2,341E-02	,111	99,904			
15	2,341E-02	,111	99,904			
	Autovalores Inicial			Após a Rotacção: Somadas dos Quadrados dos Pesos		
Componente	Total	% de Variância	% Acumulativa	Total	% de Variância	% Acumulativa
Componente	Total	% de Variância	% Acumulativa	Total	% de Variância	% Acumulativa
1	9,824	46,783	46,783	7,308	34,800	34,800
2	4,821	22,959	69,742	5,661	26,959	61,760
3	2,154	10,255	79,997	3,830	18,238	79,997

Tabela 6.7.2.1.B: Comunalidades, amostras de São Sebastião (n=3).

	Inicial	Extração após Rotação Varimax
Al	1,000	,939
Fe	1,000	,965
Na	1,000	,638
K	1,000	,942
Mg	1,000	,898
S	1,000	,848
Ca	1,000	,818
Ti	1,000	,886
V	1,000	,948
Cr	1,000	,931
Mn	1,000	,610
Ni	1,000	,806
Zn	1,000	,642
Sr	1,000	,668
Co	1,000	,966
Cu	1,000	,819
Mo	1,000	,686
Cd	1,000	,976
Pb	1,000	,545
Voláteis	1,000	,637
Salinidade	1,000	,631

Tabela 6.7.2.1.C: Matriz dos Componentes após Rotação Varimax, amostras de São Sebastião (n=3).

	Componente	Componente	Componente
	1	2	3
Al	,924	-,118	,266
K	,911	,318	-,106
Cu	,859	,196	,203
Co	,809	-1,894E-02	,558
Zn	,785	4,182E-02	,154
Fe	,744	-8,516E-02	,636
Cd	,742	7,001E-02	,649
Cr	,740	,159	,598
Pb	,730	9,632E-02	-5,556E-02
Ni	,661	,599	9,854E-02
Mn	,555	-,503	,219
Ca	,119	,893	8,261E-02
S	,318	,837	,215
Mo	-,112	,797	,195
Mg	,550	,770	4,444E-02
Na	,223	,766	-3,736E-02
Sr	-,125	,738	,329
Salinidade	-,171	,702	-,330
Voláteis	,167	,620	,474
Ti	1,713E-02	,101	,936
V	,360	,321	,846

A Análise de Componentes Principais (Figura 6.7.2.1.1) revela, novamente, uma proximidade entre as amostras, com exceção das amostras 1, 13, 20 e DTCS, as quais apresentam-se bastante diferenciadas.

As amostras 20 e DTCS apresentam correlação positiva acentuada com o primeiro componente principal, o qual foi atribuído à presença de atividades antrópicas, cuja principal influência é da maior parte dos metais pesados, além dos componentes majoritários. E, a amostra 20 apresenta correlação altamente negativa com o segundo componente principal, que pode ser atribuído à origem marinha, cuja principal influência é dos elementos Na, Mg, e da salinidade, entre outros.

As amostras 1 e 13, apresentam-se separadas das demais com relação ao componente principal 1. Estas foram as amostras que apresentaram maior quantidade de sólidos voláteis a 550 °C.

Os elementos Fe, Al, Na, K, Ca, Ti e Mn, entre outros, participam como componentes dos ciclos naturais nas regiões estudadas, enquanto alguns metais como Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn e os elementos P e S, demonstram influência nas relações entre os compartimentos água e sedimento.

As concentrações, assim como a análise de componentes principais e as análises de grupos indicam o acúmulo de metais no sedimento, principalmente nos pontos A, B, 1, 2 e 3 em Ubatuba, e nos pontos DTCS e 20, no canal de São Sebastião.

O acúmulo dos metais pesados demonstra a influência das atividades no Terminal Almirante Barroso no canal de São Sebastião e, da Marina do saco da ribeira, em Ubatuba.

Da mesma forma, a presença diferenciada dos elementos fósforo e enxofre aponta a influência dos despejos de esgotos urbanos.

Também foram incluídos os gráficos das correlações entre os componentes 1 e 3; e entre 2 e 3, porém este último componente não

apresentou influências significativas sobre a maioria dos elementos e parâmetros estudados, mas, apenas sobre os elementos, Ti e V. Esse gráficos não acrescentaram novas informações (Figuras 6.7.2.1.2 e 6.7.2.1.3).

Figura 6.7.2.1.1: Análise de Componentes Principais – São Sebastião
(Componente 1 x Componente 2).

Figura 6.7.2.1.2: Análise de Componentes Principais – São Sebastião
(Componente 1 x Componente 3).

Figura 6.7.2.1.3: Análise de Componentes Principais – São Sebastião
(Componente 2 x Componente 3).

6.7.2.2 Análise de Grupos – Amostras de São Sebastião

Na Figura 6.7.2.2.2, o dendrograma apresenta vários grupos distintos, agrupando as seguintes amostras: 7-10-16, 15-2-5, 6-8, 1-17-19-13 e as demais amostras em grupos isolados.

As amostras 3, 9, DTCS e 20 formam grupos unitários, os quais estão bem distantes dos outros, revelando uma grande dissimilaridade entre estes pontos em relação aos demais pontos de amostragem.

No caso da amostra 20, o comportamento distinto é explicado pelo fato desta ter sido coletada dentro do Rio Juquiriquerê, distante do mar, estando mais sujeita às influências de origem terrestre. A amostra coletada no terminal DTCS também se mostrou diferenciada, indicando forte influência de fontes de origem antrópica.

Distância Reescalada entre os Grupos

Figura 6.7.2.2.: Análise de Grupos Hierárquicos – São Sebastião.

7 Conclusão

7.1 Ubatuba e Ilha Anchieta:

Os resultados revelam que a região da Ilha Anchieta, em Ubatuba, compreende uma área não poluída, com relação aos elementos estudados, e é pouco impactada em relação a contaminação por Zn em alguns pontos. Todavia os resultados indicam um processo de deposição na área continental, causado pelas atividades antrópicas locais, mais precisamente no Saco da Ribeira, onde existe uma Marina.

Pode-se considerar a profundidade e a distância em relação às fontes emissoras como fatores de maior influência sobre o perfil das amostras estudadas, sendo a região considerada de baixa dinâmica .

7.2 Canal de São Sebastião

As conclusões elaboradas a partir dos resultados das três amostragens, ajustam-se bem para a maioria dos elementos estudados, com poucas exceções. Isso permite assumir com maior margem de confiança as considerações feitas com relação ao local de amostragem estudado.

O estudo comparativo entre os dois sítios de amostragem revelou um quadro que permite apontar um certo grau de impacto ambiental, causado pelas atividades antrópicas atuantes no Canal de São Sebastião.

As concentrações de metais traços como Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, e alguns elementos majoritários como Fe, Mg e Na, foram mais elevadas nas amostras de São Sebastião porque essa área encontra-se mais sujeita a impactos ambientais, principalmente devida à presença de um terminal de descarga de óleo e de um emissário de despejo de esgotos urbanos.

7.3 Metodologia

Os métodos de coleta, preservação, tratamento e decomposição das amostras, além do método utilizado para determinação das concentrações dos diversos elementos estudados, mostraram boas condições de reprodutibilidade.

A boa concordância entre os resultados obtidos para as três coletas, confere maior significado estatístico ao estudo realizado nessa região.

Com relação ao método de solubilização total utilizado (EPA 3052), é fundamental que haja uma segunda etapa de digestão, feita aquecendo-se a amostra em chapa elétrica, com adição de ácido bórico, até quase secura, como demonstraram os testes de recuperação, feitos com os materiais de referência certificados MESS-2 e BCSS-1.

8 Sugestões para Trabalhos Futuros

8.1 Quanto à solubilização das amostras

- Otimização dos parâmetros de programação das condições de trabalho do forno de microondas, como a temperatura e o tempo, visando melhorar a eficiência de solubilização parcial e total das amostras de sedimentos.
- Utilização de recursos quimiométricos como planejamento fatorial.

8.2 Quanto ao trabalho com as amostras reais

- Estudo do perfil dos metais e outros elementos presentes na forma total e lixiviada, em amostras provenientes de outras áreas do litoral do Estado de São Paulo, como, por exemplo, Cananéia e Iguape.

9 Referências Bibliográficas

1. ACKERMANN, F.; Bergmann, H; e Schleichert, U., Monitoring of Heavy Metals in Coastal and Estuarine Sediments – A Question of Grain Size: 20 μm versus, 60 μm ; ***Environmental Technology Letters***, vol. 4: 317-328 (1983).
2. ALLOWAY, B. J., ***Heavy Metals in Soils***, 2ª edição, Blackie Academic & Professional, Glascow (1995).
3. ALLOWAY, B. J. e AYRES, D. C., ***Chemical Principles of Environmental Pollution***, 2ª edição, Blackie Academy and Professional, Londres (1997).
4. AZEVEDO, H. L.; MONKEN, H. R. e MELO, V. P., “Study of Heavy metal Pollution in the Tributary Rivers of the Jacarepagua Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, Through Sediment Analysis”, ***Metals in Coastal Environments of Latin America*** - Springer-Verlag, Berlin Heildelberg (1988).
5. ATKINS, P. W., ***Físico-Química*** , 6ª edição, Editora LTC, vol. 2, Rio de Janeiro (1997).
6. AUALITIA, T. U.; PICKERING, W. F., “Sediment Analysis - Lability of Selectively Extracted Fractions”, ***Talanta*** , vol. 35 (7): 559-566 (1988).
7. BAIRD, C., ***Environmental Chemistry***, W. H. Freeman and Company, EUA, (1995).
8. BAISCH, P. R. N.; NIENCHESKI, L. F. H. e LACERDA, L. D., “Trace Metal Distribution in Sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brazil”, ***Metals in Coastal Environments of Latin America***, Springer-Verlag, Berlin Heildelberg (1988).

9. BARCELLOS, C.; LACERDA L. D.; CERADINI, S., "*Metal Scavenging and Cycling in a Tropical Coastal Region*", ***Estuarine Coastal and Shelf Science***, submetido (1994).
10. BARCELLOS, C.; REZENDE, C. E.; PFEIFFER, C., W., "*Zn and Cd Production and Pollution in a Brazilian Coastal Region*", ***Marine Pollution Bulletin***, vol. 22 (11): 558-561 (1991).
11. BEAUCHEMIN, D.; LE BLANC, J. C. Y.; PETERS, G. R.; PERSAUD, A. T. "*Plasma Emission Spectrometry*", ***Analytical Chemistry***, vol. 66: 462R-499R (1994).
12. BEEBE, K. R.; KOWALSKI B. R., "An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis", ***Analytical Chemistry***, vol. 59 (17): 1007-1017 (1987).
13. BEVILACQUA, J. E., "*Estudos sobre a Caracterização e a Estabilidade de Amostras de Sedimentos do Rio Tietê, SP*", tese apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo (1996).
14. BÍCEGO, M. C., "*Alguns Aspectos sobre a Degradação Fotoquímica e a Determinação de Hidrocarbonetos do Petróleo no Ambiente Marinho*", tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo (1996).
15. BIFANO, C.; MOGOLLÓN, J. L., "*Metallic Contaminant Profiles in Sediment Cores from Lake Valencia, Venezuela*", ***Environmental Geochemistry and Health***, vol. 17: 113-118 (1995).
16. BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J., ***Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry***, 2ª edição, Perkin Elmer, EUA (1999).

17. BRICKER, B. S., "*Retention of Sediment and Metals by Narragansett Bay Subtidal and Marsh Environments: an Update*", **the Science of the Total Environment**, vol. 179, 27-46 (1996).
18. BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G., "*Quimiometria*", **Química Nova**, vol. 2: 84-99 (1985).
19. CASTELLAN, G., **Fundamentos de Físico Química**, Editora LTC, Rio de Janeiro (1986).
20. CASTRO FILHO., B. M.; MIRANDA, L. B.; MIYAO, S. Y., "*Condições Hidrográficas na Plataforma Continental ao Largo de Ubatuba: Variações Sazonais e em Média Escala*", **Boletim do Instituto Oceanográfico**, vol. 35 (2): 135-151, São Paulo (1987).
21. CETESB, **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo**, São Paulo (1996).
22. DI TORO D. M.; MAHONY, J. H.; HANSEN, D. J.; SCOTT, D. J.; HICKS, M. B.; MAYR, S. M.; REDEMOND, M., "*Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of the Acid Volatile Sulfides*", **Environmental Toxicological Chemistry**, vol. 9: 1487-1502 (1990).
23. DUANE, M. J.; FACCHETTI, S.; PIGOZZI, G., "*Site Characterization of Polluted Soils and Comparison of Screening Techniques for Heavy Metals by Mobile ICP-MS, GFAAS/ICP-AES (fixed laboratory) and EDXRF (fixed laboratory)*", **the Science of the Total Environment**, vol. 177: 195-214 (1996).
24. **Environment Canada**, "*Interim Sediment Quality Guidelines*", (1995).

25. FERREIRA, M. F.; CHIU, W. S.; CHEOK, H. K.; CHEANG, F.; SUN, W., *Accumulation of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments Near Macao, **Marine Pollution Bulletin***, vol. 35 (5): 420-425 (1996).
26. FIEDLER, H. D. L. – “Método Común de Extracciones Secuenciales de Metales en Sedimentos: Estudio Sobre la Preparación de un Material de Referencia Certificado” , tese apresentada ao Departamento de Química Analítica - Universidad de Barcelona: 73-90 (1995).
27. FORSTNER, U. E WITTMANN, G. T. W., ***Metal Pollution in the Aquatic Environment - Springer-Verlag*** , 2^a edição - Berlin Heidelberg (1981).
28. FUMEST, “*Fomento de Urbanização e Melhoria das Estâncias (Secretaria de Esportes e Turismo do Governo do Estado de São Paulo) - Ilha Anchieta: Plano Geral de Exploração Turística*” (1975).
29. GATTI, L. V.; MOZETTO, A. A. e OLIVEIRA, E., “*ICP Determination of of Potentially Bioavailable Metals in Two Oxbow Lake Sediment Core (Lakes Infernã e Frutal, Jataí Ecological Station, Luiz Antônio, SP, Brazil)*”, ***Livro de Resumos: Fifth Rio Symposium on Atomic Spectrometry***: 56, Cancun, 1998.
30. GÉLINAS, Y. E BARNES, R., ***Environmental Science and Technology***, vol. 32: 3622-3627 (1998).
31. GIBBS, R., “*Mechanisms of Trace Metals Transport in Rivers*”, ***Science*** – vol. 180: 71-73 (1973).
32. GIBBS, R. J., “*Segregation of Metals by Coagulation in Estuaries*”, ***Marine Chemistry***, vol. 18: 149-159 (1986).

33. GUPTA, J. G.; BERTRAND, N. B., "*Direct ICP-MS Determination of Trace and Ultratrace Elements in Geological Materials after Decomposition in a Microwave Oven*", ***Talanta***, vol. 42: 1595-1607 (1995).
34. GUPTA, S. K.; VOLLMER, M. K.; KREBS, R., "*The Importance of Mobile, Mobilisable and Pseudo Total Heavy Metal Fractions in Soil for Three-level Risk Assessment and Risk Management*", ***The Science of the Total Environment***, vol. 178: 11-20 (1996).
35. HALLBERG, R. O., "*Sediments: Their Interaction with Biogeochemical Cycles through Formation and Diagenesis*", ***Global Biogeochemical Cycles***, Academic Press: 155-174, Londres (1992).
36. HARRISON, R. M., ***Introductory Chemistry for the Environmental Sciences***, 2^a edição, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
37. HEWITT, A. D. E REYNOLDS, C. M., "*Dissolution of Metals From Soils and Sediments With a Microwave/Nitric Acid Digestion Technique*", ***Spectroscopy***, vol. 11 (5): 187-192 (1990).
38. HOPKE, P. K., ***Receptor Modeling for Air Quality Management***, Elsevier Scientific Publishing Company, 128-129 (1991).
39. HOPKE, P. K., ***The Application of Factor Analysis to Urban Aerosol Source Resolution - Atmospheric Aerosol Source Air Quality Relationships***, American Chemical Society. (1981).
40. KHEBOYAN, C. E BAUER, C. F., "*Accuracy of Selective Extraction procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments*", ***Analytical Chemistry***, vol. 59 (10): 1417-1423 (1987).

41. KERSTEN, M. E FORSTNER, U., "*Speciation of Trace Metals In Sediments and Combustion Waste*", **Chemical Speciation in the Environment**, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.
42. KINGSTON, H. M., *EPA Method 3051*, comunicação pessoal (1996).
43. KINGSTON, H. M., **Introduction to Microwave Sample Preparation**, ACS Professional Reference Book, Washington DC (1988).
44. KINGSTON, H. M., *EPA Method 3052*, comunicação pessoal (1995).
45. KOOPMAN, C; PRANGE, A., "*Multielement Determination in Sediments from the German Wadden Sea - Investigations on Sample Preparation Techniques*", **Spectrochimica Acta**, vol. 46B (10): 1395-1402 (1991).
46. LINK, D.; PETER, J. E KINGSTON, H., Development and Validation of the New EPA Microwave-Assisted Leach Method 3051A, **Environmental Science and Technology**, vol. 32: 3628-3632 (1998).
47. LUOMA, S., Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms – a Review, **The Science of the Total Environment**, vol. 28: 1-22 (1983).
48. LYONS, B. M.; ARMSTRONG, P. B.; GAUDETTE, H. E., "*Trace Metals Concentrations and Fluxes in Bermudas Sediments*", **Marine Pollution Bulletin**, vol. 14 (2): 65-68 (1983).
49. LYONS, B. M.; FITZGERALD, W. M. F., "*Trace Metals Fluxes to Nearshore Long Island Sound Sediments*", **Marine Pollution Bulletin** , vol. 11: 157-161 (1980).

50. LO, C. K. E FUNG, Y. S., "*Recovery of Heavy Metals from Acid Digestion of an Estuarine Sediment and Concentration Profiles of sediment Cores from Hebe Haven and Ngau Mei Hoi, Hong Kong*", **International Journal of Analytical Chemistry**, vol. 46: 277-291 (1991).
51. LORENTZEN, E. M. L. e KINGSTON, H. M., "*Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching Using EPA method 3050B*", **Analytical Chemistry**, vol. 68: 4316-4320 (1996).
52. MALO, B. A., "*Partial Extraction of Metals from Aquatic Sediments*", **Environmental Science and Technology**, vol. 11 (3), 277-282 (1977).
53. MCLAREN, J. W. ; BERMAN, S. S.; BOYKO, V. J.; RUSSEL, D. S., "*Simultaneous Determination of Major, Minor, and Trace Elements in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*", **Analytical Chemistry**, vol. 53: 1802-1806 (1981).
54. MILLER, J. C. e MILLER, J. N., **Statistics for Analytical Chemistry**, segunda edição, Ellis Horwood Limited, Chichester,(1988).
55. MILLWARD, C. G. e KLUCKNER, P. D., "*Microwave Digestion Technique for the Extraction of Minerals from Environmental Marine Sediments for Analysis by ICP-OES e ETASS*", **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 4: 709-713 (1989).
56. MONTASER, A., **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, Wiley VCH, New York (1998).
57. NAKASHIMA, S.; STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; BERMAN, S., "*Acid Digestion of Marine Samples for Trace Element Analysis Using Microwave Heating*", **Analyst**, vol. 113: 159-163 (1988).

58. NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C. H.; VAN DEN AKKER, A. H.; VAN DELFT, W., "*Comparison of Microwave and Conventional Extraction Techniques for the Determination of Metals in Soil, Sediment and Sludge Samples by Atomic Spectrometry*", ***Analyst***, vol. 116: 347-351 (1991).
59. NORUSIS, M. J., SPSS for Windows, ***Professional Statistics, Release 6.0***, SPSS Inc., 47-79, Chicago (1993).
60. PARANHOS, R., ***Alguns Métodos para Análise de Água - Cadernos Didáticos UFRJ***, Rio de Janeiro (1996).
61. PAUDYN, A. M.; SMITH, R. G., "*Microwave Decomposition of Dusts, Ashes, and Sediments for the Determination of Elements by ICP-AES*", ***Canadian Journal of Applied Spectroscopy***, vol. 37 (4): 94-99 (1991).
62. PEDERSEN, B. e COFINO, W. P., "*The 1993 QUASIMEME Laboratory-Performance Study: Trace Metals in Sediments and Standard Solutions*", ***Marine Pollution Bulletin***, vol. 29 (4-5): 166-173 (1994).
63. POWER, E. A. e CHAPMAN, P. M., ***Assessing Sediment Quality, Sediment Toxicity Assessment***, Ed. G. A. Burton, EUA : 1-18 (1992).
64. RAUDKIVI, A. J., ***Loose Boundary Hidraulics***, Pergamon Press, Oxford (1976).
65. REBELLO, A . L.; HAEKEL, W.; MOREIRA, I.; SANTELLI, R., "*The Fate of Heavy Metals in an Estuarine Tropical System*", ***Marine Chemistry***, vol. 18: 215-225 (1986).

66. RYAN, J. D. e WINDOM; H. L., *"A Geochemical and Statistical Approach for Assessing Metal Pollution in Coastal Sediments"*, ***Metals in Coastal Environments of Latin America***, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
67. SCARMÍNIO, I. S., "Desenvolvimento de um Sistema Quimiométrico para Microcomputadores e Algumas Aplicações", tese apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, Campinas (1989).
68. SIENKO, M. J; PLANE, R. A., ***Química***, 7ª edição, Companhia Editora Nacional (1976).
69. SILVA, L. S., *"Condições Oceanográficas no Canal de São Sebastião e na Região Costeira Adjacente: Variações Sazonais entre Fevereiro de 1994 e Março de 1995"*, dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto Oceanográfico da USP (1995).
70. SKIRROW, G. e RILEY, J. P., ***Chemical Oceanography***, vol. 2, Academic Press, , Londres (1965).
71. SOARES, J. A., *"Uma Contribuição ao Estudo do Ciclo Geoquímico dos Metais Pesados no Ambiente Marinho: Determinação das Concentrações de Crômio Total em Sedimentos Marinhos Provenientes da Enseada do Flamengo (SP) e do Saco do Mamanguá (RJ), por Meio de ICP-AES e AAS"*, dissertação de mestrado apresentada ao Instituto Oceanográfico da USP (1992).
72. ***Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water***, 19th edition, publication of American Public Health Association, Washington DC (1995).

73. STURGEON, R. E.; DESSAULNIERS, J. A. H.; BERMAN, S. S.; RUSSEL D. S., "*Determination of Trace Metals in Estuarine Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*", ***Analytica Chimica Acta***, vol. 134: 283-291 (1982).
74. TALIADOURI, F. V., "*A Weak Acid Extraction Method as a Tool for the Metal Pollution Assessment in Surface Sediments*", ***Mikrochimica Acta***, vol. 119: 243-249 (1995).
75. TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M., "*Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*", ***Analytical Chemistry***, vol. 51: 844 (1979).
76. ***The Merck Index***, 9^a edição, Merck & CO., Inc., EUA (1976).
77. TOMMASI, R. S., "*Poluição Marinha no Brasil, uma Síntese*", ***Ciência e Cultura***, vol. 34 (3): 325-332 (1982).
78. TUREKIAN, K. K. e WEDEPOHL, K. H., "*Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust*", ***Geological Society of America Bulletin***, vol. 72: 175-192 (1961).
79. URE, A. M., "*Methods of Analysis for Heavy metals in Soils*", ***Heavy Metals in Soils***, 2^a edição, Blackie Academic & Professional: 71-72, Glasgow (1995).
80. URE, A. M., "*Single Extraction Schemes for Soil Analysis and Related Applications*", ***The Science of the Total Environment***, vol. 178: 3-10, (1996).
81. WEST, T. S. e NURNBERG, H. W., "***The Determination of Trace Metals in Natural Waters***", Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988).

82. WU, SHAOLE; ZHAO, Y.; FENG, X. e WITTMEIER, A., *Application of Coupled Plasma Mass Spectrometry for Total Metal Determination in Silicon-containing Solid Samples Using the Microwave-assisted Nitric Acid-Hydrofluoric Acid – Hydrogen Peroxide – Boric Acid Digestion System*, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, vol. 11: 287-294 (1996).
83. YABE, M. J. S., “*Determinação de Metais Pesados em Águas Superficiais por ICP-AES Objetivando Caracterização e Recuperação de Bacias Hidrográficas*”, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, São Paulo (1995).
84. ZHOU, C. Y.; WONG, M. K; KOH, L. L. e WEE, Y. C., “*Orthogonal Array Design for the Optimization of Closed Wessel Microwave Digestion Parameters of the Determination of Trace Metals in Sediments*”, **Analytica Chimica Acta** , vol. 314: 121-130 (1995).

10 Anexos

Imagens registrando alguns momentos durante o trabalho de campo:

Canal de São Sebastião

Canal de São Sebastião

São Sebastião: navio de carga dirigindo-se ao DTCS

São Sebastião: terminal de descarga de óleo (DTCS)

São Sebastião: terminal de descarga de óleo (DTCS)

Ubatuba: próximo à Marina instalada no Saco da Ribeira

São Sebastião : próximo à foz do Rio Juquiriquerê

Ubatuba: Por do Sol
(final de um dia de amostragem)