

5 Resultados e discussão

5.1 Digestão total

O objetivo era um procedimento simples, econômico e rápido, que permitisse a digestão total da amostra numa única etapa no digestor de microondas, já que o número de amostras era muito grande. Foram feitas várias tentativas que são mostradas na Tabela 8, com 0,250g de amostras de sedimento da Baía de Campos escolhidas aleatoriamente.

Pode-se observar que à medida que o programa no digestor de microondas ficava mais agressivo e se fazia a introdução HF ocorria uma diminuição da quantidade de resíduo. Quando se utiliza o último procedimento da Tabela 9 observa-se uma quantidade de resíduo ainda permanece, que provavelmente se devia a formação de fluoretos insolúveis como o de cálcio e de bário, que para serem eliminados e para neutralizar o excesso de HF, dever-se-ia adicionar H_3BO_3 , mas com isso seria necessário mais uma etapa no microondas (tempo de espera para abrir os potes, adicionar o ácido bórico, mais um certo tempo no microondas, para se ter a ação do ácido e novamente tempo de espera para abrir os potes) aumentando com isso o tempo total de digestão consideravelmente, inviabilizando o processo para um número grande de amostras.

5.2 Digestão parcial

Já que não foi possível realizar um método de digestão total em uma única etapa, que facilitaria o trabalho de abertura de amostra, realizou-se a determinação da otimização de experimento, que permitisse a obtenção de um método o mais eficiente possível.

A otimização das condições de digestão foi realizada utilizando três planejamentos fatoriais 2^3 , com 3 fatores e 2 níveis, em cada um, com duas réplicas para cada experimento em cada planejamento. O resultado da análise de variância (ANOVA) das réplicas, para se determinar se os valores obtidos são compatíveis para

Tabela 9 – Procedimentos empregados para digestão total no microondas DGT 100 Plus da Provector Analítica

Programa	Microondas		Mistura ácida	Volume (ml)	Quantidade de resíduo
	(Potência-W)	Tempo-min)			
A	300	15	HNO ₃	(10)	muito resíduo
	500	5			
	100	3			
	0	5			
A	300	15	HNO ₃ -HCL	(6-2)	muito resíduo
	500	5			
	100	3			
	0	5			
B	400	5	HNO ₃ -HCL	(2-6)	muito resíduo
	600	15			
	250	5			
	0	10			
C	400	5	HNO ₃ -HCL	(2-6)	muito resíduo
	650	15			
	250	5			
	0	10			
D	400	5	HNO ₃ -HCL	(2-6)	muito resíduo
	750	15			
	250	5			
	0	10			
E*	400	5	HNO ₃ -HCL	(2-6)	muito resíduo
	790	20			
	400	5			
	0	10			
E	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(2-6-1)	muito resíduo
	790	20			
	400	5			
	0	10			
E	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(2-6-2)	muito resíduo
	790	20			
	400	5			
	0	10			
F	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(2-6-1)	resíduo
	850	20			
	400	5			

	0	10			
F	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(2-6-2)	resíduo
	850	20			
	400	5			
	0	10			
F*	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(2-6-3)	resíduo
	850	20			
	400	5			
	0	10			
F	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(3-9-2)	pouco resíduo
	850	20			
	400	5			
	0	10			
G	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(3-9-2)	pouco resíduo
	890	20			
	600	5			
	400	5			
	0	10			
G	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(3-9-3)	pouco resíduo
	890	20			
	600	5			
	400	5			
	0	10			
G*	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(3-9-4)	pouco resíduo
	890	20			
	600	5			
	400	5			
	0	10			
G	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(3-9-5)	pouco resíduo
	890	20			
	600	5			
	400	5			
	0	10			
G*	400	5	HNO ₃ -HCL-HF	(4-12-4)	pouco resíduo
	890	20			
	600	5			
	400	5			

*A amostra com a mistura ácida foram colocadas em contato à noite toda, ou seja, por cerca de 18 h.

a determinação da média podem ser vistos na Figura 16, observa-se que todos os valores ficaram dentro do limite de confiança de 95%, indicando que a hipótese é aceita, ou seja os resultados (réplicas) dos experimentos são considerados estatisticamente iguais.

Os resultados das respostas de todos os experimentos estão listados na Tabela 10 e os cálculos para a otimização nos três planejamentos foram realizados através do

planejamento fatorial 2^3 . O primeiro planejamento mostrou que o efeito principal da mistura de ácidos foi o único fator significativo, através da análise da variância (ANOVA) e a interpretação do gráfico Pareto (Fig. 17), indicando que a introdução do ácido clorídrico afetava a digestão, favorecendo-a. O segundo planejamento mostrou que a mistura ácida também era significativa (Fig. 17), indicando assim, que a quantidade de ácido clorídrico favorecia o processo. Neste planejamento outro efeito principal significativo foi o tempo, mostrando que um incremento no tempo aumentava a recuperação dos elementos analisados e também como era de se esperar a interação entre a mistura ácida e o tempo também foi significativa (Fig.17). O terceiro planejamento indicou que a introdução de ácido fluorídrico não aumentava significativamente a recuperação dos elementos analisados, sendo o efeito principal do tempo o único significativo, podendo ser interpretado então, isoladamente, porque não havia interação desse fator com os demais, mostrando que nessas condições, ocorria um aumento das recuperações se o tempo de digestão fosse aumentado (Fig.17). A potência não foi significativa em nenhum dos três planejamentos, indicando que 600W já são os suficientes para a digestão.

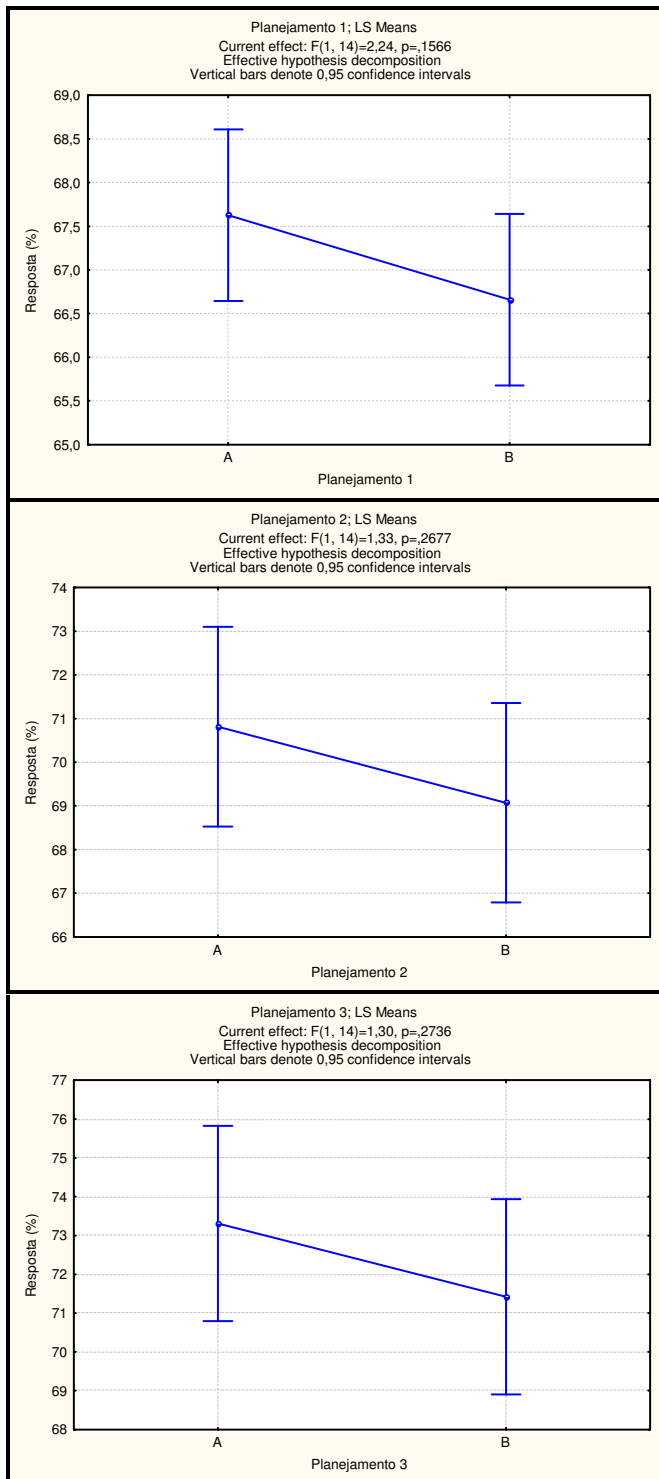


Figura 16 – Gráficos dos primeiro, segundo e terceiro planejamentos respectivamente da ANOVA dos valores em duas réplicas, mostrando significância estatística com 95% de confiança de cada planejamento

Tabela 10-Resultados dos experimentos para a determinação do melhor método pelo planejamento 2^k

Tabela 10a. Resultados do 1^o. planejamento fatorial realizado para estudar a digestão da amostra de sedimento.

Fator		(-)	(+)	
1	Ácido/Mistura	8 mL HNO ₃	4mL HNO ₃ + 4 mL HCl	
2	Potência, W	600	890	
3	Tempo da digestão, min	30	40	
Ensaio	1	2	3	Resposta (%)*
1	-	-	-	65,7 ± 1,2
2	+	-	-	67,6 ± 0,9
3	-	+	-	65,8 ± 0,7
4	+	+	-	67,4 ± 1,7
5	-	-	+	66,3 ± 0,6
6	+	-	+	68,8 ± 0,4
7	-	+	+	66,7 ± 0,1
8	+	+	+	68,9 ± 0,2

Tabela 10b. Resultados do 2^o. planejamento fatorial realizado para estudar a digestão da amostra de sedimento.

Fator		(-)	(+)	
1	Mistura de ácidos	4mL HNO ₃ + 4 mL HCl	2mL HNO ₃ + 6 mL HCl	
2	Potência, W	600	890	
3	Tempo da digestão, min	30	40	
Ensaio	1	2	3	Resposta (%)*
1	-	-	-	67,6 ± 0,9
2	+	-	-	68,4 ± 1,6
3	-	+	-	67,4 ± 1,7
4	+	+	-	69,2 ± 2,4
5	-	-	+	68,8 ± 0,4
6	+	-	+	74,4 ± 1,8
7	-	+	+	68,9 ± 0,3
8	+	+	+	75,0 ± 1,5

Tabela 10c. Resultados do 3^o. planejamento fatorial realizado para estudar a digestão da amostra de sedimento.

Fator		(-)	(+)	
1	Ácido/Mistura	2mL HNO ₃ + 6 mL HCl	2mLHNO ₃ +6 mL HCl+2mL HF	
2	Potência, W	600	890	
3	Tempo da digestão, min	30	40	
Ensaio	1	2	3	Resposta (%)*
1	-	-	-	68,4 ± 1,6
2	+	-	-	69,9 ± 2,3
3	-	+	-	69,2 ± 2,4
4	+	+	-	70,5 ± 2,3
5	-	-	+	74,4 ± 1,8
6	+	-	+	74,8 ± 1,7
7	-	+	+	75,0 ± 1,5
8	+	+	+	76,7 ± 0,5

*média de duas réplicas

A interação entre a mistura dos ácidos e a potência não foi significativa em nenhum dos planejamentos.

A metodologia escolhida apresentou, portanto, uma mistura ácida constituída de 2 mL HNO₃ + 6 mL HCl, para 250 mg de amostra. Estas condições determinadas já foram relatadas na literatura por alguns autores como por Bettinelli *et al* (2000) que utilizou esta mesma quantidade de amostra; a potência máxima empregada de 600W também foi utilizada Bettinelli *et al* (2000) e Ivanova *et al* (2001) usaram um tempo total de digestão semelhante foi usado por Kodot *et al* (1992) de 40 minutos, Ivanova *et al* (2001) de 35 minutos e Sandroni e Smith (2002) com um tempo de 36 minutos.

Para o objetivo do trabalho, que é o monitoramento ambiental através de amostras de sedimento, a determinação da concentração de Fe, Al e Mn é importante porque suas concentrações são geralmente altas e constantes e não são influenciadas pela ação antropogênica (Förstner e Wittmann, 1979). Suas recuperações foram 89,9%, 50,1% e 86,5% (Tab.11) respectivamente, no MESS-3 (sedimento marinho) que é uma matriz complexa e semelhante a amostra utilizada. A recuperação do Al foi pequena, provavelmente porque no procedimento determinado não houve a reação com o ácido fluorídrico, que ataca estruturas de aluminossilicatos.

A repetitividade do método obtido foi verificada através da determinação dos elementos estudados em dez aliquotas do material de referência MESS-3. Os desvios padrão relativos observados foram inferiores a 5%, com exceção para cobre (16%), demonstrando uma boa repetitividade. Quanto às percentagens de recuperação, estas podem ser divididas em grupos: um grupo de elementos com recuperações acima de 80%, contendo Fe, Mn, Ni, Cu, e Zn e o outro grupo caracterizado por recuperações na faixa de 50% abrangendo Al, V e Cr. O Cr no MESS-3 apresentou um valor pequeno na recuperação (57,2%), o que também foi notado no trabalho de Felipe-Sotelo (2005) que para matrizes complexas como sedimento, sua recuperação não foi alta mesmo com adição de HF. Os demais elementos apresentaram recuperações com valores superiores a 80% (Tab. 11, 12, 13 e 14), sendo, portanto suficiente para o monitoramento.

A metodologia aqui proposta foi testada em três amostras fornecidas pelo Departamento de Energia (USA), dentro do programa de comparação interlaboratorial MAPEP (Mixed Analyte Proficiency Evaluation Program). A avaliação foi realizada através do emprego do Z-scores, segundo o qual valores de z menores ou iguais a 2,0 representam uma concordância em relação ao valor verdadeiro, obtido por consenso.

Valores entre 2,0 e 3,0 sugerem a necessidade de uma investigação, pois erros metodológicos podem estar ocorrendo. Resultados com valores de Z superiores 3,0 indicam que o método não está fornecendo resultados compatíveis com o valor de consenso e necessita ser reavaliado. Estes exercícios interlaboratoriais só abrangiam cinco dos nove elementos estudados, apenas estes (Ni, Pb, V, Zn, Cr) puderam ser avaliados. Valores de Z sempre inferiores a 2,0 foram obtidos para os elementos investigados, mostrando uma boa concordância e as recuperações foram sempre superiores a 80%.

Tabela 11 – Valores referentes à média (n=10) do experimento otimizado (mistura ácida: 2 mL HNO₃ + 6mL HCl, P=600 W e T=40 min) do material de referência certificado MESS-3

Analito	Concentração MESS determinada (mg/kg)	Concentração MESS certificado (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	4,3 ± 0,2*	8,59 ± 0,23*	50,1 ± 0,2
Fe	3,9 ± 0,1*	4,34 ± 0,11*	89,9 ± 0,1
Mn	280 ± 1	324 ± 12	86,5 ± 8,5
Ni	38,1 ± 1,9	46,5 ± 2,2	81,8 ± 2,1
Cu	33,2 ± 1,4	33,9 ± 1,6	97,9 ± 1,5
Pb	15,3 ± 0,4	21,1 ± 0,7	72,7 ± 0,6
V	138 ± 2	243 ± 10	56,9 ± 7,3
Zn	131 ± 3	159 ± 8	82,7 ± 6,1
Cr	60 ± 9	105 ± 4	57,2 ± 7,3

*concentração em %

Tabela 12 - Valores referentes à média (n=10) do experimento otimizado (mistura ácida: 2 mL HNO₃ + 6mL HCl, P=600 W e T=40 min) do material certificado MAPEP-01-S 8

Analito	Concentração MAPEP-01-S8 determinada (mg/kg)	Concentração MAPEP-01-S8 certificado (mg/kg)	Recuperação (%)	Z-score
Al	2,9 ± 0,2*			
Fe	2,6 ± 0,1*			
Mn	461 ± 9			
Ni	83 ± 2	92,42 ± 7,88	89,6 ± 5,7	1,2
Cu	21,7 ± 0,6			
Pb	19,8 ± 1,4	23,68 ± 2,85	83,8 ± 2,6	1,4
V	33,0 ± 1,1	36,50 ± 5,04	90,4 ± 3,6	0,7
Zn	146 ± 4	176,77 ± 18,58	82,7 ± 13,4	1,7
Cr	70 ± 2	65,67 ± 7,75	107,6 ± 5,6	0,6

*concentração em %

Tabela 13 - Valores referentes à média (n=10) do experimento otimizado (mistura ácida: 2 mL HNO₃ + 6mL HCl, P=600 W e T=40 min) do material certificado MAPEP-02-S 9

Analito	Concentração MAPEP-02-S9 determinada (mg/kg)	Concentração MAPEP-02-S9 certificado (mg/kg)	Recuperação (%)	Z-score
Al	2,9± 0,2*			
Fe	3,9± 2,6*			
Mn	480 ± 15			
Ni	22,7 ± 0,3	23,52 ± 2,28	96,5 ± 1,6	0,4
Cu	21,3 ± 0,4			
Pb	33,6 ± 1,3	35,84 ± 4,30	93,7 ± 3,8	0,5
V	49,7 ± 3,0	53,01 ± 7,12	93,8 ± 5,5	0,5
Zn	66 ± 8	72,26 ± 7,62	91,7 ± 7,7	0,8
Cr	79 ± 3	74,90 ± 7,74	104,9 ± 5,9	0,5

*concentração em %

Tabela 14 - Valores referentes à média (n=10) do experimento otimizado (mistura ácida: 2 mL HNO₃ + 6mL HCl, P=600 W e T=40 min) do material certificado MAPEP-03-S 10

Analito	Concentração MAPEP-03-S10 determinada (mg/kg)	Concentração MAPEP-03-S10 certificado (mg/kg)	Recuperação (%)	Z-score
Al	2,8 0,3*			
Fe	2,6 ± 0,1*			
Mn	462 ± 19			
Ni	95 ± 3	101,61 ± 10,25	93,4 ± 7,6	0,7
Cu	21,6 ± 0,3			
Pb	12,5 ± 1,2	13,84 ± 1,71	90,3 ± 1,7	0,8
V	83 ± 5	91,41 ± 9,83	90,4 ± 7,9	0,9
Zn	120 ± 3	134,26 ± 12,10	89,5 ± 8,8	1,1
Cr	27,6 ± 1,5	26,10 ± 3,75	105,7 ± 2,9	0,4

*concentração em %

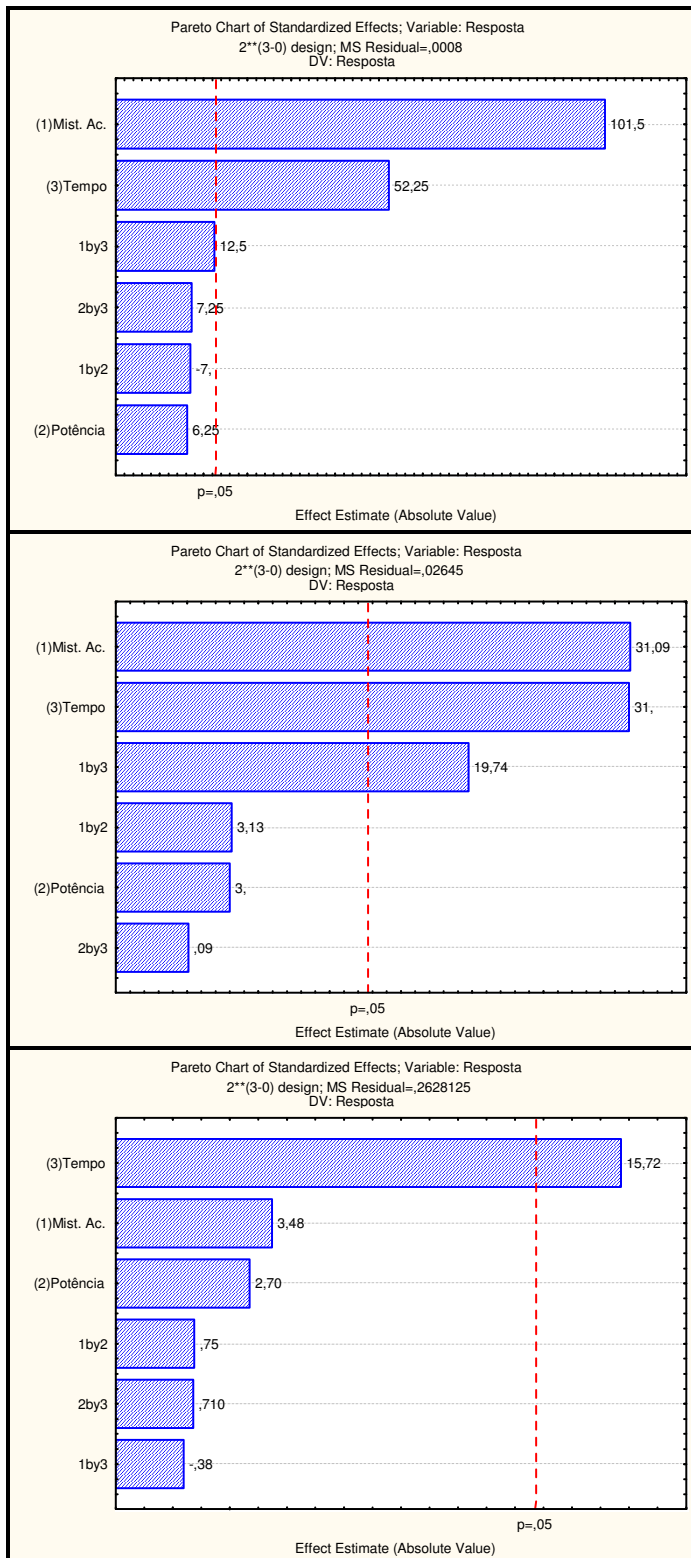


Figura 17-Gráficos Pareto dos efeitos principais e interações obtido pelo planejamento fatorial 2^3 do primeiro, segundo e terceiro planejamentos respectivamente. A linha vertical que corta o retângulo mostra a significância estatística do efeito com 95% de confiança

5.3

Concentração dos metais nos sedimentos da Bacia de Campos

Foram determinadas as concentrações dos metais: Al, Fe, Mn, Cr, Ni, V, Cu, Zn e Pb, pelo método obtido no item 5.2. Para controle do processo a cada dez amostras digeridas no digestor de microondas era colocado o material de referência certificado MESS-3 e eram determinadas as recuperações, constatando que elas se encontravam dentro dos valores do desvio padrão calculado.

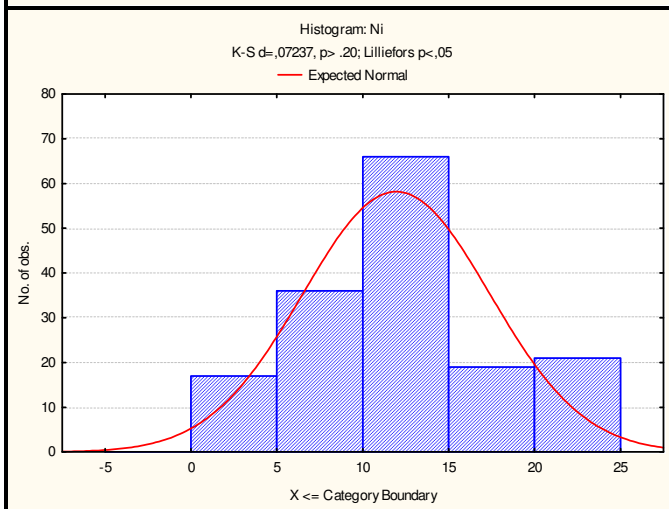
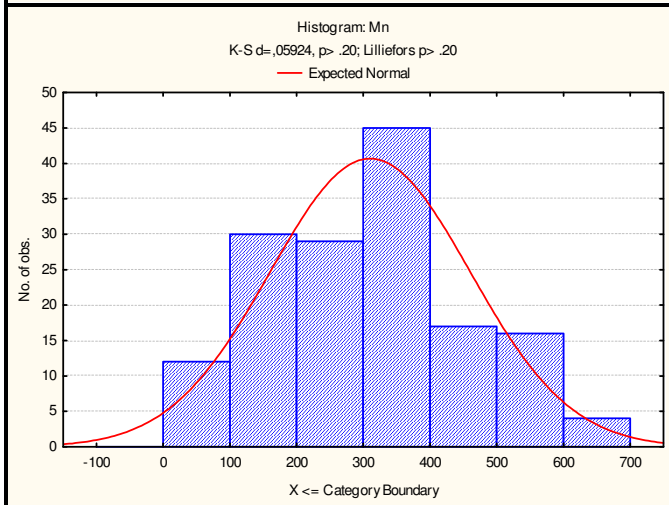
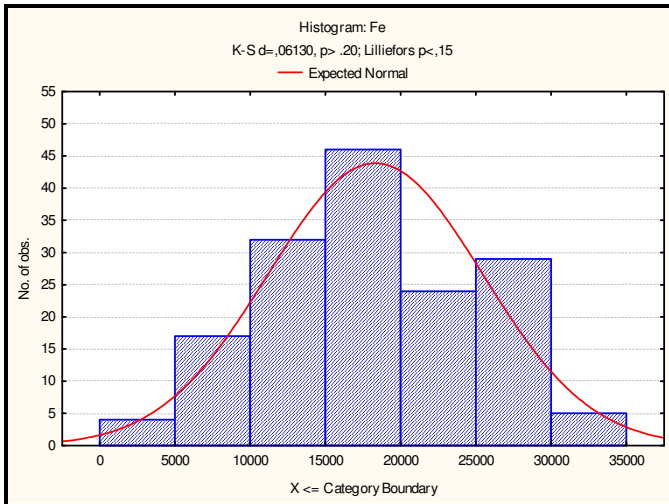
5.4

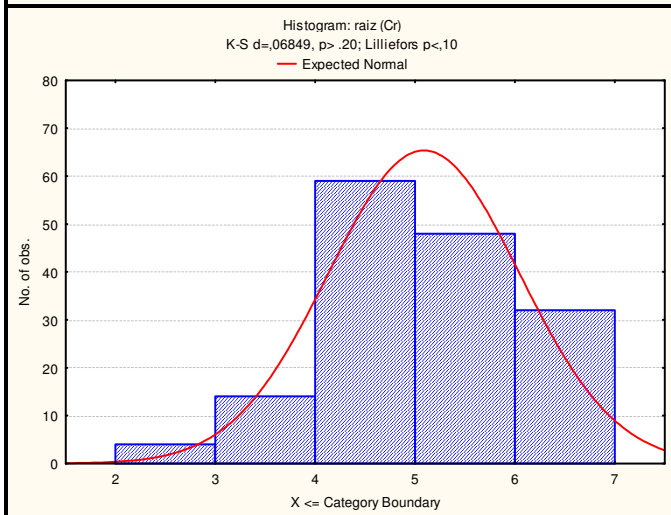
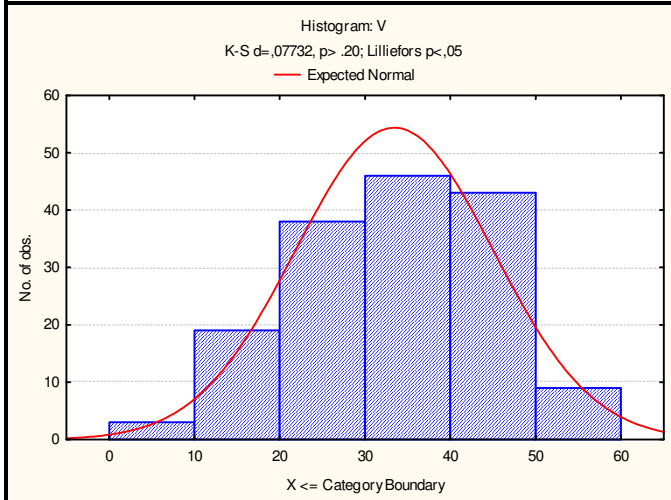
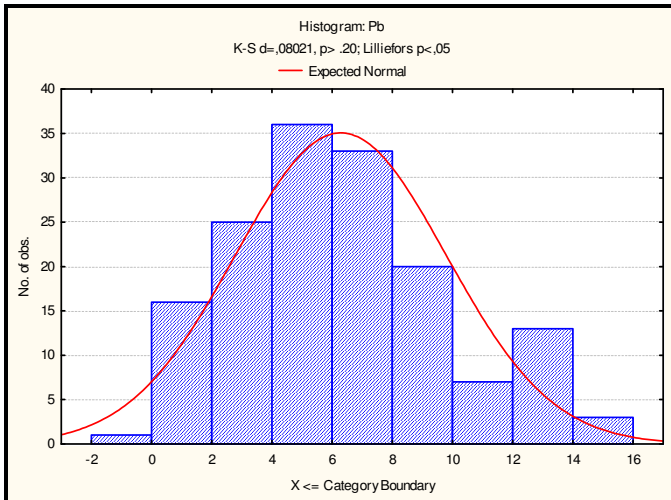
Tratamento estatístico

5.4.1

Determinação de valores anômalos (*outliers*) e normalidade dos resultados

Com as concentrações dos metais nos sedimentos da Bacia de Campos foi realizada a regressão simples utilizando dois desvios padrão, para identificar os valores anômalos (*outliers*), que são valores dispersos, não pertencentes à mesma população ou que apresentam probabilidade muito pequena de pertencerem a esta população. Os valores anômalos, do total dos resultados de cada elemento, foram de 9,2% para o Al, 3,7% para o Fe, 6,1% para o Mn, 3,7% para o Cr, 2,5% para o Cu e para o Ni, 5,5% para o Pb, 3,1% para o V e 0,6% para o Zn.. Depois foi aplicado o teste de Kolmogorov-Smirnov, mostrando que os resultados encontravam-se distribuídos dentro de uma normalidade para todos os elementos ($p > 0,20$), exceto para o Cr (Figura 18), mas normalizando os seus dados, fazendo sua raiz quadrada e novamente aplicando o teste Kolmogorov-Smirnov, os dados encontravam-se dentro da normalidade (Fig.18) para o Cr.





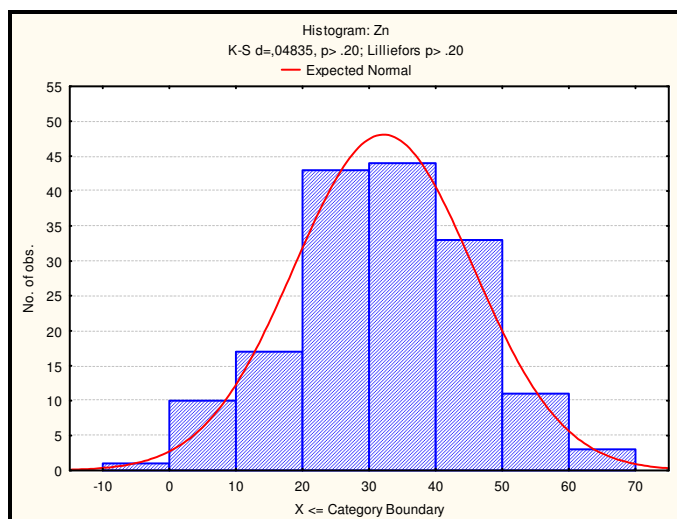


Figura 18 – Histogramas de distribuição da normalidade, aplicando o teste de Kolmogorov-Smirnov dos elementos Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Cr e Zn

5.4.1.1 Índice de geoacumulação e fator de enriquecimento dos elementos

O Cu é o elemento que apresenta o maior número de amostras contribuindo para o grau de contaminação, o que pode ser observado tanto pelo o índice de geoacumulação-IG como pelo fator de enriquecimento-EF, onde a quantidade de amostras de sedimento em porcentagem de IG, no total, que contribuem para classificar o metal como contaminante do sedimento foi de 84,0% (17,8%-IG de 1,0 a 1,9 + 36,2%-IG de 2,0 a 2,9 + 29,4%-IG de 3,0 a 3,9 + 0,6%-IG de 4,0 a 4,9) (Tab.15) e o EF foi de 73,3% (50,9%-EF de 2 a 5 + 22,4%-EF de 5 a 20) (Tab. 16).

O Ni é o segundo elemento que se encontra contribuindo em um grau de contaminação elevado tanto no IG com 85,9% do total das amostras (45,7%+39,6%+0,6%) (Tab. 15) e como no EF com 51,8% (51,2%+0,6%) (Tab. 16).

O V é um elemento que praticamente se encontra em condições normais de concentração nos sedimentos para o parâmetro EF, com 100% das amostras com grau deficitário (Tab. 16), mas no IG nas faixas de 1,0 a 2,9 ele esta contribuindo com um total de 53,0% de amostras (52,4%+0,6%) (Tab. 15), esta diferença pode ser devido que no fator de enriquecimento a razão é feita com o elemento de referência, no caso o utilizado foi o Fe. Podendo estar em concentração alta, devido a recuperação do Fe ter sido alta no material de referência MESS-3, com o valor de 89,9% (Tab. 11) e o V apresentou um valor pequeno de recuperação 56,9% (Tab. 11) no procedimento otimizado, tornando o EF pequeno. Já no índice de geoacumulação a razão é feita com o *background* do próprio

elemento, onde a recuperação do elemento não interfere neste caso, conseqüentemente o valor do IG foi mais alto. Por esta razão é necessário e importante à determinação dos dois parâmetros, tanto o IG como o EF, para se ter uma clareza melhor da contribuição ou não do metal na contaminação. O Cr, o Pb e o Zn também se encontram em situações semelhantes ao do V onde no EF nas faixas de 2-20 a quantidade de amostras é de 1,2% (0,6%+0,6%) (Tab. 16), 4,3% (Tab. 16) e 6,1% (5,5%+0,6%) (Tab. 16), respectivamente, mas no IG na faixa de 1,0-1,9 a quantidade de amostra aumenta, sendo de 36,8% (Tab. 15), 60,3% (58,5%+1,8%) (Tab. 15), 71,7% (60,7%+11,0%) (Tab. 15), respectivamente, indicando que esses metais estão contribuindo para a contaminação do sedimento.

É importante ressaltar que os cálculos para a determinação do fator de enriquecimento (EF) e do índice de geoacumulação (IG) foram realizados com a média dos dez menores valores encontrados para cada elemento e podem estar relacionados a amostras com elevados teores de areia nos quais maximizando, desta forma, os valores de EF e IG calculados. É recomendável uma investigação melhor no cálculo desses dois parâmetros, principalmente, na determinação do *background* da região da Bacia de Campos, que é inexistente na literatura.

Tabela 15 – Quantidade de amostras (em %) que apresentam os índices geoacumulação, nas faixas indicadas (IG de 0 a 6) das amostras dos sedimentos da Bacia de Campos

Elemento	Quantidade de Amostra (%)					
	IG < 0,9	IG = 1,0-1,9	IG = 2,0-2,9	IG = 3,0-3,9	IG = 4,0-4,9	IG = 5,0-6,0
Al	20,7	27,4	35,4	16,5		
Fe	56,1	42,7	1,2			
Mn	34,1	46,3	17,1	1,8	0,6	
Cr	63,4	36,8				
Cu	15,9	17,8	36,2	29,4	0,6	
Ni	14,0	45,7	39,6	0,6		
Pb	39,6	58,5	1,8			
V	46,9	52,4	0,6			
Zn	27,6	60,7	11,0		0,6	

Tabela 16 - Quantidade de amostras (em %) que apresentam os fatores de enriquecimento (EF) em relação ao elemento de referência - Fe, nas faixas indicadas (EF < 2 a EF > 40) dos sedimentos da Bacia de Campos

Elemento	Quantidade de Amostra (%)				
	EF < 2	EF = 2 - 5	EF = 5 - 20	EF = 20 - 40	EF > 40
Al	69,6	30,4			
Mn	86,3	13,0	0,6		
Cr	98,8	0,6	0,6		
Cu	26,7	50,9	22,4		
Ni	47,6	51,2	0,6		
Pb	95,7	4,3			
V	100,0				
Zn	93,7	5,5	0,6		

5.4.2 Estatística univariada

5.4.2.1 Estatística descritiva dos resultados

Os resultados da estatística descritiva estão na Tabela 17, o que se pode notar que os elementos Al, Fe e Mn encontram-se em concentrações bem elevadas, o que é esperado em sedimentos marinhos. Os elementos Cr e V apresentaram os menores valores para SD/média indicando que as concentrações encontram-se bem distribuídas ao longo da Bacia de Campos. O Pb apresentou a menor concentração dentre os elementos, para o menor valor, com desvio padrão e SD/média com valores altos, mostrando a sua variabilidade.

Tabela 17 – Estatística descritiva dos resultados das amostras de sedimento da Bacia de Campos (concentração em mg/kg)

Elemento	Valor maior (mg/kg)	Valor menor (mg/kg)	Valor médio (mg/kg)	Desvio padrão (mg/kg)	SD/Média	Valor de BG (mg/kg)
Al	47680	1468	19170	11310	0,59	2935
Fe	33467	3631	18131	7137	0,39	6802
Mn	650	34,00	310	150	0,48	73,00
Cr	47,00	6,65	26,82	9,53	0,36	10,40
Cu	29,82	0,70	12,74	7,45	0,58	1,10
Ni	23,32	1,19	11,95	5,45	0,46	1,90
Pb	14,85	0,37	6,33	3,48	0,55	1,40
V	57,22	9,21	33,43	11,59	0,35	11,50
Zn	64,99	1,62	32,39	13,24	0,41	7,20

5.4.2.2

Correlação entre as concentrações dos elementos

Pode-se observar que o Al encontra-se melhor correlacionado com o Cu ($R=0,69$), o Fe encontra-se correlacionados com todos os elementos, c Cu e o Al. E o elemento Pb não se encontra bem correlacionado com nenhum outro elemento exceto com o Fe (Tab.18).

Tabela 18 – Correlação entre os nove elementos analisados das amostras de sedimento da Baía de Campos

	Al	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Al	1,00								
Fe	0,42	1,00							
Mn	0,57	0,70	1,00						
Cr	0,52	0,92	0,66	1,00					
Cu	0,69	0,27	0,71	0,31	1,00				
Ni	0,59	0,85	0,88	0,89	0,57	1,00			
Pb	0,41	0,51	0,43	0,49	0,34	0,48	1,00		
V	0,42	0,94	0,74	0,87	0,35	0,84	0,50	1,00	
Zn	0,36	0,81	0,75	0,79	0,44	0,84	0,50	0,81	1,00

*os valores apresentaram nível de significância de 99%

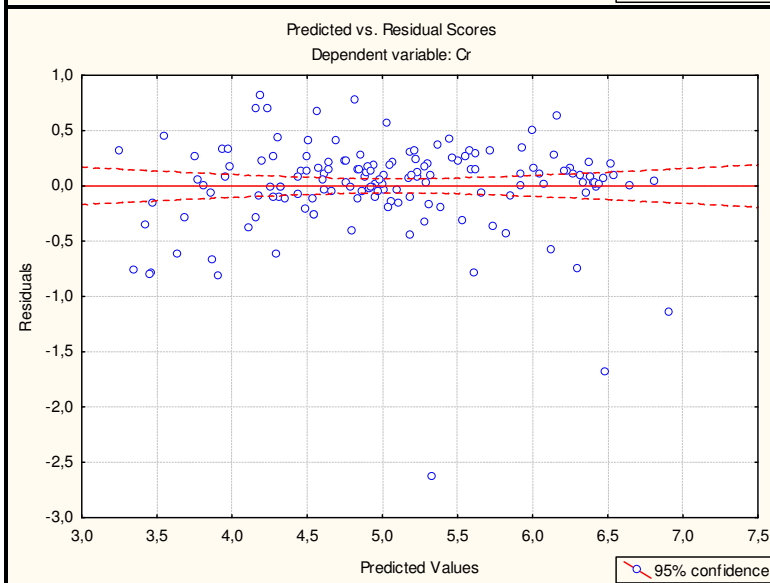
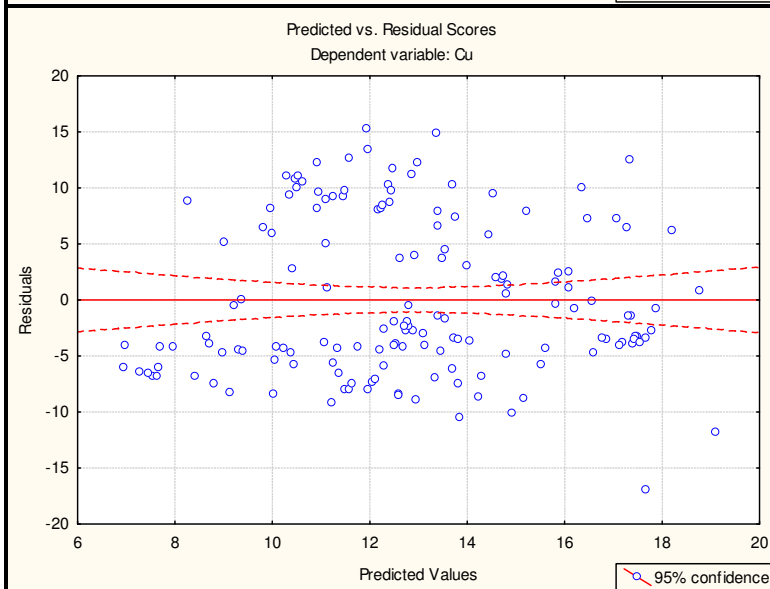
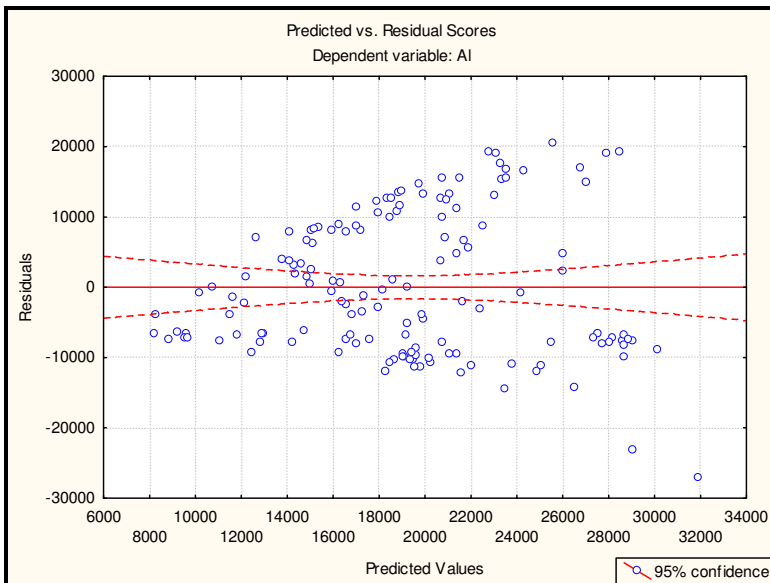
5.4.2.3

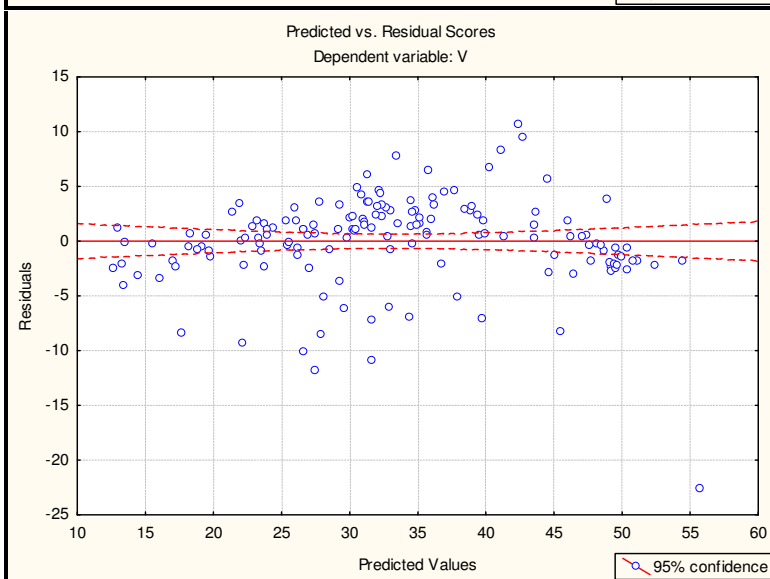
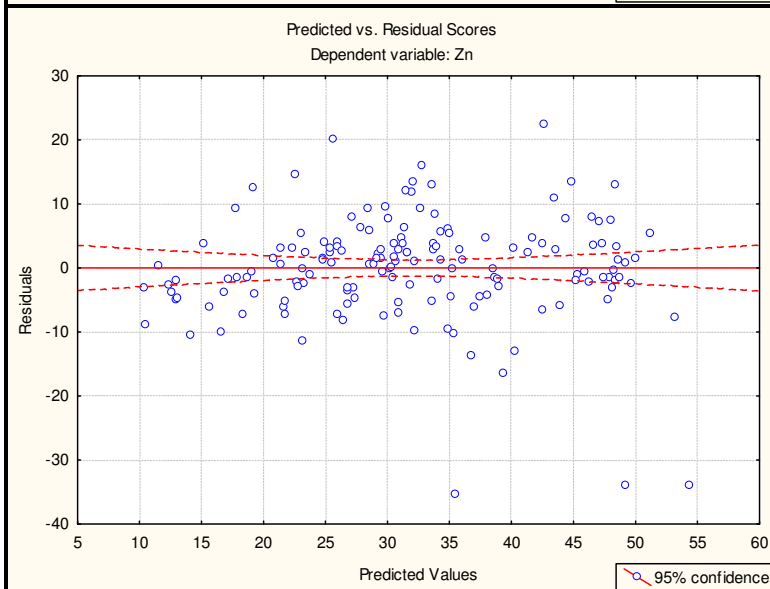
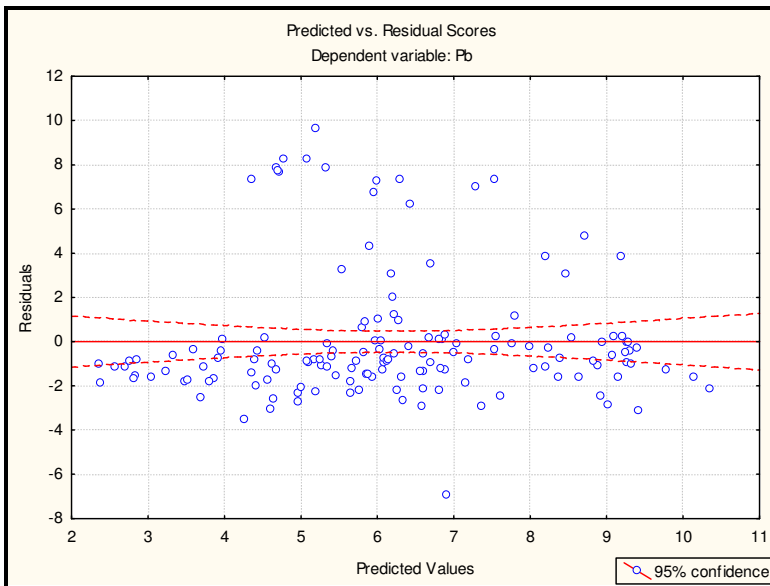
Regressão simples

O modelo de regressão simples foi obtido para a concentração dos elementos Al, Mn, Cr, Ni, Pb, V e Zn (variáveis dependentes) em relação à concentração do elemento Fe (variável independente), onde os resultados podem ser vistos na Tabela 19, sendo o grupo obtido: Mn, Cr, Ni, V e Zn. Estes elementos apresentaram coeficientes de determinação (R^2) altos. Os coeficientes de regressão (b_n) são consideráveis, já que os seus respectivos desvios padrões foram pequenos, mas os interceptos (b_0) para o Mn, Ni e Zn não podem ser considerados já que os desvios padrões foram muito grandes em relação aos valores obtidos para os interceptos respectivos. E analisando os resíduos, pelos gráficos da Figura 19, pode-se concluir que é este o grupo formado (Mn, Cr, Ni, V e Zn). O elemento Mn pode estar associado ao Fe devido ao seu comportamento geoquímico e químico serem semelhantes e os outros elementos que são considerados contaminantes podem estar adsorvidos ao hidróxido/óxido de Fe/Mn, Cr, Ni, V e o Zn (proveniente, principalmente, de derivados petroquímicos, substâncias inorgânicas e combustíveis de motores) (Förstner e Wittman, 1979) .

Tabela 19 - Modelo de regressão simples para os elementos Al, Mn, Cr, Ni, Pb, V e Zn (variáveis dependentes) relativo ao Fe (variável independente) para as amostras de sedimento da Bacia de Campos

Elemento	n	Intersect b ₀	S.E. b ₀	b ₁	S.E. b ₁	R ²
Al	146	5312,63	2325,26	0,7940	0,123	0,22
Mn	148	16,63	21,87	0,0165	0,00114	0,56
Cr	155	2,80	0,09	0,0001	0,000005	0,82
Cu	154	5,47	1,54	0,0004	0,000079	0,15
Ni	155	-0,05	0,59	0,0007	0,000030	0,76
Pb	148	1,39	0,65	0,0003	0,000034	0,30
V	153	5,24	0,95	0,0015	0,000048	0,87
Zn	153	5,08	1,78	0,0015	0,000091	0,63





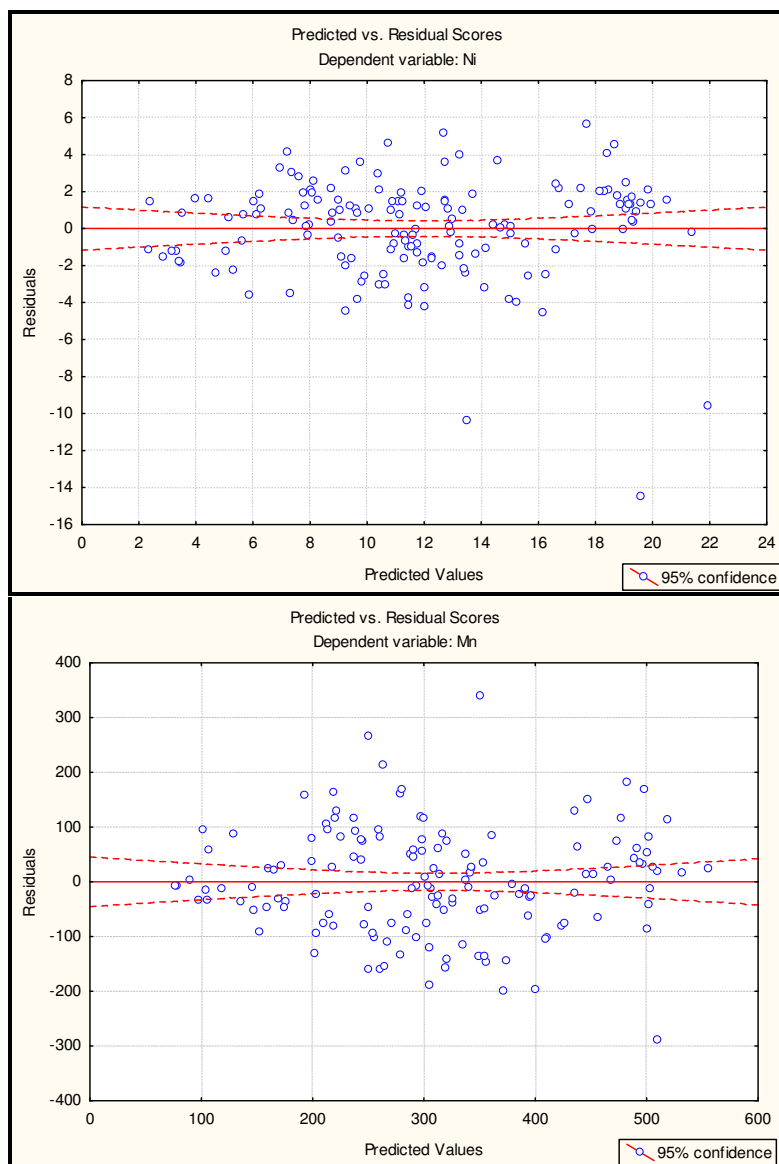


Figura 19 – Gráfico dos valores preditos vs resíduos dos elementos Al, Cr, Cu, Pb, V, Zn, Mn e Ni (variáveis dependentes) na realização do modelo de regressão simples relativo ao elemento Fe (variável independente)

5.5 Estatística multivariada

5.5.1 Regressão múltipla

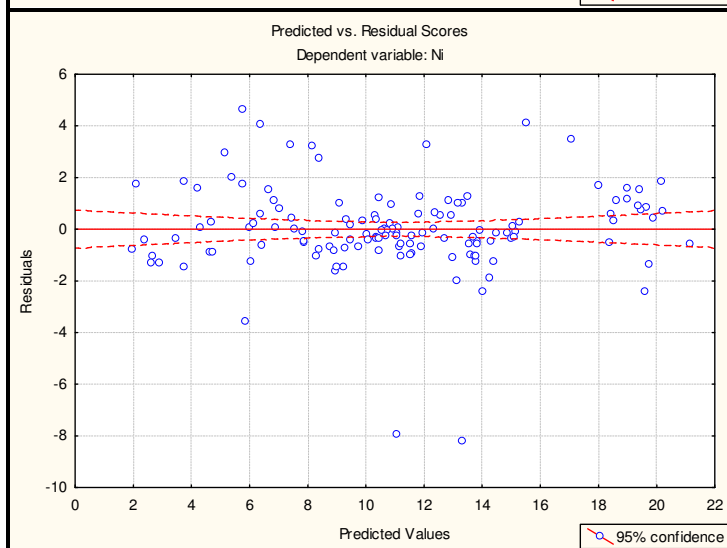
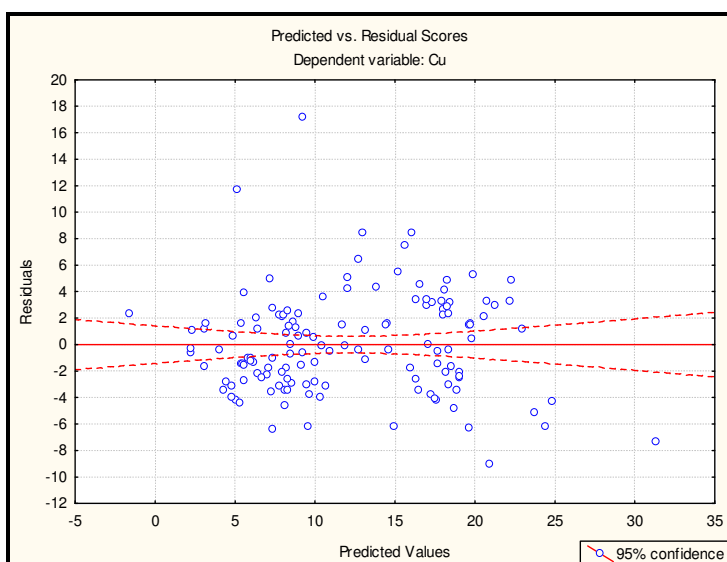
Foi aplicado o modelo estatístico multivariado de regressão múltipla utilizando como variáveis independentes o Fe, Al e o Mn que apresentam propriedades conservativas. Pode-se observar que os resultados pela regressão múltipla para todos os

elementos, exceto para o Pb, apresentaram significância com o coeficiente de determinação da regressão múltipla (R^2) variando de 0,71-0,89 (Tab. 20) e analisando os resíduos pelos gráficos da Figura 20, conclui-se que os resultados foram estatisticamente válidos.

Todos os coeficientes de correlações parciais (Fe, Al e o Mn) para o Pb mostram que este elemento não se encontra correlacionado com nenhum desses três elementos. O coeficiente de correlação parcial do Fe mostra significância para todos os elementos (exceto Pb), apresentando correlação negativa para o Cu, indicando que pode ocorrer um decréscimo da concentração do Fe, quando este elemento aumenta. Isto pode indicar que sob condições redutoras o ferro é reduzido para Fe (II) e é solúvel, enquanto o cobre é reduzido para Cu (I) e é depositado como complexo insolúvel (Hines *et al*, 2001 e Santschi, *et al*, 1990). O coeficiente de correlação parcial do Al mostra significância apenas para o Cu podendo estar indicando que complexos de Cu (II) formados com ligantes orgânicos, através da interação com material orgânico, com carga negativa, podem estar adsorvidos na superfície do sedimento na forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com carga positiva, por interações eletrostáticas (Elliot e Hunang, 1981). O coeficiente de correlação parcial do Mn mostra que este se encontra bem correlacionado apenas com o Cu e o Ni, indicando que estes elementos podem estar sendo adsorvidos nos óxidos/hidróxidos de Mn, sendo fortemente dependente do pH. Em pH baixo a tendência da superfície do sedimento é ficar carregada positivamente e em pH alto a tendência é ficar carregada negativamente, portanto, a superfície do sedimento na forma de $\gamma\text{-MnO}_2$, ficará fortemente ligada a íons provenientes de metais de transição (Cu e Ni) com carga positiva (Jones e Bowser, 1978).

Tabela 20 - Modelo de regressão múltipla para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn (variáveis dependentes), em relação as variáveis independentes: Fe, Al e Mn, para as amostras de sedimento da Baía de Campos

Elemento	n	Coef. Parcial Fe	Coef. Parcial Al	Coef. Parcial Mn	R ²
Cr	137	0,80	0,28	0,002	0,82
Cu	137	-0,53	0,56	0,71	0,73
Ni	137	0,66	0,21	0,70	0,88
Pb	134	0,31	0,19	0,05	0,32
V	135	0,86	0,03	0,28	0,89
Zn	138	0,57	-0,19	0,44	0,71



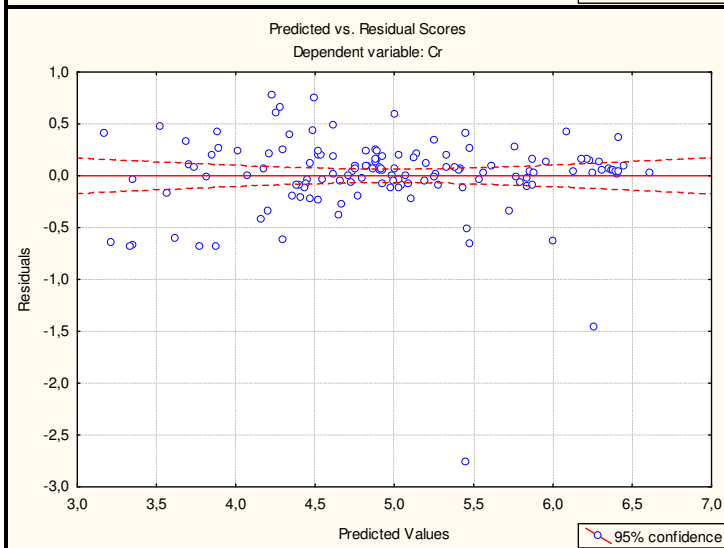
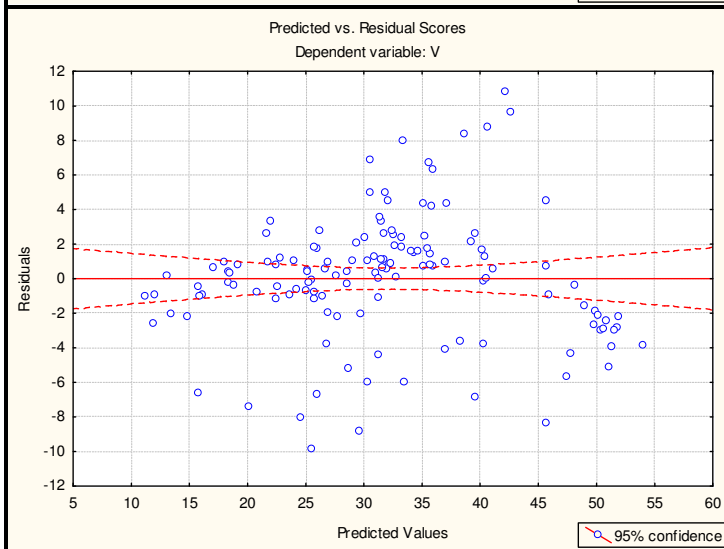
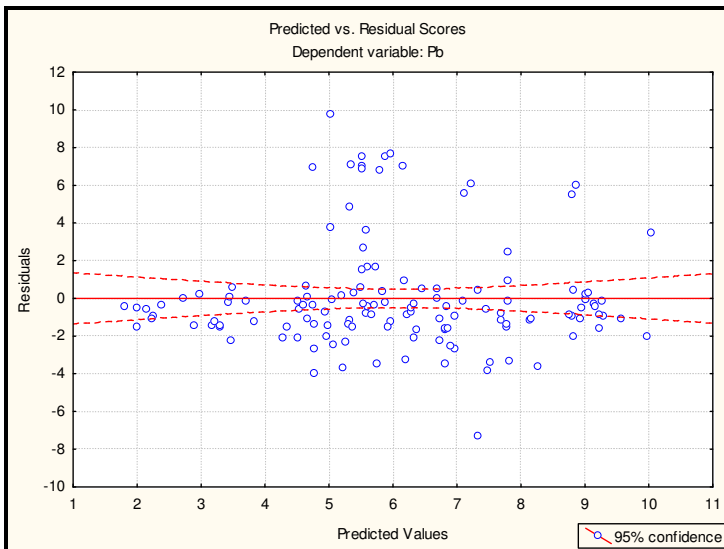




Figura 20 - Gráfico dos valores preditos vs resíduos dos elementos Cu, Ni, Pb, V, Cr e Zn, na realização do modelo de regressão múltipla relativo aos elementos Fe, Al e Mn (variáveis independentes)

5.5.2 Análise de componentes principais (PCA)

Foi aplicado o modelo estatístico multivariado de Análise do Componente Principal (PCA) com a matriz 163 X 9 das amostras de sedimento da Bacia de Campos e analisadas para 9 elementos, excluindo as amostras com algum valor faltante (listwise), com rotação normalizada VARIMAX, que maximiza as variâncias dos *factor loadings* através das variáveis para cada fator. O *factor loadings* > 0,71 são considerados tipicamente excelentes e < 0,32 são considerados muito pobres (Garcia *et al*, 2004), neste trabalho utilizou-se o valor de 0,65 para o *factor loadings*. Um total de variância do sistema com 89,04 % mostrou três componentes principais (Tabela 21).

As Tabelas 21 e 22 e a Figura 21 mostram a relação dos nove elementos analisados nas amostras de sedimento da Bacia de Campos com as respectivas variâncias, *factor loadings* e componentes principais dos elementos.

Tabela 21 – Autovalores e variâncias provenientes do PCA da amostras de sedimento da Bacia de Campos

Autovalor	Total de variância (%)	Autovalor acumulado	Variância acumulada (%)
6,07	67,46	6,07	67,46
1,25	13,86	7,32	81,32
0,69	7,72	8,01	89,04

Tabela 22 – *Factor loading* do PCA da amostras de sedimento da Baía de Campos (*loading* >0,65)

Variável	PC 1	PC 2	PC 3
Al	0,23	0,80	0,27
Fe	0,93	0,12	0,24
Mn	0,68	0,63	0,03
Cr	0,89	0,20	0,24
Cu	0,16	0,94	0,07
Ni	0,85	0,47	0,12
Pb	0,31	0,21	0,91
V	0,91	0,18	0,21
Zn	0,85	0,26	0,16

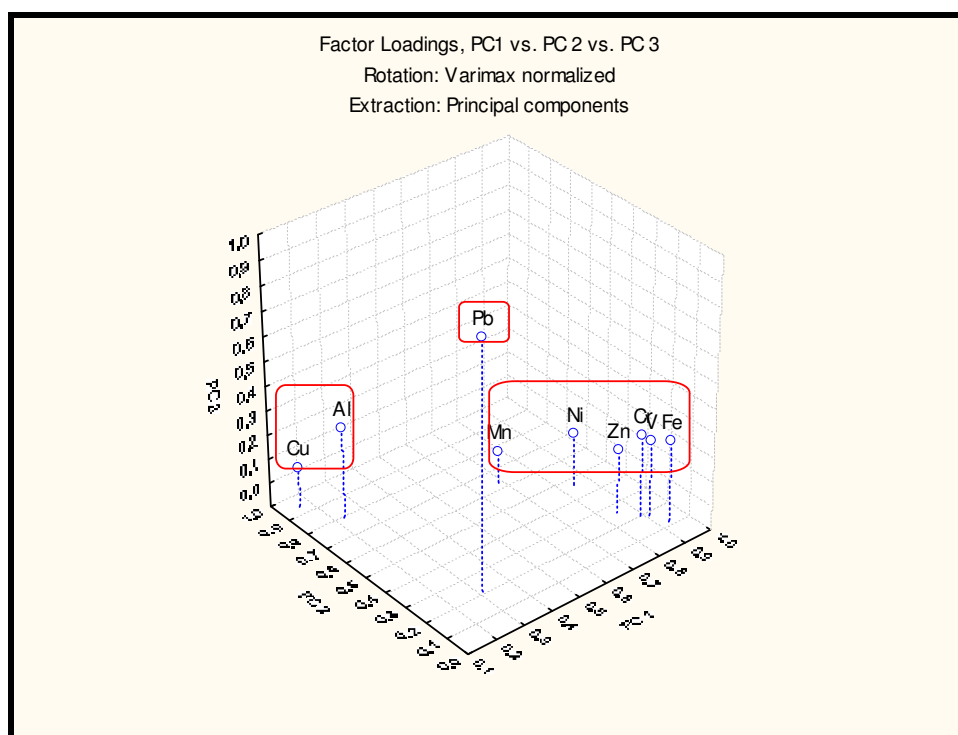


Figura 21 – PCA *loading* 3-D plotando (PC 1 vs PC 2 vs PC 3) para nove elementos das amostras de sedimento da Baía de Campos

O PC 1 é compreendido pelos elementos Fe, Mn, Cr, Ni, V e Zn, que representam 67,46% do total da variância, a Tabela de correlação (Tab. 18) mostra que o elemento Fe esta bem correlacionado com estes mesmos elementos (Mn-0,70, Cr-0,92, Ni-0,85, V-0,94 e Zn-0,81), a análise de regressão linear, também apresentou estes mesmos elementos e na análise de regressão múltipla os maiores coeficientes parciais positivos, em relação ao Fe, foram para os elementos Cr, Ni, V e Zn. O Fe e Mn são elementos que se encontram, geralmente, ligados geoquimicamente nas matrizes dos sedimentos, porque apresentam comportamento químico e geoquímico similares. Os elementos contaminantes Cr, Ni, V e Zn podem estar correlacionados com o Fe e Mn por se encontrarem adsorvidos aos óxidos/hidróxidos de Fe/Mn (Förstner e Wittmann, 1979).

O PC 2 apresenta os elementos Al e Cu com 13,86% do total da variância. O comportamento do Al em sedimentos é complicado por várias razões como por processos biológicos, formação de aluminossilicatos, intemperismo e complexação com a matéria orgânica (Stoffyn-Egli, 1982), estando mais bem correlacionado com o Cu (Tab. 18). Na regressão múltipla o coeficiente parcial do Cu em relação ao Al também apresentou o maior coeficiente (Tab.20), indicando que este elemento pode estar sendo adsorvido na camada de aluminossilicatos. Observa-se ainda que este elemento, o Cu, se encontra fracamente correlacionado com os demais elementos, exceto com Al (0,69), Mn (0,71) e Ni (0,57) (Tab.18). A baixa correlação do Cu com outros elementos pode ter origem na alta labilidade e pronta resposta para mudanças nas condições do ambiente da coluna d'água. Sob condições oxidantes, o Cu (I) que apresenta limitada solubilidade é lançado para o sedimento e quando passa para Cu (II) apresenta um forte potencial para complexos inorgânicos solúveis, causando assim uma larga variação do nível de Cu e resultando com isso uma fraca correlação com os outros elementos (Baeyens *et al*, 1998; Benoit *et al*, 1994).

O PC 3 é compreendido apenas pelo Pb com 7,72% do total da variância (Tab.21) e na Tabela de correlação (Tab.18) este elemento não se encontra bem correlacionado com nenhum outro elemento. Também pode ser observado pela Figura 21 onde ele se encontra isolado apresentando um comportamento independente, com um *loading* bastante elevado de 0,91 (Tab.22). Esta observação também já foi notada por Fernandez *et al* (1994), Kelderman *et al* (2000) e Arambarri *et al* (2003), indicando que pode estar ocorrendo um tipo diferente de contaminação, provavelmente, proveniente de atividades de transporte, devido à utilização a base de combustível fóssil. Para identificar a origem da contaminação, vários trabalhos têm sido feitos sendo recomendado se fazer à assinatura do

isótopo de Pb, para determinar a razão de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Gerald *et al*, 2005; Moraes *et al*, 2004).

5.5.3 Análise de agrupamento (CA)

Análise de Agrupamentos (CA) forneceram resultados cujo dendograma pode ser visto na Figura 22, através do método de Ward e com a distância de City-block Manhattan. Mostrando três grandes grupos, o primeiro com Al e Cu, o segundo apresentando os elementos Fe, Mn, Cr, Ni, V e Zn e o último com apenas o elemento Pb. Foi determinada também a média de cada variável para cada grupo, indicando resultados bem homogêneos (Figura 23). Estes resultados se encontram de acordo com os obtidos na Análise de Componentes Principais. O segundo grupo ainda pode ser dividido em dois subgrupos: Mn e Ni e o Fe, Cr, V e Zn. O primeiro subgrupo com Mn e Ni pode indicar que esses elementos se encontram incorporado em estruturas de pirita e/ou minerais de sulfeto (Luther *et al*, 1980). O segundo subgrupo com Fe, Cr, V e Zn, apresenta esses três últimos elementos contaminantes que podem estar adsorvidos na camada hidróxidos de Fe, o que já havia sido observado na regressão linear, múltipla e no PCA.

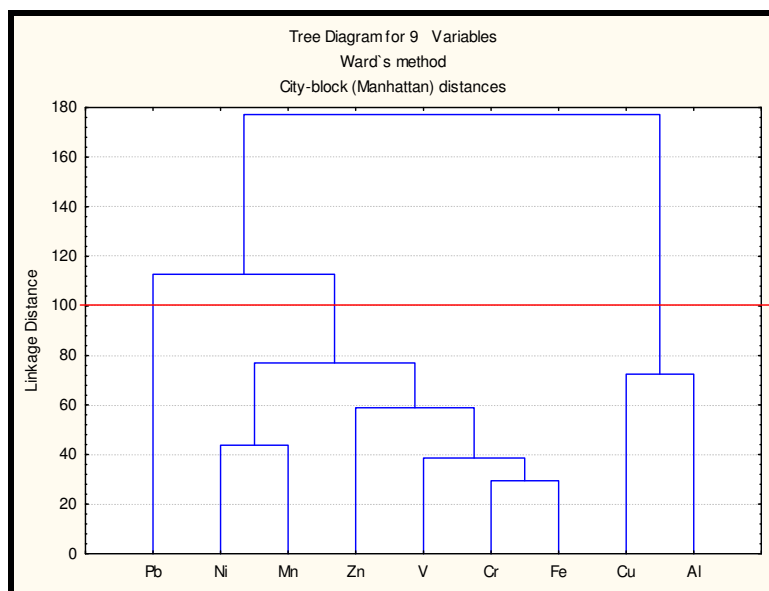


Figura 22 – Dendograma obtido pela análise de agrupamento (CA) hierárquico para nove elementos analisados das amostras de sedimento da Baía de Campos

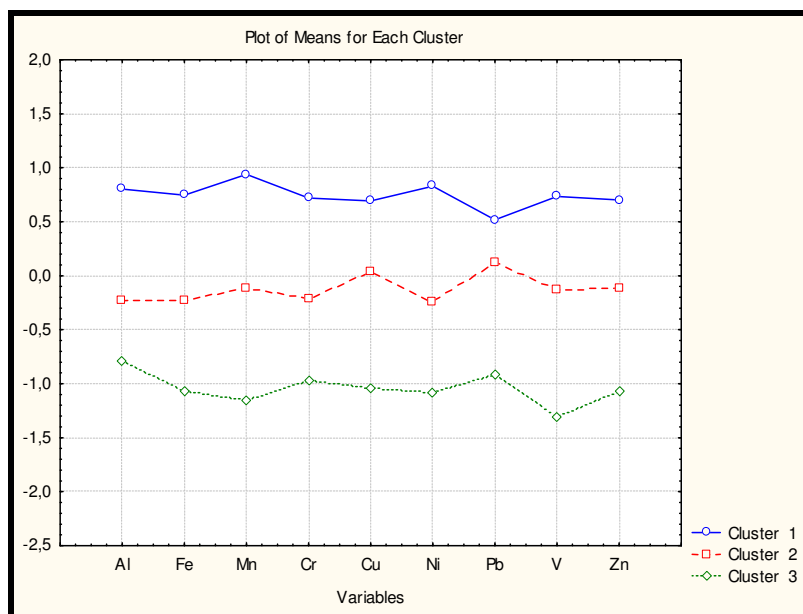


Figura 23 – Média das variáveis em cada grupo da análise de agrupamento

5.6

Análise dos dados do relatório do laboratório contratado pela Petrobras

Foram selecionados os seguintes parâmetros existentes no relatório: Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, % areias, % silte, % argilas, % carbonatos, carbono orgânico total (COT) e profundidade. A estatística descritiva destes parâmetros aparece na Tabela 23. Pode-se notar que, nem todas as variáveis possuem 231 valores válidos, ou seja, valores acima do limite de detecção.

Com o auxílio do programa SPSS 9.0, foi realizada uma análise de correlação múltipla, na qual cada um destes parâmetros era colocado como uma variável dependente das demais. Através da curva valor predito versus valor verdadeiro, foram extraídos os pontos que não se adequavam ao modelo gerado, em geral, um a dois pontos por variável. Esta base de dados modificada foi à utilizada na análise estatística desenvolvida a seguir.

De modo a explorar possíveis correlações que viessem a orientar as etapas seguintes, foi realizada uma análise de correlação entre as variáveis (Tabela 24). Pode-se notar que todos os elementos traços possuem elevada correlação com Al, Fe e Mn. Inicialmente, poderíamos atribuir esta correlação a fração argila do sedimento, no entanto, verifica-se que esta correlação não está relacionada a esta fração, mas sim a fração silte. Outra correlação elevada destes metais é encontrada com o COT, mas este pode ser um efeito da forte correlação encontrada entre silte/COT ($R= 0,54$). Do ponto de vista da indústria do

petróleo, é interessante aprofundar a correlação existente entre níquel e vanádio (Figura 24), nota-se que o coeficiente angular é bem diferente da relação níquel/vanádio para petróleos da região da Bacia de Campos (0,8) apontada por Fonseca (2000). Outra forma de análise exploratória de dados ambientais é a realização de testes de distribuição, em particular, da distribuição log-normal. Os gráficos de frequência acumulada versus log (concentração do metal) são apresentados na Figuras 25. Pode-se notar que elementos como Al, Ni, V e Zn seguem uma distribuição log-normal, ou seja, os valores encontrados são explicáveis com base na variabilidade natural dos dados ambientais. O mesmo pode-se dizer em relação ao chumbo, exceto para dois valores isolados. Por outro lado, nota-se que para o Ba, COT, argila, silte e carbonato a presença de mais de uma distribuição. Isto para argila, silte e carbonato é algo bastante esperado dado à existência de fatores como a presença da foz do rio Paraíba do Sul e a dependência destes fatores em relação à distância em relação à costa e a profundidade.

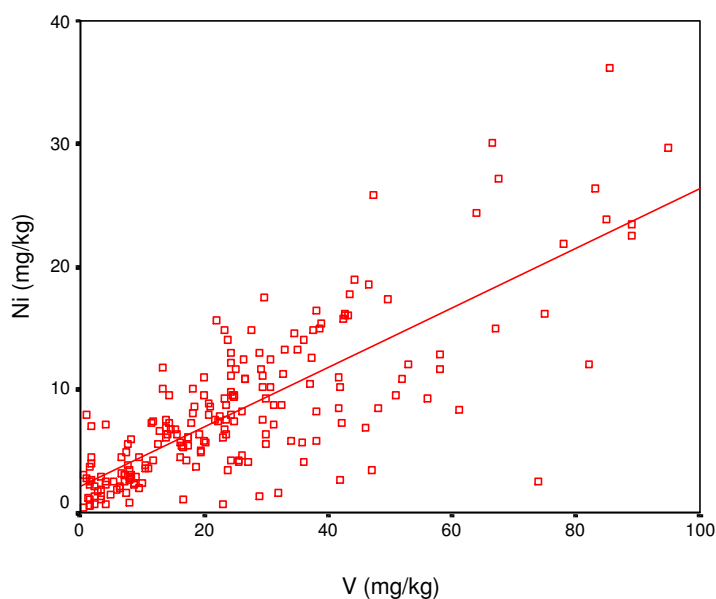


Figura 24 - Gráfico da concentração de níquel (mg/kg) em sedimento em função da concentração de vanádio (mg/kg) [$Ni = (2,10 \pm 0,44) + (0,243 \pm 0,014) \cdot V$, $R^2 = 0,616$], dados do relatório.

Tabela 23 – Estatística descritiva dos resultados das amostras de sedimento da Bacia de Campos do laboratório contratado pela Petrobras (concentração em mg/kg)

Variável	N	Mínimo	Máximo	Média	D.P.da Média	D.P.
Al	231	226,00	144000,00	15923,50	1403,85	21336,61
Ba	229	0,45	515,00	82,46	5,14	77,72
Cr	231	0,10	172,00	18,42	1,06	16,16
Cu	191	0,65	186,00	13,93	1,19	16,45
Fe	231	35,90	34100,00	9298,46	384,31	5841,06
Mn	231	2,80	1710,00	230,59	14,80	224,98
Ni	210	0,35	36,20	8,06	0,43	6,25
Pb	200	0,60	27,40	4,13	0,23	3,26
V	220	0,45	95,00	24,62	1,34	19,83
Zn	231	0,15	137,00	23,53	1,31	19,86
Areia	231	0,06	99,02	33,14	2,33	35,48
Silte	230	0,07	96,82	58,02	2,20	33,38
Argila	224	0,11	50,82	9,34	0,56	8,31
Carbonato	231	0,83	91,55	32,23	1,67	25,64
COT	231	0,05	1,39	0,51	0,02	0,30
Profundidade	230	17,00	3106,00	954,85	63,38	961,19
N Válido (listwise)	146					

Tabela 14 - Correlação entre os parâmetros obtidos pelo laboratório do laboratório contratado pela Petrobras

	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Areia	Silte	Argila	Carb.	COT	Prof.
Al	1,00	0,55	0,82	0,67	0,60	0,74	0,80	0,08	0,60	0,76	-0,40	0,41	0,05	-0,30	0,25	0,41
Ba	0,55	1,00	0,48	0,34	0,50	0,51	0,52	0,14	0,38	0,60	-0,36	0,36	0,07	-0,04	0,22	0,20
Cr	0,82	0,48	1,00	0,59	0,73	0,77	0,93	0,19	0,76	0,77	-0,35	0,35	0,04	-0,41	0,38	0,36
Cu	0,67	0,34	0,59	1,00	0,44	0,61	0,57	0,09	0,45	0,60	-0,44	0,47	0,00	-0,18	0,23	0,45
Fe	0,60	0,50	0,73	0,44	1,00	0,72	0,78	0,14	0,91	0,70	-0,48	0,51	-0,01	-0,25	0,43	0,40
Mn	0,74	0,51	0,77	0,63	0,72	1,00	0,83	0,26	0,66	0,74	-0,52	0,55	0,03	-0,37	0,41	0,53
Ni	0,80	0,52	0,93	0,57	0,78	0,83	1,00	0,15	0,79	0,79	-0,41	0,44	-0,01	-0,44	0,37	0,44
Pb	0,88	0,14	0,19	0,09	0,14	0,26	0,15	1,00	0,08	0,33	-0,29	0,28	0,09	0,04	0,35	0,12
V	0,60	0,38	0,76	0,45	0,91	0,66	0,79	0,8	1,00	0,67	-0,33	0,38	-0,98	-0,27	0,31	0,36
Zn	0,76	0,60	0,77	0,60	0,70	0,74	0,79	0,33	0,67	1,00	-0,44	0,49	-0,01	-0,28	0,39	0,41
Areia	-0,40	-0,36	-0,35	-0,44	-0,48	-0,52	-0,41	-0,29	-0,33	-0,44	1,00	-0,97	-0,37	-0,12	-0,60	-0,59
Silte	0,41	0,36	0,35	0,47	0,51	0,55	0,44	0,28	0,38	0,49	-0,97	1,00	0,14	0,02	0,54	0,67
Argila	0,05	0,07	0,04	0,00	-0,1	0,03	-0,01	0,09	-0,10	-0,01	-0,37	0,14	1,00	0,48	0,37	-0,17
Carb.	-0,30	-0,4	-0,41	-0,18	-0,25	-0,37	-0,44	0,04	-0,27	-0,28	-0,12	0,02	0,48	1,00	-0,11	-0,28
COT	0,25	0,22	0,38	0,23	0,43	0,41	0,37	0,35	0,31	0,39	-0,60	0,54	0,37	-0,11	1,00	0,05
Prof.	0,41	0,2	0,36	0,45	0,40	0,53	0,44	0,12	0,36	0,41	-0,59	0,67	-0,17	-0,28	0,05	1,00

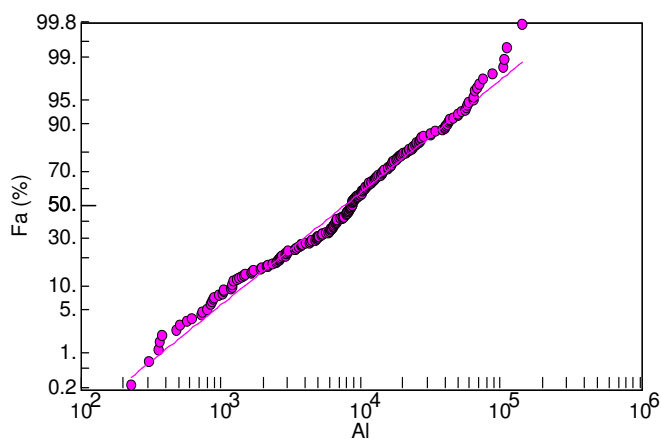
*os números em vermelho apresentam nível de significância de 99%

*os números em azul apresentam nível de significância de 95%

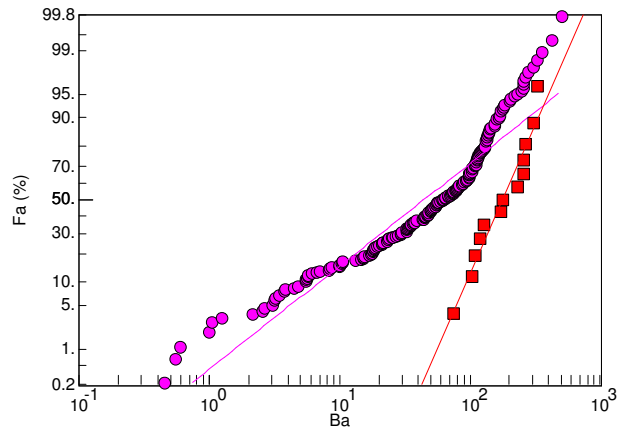
Dada à possibilidade de uma influência das atividades de E&P de petróleo, casos como o do Ba e COT merecem um maior aprofundamento. Elementos como Fe, Mn, Cr e Cu

apresentam um desvio em relação à distribuição log-normal para valores menores, devido às amostras com elevado teor de areia, até 99%.

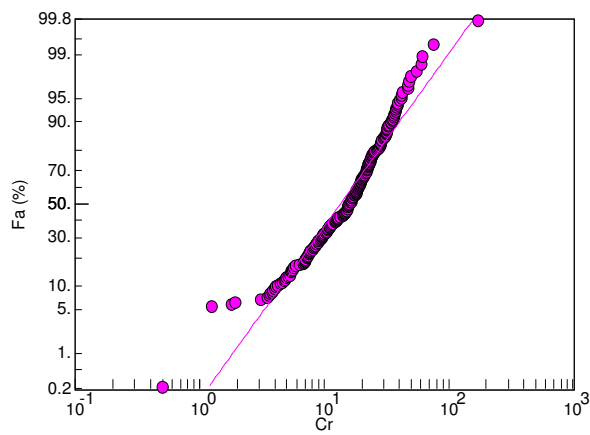
Este tipo de análise pode ser estendido para sub-grupos, como mostrado para o Ba na plataforma SS-06, Fe para os transetes BCK, BCL e BCM, Mn, argila e COT para a plataforma P-22 e COT para a plataforma Espadarte. Verifica-se que todos estes sub-grupos apresentam uma distribuição log-normal. Neste sentido, é interessante notar o contraste entre COT no entorno das plataformas P-22 e Espadarte, embora a média do COT para plataforma P-22 seja bem inferior a média encontrada para a plataforma Espadarte, 0,071 e 1,1%, respectivamente, verifica-se para ambos os casos uma distribuição log-normal, ou seja, a diferença entre elas pode ser atribuída a causas naturais. Nota-se, também, que os valores de concentração para a plataforma P-22 encontram-se, de um modo geral, na região das baixas concentrações, contrastando com os da plataforma Espadarte, sempre na região das concentrações mais elevadas. Como a maior média do teor de silte foi encontrada para esta plataforma e dada à correlação observada entre a percentagem de silte a concentração de metais e do COT, tal fato segue um padrão esperado. Por outro lado, as amostras oriundas do entorno da plataforma P-22 apresentam cerca de 98% de areia, por conseguinte, as concentrações de metais em sedimentos são as menores dentre os valores obtidos.



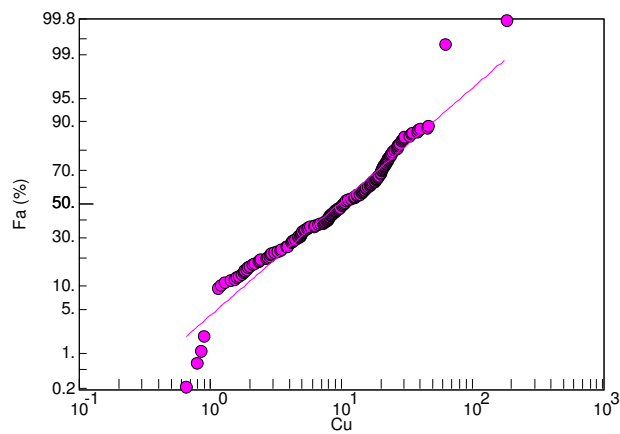
$$R^2=0,985$$



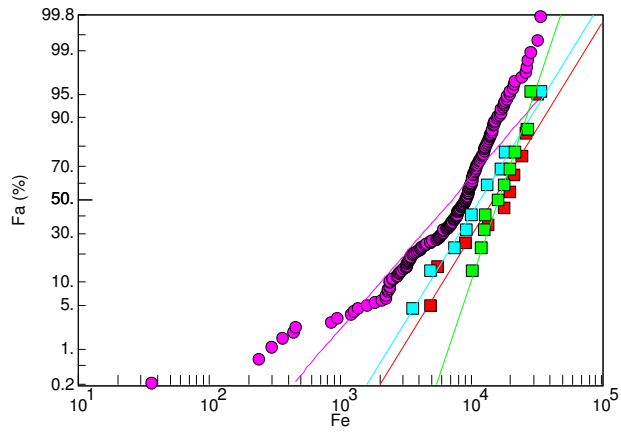
$$R^2=0,941 \text{ (reta em vermelho SS-6)}$$



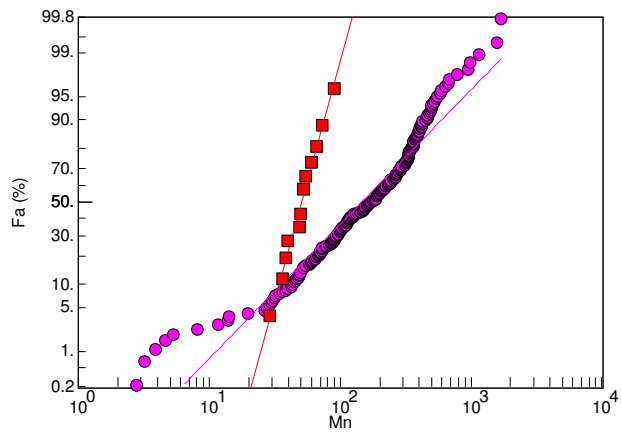
$$R^2=0,949$$



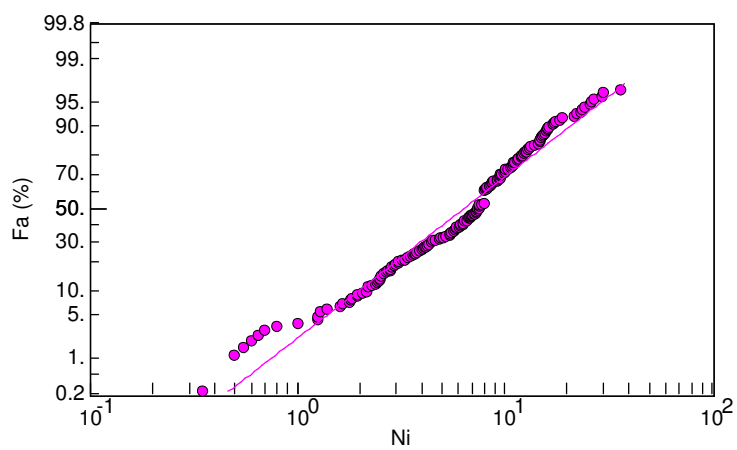
$$R^2=0,954$$



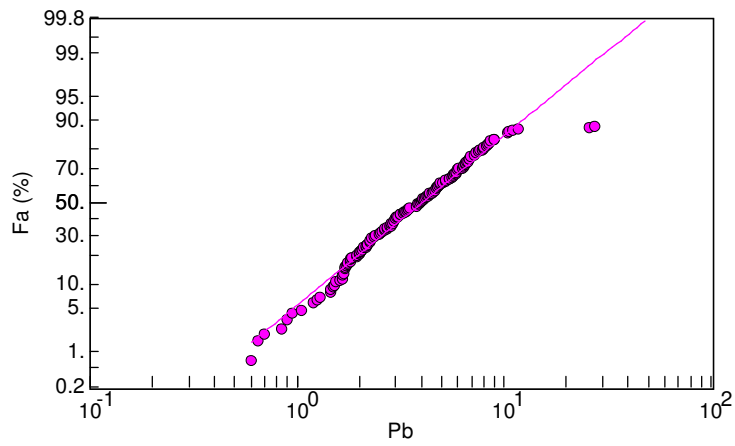
$R^2=0,940$ (em vermelho BCK) $R^2=0,890$ (em azul BCL) $R^2=0,9968$ (em verde BCM)



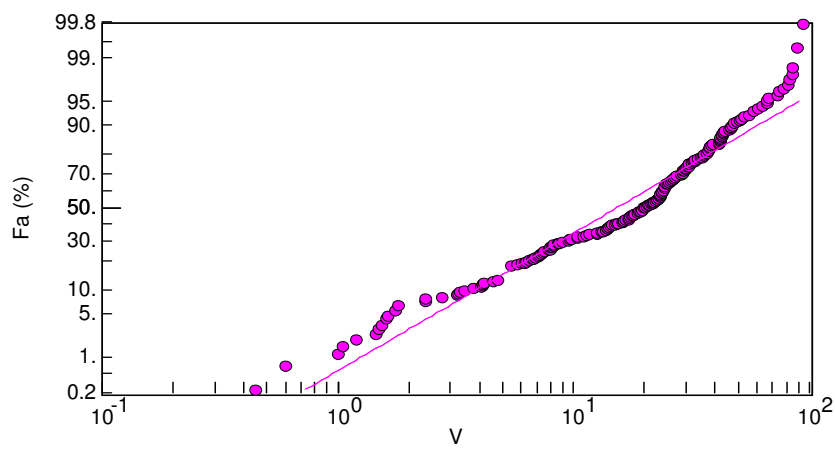
$R^2=0,945$ (em roxo) $R^2=0,972$ (em vermelho P-22)



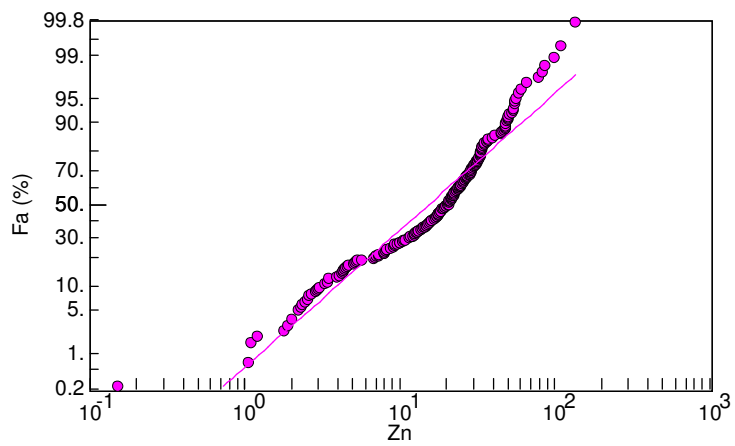
$R^2=0,972$



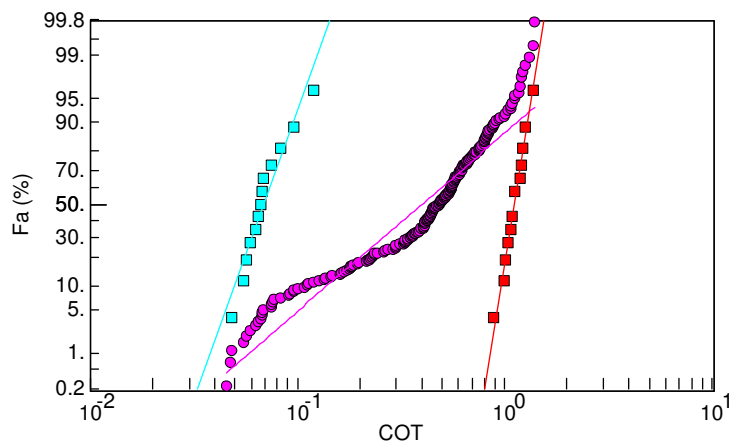
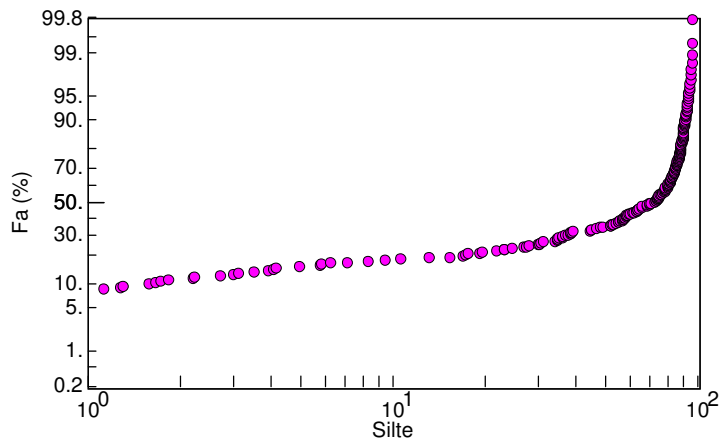
$R^2=0,945$ * o ponto separado da reta é a plataforma Espadarte



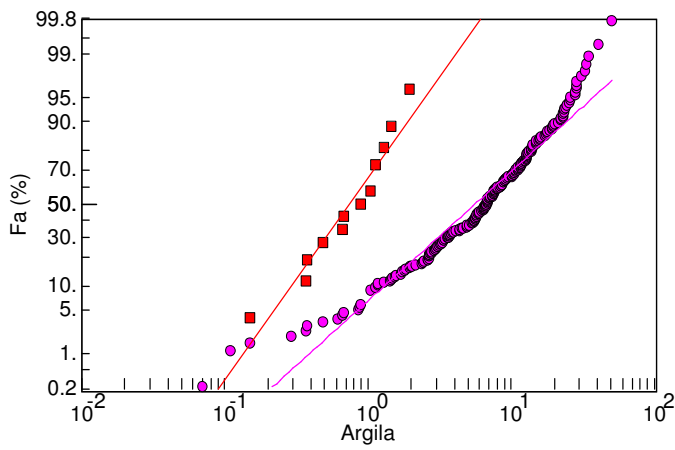
$R^2=0,945$



$R^2=0,935$



$R^2=0,937$ (em verde P-22) $R^2=0,986$ (em vermelho Espadarte)



$R^2=0,946$ $R^2=0,937$ (em vermelho P-22)

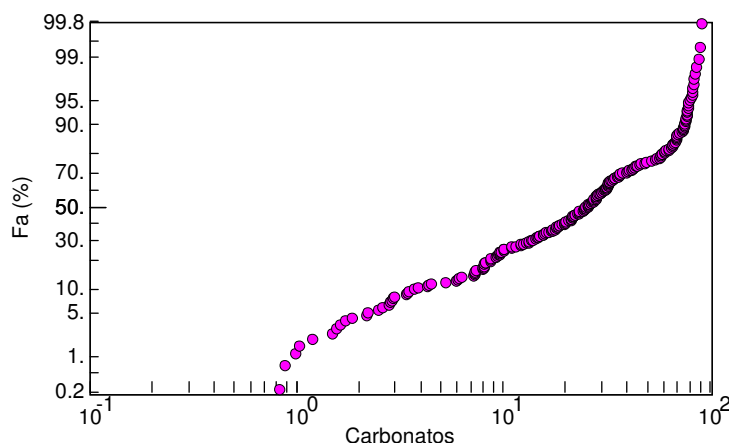


Figura 25 – Gráficos da frequência acumulada vs log-normal (concentração do metal) Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, COT, Silte, Argila e Carbonato respectivamente

Ao plotar-se o teor de silte versus profundidade, verifica-se uma forte dependência até uma profundidade de cerca de 1000 metros, a partir da qual este teor se estabiliza. Desta forma, as diferenças acima descritas são função da diferença da lâmina d'água entre a plataforma P-22 (110 metros) e Espadarte (900 metros). Assim sendo, resolveu-se dividir os dados em 6 classes de profundidade:

- (1) até 100 metros;
- (2) 100-200 metros;
- (3) 200-500 metros;
- (4) 500-1000 metros;
- (5) 1000-2000 metros;
- (6) maior do que 2000 metros.

Ao compararmos os resultados obtidos (Anexo 8.1), verifica-se que as maiores concentrações são encontradas nos grupos 5 e 6, os grupos com maiores teores de silte. A relação entre as médias de Ni e V é bem constante entre os grupos (0,32 a 0,42), exceto no grupo 1 que foi de 0,74, embora seja a que mais se aproxima da relação apontada por Fonseca (2000), representa uma lâmina d'água sem plataformas.

Outra forma de grupamento de dados testada foi por transetes e por plataformas. Os resultados obtidos aparecem no Anexo 8.2. Tomando em consideração parâmetros que poderiam ser indicativos de uma contribuição oriunda das plataformas, concentrações dos elementos Ba, Ni e V e a relação Ni/V, temos que: as concentrações médias de Ba, Ni e V são iguais ou inferiores a média observada na Tabela 23, a menos da concentração de Ba

para a plataforma SS-06. Contudo, como já discutido, Ba nos sedimentos da região da plataforma SS-06, segue uma distribuição log-normal ($R^2 = 0,941$), o que é um indicativo destes valores maiores serem devido a geologia local. Do mesmo modo, a relação entre as médias das concentrações de Ni e V (0,19-0,38) assemelha-se aos valores calculados em relação à profundidade e a média geral. Assim sendo, a concentração dos metais estudados nos sedimentos da região da Bacia de Campos está relacionada ao teor de silte, não sendo possível com base nos parâmetros analisados caracterizar um impacto devido a operação das plataformas aqui consideradas.

Embora com restrições quanto à diferença entre as técnicas analíticas empregadas e as plataformas estudadas, a única referência encontrada na literatura que aborda a determinação de metais em sedimentos no entorno de plataformas de E&P de petróleo da Bacia de Campos foi a de Jerez Vegueria *et al* (2002). Estes autores determinaram, após dissolução total das amostras, a concentração de Al, Fe, Cr, Cu, Mn, Zn, Ba, Ni, Pb e V em sedimentos na região das plataformas de Pampo e Pargo. Os valores médios encontrados, mg kg^{-1} , foram (550 ± 110) e (204 ± 77) para Ba, $(13,1 \pm 1,8)$ e $(27,1 \pm 3,4)$ para Ni, $(14,0 \pm 1,8)$ e $(13,1 \pm 4,6)$ para Pb e $(27,8 \pm 3,3)$, $(37,7 \pm 5,1)$ para V, $(26,1 \pm 4,1)$ e $(30,6 \pm 6,3)$ para o Cr, $(7,3 \pm 2,5)$ e $(10,6 \pm 3,3)$ para o Cu, (141 ± 25) e (186 ± 43) para o Mn, $(38,3 \pm 31,2)$ e $(50,9 \pm 41,1)$ para o Zn, $(2,2 \pm 0,2)$ e $(2,5 \pm 0,5)$ em porcentagem para o Al e $(1,1 \pm 0,1)$ e $(1,3 \pm 0,2)$ em porcentagem para o Fe para as plataformas Pargo e Pampo respectivamente. Tais valores, em particular Ba, são mais elevados do que os valores médios obtidos com base no relatório, para as sete plataformas estudadas (Tab.25).

Embora o trabalho de Rezende *et al* (2002) esteja relacionado com o efeito das operações de perfuração na concentração de elementos traço em sedimentos da região da Bacia de Campos, há a apresentação de uma faixa de variação da concentração de Al, Fe, Mn, Ba, Cu, Cr, Ni, Pb, V e Zn, em sedimentos da Bacia de Campos, que pode ser utilizada a título de comparação com os valores mínimos, máximos e médios reportados pelo laboratório contratado pela Petrobras. Pode-se observar que, dada à ampla faixa de concentração encontrada do laboratório contratado pela Petrobras, a faixa de variação apresentada por Rezende *et al* (2002) está compreendida dentro dela, a menos dos valores para ferro, diferença esta devido ao fato de se tratar de um método de abertura total comparado com um método baseado numa lixiviação (Tab.25).

Tabela 25 – Comparação entre os valores de concentração (mg/kg) de metais em sedimentos da Bacia de Campos encontrados na literatura e os encontrados no relatório do laboratório contratado pela Petrobras

Elemento	Rezende <i>et al</i> (2002)	Jerez vergueira <i>et al</i> (2002)	Laboratório contratado pela Petrobras		
			Mínimo	Máximo	Média
Al (%)	6,8-10,6	1,6-3,6	<0,01	14,4	1,6
Fe (%)	5,8-6,9	0,96-1,7	0,04	3,4	0,93
Ba	165-188	95-750	0,45	515	82,8
Cr	14-15	17,6-43,1	0,1	76,5	17,7
Cu	3,4-6,3	4,0-52	0,65	63	13,0
Mn	74-88	110-297	0,1	1150	216
Ni	6,2-7,7	10,9-34,0	0,35	36,2	8,1
Pb	5,5-6,7	8,8-25,4	0,6	27,4	4,1
V	15,7-17	23,0-45,6	0,45	95	24,6
Zn	24,5-28,9	12,0-167	0,1	137	23,1

5.6.1 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais é, na realidade, uma técnica de análise vetorial através da qual se obtém os eixos principais ortogonais (componentes principais), segundo os quais cada ponto (amostra) pode ser explicado por meio de um conjunto de equações envolvendo estes auto-vetores multiplicados por constantes (auto-valores). Como nossa matriz de dados possui uma série de valores faltantes (missing values) pode-se desenvolver a PCA excluindo as amostras com algum valor faltante (listwise), excluir apenas as relações par/par (pairwise) ou estimar os valores faltantes através dos demais fatores. Selecionaram-se como variáveis de estudo Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, % areias, % silte, % argilas, % carbonatos, carbono orgânico total (COT) e profundidade. A primeira tentativa de avaliação empregando todos estes parâmetros e a técnica “pairwise” não foi bem sucedida devido ao excesso de pares excluídos. Foi realizada então, uma avaliação “listwise” e, das 231 amostras, apenas 144 foram conservadas. Devido a sua baixa relação com os demais parâmetros (comunalidade), retirou-se a variável cobre. Após a sua retirada, na avaliação “listwise” foram retidas 170 amostras, determinando 4 componentes principais, responsáveis por 79,3% da variabilidade dos dados. O primeiro componente respondia por 47% da variabilidade e envolveu a fração silte e os metais a ela associados (Zn, Ni, Fe, Mn, Al, V e Cr), neste componente apareceram, também a relação entre o teor de silte e a profundidade, bem como a relação

entre COT e silte. O bário apareceu dividido entre este componente e o quarto componente, associado ao carbonato, o segundo componente envolveu variáveis granulométricas (areia, silte e argila) bem como carbonato, a argila apareceu também isolada num terceiro componente principal. Por outro lado, chumbo não aparece associado a nenhum fator especificamente.

Desta forma, retirou-se o chumbo das avaliações posteriores e realizou-se outra avaliação do tipo “listwise”, foram retidos 196 casos e identificados 3 componentes principais, que respondem por 76,86% da variabilidade dos dados (Tab.26). Os três primeiros componentes identificados foram exatamente os mesmos componentes anteriores tendo desaparecido o quarto componente que envolvia Ba e carbonato. A tentativa de realizar a mesma avaliação agora do tipo “pairwise” não foi bem sucedida devido ao número excessivo de casos excluídos. Foram realizadas outras tentativas que não alteraram significativamente o quadro, ou seja, grande parte da variabilidade dos dados foi devida a um único componente que envolveu a fração silte e os metais a ela associados. O outro fator em importância expressa a variação granulométrica encontrada. Cobre, chumbo e bário foram os elementos com menor grau de associação com os parâmetros estudados.

Tabela 26 - *Factor loading* do PCA da amostras de sedimento da Bacia de Campos do relatório do laboratório contratado pela Petrobras (*factor loadings* >0,4)

Variável	PC 1	PC2	PC3
Ni	0,93	-0,18	0,12
Zn	0,92	-0,12	0,12
Mn	0,89		
Cr	0,88	-0,25	0,24
Fe	0,86		
V	0,83	0,18	
Al	0,83	-0,15	0,16
Silte	0,63	0,61	-0,44
Ba	0,58		0,29
COT	0,46	0,45	0,27
Areia	0,60	-0,75	0,27
Argila		0,67	0,57
Carbonato	-0,42	0,58	0,30
Profundidade	0,53	0,11	-0,74
Total	6,15	2,77	1,84
Varinância (%)	43,95	19,81	13,11
Variância	43,95	63,76	76,86
Acum.(%)			

5.6.2

Índice de geoacumulação (IG) e fator de enriquecimento (EF)

Ambos os índices requerem a definição de uma referência, em relação a qual eles são calculados. Foram escolhidos locais de amostragem que:

- Estivessem acima da região de E&P de petróleo;
- Estivessem na mesma faixa de profundidade das plataformas amostradas pelo laboratório contratado pela Petrobras;
- As amostras estivessem disponíveis no conjunto de amostras analisadas pela PUC.

Desta forma, foram selecionadas as amostras de BCD-4 a BCD-10 como referência. Foram calculados os EF e IG para Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn, apresentados nas Tabelas 27 e 28. Apenas o bário apresenta um número significativo de casos com $EF > 2$, destes casos, sete são encontrados na região da plataforma SS-06 e cinco da plataforma P-22 (Tab. 27).

Tabela 27 – Quantidade de amostras (%) dos resultados das amostras de sedimento da Bacia de Campos do relatório do laboratório contratado pela Petrobras de acordo com a classe dos fatores de enriquecimento (EF)

Elemento	Quantidade de Amostra em %				
	EF<2	EF = 2-5	EF = 5-20	EF = 20-40	EF >40
Ba	80	18	2		
Cr	99		1		
Cu	99		1		
Ni	91	7	2		
Pb	91	6	3		
V	100				
Zn	98	2			

O caso específico do bário nesta região (plataforma SS-06) já foi discutido anteriormente e esta região parece apresentar concentrações de bário mais elevadas no sedimento. Já a plataforma P-22 apresenta um ou dois casos que poderiam ser considerados fora de uma distribuição log-normal, como apresentado na Figura 25. É interessante notar a diferença entre os resultados obtidos com os dois índices, em particular, para bário. Utilizando EF teríamos cerca de 20% classificados como moderadamente poluído, por outro lado, empregando IG todas as amostras seriam classificadas como não poluídas (Tab. 28).

Tabela 28 - Quantidade de amostras (%) dos resultados das amostras de sedimento da Bacia de Campos do relatório do laboratório contratado pela Petrobras de acordo com a classe dos índices de geoacumulação (IG)

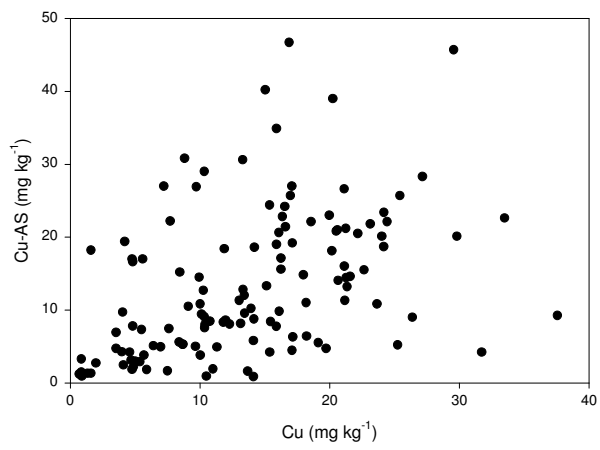
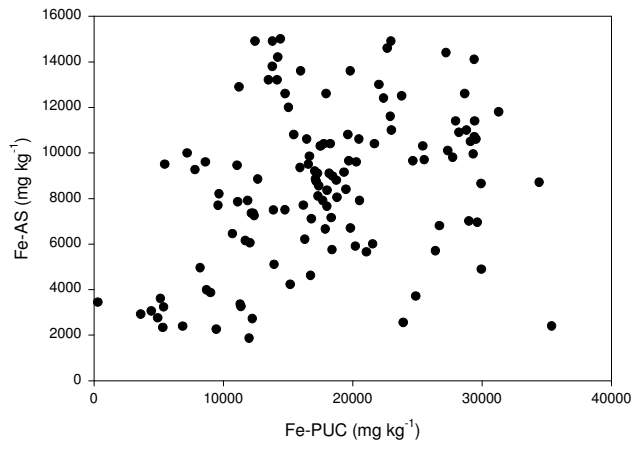
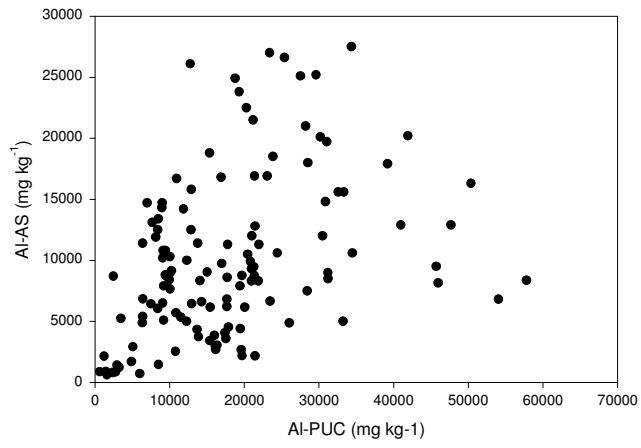
Elemento	Quantidade de Amostra em %				
	IG<1	IG = 1-2	EF = 2-3	EF = 3-4	EF 4-5
Ba	100				
Cr	99	1			
Cu	100				
Ni	98	2			
Pb	98	2			
V	100				
Zn	100				

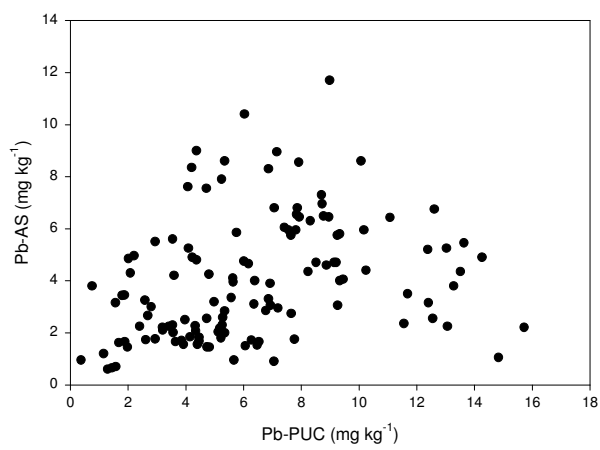
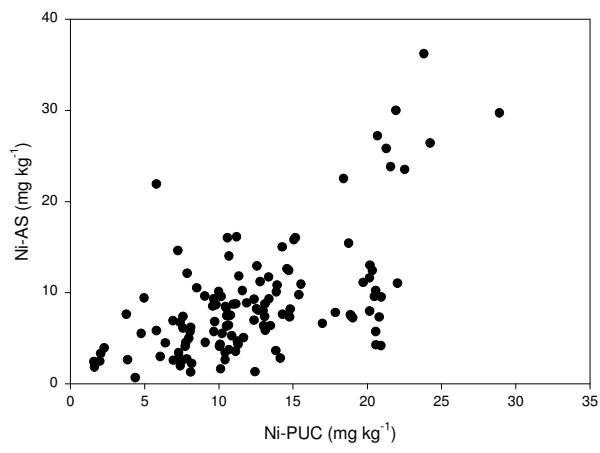
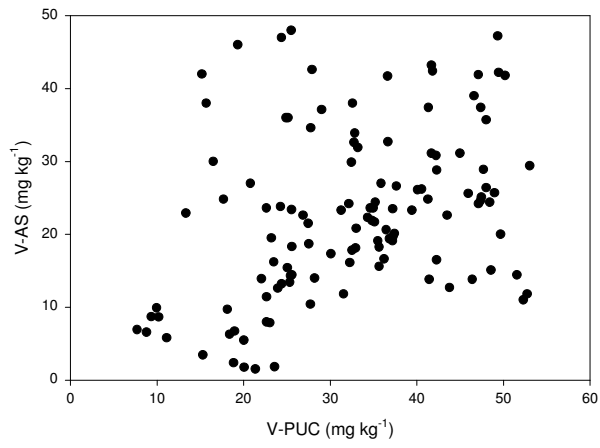
5.6.3

Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho (PUC-Rio) e os dados do relatório do laboratório contratado pela Petrobras

Nem todas as amostras de sedimento da Bacia de Campos coletadas pelo laboratório contratado pela Petrobras estavam ainda disponíveis para a realização do presente trabalho. No entanto, foi possível resgatar e identificar 145 amostras. Foram construídos gráficos de valores do relatório versus valores da PUC-Rio para os seguintes elementos Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, apresentados na Figuras 26. Como é possível perceber, embora exista para Cr, Ni e Zn certa correlação entre os dois conjuntos de dados, não se pode afirmar que eles sejam equivalentes. Em particular, os valores obtidos para Al e Fe, no presente trabalho, são muito superiores aos obtidos pelo relatório. Embora ambos os métodos sejam baseados numa lixiviação ácida, o método empregado pelo relatório é, na realidade, o método USEPA 3050b, destinado à determinação de metais em amostras ricas em matéria orgânica como, por exemplo, lodo, e emprega um ataque com HNO_3 1:1 e peróxido de hidrogênio, em refluxo por cerca de algumas horas. Como o método empregado no presente trabalho é mais agressivo, esta diferença para maiores valores é esperada.

É interessante, também, notar que os dois valores elevados para chumbo, encontrados nos resultados do relatório, não apresentaram um correspondente valor elevado quando as amostras analisadas neste trabalho.





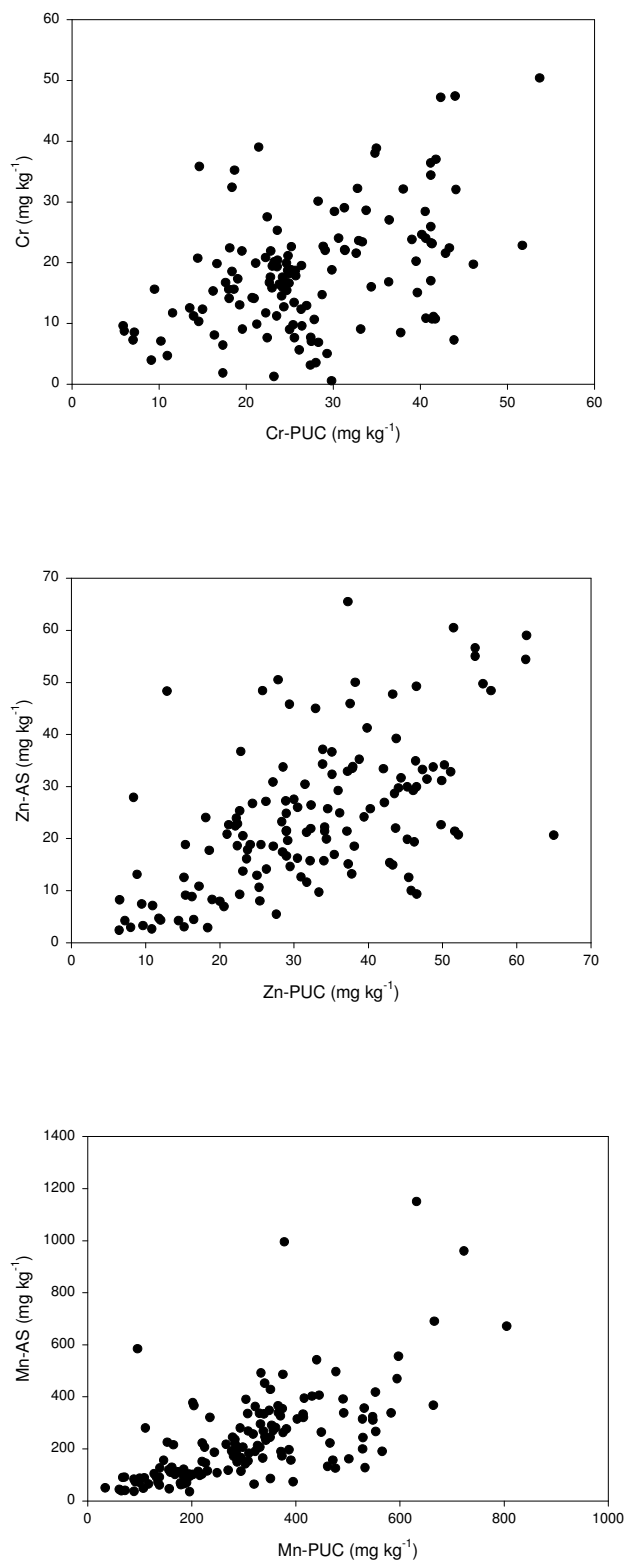


Figura 26 – Gráficos dos resultados da concentração (mg/kg) dos metais do relatório do laboratório contratado pela Petrobras vs resultados da concentração (mg/kg) de Al, Fe, Cu, V, Ni, Pb, Cr, Zn e Mn respectivamente da PUC-Rio

5.6.4

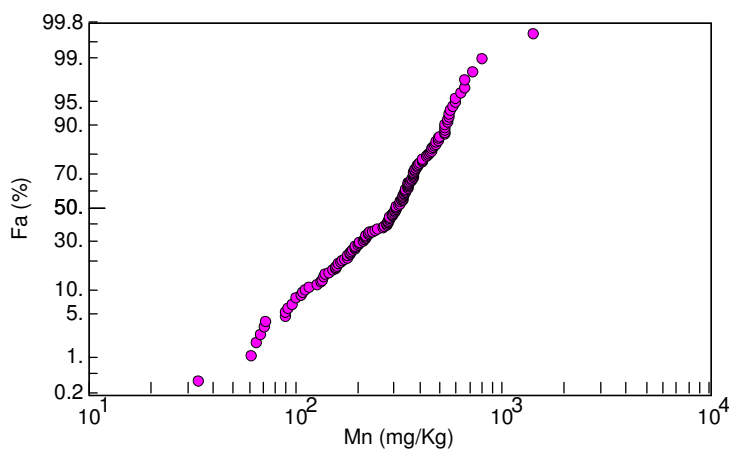
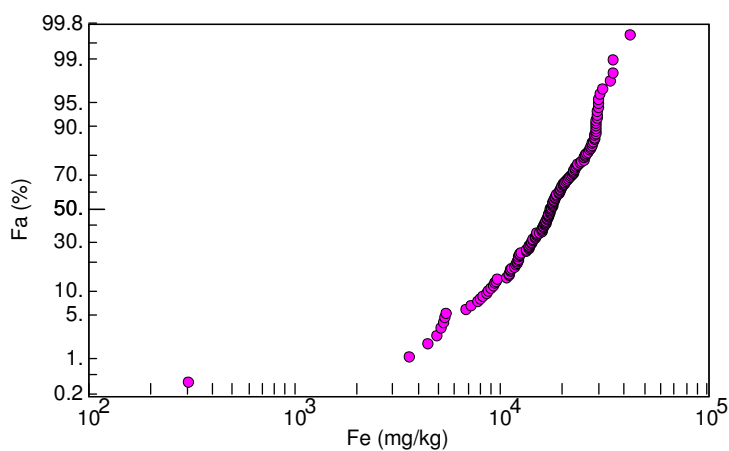
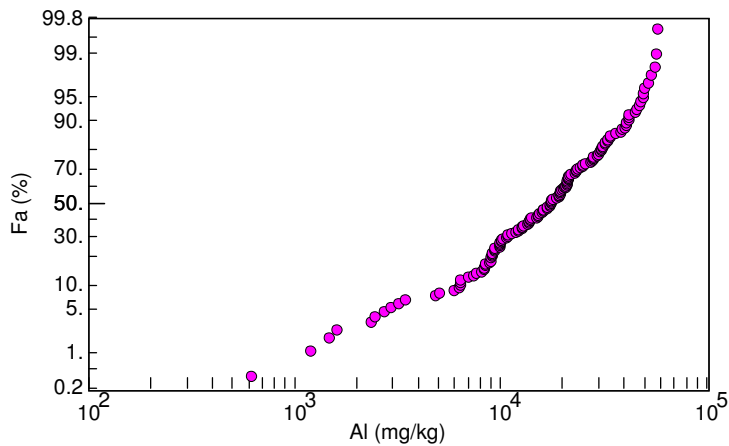
Resultados da PUC-Rio acrescido com alguns resultados do laboratório contratado pela Petrobras

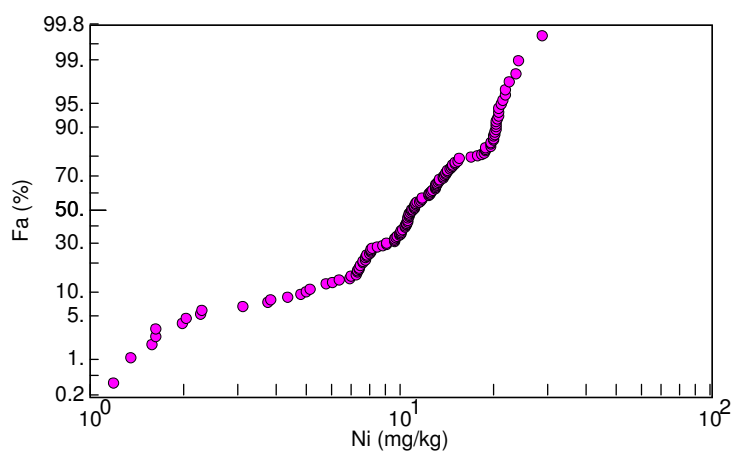
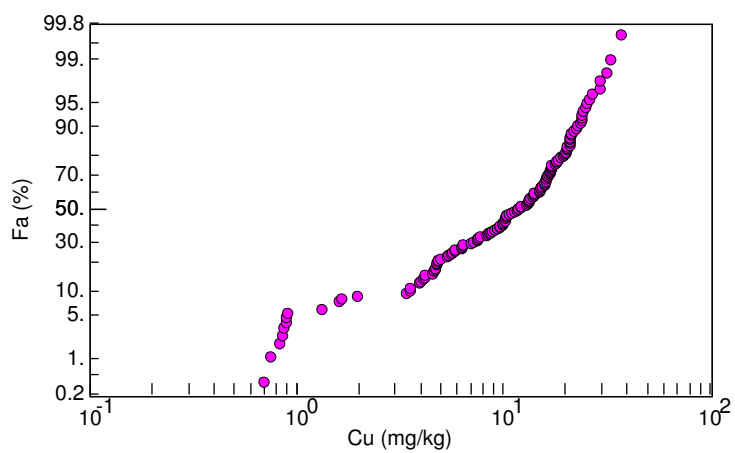
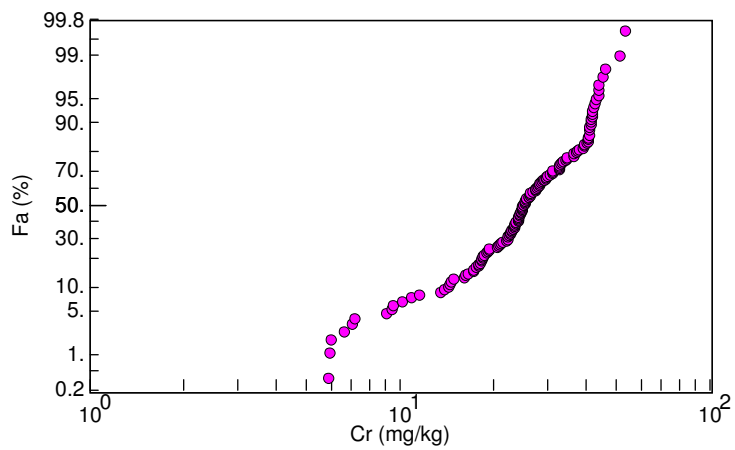
Foi construído um banco de dados contendo os resultados do presente trabalho para Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, acrescidos dos teores de areia, silte, argila, COT e carbonato, bem como profundidade, retirados do relatório. A Tabela 29 corresponde à Tabela 28 acrescida dos valores obtidos no presente trabalho. Pode-se notar que, apesar da não correspondência entre os valores individuais, notada anteriormente, os valores médios encontrados não são muito diferentes, a menos da média observada para ferro, embora sendo, sempre, a média apresentada no presente trabalho maior do que a do relatório.

Tabela 29 – Comparação entre os valores de concentração (mg/kg) de metais em sedimentos da Bacia de Campos encontrados na literatura, os apresentados no relatório do laboratório contratado pela Petrobras e os obtidos na PUC-Rio

Elemento	Rezende <i>et al</i> (2002)	Jerez vergueira <i>et al</i> (2002)	Laboratório contratado pela Petrobras		PUC-Rio			
			Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média
Al (%)	6,8-10,6	1,6-3,6	<0,01	14,4	1,6	0,62	5,8	2,1
Fe (%)	5,8-6,9	0,96-1,7	0,04	3,4	0,93	0,31	4,3	1,9
Ba	165-188	95-750	0,45	515	82,8			
Cr	14-15	17,6-43,1	0,1	76,5	17,7	5,90	53,7	26,9
Cu	3,4-6,3	4,0-52	0,65	63	13,0	0,70	37,6	12,7
Mn	74-88	110-297	0,1	1150	216	34,3	805	312
Ni	6,2-7,7	10,9-34,0	0,35	36,2	8,1	1,2	28,9	12,0
Pb	5,5-6,7	8,8-25,4	0,6	27,4	4,1	0,37	18,2	7,0
V	15,7-17	23,0-45,6	0,45	95	24,6	7,7	76,2	32,9
Zn	24,5-28,9	12,0-167	0,1	137	23,1	6,4	65,0	32,2

Nos anexos 8.3 e 8.4 são apresentadas as estatísticas descritivas destes dados, subdivididos conforme as plataformas e os transetes, bem como segundo as classes de profundidades estabelecidas no presente trabalho. De modo análogo ao realizado com os dados da AS, os gráficos de distribuição log-normal para as concentrações de metais em sedimentos, aqui obtidos, são apresentados na Figura 27. Como no caso anterior, existem elementos que seguem bem uma distribuição log-normal, como Mn, mas, entretanto, observa-se, de um modo geral, um desvio,





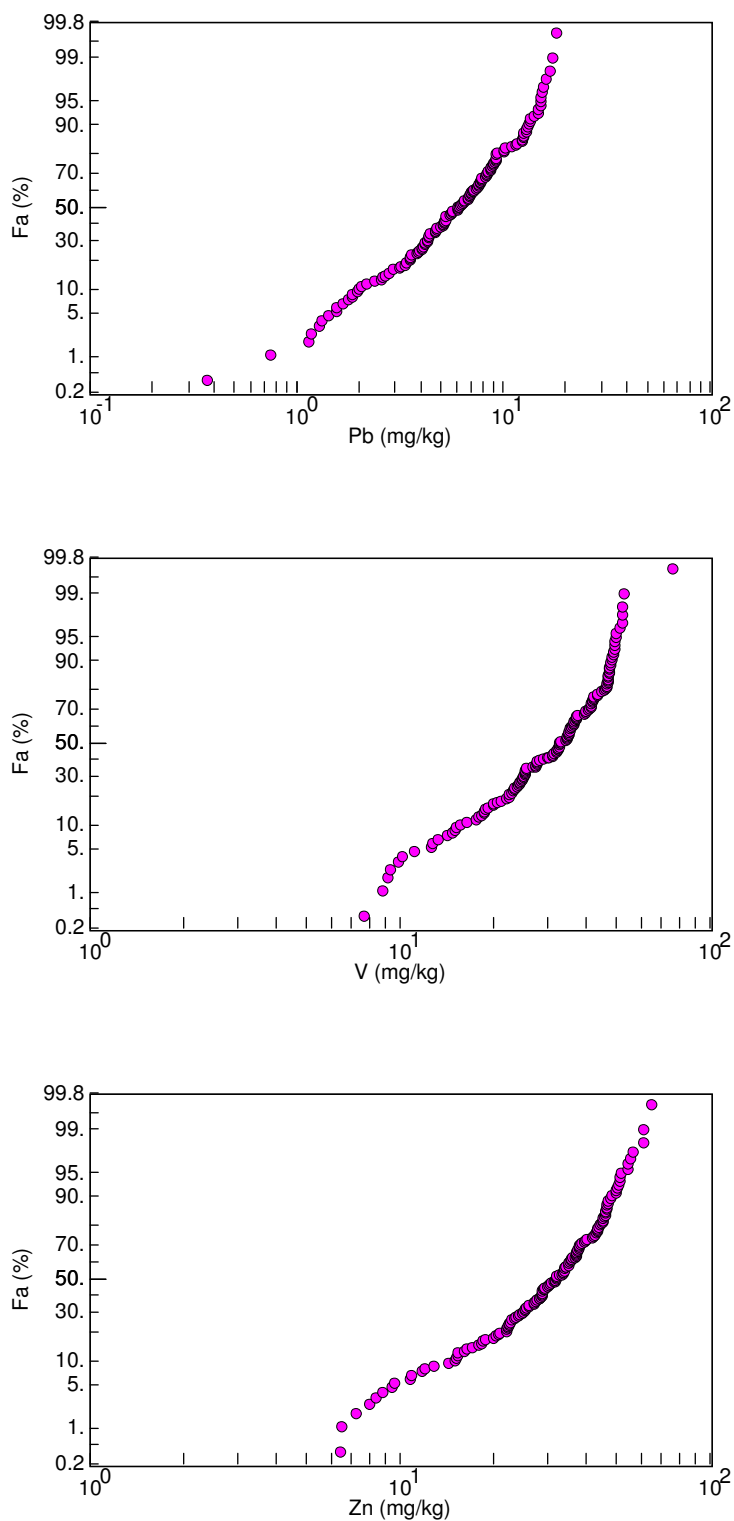


Figura 27 – Gráficos da freqüência acumulada vs log-normal (concentração-mg/kg) de Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn respectivamente com os dados da PUC-Rio

em particular, na região de baixas concentrações, indicando a presença de um sub-grupo, a saber, das amostras com elevado teor de areia, do qual faz parte a plataforma P-22.

Pode-se verificar na Tabela 30 (matriz de correlação) uma correlação muito forte entre o teor de ferro e a concentração de Al, Mn, Cr, Ni, Pb, V e Zn, além de uma correlação estatisticamente válida entre Fe e Cu. É observada a mesma correlação anterior entre a concentração de metais traço no sedimento e o teor de silte e de COT, do mesmo modo, não foi observada esta correlação em relação às argilas. As correlações observadas refletem-se na PCA: foram identificados 3 componentes principais. O primeiro responsável por 43,43% da variabilidade dos dados e envolve todos os metais traço estudados, sua relação com ferro, alumínio, silte e COT. O segundo componente (26,22%) representa a relação inversa entre o teor de areia com a profundidade e com o teor de silte. O terceiro componente (12,88%) relaciona argila e carbonato (Tab.31).

Em relação ao entorno das plataformas a razão Ni/V variou de 0,27 (P-22) a 0,41 (SS-06), todas inferiores a razão de 0,8 para óleos da Bacia de Campos. Em relação às classes de profundidade esta relação varia de 0,32 (1000-2000 metros) a 0,39 (100-200 metros).

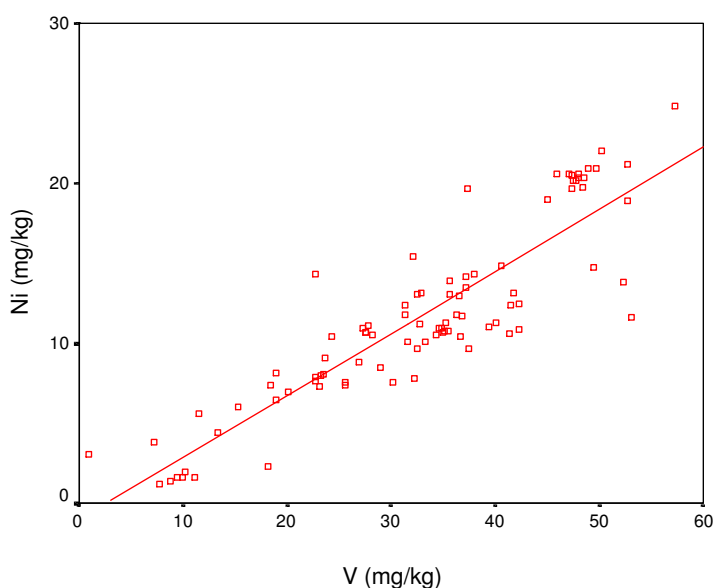


Figura 28 – Gráfico da concentração (mg/kg) de Ni em sedimento em função da concentração de V $[[Ni = (0,361 \pm 0,008) \cdot V, R^2 = 0,961]]$, dados PUC-Rio

Tabela 20 - Correlação entre nove elementos analisados pela PUC-Rio e acrescido de alguns parâmetros (areia, silte, argila, carbonato, profundidade e COT) das amostras de sedimento da Bacia de Campos obtidos do relatório do laboratório contratado pela Petrobras

	Al	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Areia	Silte	Argila	Carb.	COT	Prof.
Al	1,00	0,60	0,64	0,68	0,60	0,70	0,58	0,55	0,53	-0,50	0,48	0,17	-0,22	0,29	0,42
Fe	0,62	1,00	0,76	0,95	0,41	0,88	0,59	0,94	0,82	-0,39	0,38	0,09	-0,27	0,62	0,08
Mn	0,64	0,76	1,00	0,76	0,72	0,87	0,56	0,74	0,78	-0,54	0,59	-0,14	-0,41	0,54	0,41
Cr	0,68	0,95	0,76	1,00	0,45	0,93	0,59	0,88	0,83	-0,44	0,42	0,17	-0,22	0,68	0,05
Cu	0,60	0,41	0,72	0,45	1,00	0,61	0,38	0,40	0,56	-0,62	0,66	-0,08	-0,23	0,26	0,63
Ni	0,70	0,88	0,87	0,93	0,61	1,00	0,58	0,84	0,86	-0,57	0,57	0,07	-0,32	0,67	0,25
Pb	0,58	0,59	0,56	0,59	0,38	0,58	1,00	0,55	0,57	-0,35	0,34	0,01	-0,25	0,30	0,22
V	0,55	0,94	0,74	0,88	0,40	0,84	0,55	1,00	0,79	-0,44	0,44	0,08	-0,20	0,56	0,17
Zn	0,53	0,82	0,78	0,83	0,56	0,86	0,57	0,79	1,00	-0,45	0,48	-0,07	-0,31	0,61	0,18
Areia	-0,50	-0,39	-0,54	-0,44	-0,62	-0,57	-0,35	-0,44	-0,45	1,00	-0,97	-0,25	-0,07	-0,43	-0,60
Silte	0,48	0,38	0,59	0,42	0,66	0,57	0,34	0,44	0,48	-0,97	1,00	0,02	-0,03	0,40	0,65
Argila	0,17	0,09	-0,14	0,17	-0,08	0,07	0,12	0,08	-0,07	-0,25	0,02	1,00	0,54	0,20	-0,18
Carb.	-0,22	-0,27	-0,41	-0,22	-0,23	-0,32	-0,25	-0,20	-0,31	-0,07	-0,32	0,54	1,00	-0,23	-0,25
COT	0,29	0,62	0,54	0,68	0,26	0,67	0,30	0,56	0,61	-0,43	0,40	0,20	-0,23	1,00	-0,11
Prof.	0,42	0,08	0,41	0,05	0,63	0,25	0,22	0,17	0,18	-0,60	0,65	-0,18	-0,25	-0,11	1,00

*os números em vermelho apresentam nível de significância de 99%

*os números em azul apresentam nível de significância de 95%

Tabela 31 - *Factor loading* do PCA da amostras de sedimento da Bacia de Campos dos dados da PUC-Rio acrescido de alguns parâmetros (areia, silte, argila, carbonato, profundidade e COT) do relatório do laboratório contratado pela Petrobras (*factor loadings* >0,4)

Variável	PC 1	PC2	PC3
Ni	0,96	0,17	
Mn	0,91		-0,21
Cr	0,90	0,39	
Fe	0,89	0,38	
V	0,87	0,29	
Zn	0,87	0,22	-0,16
Al	0,74	-0,13	
Cu	0,71	-0,52	
Silte	0,71	-0,55	0,24
Areia	0,70	0,49	-0,42
COT	0,66	0,40	0,11
Profundidade	0,40	-0,83	-0,12
Argila		0,20	0,87
Carbonato	-0,30		0,82
Total	6,08	43,43	43,43
Varinância (%)	3,67	26,22	69,65
Variância	1,80	12,88	82,53
Acum.(%)			

A Figura 28 mostra a forte correlação Ni-V, o que também foi observado com os dados do relatório, embora com um coeficiente de correlação inferior. O coeficiente angular (0,361) espelha a relação Ni/V encontrada, de um modo geral, na região da Bacia de Campos.

A relação da concentração dos metais em sedimentos da Bacia de Campos com o teor de silte e deste com a profundidade tem, certamente, implicações importantes no monitoramento das plataformas. A Figura 29 exemplifica a frequência de distribuição de Fe, V e Zn em sedimentos, ressaltando as classes de profundidade de 100-200 metros

(vermelho), de 200-500 metros (vermelho forte) e a de 500-1000 metros (azul claro), pode-se notar que as concentrações das amostras a menores profundidades são menores do que as a maiores profundidades nos três casos.

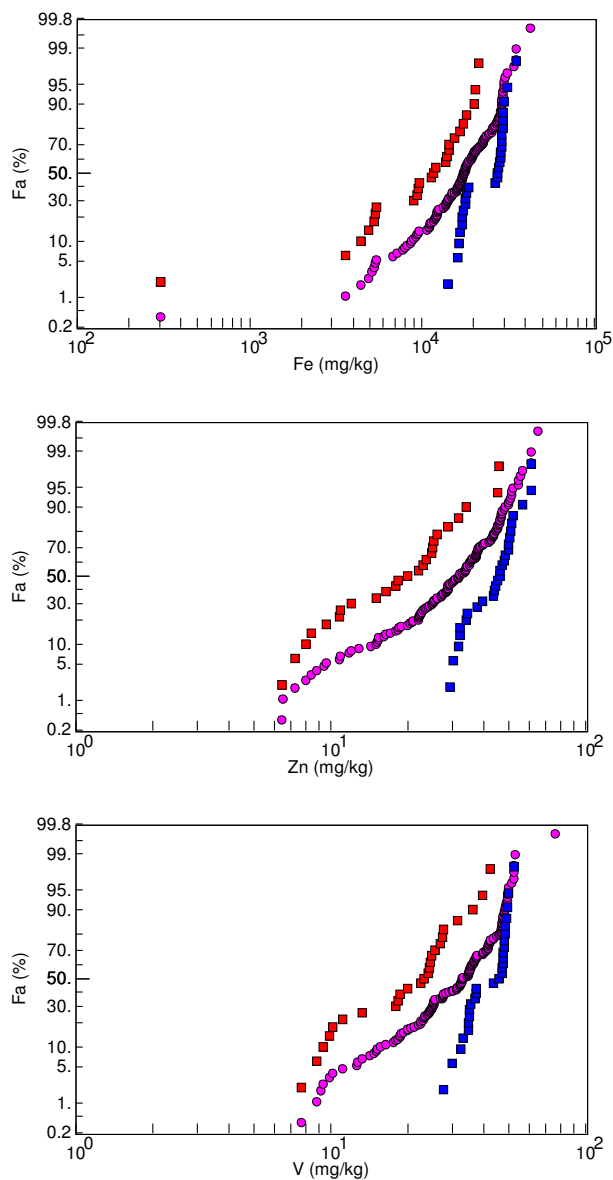


Figura 29 – Gráfico da frequência acumulada vs log (concentração-mg/kg) Fe, V e Zn respectivamente em função da profundidade

Uma forma adicional de se avaliar a relação entre as variáveis é a análise de agrupamentos (cluster analysis). Trabalhando-se com as variáveis normalizadas (“z values”), empregando-se o método de Wards e medindo-se a distância euclidiana quadrada, observam-se no dendograma obtido, três grandes grupos, um contendo Fe, COT

e metais traço como Ni, V e Zn, outro expressa a relação entre silte, profundidade e uma série de metais como Al, Mn, Cu e Pb. O último grupo mostra a relação argila/carbonatos, que já havia sido apontada na PCA acrescida da areia. Ou seja, a análise de aglomerados subdividiu a primeira componente principal em dois aglomerados. Um mostrando a relação de alguns metais com o teor de Fe e COT e outro ressalta a relação entre silte e profundidade e a dependência da concentração de metais como Cu e Pb com estes dois fatores (Figura 30).

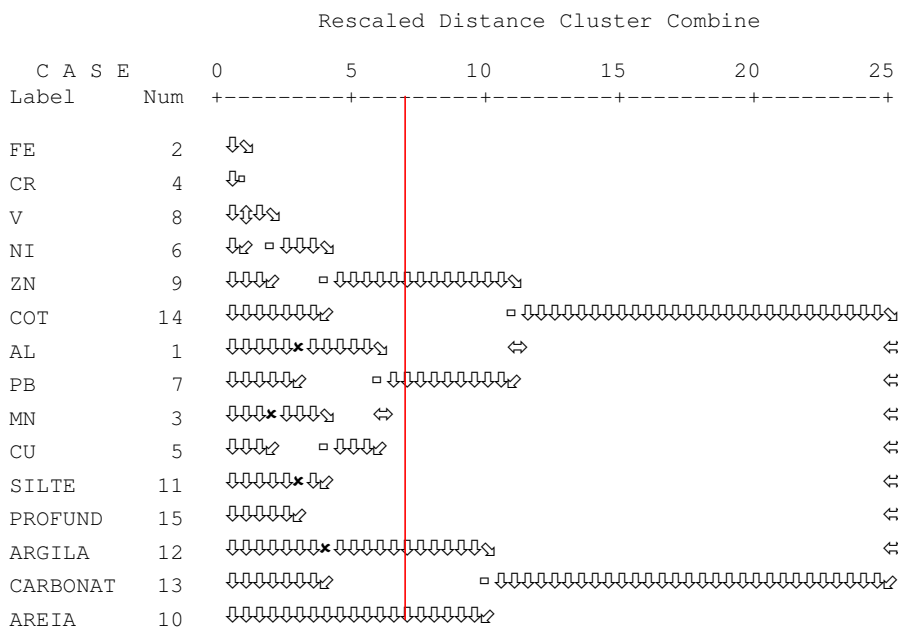


Figura 30 - Dendrograma obtido pela análise de agrupamento (CA) hierárquico para nove elementos analisados pela PUC-Rio e acrescido de alguns parâmetros (areia, silte, argila, carbonato, profundidade e COT) do relatório do laboratório contratado pela Petrobras das amostras de sedimento Bacia de Campos

Após recalcular-se os valores de EF e IG, empregando os valores obtidos no presente trabalho, apenas dois valores de EF para Zn e um para Cu estiveram acima de 2, na realidade, entre 2-5, e nenhum valor de $IG > 1$ foi encontrado, para as amostras no entorno das plataformas aqui estudadas. Desta avaliação de EF, foi retirada a amostra P-22 10, porque apresentou um valor muito baixo para Fe, que entra como parâmetro normalizador no cálculo de EF, conseqüentemente, nesta amostra, o EF foi superior a 2 para todos os metais estudados.

Em linhas gerais, pode-se constatar que apesar das diferenças encontradas entre os valores de concentração de metais em sedimentos, observa-se um mesmo denominador

comum trabalhando-se com os resultados do relatório e da PUC-Rio. Resultado este que parece indicar não haver um impacto ambiental, realmente, mensurável em termos da influência das sete plataformas consideradas neste trabalho (Albacora, Espadarte, Marlim Sul, Namorado 2, P-18, P-22 e SS-06). No entanto, é recomendável a investigação mais detalhada do *background* da região da Bacia de Campos, para a determinação do IG e do EF.