



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Isabela Birnfeld Troyack

**Avaliação de teores de prata em amostras de solo utilizando a  
técnica de fluorescência de raios X (pXRF): estudo de caso em  
Resende – RJ**

Rio de Janeiro

2020

Isabela Birnfeld Troyack

**Avaliação de teores de prata em amostras de solo utilizando a técnica de fluorescência de raios X (pXRF): estudo de caso em Resende – RJ**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Wenceslau Geraldes Teixeira, D.Sc.

Coorientadora: Carin Von Muhlen, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

T864 Troyack, Isabela Birnfeld.  
Avaliação de teores de prata em amostras de solo utilizando a técnica de fluorescência de raios X (pXRF): estudo de caso em Resende - RJ / Isabela Birnfeld Troyack. – 2020.  
176f.

Orientador: Wenceslau Geraldes Teixeira.  
Coorientadora: Carin Von Muhlen.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Solos - Poluição - Teses. 3. Prata - Teses. 4. Espectroscopia de raio X - Teses. 5. Gestão ambiental - Teses. I. Teixeira, Wenceslau Geraldes. II. Von Muhlen, Carin. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 332.368

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.



Assinatura

15/06/2020

Data

Isabela Birnfeld Troyack

**Avaliação de teores de prata em amostras de solo utilizando a técnica de fluorescência de raios X (pXRF): estudo de caso em Resende – RJ**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 30 de abril de 2020.

Banca Examinadora:



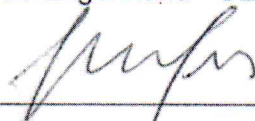
Prof. Wenceslau Geraldes Teixeira, D.Sc. (Orientador)

Faculdade de Engenharia – UERJ / Embrapa



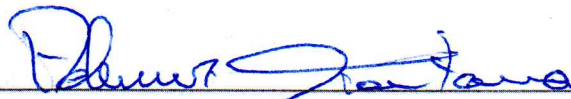
Prof<sup>a</sup>. Carin Von Muhlen, D.Sc (Coorientadora)

Faculdade de Engenharia - UERJ



Dr. Gustavo Mattos Vasques

Embrapa Solos



Prof. Ademir Fontana, D.Sc

Embrapa Solos

Rio de Janeiro

2020

## DEDICATÓRIA

A Jecy e Otavio (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Essa é uma dissertação et. al., com muitos colaboradores, incentivadores e apoiadores. Espero lembrar de todos, minha gratidão vai muito além dessas linhas.

Agradeço a Deus por tudo. Agradeço à minha família, por tanto amor, compreensão e apoio. Minha avó, Neusa, minha mãe, Sandra, meu pai, Carlos e meu avô, Walter, sem vocês eu nada seria. Agradeço ao meu companheiro Maurício, por tamanha força, amor, noites em claro, certamente essa pesquisa não seria possível sem sua participação. Agradeço ao meu orientador, Wenceslau, pela paciência, esforço e dedicação, a minha coorientadora, Carin, pelo auxílio nos trabalhos de campo, ânimo e exemplos, as lições que aprendi com ambos foram muito além do conhecimento teórico.

Agradeço as maravilhosas Julia (faltam palavras para tanto), a Bia, a Natalie, a Nina, a Bianca, vocês foram presentes nessa existência. Agradeço ao Gustavo, pela imensa ajuda e disponibilidade, a Beth, por todo o incentivo e conhecimento. Agradeço a Wania e Amanda, vocês foram incríveis e não me deixaram desistir. Ao Sr. Fugita e ao Nilton pela boa vontade em visitar a UERJ num sábado para mostrar as áreas da antiga fábrica e contribuir com esse trabalho. Agradeço ao Ademir pelas muitas contribuições.

Agradeço a Dai, Tatá, Nina T., Sarah, Fred, Michele pelas revisões, dicas incentivo e todo o resto. Agradeço a Raquel C., por compreender a minha ausência, me apoiar em tudo e trabalhar por duas muitas vezes. Agradeço ao Marcus pelo auxílio na coleta e aos funcionários do Campus de Resende da UERJ pelas informações.

Agradeço a toda equipe da Embrapa Solos que de alguma forma participou dessa pesquisa, seja disponibilizando o espaço, realizando as análises, fornecendo ótimas sugestões. Agradeço ao CETEM pelas análises químicas no ICP. Agradeço a Haztec, em especial à equipe operacional, Claudia e Marcus pelas liberações e por todo incentivo. Agradeço a Marcia pela ideia do tema, e todos os professores do PEAMB que tanto contribuíram para minha formação. Agradeço ao Mateus pelo auxílio em geoestatística. Por fim, mas, não menos importante agradeço aos meus amigos queridos, que tornam tudo mais leve e me fazem seguir, em especial a minha segunda família da UFF, aos queridos do CEDERJ, a Bia e Inácio, a dona Luiza, a Andressa, Vanessas, Carol, Ciumara, Miguel e Regina.

Quem quer passar além do Bojador  
tem que passar além da dor.

*Fernando Pessoa*

## RESUMO

TROYACK, Isabela Birnfeld. *Avaliação de teores de prata em solo contaminado com uso da técnica de fluorescência de raios X (pXRF): estudo de caso em Resende – RJ*. 2020. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Os espectrômetros de fluorescência de raios x portátil (pXRF) vem sendo utilizados para determinação rápida e econômica de teores totais de oligoelementos em diferentes matrizes, incluindo o solo. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o pXRF para avaliação de teores de prata em amostras de solo em área pertencente ao Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ, onde anteriormente funcionaram empresas de produção filmes radiográficos. Para tanto, foram coletadas amostras de solo na camada superficial (0-5 cm), preparadas por diferentes metodologias expeditas, cujo processamento incluiu: secagem, desagregação, peneiramento e moagem. As amostras com os diferentes preparos foram pressionadas manualmente em pequenos recipientes plásticos e analisadas no pXRF. Para validação dos resultados foram escolhidas algumas amostras para análise pelo método de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), técnica de referência para determinação de oligoelementos. Foram realizadas análises estatísticas e comparados mapas de isoconcentração gerados a partir de técnicas de interpolação (krigagem ordinária e *thin plate splines*) utilizando diferentes malhas de pontos de amostragem. Os resultados indicaram altas concentrações de prata próximo ao prédio que produzia o nitrato de prata. A análise multielementar do pXRF também indicou anomalias para: mercúrio, chumbo, selênio e zinco. Com exceção da prata, as demais substâncias químicas de interesse (SQIs) observadas não estão relacionadas ao uso pregresso. O pXRF permitiu a avaliação qualitativa e semi quantitativa de prata no solo, com uma boa correlação com as análises da prata por ICP-AES até o teor de  $1510 \text{ mg kg}^{-1}$ , independentemente do tipo de processamento das amostras. A ausência de correlação entre os dois métodos de análise em concentrações superiores a  $1510 \text{ mg kg}^{-1}$ , possivelmente, foi devido ao método de extração parcial - USEPA 3050 B - utilizado para as análises no ICP, que subestimou os resultados. Na avaliação dos mapas de isoconcentração, a redução na malha de amostragem não alterou a localização do *hot spot*, entretanto se observaram variações significativas nas concentrações.

Palavras chave: Gerenciamento de áreas contaminadas; Investigação ambiental; Técnicas de determinação; Solos contaminados por prata; Fluorescência de raios X portátil (pXRF); Krigagem.



## ABSTRACT

TROYACK, Isabela Birnfeld. *Evaluation of silver levels in contaminated soil using Portable X-ray fluorescence (pXRF): a case study in Resende - RJ.* 2020. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Portable x-ray fluorescence (pXRF) technology have been used to rapid and cost-effective determination of trace elements in different matrices, including soil samples. This research evaluates the use of a portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF) for the measurement of silver contamination on soil samples collected at UERJ's Regional Resende Campus (CRR), where radiographic film production companies previously existed. Therefore, samples of topsoil (0,05 m) were prepared by different expeditious methodologies, whose processing included: drying, disaggregation, sieving and grinding. Samples with different preparations were pressed manually in small plastic containers and analyzed by pXRF. To validate the results, some samples were chosen for analysis by the method of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), a reference technique for the determination of trace elements. Statistical analyzes were carried out and isoconcentration maps generated from interpolation techniques (ordinary krigagen and thin plate splines) were compared using different sampling point meshes. The results indicated high concentrations of silver near the building that used to produce silver nitrate. The multi-element analysis of pXRF also indicated anomalies for: mercury, lead, selenium and zinc. Outside of silver, the other elements observed are not related to previous use.. The pXRF provides qualitative and semi-quantitative evaluation of silver in the soil, with a good correlation to ICP-AES up to the concentration of 1510 mg kg<sup>-1</sup>, regardless of the type of processing of the samples. At higher concentrations, no correlation was observed between this two analytical methods, possibly due to the partial extraction method - USEPA 3050 B - used for the ICP analyzes, which underestimated the results. In the evaluation of isoconcrete maps, the reduction in the sampling grid did not change hot spot's location, however significant variations in concentrations were observed.

Keywords: Management of contaminated areas; Ambiental investigation; Determination techniques; Portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF); Krigagen.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de distribuição direcionada dos pontos de amostragem em avaliação de áreas contaminadas .....     | 36 |
| Figura 2. Esquema de amostragem aleatória simples em avaliação de áreas contaminadas .....                          | 37 |
| Figura 3. Esquema de amostragem aleatória estratificada em avaliação de áreas contaminadas .....                    | 38 |
| Figura 4. Esquema de malha regular do tipo quadrada em avaliação de áreas contaminadas .....                        | 39 |
| Figura 5. Esquema de adensamento de amostras nas subáreas com presença de contaminantes em uma malha quadrada ..... | 40 |
| Figura 6. Esquema de malha triangular regular em avaliação de áreas contaminadas .....                              | 40 |
| Figura 7. Esquema de amostragem agrupada em avaliação de áreas contaminadas .....                                   | 42 |
| Figura 8. Comparativo entre os desenhos de amostragem.....  | 46 |
| Figura 9. Representação dos fundamentos da fluorescência de raios X.....  | 53 |
| Figura 10 . Fluxograma das etapas resumidas do trabalho.....  | 67 |
| Figura 11. Bacia Sedimentar de Resende .....  | 68 |
| Figura 12. Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ .....   | 69 |
| Figura 13. Mapa Geológico da Bacia de Resende .....   | 70 |
| Figura 14. Levantamento das atividades desenvolvidas na área .....  | 73 |
| Figura 15. Localização das amostras coletadas na fase preliminar .....  | 75 |
| Figura 16. Material utilizado no preparo de amostras .....  | 76 |
| Figura 17. Preparo de amostras em saco plástico hermético.....  | 77 |
| Figura 18. Preparo de amostras em tampas de tubo Falcon.....  | 78 |
| Figura 19. Malha de amostragem – sul do antigo prédio de produção de nitrato de prata .....                         | 80 |
| Figura 20. Área de coleta de amostras - sul do prédio que realizava produção de nitrato de prata .....              | 81 |
| Figura 21. Amostras prioritárias.....   | 84 |
| Figura 22. Esquema de seleção das malhas de amostragem.....   | 90 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 23. Resultados de prata no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg <sup>-1</sup> .....                                 | 97  |
| Figura 24. Resultados de mercúrio no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg <sup>-1</sup> .....                              | 98  |
| Figura 25. Resultados de chumbo no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg <sup>-1</sup> .....                                | 99  |
| Figura 26. Resultados de selênio no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg <sup>-1</sup> .....                               | 100 |
| Figura 27. Resultados de zinco no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg <sup>-1</sup> .....                                 | 101 |
| Figura 28. Resultados de prata no solo (ICP) - mg kg <sup>-1</sup> .....  | 105 |
| Figura 29. Semivariogramas das amostras intactas.....   | 120 |
| Figura 30. Mapas das amostras intactas - krigagem ordinária .....   | 121 |
| Figura 31. Mapas das amostras intactas – TPS.....   | 122 |
| Figura 32. Semivariograma das 30 amostras analisadas para Ag pelo pXRF (pXRF 1mm) e ICP-AES.....  | 123 |
| Figura 33 e Figura 34 – Teores de Ag (mg kg <sup>-1</sup> ) pXRF estimados por pXRF com a utilização de 30 dados por krigagem ordinária e TPS ..... | 124 |
| Figura 35 e Figura 36 Teores de Ag (mg kg <sup>-1</sup> ) estimados por ICP-AES com a utilização de 30 dados por krigagem ordinária e TPS .....     | 124 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1. Comparativo dos grides amostragem de solo em áreas contaminadas.....   | 44  |
| Tabela 2. Valores Orientadores da Resolução CONAMA 420 para prata no solo .....  | 58  |
| Tabela 3. Limites de detecção (LD) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).....  | 83  |
| Tabela 4. Massas utilizadas de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) para o preparo de amostras padrões .....   | 85  |
| Tabela 5. Análise de teores de metais em amostras de solos do CCR – UERJ Resende analisados com pXRF ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) .....                           | 92  |
| Tabela 6. Resumo da análise multielementar na malha detalhada da avaliação dos metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras do Campus de Resende - RJ .....   | 96  |
| Tabela 7. Resultados de pH nas amostras de solo .....  | 102 |
| Tabela 8. Descrição estatística dos resultados obtidos pelas diferentes metodologias de análise .....  | 106 |
| Tabela 9. Correlação linear entre as diferentes metodologias de análise (ICP – AES e pXRF) – todas as amostras.....  | 108 |
| Tabela 10. Correlação linear entre as diferentes metodologias de análise (ICP – AES e pXRF) – apenas para as 30 amostras prioritárias .....                  | 108 |
| Tabela 11. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF).....  | 108 |
| Tabela 12. ANOVA entre os diferentes preparos (dados não transformados) e avaliação das pressuposições.....  | 109 |
| Tabela 13. ANOVA entre os diferentes preparos (transformação Box Cox) e avaliação das pressuposições.....  | 109 |
| Tabela 14. Comparativo dos resultados pelas metodologias de análise ICP e pXRF – Teores de prata em $\text{mg kg}^{-1}$ .....                                | 110 |
| Tabela 15. Correlação linear entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag $<1510 \text{ mg kg}^{-1}$ .....                        | 111 |
| Tabela 16. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag $<1510 \text{ mg kg}^{-1}$ ..... | 112 |
| Tabela 17. Correlação linear entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag $>1510 \text{ mg kg}^{-1}$ .....                        | 112 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 18. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag >1510 mg kg <sup>-1</sup> .....                    | 113 |
| Tabela 19. Curva de calibração de prata no solo - pXRF .....   | 113 |
| Tabela 20. Comparação entre os teores de Ag feitos com a média de 30 amostras e de uma amostra composta (mg kg <sup>-1</sup> ).....  | 115 |
| Tabela 21. Umidade das amostras e comparação das estimativas dos teores de Ag determinadas pelo pXRF em amostras preparadas de quatro maneiras – mg kg <sup>-1</sup> .         | 116 |
| Tabela 22. Estimativa do número de amostras simples do solo para estimativa de valores com tolerância de 20 % em relação à média nos intervalos de confiança de 80 e 95% ..... | 117 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|   |     |
|---|-----|
| Gráfico 1. Exemplo de semivariograma experimental com patamar .....   | 60  |
| Gráfico 2. Boxplot dos resultados obtidos para os diferentes preparos das amostras analisadas pelo pXRF e das amostras prioritárias analisadas pelo ICP-AES .....               | 107 |
| Gráfico 3. Gráficos de dispersão dos resultados obtidos para os diferentes preparos das amostras analisadas pelo pXRF e das amostras prioritárias analisadas pelo ICP-AES ..... | 107 |
| Gráfico 4. Regressão entre os teores de Ag avaliados pelo método do pXRF e ICP - AES .....  | 112 |
| Gráfico 5. Curva de calibração de teores de Ag no solo em função das estimativas de Ag pelo pXRF (Delta Premium, Innov-x). Concentrações < 5000 mg kg <sup>-1</sup> .....       | 114 |
| Gráfico 6. Curva de calibração de teores de Ag no solo em função das estimativas de Ag pelo pXRF (Delta Premium, Innov-X). Concentrações > 5000 mg kg <sup>-1</sup> .....       | 114 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                           |   |
|---------------------------|---|
| ABNT                      | Associação Brasileira de Normas Técnicas  |
| AEC                       | Capacidade de Troca Aniônica  |
| AMI                       | Amostragem Multi incremento   |
| ASTM                      | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais e Testes)   |
| CE                        | Condutividade Elétrica  |
| CEa                       | Condutividade Elétrica Aparente   |
|                           | <i>Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability</i>  |
| CERCLA                    | <i>Act</i> (Lei Abrangente de Resposta, Compensação e Responsabilidade Ambiental)   |
| CETEM                     | Centro de Tecnologia Mineral  |
| CETESB                    | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  |
| CONAMA                    | Conselho Nacional do Meio Ambiente  |
| CQ                        | Controle de Qualidade   |
| CRR                       | Campus Regional de Resende  |
| CV                        | Coeficiente de Variação   |
| DD                        | Decisão de Diretoria da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  |
| EMBRAPA                   | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária   |
| FAAs                      | <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica de Chama )  |
| FEAM                      | Fundação Estadual do Meio Ambiente  |
| FID                       | <i>Flame Ionization Detector</i> (Detector por Ionização de Chama)  |
| GFAA                      | <i>Graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica por Forno de Grafite)                          |
| GQ                        | Garantia de Qualidade   |
| HCH                       | Hexaclorociclohexano  |
| ICP-AES<br>ou ICP-<br>OES | <i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i><br>(Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) |

|        |  |
|--------|--|
| ICP-MS | <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado) |
| INEA   | Instituto Estadual do Ambiente   |
| ITRC   | <i>Interstate Technology &amp; Regulatory Council</i>  |
| MCA    | Modelo Conceitual da área  |
| MM     | Massa Molar  |
| N      | Número   |
| NBR    | Norma Brasileira   |
| NIST   | National Institute of Standards and Technology   |
| PAH    | Hidrocabonetos Policíclicos Aromáticos   |
| PCB    | Bifenilas Policloradas   |
| PEAMB  | Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental  |
| pH     | Potencial Hidrogeniônico   |
| PID    | Photoionization detector (detector de fotoionização)   |
| ppm    | Parte por milhão   |
| pXRF   | espectrofotômetro de fluorescência de raios X portátil   |
| SM     | Susceptibilidade Magnética   |
| SQI    | Substância Química de Interesse  |
| SW-846 | <i>Test Methods for Evaluating Solid Waste</i>   |
| TFSA   | Terra fina seca ao ar  |
| TPS    | <i>Thin Plate Spline</i>   |
| UD     | Unidade de Decisão   |
| UERJ   | Universidade do Estado do Rio de Janeiro   |
| USEPA  | <i>United States Environmental Protection Agency</i>   |
| VOC    | Compostos Orgânicos Voláteis   |
| XRF    | Espectrofotômetro de Fluorescência Raio X  |



## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 17 |
| <b>Objetivos</b> .....   | 19 |
| <b>1. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....  | 20 |
| <b>1.1 Gerenciamento de Áreas Contaminadas</b> .....                                     | 20 |
| 1.1.1 Histórico e legislação sobre o gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil ..... | 22 |
| 1.1.2 Investigação ambiental do solo .....   | 31 |
| 1.1.3 Esquema amostral .....   | 34 |
| 1.1.4 Métodos screening .....  | 46 |
| <b>1.2 Métodos de preparo e determinação de metais em amostras de solo</b> .....         | 47 |
| 1.2.1 Métodos de extração de metais em amostras de solo .....                            | 48 |
| 1.2.2 Métodos de determinação de metais em amostras de solo .....                        | 50 |
| 1.2.3 ICP AES e ICP MS .....   | 51 |
| 1.2.4 Fluorescência de raios X.....  | 52 |
| <b>1.3 Contaminação de prata no solo</b> .....   | 55 |
| <b>1.4 Geoestatística</b> .....  | 58 |
| 1.4.1 Krigagem.....  | 62 |
| <b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 67 |
| <b>2.1 Área de Estudo – Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ</b> .....               | 68 |
| 2.1.1 Caracterização Regional .....  | 69 |
| 2.1.1.1 <i>Caracterização geológica e pedológica</i> .....                               | 69 |
| 2.1.1.2 <i>Caracterização hidrogeológica</i> .....                                       | 71 |
| <b>2.2 Levantamento Preliminar de Dados</b> .....  | 71 |
| 2.2.1 Entrevista com ex funcionário da fábrica.....                                      | 71 |
| 2.2.2 Coleta preliminar das amostras de solo .....                                       | 74 |
| 2.2.3 Análise das amostras preliminares .....  | 78 |
| <b>2.3 Seleção e coleta de amostras na malha detalhada</b> .....                         | 79 |
| <b>2.4 Preparo e Análises das amostras</b> .....   | 81 |
| 2.4.1 Preparo das amostras .....   | 81 |
| 2.4.2 Análise pelo pXRF .....  | 82 |
| 2.4.3 Seleção de amostras para análise por ICP-AES e pH .....                            | 83 |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 2.4.4 | Análise de pH.....  | 84         |
| 2.4.5 | Análise química ICP-AES.....  | 84         |
| 2.4.6 | Curva de calibração de prata no solo para estimativas com o pXRF .....  | 85         |
| 2.5   | <b>Metodologia utilizada para avaliação da influência do preparo das amostras nos resultados e da eficácia do pXRF nas estimativas dos teores de prata solo .....</b> | <b>86</b>  |
| 2.6   | <b>Estimativa do número de amostras para estimativa de valores médios dentro de intervalo de confiança pré determinado .....</b>                                      | <b>87</b>  |
| 2.7   | <b>Geração de mapas utilizando técnicas de interpolação .....</b>   | <b>88</b>  |
| 3.    | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>  | <b>91</b>  |
| 3.1   | <b>Resultado da amostragem preliminar .....</b>   | <b>91</b>  |
| 3.2   | <b>Resultado da análise multielementar pelo pXRF na malha detalhada ..</b>  | <b>94</b>  |
| 3.3   | <b>Resultados de pH.....</b>  | <b>102</b> |
| 3.4   | <b>Resultado da análise de prata pelo ICP-AES.....</b>  | <b>103</b> |
| 3.5   | <b>Influência do preparo das amostras e avaliação do pXRF nas estimativas dos teores de prata solo .....</b>  | <b>106</b> |
| 3.5.1 | Influência da composição de amostras .....  | 115        |
| 3.5.2 | Influência da umidade .....   | 116        |
| 3.6   | <b>Estimativa do número de amostras representativas .....</b>   | <b>117</b> |
| 3.7   | <b>Efeito da malha de amostragem na geração de mapas de contaminação por prata no solo – caso de Resende – RJ .....</b>   | <b>118</b> |
| 4.    | <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>125</b> |
|       | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>127</b> |
|       | <b>ANEXOS .....</b>   | <b>134</b> |

## INTRODUÇÃO

A desativação de empreendimentos industriais pode ter como legado passivos ambientais, sendo imprescindível a análise do solo após a desmobilização de atividades potencialmente poluidoras para avaliação da contaminação (SÁNCHEZ, 2001). De forma geral, é no solo que a maior massa dos contaminantes se concentra, especialmente, nas áreas fonte (CETESB, 2017).

A caracterização de uma área contaminada é um fator crítico na estimativa de risco, bem como no projeto de remediação, interferindo na efetividade, custo e eficiência da intervenção. A inovação contínua e o avanço dos métodos de investigação estão transformando as abordagens técnicas e econômicas do gerenciamento de áreas contaminadas. A implementação de uma abordagem dinâmica, com resultados em tempo real, coleta de grande quantidade de dados estrategicamente localizados que permitam a avaliação tridimensional da contaminação na(s) matriz(es) de interesse fornecem Modelos Conceituais da Área (MCA) mais efetivos para tomada de decisão. Além disso, essa abordagem dinâmica de caracterização reduz o valor gasto tanto na remediação como na própria investigação, se comparada às metodologias tradicionalmente utilizadas (SUTHERSAN, QUINNAN e WELTY, 2015).

De forma geral, os estudos convencionais de gerenciamento de áreas contaminadas muitas vezes adotam que a incerteza dos dados está apenas relacionada ao método analítico utilizado, negligenciando outras variáveis envolvidas, como a heterogeneidade da matriz, interação contaminante-matriz e procedimentos de amostragem. Nas investigações ambientais de baixa resolução, tradicionalmente realizadas no Brasil, os dados de concentração são gerados com base em um número pequeno de amostras em relação ao volume da matriz ambiental contaminada (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003).

Essa questão se torna ainda mais crítica para os solos, meio com alta variabilidade (GILBERT e DOCTOR, 1985). O solo tem sua variabilidade que se inicia com os grandes constituintes: fase sólida - mineral, orgânico e; fase porosa - ar e água. A variação das partes, se soma às variações dos constituintes da fase sólida, que tem variação de tamanho, estágio de alteração e reatividade, assim como da forma que estão arrançados, formando agregados ou dispersos e individualizados.

Dessa forma, torna-se defensável a utilização de métodos analíticos com maior incerteza associada, contanto que reduzam as incertezas relacionadas à amostragem. De acordo com a Decisão da CETESB nº 038/2017/C (DD-038), publicada em 07 fevereiro de 2017, numa avaliação inicial ou sempre que existam incertezas associadas ao MCA, é necessária a aplicação de métodos de investigação que proporcionem informações sobre o meio físico ou sobre a natureza e a distribuição das substâncias químicas de interesse, tais como métodos de *screening* (CETESB, 2017).

Uma das ferramentas que permitem a avaliação de uma grande quantidade de dados, com baixo custo por amostra, com possibilidade de obter resultados em tempo real e tomada de decisão dinâmica é o uso do espectrofotômetro de fluorescência raio X portátil – pXRF, método *screening* para análise de metais e outros elementos não metálicos (WEINDORF, BAKR e ZHU, 2014).

Alguns metais são extremamente tóxicos para saúde humana e para outros organismos, dentre aqueles que causam grandes preocupações ambientais quando presentes no ambiente são: cromo (Cr), cádmio (Cd), zinco (Zn), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), arsênio (As), níquel (Ni), cobre (Cu) e prata (Ag) (SUTHERSAN, HORST, *et al.*, 2017). Normalmente, as maiores concentrações de metais nas áreas fonte são encontradas nos horizontes superficiais do solo, onde há maior acúmulo de matéria orgânica, o que possibilita a formação de quelatos, imobilizando-os. Todavia, para alguns metais existe a possibilidade de mobilização ao longo do perfil, atingindo a água subterrânea (FILIZOLA, GOMES e SOUZA, 2006).

Neste contexto, este trabalho apresenta a avaliação os teores de Ag no solo no Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ. O terreno onde se encontra a CCR-UERJ foi doado à estado do Rio de Janeiro pela Kodak em 2001 e está inserido na bacia sedimentar de Resende. Anteriormente, nesta área funcionaram empresas de produção de filmes radiográficos e purificação de prata metálica. O CCR-UERJ aproveitou as estruturas da fábrica, sem realização de grandes reformas, aterros ou terraplanagens.

## Objetivos

Este estudo teve como objetivo geral avaliar o uso do pXRF para estimar a contaminação de prata na superfície do solo em área com utilização industrial anterior, atualmente pertencente ao CRR da UERJ em Resende - RJ.

Diante do objetivo geral proposto, pretendeu-se:

- Avaliar as concentrações de prata em amostras de solo no Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ;
- Apresentar os resultados de varredura de metais obtidos com o pXRF na área de interesse;
- Avaliar a utilização do pXRF nas estimativas dos teores de prata por meio da comparação dos resultados com aqueles obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), utilizando-se o método de extração USEPA 3050B;
  - Avaliar os diferentes métodos de processamentos expeditos das amostras para análise no pXRF;
  - Estimar o número de amostras de solo a serem analisadas pelo pXRF para obtenção de teores médio de prata com um erro relativo de 20% da média, com intervalos de confiança de 95% e 80%;
  - Comparar os mapas gerados dos teores de prata a partir de técnicas de interpolação (krigagem e *thin plate spline*) utilizando diferente malhas de pontos de amostragem.

## 1. REVISÃO DA LITERATURA

### 1.1 Gerenciamento de Áreas Contaminadas

Por muito tempo o solo foi visto como um depósito sem fim de resíduos, substâncias tóxicas de diversos tipos foram destinadas sem qualquer procedimento que garantisse a salubridade do ecossistema e populações próximas aos despejos. Somente a partir da década de 70, maiores atenções foram direcionadas à proteção do solo e, posteriormente, da água subterrânea, especialmente devido a alguns casos trágicos como “Love Canal”, nos Estados Unidos, “Lekkerkerk”, na Holanda; e “Ville la Salle”, no Canadá (CETESB, 1999).

Entre estes casos destaca-se “Love Canal”, na cidade de Niagara Falls nos Estados Unidos, onde no fim do século XIX, com o intuito de gerar energia elétrica, William T. Love, propôs o desvio de parte do curso do rio Niagara. O projeto não foi adiante, mas parte do canal foi escavada tornando-se um vazadouro de lixo, entre 1920 e 1953. No início do século XX, a empresa Hooker se instalou na região e, em 1942 passou a aterrar e despejar ali seus resíduos industriais. A área foi comprada pela empresa Hooker em 1947 e, com sua capacidade de estocagem esgotada, em 1953 foi vendida pelo preço “simbólico” de US \$1,00 para a Comissão Escolar de Niagara Falls, a qual construiu uma escola no local em 1955 (SÁNCHEZ, 2001); (HERCULANO, 2001). No contrato, a empresa se eximia de qualquer dano causado pelos resíduos enterrados. Os moradores que ali se instalavam relataram que as árvores locais morriam; as crianças não podiam brincar fora de suas residências, pois as solas de seus pés ficavam queimadas; diversas crianças já nasciam com deformidades; havia provas de abortos espontâneos; e, por meio de um estudo foi verificado, pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (U.S.EPA), fortes indícios de elevada incidência de câncer entre os moradores (HERCULANO, 2001).

Após este acontecimento, em 1980, surge uma das primeiras leis mundiais sobre áreas contaminadas, a *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA), na qual entre suas ferramentas, define o fundo americano para gerenciamento de áreas contaminadas, o *Superfund* (SÁNCHEZ, 2001).

Os acontecimentos supracitados, de repercussão mundial, tiveram grande influência sobre a mudança de consciência da população sobre a necessidade de

conservação do solo e água subterrânea. Colocaram em pauta a necessidade de discussão a necessidade de implementação de medidas de gerenciamento de áreas contaminadas e direcionaram políticas e legislações em diversos países.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) define uma área contaminada como “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. A contaminação desses terrenos ocorre por substâncias químicas que são responsáveis por ações adversas à saúde e ao meio ambiente, quando disseminadas indiscriminadamente. Substâncias nocivas, tais como organoclorados, as bifenilas policloradas, os compostos fenólicos, os hidrocarbonetos de petróleo, os metais tóxicos, entre outros se destacam nesses processos de contaminação” (CETESB, 1999).

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas é definido como um conjunto de medidas e procedimentos adotados com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas à população e ao meio ambiente (NBR 16209:2013).

O processo de identificação de áreas contaminadas é constituído por seis etapas, descritas a seguir (CETESB, 2017):

- Identificação de Áreas com Potencial de Contaminação;
- Priorização de Áreas com Potencial de Contaminação;
- Avaliação Preliminar;
- Investigação Confirmatória;
- Investigação Detalhada;
- Avaliação de Risco.

Após a identificação de uma área como contaminada, inicia-se o processo de recuperação, que tem como objetivo principal a adoção de medidas corretivas que possibilitem recuperá-la para um uso compatível com as metas estabelecidas. Esse processo é constituído por três etapas:

- Elaboração do Plano de Intervenção;
- Execução do Plano de Intervenção e

- Monitoramento para Encerramento.

Apesar das etapas do procedimento de gerenciamento de áreas contaminadas serem apresentadas de forma isolada e sequenciais, estas são necessariamente interligadas e iterativas. O modelo conceitual é continuamente atualizado à medida que os dados adicionais de pesquisa do sítio são obtidos.

### 1.1.1 Histórico e legislação sobre o gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil

No Brasil, o caso das Indústrias Reunidas Matarazzo foi o primeiro noticiado com ampla repercussão que evidenciou riscos à saúde pública e ao meio ambiente relacionados a uma área contaminada. O complexo industrial em questão, localizado na cidade de São Caetano do Sul no estado de São Paulo, atuava na fabricação de soda cáustica, compostos de cloro, ácido sulfúrico, rayon, celulose, carbureto de cálcio, acetileno, ferro-silício, hidrogenação de óleos e produção de agrotóxicos (hexaclorociclohexano e toxafeno). As Indústrias Reunidas Matarazzo começaram uma desativação gradual a partir de 1975 devido ao reconhecimento do poder público sobre os riscos associados a gestão incorreta de resíduos industriais no terreno (SÁNCHEZ, 2001). Em 1985, uma de suas fábricas, a BHC, foi interditada devido à contaminação de 34 dos 60 funcionários por benzeno, e uma morte confirmada por leucemia mielóide aguda (MINAYO, MACHADO e PENA, 2011). As atividades pela empresa no local se encerraram por completo em 1987, entretanto, a área ainda não está reabilitada (CETESB, 2016). Diversos outros casos ganharam notoriedade no Brasil, alguns ainda sem solução, como a Cidade dos Meninos, no Rio de Janeiro (RABELO, 2019).

A legislação brasileira ainda é incipiente no gerenciamento de áreas contaminadas, apesar de algumas leis tratarem indiretamente do assunto, há apenas uma legislação nacional relacionada diretamente a esta temática, a Resolução CONAMA nº 420 de 2009, que apresenta valores de intervenção para o solo e água subterrânea.

É importante destacar que o Brasil, com seus sete biomas distintos, suas desigualdades sociais, econômicas e culturais, é desprovido de uma política eficiente de uso e manejo do solo. Sendo assim, diante de tamanha diversidade não se pode confiar a garantia de saúde pública e do meio ambiente à uma única lista de



contaminantes. Adicionalmente, há de se considerar que essa lista de contaminantes torna-se potencialmente obsoleta à medida que novos produtos químicos são formulados, bem quais a ocorrência de subprodutos provenientes da degradação biológica, podendo esses serem tão ou mais tóxicos do que os poluentes originais (FERREIRA, LOFRANO e MORITA, 2020)

A partir de 2007 diversas normas técnicas (NBRs) foram emitidas contendo os procedimentos das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, tais como instalação de poços de monitoramento, sondagem, amostragem, investigação preliminar, confirmatória, detalhada, avaliação de risco à saúde humana e elaboração do plano de intervenção. O Quadro 1., extraído e complementado de TEIXEIRA, MOTTA e MORAES (2016), apresenta um resumo das legislações federais e estaduais relacionadas ao tema.

Quadro 1. Principais legislações federais sobre gerenciamento de áreas contaminadas

|             |  |  |
|-------------|--|--|
| <b>2020</b> | <b>NORMA ABNT NBR 16784-1:2020</b> –<br>Reabilitação de áreas contaminadas<br>— Plano de intervenção. Parte 1:<br>Procedimento de elaboração   |  |
| <b>2015</b> | <b>NORMA ABNT NBR 16434:2015</b> –<br>Amostragem de Resíduos Sólidos,<br>Solos e Sedimentos.   | <b>NORMA ABNT NBR 16435:2015</b> –<br>Controle de Qualidade na Amostragem<br>para fins de Investigação de Áreas<br>Contaminadas.   |
| <b>2014</b> | <b>INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 6/2014<br/>DO IBAMA:</b> Atividade de recuperação<br>de áreas contaminadas ou<br>degradadas devem ser registradas no<br>cadastro CTF/APP.  |  |
| <b>2013</b> | <b>NORMA ABNT NBR 16209/2013</b> –<br>Avaliação de Risco à Saúde Humana<br>para fins de Gerenciamento de Áreas<br>Contaminadas.  | <b>NORMA ABNT NBR 15515-3:/2013</b> –<br>Passivo Ambiental em Solo e Água<br>Subterrânea – Parte 3: Investigação<br>Detalhada.   |
| <b>2011</b> | <b>NORMA ABNT NBR 15515-2:/2011</b> –<br>Passivo Ambiental em Solo e Água<br>Subterrânea – Parte 2: Investigação<br>Confirmatória.   |  |
| <b>2010</b> | <b>INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 5/2010<br/>DO IBAMA:</b> Estabelece<br>procedimentos e exigências para<br>utilização de produtos remediadores.<br><b>NORMA ABNT NBR 158471/2010</b> –<br>Amostragem de Água Subterrânea em<br>Poços de Monitoramento – Método de<br>Purga. | <b>LEI 12.307/2010 E DECRETO Nº<br/>7.404/2010 - POLÍTICA NACIONAL<br/>DOS RESÍDUOS SÓLIDOS:</b> Planos<br>estaduais de resíduos sólidos deverão<br>identificar os passivos ambientais<br>relacionados com os resíduos sólidos<br>a serem objetos de recuperação<br>ambiental. |
| <b>2009</b> | <b>RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420/2009</b><br>– É a primeira norma federal específica<br>sobre áreas contaminadas, estabelece   | <b>NORMA ABNT NBR 15495-2:2009</b> –<br>Poço de Monitoramento de Água  |

- 
- critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas e as diretrizes para o gerenciamento ambiental dessas áreas.
- 2007 NORMA ABNT NBR 15495-1:2007 – Poço de Monitoramento de Água Subterrânea em Aquíferos Granulares – Parte 1: Projeto e Construção.**
- 2005 NORMA ABNT NBR ISSO/IEC 17025:2005 – Requisitos Gerais para Competências de Laboratórios de Ensaio e Calibração.**
- 2002 LEI Nº 10.406/2002 – Teoria da Responsabilidade Civil Objetiva pelo Dano Ambiental.**
- 2001 LEI Nº 10.406/2002 – ESTATUTO DA CIDADE:** O planejamento urbano de estabelecer o controle do uso do solo que prevê a obrigação de evitar a utilização inadequada do solo dos imóveis urbanos, a deterioração das áreas urbanizadas, bem como a poluição e degradação ambiental.
- 2000 LEI Nº 9.985/2000 – Institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza, e define Recuperação e Restauração de um ecossistema degradado.**
- 1998 LEI Nº 9.605/1998 – LEI DE CRIMES AMBIENTAIS:** O crime de poluição, também aplicável a áreas contaminadas, foi previsto no Art. 54.
- 1989 DECRETO Nº 97.632/1989 – Regulamenta o Art. 2 da Lei 6.938/1981, primeira lei que exige um plano de recuperação de áreas degradadas e de encerramento.**
- 1988 CONSTITUIÇÃO FEDERAL DE 1988 – Trouxe um capítulo único para a proteção do meio ambiente e a necessidade de recuperação do dano causado.**
- 1985 LEI Nº 7.347/1985 – Disciplina a Ação Civil Pública, que poderá ser proposta pelo Ministério Público, pela União, estados e municípios, associações, dentre outros; e Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) como instrumento para adequar suas condutas e as exigências legais.**
- 1981 LEI FEDERAL Nº 6.938/1981 – POLÍTICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE:** Tem por objetivo geral a Subterrânea em Aquíferos Granulares – Parte 2: Desenvolvimento.
- NORMA ABNT NBR 15492/2007 – Sondagem e Reconhecimento para Fins de Qualidade Ambiental – Procedimento.**
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 273/2000 – Estabelece procedimentos para licenciamento ambiental e reparação de passivos ambientais ou de dano ambiental decorrente de acidentes ou vazamentos.**
-

---

recuperação da qualidade ambiental, racionalização do uso do solo e recuperação de áreas degradadas, imposição ao poluidor e ao predador da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados e responsabilização civil em matéria ambiental.

- 1980 LEI Nº 6.803/1980** – Zoneamento Industrial das Áreas Críticas de Poluição.
- 1979 LEI Nº 6.766/1979** – Veda o parcelamento do solo “em terrenos onde tenha sido aterrado material nocivo à saúde pública, sem que sejam previamente saneados” e áreas onde “a poluição impeça condições sanitárias suportáveis, até sua correção”.
- 1975 \*DECRETO-LEI Nº 1.413/1975** – Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais.
- 1934 \*DECRETO Nº 23.793/1934** – **CÓDIGO FLORESTAL**: Assegura as condições de salubridade pública em áreas públicas.

---

Fonte: (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016)

**Quadro 2.** Principais legislações estaduais sobre gerenciamento de áreas contaminadas

- 
- 2017 DD CETESB Nº 038/2017/C (SÃO PAULO)** - Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual 13.577/2009.
-

---

|      |  |   |   |
|------|--|---|---|
| 2016 | <b>DD CETESB Nº<br/>256/2016/<br/>E (SÃO PAULO) –</b><br>Aprovação dos Valores Orientadores.   |   |   |
| 2014 | <b>DD CETESB Nº<br/>045/2014/<br/>E/C/I (SÃO PAULO) –</b><br>Aprovação dos Valores Orientadores.   | <b>INSTRUÇÃO<br/>NORMATIVA CPRH Nº<br/>7/2014<br/>(PERNAMBUCO) –</b><br>Estabelece valores de referência de qualidade de solo (VQR) do estado quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. | <b>DD CETESB Nº<br/>310/2014/E/C/I (SÃO<br/>PAULO) –</b><br>Procedimentos para aceitação, pela CETESB, de relatórios de ensaio para amostragem de água subterrânea. |
| 2013 | <b>RESOLUÇÃO SMA Nº<br/>100/2013 (SÃO<br/>PAULO) –</b><br>Regulamenta as exigências para resultados analíticos.  | <b>DECRETO Nº<br/>59.263/2013 (SÃO<br/>PAULO) –</b><br>Regulamenta a Lei 13.577/2009.   |   |
| 2010 | <b>DELIBERAÇÃO<br/>NORMATIVA<br/>CONJUNTA<br/>COPAM/CERH Nº 02<br/>(MINAS GERAIS) –</b><br>Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas.                         | <b>RESOLUÇÃO<br/>CONEMA Nº 44 (RIO<br/>DE JANEIRO) –</b><br>Obrigatoriedade da identificação de eventual contaminação no processo de licenciamento ambiental.   |   |
| 2009 | <b>DD CETESB Nº<br/>263/2009/P (SÃO<br/>PAULO) –</b> Roteiro para Investigação Detalhada e Elaboração do Plano de Intervenção em Postos e sistemas Retalhistas de Combustível.   | <b>LEI Nº 13.577/2009<br/>(SÃO PAULO) –</b><br>Primeira específica de áreas contaminadas. Estabelece procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas.           |   |
| 2008 | <b>DELIBERAÇÃO<br/>NORMATIVA COPAM<br/>Nº 116/08 (MINAS<br/>GERAIS) –</b> Dispõe sobre a declaração das informações relativas às áreas suspeitas de contaminação e contaminadas. |   |   |

---

|      |  |   |  |
|------|--|---|--|
| 2007 | DD CETESB 103/2007/C/E (SÃO PAULO) – Dispõe sobre os procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas.   | <b>RESOLUÇÃO CONJUNTA SERHS/SMA/SES 3/2006 E PORTARIA CVS Nº 2/2007</b> – Na outorga de poços devem ser indicadas as fontes pontuais de contaminação.   | LEI Nº 12.288/2006 (SÃO PAULO) – Dispõe sobre o gerenciamento de PCBS.           |
| 2006 | <b>DD CETESB Nº 010-2006-C (SÃO PAULO)</b> – Dispõe sobre os novos procedimentos para licenciamento de postos e sistemas retalhistas de combustíveis.  | <b>DECISÃO COM CARÁTER NORMATIVO CG Nº 167/2005 DA CORREGEDORIA GERAL DA JUSTIÇA (SÃO PAULO)</b> – Averbação da Área Contaminada na Matrícula do Imóvel.  |  |
| 2005 | <b>DD CETESB Nº 195-2005-E (SÃO PAULO)</b> – Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores.  | <b>GUIA PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO EM IMÓVEIS/2003 (SÃO PAULO)</b> – Câmara Ambiental da Indústria da Construção.  |  |
| 2002 | <b>RESOLUÇÃO ESTADUAL CONJUNTA SS-SMA Nº 1/2002 (SÃO PAULO)</b> – Define procedimento para ação conjunta das secretarias de estado da saúde e meio ambiente no tocante a áreas contaminadas. | <b>DECRETO ESTADUAL Nº 47.400/2002 (SÃO PAULO)</b> – Inovou ao exigir a comunicação do encerramento de atividades e apresentação de um plano de desativação que contemple a situação ambiental e, se for o caso, informe a implementação e recuperação da qualidade ambiental das áreas desativadas ou desocupadas. | <b>DECRETO Nº 47.397/2002 (SÃO PAULO)</b> – Dispõe sobre o controle da poluição. |
| 2001 | <b>LISTA CETESB/2001 (SÃO PAULO)</b> –   |   |  |

- 
- 2000 Estabelecimento dos  
Valores Orientadores.  
**DD Nº 023/00/C/E DA  
CETESB (SÃO  
PAULO) –**  
Procedimentos  
Uniformes para  
Gerenciamento de  
Áreas Contaminadas.
- 1999 **MANUAL DO  
GERENCIAMENTO DE  
ÁREAS  
CONTAMINADAS/1999  
DO ESTADO DE SÃO  
PAULO**
- 1998 **LEI Nº 9.999/1998  
(SÃO PAULO) –**  
Admitem-se os usos  
quando tratar de zona  
que tenha sofrido  
descaracterização  
significativa do uso  
industrial e não  
apresente  
contaminação na área,  
mediante parecer  
técnico do órgão  
ambiental estadual.
- 1997 **LEI Nº 9.509/1997  
(SÃO PAULO) –  
POLÍTICA ESTADUAL  
DO MEIO AMBIENTE:  
Melhoria da Qualidade  
Ambiental, Prevenção e  
Recuperação do Meio  
Ambiente Degradado.**
- 1989 **CONSTITUIÇÃO DO  
ESTADO DE SÃO  
PAULO DE 1989 –**  
Diretrizes e normas  
relativas ao  
desenvolvimento  
urbano, o estado e os  
municípios  
assegurarão: (...) III- A  
preservação, proteção  
e recuperação do meio  
ambiente.
- 1978 **LEI Nº 1.817/1978  
(SÃO PAULO) –**  
Estabelece objetivos e  
diretrizes para o  
desenvolvimento  
industrial na Região
-

---

Metropolitana de São Paulo, disciplinando o zoneamento industrial.

**1976 LEI Nº 997/1976 E DECRETO Nº 8.468/1976 (SÃO PAULO) –** Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente e estabelece previsões quanto ao licenciamento.

---

Fonte: (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016)

As primeiras ações brasileiras no desenvolvimento da sistematização do gerenciamento de áreas contaminadas ocorreram em São Paulo, em 1993, quando, por meio da CETESB, o estado firmou uma cooperação técnica com o governo alemão para a capacitação de recursos humanos e desenvolvimento de ferramentas de gestão de áreas contaminadas, que futuramente deram origem ao Manual de Gerenciamento de Áreas contaminadas (SÁNCHEZ, 2004); (CETESB, 2013); (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016). O estado paulista foi o primeiro a aprovar uma lei específica para áreas contaminadas quando sancionou a Lei nº 13.577 em 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, regulamentada pelo Decreto nº 59.263/2013.1 (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016). No dia 07 de fevereiro de 2017, publicou, por meio da CETESB, decisão de diretoria Nº 038/2017/C, que dispõe, entre outros assuntos, sobre o “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, com atualizações de sanções, métodos e procedimentos.

Apesar do aumento da preocupação das autoridades governamentais com a questão do gerenciamento de áreas contaminadas verificado após o ano 2000, as informações acerca das áreas contaminadas no país ainda são escassas (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016). Somente os estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais possuem cadastros de áreas contaminadas disponíveis para consulta, ainda assim, com dados subestimados. O levantamento do estado do Rio de Janeiro apresenta apenas 328 áreas classificadas como contaminadas e reabilitadas, na última versão do cadastro (3ª edição), emitida em dezembro de 2015 pelo INEA (INEA, 2015). Em Minas Gerais 670 áreas foram catalogadas na listagem atualizada em 2019 pela FEAM (FEAM, 2019). Em São Paulo são listadas 6.110 áreas contaminadas e reabilitadas, de acordo com a relação anual emitida em dezembro de 2018 (CETESB, 2019). Essa discrepância está relacionada ao maior desenvolvimento do estado de São Paulo no gerenciamento de áreas contaminadas.

Como consequência da ausência de informação, diversos terrenos contaminados têm sido reocupados sem o devido controle gerando risco à população, mostrando que avanços no setor ainda são necessários. Adicionalmente, em alguns casos, áreas sabidamente contaminadas não são corretamente gerenciadas, devido ao responsável legal, geralmente aquele que causou a contaminação ou o proprietário do terreno, não dispor de recursos financeiros suficientes para arcar com os custos relacionados. Nestes casos, recursos públicos destinados à realização desse



gerenciamento, quando existem, são escassos e, tampouco há legislação específica a esse respeito em âmbito nacional (TEIXEIRA, MOTTA e MORAES, 2016).

### 1.1.2 Investigação ambiental do solo

A caracterização de uma área contaminada é um fator crítico na estimativa de risco, bem como no projeto de remediação, interferindo na efetividade, custo e eficiência do tratamento (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003)

O procedimento de investigação ambiental de uma área potencialmente contaminado no Brasil é normatizado pela ABNT NBR 15.515 - “Passivo ambiental em solo e água subterrânea” - baseada na norma americana ASTM E 1527:2000 - que contém as seguintes partes:

- Parte 1: Avaliação Preliminar, publicada no ano de 2008
- Parte 2: Investigação Confirmatória, publicada no ano de 2011
- Parte 3: Investigação Detalhada, publicada no ano de 2013

Conforme apresentado no capítulo anterior, cada etapa do diagnóstico tem objetivos e detalhamentos específicos, mas de forma geral, a investigação ambiental visa coletar dados a fim de avaliar a extensão e a magnitude da contaminação do *site* e apoiar a tomada de decisão.

O escopo e o detalhe da investigação variam de um sítio para outro, dependendo das perguntas que a investigação pretende responder e da complexidade da área. Recomenda-se uma abordagem de planejamento sistemático para garantir que os dados coletados sejam do tipo e da qualidade requeridos para cada caso. (DOH, 2016)

Cada fase do diagnóstico ambiental possui incertezas associadas, cujo correto gerenciamento é fundamental para o processo de identificação da contaminação. Para minimização das incertezas pode ser aplicado o conceito de abordagem Tríade, que consiste em três etapas fundamentais: o planejamento sistemático, estratégias dinâmicas e sistema de aquisição de dados em tempo real (CRUMBLING, GROWNJES, *et al.*, 2001).

O primeiro passo de uma abordagem de planejamento sistemático é o escopo efetivo de informações disponíveis e as condições atuais da área, o qual deve incluir:

- Revisão dos regulamentos e orientações aplicáveis

- Revisão do histórico de uso da área e circunvizinhança, bem como os dados existentes;
- Consultar as partes interessadas.

Essas informações são usadas para desenvolver um modelo conceitual inicial, identificar potenciais problemas ambientais e desenvolver a abordagem de investigação da área, todos esses componentes são essenciais para o Plano de Amostragem e Análise (DOH, 2016).

Os dados ambientais devem ser do tipo, quantidade e qualidade apropriados para gerenciar a incerteza e alcançar uma decisão defensável sobre as ações de resposta apropriadas.

A amostragem é um processo crítico no diagnóstico da área. Na grande maioria das investigações ambientais, os dados de concentração são gerados com base em um número pequeno de amostras em relação ao volume da matriz ambiental contaminada. A representatividade da amostra se torna ainda mais reduzida, se levado em consideração que muitos procedimentos de análises, utilizam apenas uma pequena alíquota da amostra enviada (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003). A matriz realmente analisada é pequena em comparação com o volume da matriz para quais os resultados da amostra serão extrapolados, aumentando o risco de alta variabilidade de resultados e conjuntos de dados distorcidos (GILBERT e DOCTOR, 1985)

Existe uma forte motivação financeira para minimizar o número de amostras, tendo em vista que um desempenho analítico satisfatório requer instrumentação sofisticada e mão de obra qualificada, o que torna o custo por amostra elevado. Estudos de campo mostram que a heterogeneidade da matriz limita severamente a confiança com o que os resultados podem ser extrapolados com a pequena alíquota analisada (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003).

As matrizes ambientais reais raramente são homogêneas, especialmente no solo, onde normalmente as concentrações dos contaminantes se distribuem com significativas variações (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003).

O solo é um material complexo, sua física consiste, principalmente, por grãos minerais de diversos tamanhos bem como quantidades variáveis de matéria orgânica (FETTER, 1992). A heterogeneidade ambiental é uma consequência do mecanismo de lançamento e do comportamento de particionamento do analito em conjunto com o transporte e mecanismos de transformação oferecidos pelo meio ambiente

Desta forma, a natureza particulada do solo e a sua interação com os contaminantes, bem como a grande disparidade de volume entre a quantidade de solo analisada e sobre as quais as decisões são tomadas, significa que a heterogeneidade é o principal fator que afeta o erro de amostragem e, portanto, afeta a qualidade das decisões ambientais (ITRC, 2012).

Segundo a EPA, conjuntos de dados com menos de 10 amostras de solo por área de exposição fornecem estimativas precárias da concentração média enquanto conjuntos de dados com 10 a 20 amostras por área de exposição fornecem estimativas melhores da média, e conjuntos de dados com 20 a 30 amostras fornecem estimativas razoavelmente consistentes da média (U.S.EPA, 1992). Entretanto, a quantidade representativa de amostras a ser coletada depende do objetivo do estudo e das características específicas da área. De forma geral, a representatividade da amostragem depende, basicamente, da variabilidade do solo e do número de amostras simples coletadas por área (TEIXEIRA e VILLANI, 1996). O número ideal de amostras é quase sempre limitado pela quantidade de recursos disponíveis. No entanto, é possível calcular o número de amostras necessárias para estimar o tamanho da população com um determinado grau de precisão. Destaca-se que é fundamental um plano de amostragem bem definido e que nenhum número de amostras compensa um planejamento inconsistente (ZHANG, 2007).

Como já discutido, as incertezas associadas à investigação ambiental devem ser calculadas para sustentar a tomada de decisão. Entretanto, na prática não é o que se observa. O cálculo de incertezas, quando presente no estudo, muitas vezes ignora a amostragem, considerando apenas o método analítico adotado. Entretanto, a incerteza relacionada à amostragem, em quase todos os casos, é muito superior àquela relacionada à análise (CRUMBLING, GRIFFITH e POWELL, 2003).

A amostragem do solo pode ser realizada por meio da coleta de amostras discretas, nas quais amostras pontuais de solo são coletadas na área de interesse de acordo com o esquema amostral definido, ou por amostragem composta, na qual diferentes amostras de solo da área de interesse são misturadas, formando uma amostra composta, da qual é coletada uma única amostra para envio ao laboratório. O capítulo 2.1.3 apresenta maiores detalhes sobre esquemas amostrais para áreas contaminadas.

A escolha do tipo de amostragem vai depender do objetivo da investigação, como por exemplo, achar a região de maior concentração de contaminantes (“*hot spot*”) ou definir uma média de concentração para área de interesse.

Qualquer esquema de amostragem e análise fornece apenas estimativas da concentração real. A escolha do melhor método de amostragem e análise da amostra vai depender de cada caso e, de forma geral, vai ser aquele que permite o menor erro associado e apresenta estimativa mais representativa, em acordo com o objetivo da investigação. Esses conceitos fornecem uma base para comparar diferentes métodos para estimar a concentração por meio de diferentes abordagens de amostragem: amostragem discreta, composta e amostragem multi incremento (ITRC, 2012).

### 1.1.3 Esquema amostral

Quando se determinam os pontos de coleta de amostras com intuito de caracterizar uma área quanto à existência de contaminação, várias abordagens podem ser adotadas:

- Direcionada (julgamento),
- Aleatória simples,
- Aleatória estratificada,
- Sistemática,
- Ranqueada,
- Agrupado,
- Composta e
- Multi-incremento (AMI) (CETESB, 2016)

Na abordagem direcionada ou por julgamento a locação dos pontos de amostragem é determinada pela experiência profissional, de acordo com o conhecimento prévio da área, como a localização das fontes, vias de disseminação da contaminação, aplicação de métodos *screening* ou evidências visuais de contaminação. As vantagens da utilização dessa metodologia é a coleta de um pequeno número de amostras, custo e tempo reduzidos em relação à utilização de uma malha probabilística de coleta. Esta abordagem é indicada para investigações mais simples, de locais relativamente pequenos, quando existem informações

suficientes e de boa qualidade sobre o meio físico e histórico ou quando situações emergenciais não permitem a implementação de um esquema amostral estatístico. Muitas vezes sua aplicação é necessária para atender um cronograma ou quando há restrições orçamentárias de projeto. É focada na avaliação das áreas com maior concentração de contaminantes (*hot spots*), não sendo ideal para o mapeamento da contaminação, mas, em alguns casos, podendo ser aceitável para avaliação de risco. (CETESB, 2016)

Este tipo de amostragem pode ser afetado por diversos fatores, tais como a heterogeneidade da matriz do solo, a execução de coleta em pontos de acesso facilitado, onde não necessariamente os contaminantes estão presentes e em locais em que o solo foi removido. Pode resultar em uma amostragem pouco representativa da área, identificando apenas situações específicas. Outras desvantagens que se podem citar deste método são: a impossibilidade de quantificar as incertezas dos dados, não ser satisfatória para casos em que há desconfiança dos *stakeholders*, coleta de muitas amostras nas áreas potencialmente impactadas e poucas ou nenhuma nas áreas não impactadas, tendência a selecionar pontos em que as concentrações esperadas são muito elevadas ou muito baixas. Neste contexto, entende-se *stakeholders* como qualquer pessoa ou grupo que tenha interesse no caso, seja o proprietário, potencial comprador do terreno, órgão ambiental, etc. O *design* de amostragem direcionada não é indicado para aquelas situações em que o modelo conceitual não é consistente ou para dar continuidade a uma investigação.

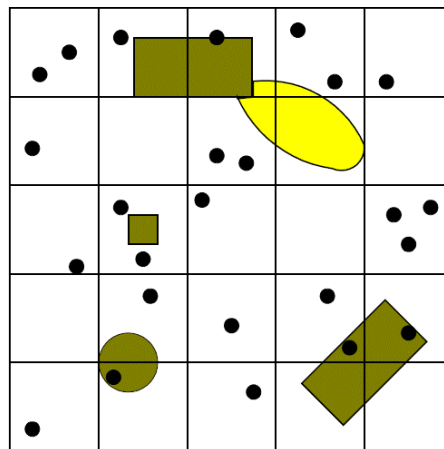
Algumas ferramentas podem auxiliar a melhorar a qualidade da coleta de dados por amostragem direcionada, como a utilização de métodos *screening*, utilização de filmagem em tubulação e inspeção em caixas de passagem para os casos em que há transporte por tubulações subterrâneas, localização da fonte primária e do mecanismo de liberação do contaminante, entre outras (CETESB, 2016). A Figura 1 exemplifica os pontos de amostragem que seriam selecionados no caso da utilização de uma abordagem direcionada ou por julgamento, onde as áreas verdes e amarelas representam as porções contaminadas.



preliminar deve ser suficientemente maior do que a variância da população verdadeira, caso contrário, o tamanho da amostra será demasiadamente pequeno.

Para aplicação desta metodologia, deve-se listar de 1 a N as unidades de amostragem, e selecionar, aleatoriamente, um subgrupo n de números inteiros na listagem definida. Essa seleção pode ser realizada por meio de geradores aleatórios de números ou tabelas de números aleatórios. Em amostragens que é mais representativa de populações que se podem listar, não sendo direcionada a solos. A Figura 2 ilustra um esquema de amostragem do tipo aleatória simples.

Figura 2. Esquema de amostragem aleatória simples em avaliação de áreas contaminadas



Fonte: (CETESB, 1999)

Nota: a contaminação está representada pelas cores verde e amarela, os pontos pretos representam as amostras coletadas e o quadriculado uma divisão regular da área.

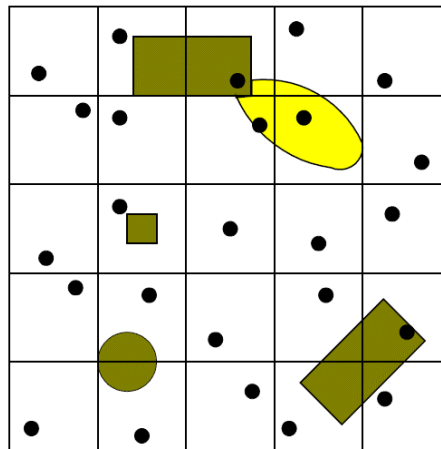
A amostragem aleatória estratificada utiliza os mesmos princípios probabilísticos definidos na amostragem aleatória simples, entretanto é mais precisa e representativa por selecionar pontos aleatórios dentro de um estrato (sub áreas) definido. A escolha dos estratos é subsidiada por dados de investigações anteriores, conhecimento profissional, histórico de uso da área e/ou métodos de *screening*. Com esse esquema de amostragem, assegura-se que todas as subáreas que compõe o local investigado serão amostradas, o que pode não ocorrer em um esquema aleatório simples.

Tanto a amostragem aleatória simples como a estratificada não consideram a continuidade e correlação espacial entre as propriedades do solo. Assim, dois pontos

podem ser localizados muito próximos gerando informação redundante e desperdiçando os recursos empregados (CETESB, 1999).

Diversos fatores devem ser considerados na divisão das sub áreas de coleta, tais como profundidade de coleta, concentração das substâncias químicas de interesse, áreas de exposição, áreas fontes primárias e secundárias. Os estratos também podem ser definidos usando dados de outra variável com alta correlação com a variável de interesse. Podem ser aplicadas metodologias de amostragem diferentes em cada sub área. A Figura 3 ilustra a amostragem do tipo aleatória estratificada.

Figura 3. Esquema de amostragem aleatória estratificada em avaliação de áreas contaminadas



Fonte: (CETESB, 1999):

Nota: a contaminação está representada pelas cores verde e amarela, os pontos pretos representam as amostras coletadas e o quadriculado uma divisão regular da área.

A aplicação amostragem sistemática ou em malha tem como vantagem sobre a aleatória estratificada uma distribuição de amostras que evita a coleta em pontos muito próximos. O primeiro ponto é locado de forma aleatória, por meio de geradores de números aleatórios, dessa forma é mantida uma amostragem probabilística – assim como como os *designs* aleatórios - permitindo o cálculo das incertezas associadas, deduções estatísticas e decisão com base em critérios de erro. É indicada quando se tem por objetivo estimar correlações espaciais e temporais, identificar um gradiente de concentração, localizar um “hot spot” e/ou sua extensão. Malhas regulares tendem a gerar resultados mais detalhados, são mais fáceis de aplicação e possibilitam o adensamento do número de amostras nos locais onde se localizarem anomalias. Entretanto nem sempre é possível a coleta no ponto planejado, devido à



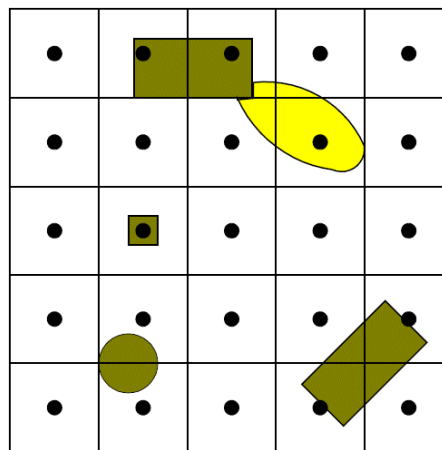
presença de obstruções ou (árvores, instalações subterrâneas, estradas, etc.) ocorrência de troca de solo no ponto a ser amostrado. Nesses casos, deve-se local o ponto de amostragem o mais próximo possível do original, com uma distância máxima da metade do espaçamento definido para a malha (*grid amostral*) (USEPA, 1989)

A dimensão da malha depende do nível de detalhe pretendido, do orçamento do projeto e do objetivo da amostragem (determinar o “*hot spot*”, verificar a concentração média, avaliar o gradiente de concentração). Ressalta-se que a direção da malha de amostragem deve considerar o fluxo de dispersão dos contaminantes.

Segundo a USEPA (1989) a malha de amostragem mais eficiente é a triangular, pois para uma mesma probabilidade de detecção permite um espaçamento maior entre as amostras, mas a diferença para uma malha quadrada ou retangular não é expressiva.

A Figura 4 exemplifica uma malha regular do tipo quadrada, a Figura 5 representa o adensamento de amostras após identificada uma contaminação por meio de uma malha quadrada e a Figura 6 um exemplo de malha triangular.

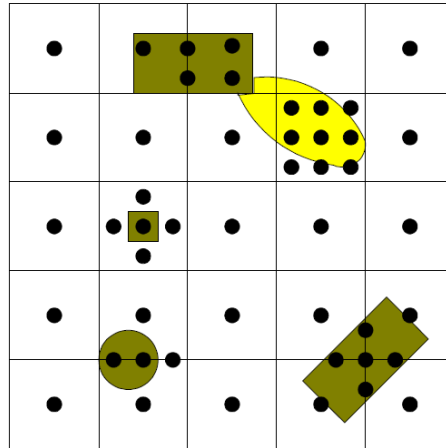
Figura 4. Esquema de malha regular do tipo quadrada em avaliação de áreas contaminadas



Fonte: (CETESB, 1999)

Nota: a contaminação está representada pelas cores verde e amarela, os pontos pretos representam as amostras coletadas e o quadriculado uma divisão regular da área.

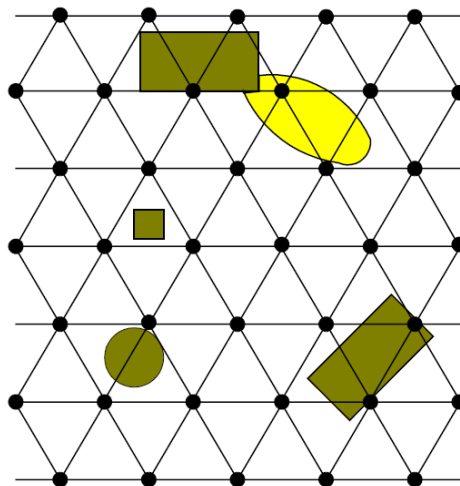
Figura 5. Esquema de adensamento de amostras nas subáreas com presença de contaminantes em uma malha quadrada



Fonte: (CETESB, 1999)

Nota: a contaminação está representada pelas cores verde e amarela, os pontos pretos representam as amostras coletadas e o quadriculado uma divisão regular da área.

Figura 6. Esquema de malha triangular regular em avaliação de áreas contaminadas



Fonte: (CETESB, 1999)

Nota: a contaminação está representada pelas cores verde e amarela, os pontos pretos representam as amostras coletadas e os triângulos a malha triangular.

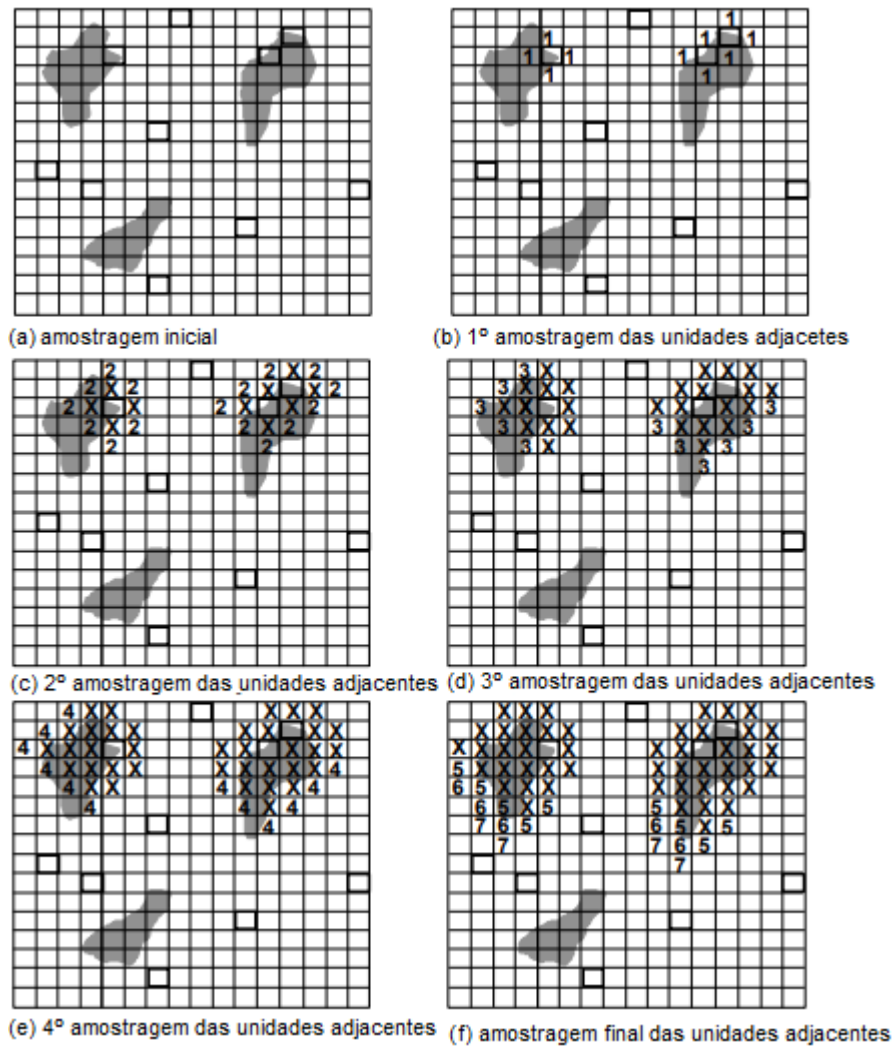
Comparando os métodos apresentados, de forma geral, verifica-se que a amostragem aleatória simples é aquela que fornece o resultado mais incerto, pois pode ocorrer áreas não amostradas e ou pontos amostrados agrupados. A

amostragem aleatória estratificada apresenta problemas na distribuição espacial dos pontos, mas já é menos incerta que a anterior. O resultado mais preciso é dado pela amostragem sistemática, mas sua aplicação pode não ser viável por diversos fatores, tais como interferências, acesso, aterros entre outros (YAMAMOTO e LANDIM, 2013), estas interferências atuam também nos esquemas amostrais anteriores.

Na amostragem ranqueada, as amostras são classificadas de forma a selecionar àquelas que serão enviadas para o laboratório. Nesta metodologia, primeiramente se aplica uma amostragem aleatória simples, e com o julgamento profissional e/ou uso de análises de campo em tempo real, como por exemplo o uso do pXRF, são escolhidas algumas amostras para análises químicas com objetivos definidos e reduzindo os custos de análise de grande quantidade de amostras. Por exemplo, dentre os resultados obtidos com análises semi quantitativas realizadas em tempo real obtidas em campo com pXRF, sorteiam-se três pontos dentre aqueles que apresentaram as maiores concentrações, três que apresentaram concentrações médias e três com baixas concentrações. As vantagens da aplicação deste método é a redução dos custos de análise, aplicação simples e aumento da possibilidade de representatividade ao amostras toda a faixa de concentração (alta, média e baixa), resultando em melhor estimativa da média e desempenho dos procedimentos estatísticos. Esta metodologia é indicada quando o custo das análises laboratoriais sobrepõe à aplicação das medidas de campo e julgamento profissional, quando a medição de campo possui precisão satisfatória, permitindo uma alta correlação com o método de laboratório e quando o objetivo da amostragem é a determinação da média dos teores.

Na amostragem agrupada, n amostras são coletadas por amostragem aleatória simples. Após os resultados, uma nova campanha de amostragem é realizada com a locação de amostras nas adjacências dos locais onde as medidas excederam o valor de referência. Diversas campanhas adicionais podem ser necessárias para delimitação da contaminação, conforme exemplificado na Figura 7.

Figura 7. Esquema de amostragem agrupada em avaliação de áreas contaminadas



Fonte: (USEPA, 2002)

Nota: a contaminação está representada pelo preenchimento em cinza, o quadriculado indica a divisão regular da área, já os contornos em negrito, a letra x e os números representam as amostras coletadas.

Apesar do grande número de amostras em certas áreas, esta metodologia permite calcular uma estimativa com intervalos de confiança para os teores médios de determinada área. Com estes estudos e dados da variância é possível estimar um número mínimo de amostras para obter uma média com determinado desvio e num intervalo de confiança (USEPA, 2002)

A amostragem adaptativa é indicada para estimar ou pesquisar características que são escassamente distribuídas, mas altamente agregadas (como por exemplo, “hot spots” dispersos) e é adequada quando é possível obter análises rápidas e

econômicas, como por exemplo medições em campo em tempo real utilizando o pXRF. Permite delimitar a pluma de contaminação, encontrar o “*hot spot*”, enquanto também usa todos os dados coletados com ponderação adequada para dar estimativas imparciais da média populacional.

Na amostragem composta, amostras de solo de várias unidades são misturadas formando uma única amostra homogênea, que é analisada. A amostragem composta reduz o número de análises necessárias, e conseqüentemente gera uma economia. Exige, no entanto, que não haja riscos de segurança ou tendências potenciais (por exemplo, perda de componentes voláteis, como mercúrio ou compostos orgânicos voláteis) associadas ao processo de composição.

Este desenho amostral é frequentemente usado em conjunto com outras metodologias de amostragem quando o objetivo é estimar a média da população e quando a informação sobre a variabilidade espacial ou temporal não é necessária. Também pode ser usado para estimar a prevalência de uma característica rara.

A Tabela 1 relaciona os *designs* amostrais apresentados com a o objetivo da amostragem, conforme orientações da CETESB (2016)

Tabela 1. Comparativo dos grides amostragem de solo em áreas contaminadas

| Objetivo da amostragem     | Forma de distribuição dos pontos de amostragem |                |                         |                         |                |
|----------------------------|--|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
|                            | Direcionada                                    | Aleatória      | Aleatória Estratificada | Aleatória Sistematizada | Sistemática    |
| Avaliação de Risco         | 1  | 4              | 3                       | 3                       | 2 <sup>a</sup> |
| Investigação confirmatória | 1  | 4              | 2                       | 3                       | 2 <sup>a</sup> |
| Investigação detalhada     | 4  | 3              | 1                       | 1                       | 1 <sup>b</sup> |
| Confirmação da remediação  | 4  | 1 <sup>c</sup> | 3                       | 1                       | 1 <sup>b</sup> |

1- estratégia preferida, 2-estratégia aceitável, 3-estratégia pouco eficiente, 4-estratégia não eficiente, a- pode ser utilizada pelo emprego conjunto de técnicas de *screening*, b-preferível somente em locais onde não foi identificada nenhuma tendência e c-aceitável com análise estatística para verificação da remediação, desde que toda a área seja amostrada.

Fonte: (CETESB, 2016)

A amostragem multi incremento consiste em um protocolo de amostragem e processamento composto estruturado com elementos específicos projetados para reduzir a variabilidade dos dados e aumentar a representatividade da amostra para um volume específico de solo sob investigação. A AMI é projetada para obter uma alíquota única para análise que tenha todos os constituintes na mesma proporção que um volume explicitamente definido de solo, o qual é chamado unidade de decisão (UDs). Corretamente executada, a metodologia fornece estimativas razoavelmente imparciais e reprodutíveis da concentração média de analitos no volume específico de solo (ITRC, 2012). Por exemplo, caso a UD não apresente concentrações detectáveis da substância química em estudo, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que aquela área não está impactada por esta substância química de interesse (SQI).

De cada UD são coletados numerosos incrementos de solo (usualmente incrementos de 30-100 unidades com massa variando entre 5 a 50 gramas cada) que são combinados, processados e subamostrados. A AMI é cada vez mais utilizada no campo ambiental para a amostragem de contaminantes no solo. A densidade de amostragem proporcionada pela coleta de vários incrementos, juntamente com o processamento disciplinado e a subamostragem dos incrementos combinados, na maioria dos casos produz resultados mais consistentes e reproduzíveis do que os obtidos por abordagens de amostragem mais tradicionais (ou seja, discretas) (ITRC, 2012); (CETESB, 2016).

O processamento dos incrementos depende do tipo de solo e suas características. Tipicamente, o processamento da amostra de solo inclui: secagem, desagregação, peneiramento e moagem. De forma geral, as amostras são peneiradas ainda em campo ou no laboratório, para obtenção de partículas < 2,0 mm (10 mesh) e em alguns casos específicos < 0,250 mm (60 mesh).

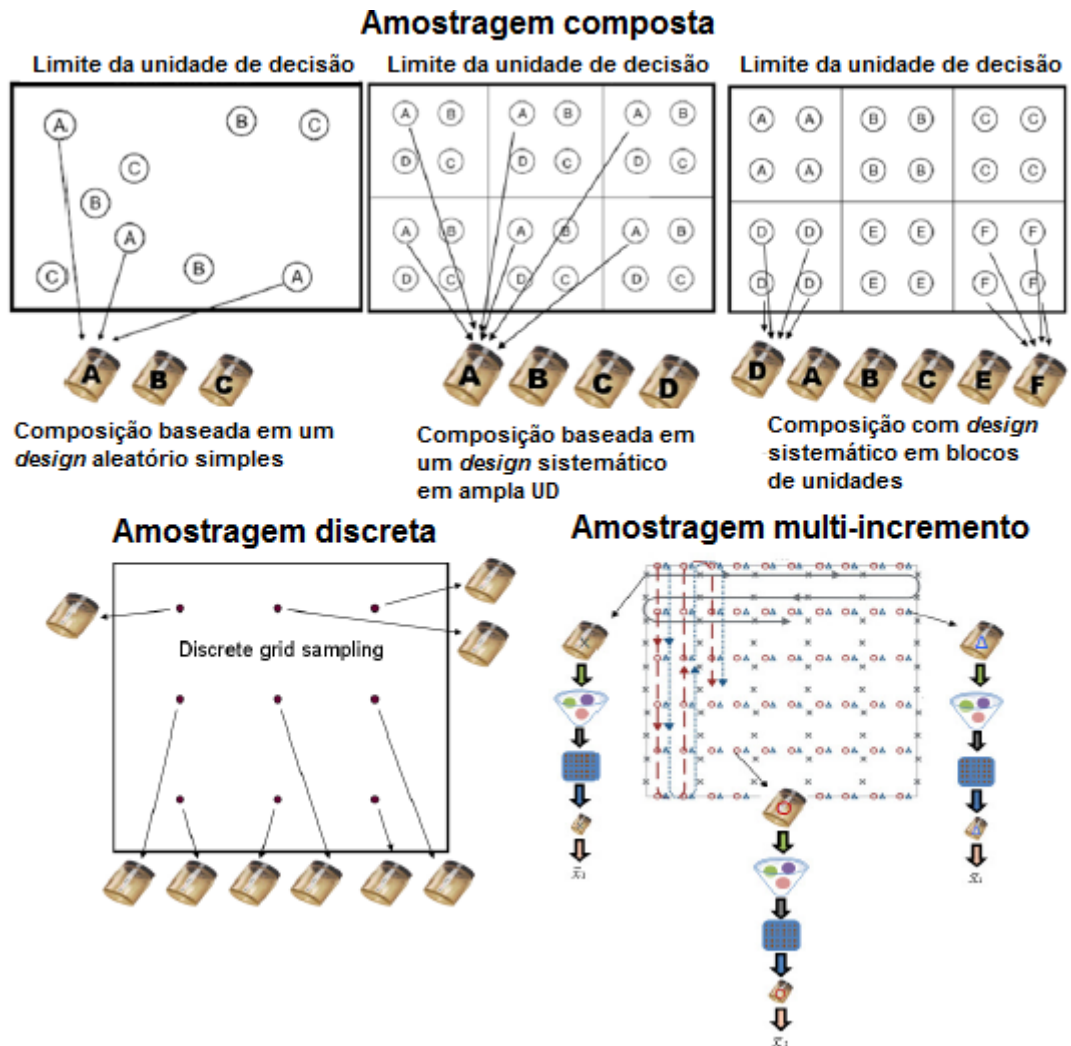
Como limitações da amostragem multi incremento cita-se: não é efetiva para subsuperfície quando os custos de obtenção das amostras são significativos; não é vantajosa quando estão disponíveis técnicas de medição *in situ* (ex: pXRF) ou os custos das análises são comparáveis com o custo da obtenção da amostra. A aplicação também é limitada para substâncias voláteis (mercúrio, compostos orgânicos voláteis etc.) (CETESB, 2016).

Comparando a AMI à amostragem discreta, os dados de concentração obtidos a partir de amostras discretas de solo tipicamente se encaixam em distribuições de frequência que estão distorcidas para a direita (ou seja, lognormal, gama e algumas distribuições não paramétricas).

A diferença da amostragem multi incremento para amostragem composta está relacionada à metodologia de coleta. Na amostragem multi incremento as amostras são coletadas em triplicata, em um número mínimo de 30 amostras de mesma massa, as quais passam por processamento, e são novamente subdividas, aumentando a representatividade e reprodutibilidade do método. A Figura 8 apresenta o comparativo de metodologia da amostragem multi incremento com os demais métodos apresentados.

Vale ressaltar que a melhor *design* de amostragem sempre vai depender dos objetivos da investigação, das características da área, das substâncias químicas de interesse, bem como da viabilidade técnica e financeira aplicável ao projeto.

Figura 8. Comparativo entre os desenhos de amostragem



Fonte: (ITRC, 2012)

#### 1.1.4 Métodos screening

Os métodos *screening* (rastreamento, reconhecimento, varredura) são definidos como “levantamentos expedidos que têm como função de confirmar ou não a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse, por meio de técnicas que economizam tempo e investimentos” (CETESB, 1999).

São análises de baixo custo, realizadas em campo, com rapidez de resposta e com resultados, geralmente, semiquantitativos ou qualitativos.

Esses métodos podem ser utilizados durante a investigação para confirmar a existência de contaminantes, delimitar a extensão e magnitude da contaminação



(qualitativamente ou semiquantitativamente), identificar os pontos de maiores concentrações, definir a localização de coleta de amostras, sondagens e/ou instalação de poços de monitoramento.

Para escolha dos métodos *screening* adequado é necessário saber previamente o tipo de contaminantes, informação esta que pode ser obtida em função da atividade estabelecida no local e/ou nas circunvizinhanças.

Sempre que possível devem ser adotados procedimentos de garantia de qualidade (GQ) e controle de qualidade (CQ) dos dados coletados, o que pode ser feito por meio da aferição e verificação da calibração. Análises de brancos, leituras de amostras com valores certificados, preferencialmente de uma matriz similar (solos), por exemplo, amostras padrão do *National Institute of Standards and Technology* (“NIST”). Uma parte das amostras avaliadas no campo deverá ser enviada para um laboratório para uma verificação com métodos de referência para o elemento de interesse. Em geral uma amostra a cada vinte amostras avaliadas *in situ* deve ser enviada para análise laboratorial. (CETESB, 1999).

Como exemplos de métodos *screening* se podem citar o pXRF, para análise de metais, *Shake test*, para verificação da fase residual de hidrocarbonetos de petróleo ou solventes clorados, Immunassay, para identificação Bifenilas Policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e pesticidas, Phocek (sensor PID), Gastech (sensor FID), para detecção de gases e vapores de hidrocarbonetos e métodos geofísicos, como por exemplo eletrorresistividade, georadar, os susceptibilímetros magnéticos e condutivímetros (CETESB, 2016) (Teixeira et al., 2018, 2019).

## **1.2 Métodos de preparo e determinação de metais em amostras de solo**

A forma e qualidade da preparação das amostras produz uma grande redução na variabilidade analítica, considerando a uniformidade do procedimento. Conforme descrito pela USEPA nos métodos 3050 e 3051, o preparo das amostras de solo pode incluir secagem ao ar ou a temperatura inferior a 60 ° C, maceração, peneiramento, moagem e mistura, conforme necessário. Os métodos recomendados para preparo visam homogeneizar a amostra até que a variância da subamostra seja menor do que os objetivos de qualidade de dados da análise, desde que não afetem a extração dos analitos de interesse. A legislação brasileira que versa sobre a contaminação em

matrizes ambientais, CONAMA 420 (2009), recomenda que para análise de metais sejam utilizadas frações de solo menores que 2 mm.

As determinações de metais em solos podem ser realizadas diretamente sobre a matriz ambiental, chamada de análise *in situ*, ou em amostras consideradas como representativas da área de interesse. Quando a análise é realizada *in situ*, métodos de preparo não são aplicáveis.

A seleção do método de determinação de metais vai depender dos custos envolvidos, da precisão necessária, dos elementos analisados e das tecnologias disponíveis. Diversas técnicas permitem a análise de metais em amostras de solo. Nos métodos convencionais (ICP-MS, FAAS, ICP-AES e GFAA) as amostras de solo são analisadas na forma de solução aquosa, precisando passar pelo processo de extração. Os métodos de extração e métodos de análise aplicáveis ao presente estudo são detalhados nos itens 2.2.1 e 2.2.2.

#### 1.2.1 Métodos de extração de metais em amostras de solo

A legislação CONAMA 420 (2009) recomenda que para análise das substâncias inorgânicas que a metodologia analítica para extração (exceto para mercúrio) seja a USEPA 3050, USEPA 3051 ou suas atualizações mais recentes publicadas pela USEPA série SW-846 – *Test Methods for Evaluating Solid Waste*.

Para solo, as metodologias analíticas da USEPA vigentes para extração são a USEPA 3050B (U.S.EPA, 1996) que descreve a digestão ácida, e a USEPA 3051A (U.S.EPA, 2007), que reproduz a digestão assistida por microondas. Ambos os métodos não promovem uma extração total, mas uma digestão ácida muito forte capaz de dissolver quase todos os elementos que podem se tornar ambientalmente disponíveis. Para uma digestão total, é indicado o método USEPA 3052 (U.S.EPA, 1996), adequado para quando as amostras apresentam altas concentrações de sílica, matéria orgânica ou outras matrizes complexas.

O método 3050B apresenta dois procedimentos distintos de digestão para amostras de solo, lodo ou sedimento: um para análise por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAs) ou espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e outro por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAA) ou Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A GFAA/ICP-MS é adequada para análise de dez metais (arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobalto, ferro, chumbo, molibdênio, selênio e tálio) já a FAAS/ICP-AES é recomendada, com exceção do arsênio e selênio, para todos os demais metais passíveis de análise por GFAA/ICP-MS e para mais quatorze metais (alumínio, antimônio, bário, cálcio, cobre, vanádio, magnésio, manganês, níquel, potássio, prata, sódio, vanádio e zinco), totalizando vinte e dois tipos de metais.

A digestão é realizada em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com aquecimento. Para aquecimento podem ser utilizados blocos digestores, placa de aquecimento, entre outros métodos ajustáveis e que garantam a manutenção da temperatura entre  $90^\circ$  e  $95^\circ$  C. A diferença para digestão entre as análises por GFAA/ICP-MS ou FAAS/ICP-AES se dá pela adição de ácido clorídrico (HCl).

Para GFAA/ICP-MS o resultante da digestão é reduzido em volume enquanto aquecido e diluído até um volume final de 100 mL. Já para ICP-AES/FAAS se adiciona HCl à amostra digerida inicialmente e a mistura é mantida sob refluxo. Para aumentar a solubilidade de alguns metais, o digerido é filtrado, e o papel de filtro e os resíduos são enxaguados com HCl quente e depois com água quente, retornando ao frasco de digestão, mantido sob refluxo com HCl adicional e filtrado novamente. O digerido é então diluído para um volume final de 100 mL (U.S.EPA, 1996).

O método de extração 3051A é uma alternativa ao Método 3050B. É recomendável para análise por FAAS, GFAA, ICP-AES e ICP-MS dos seguintes elementos: alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, boro, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, cobre, ferro, chumbo, magnésio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, selênio, prata, sódio, estrôncio, tálio e vanádio.

A extração é realizada por ácido nítrico concentrado, com adição de ácido clorídrico quando necessário, aquecido em sistema de micro-ondas por um período determinado. Após o resfriamento, as amostras são filtradas, centrifugadas ou sedimentadas e depois diluídas para volume padrão e analisadas pelo método apropriado.

No método 3050B a extração é realizada em um sistema aberto, que tem a desvantagem do risco de contaminação atmosférica e perda de elementos mais voláteis, como por exemplo, mercúrio. Entretanto, tem como vantagem os menores custos relacionados. Já o método 3051A, realizado em um sistema de microondas fechado, resulta em um processo mais rápido, mais seguro e digestão mais eficiente, além de ser menos suscetível à perda de elementos voláteis (SASTRE, 2002)

Diferenças significativas são observadas na recuperação de metais entre esses dois métodos, indicando uma possível dependência da recuperação do metal de interesse com a composição mineralógica do solo e a natureza do metal (SILVA, NASCIMENTO, BIONDI, 2013).

Comparando as duas metodologias recomendadas pela CONAMA 420 para extração de metais, SILVA, NASCIMENTO, BIONDI (2013) obtiveram melhores resultados em amostras de solo brasileiro pelo método 3051A. A extração ácida assistida por micro-ondas apresentou maiores recuperações dos metais analisados, menor tempo de digestão, menor consumo de ácidos e menor risco de contaminação.

Para extração do metal prata, o mais recomendado é a utilização da digestão total. A prata é pouco solúvel na presença de cloreto, a menos que haja concentração suficiente de cloreto para formar um complexo solúvel. Portanto, baixas recuperações de prata podem ocorrer quando a amostra não foi processada usando o método de digestão total. Segundo o método 200.7 da U.S.EPA (1994), a recuperação total é esperada para análise por ICP-AES em amostras aquosas contendo concentrações até 0,1 mg/L de prata. Para concentrações superiores, alíquotas diluídas devem ser preparadas até que a solução de análise contenha concentração inferior a 0,1 mg/L de prata. A extração de amostras sólidas contendo concentrações de prata maior que 50 mg kg<sup>-1</sup> devem ser tratadas da mesma forma (U.S.EPA, 1994).

### 1.2.2 Métodos de determinação de metais em amostras de solo

Diversos métodos analíticos estão disponíveis para determinação de metais em amostras de solo, tais como espectrometria de absorção atômica em chama (*flame atomic absorption spectrometry* – FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectroscopy* - GFAAS), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* - ICP-AES ou ICP-OES), espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, análise por ativação neutrônica, espectrometria de fluorescência de raios-X entre outros. Neste estudo serão abordados apenas os métodos ICP e fluorescência de raios X, os quais foram utilizados na obtenção das concentrações de metais nas amostras de solo coletadas (ICP-AES e pXRF).

### 1.2.3 ICP AES e ICP MS

A ICP-AES é uma técnica de espectrometria utilizada para determinar oligoelementos em soluções aquosas. A solução de amostra é introduzida continuamente sob a forma de neblina em um plasma de argônio à alta temperatura que promove a excitação dos analitos de interesse. A medida que os átomos ou íons do estado excitado retornam ao seu estado fundamental, eles emitem energia na forma de luz com comprimentos de onda que são característicos de cada elemento. A intensidade da energia emitida no comprimento de onda escolhido é proporcional à concentração do analito. Assim, ao determinar quais os comprimentos de onda são emitidos por um amostra e suas respectivas intensidades, pode ser quantificada a composição elementar da amostra em relação a um padrão de referência. O método de extração deve ser adequadamente escolhido para resultados precisos. A sensibilidade para cada elemento varia com o comprimento de onda, espectrômetro, matriz e condições de operação (U.S.EPA, 2018).

Da mesma forma que a ICP-AES, a ICP-MS é uma técnica de espectrometria de determinação de multi elementos em solução que envolve a ionização da amostra por plasma acoplado indutivamente. Entretanto, nesta técnica a detecção do composto de interesse ocorre por meio da sua massa e estrutura química. Os íons produzidos por altas temperaturas são arrastados para o plasma e introduzidos em um espectrômetro de massa. Os íons produzidos no plasma são classificados de acordo com as suas relações massa / carga ( $m / z$ ) e quantificados com um multiplicador de elétrons. Interferências devem ser avaliadas e corrigidas. A correção de interferência deve incluir compensação pela contribuição de ions de fundo pelo gás de plasma, reagentes e/ou constituintes da amostra (U.S.EPA, 2014).

Os métodos vigentes descritos pela USEPA na série SW-846 para ICP AES e ICP-MS são respectivamente USEPA 6010D e USEPA 6020B. O método 6010D é adequado a determinação de um maior número de elementos (31) do que o método 6020B (23 elementos). Para análise de prata os dois métodos são aceitos.

Tanto a ICP-AES quanto a ICP-MS são técnicas consolidadas na análise de metais. Apresentam como vantagens sobre as demais a possibilidade de determinação da concentração de vários elementos, detecção de baixas concentrações e potencial de acoplamento para diversas técnicas de extração e preparação de amostras (LINGE, 2006). A ICP-MS é superior em termos de limite de

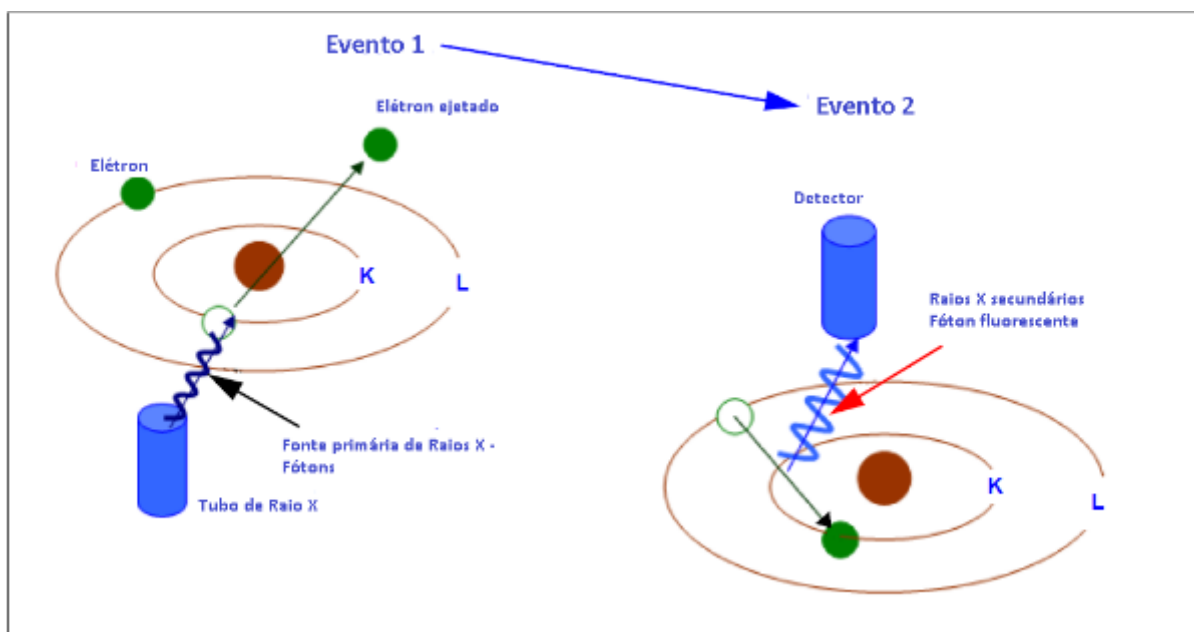
detecção e, portanto, mais apropriada como ferramenta de pesquisa. Entretanto, a ICP-AES é confiável, robusta e adequada para análises de rotina. (LINGE, 2006). A maioria das novas publicações sobre a metodologia de ICP diz respeito a aperfeiçoamentos na análise ICP-MS. Esses avanços se referem a melhorias contínuas na transmissão de íons e remoção de interferência (LINGE, 2008).

#### 1.2.4 Fluorescência de raios X

A espectrometria de XRF é uma técnica analítica elementar baseada no princípio de que átomos individuais, quando excitados por uma fonte externa de energia, emitem raios-x com uma energia ou comprimento de onda característico. Quando o feixe de raios X atinge a amostra, os elétrons excitados saem de camadas eletrônicas mais internas (K ou L), assim, para preencher a vacância, elétrons de orbitais mais externos (L ou M) realizam saltos quânticos que geram raios X secundários, conforme indicado na Figura 9. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definidas para cada elemento. As radiações são separadas por um monocromador e o detector mede a intensidade das radiações. Contando o número de fótons de cada energia emitida a partir de uma amostra, os elementos presentes podem ser identificados e quantificados (SOIL SURVEY STAFF, 2014).

A energia (E) emitida pelo fóton fluorescente é determinada pela diferença das energias entre os orbitais inicial e final das transições individuais. Isto é descrito pela fórmula  $E = hc / \lambda$ , onde h é a constante de Planck; c é a velocidade de luz; e  $\lambda$  é o comprimento de onda característico do fóton (INNOV X SYSTEMS, 2010).

Figura 9. Representação dos fundamentos da fluorescência de raios X



Fonte: Alterado de (INNOV X SYSTEMS, 2010).

#### 1.2.4.1 Espectrômetro portátil por fluorescência de raios x

O XRF portátil (pXRF) pode ser usado no campo ou no escritório de campo. Os elementos são relatados como  $\text{mg kg}^{-1}$  ou porcentagem, dependendo das concentrações na amostra.

O pXRF permite aquisição de uma maior quantidade de dados, baixo custo efetivo por amostra, agilidade na obtenção de resultados e tomada de decisão em tempo real (WEINDORF, BAKR e ZHU, 2014). Esta metodologia de análise de elementos no solo é aprovada pela EPA no método 6200 (U.S. EPA, 2007) pela Soil Survey (SOIL SURVEY STAFF, 2014).

Esta análise é geralmente aplicável a elementos com número atômico superior a 16 e sabidamente não é efetiva para quantificação de: lítio, berílio, sódio, magnésio, alumínio, silício e fósforo (U.S. EPA, 2007). O método 6200 (U.S. EPA, 2007) lista vinte e seis elementos potencialmente mensuráveis pelo pXRF, são eles: antimônio, arsênio, bário, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, cobre, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, rubídio, selênio, prata, estrôncio, tálio, tório, estanho, titânio, vanádio, zinco e zircônio.

Como vantagens deste método se pode citar: a preparação mínima da amostra, ser uma metodologia não destrutiva, ser aplicável para um grande faixa de



concentrações, ser um método preciso e de espectro simples. Como desvantagens: os elementos leves possuem sensibilidade limitada, efeitos da matriz e interferências espectrais entre elementos e a penetração do raio X ter limitações (CETESB, 2016).

O erro total do método para análise pelo pXRF é definido como a raiz quadrada da soma dos quadrados da precisão do instrumento e do erro relacionado ao usuário ou ao aplicativo (*software* que converte o espectro em concentração do elemento). Geralmente, a precisão do instrumento é a fonte de erro menos significativa. As interferências conhecidas para este tipo de análise incluem (SAHRAOUI e HACHICHA, 2017) (SCHNEIDER, CANCÈS, *et al.*, 2015) (WEINDORF, BAKR e ZHU, 2014):

- Efeitos físicos da matriz, tais como tamanho de partícula, homogeneidade e condição da superfície da amostra;
- Umidade. Importante fonte de erro, principalmente quando superior a 20%. O incremento na umidade causa um incremento no espalhamento e atenuação da fluorescência. A radiação fluorescente é absorvida pela água, espalhando a radiação primária.
- Posicionamento da amostra em relação a janela de leitura do equipamento, pois o sinal de Raios-x diminui conforme a distância da fonte radioativa aumenta;
- Efeitos químicos da matriz, relacionados a interferências entre diferentes elementos químicos presentes na amostra, tais como sobreposição de pico no espectro, absorção de raios X; sobreposição de espectros, sendo o mais comum envolvendo a linha  $K_{\beta}$  do elemento Z-1 com a linha  $K_{\alpha}$  do elemento Z, e sobreposições das linhas K / L, K / M e L / M, embora essas sobreposições sejam menos comuns.

O pXRF, em geral, fornece uma boa correlação com o ICP-AES, entretanto o ICP-AES fornece uma melhor detecção de elementos em baixas concentrações. A diferença entre os dados fornecidos por esses dois métodos reside na digestão no ICP-AES. O pXRF fornece análise elementar total, enquanto certas digestões de ICP-AES oferecem apenas digestão parcial. Embora o pXRF não atinja os limites de detecção do ICP-AES, o pXRF mostra utilidade como uma ferramenta de triagem de campo para determinar se o elemento as concentrações nos solos



estão abaixo dos valores orientadores (WEINDORF, R. SARKAR, *et al.*, 2008). Sabe-se que a umidade interfere na qualidade dos dados produzidos. Geralmente, são alcançados limites mais baixos de detecção e os resultados são mais reprodutíveis se a amostra tiver sido seca ao ar, homogeneizada e peneirada (por exemplo, <75  $\mu\text{m}$ ) (SOIL SURVEY STAFF, 2014).

### 1.3 Contaminação de prata no solo

A prata é um metal de transição, com número atômico 47 e massa atômica de 107.87 g mol<sup>-1</sup>, naturalmente presente em seu estado sólido. Pode ser encontrado na cor “prateada”, em pó branco (nitrato de prata e cloreto de prata) ou compostos de cinza escuro a preto (sulfeto de prata e óxido de prata). Diversas são suas aplicações antropogênicas, das quais se podem citar: utilização em joias, filmes fotográficos e radiográficos, equipamentos eletrônicos e em nanopartículas. (ATSDR, 1990), (VANDEVOORT e ARAI, 2012)).

É um elemento raro, com concentrações naturais nos solos e nas águas relativamente baixas, exceto perto de grandes depósitos de minerais de prata. A quantidade reportada de prata na litosfera é de 0,07 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto em solos as concentrações comumente encontradas variam de 0,03 a 0,4 mg kg<sup>-1</sup> (LINDSAY, 1979) (KABATA-PENDIAS, 2000). Em solos contaminados por atividades de mineração no País de Gales são encontradas concentrações até 9 mg kg<sup>-1</sup>. A sorção da prata em componentes do solo foi muito forte e quase metade da prata residual foi em espécies muito pouco móveis, mostrando um enriquecimento da concentração em superfície em todos os solos contaminados (KABATA-PENDIAS, 2000).

Dados do experimento de Shacklette e Boerngen mostram que a concentração de prata em solo arado foi de 0,7 mg kg<sup>-1</sup>, já em solo enriquecido com matéria orgânica foi de 2 a 5 mg kg<sup>-1</sup>. Logo, o excesso de prata em solo contendo pouca matéria orgânica é mais fitotóxico do que aqueles com concentração alta de matéria orgânica (KABATA-PENDIAS, 2000).

A prata existe em quatro estados de oxidação: 0, +1, +2 e +3, entretanto, no solo e em fase aquosa natural este elemento é predominantemente encontrado em minerais e complexos na forma de Ag e Ag(I). Os íons Ag(II) e Ag(III) possuem

elevadas energias de ionização e por este motivo são extremamente raros em matrizes ambientais. (LINDSAY, 1979)

O Ag(I) é classificado como um metal ácido mole podendo ser caracterizado por uma forte eletronegatividade e resistência à redução ou polarização (SPARKS, 2003). Por esta propriedade prefere se ligar a bases moles, especialmente RS<sup>-</sup> e R<sub>2</sub>S, que são grandes e facilmente polarizadas. Também há algumas evidências de que MnO<sub>2</sub> tem uma forte afinidade pela prata, sendo um significativo sorvente da prata em solos. (KABATA-PENDIAS, 2000). O experimento conduzido por Jacobson et al (2005) demonstra uma intensa afinidade da Ag(I) com a matéria orgânica. Tipicamente, o cátion Ag (I) será encontrado ligado a grupos S<sup>2-</sup> em matéria orgânica (por exemplo, ácido húmico, ácido fúlvico, e humina) devido à sua forte atração (VANDEVOORT e ARAI, 2012). A matéria orgânica presente no solo contendo íons de enxofre inibem a dissolução mineral de Ag (JACOBSON, MCBRIDE e BAVEYE, 2005).

Os íons de Ag(I) quando combinado com os ânions haletos: Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> formam minerais relativamente insolúveis. Em solos muito oxidados a forma Ag (c) não pode ser encontrada, pois é muito solúvel (LINDSAY, 1979). Em áreas contaminadas a prata é encontrada na forma de compostos misturados ao solo e/ou água (ATSDR, 1990).

Apesar da possibilidade de formação de diversos complexos móveis, a prata é praticamente imóvel no solo quando o pH está acima de 4 (KABATA-PENDIAS, 2000).

Quando presente em solução aquosa, como no ambiente do solo, Ag (I) é mais abundante como partículas coloidais entre 10 e 200 nm (KRAMER, ADAMS, *et al.*, 2009). Sugere-se que essas partículas de Ag são combinações de Ag (I) e grupos tiol (VANDEVOORT; ARAI, 2012).

Os processos de troca de íons nos solos envolvem a rápida transferência entre os íons livre em solução entre aqueles ligados às superfícies carregadas das partículas do solo. A troca iônica ocorre principalmente na camada limite entre a partícula do solo e a solução do solo, onde uma nuvem de íons envolve a superfície do solo carregada de forma oposta. A capacidade de troca catiônica e a capacidade de troca aniônica (AEC) são importantes na determinação da reatividade dos íons no solo, ambos os fatores são afetados pelo pH da solução do solo. À medida que o pH diminui, a capacidade de troca catiônica também diminui, enquanto a capacidade de troca aniônica aumenta (SPARKS, 2002). Os cátions, como Ag (I), terão menor afinidade com as superfícies do solo em condições ácidas e, portanto, estarão mais

disponíveis para a biota. A troca iônica nos solos também é influenciada pelas propriedades químicas dos componentes do solo. Argilas permanentemente carregadas negativamente mantêm uma alta capacidade de troca catiônica em relação ao pH ambiental (pH = 4-8), e tendem a variar muito pouco. Estas argilas tem uma porção maior de íons adsorvidos na esfera interna. Já argilas com pouca ou nenhuma carga permanente, como a caulinita, têm uma capacidade de troca catiônica dominada pelo pH e prevalência da adsorção da esfera externa (SPARKS, 2002).

O processo de troca iônica é reversível, controlado por difusão, estequiométrico e, na maioria dos casos, existe alguma seletividade de um íon em relação ao outro em troca de sítios. Uma vez que as forças eletrostáticas estão envolvidas no processo, a lei de Coulomb pode ajudar a explicar essa seletividade, dessa forma, quando íons com o mesmo estado de valência são comparados, o menor raio hidratado é preferido (SPARKS, 2002). Há indicativos de a Ag (I) ser um dos íons mais competitivos na troca em soluções de solo, pois tem um dos menores raios hidratados dentre os cátions monovalentes (2,77 Å) (VANDEVOORT e ARAI, 2012).

A prata é um metal sem função biológica benéfica, sendo muito tóxica a bactérias e vírus, sua presença solo na forma ionizada pode reduzir os processos de desnitrificação, afetando seriamente a biomassa bacteriana (VANDEVOORT e ARAI, 2012). Em relação à saúde humana, longa exposição à prata pode ocasionar "argyria", uma condição médica na qual algumas áreas da pele e outros tecidos ficam com uma coloração azul acinzentada (ATSDR, 1990) Apesar da baixa toxicidade à saúde humana, os impactos aos microorganismos edáficos.

A resolução CONAMA 420, que, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas, determina como limite de concentração para prata no solo valores que variam de 25 mg kg<sup>-1</sup> a 100 mg kg<sup>-1</sup>, dependendo do uso da área de interesse. A Tabela 2 detalha tanto a referência de prevenção, valor limite tal que o solo seja capaz de sustentar as suas funções principais, quanto os valores de investigação, concentrações a partir das quais são necessárias medidas corretivas, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos.

Tabela 2. Valores Orientadores da Resolução CONAMA 420 para prata no solo

|       | Unidade             | Prevenção | Investigação<br>Agrícola<br>APMax | Investigação<br>Residencial | Investigação<br>Industrial |
|-------|---------------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Prata | mg kg <sup>-1</sup> | 2         | 25                                | 50                          | 100                        |

#### 1.4 Geoestatística

A geoestatística objetiva a caracterização espacial de uma variável de interesse por meio do estudo de sua distribuição e variabilidade no espaço, com estimativa das incertezas associadas (YAMAMOTO e LANDIM, 2013).

Uma das motivações para o surgimento da geoestatística ocorreu por volta de 1950, quando o engenheiro de minas sul africano, Daniel G. Krige, após um extenso trabalho empírico, concluiu não ser possível estimar o conteúdo de ouro em um bloco mineral sem considerar a localização das amostras. Com base nos resultados de D. G. Krige e do professor H.J. de Wijs, o engenheiro francês, Georges Matheron, desenvolveu a Teoria das Variáveis Regionalizadas, publicada em 1971, com o objetivo de definir a correlação espacial e estimar uma variável regionalizada com base em amostras próximas.

Atualmente, a aplicação da geoestatística não está limitada à pesquisa mineral, estando amplamente difundida em diversas áreas, tais como geologia ambiental, hidrogeologia, geotecnia, ciências do solo e biologia.

De acordo com a teoria de Matheron, uma variável aleatória regionalizada pode ser expressa por uma função que apresenta certa aparência de continuidade e cujos valores se relacionam de algum modo com a posição que ocupam (GUERRA, 1988) (YAMAMOTO e LANDIM, 2013). Uma variável regionalizada  $Z(x_i)$  pode ser modelada como uma variável aleatória expressa pela soma de três componentes: uma estrutural, associada à média ou tendência constantes do fenômeno regionalizado, uma aleatória, espacialmente correlacionada e a um erro ou ruído aleatório, conforme representado na equação 1 (BURROUGH, 1987).

(1)

$$Z(x_i) = m(x) + e'_x + e_i$$

Onde,

$m(x)$  é a componente estrutural definida por uma função determinística que descreve  $Z$  na posição  $x$

$e'_x$  é a componente aleatória espacialmente correlacionada, dependente espacialmente de  $m(x)$

$e_i$  é o ruído aleatório

Para resolução da função aleatória são assumidos diversos graus de estacionariedade, como, por exemplo, que as variáveis aleatórias possuem a mesma média. Assim, a média  $m$  se torna independente da localização e pode ser descrita como média aritmética das realizações das variáveis aleatórias (SOARES, 2006):

(2)

$$m = E[Z(x)] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z(X_i)$$

A variância associada à média é dada por:

(3)

$$Var[Z(x)] = E\{[Z(x) - m]^2\}$$

Admite-se também a estacionariedade da covariância, ou seja, a covariância entre dois pares  $Z(x)$  e  $Z(x+h)$ , separados pela distância  $h$ , em determinada direção, existe e depende somente de  $h$ :

(4)

$$C(h) = E\{[Z(x+h) - m][Z(x) - m]\}$$

Em geoestatística a covariância mede a relação entre valores da mesma variável em diferentes pontos. Quando se altera a direção e a covariância também é alterada, o fenômeno descrito é anisotrópico, já quando a covariância é igual em qualquer direção, tem-se um fenômeno isotrópico (YAMAMOTO e LANDIM, 2013).

A função semivariograma  $\gamma(h)$  é definida como a variância de  $[Z(x+h) - Z(x)]$ , conforme equação 5. Esse método estatístico, também denominado simplesmente por variograma, permite diagnosticar a presença de correlação entre as unidades amostradas.

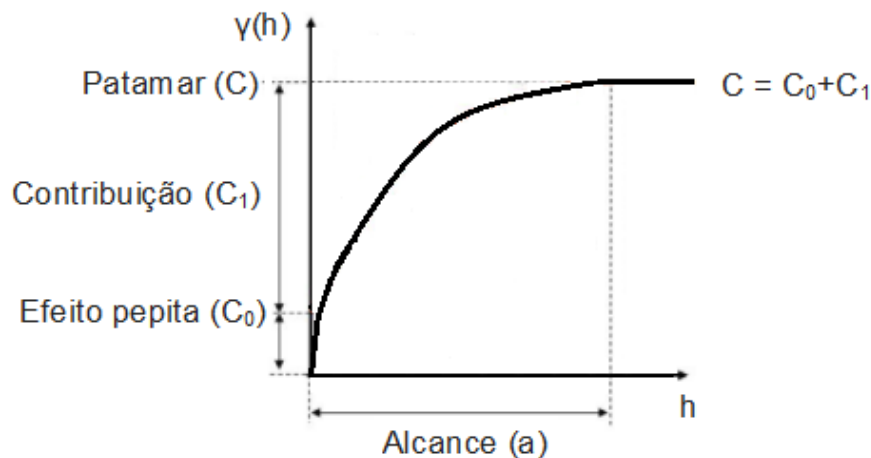
(5)

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E\{[Z(x+h) - Z(x)]^2\}$$

As hipóteses descritas acima, de que a esperança matemática,  $E[Z(x)]$ , existe e independe de  $x$ , e que a correlação entre duas variáveis aleatórias depende somente do vetor  $h$  que descreve a distância espacial, resume a hipótese de estacionaridade de 2ª ordem. Entretanto, esta hipótese assume a existência da variância *a priori* finita, o que nem sempre é verdade. Desta forma, adota-se uma hipótese menos restritiva de estacionaridade, denominada hipótese intrínseca, que requer apenas que os incrementos da função aleatória  $[Z(x+h) - Z(x)]$  sejam estacionários de 2ª ordem, não sendo necessária a existência de uma média constante e variância finita para a função aleatória  $Z(x)$ . A exigência da hipótese de estacionaridade menos restritiva torna os semivariogramas preferidos na caracterização da continuidade espacial da característica avaliada (RIBEIRO JUNIOR, 1995).

A função variograma mede a variância entre pontos separados por uma distância  $h$ . É esperado que amostras mais próximas tenham comportamento mais semelhante entre si do que aquelas mais distantes. Assim, as diferenças entre os pontos aumentam com o aumento da distância, logo, a variância também aumenta. Muitas vezes a variância se estabiliza num valor máximo denominado patamar (*sill*), a partir do qual os valores das variáveis se tornam independentes espacialmente. Quando a variância aumenta indefinidamente com a distância, o que ocorre para fenômenos que possuem capacidade infinita de dispersão tem-se variogramas sem patamar. O Gráfico 1 apresenta um exemplo de semivariograma experimental com patamar. O número mínimo de pares para os pontos do variograma experimental deve estar entre 30 e 50 (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978, p. 194).

Gráfico 1. Exemplo de semivariograma experimental com patamar



A distância na qual o semivariograma atinge o patamar é denominada alcance (a) (*range*). O patamar é representado pela soma da variância aleatória ( $C_0$ ) e da variância espacial (C). O  $C_0$ , também denominado efeito pipeta (*nugget effect*), é a incerteza em pequenas distâncias, ocasionada, principalmente, pela falta de conhecimento da distribuição espacial da variável de interesse. A variância aleatória pode estar relacionada tanto da variabilidade do fenômeno de interesse como da escala de amostragem (YAMAMOTO e LANDIM, 2013)

O semivariograma é uma função direcional, entretanto não é vetorial, valendo para os dois sentidos quando se escolhe uma direção. Essa função é limitada pela tolerância angular e distância máxima. Os variogramas experimentais são calculados em diversas direções, procedimento denominado análise estrutural (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

Os modelos de ajustes de variogramas experimentais podem ser divididos em modelos com patamar, referenciados como modelos transitivos, tais como esférico, exponencial e Gaussiano, e modelos sem patamar, como o variograma de Potência. Por meio do semivariograma experimental é possível definir o modelo que melhor descreve o comportamento dos dados no espaço (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

Alguns métodos, como os Métodos dos Mínimos Quadrados Ordinários, Ponderados e o Método da Máxima Verossimilhança, permitem escolher o modelo que melhor ajusta o semivariograma. Até os anos 80 esta escolha era realizada de forma subjetiva, considerando o aspecto visual, sem aplicação de uma metodologia matemática. Atualmente, o ajuste de modelos teóricos de variogramas geralmente é realizado por meio de programas computacionais.

Quando pela análise variográfica se verifica uma interdependência espacial é possível, por meio da geoestatística, estimar um ponto não amostrado de uma variável regionalizada. Essa estimativa é realizada por funções matemáticas locais (pontos mais próximos) ou globais (todos os pontos), nas quais são atribuídos pesos a cada amostra, principalmente, com base na distância da amostra do ponto estimado. Considerando que há uma relação espacial entre os valores “n” conhecidos, regularmente distribuídos ou não,  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ , o valor  $Z^*$  a ser estimado será igual a:  $Z^* = \sum \pi_i Z_i$ , onde  $\pi_i$  representa o peso atribuído a cada amostra (YAMAMOTO e LANDIM, 2013). A diferença entre as diversas metodologias para estimativas de valores  $Z^*$  está na forma como os  $Z_i$  são escolhidos e os respectivos pesos  $\pi_i$  são

calculados e aplicados. (CLARK, 1979). O capítulo 1.6.1 apresenta o método estimador, denominado Krigagem, que utiliza o semivariograma.

#### 1.4.1 Krigagem

O termo Krigagem, em francês *Krigeage* e em inglês *Kriging*, foi escolhido em homenagem ao engenheiro de minas Daniel G. Krieger. Define um conjunto de algoritmos que tem por objetivo modelar a distribuição e variabilidade espaciais de um determinado fenômeno de interesse.

A Krigagem é caracterizada como um modelo interpolador estocástico que atribui pesos aos pontos amostrais durante a interpolação. Pode ser usada tanto na estimativa de um valor pontual dentro de um campo geométrico como na obtenção da média da variável regionalizada para um volume maior que o suporte geométrico. Esse estimador se baseia numa série de técnicas de análise de regressão, sejam elas lineares ou não.

A Krigagem se sobressai dentre os demais métodos de interpolação por utilizar a função variograma, a qual, além da distância entre os pontos, permite considerar o efeito pipeta, a amplitude e a anisotropia (YAMAMOTO e LANDIM, 2013).

Dentre os estimadores se destacam: krigagem simples, krigagem da média, krigagem universal e krigagem ordinária, sendo este último o mais usual, devido a simplicidade e bons resultados que proporciona (ALVARENGA, MELLO, *et al.*, 2011).

Um efeito colateral da krigagem ordinária, e dos demais métodos baseados na média móvel ponderada, é a suavização. Este efeito consiste na obtenção de estimativas suavizadas, de forma que os valores mais baixos são superestimados e os valores mais altos são subestimados. Para sua correção podem ser aplicados algoritmos de pós processamento.

A seguir, são resumidamente apresentados a Krigagem simples e a Krigagem ordinária:

##### 1.4.1.1 *Krigagem Simples ou estacionária*

Considerando um ponto não amostrado  $x_0$  e  $n$  valores amostrados em pontos próximos, Journel (1989) descreve uma estimativa do valor desconhecido de  $Z$  no ponto  $x_0$  como:

(6)



$$Z_{KS}^*(x_0) = m_0 + \sum_{i=1}^n \lambda_i [Z(x_i) - m_i]$$

Onde,

$m_i = E[Z(x_i)]$  são as médias conhecidas,  $m_0$  é a média no ponto  $x_0$  e  $\{\lambda_i, i = 1, n\}$  são os pesos associados aos  $n$  dados.

Considerando que as variáveis regionalizadas fazem parte de uma função aleatória, sob a condição de estacionaridade de segunda ordem a média e a variância de todos os locais são constantes, dependendo apenas das distâncias euclidianas que os separam, segundo (OLEA, 1999), tem-se:

(7)

$$Z_{KS}^*(x_0) = m + \sum_{i=1}^n \lambda_i [Z(x_i) - m]$$

De acordo com Olea (1999) para determinar os pesos ótimos para função 7 é necessária uma outra função aleatória dada pela diferença entre a função  $Z(x)$  e sua média:

(8)

$$Y(x) = Z(x) - E[Z(x)]$$

Na qual  $E[Y(x)] = 0$  cuja variância é igual a de  $Y(x)$

A variância do erro dada por:

(9)

$$\sigma^2(x_0) = Var [Z_{KS}^*(x_0) - Z(x_0)]$$

Reescrevendo a equação em termos dos resíduos e fazendo  $\lambda_0 = -1$ , essa expressão torna-se (Olea, 1999, p. 13):

(10)

$$\sigma^2(x_0) = Var \left[ \sum_{i=0}^n \lambda_i Y(x_i) \right]$$

A variância do erro para combinação linear, como  $E[Y(x_i)] = E[Y(x_j)] = 0$  torna-se:

$$\sigma^2(x_0) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \lambda_i \lambda_j \text{Cov}[Y(x_i), Y(x_j)] \quad (11)$$

Minimizando a variância do erro, obtêm-se o conjunto de ponderadores ótimos da krigagem simples:

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j \text{Cov}(x_i, x_j) = \text{Cov}(x_i, x_0) \text{ para } i = 1, n \quad (12)$$

Que podem ser escritos de forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} C(x_1 - x_1) & \cdots & C(x_1 - x_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C(x_n - x_1) & \cdots & C(x_n - x_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda \\ \vdots \\ \lambda_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(x_1 - x_0) \\ \vdots \\ C(x_n - x_0) \end{bmatrix} \quad (13)$$

#### 1.4.1.2 Krigagem ordinária

A krigagem ordinária é um método de estimativa local, que resulta da combinação linear dos valores encontrados apenas na vizinhança próxima. Esse método gera estimativas não tendenciosas em locais não amostrados, com variância mínima de estimação (GOMES, SILVA, *et al.*, 2007). É uma técnica de estimativa linear para variável regionalizada que satisfaz a hipótese intrínseca, diferente da krigagem simples que satisfazia a hipótese de estacionaridade de segunda ordem. (LANDIM, 2003).

O estimador da krigagem ordinária é:

(14)

$$Z_{KO}^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

Os pesos ótimos são calculados sob duas condições de restrição: 1) que o estimador não seja enviesado e 2) que a variância de estimativa seja mínima. O não viés da estimativa é obtido quando, em média, o erro, diferença entre o valor real e o valor calculado, é igual a zero (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

A variância de estimativa ou a variância do erro de estimativa é calculada como:

$$\sigma_E^2 = Var[Z(x_0) - Z_{KO}^*(x_0)] \quad (15)$$

Com a minimização da variância do erro de estimativa, chega-se:

$$\sigma_E^2 = C(0) - 2 \sum_i \lambda_i C(x_0 - x_i) + \sum_i \sum_j \lambda_i \lambda_j C(x_i - x_j) \quad (16)$$

O sistema de equações de krigagem ordinária é dado por (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978):

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n \lambda_j C(x_i - x_j) - \mu = C(x_i - x_0) \text{ para } i = 1, n \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \end{cases} \quad (17)$$

Onde,  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange

ou, em forma matricial:

$$(18)$$

$$\begin{bmatrix} C(x_1-x_1) & \dots & C(x_1-x_n) & 1 \\ \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ C(x_n-x_1) & \dots & C(x_n-x_n) & 1 \\ 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_n \\ -\mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(x_0-x_1) \\ \vdots \\ C(x_0-x_n) \\ 1 \end{bmatrix}$$

A variância de krigagem, em termos da função covariância, é igual a:

$$\sigma_{KO}^* = C(0) - \sum_{i=1}^n \lambda_i C(x_0 - x_i) + \mu$$

(19)

Já em termos da função variograma, é dado por:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n \lambda_j \gamma(x_i - x_j) + \mu = \gamma(x_0 - x_i) \text{ para } i = 1, n \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \end{cases}$$

(20)

Assim, a variância da krigagem é dada por:

$$\sigma_{KO}^2 = \sum_{i=1}^n \lambda_i \gamma(x_0 - x_i) + \mu$$

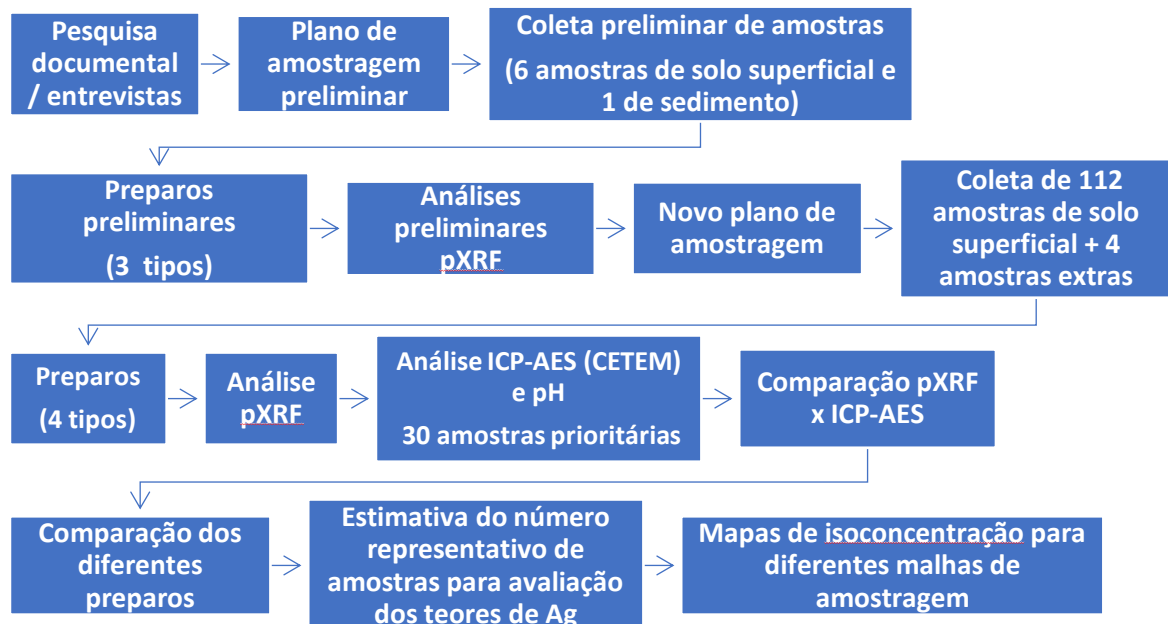
(21)

Para estimativas utilizando a krigagem e geração de mapas com a aplicação da geoestatística comumente são utilizados programas computacionais, tais como R statistic (R CORE TEAM, 2017), utilizado no presente estudo, Surfer, Spring, ArcGis, entre outros.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização do presente estudo inicialmente foi realizada uma pesquisa documental, incluindo entrevistas e avaliação de fotos aéreas, para determinação dos pontos iniciais de amostragem. Posteriormente, foi realizada uma amostragem preliminar, com coleta de 6 amostras de solo superficial e uma amostra de sedimento distribuídas pelo CRR da UERJ e áreas adjacentes. As amostras foram preparadas de três diferentes formas e analisadas pelo pXRF. De acordo com os resultados obtidos, no ponto com maior concentração de prata, foi realizada uma nova coleta, com a malha adensada. Estas amostras foram preparadas por 4 diferentes métodos expeditos e analisadas pelo pXRF. Para validação dos resultados, foram selecionadas 30 amostras para análise pelo ICP-AES, nestes pontos também foi realizada a leitura de pH no solo. Os resultados das diferentes análises e diferentes preparos foram avaliados, também foi estimado o número de amostras obtenção dos teores de Ag com erro de 20% e intervalos de confiança de 80 e 95%. Adicionalmente, foram elaborados mapas de isoconcentração para diferentes malhas de amostragem. As etapas resumidas no fluxograma (Figura 10) são detalhadas entre os itens 3.1 e 3.7.

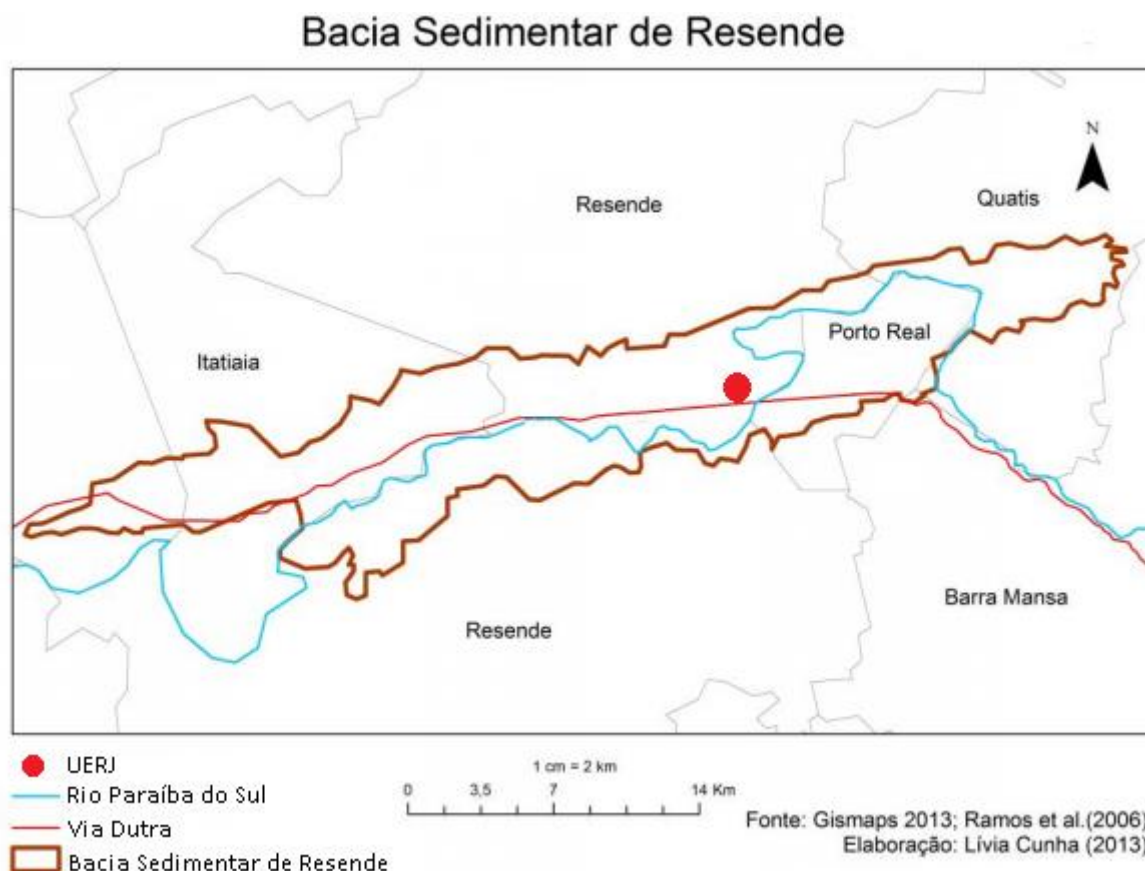
Figura 10 . Fluxograma das etapas resumidas do trabalho



## 2.1 Área de Estudo – Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ

A área de estudos foi Campus Regional de Resende (CRR – UERJ), localizado no Polo Industrial na Rodovia Presidente Dutra km 298 (sentido RJ - SP). A área se localiza na Bacia Sedimentar de Resende (Figura 11).

Figura 11. Bacia Sedimentar de Resende



Fonte: modificado de (ALBANI, 2014)

O campus universitário está cercado por indústrias. A nordeste do terreno estão instaladas as indústrias Nissan e Carbox, a sul do terreno se encontra a rodovia Presidente Dutra e ao norte está a indústria Prada. Próximo ao campus, na direção sudeste, é possível se observar uma área de várzea, próxima ao Rio Paraíba do Sul, que está localizado a cerca de 800 m ao leste do campus.

O terreno, doado à UERJ pela empresa KODAK em 2001, é plano e conta com uma área 200 mil m<sup>2</sup>, sendo 28 mil m<sup>2</sup> construídos. A UERJ aproveitou as estruturas da antiga fábrica, sem grandes reformas ou novas construções, escavações, reconformações e aterros. A Kodak realizava purificação de prata metálica e

fabricação de chapas de Raios -X no local. O CCR da UERJ não aparece no cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas do Rio de Janeiro (INEA, 2015). A Figura 12 apresenta a área de interesse.

Figura 12. Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ



Fonte: Google maps

## 2.1.1 Caracterização Regional

### 2.1.1.1 Caracterização geológica e pedológica

O município de Resende apresenta as seguintes unidades litoestratigráficas: Complexo Embu, Granito Rio Turvo, Rochas Alcalinas, Formação Resende e depósitos quaternários. O preenchimento da bacia sedimentar de Resende é constituído essencialmente por sucessões deposicionais terciárias de origem aluvial e por sedimentos quaternários (Carvalho Filho et al., 2003).

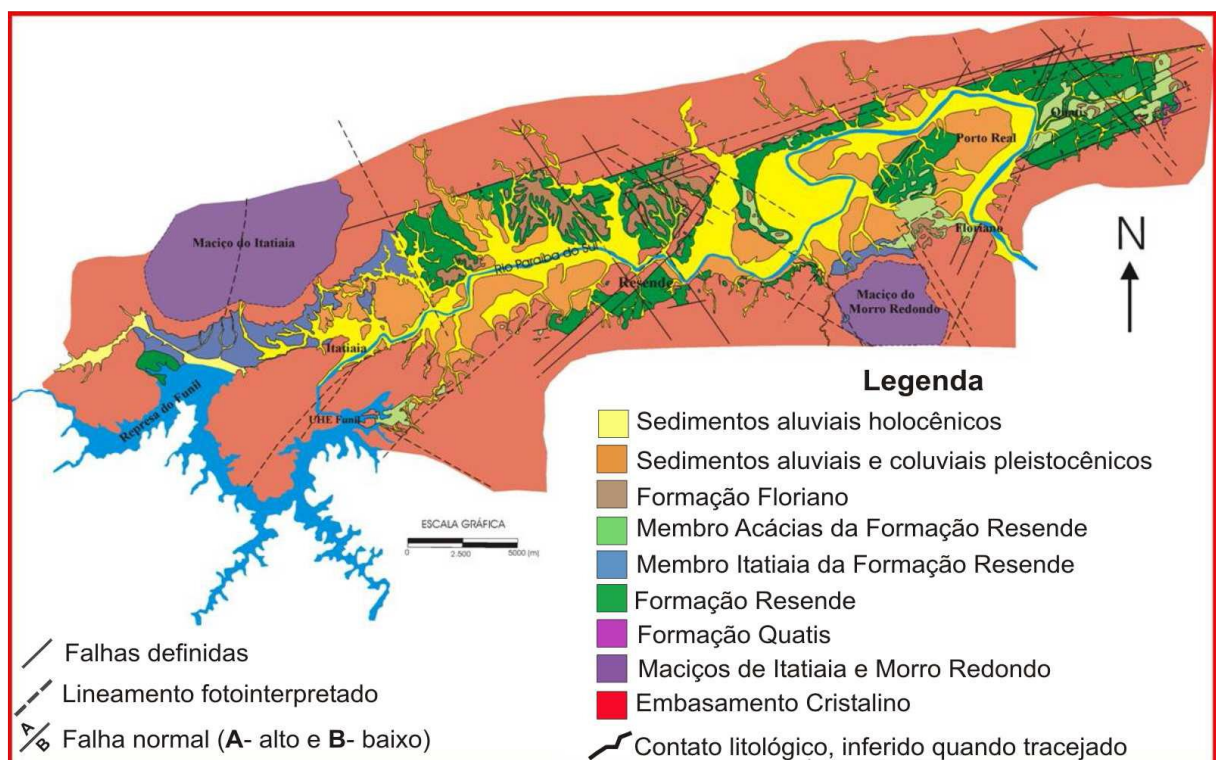
A composição e os limites dessa bacia são mostrados na Figura 13.

Na área de relevo mais suave do vale do Paraíba próximo a cidade de Resende, Carvalho Filho et al. (2003) identificaram cinco unidades de mapeamento principais (RUbe3; CXbe; LAx1; LAx2; PVd13). As duas primeiras referem-se aos terrenos mais baixos, de relevo plano, adjacentes ao curso do rio Paraíba do Sul, relacionados à deposição de sedimentos recentes, sendo que a unidade RUbe3 encontra-se sujeita a alagamentos periódicos. Nela predominam solos pouco desenvolvidos (sem



horizonte B diagnóstico) que em geral apresentam restrições de drenagem, e solos com acentuado hidromorfismo (Neossolos Flúvicos gleicos e Gleissolos Háplicos). A unidade CXbe, também relacionada a sedimentos recentes depositados pelo Paraíba, se localiza em posições mais elevadas que a anterior, em geral com menor restrição de drenagem, os solos dominantes apresentam desenvolvimento de horizonte B incipiente, sendo classificados atualmente como Cambissolos Flúvicos predominantemente. As unidades LAx1 e LAx2 encontram-se também inseridas no contexto da planície do Paraíba, mas em nível topográfico um pouco mais alto, relacionadas a sedimentos mais antigos da bacia de Resende referidos ao Terciário, onde predominam Latossolos Amarelos com baixos teores de ferro, em alguns casos de caráter coeso, em relevo aplainado, ocorrem também em associação com Argissolos Vermelho-Amarelos e Argissolos Amarelos, também relacionados aos sedimentos terciários, e distinguem-se por apresentarem gradiente textural às vezes acentuado, com fraco desenvolvimento de estrutura (Carvalho Filho et al., 2003).

Figura 13. Mapa Geológico da Bacia de Resende



Fonte: (Ramos, 2003 apud. Barboza et al, 2008).



### 2.1.1.2 Caracterização hidrogeológica

O CRR da UERJ está situado a 800 m do rio Paraíba do Sul, de forma que, o fluxo preferencial das águas subterrâneas inferido é para leste, no sentido do rio. Castro et al, (2000) identificaram três tipos de aquíferos na região da bacia sedimentar de Resende: aquífero sedimentar livre, aquífero sedimentar multicamada e aquífero cristalino. Foi caracterizada a heterogeneidade dos corpos sedimentares presentes, com profundidades das camadas aquíferas variando de 8 a 220 m. em relação a hidroquímica da região, se observou uma certa homogeneidade, sendo de uma forma geral, águas pouco mineralizadas, levemente básicas, bicarbonatadas-sódicas e de baixa salinidade. Também foram encontradas as substâncias cálcio, magnésio, ferro e nitrato em abundância. Adicionalmente, a maior parte das indústrias instaladas nos municípios abrangidos pela bacia sedimentar de Resende: Resende, Itatiaia, Porto Real e Quatis utilizam água subterrânea para abastecimento. Na região se verifica um acelerado desenvolvimento econômico, com instalação e ampliação da atividade industrial (CASTRO, 2000).

## **2.2 Levantamento Preliminar de Dados**

### 2.2.1 Entrevista com ex funcionário da fábrica

Para levantamento das atividades progressas realizadas na área foi entrevistado um antigo funcionário do setor de produção da Kodak, o Sr. Yoshito Fugita. Ele trabalhou como responsável pela área de matéria prima, atuando na fábrica de 1974, logo após a instalação da Companhia Brasileira de Filmes Sakura, até o encerramento Kodak, em 1995.

De acordo com as informações fornecidas pelo Sr. Fugita, a produção de filmes radiográficos no terreno foi iniciada em 1973 pela Companhia Brasileira de Filmes Sakura, a qual foi absorvida de Companhia Brasileira de Fotossensíveis (BRAAF) na década de 80. Ao final da década de 80 a Kodak assumiu a produção e as atividades no local foram encerradas em setembro de 1995.

A Figura 14 apresenta a localização das antigas estruturas da fábrica. Nas áreas 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 15 e 16 foram desenvolvidas atividades com potencial de contaminação.

Dentre os compostos químicos manipulados na área, podem-se citar: nitrato de prata, brometo de potássio, iodeto de potássio, gelatina, estabilizantes orgânicos (como o ácido acético) e inorgânicos, amônia e flocculantes (sulfato de magnésio).

Figura 14. Levantamento das atividades desenvolvidas na área



|   |   |    |  |    |  |
|---|---|----|--|----|--|
| 1 | Salão de festas                                     | 7  | Restaurante/enfermaria/telefonía         | 13 | Produção de Nitrato de Prata                                   |
| 2 | Estação de tratamento de água para caldeiras        | 8  | Escritório                               | 14 | Piscina de armazenamento de rejeitos para recuperação de prata |
| 3 | Leito de secagem do lodo                            | 9  | Oficina mecânica                         | 15 | Subestação   |
| 4 | Setores de produção                                 | 10 | Embalagens/ produto acabado/ laboratório | 16 | Transformador  |
| 5 | Casa de máquinas                                    | 11 | Área de lazer / loja                     | 17 | Almoxarifado   |
| 6 | Prédio principal – produção de filmes radiográficos | 12 | Canaleta de efluentes                    | 18 | Presença de resíduos de filmes radiográficos                   |

Salienta-se que, também com o intuito de levantar dados pretéritos da área, foi realizada uma pesquisa no Instituto Nacional do Ambiente (INEA) sobre antigos estudos realizados no local. O responsável pela biblioteca do INEA informou não haver dados disponíveis sobre o terreno, que podem ter sido perdido pela ocorrência de um incêndio no ano de 2002 na unidade do INEA localizada na rua Fonseca Teles, no município do Rio de Janeiro, quando foi queimado grande parte do acervo dos processos e dados.

### 2.2.2 Coleta preliminar das amostras de solo

A realização da fase preliminar de coleta de amostras teve por objetivo identificar a área para realização do *grid* detalhado de amostragem. Os pontos foram escolhidos com base nas atividades realizadas nos prédios, informações históricas sobre a região e relevância ambiental (amostragem direcionada). As amostras foram coletadas na camada superficial do solo (0,05 m) e a justificativa para localização de cada ponto é apresentada a seguir:

- AS-01 e AS-02: próximas ao prédio onde eram realizadas as atividades industriais de produção de filmes radiográficos e recuperação da prata;
- AS-03: próxima ao leito de secagem do lodo da antiga estação de efluentes industriais;
- AS-04: área onde está instalado o poço de captação da água subterrânea e estação de tratamento de água para caldeira;
- AS-05: Afloramento do lenço freático em área a jusante da antiga fábrica – banhado e
- AS-06: margem do rio. Há relatos de que os efluentes da fábrica contendo prata chegavam ao rio Paraíba do Sul

As localizações das amostras coletadas nesta fase são apresentadas na Figura

Figura 15. Localização das amostras coletadas na fase preliminar

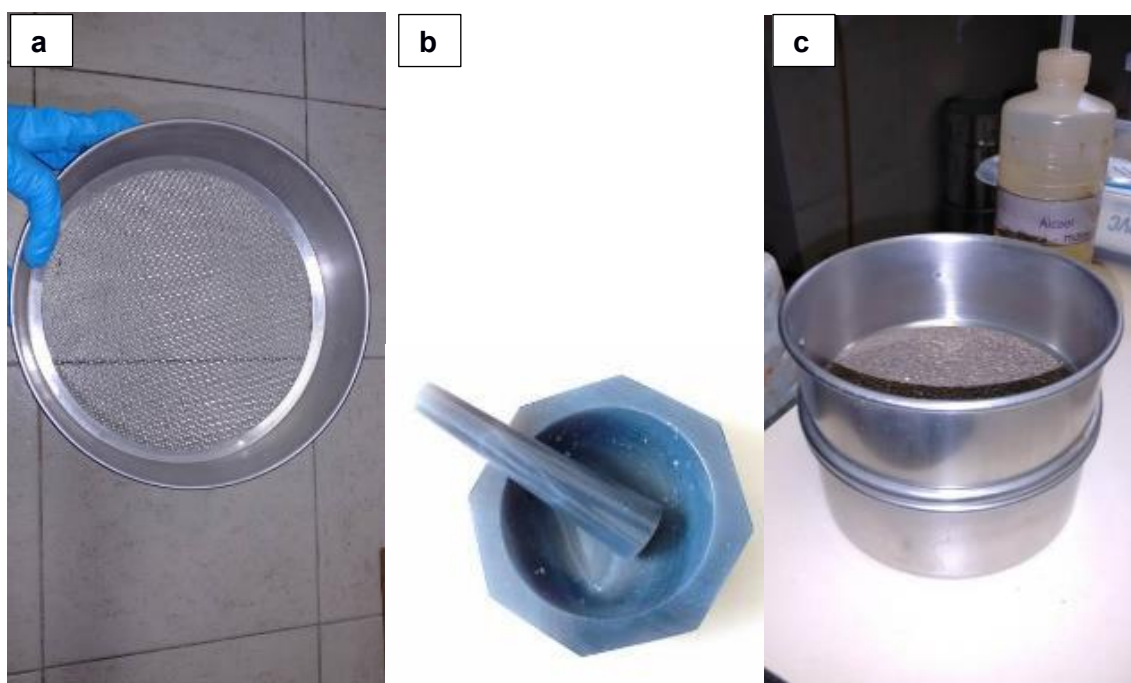


Legenda: ■ Ponto de coleta.

Foram coletadas amostras simples, com auxílio de uma espátula, confeccionada em plástico com ponta reta - material escolhido para não interferir na qualidade das amostras para análise de metais. Com objetivo de evitar contaminação cruzada, o instrumento utilizado para coleta foi descontaminado com detergente neutro e água, bem como foram trocadas as luvas de procedimento entre os diferentes pontos (CETESB, 2016).

As áreas de amostragem estavam cobertas por vegetação de gramíneas, as quais foram removidas manualmente previamente a amostragem. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e hermeticamente fechados, nomeados em campo e colocadas em uma caixa de isopor. Somente a amostra coletada no banhado foi seca na estufa a 100 °C. Todo o solo foi peneirado em peneira de malha de 2 mm. Uma alíquota das amostras peneiradas foi macerada em gral e cadinho de ágata e peneirada em malha de 1 mm. Os materiais de preparo das amostras eram limpos com álcool etílico e papel absorvente a cada amostra.

Figura 16. Material utilizado no preparo de amostras



Legenda: (a): Peneira de 2 mm, (b) gral e (c) pistilo de água e peneira de 1 mm

Fonte: acervo próprio

Dois metodologias expeditas foram utilizadas para análise das amostras no equipamento de pXRF.

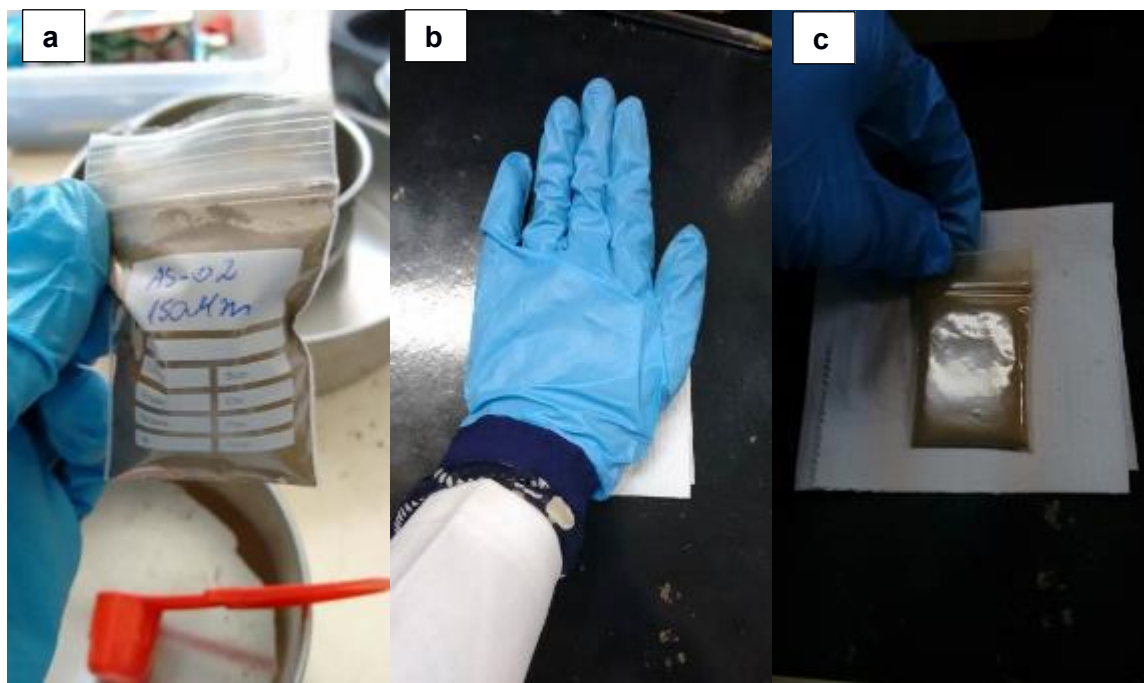


1. Análise direta com as amostras no saco plástico.

As amostras de solo foram colocadas em pequenos sacos plásticos com fechamento hermético previamente identificados, compactadas, mantendo a área de leitura plana. Para evitar a contaminação cruzada, toda a superfície de leitura foi limpa com papel absorvente, descartada entre as diferentes amostras.

Após este preparo, as amostras foram posicionadas para avaliação. O pXRF possuiu uma câmara que permite a seleção da área avaliada (evitando bordas, áreas com identificação etc.), as análises dos espectros foram feitas num período de 6 minutos em duplicata. As amostras foram lidas no saco plástico após o peneiramento a 2mm e 1 mm

Figura 17. Preparo de amostras em saco plástico hermético

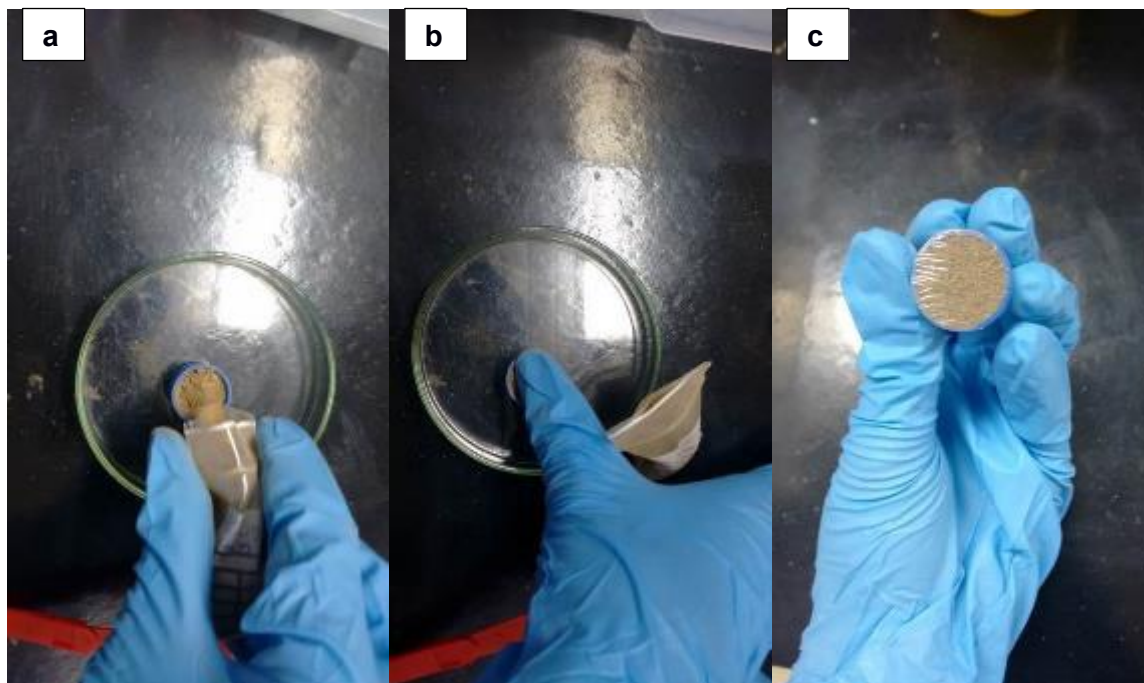


Legenda: (a) amostras acondicionadas e identificadas, (b) compactação manual e (c) posição de leitura (na parte que não contém tinta).

2. Colocação do material em recipiente plástico coberto com plástico filme

Cada amostra de solo, que passou apenas pela peneira de 2 mm, foi colocada em recipiente plástico (tampa de tubo falcon), previamente identificado. Posteriormente, foi compactada manualmente e coberta com filme plástico convencional, conforme Figura 18.

Figura 18. Preparo de amostras em tampas de tubo Falcon



Legenda: (a) acondicionamento da amostra no recipiente plástico, (b) compactação manual e (c) amostra preparada para leitura.

### 2.2.3 Análise das amostras preliminares

As amostras preparadas foram colocadas na câmara de teste e lidas em duplicata com o equipamento de fluorescência raio X, modelo Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus Scientific Solutions Americas Inc., Waltham, EUA). Este equipamento tem tubo de ródio usando três faixas de radiação, as medições de cada feixe foram ajustadas para 120s, totalizando 6 minutos. O pXRF utilizado apresenta um algoritmo específico (Soil) para identificação dos elementos Sb, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cl, Co, Cu, Cr, S, Sn, Sr, Fe, P, K, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Rb, Se, Ti, Zn e Zr em amostras de solo. Neste trabalho são considerados apenas os elementos de interesse ambiental contemplados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB na Decisão de Diretoria no 256/2016/E (CETESB, 2016) e pela Resolução CONAMA 420/09 (CONAMA, 2009), isto é, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se e Zn. A análise da duplicata se deu após movimento da posição da amostra na câmara de teste, evitando leituras na borda.



### 2.3 Seleção e coleta de amostras na malha detalhada

Com base nos resultados da amostragem preliminar, foi detalhada a malha de amostragem no entorno da amostra AS-01, localizada entre o prédio 13 e as canaletas de drenagem. A interpretação dos resultados foi realizada em comparação aos valores orientadores estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB na Decisão de Diretoria no 256/2016/E (CETESB, 2016). Foi dada prioridade aos valores da CETESB ante aos da Resolução CONAMA 420/2009 em razão daqueles serem mais atuais. Foram selecionados os valores de referência de solo para uso residencial.

Foi amostrada a área sem cobertura, de 15 m x 6 m, entre o prédio onde era realizada a produção de nitrato de prata (área 13) e a canaleta onde era despejado o efluente da fábrica (área 12). Na Figura 20 é possível visualizar a área amostrada, contornada na cor laranja. A oeste da área se identifica um reservatório, possivelmente, correspondente a reserva de incêndio desde a instalação das fábricas (ressalta-se que este reservatório não foi indicado como área potencialmente contaminada neste estudo). Dentro da área amostrada (contorno laranja) se verificam caixas enterradas, algumas com presença de tubulação, além de estrutura que indicam passagem pretérita de tubulações aéreas. Também se observam a hidrantes e mangueiras de incêndio.

A amostragem se deu em malha regular, de 1 m x 1m, composta por 16 transectos cada qual com 7 pontos, totalizando 112 amostras de solo superficial, conforme representado na Figura 19.

Assim como realizado na coleta de dados preliminares, posteriormente à remoção manual da cobertura vegetal dos pontos definidos, foram coletadas amostras simples com espátula de ponta reta, descontaminada entre cada amostragem. A coleta de solo foi superficial (0 m a 0,05 m), as alíquotas amostradas foram armazenadas em saco plástico descartável hermeticamente fechado, nomeadas em campo.

Também foram coletadas quatro amostras extras:

- E1- amostra de solo a oeste do terreno, onde foram verificados resquícios de filme radiográfico (área 18),
- E2 - amostra de solo em uma área sem interferência antropogênica, localizada no vale do Itatiaia, para fornecer o valor de *background* da região,

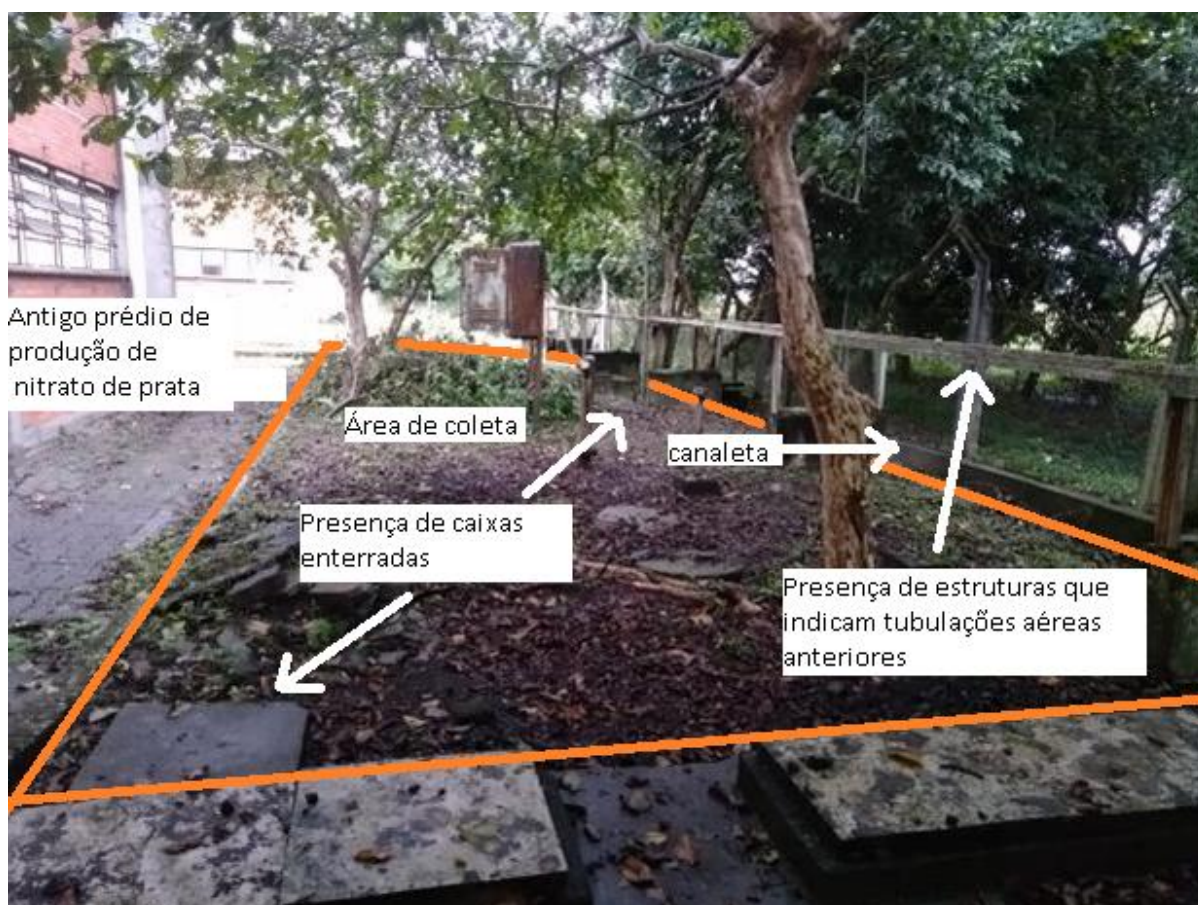
E3 – amostra de solo a oeste do prédio 17, próxima à canaleta de drenagem

E4- resíduo de fundo da antiga piscina de armazenamento de rejeitos para recuperação de prata (área 14)

Figura 19. Malha de amostragem – sul do antigo prédio de produção de nitrato de prata



Figura 20. Área de coleta de amostras - sul do prédio que realizou produção de nitrato de prata



## 2.4 Preparo e Análises das amostras

### 2.4.1 Preparo das amostras

Foram utilizadas cinco metodologias de preparo das amostras de solo para análise:

- 1) amostras intactas – sem preparo, simulando uma medição direta no campo;
- 2) amostras secas ao ar e peneiradas a 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA),
- 3) amostras secas ao ar, maceradas e peneiradas a 1 mm
- 4) amostras intactas secas na estufa, por 24 horas a temperatura de 105°C; para avaliação da interferência da umidade nas análises
- 5) Amostra composta formada por uma alíquota, de mesmo volume, dos 30 pontos prioritários. Este preparo foi realizado para amostras peneiradas a 2 mm e 1 mm e teve por objetivo avaliar a diferença entre resultados obtidos

por amostras compostas e simples. Essas amostras foram nomeadas como MIX 30 2mm e MIX 30 1mm, respectivamente

#### 2.4.2 Análise pelo pXRF

Para análise química com o equipamento pXRF foi testada e comparada metodologias expeditas, conforme descrito acima. As amostras com os diferentes preparos foram pressionadas manualmente em pequenos recipientes plásticos (tampas de tubo *Falcon de 15 ml*) para leitura no pXRF. Os recipientes foram totalmente preenchidos e pressionados, de forma que a superfície da amostra de solo a ser analisada se mantivesse plana. Utilizando um suporte especialmente desenvolvido para permitir que as amostras fossem lidas pelo pXRF sem a cobertura plásticas, as amostras de solo foram posicionadas de modo a encostar na janela de medição do pXRF. Diferente das análises realizadas nas amostras coletadas na etapa preliminar, não foi utilizada qualquer cobertura plástica sobre as amostras de solo. Esta mudança de procedimento foi decorrente da dificuldade de eliminar a possível interferência das diferentes coberturas plásticas testadas. Previamente ao início das leituras foi realizada a verificação de calibração e periodicamente era feito uma leitura com uma amostra padrão NIST 2711a (NIST). Não há amostras certificadas (NIST) com Ag em amostras de solo. O uso das amostras de NIST para avaliação da precisão do pXRF foi avaliado com referências aos valores certificados de Fe, Mn, Ti, Sr.

As amostras analisadas com o pXRF *Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus, EUA)*, tubo de ródio, que usa três feixes de radiação, tomando medições de 60 s em cada feixe, totalizando 180 s por leitura, que eram feitas em triplicata. As repetições de avaliação dentro de cada amostra (triplicata) eram feitas com a movimentação da posição da amostra, acompanhado pela visualização na câmera do aparelho, evitando leituras na borda. Para o resultado de cada amostra de solo (112) se calculou a média aritmética das três leituras.

Assim como nas análises das amostras preliminares foi utilizado o algoritmo automático de interpretação dos espectrogramas de fluorescência “Soil”, que identifica os elementos Sb, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cl, Co, Cu, Cr, S, Sn, Sr, Fe, P, K, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Rb, Se, Ti, Zn e Zr em amostras de solo. Reitera-se que neste trabalho são apresentados apenas os elementos de interesse ambiental contemplados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB na Decisão de Diretoria no



256/2016/E (CETESB, 2016) e pela Resolução CONAMA 420/09 (CONAMA, 2009), isto é, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se e Zn. Os limites de detecção para as substâncias químicas de interesse (SQI), nas condições supracitadas, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Limites de detecção (LD) ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

| <b>Elemento</b>            | <b>Sb</b> | <b>As</b> | <b>Ba</b> | <b>Cd</b> | <b>Pb</b> | <b>Co</b> | <b>Cu</b> | <b>Cr</b> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LD ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) | 12-15     | 1-3       | 10-20     | 6-8       | 2-4       | 10-20     | 5-7       | 5-10      |
| <b>Elemento</b>            | <b>Fe</b> | <b>Mn</b> | <b>Hg</b> | <b>Mo</b> | <b>Ni</b> | <b>Ag</b> | <b>Se</b> | <b>Zn</b> |
| LD ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) | 5         | 3-5       | 2-4       | 1         | 10-20     | 6-8       | 1-3       | 3-5       |

Dez amostras selecionadas sem preparo (intactas) foram avaliadas com a umidade, posteriormente foram secas ( $105^{\circ}\text{C}$ ) e novamente avaliadas quanto os teores de Ag no pXRF.

#### 2.4.3 Seleção de amostras para análise por ICP-AES e pH

Foram selecionadas 30 amostras dentre as 112 coletadas para realização de análises com maiores custos e tempo de execução, ou seja, leituras no ICP-AES e de pH.

Esta escolha foi feita com base nos resultados das análises realizadas pelo pXRF nas amostras intactas e distribuição espacial. Foram selecionadas amostras com teores de Ag maiores  $>1\%$  e menores que  $< 0,02\%$ . Especialmente foram selecionadas de forma intercalada, as maiores e menores concentrações em cada transecto até completar as 30 amostras, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21. Amostras prioritárias

| FIGURA ESQUEMÁTICA DAS CONCENTRAÇÕES<br>OBTIDAS EM AMOSTRAS INTACTAS ANALISADAS<br>PELO PXRF |      |      |      |       |       |       | AMOSTRAS SELECIONADAS CONFORME<br>CRITÉRIOS ANALÍTICOS E ESPACIAL |           |        |
|--|------|------|------|-------|-------|-------|---|-----------|--------|
|  |      |      |      |       |       |       | □ > 1%  | 0,02% > □ | OUTRAS |
| 2095   | 1510 | 3345 | 5153 | 31535 | 38984 | 39906 | 5   | 57        | 23     |
| 773  | 361  | 3047 | 1893 | 7746  | 19577 | 15768 | 6   | 64        | 27     |
| 225  | 252  | 330  | 1174 | 2828  | 26245 | 13840 | 7   | 79        | 31     |
| 906  | 360  | 742  | 841  | 3898  | 4437  | 1303  | 13  | 85        | 35     |
| 901  | 475  | 469  | 1343 | 2591  | 3628  | 7660  | 14  | 86        | 42     |
| 2852   | 1164 | 355  | 3390 | 2234  | 2664  | 3995  | 20  | 92        | 45     |
| 453  | 1246 | 250  | 2545 | 3296  | 2898  | 4834  | 21  | 99        | 49     |
| 664  | 1367 | 248  | 642  | 635   | 2019  | 4845  |   | 112       | 52     |
| 115  | 455  | 258  | 826  | 784   | 1422  | 2087  |   |           | 56     |
| 176  | 359  | 744  | 1827 | 1569  | 1490  | 3030  |   |           | 63     |
| 212  | 266  | 482  | 1454 | 1170  | 711   | 1644  |   |           | 70     |
| 299  | 178  | 512  | 1389 | 2158  | 3501  | 1633  |   |           | 71     |
| 138  | 194  | 432  | 905  | 741   | 2362  | 1446  |   |           | 77     |
| 117  | 324  | 640  | 797  | 918   | 816   | 787   |   |           | 96     |
| 91   | 289  | 578  | 754  | 558   | 588   | 1027  |   |           | 105    |
| 546  | 255  | 434  | 431  | 448   | 1029  | 111   |   |           |        |
|  |      |      |      |       |       |       |   |           |        |

#### 2.4.4 Análise de pH

As análises de pH foram realizadas com o equipamento Thermo 013005MD – *Electrode conductivity cells and Orion™ 9107BN Triode™ 3-in-1 pH/Automatic Temperature Compensation Probe*. Os procedimentos de laboratório seguiram os métodos da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, 1997).

Para obtenção dos dados de pH foram analisadas as 30 amostras prioritárias peneiradas a 2 mm.

Estas análises foram realizadas no laboratório da Avaliação e Modelagem da Água no Solo (LAMAS- Embrapa Solos segundo a metodologia descrita em (TEIXEIRA, DONAGEMMA, *et al.*, 2017).

#### 3.4.5 Análise química ICP-AES

As análises químicas dos teores de Ag para comparação dos resultados obtidos pelo pXRF com uma metodologia consolidada foram realizadas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As amostras foram analisadas pelo método de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Os procedimentos de análise e extração foram realizados em acordo com os métodos 3050B e 6010D, respectivamente. Foram selecionadas trinta amostras com o preparo por peneiramento por 2 mm, conforme critério de seleção apresentado na Figura 21

As análises de Ag foram feitas pelo ICP-AES foram feitas em duplicatas.

#### 2.4.6 Curva de calibração de prata no solo para estimativas com o pXRF

Com o objetivo de obter uma equação de calibração para estimativas dos teores de Ag com o uso do pXRF, foram preparadas amostras com teores de Ag conhecidos e feitas as leituras com o pXRF.

As amostras padrão de prata foram preparadas com nitrato de prata e solo da região coletado em área sem contaminação, verificado por meio de análises prévias que não detectaram presença de prata (amostra E2).

Foram preparadas amostras com concentrações de Ag de 100 mg kg<sup>-1</sup> (0,01%), 500 mg kg<sup>-1</sup> (0,05%), 1000 mg kg<sup>-1</sup> (0,1%); 5000 mg kg<sup>-1</sup> (0,5%); 10000 mg kg<sup>-1</sup> (1%), 50000 mg kg<sup>-1</sup> (5%) e 100000 mg kg<sup>-1</sup> (10%).

Foram realizados os cálculos estequiométricos para que as concentrações supracitadas fossem obtidas. Para o preparo das amostras foi utilizada uma balança analítica (BEL M214 A). Inicialmente foi preparada a amostra de 10%, composta por 0,7874 g de nitrato de prata e 4,2126 g de solo. Esta amostra foi diluída para 5%, esta por sua vez foi diluída para 1%, e assim sucessivamente até a concentração mínima de 0,01%. O nitrato de prata foi manipulado com o mínimo de contato possível com a luz para que suas propriedades não fossem alteradas. A Tabela 4 apresenta as massas utilizadas no preparo dos padrões de solo.

Tabela 4. Massas utilizadas de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) para o preparo de amostras padrões

| <b>Concentração de Ag (%)</b> | <b>MM</b>       | <b>%</b>            |
|-------------------------------|-----------------|---------------------|
|                               | <b>169,87</b>   | <b>100</b>          |
| <b>Ag</b>                     | <b>107,8682</b> | <b>63,50</b>        |
| <b>10</b>                     | 0,5000          | g Ag                |
|                               | 0,7874          | g AgNO <sub>3</sub> |
|                               | 4,2126          | g solo              |

|             |         |                       |
|-------------|---------|-----------------------|
| Total:      | 5,0000  | g solução 10%<br>Ag   |
| <b>5</b>    | 0,2500  | g solução 10%<br>Ag   |
|             | 4,7500  | g solo                |
| Total:      | 5,0000  | g solução 5% Ag       |
| <b>1</b>    | 0,0500  | g solução 5% Ag       |
|             | 4,9500  | g solo                |
| Total:      | 5,0000  | g solução 1% Ag       |
| <b>0,5</b>  | 0,0250  | g solução 1% Ag       |
|             | 4,9750  | g solo                |
| Total:      | 5,0000  | g solução 0,5%<br>Ag  |
| <b>0,1</b>  | 0,0100  | g solução 0,5%<br>Ag  |
|             | 9,9900  | g solo                |
| Total:      | 10,0000 | g solução 0,1%<br>Ag  |
| <b>0,05</b> | 0,0050  | g solução 0,1%<br>Ag  |
|             | 9,9950  | g solo                |
| Total:      | 10,0000 | g solução 0,05%<br>Ag |
| <b>0,01</b> | 0,0010  | g solução 0,05%<br>Ag |
|             | 9,9990  | g solo                |
| Total:      | 10,0000 | g solução 0,01%<br>Ag |

## 2.5 Metodologia utilizada para avaliação da influência do preparo das amostras nos resultados e da eficácia do pXRF nas estimativas dos teores de prata solo

Foram avaliados os parâmetros da estatística descritiva e correlação linear de Pearson para todos os preparos realizados. Também foram analisadas estatisticamente, a influência do preparo das amostras nos teores de Ag no solo obtidos pelo pXRF. Essa avaliação se deu pela comparação entre os resultados de trinta amostras, escolhidas pelos critérios definidos no item 3.4.3, preparadas pelos métodos de preparo de 1 a 3 (apresentados no item 3.4.1). Com o objetivo de testar



estatisticamente a igualdade entre as médias dos preparos distintos foi realizada a análise de variância (ANOVA). Também foi verificada a influência da umidade isoladamente, por meio da comparação do resultado de dez amostras preparadas pelo método 4 com os resultados das amostras preparadas pelos métodos de 1 a 3. Todas as análises pelo pXRF dos diferentes métodos de preparos foram comparadas com os resultados das análises pelo ICP, utilizado como método de análise de referência.

Por fim, foi avaliada a composição de amostras nos resultados obtidos pelo pXRF, por meio da comparação entre os resultados das duas amostras preparadas pelo método 5 e a média de suas respectivas amostras simples.

## **2.6 Estimativa do número de amostras para estimativa de valores médios dentro de intervalo de confiança pré determinado**

Projetos de investigação de áreas contaminadas priorizam tempo e recursos financeiros investidos. Na área em estudo, de 6 m x 15 m, numa investigação de baixa resolução, utilizando esquema amostral direcionado, possivelmente se coletaria apenas uma amostra para caracterização da área. Os resultados (valores máximos e mínimos) indicaram a grande amplitude e o risco de caracterização de uma área com pequeno número de amostras. Com esta motivação foi realizado, por meio de métodos estatísticos, baseado nos dados de variabilidade obtidos para os teores de Ag no solo, foi feito o cálculo do número de amostras de solo que deveriam ser coletadas para que a média fosse determinada admitindo-se um erro relativo de 20% e com intervalos de confiança de 80 e 90%.

Para estes cálculos foram considerados os resultados obtidos das amostras preparadas por meio de secagem ao ar e peneiramento a 1 mm. Essa escolha teve como base o fato de quanto maior o preparo, mais precisos são os resultados no pXRF. Adicionalmente, para as menores concentrações, as amostras peneiradas a 1mm foram aquelas que tiveram maior correlação com os resultados do ICP, conforme por ser verificado na Tabela 15.

Inicialmente, foi realizado o teste W de Shapiro Wilk, usado para determinar se o conjunto de dados tem uma distribuição normal (GILBERT, 1987).

Posteriormente, o número de amostras de solo foi calculado de duas formas: uma considerando que o conjunto de dados apresenta uma distribuição normal e outra considerando que o conjunto de dados apresenta uma distribuição lognormal, neste caso com os dados foram transformados usando a função logaritmo natural.

Para obter o número de amostras ( $n$ ) a serem coletadas, considerando uma distribuição normal, foi utilizada a fórmula

$$n=(CV*t f)^2,$$

onde,  $cv$  é o coeficiente de variação em %,  $t$  é valor da distribuição  $t$  em função do nível de probabilidade e do número de graus de liberdade. O valor  $f$  é a variação admitida em torno da média, sendo selecionado o valor de 20%. Foram selecionados dois intervalos de confiança de 95% e 80%.

Para o cálculo do número de amostras, considerando uma distribuição lognormal, foi utilizada a equação de Hale (1972), conforme descrito por Gilbert (1987):

$$n = \frac{Z_{1-\alpha/2}^2 S_y^2}{[\ln(d+1)]^2 + Z_{1-\alpha/2}^2 S_y^2 / N}$$

Onde,  $d$  é o erro relativo admitido em torno da mediana, sendo admitido 20% de erro,  $100(1-\alpha)\%$  é o intervalo de confiança requerido para que esse erro não seja excedido, utilizados 5% e 20%,  $Z_{1-\alpha/2}$  é valor da distribuição de  $Z$ . Neste estudo foi assumido os valores de  $Z_{0,975}= 1,96$  e  $Z_{0,90}=1,29$ , e  $S_y^2$  é a variância dos dados transformados, calculado pela equação abaixo:

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

Onde,  $n$  é o número de amostras,  $\bar{y}$  é a média aritmética dos dados transformados,  $y_i = \ln x_i$ .

## 2.7 Geração de mapas utilizando técnicas de interpolação

Os mapas foram gerados por meio do *software* R Statistic (R CORE TEAM, 2017) utilizando os métodos de interpolação de krigagem ordinária e *Thin Plate Spline* (TPS).

Para elaboração dos mapas de resultados de prata, das 112 amostras coletadas 22 amostras intactas foram utilizadas para validação do modelo, as quais foram definidas aleatoriamente por meio de sorteador eletrônico. Um mapa de resultados foi gerado com as outras 90 amostras intactas restantes. Simulando uma redução nos pontos de amostragem, foram elaborados mapas de resultados de

amostras intactas com 60 e 30 pontos, sendo definidos três grupos de combinação para cada malha reduzida, conforme apresentado na Figura 22: Também foram confeccionados mapas de resultados das amostras analisadas pelo método ICP-AES e para este mesmo grupo de amostras preparadas a 1 mm e analisadas pelo pXRF. Um esquema com as amostras escolhidas na elaboração de cada mapa é apresentado Figura 22.

Figura 22. Esquema de seleção das malhas de amostragem

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Amostras intactas para validação (G\_22\_val)**  
Sorteadas por sorteador eletrônico

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**As 30 amostras peneiradas a 2mm e analisadas pelo ICP (AgICP):**

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo de 30 amostras peneiradas a 1mm, mesmas amostras analisadas pelo ICP (Ag1mm.30\_ICP):**

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 1 de 60 amostras intactas (G1\_60):**  
Amostras intercaladas, com adensamento na área com maior probabilidade de contaminação

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 2 de 60 amostras intactas (G2\_60):**  
malha de 2 x 1 m, reduzindo a área de amostragem

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 3 de 60 amostras intactas (G3\_60):**  
Amostras intercaladas, com adensamento na área com maior probabilidade de contaminação

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 1 de 30 amostras amostras intactas (G1\_30):**  
Alterando o grid para 2 m x 2 m, com dois dados faltantes

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 2 de 30 amostras amostras intactas (G2\_30):**  
Alterando o grid para 2 m x 2 m, dois dados faltantes

|     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
| 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  |
| 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  |
| 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  |
| 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  |
| 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  |
| 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  |
| 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  |
| 71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  |
| 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |
| 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  |
| 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  |
| 99  | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 |
| 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 |

**Grupo 3 de 30 amostras amostras intactas (G3\_30):**  
Alterando o grid para 3 m x 2 m, reduzindo em 3x1 no extremos superiores e inferiores

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Resultado da amostragem preliminar

As análises realizadas no pXRF nas amostras preliminares determinaram concentrações de Ag variando desde não detectadas pelo método analítico até 974 mg kg<sup>-1</sup>. Foram observados teores acima dos valores de referência preconizados pela CETESB (2016) e pela CONAMA 420/09 (50 mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras AS-01 (552,5 mg kg<sup>-1</sup> a 974 mg kg<sup>-1</sup>) e AS-02 (77,85 mg kg<sup>-1</sup> a 146,45 mg kg<sup>-1</sup>), próximas ao prédio onde eram realizadas as atividades industriais de produção de filmes radiográficos e recuperação da prata e AS-03 (54,4 mg kg<sup>-1</sup> a 107,15 mg kg<sup>-1</sup>), localizada próxima ao leito de secagem do lodo da antiga estação de efluentes industriais.

As maiores concentrações foram verificadas no ponto AS-01, entre o prédio 13 e a canaleta de drenagem.

Também foram identificadas concentrações de mercúrio em todos os pontos. Devido à abrangência destas concentrações, e ausência de histórico de utilização de Hg na área de produção da fábrica, estes valores anômalos podem estar relacionados a sobreposição de picos de diferentes compostos no pXRF.

De forma geral, as menores concentrações foram identificadas no preparo com secagem ao ar, peneiramento a 2mm e leitura em recipiente coberto com filme plástico e as maiores no preparo com secagem ao ar, moagem, peneiramento a 1mm e leitura em saco zip.

A Tabela 5 apresenta os resultados preliminares. Os valores anômalos são apresentados em vermelho.

Tabela 5. Análise de teores de metais em amostras de solos do CCR – UERJ Resende analisados com pXRF (mg kg<sup>-1</sup>)

| Amostra | As1          |            |            | As2          |               |               | As3         |              |               | As4         |             |             | CETESB<br>DD<br>256/2016 | CONAMA<br>420/2009 |
|---------|--------------|------------|------------|--------------|---------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------|
|         | # Peneira    | 2 mm       | 2 mm       | 1 mm         | 2mm           | 2mm           | 1 mm        | 2 mm         | 2 mm          | 1 mm        | 2 mm        | 2 mm        |                          |                    |
| Preparo | 2**          | 1*         | 1*         | 2**          | 1*            | 1*            | 2**         | 1*           | 1*            | 2**         | 1*          | 1*          |                          |                    |
| Cr      | 7,6          | 45,85      | 56,6       | 13,6         | 52,05         | 52            | 13,7        | 54,95        | 57,1          | 26,95       | 53,55       | 60,15       | 300                      | 300                |
| Co      | ND           | ND         | ND         | ND           | ND            | ND            | ND          | ND           | ND            | ND          | ND          | ND          | 65                       | 65                 |
| Ni      | 6,45         | ND         | ND         | 11,85        | 13,1          | 14,9          | 5,3         | 6,7          | 6,6           | 8,25        | 10,7        | 7           | 480                      | 100                |
| Cu      | 14,6         | 17         | 17,8       | 12,9         | 16,3          | 22,9          | 8,4         | 11,1         | 28,9          | 14,6        | 19,65       | 20,4        | 2100                     | 400                |
| Zn      | 243,7        | 261,8      | 272,5      | 76,75        | 78,45         | 105,85        | 161,95      | 210,7        | 269,75        | 77,6        | 83,3        | 109,55      | 7000                     | 1000               |
| As      | ND           | ND         | ND         | 2,8          | 2,2           | 2,5           | ND          | ND           | ND            | ND          | 1,9         | ND          | 55                       | 55                 |
| Se      | ND           | ND         | 1          | ND           | 2             | 1,1           | ND          | ND           | ND            | ND          | ND          | ND          | 81                       | -                  |
| Ag      | <b>552,5</b> | <b>570</b> | <b>974</b> | <b>77,85</b> | <b>101,45</b> | <b>146,45</b> | <b>54,4</b> | <b>84,05</b> | <b>107,15</b> | ND          | ND          | 4,9         | 50                       | 50                 |
| Cd      | ND           | ND         | ND         | ND           | ND            | ND            | ND          | ND           | ND            | ND          | 6           | ND          | 14                       | 8                  |
| Sb      | ND           | ND         | ND         | ND           | ND            | ND            | ND          | ND           | ND            | ND          | ND          | ND          | 10                       | 10                 |
| Ba      | 221,5        | 396,5      | 498        | 251,5        | 382           | 436,5         | 151         | 272          | 354           | 197,5       | 293,5       | 370         | 1300                     | 500                |
| Hg      | <b>5,1</b>   | <b>5,5</b> | <b>8,8</b> | <b>3,6</b>   | <b>4</b>      | <b>5,65</b>   | <b>1,8</b>  | <b>3,15</b>  | <b>6,35</b>   | <b>3,45</b> | <b>2,95</b> | <b>4,55</b> | 0,9                      | 36                 |
| Pb      | 35,7         | 49,5       | 57,4       | 24,4         | 32,15         | 43,9          | 118,25      | 155,55       | 194,25        | 27,5        | 33,35       | 50,15       | 240                      | 300                |

\* Preparo 1 - Saco Zip com leitura fora da área da tinta

\*\* Preparo 2 – Recipientes plásticos cobertos com plástico filme

Tabela 5. Análise de teores de metais em amostras de solos do CCR – UERJ Resende analisados com pXRF (mg kg<sup>-1</sup>)

| Amostra | As5        |            |            | As6        |          |            | As7 - sedimento |       |             | CETESB<br>DD<br>256/2016 | CONAMA<br>420/2009 |
|---------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|-----------------|-------|-------------|--------------------------|--------------------|
|         | # Peneira  | 2 mm       | 2 mm       | 1 mm       | 2 mm     | 2 mm       | 1 mm            | 2 mm  | 2 mm        |                          |                    |
| Preparo | 2**        | 1*         | 1*         | 2**        | 1*       | 1*         | 2**             | 1*    | 1*          |                          |                    |
| Cr      | 90,35      | 53,75      | 61         | 20,3       | 55,95    | 69,25      | 15,45           | 36,55 | 62          | 300                      | 300                |
| Co      | ND         | ND         | ND         | ND         | ND       | ND         | ND              | ND    | ND          | 65                       | 65                 |
| Ni      | 25,5       | 15,65      | 16,55      | 8,8        | 12,8     | ND         | 5,7             | ND    | 12,65       | 480                      | 100                |
| Cu      | 21,6       | 17,7       | 20,35      | 10,1       | 10,05    | 12,35      | 9,85            | 7     | 18,6        | 2100                     | 400                |
| Zn      | 87,1       | 72,7       | 73,1       | 81,4       | 81,7     | 128,85     | 44,35           | 34,2  | 73,65       | 7000                     | 1000               |
| As      | 2          | 1,8        | ND         | ND         | ND       | ND         | 1,85            | 1,5   | 2,9         | 55                       | 55                 |
| Se      | ND         | ND         | ND         | ND         | 1,4      | ND         | ND              | ND    | ND          | 81                       | -                  |
| Ag      | ND         | ND         | ND         | ND         | ND       | ND         | ND              | 4,3   | ND          | 50                       | 50                 |
| Cd      | ND         | ND         | ND         | ND         | ND       | ND         | ND              | 5,8   | ND          | 14                       | 8                  |
| Sb      | ND         | ND         | ND         | ND         | ND       | 10         | ND              | ND    | ND          | 10                       | 10                 |
| Ba      | 318        | 361,5      | 384,5      | 169        | 273,5    | 339,5      | 199,5           | 215   | 406         | 1300                     | 500                |
| Hg      | <b>6,1</b> | <b>4,3</b> | <b>4,5</b> | <b>2,6</b> | <b>3</b> | <b>4,6</b> | ND              | ND    | <b>6,55</b> | 0,9                      | 36                 |
| Pb      | 32,6       | 29,25      | 32         | 26,75      | 32,05    | 46,85      | 21,35           | 21,35 | 45          | 240                      | 300                |

\* Preparo 1 - Saco Zip com leitura fora da área da tinta

\*\* Preparo 2 - Recipientes plásticos cobertos com plástico filme

### 3.2 Resultado da análise multielementar pelo pXRF na malha detalhada

A Tabela 6 apresenta o resumo dos resultados para as amostras preparadas a 1 mm, considerando que, segundo os dados da literatura (USEPA, 2007; SOIL SURVEY STAFF, 2014), são obtidos limites mais baixos de detecção e resultados mais reprodutíveis se a amostra tiver sido seca ao ar, homogeneizada e peneirada. Na tabela resumo foram incluídos os teores da amostra E2 para referência de *background*. Também foram inseridos os valores orientadores da resolução CONAMA 420/2009, para fins de registro. Os resultados dos parâmetros que foram encontrados em concentrações superiores a CETESTB (2016) são apresentados da Figura 23 a Figura 27, que correspondem respectivamente a prata, mercúrio, chumbo, selênio e zinco. De forma geral, as maiores concentrações dos elementos avaliados foram obtidas na porção noroeste, região mais baixa da área investigada.

Os teores de Ag apresentaram ampla variação, com valores entre 114 e 77178 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 6). Com este cenário, as 112 amostras (100 % das amostras) apresentam teores superiores ao limite sugerido pela CETESB (50 mg kg<sup>-1</sup>). As concentrações expressivas em todos os pontos amostrados e sua relação com o processo produtivo, no qual a Ag era utilizada em solução, indicam a presença deste metal na camada superficial do solo na área próxima ao prédio 13 onde era realizada a recuperação de Ag (Figura 28), confirmando os resultados das amostras preliminares.

O parâmetro Hg apresentou resultados variando desde não detectado pelo método analítico até 152 mg kg<sup>-1</sup>, ultrapassando o valor orientador (0,9 mg kg<sup>-1</sup>) em setenta e três pontos. O Pb apresentou concentrações entre 25 mg kg<sup>-1</sup> e 2069 mg kg<sup>-1</sup>, sendo vinte e nove amostras com teores superiores ao padrão preconizado pela CETESB (240 mg kg<sup>-1</sup>). Já os resultados de Se variaram desde não detectado pelo método analítico até 182 mg kg<sup>-1</sup>, sendo superiores à referência (81 mg kg<sup>-1</sup>) em três pontos. Por fim, os teores de Zn variaram entre 79 mg kg<sup>-1</sup> e 15703 mg kg<sup>-1</sup>, sendo dois pontos superiores ao limite definido pela CETESB (7000 mg kg<sup>-1</sup>)

Ressalta-se que durante a pesquisa documental, com exceção da prata, não foram encontrados registros sobre a utilização no processo produtivo da fábrica dos outros oligoelementos identificados na área.



Apesar do revestimento de algumas partes da fábrica apresentar Pb para proteção da radiação durante os testes dos filmes radiográficos e da utilização de lâminas de Pb para apoio dos filmes, a utilização deste metal na sua forma estável e sólida, não permite relacionar as anomalias identificadas com as atividades pretéritas. Considerando que o Campus está inserido no Polo Industrial de Resende, a presença desta substância química de interesse (SQI) pode estar relacionada à dispersão atmosférica e proximidade com a Rodovia Presidente Dutra (adição via emissões pela queima da gasolina automotiva que, até 1989, utilizava Pb como aditivo). Também é importante destacar que de acordo com as informações coletadas com o Sr. Fugita, não havia utilização de chumbo no processo produtivo.

O Hg também não apresenta relação com as atividades desenvolvidas e foi observado em diversos pontos avaliados, inclusive na amostra de *background*, coletada em área residencial sem histórico de uso industrial. Possivelmente este elemento está relacionado a um ruído espectral, devendo sua presença ser avaliada com métodos analíticos de maior precisão (INNOV X SYSTEMS, 2010). Já os valores anômalos dos elementos Se e Zn foram identificados de forma pontual a noroeste da área, onde também se verificaram as maiores concentrações de prata e dos demais metais. Estes resultados podem estar relacionados a interferências nas análises, considerando que nestes pontos foram verificadas as maiores concentrações para grande parte dos elementos avaliados, a interferências antrópicas, devido ao Campus estar inserido num polo industrial e nesta região indicar maior acúmulo de contaminantes, ou mesmo à ocorrência natural.

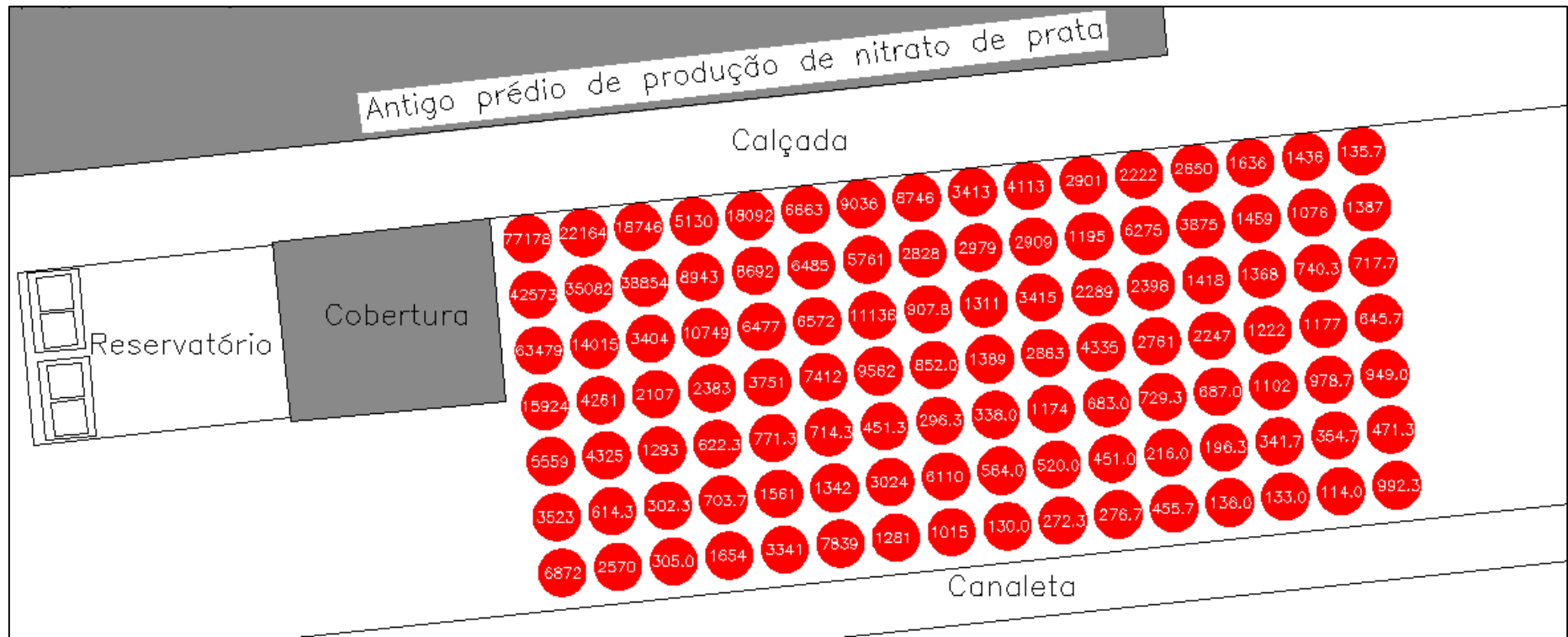
Ressalta-se que o pXRF é um método *screening*, que sabidamente não é efetivo para análises de lítio, berílio, sódio, magnésio, alumínio, silício e fósforo, e sua utilização não dispensa a análise de amostras por métodos mais acurados e recomendados pelas normas reguladoras para confirmação e complementação do estudo (CRUMBLING et al, 2010).

As tabelas com os resultados de cada amostra podem ser consultadas no Anexo I.

Tabela 6. Resumo da análise multielementar na malha detalhada da avaliação dos metais (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras do Campus de Resende - RJ

| Amostras  | Sb        | As        | Ba          | Cd        | Pb          | Co        | Cu          | Cr         | Fe    | Mn   | Hg         | Mo        | Ni         | Ag           | Se         | Zn           |
|---|-----------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|------------|-------|------|------------|-----------|------------|--------------|------------|--------------|
| <b>Concentração maior</b>   | ND        | 19        | 699         | 2,7       | <b>2069</b> | ND        | 524         | 98         | 95645 | 1205 | <b>152</b> | 8         | 185        | <b>77178</b> | <b>182</b> | <b>15703</b> |
| <b>Concentração menor</b>   | ND        | ND        | 104         | ND        | 25          | ND        | 10          | 12         | 14365 | 177  | ND         | ND        | ND         | <b>114</b>   | ND         | 79           |
| <b>Média</b>  | ND        | ND        | 299         | 0,3       | 196         | ND        | 46          | 33         | 32406 | 494  | <b>6,4</b> | 1         | 11         | <b>5502</b>  | 10         | 800          |
| <b>Mediana</b>  | ND        | ND        | 283         | ND        | 75          | ND        | 26          | 31         | 28266 | 469  | <b>1,3</b> | 1         | 3          | <b>1645</b>  | 2          | 369          |
| <b>Moda</b>   | ND        | ND        | 256         | ND        | 45          | ND        | 27          | 34         | -     | 487  | ND         | ND        | ND         | -            | ND         | 183          |
| <b>Valor de <i>background</i><br/>(amostra E2)</b>                  | ND        | ND        | 285         | ND        | 20          | ND        | 13          | 49         | 26071 | 27   | <b>2,8</b> | 4         | 10         | ND           | 1          | 24           |
| <b>Valor CONAMA 420/2009</b>  | 10        | 55        | 500         | 8         | 300         | 65        | 400         | 300        | -     | -    | 36         | 100       | 100        | 50           | -          | 1000         |
| <b>Valor orientador<br/>(CETESB, 2016 -<br/>Residencial)</b>        | <b>10</b> | <b>55</b> | <b>1300</b> | <b>14</b> | <b>240</b>  | <b>65</b> | <b>2100</b> | <b>300</b> | -     | -    | <b>0,9</b> | <b>29</b> | <b>480</b> | <b>50</b>    | <b>81</b>  | <b>7000</b>  |
| <b>Nº de amostras<br/>superiores ao Valor<br/>Orientador CETESB</b> | 0         | 0         | 0           | 0         | <b>29</b>   | 0         | 0           | 0          | -     | -    | <b>73</b>  | 0         | 0          | <b>112</b>   | <b>3</b>   | <b>2</b>     |

Figura 23. Resultados de prata no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) -  $\text{mg kg}^{-1}$

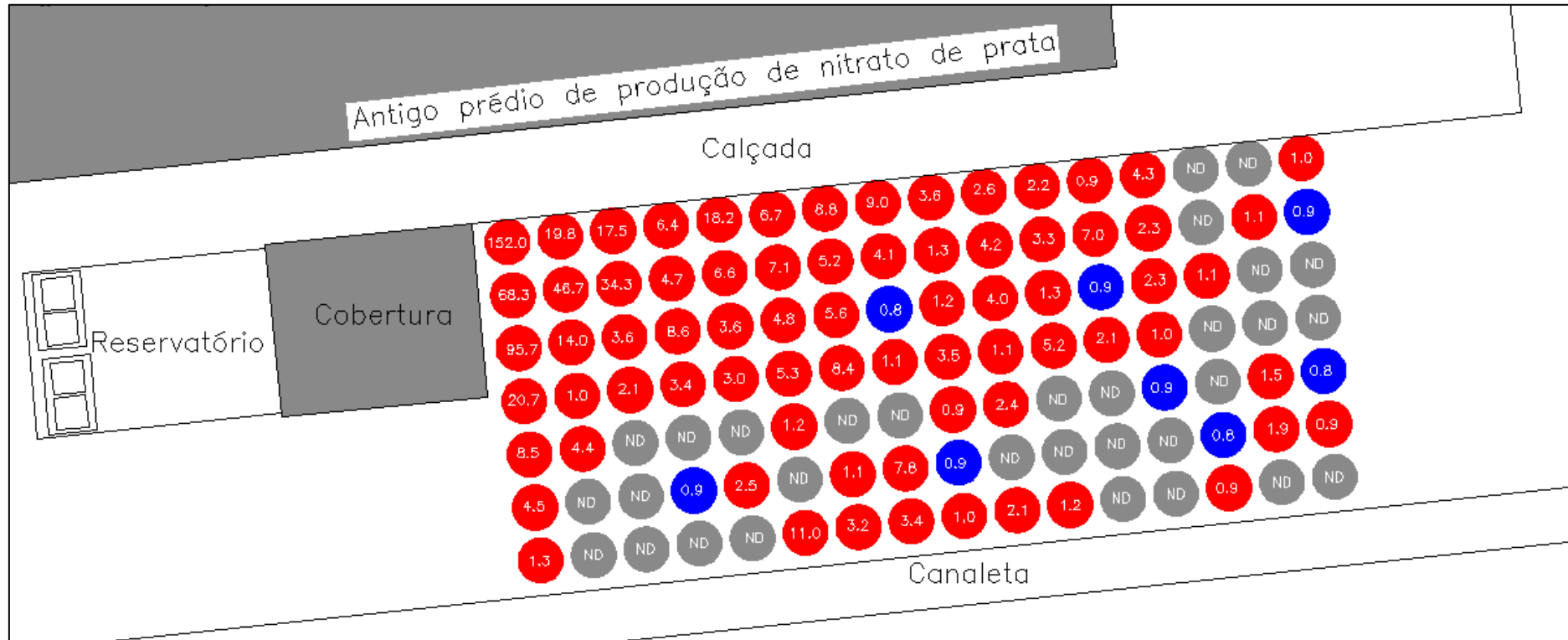


**Legenda:**



Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial - 50  $\text{mg kg}^{-1}$ .

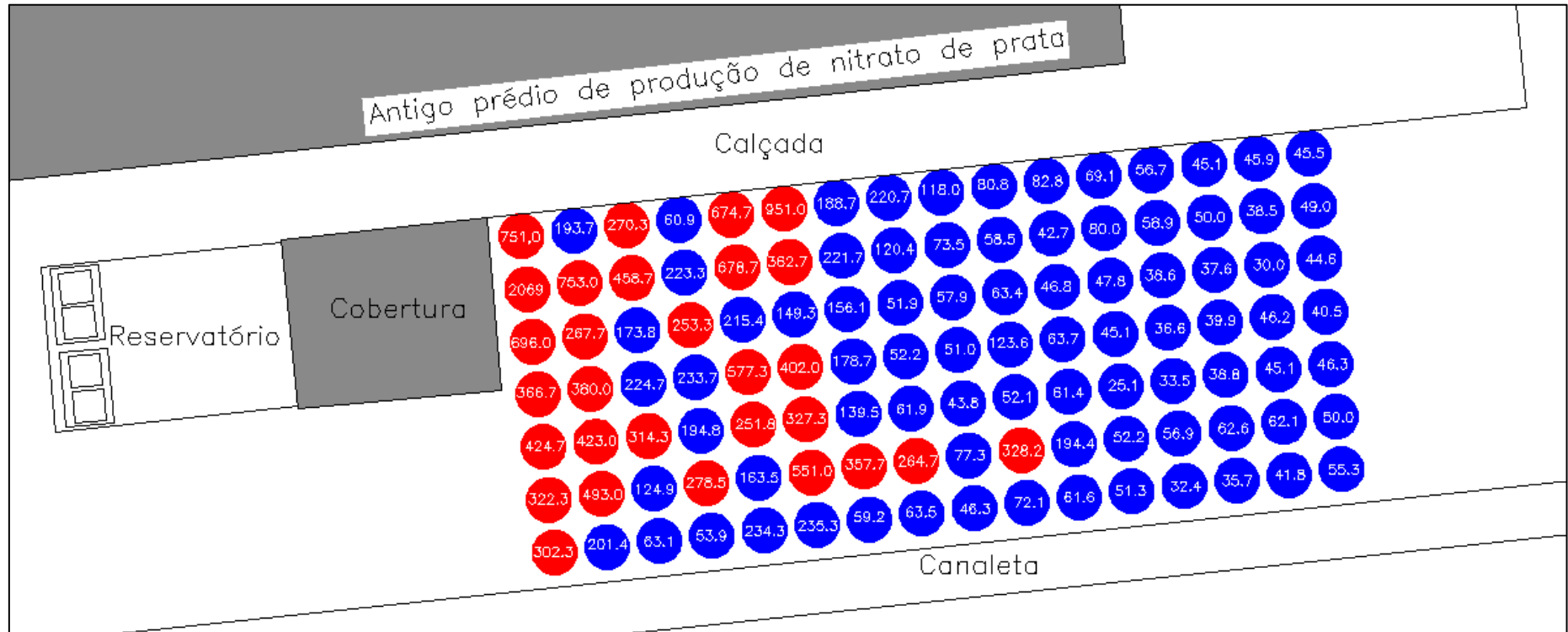
Figura 24. Resultados de mercúrio no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) -  $\text{mg kg}^{-1}$



**Legenda:**

- Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial -  $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- Amostra com concentração inferior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial.
- ND Amostra com concentração não detectada pelo pXRF.

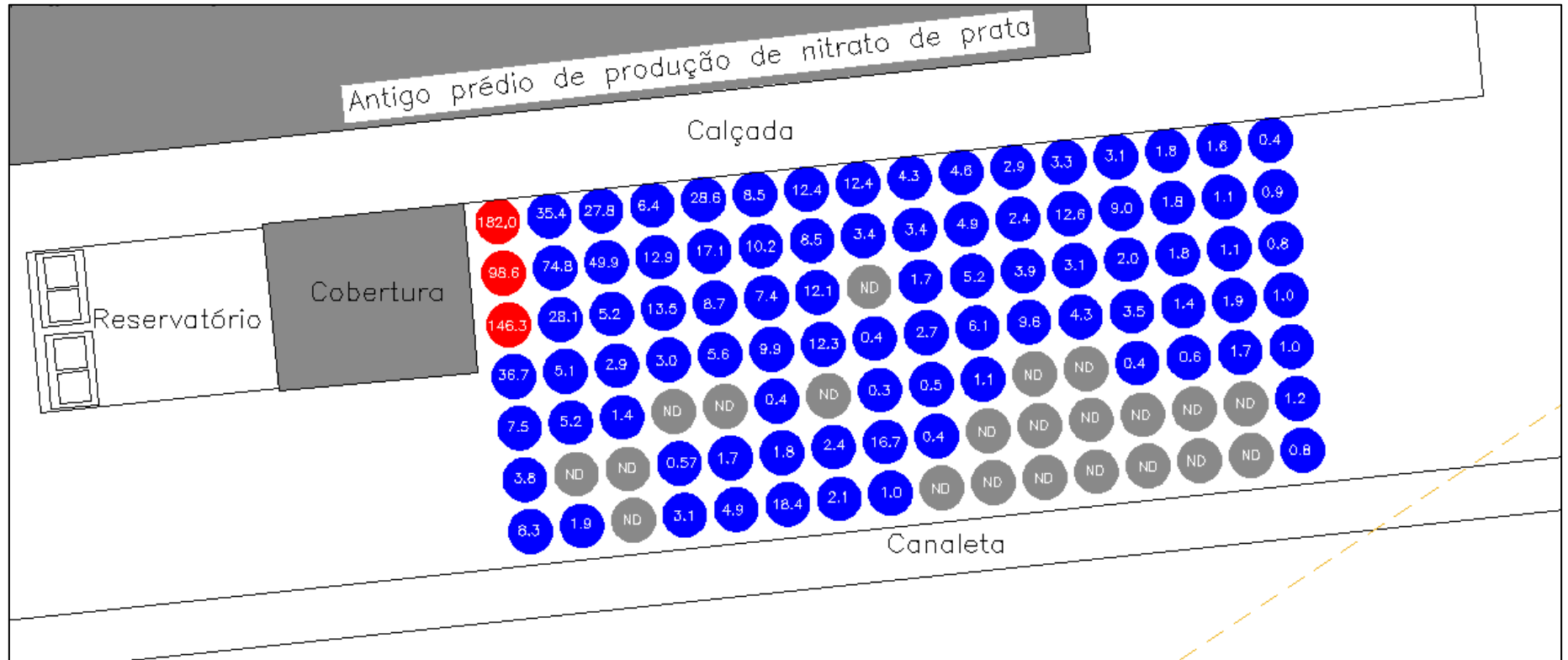
Figura 25. Resultados de chumbo no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg<sup>-1</sup>



**Legenda:**

- Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial – 240 mg kg<sup>-1</sup>.
- Amostra com concentração inferior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial.

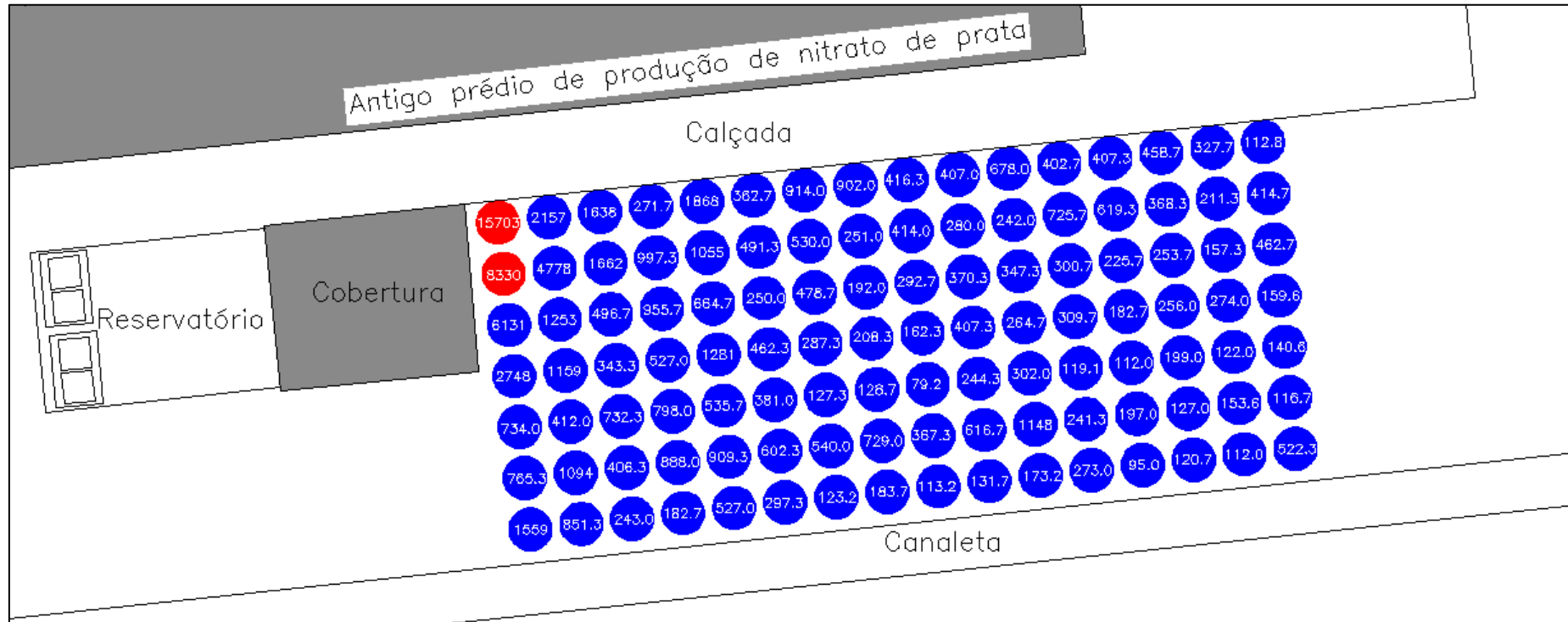
Figura 26. Resultados de selênio no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) - mg kg<sup>-1</sup>



**Legenda:**

- Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial - 81 mg kg<sup>-1</sup>.
- Amostra com concentração inferior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial.
- ND Amostra com concentração não detectada pelo pXRF.

Figura 27. Resultados de zinco no solo (amostras preparadas a 1mm e analisadas no pXRF) -  $\text{mg kg}^{-1}$



**Legenda:**

- Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial –  $7000 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- Amostra com concentração inferior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial.

### 3.3 Resultados de pH

Os resultados da análise de pH variaram de ácido (5,4) a básico (8,2). Como em todos os pontos o valor de pH foi superior a 4, possivelmente, a Ag observada em altas concentrações nas amostras avaliadas se encontra imobilizada no solo (KABATA-PENDIAS, 2000). Essa hipótese é reforçada pelo tempo decorrente desde o encerramento das atividades industriais na área. Conforme entrevista com o Sr. Fugita, a produção de filmes radiográficos no terreno foi iniciada em 1973 e encerrada em 1995. Ainda assim, como há possibilidade da Ag formar diversos complexos móveis, é importante a avaliação do aquífero local.

Tabela 7. Resultados de pH nas amostras de solo

| <b>Amostra</b> | <b>pH</b> |
|----------------|-----------|
| 5              | 7,40      |
| 6              | 7,20      |
| 7              | 8,20      |
| 13             | 7,00      |
| 14             | 7,40      |
| 20             | 7,50      |
| 21             | 7,60      |
| 23             | 6,70      |
| 27             | 6,80      |
| 31             | 6,20      |
| 35             | 6,80      |
| 42             | 7,70      |
| 45             | 5,70      |
| 49             | 6,40      |
| 52             | 5,80      |
| 56             | 5,91      |
| 57             | 6,44      |
| 63             | 5,94      |
| 64             | 5,49      |
| 70             | 5,92      |
| 71             | 5,54      |
| 77             | 6,40      |
| 79             | 5,74      |
| 85             | 5,46      |
| 86             | 5,70      |
| 92             | 5,73      |
| 96             | 5,42      |
| 99             | 5,61      |
| 105            | 5,97      |
| 112            | 6,70      |



|               |             |
|---------------|-------------|
| <b>Mínimo</b> | <b>5,42</b> |
| <b>Máximo</b> | <b>8,20</b> |

### 3.4 Resultado da análise de prata pelo ICP-AES

A Figura 28 apresenta a distribuição de prata na área amostrada para as análises do ICP-AES. Os teores variaram de 163 mg kg<sup>-1</sup> (amostra S85) a 2401 mg kg<sup>-1</sup> (amostra S70). Todas as 30 amostras avaliadas indicaram teores de Ag superiores aos valores de referência (50 mg kg<sup>-1</sup>). De forma geral, as concentrações obtidas foram expressivamente inferiores àquelas obtidas pelo pXRF, cujos resultados variaram entre 114 mg kg<sup>-1</sup> (amostra S99) a 77.178 mg kg<sup>-1</sup> (amostra S7) para o preparo com peneiramento a 1 mm. Os pontos com as maiores e menores concentrações não foram coincidentes para os diferentes métodos analíticos.

A diferença entre os resultados do pXRF e do ICP-AES possivelmente está associada ao método de extração utilizado para análise no ICP, USEPA 3050 B. Apesar de ser o mais usual nos projetos de investigação ambiental (além de recomendado pelo CONAMA 420/2009), esta metodologia não promove uma extração total, mas uma digestão ácida muito forte capaz de dissolver quase todos os elementos que podem se tornar ambientalmente disponíveis. Os dados da literatura corroboram para esta hipótese, conforme descrito por WEINDORF et al (2008). Adicionalmente, especificamente para o elemento prata, também é reportada a baixa recuperação do analito em análises pelo ICP para amostras processadas por digestão parcial e com diluições insuficientes (U.S.EPA, 1994).

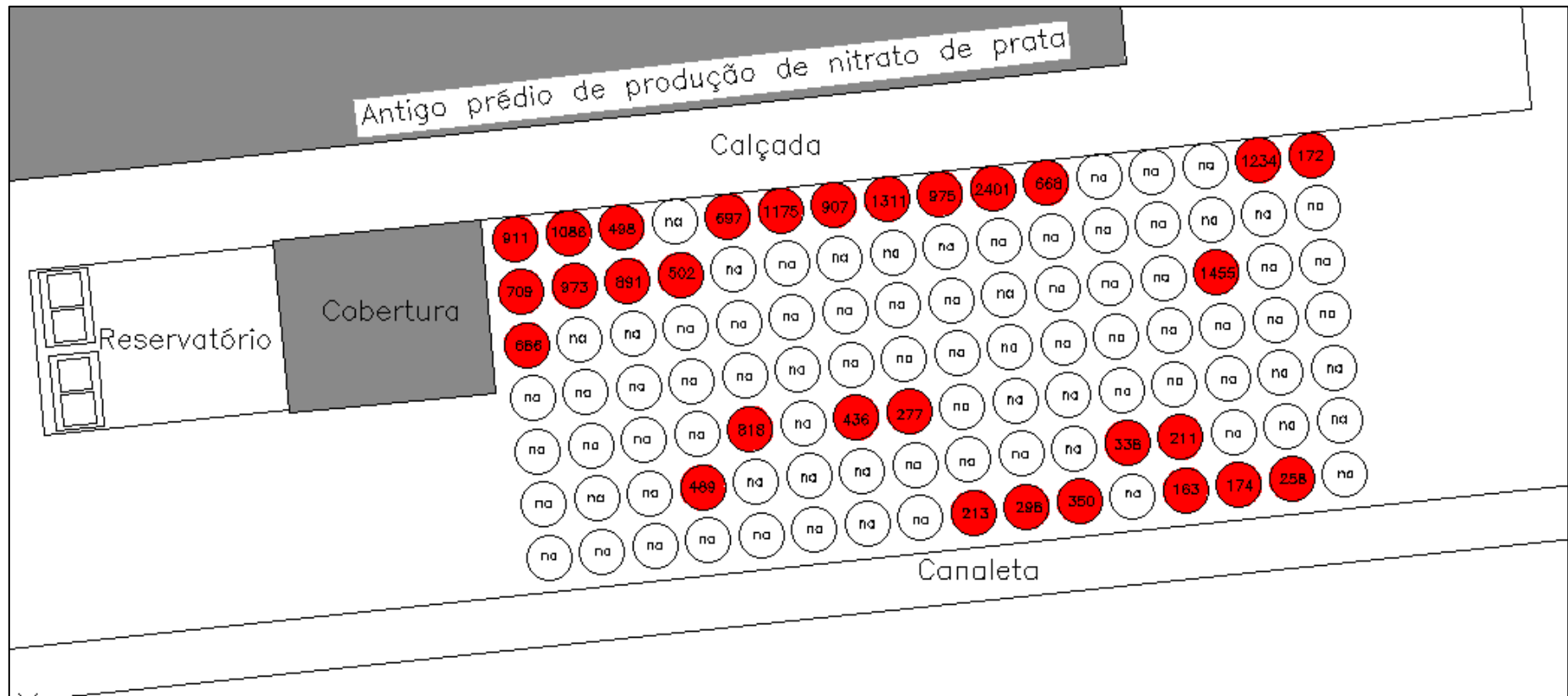
Apesar da grande variabilidade entre os resultados, independentemente do método de análise, as concentrações de prata foram superiores aos valores orientadores preconizados pela CETESB (2016) e pela Resolução CONAMA 420 (2009) (50 mg kg<sup>-1</sup>). Ressalta-se que as análises da amostra de solo coletada em área não impactada (E2), não detectaram qualquer concentração de Ag.

A área investigada foi de 90 m<sup>2</sup>, e as variações nas concentrações observadas foram muito elevadas. Para os resultados obtidos com o pXRF, a diferença da maior concentração de Ag para menor concentração identificada na área chegou a 7% (7000 mg kg<sup>-1</sup>). Já os dados obtidos pela análise por ICP-AES a variação foi de 2238 mg kg<sup>-1</sup>. Considerando que o valor orientador de solos contaminados com prata é 50 mg kg<sup>-1</sup>, a magnitude das divergências observadas entre pontos próximos de amostragem, podem alterar por completo as conclusões referentes ao risco à saúde humana na

avaliação de uma área potencialmente contaminada. Os resultados demonstram a relevância da avaliação da heterogeneidade da matriz no projeto de investigação de sítios contaminados.

Também é importante destacar que para a granulometria <2 mm (recomendada pela CONAMA 420/09) os valores das réplicas das análises no ICP-AES variaram expressivamente, sendo verificada a necessidade de granulometrias ainda menores para resultados satisfatórios.

Figura 28. Resultados de prata no solo (ICP) -  $\text{mg kg}^{-1}$



**Legenda:**

Amostra com concentração superior ao valor orientador da CETESB (2016), uso residencial –  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Ponto não analisado.

### 3.5 Influência do preparo das amostras e avaliação do pXRF nas estimativas dos teores de prata solo

Os resultados das análises pelos diferentes métodos de preparo e análise foram avaliados por métodos estatísticos. A descrição estatística dos dados é apresentada na Tabela 8, os dados plotados em *boxplot* são apresentados no Gráfico 2 e os gráficos de dispersão no Gráfico 3. Para as amostras intactas (pXRF IN) foram analisadas as 112 amostras coletadas, os resultados variaram entre 91 mg kg<sup>-1</sup> e 39906 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a média de 3011 mg kg<sup>-1</sup> e a mediana de 906 mg kg<sup>-1</sup>. Já para as amostras intactas secas em estufa (pXRF INS) foram analisadas 10 amostras das 112 coletadas, os resultados variaram entre 157 mg kg<sup>-1</sup> e 7380 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 2417 mg kg<sup>-1</sup> e mediana de 1182 mg kg<sup>-1</sup>. O preparo de terra fina seca ao ar com peneiramento a 2 mm (pXRF 2 mm) foi analisado em 30 amostras, os resultados variaram de 110 mg kg<sup>-1</sup> a 74960 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 10716 mg kg<sup>-1</sup> e mediana de 2206 mg kg<sup>-1</sup>. O preparo por terra fina seca ao ar com peneiramento a 1 mm (pXRF 1 mm) foi analisado em todas as amostras, os teores variaram de 114 mg kg<sup>-1</sup> a 77178 mg kg<sup>-1</sup>, com média de 5502 e mediana de 1645 mg kg<sup>-1</sup>. Por fim, as 30 amostras analisadas no ICP apresentaram concentrações variando de 163 mg kg<sup>-1</sup> a 2401 mg kg<sup>-1</sup> com média de 709 mg kg<sup>-1</sup> e mediana de 677 mg kg<sup>-1</sup>. Das análises pelo pXRF, a média discrepante obtida para as amostras peneiradas a 2 mm (pXRF 2 mm) está relacionada a menor quantidade de amostras analisadas (30) em relação aos preparos para os quais foram analisadas todas as amostras (pXRF IN e pXRF 1 mm).

Tabela 8. Descrição estatística dos resultados obtidos pelas diferentes metodologias de análise

|           | Média | SD    | CV | Mínimo | 25% | Mediana | 75%   | Máximo | n   |
|-----------|-------|-------|----|--------|-----|---------|-------|--------|-----|
| pXRF.IN   | 3011  | 6748  | 2  | 91     | 452 | 906     | 2408  | 39906  | 112 |
| pXRF.INS  | 2417  | 2722  | 1  | 157    | 281 | 1182    | 3867  | 7380   | 10  |
| PXRF.2.mm | 10716 | 17417 | 2  | 110    | 250 | 2206    | 13129 | 74960  | 30  |
| PXRF.1.mm | 5502  | 11321 | 2  | 114    | 717 | 1645    | 5237  | 77178  | 112 |
| ICP       | 709   | 495   | 1  | 163    | 308 | 677     | 958   | 2401   | 30  |

**Legenda:** “Sd”: Desvio padrão, “CV”: coeficiente de variação, “n”: número de amostras, “PXRF IN”: amostras intactas analisadas no pXRF, “pXRF INS”: amostras intactas secas em estufa analisadas no pXRF, “pXRF 2 mm”: amostras secas ao ar e peneiradas a 2 mm analisadas no pXRF, “pXRF 1 mm”: amostras secas ao ar e peneiradas a 1 mm analisadas no pXRF, “ICP”: amostras analisadas pelo ICP-AES

Gráfico 2. Boxplot dos resultados obtidos para os diferentes preparos das amostras analisadas pelo pXRF e das amostras prioritárias analisadas pelo ICP-AES

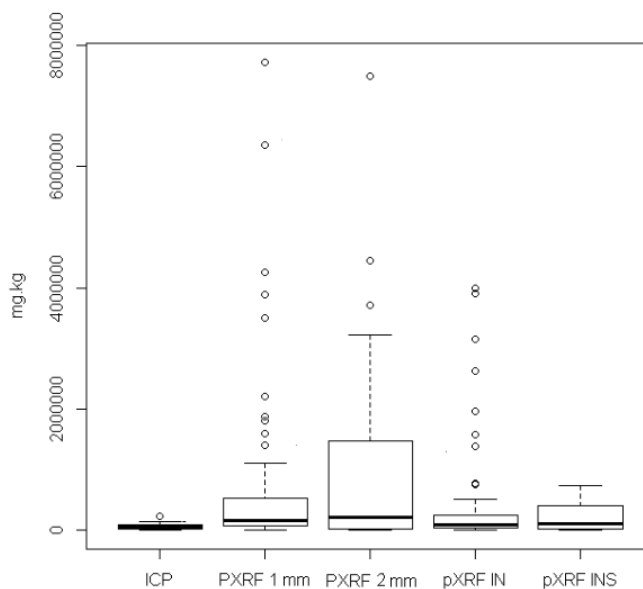
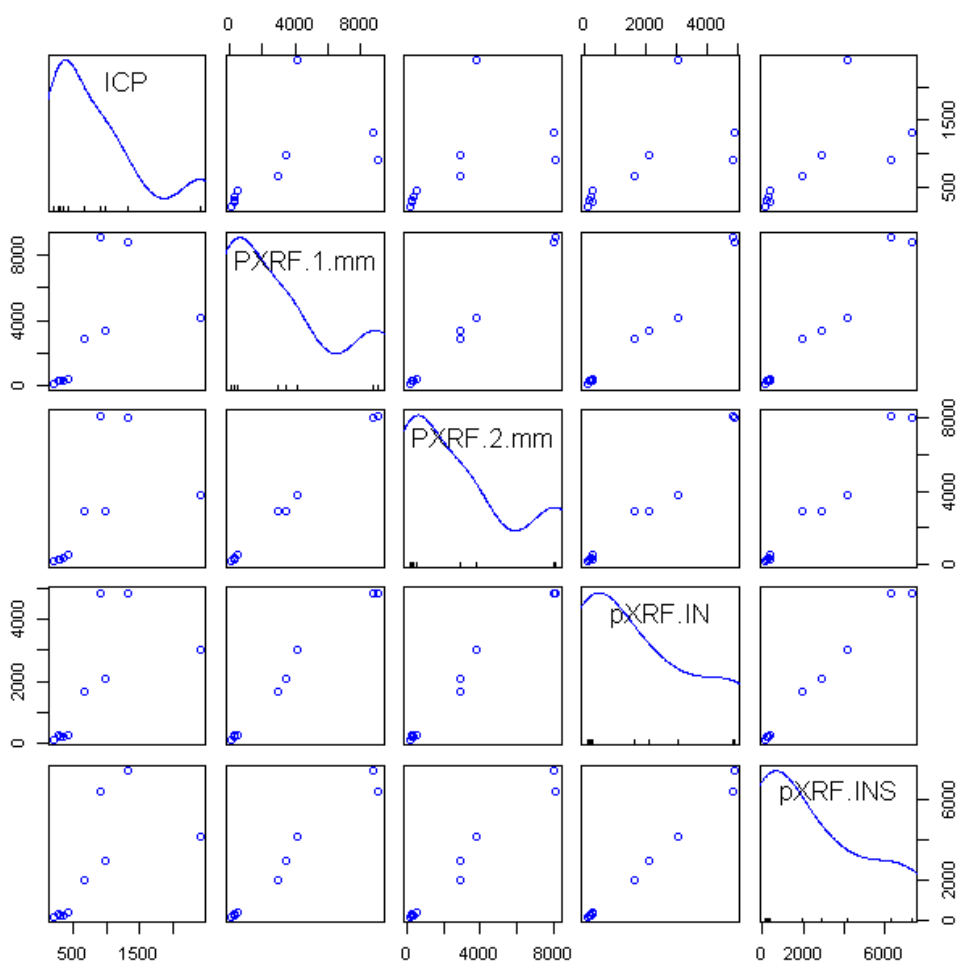


Gráfico 3. Gráficos de dispersão dos resultados obtidos para os diferentes preparos das amostras analisadas pelo pXRF e das amostras prioritárias analisadas pelo ICP-AES



A correlação linear para todas as amostras é apresentada na Tabela 9, e a correlação linear avaliando apenas as 30 amostras prioritárias na Tabela 10, nesta última tabela os resultados das amostras intactas secas em estufa (pXRF INS) não foram inseridos por apresentarem teores para apenas 10 amostras. Altas correlações foram obtidas entre as análises de prata obtidas para os diferentes preparos pelo pXRF, já entre as análises pelo pXRF e pelo ICP-AES não se observaram correlações (Tabela 11).

Tabela 9. Correlação linear entre as diferentes metodologias de análise (ICP – AES e pXRF) – todas as amostras

|           | ICP   | PXRF.1.mm | PXRF.2.mm | pXRF.IN | pXRF.INS |
|-----------|-------|-----------|-----------|---------|----------|
| ICP       | 1     |           |           |         |          |
| PXRF.1.mm | 0,575 | 1         |           |         |          |
| PXRF.2.mm | 0,579 | 0,999     | 1         |         |          |
| pXRF.IN   | 0,674 | 0,992     | 0,991     | 1       |          |
| pXRF.INS  | 0,676 | 0,986     | 0,986     | 0,995   | 1        |

Tabela 10. Correlação linear entre as diferentes metodologias de análise (ICP – AES e pXRF) – apenas para as 30 amostras prioritárias

|           | ICP   | PXRF.1.mm | PXRF.2.mm | pXRF.IN |
|-----------|-------|-----------|-----------|---------|
| ICP       | 1,000 | -         | -         | -       |
| PXRF.1.mm | 0,180 | 1,000     | -         | -       |
| PXRF.2.mm | 0,191 | 0,982     | 1,000     | -       |
| pXRF.IN   | 0,182 | 0,964     | 0,938     | 1,000   |

Tabela 11. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF)

|           | ICP         | PXRF 1 mm   | PXRF 2 mm   | pXRF IN     |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ICP       | NA          | <b>0,34</b> | <b>0,31</b> | <b>0,34</b> |
| PXRF 1 mm | <b>0,34</b> | NA          | 0           | 0           |
| PXRF 2 mm | <b>0,31</b> | 0           | NA          | 1,91E-14    |
| pXRF IN   | <b>0,34</b> | 0           | 1,91E-14    | NA          |

Nota: valores marcados em vermelho: superiores a 0,05 indicando que não há significância.

Com o objetivo de testar estatisticamente a igualdade entre médias dos diferentes preparos para análise no pXRF foi realizada a análise de variância (ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 13. As avaliações das pressuposições do ANOVA, por meio do Bartlett test para verificação da

homogeneidade das variâncias (homocedasticidade) e Shapiro-Wilk test para conferência da normalidade dos resíduos, identificou uma condição de heterocedasticidade ( $p\text{-value} < 0,05$ ) e não normalidade dos resíduos ( $p\text{-value} < 0,05$ ). Com o objetivo de atender às pressuposições, foi realizada a transformação Box Cox. Os resultados da ANOVA com o dados transformados são apresentados na Tabela 13, a homogeneidade da variância foi atingida, e apesar dos resíduos não apresentarem distribuição normal pelo teste realizado, o  $p\text{-value}$  aumentou expressivamente. A transformação não alterou o resultado da ANOVA: a probabilidade de significância ( $Pr$ ) continuou maior do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ) de forma que não é possível descartar a hipótese  $H_0$ , de que as médias são iguais.

Salienta-se que a análise de variância foi realizada para as trinta amostras prioritárias e que não foi incluído o preparo sem peneiramento e com secagem em estufa (pXRF INS), pois estas análises somente foram realizadas em dez amostras com o intuito de avaliar a influência da umidade.

Tabela 12. ANOVA entre os diferentes preparos (dados não transformados) e avaliação das pressuposições

|  | Df | Sum Sq  | Mean Sq | F value | Pr(>F) |
|--|----|---------|---------|---------|--------|
| Método   | 2  | 3,6E+08 | 1,8E+08 | 0,639   | 0,53   |
| Resíduos   | 87 | 2,4E+10 | 2,8E+08 |         |        |
| Bartlett's K-squared = 7,4017, df = 2, p-value = 0,0247      |    |         |         |         |        |
| Shapiro-Wilk normality test W = 0,70437, p-value = 3,608e-12 |    |         |         |         |        |

Tabela 13. ANOVA entre os diferentes preparos (transformação Box Cox) e avaliação das pressuposições

|   | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) |
|---|----|--------|---------|---------|--------|
| Método  | 2  | 0,004  | 0,002   | 0,303   | 0,739  |
| Resíduos  | 87 | 0,582  | 0,007   |         |        |
| Bartlett's K-squared = 0,045335, df = 2, p-value = 0,9776     |    |        |         |         |        |
| Shapiro-Wilk normality test W = 0,91301, p-value = 0,00001624 |    |        |         |         |        |

Nota: Teste realizado com dados transformados por Box Cox (todos os teores foram elevados ao  $\lambda = 0,06060606$ )

Apesar de não haver diferença estatística entre os resultados obtidos para os diferentes preparos, conforme pode ser observado na Tabela 14, os teores de prata se concentram com o processamento. O resultado é apresentado em concentração

mássica, dada pelo coeficiente da divisão da massa do metal de interesse sobre a massa do solo, o incremento das concentrações a medida que as amostras foram secas e peneiras, está relacionado à presença de água que estava compondo a área(volume) avaliado pelo pXRF, e que se constitui dos elementos Hidrogênio e Oxigênio. O efeito da umidade nas avaliações do pXRF é amplamente estudado na literatura (MELQUIADES e APPOLONI, 2004), o preparo diminui os espaços vazios entre os componentes sólidos e a rugosidade da superfície. No presente estudo expedito também está relacionado ao descarte de partículas que não passaram pela peneira de 2 mm.

Considerando os dados da literatura (U.S. EPA, 2007) que indicam que o pXRF tende a subestimar as concentrações, o preparo mais preciso seria por meio das amostras secas ao ar e peneiradas a 1 mm, que apresentaram as maiores concentrações. Entretanto, considerando o tempo despendido neste processamento e a ausência de diferença estatística entre os preparos, a avaliação por meio de amostras intactas pode ser utilizada desde que entendendo que os resultados possivelmente se encontram subestimados. Adicionalmente, conforme orientado pelas procedimentos internacionais (U.S.EPA, 2007) (SOIL SURVEY STAFF, 2014), independentemente do tipo de preparo, é recomendado que se analise por métodos mais precisos uma amostra a cada vinte coletadas.

Verifica-se que para as concentrações nas quais o pXRF indicou valores inferiores a 1510 mg kg<sup>-1</sup>, os resultados entre os diferentes métodos de análise foram similares, conforme pode ser observado na Tabela 14. Já as maiores concentrações obtidas com o pXRF apresentaram diferenças muito significativas se comparadas aos resultados obtidos com o ICP.

Tabela 14. Comparativo dos resultados pelas metodologias de análise ICP e pXRF – Teores de prata em mg kg<sup>-1</sup>

| Amostra | PXRF IN  | PXRF 2 mm | PXRF 1 mm | ICP     |
|---------|----------|-----------|-----------|---------|
| S5      | 31535.33 | 44465.00  | 63479.00  | 686.00  |
| S6      | 38984.33 | 32297.00  | 42572.67  | 708.67  |
| S7      | 39906.33 | 74960.33  | 77177.67  | 911.00  |
| S13     | 19576.67 | 37077.67  | 35081.67  | 973.33  |
| S14     | 15768.00 | 22226.00  | 22163.67  | 1096.33 |
| S20     | 26244.67 | 28148.00  | 38853.67  | 890.67  |
| S21     | 13840.00 | 21601.00  | 18746.00  | 498.00  |
| S23     | 360.00   | 1507.67   | 703.67    | 488.50  |



|               |          |          |          |         |
|---------------|----------|----------|----------|---------|
| S27           | 4437.33  | 7660.33  | 8943.00  | 502.00  |
| S31           | 469.00   | 665.00   | 771.33   | 817.67  |
| S35           | 7660.00  | 14790.00 | 18092.33 | 697.00  |
| S42           | 3994.67  | 5323.33  | 6662.67  | 1174.67 |
| S45           | 249.67   | 459.67   | 451.33   | 435.50  |
| S49           | 4834.00  | 8146.33  | 9036.33  | 907.33  |
| S52           | 247.67   | 269.00   | 296.33   | 277.00  |
| S56           | 4844.67  | 8036.00  | 8745.67  | 1310.50 |
| S57           | 114.67   | 126.67   | 130.00   | 213.00  |
| S63           | 2087.00  | 2923.67  | 3413.33  | 975.00  |
| S64           | 176.00   | 243.33   | 272.33   | 297.50  |
| S70           | 3030.00  | 3821.00  | 4113.33  | 2400.67 |
| S71           | 212.33   | 320.00   | 276.67   | 349.50  |
| S77           | 1644.00  | 2905.00  | 2900.67  | 667.50  |
| S79           | 178.33   | 210.00   | 216.00   | 338.00  |
| S85           | 138.33   | 165.67   | 136.00   | 163.00  |
| S86           | 194.00   | 216.67   | 196.33   | 211.00  |
| S92           | 117.00   | 112.33   | 133.00   | 174.00  |
| S96           | 918.00   | 1229.67  | 1367.67  | 1455.33 |
| S99           | 91.00    | 110.33   | 114.00   | 258.00  |
| S105          | 1027.33  | 1320.33  | 1435.67  | 1233.67 |
| S112          | 111.00   | 140.33   | 135.67   | 172.33  |
| <b>Máximo</b> | 39906.33 | 74960.33 | 77177.67 | 2400.67 |
| <b>Média</b>  | 7433.04  | 10715.91 | 12220.59 | 709.42  |
| <b>Mínimo</b> | 91.00    | 110.33   | 114.00   | 163.00  |

Fazendo a correlação linear apenas para os valores inferiores a 1510 mg kg<sup>-1</sup>, indicados em preto na Tabela 14, foram obtidas altas correlações positivas (Tabela 16) entre as análises pelo ICP-AES e pelo pXRF, sendo as maiores para as amostras secas ao ar e peneiradas a 1 mm ( $p > 0,975$ ), seguidas das amostras intactas ( $p > 0,970$ ) e último as amostras secas ao ar e peneiradas a 2mm ( $p > 0,827$ ) (Tabela 15).

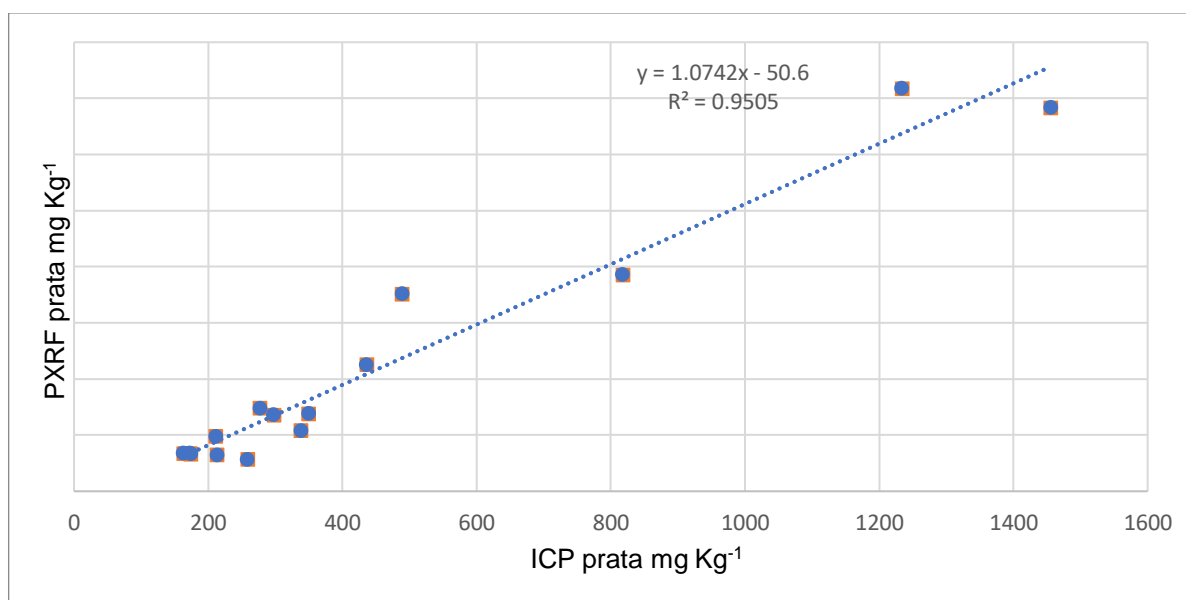
Tabela 15. Correlação linear entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag <1510 mg kg<sup>-1</sup>

|           | ICP   | PXRF.1.mm | PXRF.2.mm | PXRF.IN |
|-----------|-------|-----------|-----------|---------|
| ICP       | 1     |           |           |         |
| PXRF.1.mm | 0.975 | 1         |           |         |
| PXRF.2.mm | 0.799 | 0.889     | 1         |         |
| PXRF.IN   | 0.970 | 0.986     | 0.827     | 1       |

Tabela 16. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag <1510 mg kg<sup>-1</sup>

|           | ICP      | PXRF 1 mm | PXRF 2 mm | PXRF IN  |
|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| ICP       | NA       | 7,29E-10  | 3,51E-04  | 2,14E-09 |
| PXRF 1 mm | 7,29E-10 | NA        | 9,39E-06  | 1,39E-11 |
| PXRF 2 mm | 3,51E-04 | 9,39E-06  | NA        | 1,44E-04 |
| PXRF IN   | 2,14E-09 | 1,39E-11  | 1,44E-04  | NA       |

Gráfico 4. Regressão entre os teores de Ag avaliados pelo método do pXRF e ICP - AES



Já para os resultados das análises com o pXRF com resultados superiores a 1510 mg kg<sup>-1</sup> não se observou correlação linear (Tabela 18), sendo obtidos resultados negativos de baixo valor (Tabela 17).

Tabela 17. Correlação linear entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag >1510 mg kg<sup>-1</sup>

|           | ICP    | PXRF.1.mm | PXRF.2.mm | PXRF.IN |
|-----------|--------|-----------|-----------|---------|
| ICP       | 1      |           |           |         |
| PXRF.1.mm | -0.265 | 1         |           |         |
| PXRF.2.mm | -0.243 | 0.972     | 1         |         |
| PXRF.IN   | -0.272 | 0.943     | 0.903     | 1       |

Tabela 18. P-value obtido no teste de significância entre os diferentes métodos (ICP – AES e pXRF) para concentrações de Ag >1510 mg kg<sup>-1</sup>

|           | PXRF IN     | PXRF 2 mm   | PXRF 1 mm   | ICP         |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PXRF IN   | NA          | 3,95E-06    | 1,39E-07    | <b>0,33</b> |
| PXRF 2 mm | 3,95E-06    | NA          | 1,41E-09    | <b>0,38</b> |
| PXRF 1 mm | 1,39E-07    | 1,41E-09    | NA          | <b>0,34</b> |
| ICP       | <b>0,33</b> | <b>0,38</b> | <b>0,34</b> | NA          |

Nota: valores marcados em vermelho: superiores a 0,05 indicando que não há significância.

Com o objetivo de avaliar a acurácia do pXRF em toda a faixa de concentrações observadas, foi elaborada uma curva de calibração para as estimativas da Ag no solo do Campus. Os resultados indicaram concentrações subestimadas de Ag no pXRF para todos os padrões confeccionados (Tabela 19). Ressalta-se que a heterogeneidade e a complexidade da matriz são fatores limitantes na obtenção de curvas de calibração precisas para amostras de solo. O objetivo desta tentativa de calibração foi detectar superestimativas nos resultados das avaliações de Ag pelo pXRF. O padrão 10000 mg kg<sup>-1</sup> (10 %) apresentou um valor atípico (*outlier*) e foi desconsiderado para a elaboração de uma equação de calibração.

Tabela 19. Curva de calibração de prata no solo - pXRF

| Padrão<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) | Concentração obtida<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|---|
| 100                              | 28  |
| 500                              | 110   |
| 1000                             | 477   |
| 5000                             | 4749  |
| 10000                            | 3594  |
| 50000                            | 11337   |
| 100000                           | 20965   |

Os menores resíduos foram obtidos por meio de um ajuste linear, dividindo a curva entre os teores inferiores a 5000 mg kg<sup>-1</sup> (Gráfico 5) e superiores a 5000 mg kg<sup>-1</sup> (Gráfico 6).

Gráfico 5. Curva de calibração de teores de Ag no solo em função das estimativas de Ag pelo pXRF (Delta Premium, Innov-x). Concentrações < 5000 mg kg<sup>-1</sup>

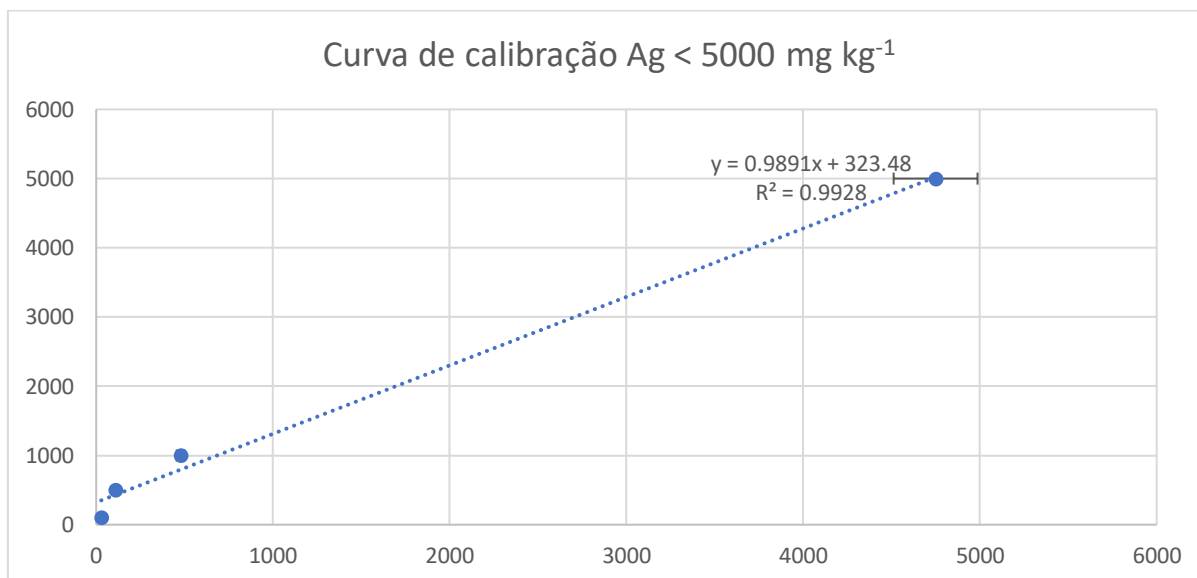
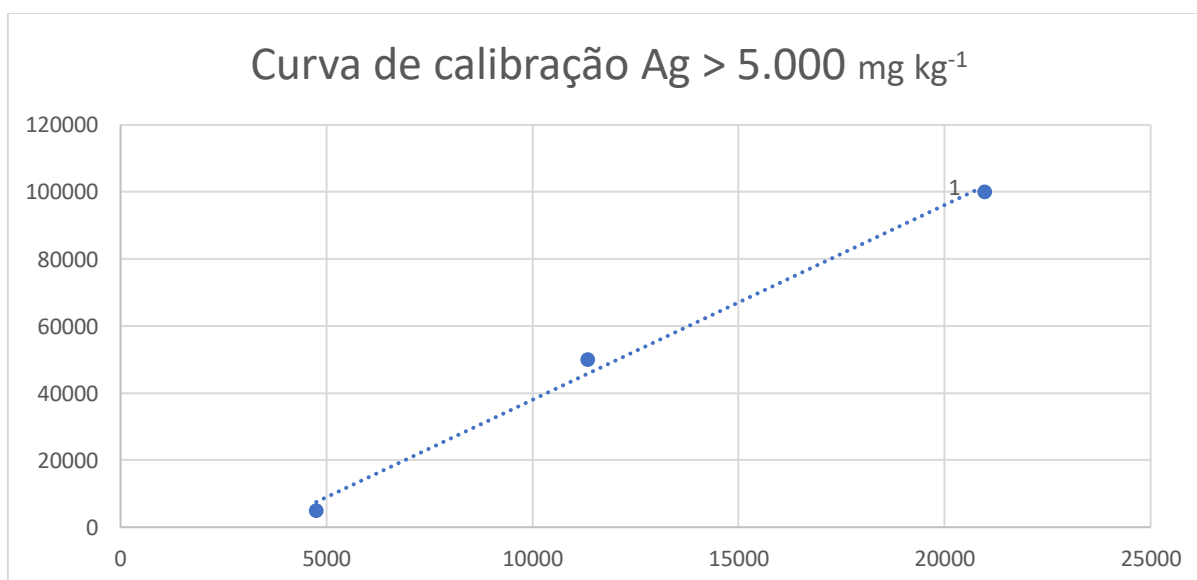


Gráfico 6. Curva de calibração de teores de Ag no solo em função das estimativas de Ag pelo pXRF (Delta Premium, Innov-X). Concentrações > 5000 mg kg<sup>-1</sup>



As curvas de calibração para correção das estimativas das leituras de Ag pelo pXRF para as amostras controle apresentaram um bom ajuste linear ( $R^2 > 0,99$ ). Entretanto, as previsões utilizando esta curva aumentam a diferença entre os resultados do pXRF e do ICP-AES, método utilizado como referência. Considerando este aumento dos resíduos e as limitações da confecção de elaboração de padrões de solo supramencionadas, os teores não foram corrigidos pela equação de calibração. Entretanto, as análises dos padrões de solo permitiram entender que os

resultados da leitura com o pXRF não foram superestimados. Isto indica a possibilidade da diferença entre as análises pelo pXRF e pelo ICP-AES estar relacionada ao processo de digestão utilizado para análise no ICP, na qual foi utilizado uma digestão parcial. Divergências entre os dados obtidos por meio do ICP-AES e do pXRF relacionadas ao processo de digestão foram relatadas por WEINDORF et al. (2008). Essa hipótese é reforçada pela ressalva sobre a análise de prata no ICP-AES apresentada no método 200.7 da U.S.EPA (1994), que reporta que esse metal apresenta baixas recuperações para digestões parciais e que a análise só deve ser realizada após sucessivas diluições até que a concentração da alíquota analisada seja inferior a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

### 3.5.1 Influência da composição de amostras

Com o objetivo de avaliar se de fato a amostra composta fornece a média das amostras simples coletadas, foram avaliadas as diferenças entre a média das amostras simples coletadas e a análise destas mesmas amostras misturadas em partes iguais (denominada de amostra composta). Essas análises foram realizadas para as amostras peneiradas em peneiras de 2 mm e 1mm.

Os resultados indicaram uma pequena diferença entre a amostra composta e a média das amostras simples para as amostras peneiradas a 2 mm (11%), já para as amostras peneiradas a 1mm os resultados foram superiores (38%). Estes resultados possivelmente estão associados à heterogeneidade da matriz, considerando que análises de solo podem apresentar diferenças expressivas de resultados até dentro de uma mesma amostra. Desta forma, é possível concluir que as amostras compostas coletadas podem fornecer resultados aceitáveis da média das concentrações de Ag na área, desde que a área tenha sido pré avaliada para identificação dos *hot spots*.

Tabela 20. Comparação entre os teores de Ag feitos com a média de 30 amostras e de uma amostra composta ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

| Média de 30 amostras simples                       | Amostra composta | Diferença | Diferença percentual |
|--|------------------|-----------|----------------------|
| <b>Teor de Ag (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b> |                  |           |                      |
| <b>Amostras secas e peneiradas &lt; PXR2 mm</b>    |                  |           |                      |
| 10715  | 9512             | 1203      | 11%                  |
| <b>Amostras secas e peneiradas &lt; 1mmPXR</b>     |                  |           |                      |
| 12220  | 16917            | -4697     | -38%                 |

### 3.5.2 Influência da umidade

A concentração de Ag nas amostras intactas após secagem na estufa, por 24 horas a temperatura de 105°C, teve um aumento percentual de 20% a 53%, sendo a média de 35%. Apenas para este preparo, foi utilizada a mesma alíquota para análise da amostra intacta (pXRF IN).

Comparando os resultados do preparo de secagem ao ar e peneiramento a 2 mm (sendo a parcela que não passou na peneira descartada) com os resultados das alíquotas sem preparo, o aumento observado nas concentrações de prata foi de 8% a 84%, sendo a média de 47%. Já para as amostras secas ao ar e peneiradas a 1mm, os resultados aumentaram de 13% a 87%, com média de 54%, em relação as amostras sem preparo. Já comparando os dois preparos (2 mm e 1mm), a variação foi pequena, sendo observadas desde reduções de 13% a aumentos de 17% nas concentrações, com média de 5%. Em geral, os teores de prata aumentaram com o peneiramento a 1mm, somente em três das dez amostras foram observadas reduções, conforme por ser verificado na Tabela 21. De acordo com os dados da literatura (SAHRAOUI e HACHICHA, 2017) (WEINDORF, BAKR e ZHU, 2014); (SCHNEIDER, CANCEÈS, *et al.*, 2015) a umidade é um dos fatores de maior influência nos erros dos resultados obtidos pelo pXRF, especialmente quando a umidade é superior a 20%.

Tabela 21. Umidade das amostras e comparação das estimativas dos teores de Ag determinadas pelo pXRF em amostras preparadas de quatro maneiras – mg kg<sup>-1</sup>

| Amostra | pXRF IN | pXRF INS | <pXRF 2 mm | <pXRF 1 mm | Umidade (%) |
|---------|---------|----------|------------|------------|-------------|
| S45     | 250     | 383      | 460        | 451        | 29          |
| S49     | 4834    | 6346     | 8146       | 9036       | 40          |
| S52     | 248     | 339      | 269        | 296        | 24          |
| S56     | 4845    | 7380     | 8036       | 8746       | 42          |
| S57     | 115     | 157      | 127        | 130        | 27          |
| S63     | 2087    | 2939     | 2924       | 3413       | 37          |
| S64     | 176     | 211      | 243        | 272        | 26          |
| S70     | 3030    | 4176     | 3821       | 4113       | 38          |
| S71     | 212     | 261      | 320        | 277        | 29          |
| S77     | 1644    | 1980     | 2905       | 2901       | 21          |

IN = intactas, INS= intactas secas em estufa, < 2 mm=secas ao ar e peneiradas a 2 mm, < 1 mm= secas ao ar e peneiradas a 1 mm

### 3.6 Estimativa do número de amostras representativas

Os resultados do teste W para o parâmetro prata indicaram que os dados são normalizáveis ( $p\text{-value} > 0,05$ ) utilizando a transformação por  $\ln$ . Após a transformação foram obtidos  $w$  igual a 0,98854 e  $p\text{-value}$  igual 0,465. Segundo a EPA (1992) a maioria dos conjuntos de dados de contaminantes ambientais de amostragem do solo tem distribuição lognormal ao invés de distribuição normal, conforme encontrado neste estudo.

A Tabela 22 apresenta o cálculo das amostras de solo para caracterização representativa da área para os metais de interesse. Ressalta-se que apenas foram incluídos nesta avaliação os parâmetros que apresentaram pelo menos um ponto de anomalia. Destaca-se que foram considerados os resultados das amostras de solo com preparo a 1 mm.

Tabela 22. Estimativa do número de amostras simples do solo para estimativa de valores com tolerância de 20 % em relação à média nos intervalos de confiança de 80 e 95%

| Parâmetro | Coeficiente de variação | Número de amostras  |                        |                     |                        |
|-----------|-------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|           |                         | p>95%               |                        | p>80%               |                        |
|           |                         | Distribuição normal | Distribuição lognormal | Distribuição normal | Distribuição lognormal |
| <b>Ag</b> | 205%                    | 416                 | <b>76</b>              | 176                 | <b>53</b>              |

*Nota: Amostras peneiradas em malha de 1 mm.*

O coeficiente de variação (CV) dos teores de prata nas amostras de solos da área estudada foi de 205%. Apesar dos alto CV estes resultados são frequentes em áreas com contaminantes no solo (EPA, 1996). O CV deve ser calculado para um grande conjunto de dados da área de interesse, ou de acordo com dados de outras áreas comparáveis. Na ausência de informações suficientes, um valor padrão mínimo de 250% deve ser usado (EPA, 1996).

O número de amostras considerando uma distribuição de dados do tipo lognormal foi expressivamente inferior aquele obtido para uma distribuição normal.

Na área fonte de 90 m<sup>2</sup> avaliada, para uma distribuição normal, seriam necessárias 416 amostras, admitindo um erro de 20% e intervalo de confiança de 95%. Já para um intervalo de confiança de 80% seria necessária a coleta de 176 amostras. Isso significa dizer que ao invés da malha de amostragem ter 1 m de espaçamento, esta deveria ter até, aproximadamente, 22 cm, para um  $\alpha$  de 5% e até,

aproximadamente, 52 cm para um  $\alpha$  de 20%. Já considerando uma distribuição lognormal, a qual o presente conjunto de dados mais se aproxima, não seriam necessárias coletas de dados adicionais, já que foram coletadas 112 amostras e calculadas como representativas para área 76 amostras para o maior intervalo de confiança e 53 amostras para o menor. Isso seria o equivalente a transectos com espaçamentos de, aproximadamente, 1,47 m e 2,11 m, respectivamente.

Gilbert (1987) sugere que se o orçamento não permitir a coleta do número de amostras considerados representativos, deve-se aceitar um erro percentual maior ou menor confiança (um valor de  $\square$  maior).

Também é importante destacar que a coleta de um número representativo de amostras considerando a variabilidade da matriz é apenas um dos requisitos necessários para elaboração de um MCA satisfatório. Devendo ser observadas todas as demais orientações para realização de estudos de investigação, tais como avaliação do perfil completo do solo, coleta representativa em todas as matrizes de interesse com análise das SQIs, interpretação das unidades hidroestratigráficas, coleta de dados de permeabilidade, definição das zonas de fluxo, delimitação tridimensional da contaminação, e etc. (SUTHERSAN, QUINNAN e WELTY, 2015)

### **3.7 Efeito da malha de amostragem na geração de mapas de contaminação por prata no solo – caso de Resende - RJ**

Na elaboração do plano de amostragem é importante que não somente o número de amostras esteja adequado aos objetivos do projeto, mas também a localização dessas amostras. Assim, este item teve por objetivo identificar a influência das malhas de amostragem nos resultados de mapas de contaminação por prata.

A Figura 29 apresenta os semivariogramas das amostras intactas com as malhas amostrais apresentadas na Figura 22. A Figura 30 apresenta os dados de Ag estimados pelo pXRF nas amostras intactas, interpoladas por técnicas de krigagem ordinária e a Figura 31 apresenta os mapas gerados usando *Thin Plate Splines* (TPS). O mapa da parte superior (G\_90) foi formado pela interpolação dos resultados de 90 amostras, já os três mapas logo abaixo (G1-60, G2-60 e G3-60) foram gerados pela interpolação de 60 amostras, selecionadas de três formas diferentes, e por fim, os mapas na parte inferior da figura (G1-30, G2-30 e G3-30) são aqueles formados pela interpolação dos resultados de 30 amostras, selecionadas de forma diferentes.



Avaliando o efeito da redução do número de dados na geração dos mapas, verifica-se que a localização das amostras, neste estudo, teve maior influência sobre os mapas do que a quantidade de amostras coletadas. Por exemplo, o mapa G1-30 superestimou levemente os resultados, enquanto o mapa G2-30 subestimou severamente os teores de  $Ag_x$  se comparado ao mapa mais fidedigno (G-90). Para a mesma quantidade de dados (30) os resultados foram expressivamente diferentes. Foram obtidos semivariogramas unidirecionais, indicando uma tendência de teores localizados a noroeste da área.

Também é possível identificar que na Figura 30 e na Figura 31 a posição do foco de contaminação (*hot spot*) é semelhante, independente da malha ou quantidade amostras. As diferenças ocorrem em relação a concentração e ao tamanho do foco de contaminação. Na redução da malha para 60 pontos, o grupo G3-60 foi aquele que mais se aproximou do mapa com os 90 pontos coletados, os dois outros (G1-60 e G2-60) apresentaram resultados levemente superestimados. Já na redução da malha para 30 pontos o grupo G1-30 foi aquele com os melhores resultados, entretanto, levemente superestimados. Já os grupos G2-30 e G3-30 apresentaram resultados subestimados.

Os mapas de teores de Ag (pXRF < 1mm) apresentados nas Figuras 32 e 33 foram gerados utilizando as 30 amostras prioritárias, neste caso, verifica-se que a krigagem ordinária forneceu o melhor ajuste de resultados. Entretanto, desta vez, os valores do TPS foram subestimados. Ou seja, este método de interpolação, em geral, intensifica os resultados mais frequentes. A localização do *hot spot* foi mantida em ambos os mapas, também com concentrações e tamanhos diferentes.

Avaliando os mapas gerados pelos resultados das análises das 30 amostras prioritárias pelo ICP (Figuras 34 e 35), também a krigagem ordinária forneceu os resultados mais fidedignos. O TPS subestimou os resultados e a distribuição das concentrações não correspondeu ao esperado. Já para a krigagem ordinária, a representação foi de acordo com os resultados analíticos do ICP. Foram observados dois *hot spots*, em posições, concentrações e tamanhos diferentes daqueles observados para as análises pelo pXRF.

Figura 29. Semivariogramas das amostras intactas

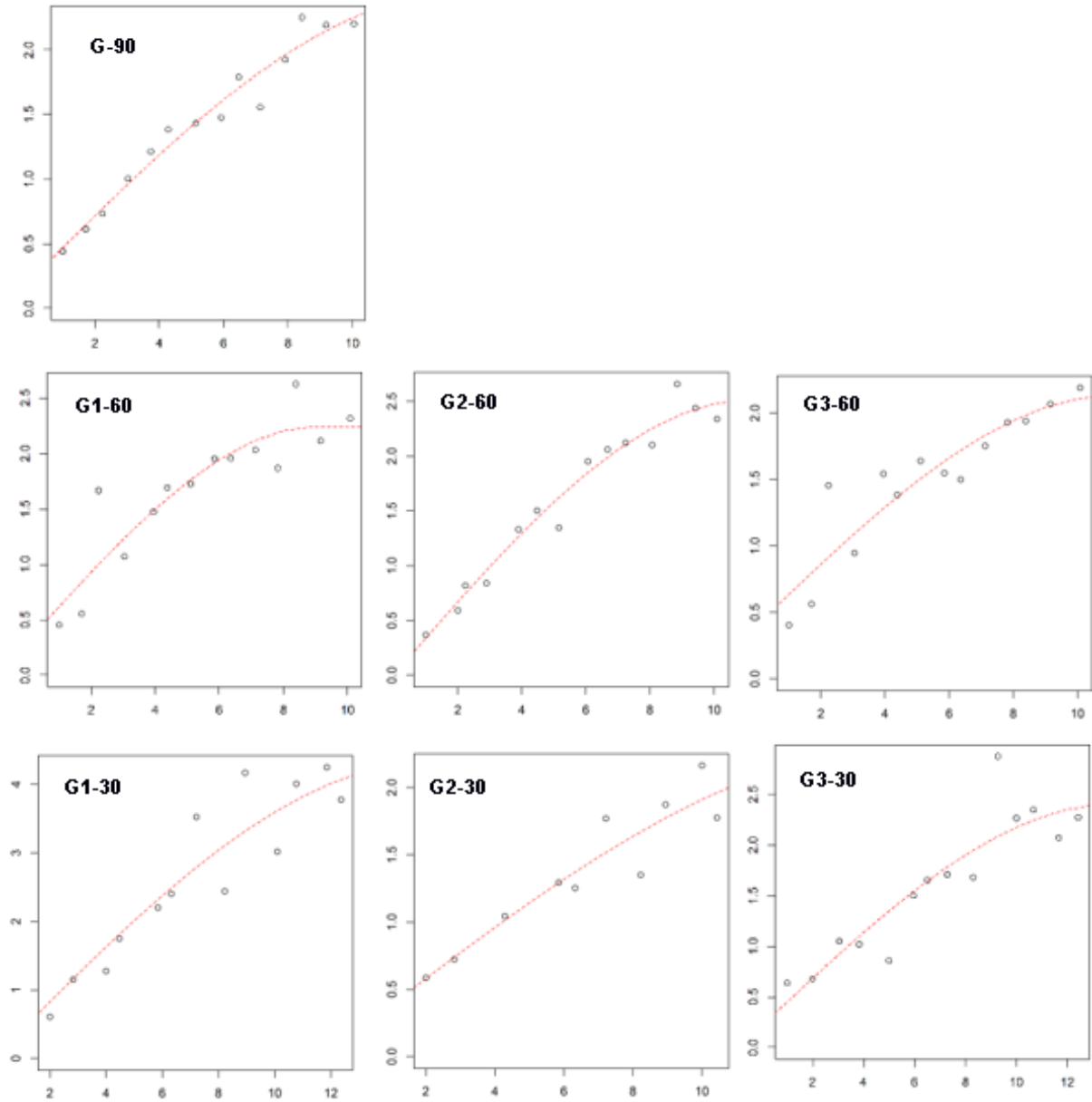


Figura 30. Mapas das amostras intactas - krigagem ordinária

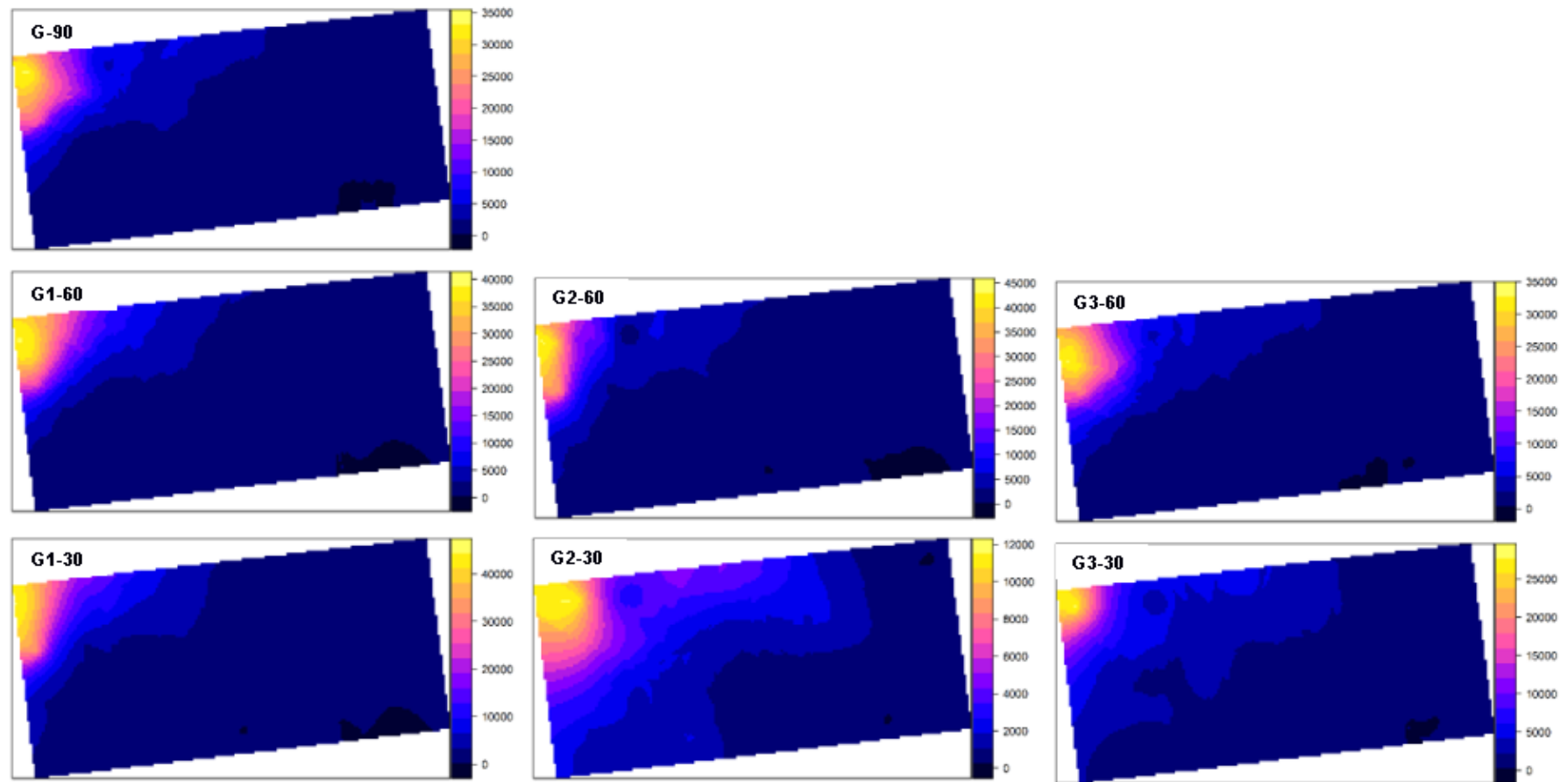


Figura 31. Mapas das amostras intactas – TPS

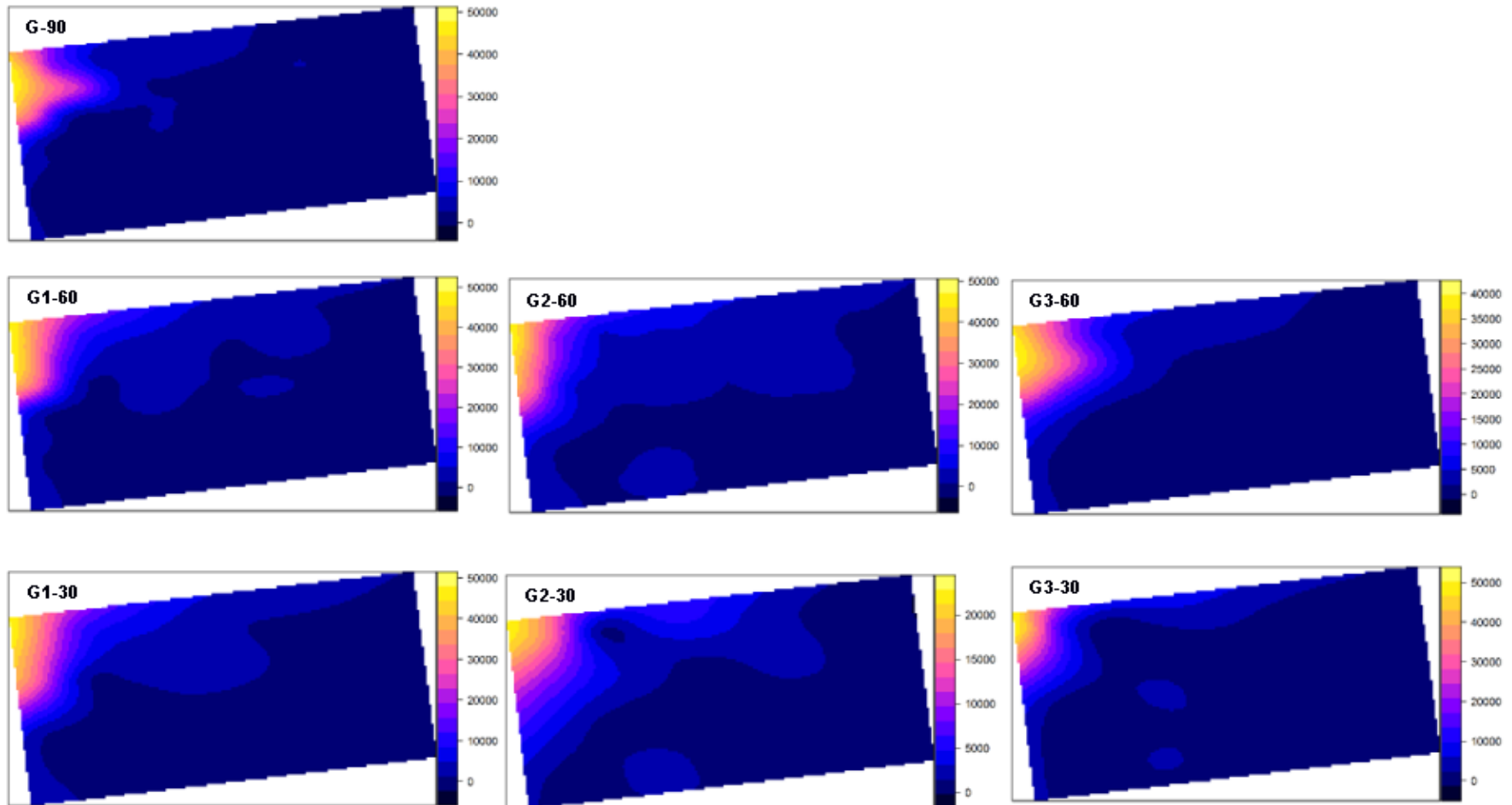


Figura 32. Semivariograma das 30 amostras analisadas para Ag pelo pXRF (pXRF 1mm) e ICP-AES

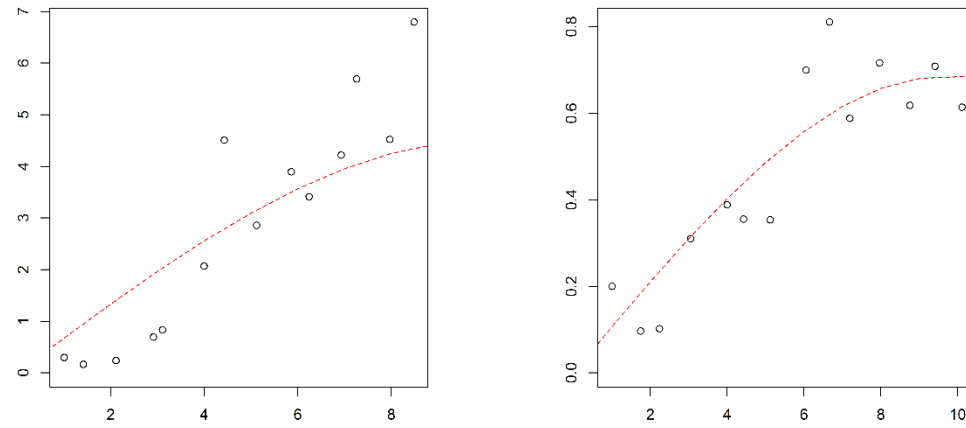


Figura 33 e Figura 34 – Teores de Ag ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) pXRF estimados por pXRF com a utilização de 30 dados por krigagem ordinária e TPS

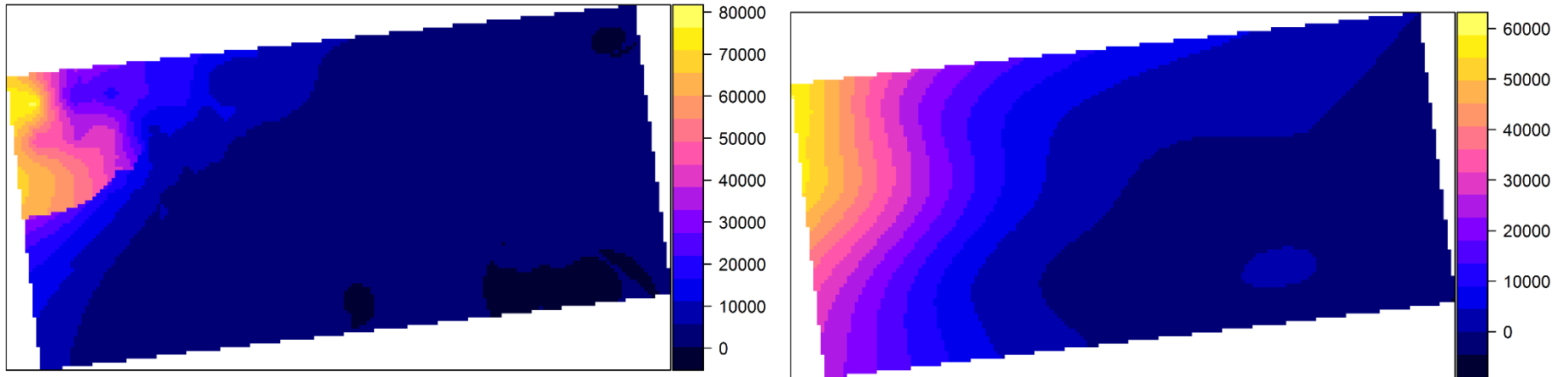
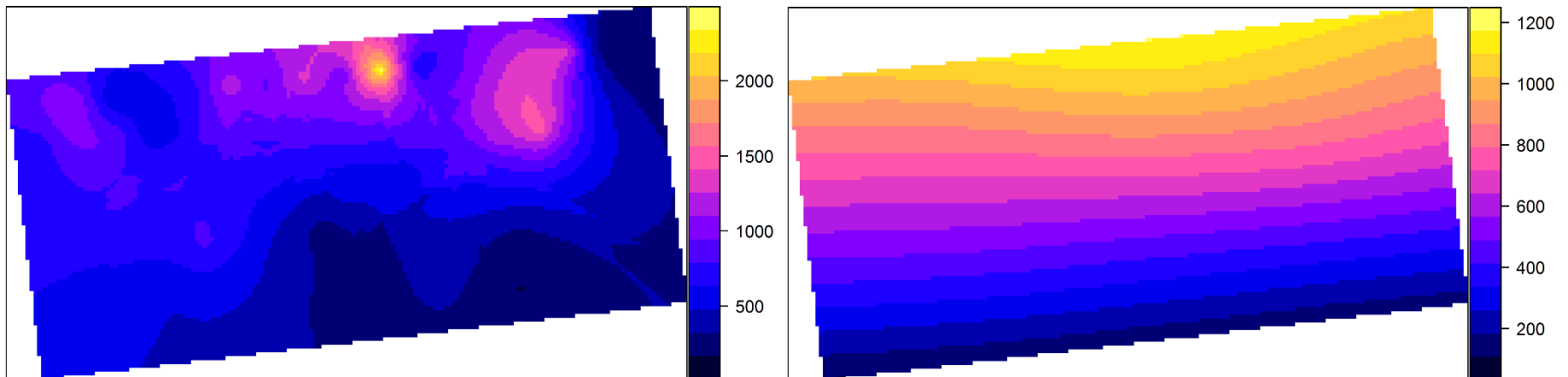


Figura 35 e Figura 36 Teores de Ag ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) estimados por ICP-AES com a utilização de 30 dados por krigagem ordinária e TPS



#### 4. CONCLUSÃO

Foram identificadas altas concentrações de Ag nas amostras do solo (0-5 cm de profundidade) no Campus Regional de Resende (CRR) da UERJ próximas às antigas estruturas da fábrica de filmes radiográficos, sendo as maiores concentrações localizadas adjacentes ao prédio que produzia nitrato de prata.

As análises de ICP-AES confirmaram a presença de Ag em teores superiores aos valores de intervenção determinados pela CETESB (2016) na área avaliada.

A análise multielementar do pXRF (para amostras preparadas a 1 mm) também indicou, além de prata, concentrações acima dos padrões definidos pela CETESB (2016) para: chumbo (29 pontos), selênio (3 pontos) e zinco (2 pontos). De acordo com a pesquisa documental realizada, as demais SQIs observadas não estão relacionadas ao uso industrial progressivo.

Os resultados indicaram a capacidade de avaliação qualitativa e semi-quantitativa dos teores de Ag em amostras de solo com o uso do pXRF, e sua aplicação satisfatória na investigação de solos contaminados com este elemento, independentemente do tipo de processamento das amostras.

A concentração do analito aumentou de acordo com o processamento, sendo os maiores teores obtidos pelas amostras secas ao ar e peneiradas a 1 mm, conforme esperado, devido à redução de água e configuração física da amostra (com menos vazios no solo e mais homogênea). Não há diferença estatística entre os diferentes preparos. Apesar do resultado mais preciso ser obtido por meio das amostras secas ao ar e peneiradas a 1 mm, considerando o tempo despendido neste preparo, a avaliação expedita por meio de amostras intactas pode ser utilizada, com a ressalva de que os resultados provavelmente se encontram subestimados.

O coeficiente de variação (CV) dos teores de prata nas amostras de solo foi de 205%. Considerando uma distribuição lognormal e admitindo um erro de 20%, foi estimado o número de 76 amostras de solo necessárias para o intervalo de confiança de 95% e 53 amostras para o intervalo de confiança de 80%.

Para as análises realizadas no pXRF, a redução de 90 para 30 amostras na malha de amostragem, não alterou a localização do *hot spot* nos mapas de isoconcentração.

Sugere-se para trabalhos futuros: a delimitação da contaminação por metais (especialmente, prata e chumbo) no solo no CRR da UERJ, tanto na camada

superficial como nas camadas subsuperficiais, avaliação de amostras da água subterrânea quanto a contaminação com metais e a realização de avaliação de risco à saúde humana. Adicionalmente, para a confirmação dos resultados das estimativas dos teores de Ag pelo pXRF recomenda-se a utilização de outros métodos de preparo e análises (tal como XRF de bancada) ou digestão total das amostras para posterior análise no ICP, com diluições adequadas.



## REFERÊNCIAS

- ALBANI, R. A. **A Geodiversidade da Bacia de Resende (Estado do Rio de Janeiro - Brasil)**. Anales del VII Encuentro Latinoamericano de Estudiantes de Geografía. Valparaíso: Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. 2014. p. 1-11.
- ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. (Eds.). **Química e mineralogia dos solos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. v.1, 2009. 685 p.
- ALVARENGA, C. C. et al. Continuidade espacial da condutividade hidráulica saturada do solo na bacia hidrográfica do Alto Rio Grande, MG. **Rev. Bras. Ciênc. Solo [online]**, 35, n. 5, 2011. 1745-1758.
- ATSDR. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR SILVER. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service**, 1990. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp146.pdf>>.
- BARBOZA, A. C. L. E. A. **Análise de fácies sedimentares aplicada à estudos de reservatório em depósito fluvial da formação Resende, RJ**. Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Natal: ABAS. 2008. p. 1-20.
- BURROUGH, P. A. **Principles of geographical information systems for land resources assessment**. Oxford: Clarendon Press, 1987. 193 p.
- CASTRO, F. G. D. E. A. **Caracterização Hidrogeológica e Hidrogeoquímica Preliminar da Bacia Sedimentar de Resende - RJ**. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 11. Fortaleza: ABAS. 2000. p. 1-20.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**, São Paulo, SP, 1999.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**, São Paulo, SP, 2013.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Caderno da Gestão de Conhecimento – Técnicas de Investigação de Áreas Contaminadas (Parte 1)**, São Paulo, SP: CETESB, 2016.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**, São Paulo, SP: CETESB. 2017. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo-1.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2017.
- CIANTELLI, G. K. et al. Amostragem de solo muti-incremento e direcionada aplicadas em área com Bifenilas Policloradas (PCBs). **InterfacEHS – Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, São Paulo: InterfacEHS, v. 10, n. 1, p. 53-65, 2015. Disponível em: <<http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/>>. Acesso em: abr. 2017.

CLARK, I. **Practical Geostatistics**. Londres: Applied Science Publishers Ltd., 1979. 129 p. Disponível em: <<http://www.kriging.com/PG1979/>>. Acesso em: 12 Abril 2017.

COEY, J. M. D. Magnetic localization and magnetoresistance in mixed-valence manganites and related ferromagnetic oxides. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, 1998. 1519-1541.

CRUMBLING, D. M. et al. Managing uncertainty in environmental decisions. **Environmental Science & Technology**, USA, 2001. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es012490g>>. Acesso em: 18 maio 2017.

CRUMBLING, D. M.; GRIFFITH, J.; POWELL, D. M. Improving decision quality: Making the case for adopting next-generation site characterization practices. **Remediation Journal**, Washington DC, v. 13, Issue 2, 2003.

DOH. State of Hawaii Department of Health. Office of Hazard Evaluation and Emergency Response. **Technical guidance manual for implementation of the Hawaii State contingency plan. Section 4: Soil Sample Collection**, Hawaii - USA, 2016.

FEAM. Fundação Estadual do Ambiente. **Gestão de Áreas Contaminadas**, Minas Gerais: FEAM, 2019. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/2019/GEST%C3%83O\\_AREAS\\_CONTAMINADAS/Invent%C3%A1rio\\_de\\_%C3%A1reas\\_contaminadas\\_2019.pdf](http://www.feam.br/images/stories/2019/GEST%C3%83O_AREAS_CONTAMINADAS/Invent%C3%A1rio_de_%C3%A1reas_contaminadas_2019.pdf)>. Acesso em: 19 fev. 2020.

FERREIRA, R. M.; LOFRANO, F. C.; MORITA, D. M. Remediação de áreas contaminadas: uma avaliação crítica da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 16 março 2020. 115-125. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v25n1/1809-4457-esa-25-01-115.pdf>>. Acesso em: 3 junho 2020.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ - USA: Prentice Hall, 1992.

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. D. **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: Solo, água e sedimentos**, Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente. 2006. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129660/1/2006OL-008.pdf>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

GILBERT, R. O.; DOCTOR, P. G. Determining the Number and Size of Soil Aliquots for Assessing Particulate Contaminant Concentrations. **Journal of Environmental Quality Abstract**, Vol 14. No. 2 USA: 1985. p286-292.

GOMES, et al. Métodos de ajuste e modelos de semivariograma aplicados ao estudo da variabilidade espacial de atributos físico hídricos do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 435-443, 2007.

GUERRA, P. A. G. **Geoestatística operacional**. [S.l.]: Departamento Nacional da Produção Mineral, 1988.

HERCULANO, S. **Justiça Ambiental**: de Love Canal a Cidade dos Meninos, em uma perspectiva, 2001. Disponível em: <[http://www.professores.uff.br/seleneherculano/wp-content/uploads/sites/149/2017/09/JUSTI%C3%87A\\_AMBIENTAL\\_de\\_Love\\_Canal\\_v5\\_%C3%A0\\_Cidade\\_dos\\_Meninos.pdf](http://www.professores.uff.br/seleneherculano/wp-content/uploads/sites/149/2017/09/JUSTI%C3%87A_AMBIENTAL_de_Love_Canal_v5_%C3%A0_Cidade_dos_Meninos.pdf)>. Acesso em: 01 dez. 2017.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. **Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro: INEA, 2015. Disponível em: <<http://200.20.53.3:8081/Portal/MegaDropDown/Licenciamento/GestaodeRiscoAmbientaTec/AvaliacaodeAreasContaminadas/index.htm>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

INNOV X SYSTEMS. User Manual: Delta™ Family: Handheld XRF Analyzers, 2010.

ITRC. Interstate Technology & Regulatory Council. **Incremental sampling methodology**: Technical and Regulatory Guidance, Washington, DC - USA 2012. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.367.9203&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

JACOBSON, A. R.; MCBRIDE, M. B.; BAVEYE, P. E. A. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. **Sci. Total Environ**, 2005. 191-205.

JOURNEL, A. G. **Fundamentals of Geostatistics in Five Lessons**. Washington: American Geophysical Union, 1989. 40 p.

JOURNEL, A. G.; HUIJBREGTS, C. J. **Mining Geostatistics**. Londres: Academic Press, 1978.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 119 -122 p.

KRAMER, J. R. et al. Silver at an old mining camp, Cobalt, Ontario, Canada. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 18, 2009. 23-29.

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2003. 253 p.

LINDSAY, P. M. B. **Chemical Equilibria in Soils**. New York: Wiley: [s.n.], 1979. 299-313 p.

LINGE, K. L. Trace Element Determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and Applications Reported During 2004 and 2005. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 2006. 157-174.

LINGE, K. L. Trace Element Determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and Applications Reported During 2006 and 2007. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 2008. 453-468.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, n. 262(2), novembro 2004. 533-541.

MINAYO, C. G.; MACHADO, J. M. H.; PENA, P. G. L. **Saúde do trabalhador na sociedade brasileira contemporânea**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2011. 540 p.

NIST. - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. Certificate of Analysis Standard Reference Material. **NIST 2711a**. Disponível em: <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em: 10 maio 2020.

OLEA, R. A. **Geostatistics for Engineers and Earth Scientists**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1999. 303 p.

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Viena: R Foundation for Statistical Computing, 2017.

RABELLO, L. M.; INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C. Sistema de medida de condutividade elétrica do solo. **EMBRAPA**, São Carlos, 2010.

RABELO, C. A. Desastres Ambientais Provocados por Resíduos Industriais: nos Casos Cidade dos Meninos (RJ) e The Love Canal (EUA). **Revista Digital Constituição e Garantia de Direitos**, v. 12, n. 1, setembro 2019.

RAMOS, R. R. C. **Sistemas Aluviais Terciários da Bacia de Resende, Estado do Rio de Janeiro, Brasil: Análise de Fácies e Revisão Estratigráfica**. Rio de Janeiro: Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003. 221 p.

RIBEIRO JUNIOR, P. J. R. **Métodos geoestatísticos no estudo da variabilidade espacial de parâmetros do solo**. Piracicaba: Dissertação (Mestrado em Agronomia, Área de concentração: Estatística e Experimentação Agrônômica) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1995. 99 p.

RIYIS, M. T. et al. Avaliação das falhas no modelo conceitual de uma área contaminada utilizando investigação com métodos convencionais. **InterfacEHS**, São Paulo, Vol. 12 nº 1 junho 2017. 82-101.

RODRIGUES, H. M.; VASQUES, G. M. Distribuição espacial das propriedades eletromagnéticas e gamarradiométricas do solo e sua relação com o relevo e atributos químicos e físicos do solo. In: **EMBRAPA SEMINÁRIO PIBIC EMBRAPA SOLOS 2015/2016**. [S.l.]: [s.n.], 2016. p. 49-52.

SAHRAOUI, ; HACHICHA,. EFFECT OF SOIL MOISTURE ON TRACE ELEMENTS CONCENTRATIONS. **Journal of Fundamental and Applied Sciences**, 1 janeiro 2017. 17.

SÁNCHEZ, L. E. **Desengenharia: O Passivo Ambiental na Desativação de Empreendimentos Industriais**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001. 256 p.

SÁNCHEZ, L. E. Revitalização de áreas contaminadas. In: MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. **Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas: Aspectos Técnicos, Legais e Financeiros**. São Paulo: Signus Editora, 2004. p. 79-90.

SCHNEIDER, A. R. et al. Comparison of field portable XRF and aqua regia/ICPAES soil. **Journal of Soils and Sediments**, 9 agosto 2015. 438–448.

SOARES, A. **Geoestatística para as ciências da terra e do ambiente**. 2. ed. Lisboa: IST Press, 2006.

SOIL SURVEY STAFF. Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report Nº 51, Version 2.0. **U.S. Department of Agriculture, Natural Resources**, 2014. Disponível em: <[https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/stelprdb1244466.pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/stelprdb1244466.pdf)>. Acesso em: 28 abril 2017.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: Academic Press, 2002. 352 p.

SUTHERSAN, S. S. et al. **Remediation Engineering: Design Concepts**, Boca Raton, FL - USA: CRC Press, 2017. Disponível em: <<https://content.taylorfrancis.com/books/download?dac=C2015-0-79323-4&isbn=9781498773362&format=googlePreviewPdf>>. Acesso em: 23 set. 2018.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The New ROI: Return on Investigations by Utilizing Smart Characterization Methods. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 35, n. 3, p. 25-33, ago. 2015.

TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. D. Panorama GAC. **Mapeamento de cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas**, 1ª ed São Paulo 2016. Disponível em: <[http://www.ipt.br/centros\\_tecnologicos/CTGeo/livros/60-panorama\\_do\\_setor\\_de\\_gerenciamento\\_de\\_areas\\_contaminadas\\_no\\_brasil.htm](http://www.ipt.br/centros_tecnologicos/CTGeo/livros/60-panorama_do_setor_de_gerenciamento_de_areas_contaminadas_no_brasil.htm)>. Acesso em: 27 abr. 2017.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de métodos de análise de solo**. 3.ed. ed. Brasília: Embrapa, 2017. 573 p.

TEIXEIRA, W. G.; VILLANI, E. M. A. **Variabilidade espacial de características químicas do solo em um latossolo amarelo, com utilização agrícola anterior**. Anais da XXI Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas. Manaus, AM: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1996. p. 132-133.

U.S. EPA. Method 6200: Field portable X-RAY fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. **United States Environmental Protection Agency**, 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>>. Acesso em: 13 junho 2018.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. **Supplemental Guidance to RAGS: Calculating the Concentration Term**, 1992. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/9100UGVL.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1991+Thru+1994&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=>>>. Acesso em: 10 outubro 2019.

U.S.EPA. Determination of metals and trace elements in water and wastes. **United States Environmental Protection Agency**, 1994. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-200.7.pdf>>. Acesso em: 10 fevereiro 2020.

U.S.EPA. SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. **United States Environmental Protection Agency**, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>>. Acesso em: 22 Abril 2018.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 23 abril 2018.

U.S.EPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**, 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 2018 abril 22.

U.S.EPA. Method 6020B: Inductively coupled plasma - mass spectrometry. **United State Environmental Protection Agency**, 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6020b.pdf>>. Acesso em: 22 abril 2017.

U.S.EPA. Method 6010D: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry. **United States Environmental Protection Agency**, 2018. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>>. Acesso em: 2 dezembro 2018.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidance on setting permit conditions and reporting trial burn results**, Washington, DC: USEPA, 1989.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection for Use in Developing a Quality Assurance Project Plan**, 2002.

VANDEVOORT, A. R.; ARAI, Y. Environmental Chemistry of Silver in Soils: Current and Historic Perspective. **Advances in Agronomy**, Clemson, 114, 2012. 59-90.

WEINDORF, D. C. et al. Correlation of x-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy for elemental determination in composted products. **Compost Sci. & Utilization**, 2, 2008. 79–82.



WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 1-45, USA: Elsevier. 2014.

YAMAMOTO, J. K. **Avaliação e classificação de reservas minerais**. São Paulo: Edusp, 2001. 93-121 p.

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos + aplicações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2013.

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: Conceitos + Aplicações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2013.

ZHANG, C. **Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis**. New Jersey: Wiley, 2007. 457 p.

## **ANEXO I – Resultados das Análises pelo pXRF**



**Resultados das Análises pelo pXRF – amostras Intactas (pXRF IN)**

























| Sample | Mo  | Mo +/-    | Ag          | Ag +/-     | Cd        | Cd +/-   | Sn         | Sn +/-    | Sb        | Sb +/-    | Ba         | Ba +/-    | Hg | Hg +/- | Pb        | Pb +/-   | Pass/Fail | Unit |
|--------|-----|-----------|-------------|------------|-----------|----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|----|--------|-----------|----------|-----------|------|
| S101   | ND  |           | 583         | 7          | ND        |          | 75         | 7         | ND        |           | 296        | 10        |    |        | 50.2      | 1.6      | PASS      | PPM  |
| S101   | ND  |           | 582         | 7          | ND        |          | 63         | 7         | ND        |           | 247        | 10        | ND |        | 41.5      | 1.5      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>578</b>  | <b>7</b>   |           |          | <b>66</b>  | <b>7</b>  |           |           | <b>255</b> | <b>10</b> |    |        | <b>43</b> | <b>2</b> |           |      |
| S102   | ND  |           | 904         | 10         | ND        |          | 102        | 7         | ND        |           | 232        | 11        | ND |        | 33.3      | 1.6      | PASS      | PPM  |
| S102   | ND  |           | 590         | 6          | ND        |          | 52         | 5         | ND        |           | 174        | 7         | ND |        | 24.6      | 1.1      | PASS      | PPM  |
| S102   | ND  |           | 769         | 8          | ND        |          | 97         | 6         | ND        |           | 194        | 8         | ND |        | 31.2      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>754</b>  | <b>8</b>   |           |          | <b>84</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>200</b> | <b>9</b>  |    |        | <b>30</b> | <b>1</b> |           |      |
| S103   | ND  |           | 597         | 7          | ND        |          | 75         | 6         | ND        |           | 315        | 10        | ND |        | 27.3      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S103   | ND  |           | 505         | 6          | ND        |          | 65         | 6         | ND        |           | 262        | 9         | ND |        | 23.1      | 1.2      | PASS      | PPM  |
| S103   | ND  |           | 573         | 6          | ND        |          | 71         | 7         | ND        |           | 311        | 10        | ND |        | 26.6      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>558</b>  | <b>6</b>   |           |          | <b>70</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>296</b> | <b>10</b> |    |        | <b>26</b> | <b>1</b> |           |      |
| S104   | ND  |           | 579         | 6          | ND        |          | 65         | 6         | ND        |           | 280        | 10        | ND |        | 26.8      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S104   | ND  |           | 536         | 6          | ND        |          | 58         | 6         | ND        |           | 251        | 10        | ND |        | 20.6      | 1.1      | PASS      | PPM  |
| S104   | ND  |           | 649         | 7          | ND        |          | 88         | 7         | ND        |           | 307        | 11        | ND |        | 30.1      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>588</b>  | <b>6</b>   |           |          | <b>70</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>279</b> | <b>10</b> |    |        | <b>26</b> | <b>1</b> |           |      |
| S105   | ND  |           | 959         | 9          | ND        |          | 100        | 6         | ND        |           | 213        | 8         | ND |        | 31.7      | 1.2      | PASS      | PPM  |
| S105   | ND  |           | 936         | 10         | ND        |          | 106        | 7         | ND        |           | 285        | 11        | ND |        | 38.1      | 1.5      | PASS      | PPM  |
| S105   | ND  |           | 1187        | 12         | ND        |          | 135        | 8         | ND        |           | 259        | 11        | ND |        | 44.6      | 1.6      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>1027</b> | <b>10</b>  |           |          | <b>114</b> | <b>7</b>  |           |           | <b>252</b> | <b>10</b> |    |        | <b>38</b> | <b>1</b> |           |      |
| S106   | ND  |           | 660         | 7          | ND        |          | 72         | 6         | ND        |           | 416        | 9         | ND |        | 37.1      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S106   | ND  |           | 702         | 7          | ND        |          | 72         | 6         | ND        |           | 383        | 9         | ND |        | 36        | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S106   | ND  |           | 276         | 4          | 16        | 3        | 27         | 5         | 18        | 5         | 208        | 6         | ND |        | 19.7      | 1        | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>546</b>  | <b>6</b>   | <b>16</b> | <b>3</b> | <b>57</b>  | <b>6</b>  | <b>18</b> | <b>5</b>  | <b>336</b> | <b>8</b>  |    |        | <b>31</b> | <b>1</b> |           |      |
| S107   | ND  |           | 234         | 4          | ND        |          | 24         | 6         | ND        |           | 253        | 9         | ND |        | 38.1      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S107   | ND  |           | 303         | 4          | ND        |          | 45         | 6         | ND        |           | 257        | 9         | ND |        | 37.7      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S107   | ND  |           | 228         | 4          | ND        |          | 22         | 6         | ND        |           | 232        | 9         | ND |        | 36.1      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>255</b>  | <b>4</b>   |           |          | <b>30</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>247</b> | <b>9</b>  |    |        | <b>37</b> | <b>1</b> |           |      |
| S108   | ND  |           | 427         | 6          | ND        |          | 42         | 7         | ND        |           | 239        | 10        | ND |        | 29.6      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S108   | ND  |           | 422         | 5          | ND        |          | 51         | 7         | ND        |           | 285        | 10        | ND |        | 25        | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S108   | ND  |           | 453         | 5          | ND        |          | 53         | 6         | ND        |           | 226        | 9         | ND |        | 30.7      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>434</b>  | <b>5</b>   |           |          | <b>49</b>  | <b>7</b>  |           |           | <b>250</b> | <b>10</b> |    |        | <b>28</b> | <b>1</b> |           |      |
| S109   | ND  |           | 438         | 5          | ND        |          | 41         | 6         | ND        |           | 288        | 9         | ND |        | 30.4      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S109   | ND  |           | 415         | 5          | ND        |          | 45         | 6         | ND        |           | 269        | 9         | ND |        | 29.7      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S109   | ND  |           | 440         | 5          | ND        |          | 53         | 6         | ND        |           | 287        | 9         | ND |        | 31.5      | 1.2      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>431</b>  | <b>5</b>   |           |          | <b>46</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>281</b> | <b>9</b>  |    |        | <b>31</b> | <b>1</b> |           |      |
| S110   | ND  |           | 450         | 5          | ND        |          | 46         | 6         | ND        |           | 322        | 8         | ND |        | 28.5      | 1.2      | PASS      | PPM  |
| S110   | ND  |           | 415         | 5          | ND        |          | 48         | 6         | ND        |           | 333        | 8         | ND |        | 28.5      | 1.2      | PASS      | PPM  |
| S110   | ND  |           | 480         | 6          | ND        |          | 55         | 6         | ND        |           | 309        | 8         | ND |        | 26.6      | 1.2      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>448</b>  | <b>5</b>   |           |          | <b>50</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>321</b> | <b>8</b>  |    |        | <b>28</b> | <b>1</b> |           |      |
| S111   | ND  |           | 1052        | 10         | ND        |          | 114        | 7         | ND        |           | 356        | 11        | ND |        | 38.2      | 1.5      | PASS      | PPM  |
| S111   | ND  |           | 1042        | 10         | ND        |          | 99         | 7         | ND        |           | 336        | 10        | ND |        | 37.8      | 1.5      | PASS      | PPM  |
| S111   | ND  |           | 994         | 10         | ND        |          | 105        | 7         | ND        |           | 348        | 10        | ND |        | 41.4      | 1.5      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>1029</b> | <b>10</b>  |           |          | <b>106</b> | <b>7</b>  |           |           | <b>347</b> | <b>10</b> |    |        | <b>39</b> | <b>2</b> |           |      |
| S112   | ND  |           | 112         | 3          | ND        |          | 19         | 6         | ND        |           | 280        | 10        | ND |        | 33.1      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S112   | ND  |           | 102         | 3          | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 243        | 10        | ND |        | 32.3      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| S112   | ND  |           | 119         | 3          | ND        |          | 23         | 6         | ND        |           | 274        | 10        | ND |        | 32.9      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     |           | <b>111</b>  | <b>3</b>   |           |          | <b>21</b>  | <b>6</b>  |           |           | <b>266</b> | <b>10</b> |    |        | <b>33</b> | <b>1</b> |           |      |
| E2     | ND  |           | ND          |            | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 254        | 11        | ND |        | 17.2      | 1.2      | PASS      | PPM  |
| E2     | ND  |           | ND          |            | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 255        | 11        | ND |        | 15.9      | 1.1      | PASS      | PPM  |
| E2     | ND  |           | ND          |            | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 265        | 11        | ND |        | 18.1      | 1.2      | PASS      | PPM  |
|        |     |           |             |            |           |          |            |           |           |           | <b>258</b> | <b>11</b> |    |        | <b>17</b> | <b>1</b> |           |      |
| E3     | 3.7 | 1         | 115         | 4          | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 273        | 12        | ND |        | 20.3      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| E3     | ND  |           | 121         | 4          | ND        |          | ND         |           | ND        |           | 319        | 12        | ND |        | 21.9      | 1.3      | PASS      | PPM  |
| E3     | ND  |           | 111         | 4          | ND        |          | 24         | 7         | ND        |           | 246        | 12        | ND |        | 24.7      | 1.3      | PASS      | PPM  |
|        |     | <b>4</b>  | <b>1</b>    | <b>116</b> | <b>4</b>  |          | <b>24</b>  | <b>7</b>  |           |           | <b>279</b> | <b>12</b> |    |        | <b>22</b> | <b>1</b> |           |      |
| E4     | 15  | 1.8       | 98          | 9          | ND        |          | 109        | 16        | 83        | 17        | ND         |           | ND |        | 169       | 12       | PASS      | PPM  |
| E4     | ND  |           | 52          | 4          | ND        |          | 26         | 8         | ND        |           | ND         |           | ND |        | 19        | 3        | PASS      | PPM  |
| E4     | 8.3 | 1.5       | 65          | 7          | ND        |          | 79         | 13        | 58        | 14        | ND         |           | ND |        | 109       | 9        | PASS      | PPM  |
|        |     | <b>12</b> | <b>2</b>    | <b>72</b>  | <b>7</b>  |          | <b>71</b>  | <b>12</b> | <b>71</b> | <b>16</b> |            |           |    |        | <b>99</b> | <b>8</b> |           |      |

**Resultados das Análises pelo pXRF – amostras secas ao ar e peneiradas a 2 mm (pXRF 2mm)**







| Date       | Sample | Mode | Elapsed Time 1 | Elapsed Time 2 | Elapsed Time 3 | Elapsed Time Total | P  | P +/- | S       | S +/- | Cl | Cl +/- | K       | K +/-   | Ca      | Ca +/- | Ti      | Ti +/-  | Cr | Cr +/- | Mn      | Mn +/- | Fe      | Fe +/- | Co      | Co +/-  | Ni      | Ni +/-  | Cu    | Cu +/- | Zn     | Zn +/- | As   | As +/- |
|------------|--------|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----|-------|---------|-------|----|--------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|----|--------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|-------|--------|--------|--------|------|--------|
| 25/06/2018 | 112    | Soil | 30.16          | 29.26          | 29.55          | 88.97              | ND |       | 855     | 140   | ND |        | 6479    | 74      | 10038   | 80     | 5308    | 49      | 39 | 3      | 342     | 5      | 30452   | 128.00 | ND      |         | ND      |         | 24.00 | 2.00   | 181.00 | 3.00   | ND   |        |
| 25/06/2018 | 112    | Soil | 29.56          | 29.17          | 29.57          | 88.3               | ND |       | 1056    | 137   | ND |        | 6692    | 73      | 7796    | 67     | 5355    | 48      | 24 | 3      | 340     | 5      | 27652   | 112.00 | ND      |         | ND      |         | 20.70 | 1.90   | 198.00 | 3.00   | ND   |        |
|            |        |      |                |                |                |                    |    |       | 901.333 | 139   |    |        | 7700.33 | 80.6667 | 8234.33 | 71     | 5345.67 | 49      | 30 | 3      | 339     | 5      | 29382.7 | 122.67 | #DIV/0! | #DIV/0! | #DIV/0! | #DIV/0! | 20.90 | 1.97   | 173.67 | 3.00   |      |        |
| 3/2/2017   | E2     | Soil | 58.95          | 58.12          | 59.04          | 176.11             | ND |       | ND      |       | ND |        | 3300    | 35      | ND      | ND     | 7127    | 38      | 41 | 2      | 27      | 2      | 27541   | 78.00  | ND      |         | 17.00   | 3.00    | 13.90 | 1.30   | 25.50  | 1.00   | ND   |        |
| 3/2/2017   | E2     | Soil | 59.23          | 58.12          | 59.51          | 176.86             | ND |       | ND      |       | ND |        | 3298    | 35      | ND      |        | 6849    | 37      | 43 | 2      | 29      | 2      | 26943   | 76.00  | ND      |         | 15.00   | 3.00    | 14.10 | 1.30   | 27.80  | 1.00   | ND   |        |
| 3/2/2017   | E2     | Soil | 58.94          | 58.09          | 58.97          | 176.01             | ND |       | ND      |       | ND |        | 3350    | 36      | ND      |        | 6795    | 37      | 39 | 2      | 12      | 2      | 26817   | 77.00  | ND      |         | 18.00   | 3.00    | 15.30 | 1.30   | 27.10  | 1.00   | 2.60 | 0.70   |
|            |        |      |                |                |                |                    |    |       |         |       |    |        | 3316    | 35.3333 |         |        | 6923.67 | 37.3333 | 41 | 2      | 22.6667 | 2      | 27100.3 | 77.00  | #DIV/0! | #DIV/0! | 16.67   | 3.00    | 14.43 | 1.30   | 26.80  | 1.00   | 2.60 | 0.70   |





| Sample | Se   | Se +/- | Rb    | Rb +/- | Sr    | Sr +/- | Zr     | Zr +/- | Mo   | Mo +/- | Ag     | Ag +/- | Cd | Cd +/- | Sn    | Sn +/- | Sb | Sb +/- | Ba     | Ba +/- | Hg   | Hg +/- | Pb    | Pb +/- | Pass/Fail | Unit |
|--------|------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|----|--------|-------|--------|----|--------|--------|--------|------|--------|-------|--------|-----------|------|
| 112    | ND   |        | 56.90 | 0.90   | 81.50 | 1.60   | 395.00 | 5.00   | ND   |        | 149.00 | 4.00   | ND |        | ND    |        | ND |        | 320.00 | 12.00  | ND   |        | 47.90 | 1.70   | PASS      | PPM  |
| 112    | ND   |        | 47.90 | 0.80   | 54.30 | 1.20   | 319.00 | 4.00   | ND   |        | 127.00 | 4.00   | ND |        | 26.00 | 6.00   | ND |        | 276.00 | 11.00  | ND   |        | 38.80 | 1.50   | PASS      | PPM  |
|        |      |        | 57.10 | 0.90   | 76.27 | 1.53   | 381.00 | 4.67   | 3.30 | 1.00   | 140.33 | 4.00   |    |        | 24.00 | 6.50   |    |        | 297.00 | 11.67  |      |        | 45.00 | 1.63   |           |      |
| E2     | 1.00 | 0.30   | 24.10 | 0.40   | 24.20 | 0.60   | 710.00 | 5.00   | 2.40 | 0.70   | ND     |        | ND |        | ND    |        | ND |        | 261.00 | 8.00   | 3.50 | 0.80   | 20.90 | 0.90   | PASS      | PPM  |
| E2     | ND   |        | 22.80 | 0.40   | 24.40 | 0.60   | 666.00 | 5.00   | ND   |        | ND     |        | ND |        | ND    |        | ND |        | 271.00 | 8.00   | 3.40 | 0.80   | 21.10 | 0.90   | PASS      | PPM  |
| E2     | ND   |        | 23.90 | 0.40   | 24.60 | 0.60   | 687.00 | 5.00   | 2.70 | 0.70   | ND     |        | ND |        | ND    |        | ND |        | 287.00 | 8.00   | 3.70 | 0.80   | 18.90 | 0.90   | PASS      | PPM  |
|        | 1.00 | 0.30   | 23.60 | 0.40   | 24.40 | 0.60   | 687.67 | 5.00   | 2.55 | 0.70   |        |        |    |        |       |        |    |        | 273.00 | 8.00   | 3.53 | 0.80   | 20.30 | 0.90   |           |      |

**Resultados das Análises pelo pXRF – amostras secas ao ar, maceradas e peneiradas a 1 mm (pXRF 1mm)**

















| Dates     | Sample | Mode | Elapsed Time 1 | Elapsed Time 2 | Elapsed Time 3 | Elapsed Time Total | P              | P +/-         | S              | S +/-         | Cl            | Cl +/-       | K              | K +/-        | Ca              | Ca +/-       | Ti             | Ti +/-       | Cr           | Cr +/-      | Mn            | Mn +/-      | Fe              | Fe +/-        | Co | Co +/- | Ni           | Ni +/-      | Cu           | Cu +/-      | Zn            | Zn +/-      | As | As +/- |
|-----------|--------|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|---------------|--------------|----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------|--------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-----------------|---------------|----|--------|--------------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|----|--------|
| 2/21/2017 | 111    | Soil | 59.02          | 58.26          | 59.64          | 176.92             | ND             |               | 1519.00        | 97.00         | 353.00        | 32.00        | 7823.00        | 53.00        | 11276.00        | 56.00        | 5260.00        | 32.00        | 29.00        | 2.00        | 476.00        | 4.00        | 30860.00        | 89.00         | ND |        | ND           |             | 32.3         | 1.6         | 389.00        | 3.00        | ND |        |
|           |        |      |                |                |                |                    | <b>2862.50</b> | <b>614.00</b> | <b>1632.00</b> | <b>104.67</b> | <b>248.67</b> | <b>33.00</b> | <b>8280.67</b> | <b>56.67</b> | <b>11008.33</b> | <b>57.33</b> | <b>5205.33</b> | <b>33.00</b> | <b>26.33</b> | <b>2.00</b> | <b>529.67</b> | <b>4.33</b> | <b>36301.33</b> | <b>104.33</b> |    |        |              |             | <b>24.50</b> | <b>1.53</b> | <b>414.67</b> | <b>3.33</b> |    |        |
| 2/21/2017 | 112    | Soil | 59             | 58.19          | 59.9           | 177.09             | 1612.00        | 508.00        | 695.00         | 84.00         | 154.00        | 30.00        | 9117.00        | 57.00        | 4882.00         | 35.00        | 5491.00        | 32.00        | 30.00        | 2.00        | 293.00        | 3.00        | 25952.00        | 75.00         | ND |        | ND           |             | 15.4         | 1.3         | 113.7         | 1.7         | ND |        |
| 2/21/2017 | 112    | Soil | 59.34          | 58.57          | 59.63          | 177.54             | 1709.00        | 521.00        | 488.00         | 83.00         | 119.00        | 30.00        | 7704.00        | 53.00        | 5171.00         | 37.00        | 5070.00        | 31.00        | 34.00        | 2.00        | 300.00        | 3.00        | 25797.00        | 76.00         | ND |        | ND           |             | 14.1         | 1.3         | 118.6         | 1.8         | ND |        |
| 2/21/2017 | 112    | Soil | 59.33          | 58.24          | 59.29          | 176.87             | ND             |               | 632.00         | 83.00         | 111.00        | 29.00        | 7594.00        | 52.00        | 5191.00         | 36.00        | 4505.00        | 29.00        | 30.00        | 2.00        | 293.00        | 3.00        | 24755.00        | 73.00         | ND |        | ND           |             | 14.9         | 1.3         | 106           | 1.7         | ND |        |
|           |        |      |                |                |                |                    | <b>1660.50</b> | <b>514.50</b> | <b>605.00</b>  | <b>83.33</b>  | <b>128.00</b> | <b>29.67</b> | <b>8138.33</b> | <b>54.00</b> | <b>5081.33</b>  | <b>36.00</b> | <b>5022.00</b> | <b>30.67</b> | <b>31.33</b> | <b>2.00</b> | <b>295.33</b> | <b>3.00</b> | <b>25501.33</b> | <b>74.67</b>  |    |        |              |             | <b>14.80</b> | <b>1.30</b> | <b>112.77</b> | <b>1.73</b> |    |        |
| 2/21/2017 | E2     | Soil | 59.5           | 58.09          | 59.02          | 176.61             | ND             |               | ND             |               | ND            |              | 3748.00        | 36.00        | ND              |              | 7124.00        | 38.00        | 48.00        | 2.00        | 29.00         | 2.00        | 27460.00        | 77.00         | ND |        | 10.00        | 3.00        | 12.6         | 1.3         | 24.3          | 1           | ND |        |
| 2/21/2017 | E2     | Soil | 59.05          | 58.34          | 58.89          | 176.28             | ND             |               | 265.00         | 77.00         | ND            |              | 3540.00        | 36.00        | ND              |              | 6734.00        | 37.00        | 50.00        | 2.00        | 25.00         | 2.00        | 25008.00        | 74.00         | ND |        | ND           |             | 12.7         | 1.3         | 22.6          | 1           | ND |        |
| 2/21/2017 | E2     | Soil | 59.51          | 58.93          | 58.89          | 177.33             | ND             |               | ND             |               | ND            |              | 3509.00        | 35.00        | ND              |              | 6711.00        | 36.00        | 50.00        | 2.00        | 28.00         | 2.00        | 25744.00        | 74.00         | ND |        | 10.00        | 3.00        | 14.6         | 1.3         | 23.8          | 1           | ND |        |
|           |        |      |                |                |                |                    |                |               | <b>265.00</b>  | <b>77.00</b>  |               |              | <b>3599.00</b> | <b>35.67</b> |                 |              | <b>6856.33</b> | <b>37.00</b> | <b>49.33</b> | <b>2.00</b> | <b>27.33</b>  | <b>2.00</b> | <b>26070.67</b> | <b>75.00</b>  |    |        | <b>10.00</b> | <b>3.00</b> | <b>13.30</b> | <b>1.30</b> | <b>23.57</b>  | <b>1.00</b> |    |        |

















| Sample | Se          | Se +/-      | Rb           | Rb +/-      | Sr           | Sr +/-      | Zr            | Zr +/-      | Mo          | Mo +/-      | Ag             | Ag +/-      | Cd | Cd +/- | Sn            | Sn +/-      | Sb | Sb +/- | Ba            | Ba +/-      | Hg          | Hg +/-      | Pb           | Pb +/-      | Pass/Fail | Unit |
|--------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|----|--------|---------------|-------------|----|--------|---------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------|------|
| 111    | 1.4         | 0.3         | 75.3         | 0.7         | 83.4         | 1.2         | 481.00        | 4.00        | ND          |             | 1340.00        | 9.00        | ND |        | 152.00        | 5.00        | ND |        | 352.00        | 8.00        | ND          |             | 42.4         | 1.1         | PASS      | PPM  |
|        | <b>1.35</b> | <b>0.35</b> | <b>79.50</b> | <b>0.73</b> | <b>85.50</b> | <b>1.17</b> | <b>444.33</b> | <b>3.67</b> | <b>3.40</b> | <b>0.70</b> | <b>1386.67</b> | <b>9.67</b> |    |        | <b>160.00</b> | <b>5.33</b> |    |        | <b>377.67</b> | <b>8.33</b> | <b>2.60</b> | <b>0.80</b> | <b>48.97</b> | <b>1.20</b> |           |      |
| 112    | ND          |             | 54.3         | 0.6         | 69.1         | 1           | 392.00        | 3.00        | ND          |             | 136.00         | 3.00        | ND |        | ND            |             | ND |        | 281.00        | 8.00        | 3           | 0.8         | 42.8         | 1.1         | PASS      | PPM  |
| 112    | 1.2         | 0.3         | 49.8         | 0.6         | 63.2         | 1           | 351.00        | 3.00        | 2.2         | 0.6         | 134.00         | 3.00        | ND |        | 25.00         | 5.00        | ND |        | 271.00        | 8.00        | ND          |             | 48.3         | 1.1         | PASS      | PPM  |
| 112    | ND          |             | 49           | 0.6         | 63.6         | 1           | 358.00        | 3.00        | 2.3         | 0.6         | 137.00         | 3.00        | ND |        | 19.00         | 5.00        | ND |        | 260.00        | 7.00        | ND          |             | 45.3         | 1.1         | PASS      | PPM  |
|        | <b>1.20</b> | <b>0.30</b> | <b>51.03</b> | <b>0.60</b> | <b>65.30</b> | <b>1.00</b> | <b>367.00</b> | <b>3.00</b> | <b>2.25</b> | <b>0.60</b> | <b>135.67</b>  | <b>3.00</b> |    |        | <b>22.00</b>  | <b>5.00</b> |    |        | <b>270.67</b> | <b>7.67</b> | <b>3.00</b> | <b>0.80</b> | <b>45.47</b> | <b>1.10</b> |           |      |
| E2     | 1.2         | 0.3         | 24.5         | 0.4         | 24.1         | 0.6         | 694.00        | 5.00        | 4.4         | 0.7         | ND             |             | ND |        | ND            |             | ND |        | 290.00        | 8.00        | 3.4         | 0.8         | 21.1         | 0.9         | PASS      | PPM  |
| E2     | ND          |             | 23.1         | 0.4         | 22.7         | 0.6         | 626.00        | 5.00        | 2.8         | 0.7         | ND             |             | ND |        | ND            |             | ND |        | 292.00        | 8.00        | 2.4         | 0.8         | 19.9         | 0.9         | PASS      | PPM  |
| E2     | ND          |             | 23.8         | 0.4         | 23.3         | 0.6         | 676.00        | 5.00        | ND          |             | ND             |             | ND |        | ND            |             | ND |        | 273.00        | 8.00        | 2.6         | 0.7         | 20.3         | 0.9         | PASS      | PPM  |
|        | <b>1.20</b> | <b>0.30</b> | <b>23.80</b> | <b>0.40</b> | <b>23.37</b> | <b>0.60</b> | <b>665.33</b> | <b>5.00</b> | <b>3.60</b> | <b>0.70</b> |                |             |    |        |               |             |    |        | <b>285.00</b> | <b>8.00</b> | <b>2.80</b> | <b>0.77</b> | <b>20.43</b> | <b>0.90</b> |           |      |

**Resultados das Análises pelo pXRF – amostras intactas secas na estufa, por 24 horas a temperatura de 105°C (pXRF INS)**



| Sample        | Se   | Se +/- | Rb    | Rb +/- | Sr    | Sr +/- | Zr  | Zr +/- | Mo  | Mo +/- | Ag   | Ag +/- | Cd   | Cd +/- | Sn      | Sn +/- | Sb | Sb +/- | Ba  | Ba +/- | Hg   | Hg +/- | Pb    | Pb +/- | Pass/Fail | Unit |  |
|---------------|------|--------|-------|--------|-------|--------|-----|--------|-----|--------|------|--------|------|--------|---------|--------|----|--------|-----|--------|------|--------|-------|--------|-----------|------|--|
| 45            | ND   |        | 50.8  | 0.6    | 42.8  | 0.8    | 572 | 5      | 3.7 | 0.8    | 408  | 4      | ND   |        | 52      | 5      | ND |        | 301 | 8      | 3.3  | 0.8    | 121.8 | 1.7    | PASS      | PPM  |  |
| 45            | ND   |        | 51.9  | 0.6    | 47    | 0.8    | 510 | 4      | ND  |        | 381  | 4      | ND   |        | 45      | 5      | ND |        | 290 | 8      | 4.9  | 0.8    | 122.2 | 1.6    | PASS      | PPM  |  |
| 45            | ND   |        | 48.9  | 0.6    | 41.1  | 0.8    | 545 | 4      | 3.7 | 0.7    | 360  | 4      | ND   |        | 40      | 5      | ND |        | 322 | 8      | 4.4  | 0.8    | 102.6 | 1.6    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 51    | 1      | 44    | 1      | 542 | 4      | 4   | 1      | 383  | 4      |      |        | 46      | 5      |    |        | 304 | 8      | 4    | 1      | 116   | 2      |           |      |  |
| 49            | 10.8 | 0.7    | 341   | 2      | 59    | 1.3    | 515 | 5      | 2.9 | 1      | 6208 | 52     | ND   |        | 679     | 10     | ND |        | 350 | 12     | 16.6 | 1.6    | 177   | 3      | PASS      | PPM  |  |
| 49            | 11.6 | 0.7    | 321   | 2      | 60.1  | 1.3    | 444 | 5      | 6.2 | 0.9    | 6121 | 52     | ND   |        | 668     | 10     | ND |        | 360 | 11     | 15.5 | 1.6    | 176   | 3      | PASS      | PPM  |  |
| 49            | 12.2 | 0.7    | 378   | 2      | 60.5  | 1.3    | 544 | 6      | 4.9 | 1      | 6709 | 57     | ND   |        | 747     | 11     | ND |        | 317 | 12     | 22.5 | 1.8    | 181   | 3      | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 12    | 1      | 347   | 2      | 60  | 1      | 501 | 5      | 5    | 1      | 6346 | 54     |         | 698    | 10 |        |     | 342    | 12   | 18     | 2     | 178    | 3         |      |  |
| 52            | 1.5  | 0.3    | 55.6  | 0.6    | 51.1  | 0.8    | 643 | 5      | 3.1 | 0.7    | 342  | 4      | ND   |        | 42      | 5      | ND |        | 349 | 8      | 8.2  | 0.9    | 75.3  | 1.3    | PASS      | PPM  |  |
| 52            | ND   |        | 53.1  | 0.6    | 53.5  | 0.8    | 621 | 5      | 4.3 | 0.7    | 338  | 4      | ND   |        | 48      | 5      | ND |        | 334 | 8      | 7.2  | 0.8    | 73.8  | 1.3    | PASS      | PPM  |  |
| 52            | 1.4  | 0.3    | 54    | 0.6    | 51.7  | 0.8    | 646 | 5      | 2.4 | 0.7    | 338  | 4      | ND   |        | 39      | 5      | ND |        | 348 | 8      | 8.1  | 0.9    | 83    | 1.4    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 1     | 0      | 54    | 1      | 52  | 1      | 637 | 5      | 3    | 1      | 339  | 4      |         | 43     | 5  |        |     | 344    | 8    | 8      | 1     | 77     | 1         |      |  |
| 56            | 8.2  | 0.6    | 322.6 | 1.9    | 70.2  | 1.3    | 464 | 5      | ND  |        | 7227 | 55     | ND   |        | 800     | 10     | ND |        | 332 | 11     | 10.4 | 1.4    | 201   | 3      | PASS      | PPM  |  |
| 56            | 11.1 | 0.7    | 364   | 2      | 70.7  | 1.3    | 462 | 5      | 4   | 0.9    | 7532 | 59     | ND   |        | 829     | 11     | ND |        | 338 | 12     | 12.6 | 1.5    | 216   | 3      | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 7     | 1      | 247   | 2      | 64  | 1      | 521 | 5      | 4    | 1      | 5033 | 39     |         | 557    | 9  |        |     | 338    | 10   | 10     | 1     | 165    | 2         |      |  |
| 57            | 1.1  | 0.3    | 48    | 0.6    | 43.4  | 0.8    | 525 | 4      | 3.1 | 0.7    | 157  | 3      | ND   |        | 23      | 5      | ND |        | 346 | 9      | 7.2  | 0.9    | 51.4  | 1.2    | PASS      | PPM  |  |
| 57            | ND   |        | 43.4  | 0.5    | 46.7  | 0.8    | 533 | 4      | 2.5 | 0.7    | 161  | 3      | ND   |        | 25      | 5      | ND |        | 318 | 8      | 4.2  | 0.8    | 43.6  | 1.1    | PASS      | PPM  |  |
| 57            | ND   |        | 47.1  | 0.6    | 45    | 0.8    | 528 | 4      | 3   | 0.7    | 154  | 3      | ND   |        | 28      | 5      | ND |        | 366 | 9      | 5.7  | 0.8    | 50.6  | 1.2    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 1     | 0      | 46    | 1      | 45  | 1      | 529 | 4      | 3    | 1      | 157  | 3      |         | 25     | 5  |        |     | 343    | 9    | 6      | 1     | 49     | 1         |      |  |
| 63            | 3.7  | 0.4    | 150.2 | 1.1    | 66    | 1.1    | 498 | 4      | 4.1 | 0.8    | 3033 | 21     | ND   |        | 341     | 7      | ND |        | 321 | 9      | 11.5 | 1.1    | 91.5  | 1.6    | PASS      | PPM  |  |
| 63            | 3.1  | 0.4    | 139.6 | 1.1    | 65.9  | 1.1    | 476 | 4      | 4.3 | 0.8    | 2980 | 21     | ND   |        | 330     | 7      | ND |        | 294 | 9      | 11.3 | 1.1    | 76.9  | 1.5    | PASS      | PPM  |  |
| 63            | 3.3  | 0.4    | 142.9 | 1      | 63    | 1      | 396 | 3      | ND  |        | 2805 | 19     | ND   |        | 312     | 6      | ND |        | 274 | 8      | 7    | 1      | 70.3  | 1.4    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 3     | 0      | 144   | 1      | 65  | 1      | 457 | 4      | 4    | 1      | 2939 | 20     |         | 328    | 7  |        |     | 296    | 9    | 10     | 1     | 80     | 2         |      |  |
| 64            | 1.4  | 0.3    | 48.4  | 0.6    | 45.3  | 0.8    | 499 | 4      | ND  |        | 217  | 3      | ND   |        | 33      | 5      | ND |        | 371 | 9      | 8.5  | 0.8    | 59.8  | 1.2    | PASS      | PPM  |  |
| 64            | ND   |        | 49.6  | 0.6    | 47.8  | 0.8    | 540 | 4      | 2.3 | 0.7    | 216  | 3      | ND   |        | 36      | 5      | ND |        | 386 | 9      | 8.7  | 0.9    | 59    | 1.2    | PASS      | PPM  |  |
| 64            | 1.3  | 0.3    | 49.3  | 0.6    | 46.9  | 0.8    | 513 | 4      | 2.9 | 0.7    | 201  | 3      | ND   |        | 25      | 5      | ND |        | 371 | 9      | 8.1  | 0.8    | 58.4  | 1.2    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 1     | 0      | 49    | 1      | 47  | 1      | 517 | 4      | 3    | 1      | 211  | 3      |         | 31     | 5  |        |     | 376    | 9    | 8      | 1     | 59     | 1         |      |  |
| 70            | 4    | 0.4    | 181.2 | 1.3    | 97    | 1.4    | 406 | 4      | ND  |        | 3982 | 29     | ND   |        | 428     | 7      | ND |        | 292 | 9      | 11.5 | 1.2    | 86.2  | 1.7    | PASS      | PPM  |  |
| 70            | 6    | 0.5    | 227.5 | 1.5    | 81.2  | 1.3    | 392 | 4      | ND  |        | 4663 | 34     | ND   |        | 515     | 8      | ND |        | 272 | 9      | 12   | 1.3    | 89    | 1.8    | PASS      | PPM  |  |
| 70            | 5    | 0.5    | 185.5 | 1.3    | 94.2  | 1.4    | 417 | 4      | 3.3 | 0.8    | 3882 | 28     | ND   |        | 423     | 7      | ND |        | 313 | 9      | 12.4 | 1.2    | 85.1  | 1.7    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 5     | 0      | 198   | 1      | 91  | 1      | 405 | 4      | 3    | 1      | 4176 | 30     | #DIV/0! | 455    | 7  |        |     | 292    | 9    | 12     | 1     | 87     | 2         |      |  |
| 71            | 1.3  | 0.3    | 44.9  | 0.6    | 45.6  | 0.7    | 423 | 3      | 2.3 | 0.6    | 266  | 3      | ND   |        | 30      | 4      | ND |        | 356 | 9      | 5.8  | 0.9    | 124.6 | 1.7    | PASS      | PPM  |  |
| 71            | ND   |        | 46.5  | 0.6    | 52.9  | 0.8    | 355 | 3      | 2.6 | 0.6    | 234  | 3      | ND   |        | 22      | 5      | ND |        | 306 | 8      | 3.1  | 0.8    | 74.5  | 1.3    | PASS      | PPM  |  |
| 71            | 1.1  | 0.3    | 54.6  | 0.6    | 55.4  | 0.9    | 467 | 4      | 3.1 | 0.7    | 282  | 3      | ND   |        | 34      | 5      | ND |        | 352 | 9      | 7.8  | 0.9    | 96.9  | 1.5    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 1     | 0      | 49    | 1      | 51  | 1      | 415 | 3      | 3    | 1      | 261  | 3      |         | 29     | 5  |        |     | 338    | 9    | 6      | 1     | 99     | 2         |      |  |
| 77            | 2.6  | 0.4    | 127.1 | 1      | 105.7 | 1.4    | 367 | 3      | 2.4 | 0.7    | 1954 | 14     | ND   |        | 217     | 6      | ND |        | 361 | 10     | 10.9 | 1.1    | 70.1  | 1.5    | PASS      | PPM  |  |
| 77            | 3    | 0.4    | 130.3 | 1      | 125.4 | 1.5    | 348 | 3      | ND  |        | 1983 | 14     | ND   |        | 226     | 6      | ND |        | 384 | 10     | 13.7 | 1.1    | 78.1  | 1.5    | PASS      | PPM  |  |
| 77            | 2.3  | 0.4    | 128.3 | 1      | 105.9 | 1.4    | 379 | 4      | 4   | 0.7    | 2004 | 15     | ND   |        | 223     | 6      | ND |        | 368 | 10     | 11.6 | 1.1    | 66.1  | 1.4    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 3     | 0      | 129   | 1      | 112 | 1      | 365 | 3      | 3    | 1      | 1980 | 14     |         | 222    | 6  |        |     | 371    | 10   | 12     | 1     | 71     | 1         |      |  |
| E2            | 1.2  | 0.3    | 23    | 0.5    | 22.8  | 0.6    | 612 | 5      | 4.4 | 0.8    | ND   |        | ND   |        | ND      |        | ND |        | 302 | 9      | 2.5  | 0.8    | 21    | 0.9    | PASS      | PPM  |  |
| E2            | 1.4  | 0.3    | 24.2  | 0.5    | 23.7  | 0.6    | 660 | 5      | 2.4 | 0.8    | ND   |        | ND   |        | ND      |        | ND |        | 308 | 9      | 3.5  | 0.8    | 22.3  | 0.9    | PASS      | PPM  |  |
|               |      |        | 2     | 0      | 59    | 1      | 53  | 1      | 546 | 4      | 3    | 1      | 1980 | 14     |         | 222    | 6  |        |     | 327    | 9    | 6      | 1     | 38     | 1         |      |  |
| NIST 2711A    | 2.1  | 0.5    | 116.7 | 0.9    | 236   | 2      | 430 | 4      | 3.4 | 0.7    | ND   |        | 54   | 3      | ND      |        | 24 | 6      | 409 | 8      | 10.1 | 1.1    | 1362  | 6      | PASS      | PPM  |  |
| NIST 2711A    | 2.2  | 0.5    | 112.8 | 0.9    | 208   | 2      | 379 | 3      | 2.6 | 0.7    | ND   |        | 52   | 3      | ND      |        | 28 | 5      | 413 | 8      | 12.2 | 1.2    | 1310  | 6      | PASS      | PPM  |  |
| NIST 2711A    | 2.5  | 0.6    | 107.2 | 1      | 226   | 3      | 414 | 4      | 3.2 | 0.8    | ND   |        | 55   | 4      | ND      |        | 35 | 6      | 352 | 9      | 11.1 | 1.3    | 1269  | 7      | PASS      | PPM  |  |
| NIST 2711A    | ND   |        | 111.1 | 1      | 219   | 2      | 407 | 4      | 5.1 | 0.8    | ND   |        | 56   | 4      | ND      |        | 39 | 7      | 387 | 8      | 10   | 1.3    | 1260  | 7      | PASS      | PPM  |  |
| NIST 2711A    | 2.5  | 0.6    | 114.5 | 1      | 226   | 2      | 415 | 4      | 3.9 | 0.7    | ND   |        | 52   | 3      | ND      |        | 24 | 6      | 418 | 8      | 8    | 1.2    | 1331  | 6      | PASS      | PPM  |  |
| NIST 2711A    | 2.3  | 0.5    | 96.9  | 0.9    | 202   | 2      | 373 | 4      | 2.6 | 0.7    | ND   |        | 47   | 3      | ND      |        | 27 | 6      | 356 | 7      | 9.9  | 1.1    | 1134  | 6      | PASS      | PPM  |  |
| média         | 2    | 1      | 110   | 1      | 220   | 2      | 403 | 4      | 3   | 1      | -    | -      | 53   | 3      | -       | -      | 30 | 6      | 389 | 8      | 10   | 1      | 1278  | 6      | -         | -    |  |
| desvio padrão | 1    | 0      | 7     | 0      | 13    | 0      | 22  | 0      | 1   | 0      | -    | -      | 3    | 1      | -       | -      | 6  | 1      | 29  | 1      | 1    | 0      | 80    | 1      | -         | -    |  |



**Resultados das Análises pelo pXRF – Amostras compostas (MIX 30 2mm e MIX 30 1mm)**

| Date     | Sample     | Mode | Elapsed Time 1 | Elapsed Time 2 | Elapsed Time 3 | Elapsed Time Total | P    | P +/-   | S       | S +/-   | Cl      | Cl +/-  | K       | K +/-   | Ca      | Ca +/-  | Ti      | Ti +/-  | Cr       | Cr +/- | Mn     | Mn +/- | Fe      | Fe +/- | Co | Co +/- | Ni    | Ni +/- | Cu    | Cu +/- | Zn      | Zn +/- | Pass/Fail | Unit |
|----------|------------|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|--------|---------|--------|----|--------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|-----------|------|
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 59.09          | 57.64          | 59.41          | 176.14             | 2700 | 597     | 2524    | 115     | 736     | 38      | 8770    | 59      | 10144   | 55      | 5909    | 35      | 27       | 2      | 455.00 | 4      | 39470   | 128.00 | ND |        | 19.00 | 4.00   | 62.00 | 2.00   | 1374.00 | 8.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 58.41          | 57.55          | 58.85          | 174.81             | 2368 | 583     | 2737    | 118     | 762     | 38      | 9622    | 62      | 8417    | 49      | 5551    | 34      | 23       | 2      | 422.00 | 4      | 43515   | 138.00 | ND |        | 20.00 | 4.00   | 50.00 | 2.00   | 1334.00 | 8.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 58.63          | 57.85          | 59.6           | 176.08             | ND   |         | 2374    | 107     | 788     | 36      | 7764    | 53      | 10316   | 53      | 5694    | 33      | 37       | 2      | 432.00 | 4      | 31623   | 100.00 | ND |        | 17.00 | 3.00   | 65.00 | 2.00   | 1154.00 | 7.00   | PASS      | PPM  |
|          |            |      |                |                |                |                    | 2534 | 590     | 2545    | 113.333 | 762     | 37.3333 | 8718.67 | 58      | 9625.67 | 52.3333 | 5718    | 34      | 29       | 2      | 436.33 | 4      | 38202.7 | 122.00 |    |        | 18.67 | 3.67   | 59.00 | 2.00   | 1287.33 | 7.67   |           |      |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 58.27          | 56.7           | 58.7           | 173.67             | 2770 | 558     | 3497    | 118     | 1281    | 40      | 12436   | 68      | 9258    | 49      | 6110    | 33      | 43       | 2      | 504.00 | 4      | 41445   | 141.00 | ND |        | 28.00 | 4.00   | 82.00 | 3.00   | 1754.00 | 10.00  | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 57.73          | 56.52          | 58.68          | 172.92             | 2156 | 551     | 3738    | 119     | 1234    | 39      | 12165   | 66      | 10035   | 51      | 6060    | 33      | 47       | 2      | 539.00 | 4      | 41046   | 141.00 | ND |        | 34.00 | 4.00   | 81.00 | 3.00   | 1743.00 | 10.00  | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 57.86          | 56.87          | 58.7           | 173.43             | 1665 | 537     | 3254    | 114     | 1273    | 39      | 11848   | 65      | 9204    | 48      | 5727    | 32      | 41       | 2      | 500.00 | 4      | 37305   | 124.00 | ND |        | 24.00 | 4.00   | 73.00 | 3.00   | 1493.00 | 8.00   | PASS      | PPM  |
|          |            |      |                |                |                |                    | 2197 | 548.667 | 3496.33 | 117     | 1262.67 | 39.3333 | 12149.7 | 66.3333 | 9499    | 49.3333 | 5965.67 | 32.6667 | 43.66667 | 2      | 514.33 | 4      | 39932   | 135.33 |    |        | 28.67 | 4.00   | 78.67 | 3.00   | 1663.33 | 9.33   |           |      |

| Date     | Sample     | Mode | Elapsed Time 1 | Elapsed Time 2 | Elapsed Time 3 | Elapsed Time Total | As | As +/- | Se    | Se +/- | Rb      | Rb +/- | Sr    | Sr +/- | Zr     | Zr +/- | Mo   | Mo +/- | Ag       | Ag +/- | Cd | Cd +/- | Sn      | Sn +/- | Sb | Sb +/- | Ba     | Ba +/- | Hg    | Hg +/- | Pb     | Pb +/- | Pass/Fail | Unit |
|----------|------------|------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----|--------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|--------|--------|------|--------|----------|--------|----|--------|---------|--------|----|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-----------|------|
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 59.09          | 57.64          | 59.41          | 176.14             | ND |        | 12.70 | 0.60   | 471.00  | 2.00   | 65.90 | 1.20   | 494.00 | 5.00   | 3.20 | 0.80   | 10287.00 | 73.00  | ND |        | 1148.00 | 12.00  | ND |        | 264.00 | 8.00   | 9.60  | 1.40   | 194.00 | 2.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 58.41          | 57.55          | 58.85          | 174.81             | ND |        | 13.60 | 0.60   | 473.00  | 2.00   | 67.70 | 1.20   | 410.00 | 4.00   | 2.80 | 0.80   | 10318.00 | 72.00  | ND |        | 1145.00 | 12.00  | ND |        | 269.00 | 8.00   | 8.00  | 1.30   | 231.00 | 3.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 2 MM | Soil | 58.63          | 57.85          | 59.6           | 176.08             | ND |        | 11.30 | 0.50   | 385.70  | 1.90   | 56.40 | 1.00   | 463.00 | 4.00   | ND   |        | 7932.00  | 54.00  | ND |        | 879.00  | 10.00  | ND |        | 259.00 | 8.00   | 6.20  | 1.20   | 160.00 | 2.00   | PASS      | PPM  |
|          |            |      |                |                |                |                    |    |        | 12.53 | 0.57   | 443.23  | 1.97   | 63.33 | 1.13   | 455.67 | 4.33   | 3.00 | 0.80   | 9512.33  | 66.33  |    |        | 1057.33 | 11.33  |    |        | 264.00 | 8.00   | 7.93  | 1.30   | 195.00 | 2.33   |           |      |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 58.27          | 56.7           | 58.7           | 173.67             | ND |        | 27.40 | 0.80   | 920.00  | 4.00   | 68.20 | 1.20   | 398.00 | 4.00   | ND   |        | 16924.00 | 121.00 | ND |        | 1870.00 | 17.00  | ND |        | 281.00 | 8.00   | 17.90 | 1.80   | 292.00 | 3.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 57.73          | 56.52          | 58.68          | 172.92             | ND |        | 29.60 | 0.90   | 1017.00 | 4.00   | 75.50 | 1.30   | 371.00 | 4.00   | 2.80 | 0.80   | 18259.00 | 133.00 | ND |        | 2011.00 | 18.00  | ND |        | 278.00 | 8.00   | 20.10 | 1.80   | 327.00 | 3.00   | PASS      | PPM  |
| 3/2/2017 | MIX30 1 MM | Soil | 57.86          | 56.87          | 58.7           | 173.43             | ND |        | 25.10 | 0.80   | 807.00  | 3.00   | 69.60 | 1.20   | 358.00 | 4.00   | 2.90 | 0.80   | 15569.00 | 109.00 | ND |        | 1717.00 | 16.00  | ND |        | 278.00 | 7.00   | 15.40 | 1.60   | 275.00 | 3.00   | PASS      | PPM  |
|          |            |      |                |                |                |                    |    |        | 27.37 | 0.83   | 914.67  | 3.67   | 71.10 | 1.23   | 375.67 | 4.00   | 2.85 | 0.80   | 16917.33 | 121.00 |    |        | 1866.00 | 17.00  |    |        | 279.00 | 7.67   | 17.80 | 1.73   | 298.00 | 3.00   |           |      |