

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E OUTROS
ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS
DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS/ SÃO VICENTE E CANANÉIA,
ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL**

Eduardo Paulo de Amorim

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências
na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro**

São Paulo

2012

“Cada dia da vida humana contém alegria e cólera, dor e prazer, trevas e luz, crescimento e decadência. Cada momento é gravado com o grande desígnio da natureza - não tentes negar nem te oponhas a ordem cósmica das coisas”

Morihei Ueshiba

“Nunca perca a fé na humanidade, pois ela é como um oceano. Só porque existem algumas gotas de água suja nele, não quer dizer que ele esteja sujo por completo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por tudo que Ele me deu, sendo que meus primeiros e mais preciosos presentes foram meus pais Elisiário (in memoriam) e Arlinda, aos quais sou eternamente grato por tudo que aprendi e ao apoio incondicional de ambos para o meu desenvolvimento humano, através de seus conselhos, dedicação, carinho e paciência, tanto nos momentos felizes, quanto nos momentos difíceis da vida.

À Dra. Déborah Ines Teixeira Fávaro, que desde meus tempos de aluno na iniciação científica, me apoiou, incentivou, compartilhou seus conhecimentos, que com certeza contribuíram de forma altamente significativa para o meu desenvolvimento profissional e também pelo total apoio para a conclusão deste trabalho.

À minha esposa Juliana, pela ajuda e compreensão durante o período de realização deste trabalho, e ao amigo Raphael pela “consultoria” prestada durante a elaboração do presente trabalho.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos colegas alunos e pesquisadores do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN /CNEN-SP, pelo companheirismo durante a realização deste trabalho.

A todos os amigos que contribuíram com os momentos de descontração e as muitas risadas que demos juntos e que também estiveram presentes nos momentos difíceis da vida, os quais não irei citar nomes, pelo receio da memória falhar e injustamente esquecer de alguém, pois são muitos e todos são igualmente especiais para mim.

A todos, deixo aqui registrado o meu muito obrigado.

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS/ SÃO VICENTE E CANANÉIA, ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Eduardo Paulo de Amorim

Resumo

No presente trabalho foram avaliados os teores de alguns metais tóxicos como Cd, Hg e Pb, outros elementos maiores e traço em amostras de sedimentos superficiais, provenientes de dois sistemas sob diferentes graus de ação antrópica, o sistema estuarino de Santos/São Vicente e na porção sul do sistema estuarino lagunar de Cananéia, ambos no litoral do Estado de São Paulo. Foram coletados sedimentos em 16 estações no estuário de Santos/São Vicente e 13 estações no estuário de Cananéia, durante o verão e inverno de 2005 e 2006, em ambos os estuários. Foram utilizadas 3 técnicas analíticas: NAA, AAS e ICP OES. Pela técnica de ativação neutrônica (NAA) foram determinados os teores dos elementos maiores (Ca, Fe e Na), elementos traço (As, Ba, Br, Cd, Co, Cu, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn e terras raras La, Ce, Eu, Nd, Sm, Lu, Tb, Yb). Pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), foram avaliados os teores de Al, Ba, Be, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Sr e Zn. Pela técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), foram determinados por forno de grafite (GF AAS) Cd e Pb, e pela técnica de geração de vapor frio (CV AAS), o Hg. As metodologias analíticas foram validadas quanto à precisão e exatidão, por meio da análise de materiais de referência certificados. Foram calculados os limites de detecção e quantificação, para cada elemento analisado, para as diferentes técnicas analíticas. Foram avaliadas também as variações espaciais, sazonais (inverno e verão) e temporais (2005 e 2006) dos metais e elementos traço nos sedimentos. No estuário de Santos/São Vicente, em geral, as concentrações de metais e elementos traço, teores de matéria orgânica e % da fração pelítica encontrados no canal de Santos (área 1), foram maiores do que na baía de Santos (área 2) e no canal de São Vicente (área 3). A área 1 sofre grande impacto das atividades industriais da região de Cubatão e do porto de Santos. Os sedimentos da estação 14 (área 3, Canal de São

Vicente) apresentaram comportamento semelhante aos da área 1, sofrendo influência do polo industrial e por estar localizado em uma área de mangue. Na comparação com os valores orientadores TEL e PEL adotados pela CETESB para os metais tóxicos em sedimentos, verificou-se que a área 1 ultrapassou os limites TEL para alguns dos metais, principalmente para Hg. Os sedimentos da área 2 e da área 3 (exceto estação 14), não ultrapassaram os valores limites para a maioria dos metais analisados. Apesar dos sedimentos do estuário de Cananéia serem compostos principalmente por frações de areia, em algumas estações a fração pelítica foi bastante significativa. A partir dos resultados obtidos na região de Cananéia, observou-se que as concentrações potencialmente disponíveis dos metais Cd, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni e Zn se encontraram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA 344/2004 para sedimentos e dos limites TEL e PEL, para as 3 áreas avaliadas: área 1 (Mar de Cananéia), área 2 (Baía de Trapandé) e área 3 (Mar de Cubatão). Fator de Enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*Igeo*), ferramentas geoquímicas para avaliação da contaminação de metais e elementos traço, foram usadas para avaliar os níveis de contaminação em ambos os estuários. Aos resultados obtidos foi aplicada análise estatística multivariada e por último, os resultados foram comparados com outros dados publicados na literatura para as regiões em estudo (Santos/São Vicente e Cananéia).

METAL AND TRACE ELEMENT SEDIMENT ASSESSMENT FROM TWO ESTUARINE SYSTEMS: SANTOS/SAO VICENTE AND CANANEIA, STATE OF SAO PAULO, BRAZIL

Eduardo Paulo de Amorim

ABSTRACT

This study evaluated some toxic metals such as Cd, Hg and Pb and some other major and trace elements in surface sediment samples, from two different systems under different degrees of anthropogenic actions: the estuarine system of Santos/São Vicente and the southern part of the Cananéia estuary, both on the São Paulo state coast. Sediment samples were collected in 16 stations in the Santos/São Vicente estuary and 13 stations in the Cananéia estuary, during summer and winter of 2005 and 2006, in both estuaries. Three analytical techniques were used: NAA, AAS and ICP OES. NAA was used for the quantification of major element concentration levels (Ca, Fe and Na), trace elements (As, Ba, Br, Cd, Co, Cu, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, and Zn and rare earths elements La, Ce, Eu, Nd, Sm, Lu, Tb, Yb). ICP OES was used for determination of the concentration levels of Al, Ba, Be, Bi, B, Cd, Co, Pb, Cu, Cr, Sn, Sr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Tl, Ti, V and Zn. AAS for Cd and Pb quantification through graphite furnace (GF AAS) and Hg through cold vapor generation (CV AAS). Methodology validation according to precision and accuracy was performed by reference material analyses for the three analytical techniques used. Detection and quantification limits were calculated for each element evaluated. Seasonal variations (summer and winter), spatial and temporal (2005 e 2006) variations of metals and trace elements were also evaluated. In the Santos estuary, in general, metal and trace element concentrations, organic matter content and % of pelitic fraction found in the Santos channel (area 1) were higher than those of the Santos Bay (area 2) and São Vicente channel (area 3). Area 1 suffers high impact from industrial activities from the Cubatão region and Santos port. The sediments from station 14 (area 3, São Vicente channel), showed the same behavior of those from area 1, suffering influence from the industrial pole and located in a mangrove area. In comparison with TEL and PEL oriented values adopted by CETESB for

toxic metals content in sediments, area 1 surpassed the TEL limits for some metals, mainly for Hg. Sediments from area 2 and 3 (except station 14), did not exceed the limits for most of the metals analyzed. Although the sediments from Cananéia region were composed mainly of sandy fractions, in some stations the pelitic fraction was greatly significant. From the results obtained in the region, the concentration levels of metals potentially available such as Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn were below the limits TEL and PEL oriented values and CONAMA 344/2004 resolution for the 3 areas assessed: area 1 (Cananéia sea), area 2 (Trapandé Bay) and area 3 (Cubatão sea). Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation index (*I_{geo}*), geochemical tools used for contamination assessment were used to evaluate the contamination level in both estuaries. Multivariate statistical analysis was applied to the results which were then compared to the results of other published studies in these regions (Santos/São Vicente and Cananéia).

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 SISTEMAS ESTUARINOS.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	7
1.2.1 <i>Objetivos do presente estudo</i>	7
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
1.2.3 CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL DO PRESENTE ESTUDO	9
1.3 SEDIMENTOS	10
1.3.1 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS	11
1.3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA ANÁLISE DE SEDIMENTOS	17
1.4 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS METAIS	22
1.4.1 CÁDMIO.....	23
1.4.2 <i>Chumbo</i>	23
1.4.3 <i>Mercúrio</i>	24
1.4.4 <i>Níquel</i>	26
1.4.5 <i>Arsênio</i>	27
1.4.6 <i>Cromo</i>	28
1.4.7 <i>Cobre</i>	29
1.4.8 <i>Zinco</i>	30
CAPÍTULO 2	31
2. LOCAIS DE ESTUDO – REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1 <i>Sistema estuarino Santos/ São Vicente</i>	31
2.2 <i>Sistema estuarino-lagunar de Cananéia Iguape</i>	41
CAPÍTULO 3	45
3. METODOLOGIAS ANALÍTICAS	45
3.1 <i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>	45
3.1.1. <i>GF AAS</i>	47
3.1.2. <i>CV AAS</i>	49
3.2. <i>Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)</i>	50

3.2.1 Interferências	58
3.3. Análise por Ativação Neutrônica (NAA).....	59
CAPÍTULO 4	63
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1 Amostragem.....	63
4.2.1 Estuário de Santos/ São Vicente e baía de Santos.....	63
4.2.2 Cananéia	67
4.3 Granulometria.....	70
4.4 Determinação dos teores de carbonatos	70
4.5 Matéria orgânica sedimentar	70
4.6 Fósforo Orgânico (P_{org}), Fósforo Inorgânico (P_{inorg}) e Fósforo Total (P_{total})...	71
4.7 Preparo das amostras de sedimentos para análises químicas.....	72
4.8 Digestão das amostras de sedimentos, assistida por microondas.....	72
4.9 Análise de sedimentos	74
4.9.1 Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (GF AAS)	74
4.9.1.1 Calibração do equipamento de GF AAS e leitura das amostras.....	79
4.9.2. Espectrometria de Absorção Atômica com geração de vapor frio (CV AAS)80	
4.9.2.1 Preparação e leitura de Hg total nas amostras.....	80
4.9.2.2 Calibração do equipamento de CVAAS e leitura das amostras	81
4.9.3 Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	82
4.9.3.1 Verificação e calibração do equipamento de ICP OES.....	84
4.9.3.2 Linearidade Analítica.....	85
4.9.4 Análise por Ativação Neutrônica (NAA)	86
4.9.4.1 Preparação dos padrões sintéticos	86
4.9.4.2 Irradiação e contagem	87
4.9.4.3 Espectrometria Gama.....	88
4.9.4.4 Cálculo do Z-score.....	90
4.10 Limites de detecção e de quantificação	90
4.10.1 Limites de detecção e de quantificação: AAS e ICP OES	90
4.10.2 Limites de detecção e de quantificação: NAA.....	93
4.11 Interpretação dos resultados.....	94
4.11.1 Normalização.....	94
4.11.2 Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE).....	96

4.11.3 Índice de Geoacumulação (Igeo).....	97
4.11.4 Gráficos Box Plot.....	99
4.11.5 Dendrogramas.....	102
CAPÍTULO 5	103
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.1 Resultados das análises dos materiais de referência.....	104
5.1.1 Resultados das análises dos materiais de referência pela técnica ICP OES.....	104
5.1.1.1 Garantia da Qualidade.....	104
5.1.2 Resultados das análises dos materiais de referência pela técnica AAS: GF AAS e CV AAS.....	107
5.1.2.1 Garantia da Qualidade.....	107
5.1.3 Resultados das análises dos materiais de referência pela técnica de NAA	109
5.1.3.1 Garantia da Qualidade.....	109
5.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	111
5.2.1 SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS E SÃO VICENTE	111
5.2.1.1 Resultados de MO, silte, argila e areia, CaCO ₃ , P inorg, org e total.....	112
5.2.1.2 Resultados de concentração para os elementos determinados por ICP OES, GF AAS e CV AAS nos sedimentos.....	113
5.2.1.3 Estudo da variação sazonal - Gráficos Box Plot.....	124
5.2.1.4 Estudo de Normalização.....	134
5.2.1.5 Análise de Agrupamento (Cluster Analysis).....	143
5.2.1.6 Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação	153
5.2.1.7 Resultados de concentração para os elementos determinados por NAA nos sedimentos	165
5.2.1.7.1 Fator de enriquecimento (FE) para os elementos determinados por NAA nos sedimentos	172
5.2.1.7.2 Comparação de valores de concentração obtidos por meio de diferentes técnicas analíticas	183
5.2.1.7.3 Análise de Agrupamento – Considerações Finais.....	189
5.2.2 SISTEMA ESTUARINO LAGUNAR DE CANANÉIA	194
5.2.2.1 Resultados de MO, silte, argila e areia, CaCO ₃ , P inorg e org.....	194
5.2.2.2 Resultados de concentração para os elementos determinados por ICP OES e AAS (GF AAS e CV AAS) nos sedimentos de Cananéia	197
5.2.2.3 Estudo da variação sazonal - Gráficos Box Plot.....	201
5.2.2.4 Estudo de Normalização.....	211

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

