

# Preparo de lote piloto de sedimento estuarino candidato a material de referência de composição química elementar

*Preparation of a pilot batch of an estuarine sediment for reference material of elemental chemical composition*

Juliana Ferreira de Oliveira<sup>a\*</sup>, Patricia Hama<sup>a</sup>,  
Ricardo Rezende Zucchini<sup>a</sup>, Rubens César Figueira Lopes<sup>b</sup>

a Laboratório de Referências  
Metrológicas, Instituto de  
Pesquisas Tecnológicas do Estado  
de São Paulo S.A., São Paulo-SP,  
Brasil.

b Instituto de Oceanográfico,  
Universidade de São Paulo, São  
Paulo-SP, Brasil.

\*E-mail: jfoliveira@ipt.br

Palavras-chave:  
sedimento; material de  
referência; ICP-MS; ICP-OES.

Keywords:  
sediment; reference material;  
ICP-OES; ICP-MS.

## Resumo

Os sedimentos compreendem o material sólido depositado no fundo de corpos hídricos. Os metais pesados tóxicos tendem a se depositar no sedimento e, por este motivo, são monitorados após a dragagem para garantir a correta disposição. Como não existem materiais de referência brasileiros de sedimentos, os laboratórios de análise química utilizam materiais importados para o controle da qualidade de suas medições. Neste trabalho, um lote piloto de material foi preparado a partir de sedimento coletado na região do Alto Estuário de Santos (SP). A caracterização química do material foi realizada por ICP-OES e ICP-MS, empregando-se dissolução de amostras por fusão alcalina ou por digestão por micro-ondas, de acordo com os elementos analisados. Obteve-se um material com estreita distribuição de tamanho de partículas e homogeneidade aceitável. As metodologias de análise empregadas e o processo de preparo desenvolvido são adequados à preparação de um futuro material de referência certificado.

## Abstract

*The sediments are solid materials deposited at the bottom of water bodies. The toxic heavy metals tend to be deposited as sediments, so they are monitored after being dredged to ensure their correct disposal. As there are no Brazilian reference materials for sediments, chemical-analysis laboratories use imported materials to control the quality of their measurements. In this work, a pilot batch of material was prepared from a sediment collected in the Upper Estuary of*

*Santos (SP). The chemical characterization of the material was performed by ICP-OES and ICP-MS, using alkaline fusion or microwave digestion to sample dissolution according to the element to be analyzed. A material with a narrow particle size distribution and suitable homogeneity was obtained. The applied methodologies and the preparation process developed are suitable for the preparation of a future certified reference material.*

## 1 Introdução

Os sedimentos aquáticos constituem o material sólido depositado no fundo de rios, represas, lagos e mares. São formados majoritariamente a partir de partículas originadas em processos de intemperismo, isto é, removidas das rochas próximas à superfície terrestre por meio de processos físico-químicos e transportados até os corpos d'água. Além do intemperismo, contribuem para a composição dos sedimentos atividades dos organismos aquáticos, processos vulcânicos e até mesmo detritos de origem extraterrestre (GARRISON, 2016).

Os processos químicos que ocorrem naturalmente em água levam à deposição dos metais, seja por mecanismos de complexação que resultam em precipitação, ou pela baixa solubilidade dos compostos erodidos (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000). Contudo, a ação antrópica tem modificado esta dinâmica, ocasionando a introdução de metais tóxicos nos sedimentos aquáticos pela descarga de rejeitos.

A resolução CONAMA nº454 (BRASIL, 2012) estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. A dragagem é um processo de retirada de sedimentos em fundos de rios, lagoas, mares e canais, para permitir a navegação ou para o desassoreamento. Essa resolução tem como principal objetivo garantir a correta disposição do material removido, evitando assim a contaminação de solos ou águas.

Os valores de referência para presença de metais adotados na resolução foram fundamentados em dados canadenses, que são internacionalmente aceitos para a avaliação da contaminação em amostras de sedimento. O critério canadense foi desenvolvido a partir de um banco de dados do governo do Canadá (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1995). Foram estabelecidos dois valores denominados *Threshold Effect Level* (TEL) e *Probable Effect Level* (PEL). Concentrações abaixo do TEL indicam que raramente haverá efeito sob a biota. Já concentrações acima do PEL sugerem alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos. O intervalo entre as duas concentrações indica potencial contaminação.

Alguns autores criticam o uso global desses critérios porque acreditam que, em condições tropicais, a dinâmica dos metais nos corpos aquáticos é diferente daquela em que foram estabelecidas, levando a uma interpretação incorreta da contaminação (FRANKLIN; FÁVARO; DAMATO, 2016).

Como não existem estudos suficientemente abrangentes para avaliar o efeito da contaminação sobre a biota existente no Brasil, a própria resolução CONAMA nº 454 (BRASIL, 2012) indica que no caso de valores acima dos orientadores, dentro dos valores basais, definidos como valores naturais que representam concentrações de substâncias químicas de sedimentos de uma determinada região, prevalecem os valores basais. Isto é, a área é considerada não contaminada.

Apesar da dificuldade em obter valores de referência para a avaliação da qualidade de sedimentos brasileiros, a resolução apresenta critérios para garantir a qualidade das análises laboratoriais. Primeiramente foi estabelecido que os laboratórios devessem possuir acreditação pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), ou que fossem qualificados ou aceitos pelo órgão licenciador.

Quanto ao laudo de análise, destaca-se que o resultado obtido para um material de referência certificado (MRC) de sedimento deve ser informado. Como não existem materiais de referência brasileiros, recorre-se a padrões estrangeiros, ou ainda a fortificações da amostra (*spike*) para avaliar o efeito da matriz da amostra sobre os resultados obtidos.

Essa demanda legal, somada à necessidade de se obter um inventário das concentrações de metais nos sedimentos brasileiros e sua ação toxicológica na biota local, reforça a necessidade de se desenvolver MRC's de sedimentos brasileiros.

Entendemos que os materiais de referência ambientais são cada vez mais necessários, uma vez que a introdução de novos contaminantes nos ecossistemas é crescente e os desafios da análise química acompanham esta tendência. Danos ambientais estão diretamente ligados à preservação de espécies que garantem o equilíbrio ambiental e a qualidade da saúde humana. Assim, por meio de referências metrológicas, podemos apoiar os laboratórios que atuam no controle ambiental, contribuindo para o benefício da sociedade.

A ISO Guide 35 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017), que apresenta os princípios gerais e estatísticos para certificação de materiais de referência, recomenda a realização de um estudo de viabilidade durante o planejamento da produção. Esse estudo é útil para responder questões relacionadas à melhor forma de preparar o material e também para permitir que os laboratórios que serão envolvidos com a certificação efetuem os ajustes necessários em seus equipamentos e procedimentos. O objetivo do presente trabalho é realizar um estudo de viabilidade a partir da preparação de um lote piloto de sedimento estuarino candidato a material de referência de composição química elementar.

## 2 Procedimento metodológico

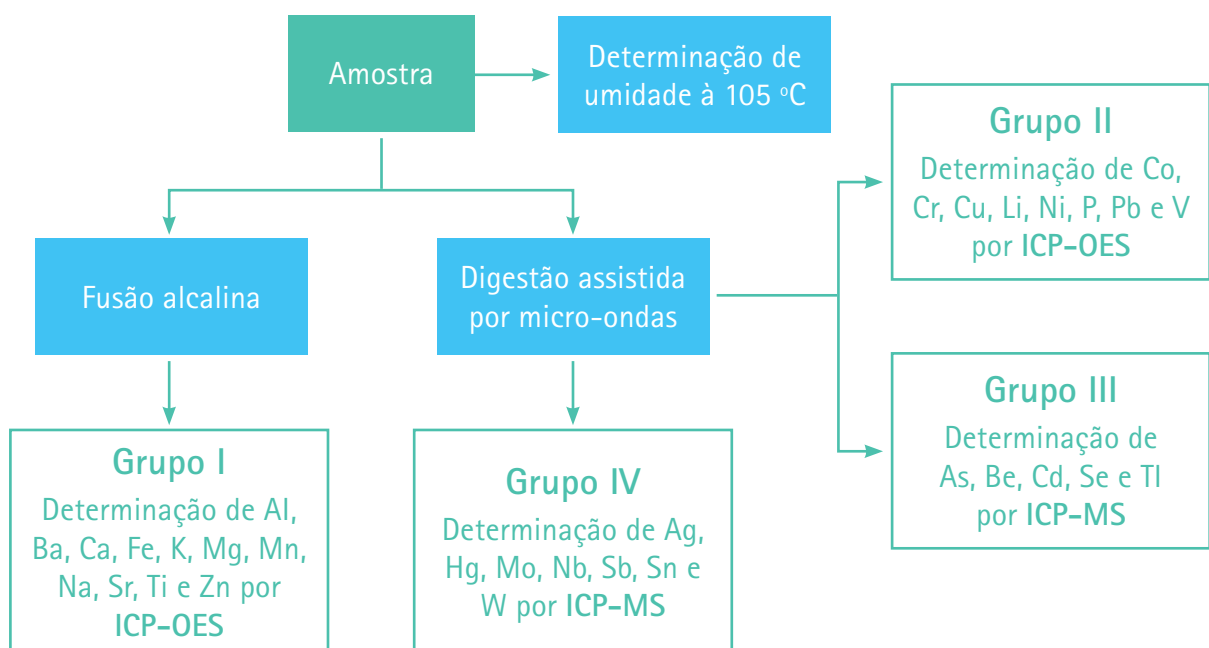
### 2.1 Determinação de metais

Alguns critérios foram adotados para definir as propriedades que serão candidatas à certificação. Primeiramente, estabeleceu-se que os elementos As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn cujos valores orientadores são estabelecidos pela resolução CONAMA nº 454 (BRASIL, 2012) e monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2017) necessariamente estariam presentes. Além desses, foram incluídos outros elementos potencialmente tóxicos indicados pela Portaria de Consolidação nº5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) e pela Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011) para água, tais como Sb, Ba, Be, Co, Li, Mn, Ag, Se e V.

Foram incluídos também os metais que majoritariamente compõem os sedimentos dentre eles Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Sr e Ti. Esses metais constituem as principais interferências de matriz do ponto de vista da análise química.

De acordo com o comportamento químico e concentração dos metais em sedimentos foram estabelecidos quatro grupos para a sua determinação. A **Figura 1** ilustra o fluxograma de trabalho adotado. A digestão em micro-ondas foi realizada com 0,25 g de amostra e 9 mL de HNO<sub>3</sub> : 3 mL de HCl : 8 mL de HF em vaso de Teflon® para alta pressão (máx. 100 bar). A fusão alcalina foi realizada em forno mufla a 1000 °C por 30 min com 0,1 g de cinzas da amostra a 450 °C e 1 g do fundente 1 LiBO<sub>3</sub> : 2 LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Figura 1 – Fluxograma de trabalho de acordo com o grupo de elementos



Fonte: Elaborado pelos autores

As condições instrumentais para a determinação por ICP-OES e ICP-MS encontram-se nas **Tabelas 1 e 2**, respectivamente. Os comprimentos de onda e os isótopos utilizados são listados nas **Tabelas 3 e 4**. O ICP-OES empregado, modelo Vista MPX, marca Varian, apresenta configuração do tipo radial. O ICP-MS, modelo 7500 ce, marca Agilent, apresenta cela de colisão e reação para supressão de interferências espectrais.

Os materiais de referência empregados no controle de qualidade das metodologias analíticas estão apresentados na **Tabela 5**.

**Tabela 1 – Principais parâmetros instrumentais para determinação por ICP-OES**

Parâmetro	Condição	
	Grupo I	Grupo II
Potência da radiofrequência	1000 W	1100 W
Fluxo de gás do plasma	15 L.min <sup>-1</sup>	15 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	1,5 L.min <sup>-1</sup>	1,5 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo do nebulizador	0,7 L.min <sup>-1</sup>	0,6 L.min <sup>-1</sup>
Altura de observação	8 mm	8 mm
Tempo de leitura	5 s	20 s
Câmara de nebulização	Sturman-Masters	

Fonte: elaborado pelos autores

**Tabela 2 – Principais parâmetros instrumentais para determinação por ICP-MS**

Parâmetro	Condição
Potência da radiofrequência	1500 W
Profundidade de amostragem	7 mm
Fluxo de gás do plasma	0,8 mL.min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	0,2 mL.min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás da cela de colisão	He, 4 mL.min <sup>-1</sup>
Cones	Níquel
Temperatura da câmara de nebulização	2 °C
Padrão interno	Re, Rh e In 50 µg.kg <sup>-1</sup>

Fonte: elaborado pelos autores

Tabela 3 – Comprimentos de onda empregados na determinação por ICP-OES

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Al	308,215
Ba	233,527
Ca	422,673
Co	230,786
Cr	267,716
Cu	327,395
Fe	238,204
K	766,491
Li	670,783
Mg	285,213
Mn	257,610
Na	589,592
Ni	216,555
P	177,434
Pb	220,353
Sr	407,771
Ti	334,188
V	292,401
Zn	213,857

Fonte: elaborado pelos autores

Tabela 4 – Isótopos e modos empregados na determinação por ICP-MS

Elemento	Massa (u.m.a.)	Modo
Ag	109	Padrão
As	75	Colisão
Be	9	Padrão
Cd	111	Padrão
Hg	200	Padrão
Mo	97	Padrão
Nb	93	Padrão
Sb	121	Padrão
Se	82	Padrão
Sn	118	Padrão
Tl	205	Padrão
W	182	Padrão
Zn	66	Padrão

Fonte: elaborado pelos autores

Tabela 5 – Materiais de referência empregados para controle de qualidade

Material	Origem	Matriz	Elementos
NIST 2702	EUA	Sedimento marinho	Al, Ag, As, Ba, (Be), Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, (Li), Mg, Mo, Mn, Na, (Nb), Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, (W), Zn
MESS-4	Canadá	Sedimento marinho	Al, Ag, As, (Ba), Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mo, Mn, Na, (Nb), Ni, P, Sb, (Se), Sn, Sr, Ti, Tl, V, (W), Zn
SARM 52	África do Sul	Sedimento de córrego	(Al), (Ba), (Ca), (Co), (Cr), (Cu), (Fe), (K), (Mg), (Mn), (Na), (Ni), (P), (Pb), (Sr), (Ti), (V)
JLk-1	Japão	Sedimento de rio	(Al), (Ag), (As), (Ba), (Be), (Ca), (Cd), (Co), (Cr), (Cu), (Fe), (Hg), (K), (Li), (Mg), (Mo), (Mn), (Na), (Nb), (Ni), (P), (Pb), (Sb), (Se), (Sn), (Sr), (Ti), (Tl), (V), (W), (Zn)
JSd-2	Japão	Sedimento de lago	(Al), (Ag), (As), (Ba), (Be), (Ca), (Cd), (Co), (Cr), (Cu), (Fe), (Hg), (K), (Li), (Mg), (Mn), (Na), (Ni), (P), (Pb), (Sb), (Se), (Sn), (Sr), (Ti), (V), (Zn)

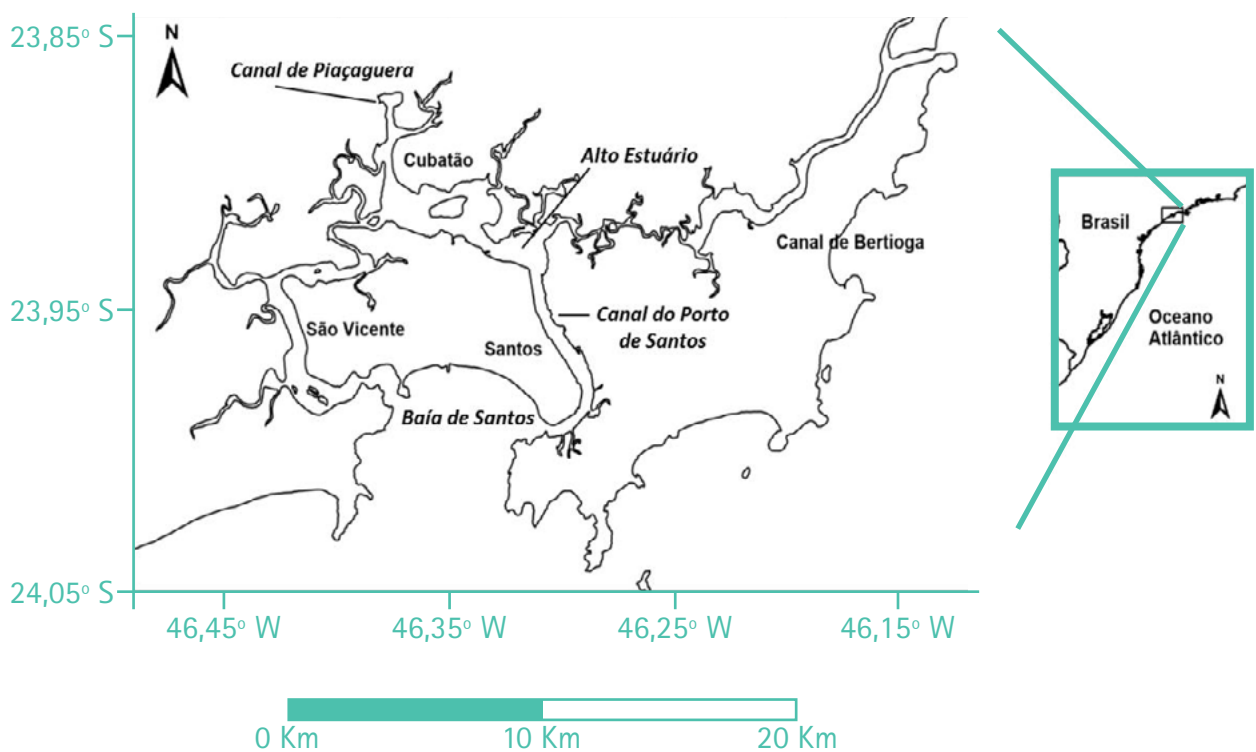
(Valores não certificados, sem atribuição de incerteza)

Fonte: elaborado pelos autores

## 2.2 Coleta e preparo de material para lote piloto

A região escolhida para a coleta foi o Complexo Estuarino de Santos e São Vicente ilustrada na **Figura 2**. Os canais de São Vicente e de Bertioga são majoritariamente influenciados pelos rejeitos domésticos oriundos destas duas cidades. Assim como a Baía de Santos, além de receber esgoto clandestino do município santista e do Guarujá, concentra as principais atividades de turismo. Já o canal de Piaçaguera foi historicamente contaminado por poluição industrial da região de Cubatão. O canal do Porto de Santos é frequentemente submetido a processos de dragagem para garantir o escoamento da produção agrícola e industrial brasileira através do maior porto do Brasil. Na região do alto estuário de Santos e São Vicente, dá-se o encontro entre as marés e a foz dos rios que desembocam na região.

Figura 2 – Região do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente



Fonte: elaborado pelos autores

Optou-se pela coleta na região do alto estuário, onde estudos anteriores indicaram a presença de material com maior fração de argilas (KIM et al., 2016). Essa fração tende a acumular maior concentração de metais potencialmente tóxicos. O ponto de coleta foi a Ponte sobre o Rio Jurubatuba, localizada na rodovia Cônego Domênico Rangoni (SP-055 / SPA-248/055 / BR-101), km 253 (**Figura 3**). A coleta foi realizada no dia 11 de julho de 2018, nas coordenadas 23°53,039'S / 46°18,944'W.

Figura 3 – Ponto de Coleta



Fonte: Google Earth (2018)

Utilizou-se uma draga do tipo Van-Veen para retirada do sedimento. Para garantir a manipulação segura, o material foi submetido à esterilização no Irradiador Multipropósito de Cobalto 60 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com uma dose de radiação gama de 25 kGy. A secagem foi realizada à temperatura ambiente. Foram obtidos 4,5 kg de material seco. Realizou-se a moagem em moinho de bolas e homogeneização em misturador do tipo V. O material processado foi submetido à caracterização química e à análise do tamanho de partículas por espalhamento de difração a laser.

A dispersão do tamanho de partícula foi determinada em um analisador modelo Mastersizer 2000, marca Malvern, com dispersão em água deionizada em ultrassom por 1 min, com velocidade da bomba de 2500 rpm.

## 3 Resultados e discussão

### 3.1 Avaliação do desempenho das metodologias de análise química com materiais de referência

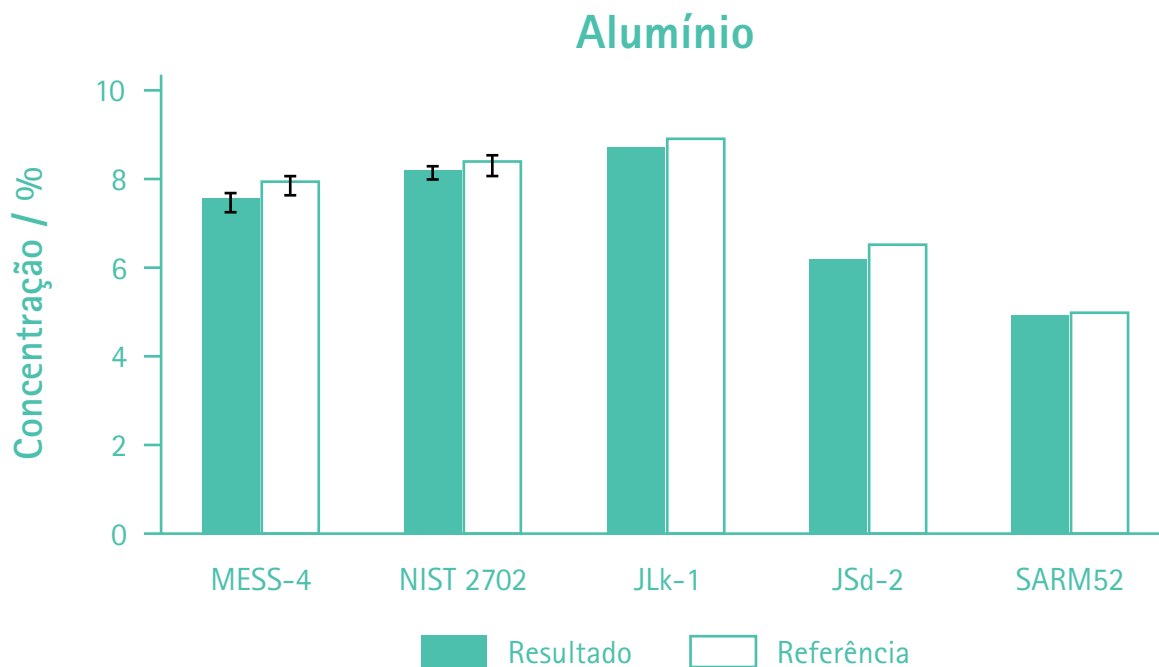
As **Figuras 4 a 34** ilustram os resultados obtidos por elemento para os materiais de referência analisados em relação aos valores de referência. Para os dois materiais que são certificados (apresentam incerteza associada aos valores de referência) MESS-4 e NIST 2702, a incerteza foi representada nas barras de erros. A incerteza para os resultados foi estimada para um fator de abrangência  $k = 2$ .

Foram obtidas recuperações entre 90 % e 110 % para a maioria dos elementos, com algumas exceções. Para o mercúrio no material de referência NIST 2702, obteve-se uma concentração de  $(0,32 \pm 0,09)$  mg.kg<sup>-1</sup>, sendo o valor certificado de  $(0,447 \pm 0,007)$  mg.kg<sup>-1</sup>. Contudo, para os demais materiais nos quais a concentração de mercúrio é menor que 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>, foram obtidas recuperações de 100 %. Assim, concluímos que para concentrações de mercúrio maiores que este limite deve ocorrer perdas deste elemento por volatilização no processo de dissolução da amostra.

No caso do lítio, foi obtida recuperação de 86 % para o material NIST 2702. Porém, esse elemento não foi certificado no material, assim a comparação entre o resultado  $(67 \pm 4)$  mg.kg<sup>-1</sup> e o valor informativo 78 mg.kg<sup>-1</sup> é realizada com menor confiança que para o material MESS-4, em que o resultado  $(61 \pm 4)$  mg.kg<sup>-1</sup> está dentro da faixa de incerteza do valor certificado, que é de  $(65 \pm 8)$  mg.kg<sup>-1</sup>.

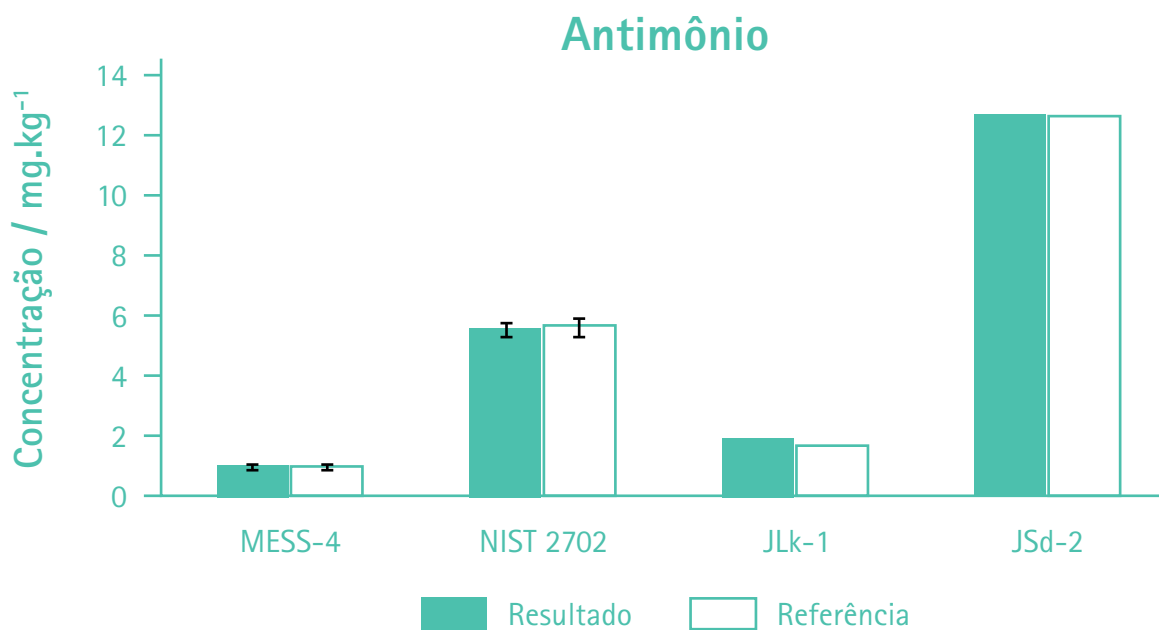
Para os demais elementos, algumas recuperações fora da faixa de 90 % a 110 % foram observadas somente para os materiais Jlk-1, JSd-2 e SARM 52, cujos valores de referência não apresentam incerteza estimada.

Figura 4 - Resultados obtidos para alumínio



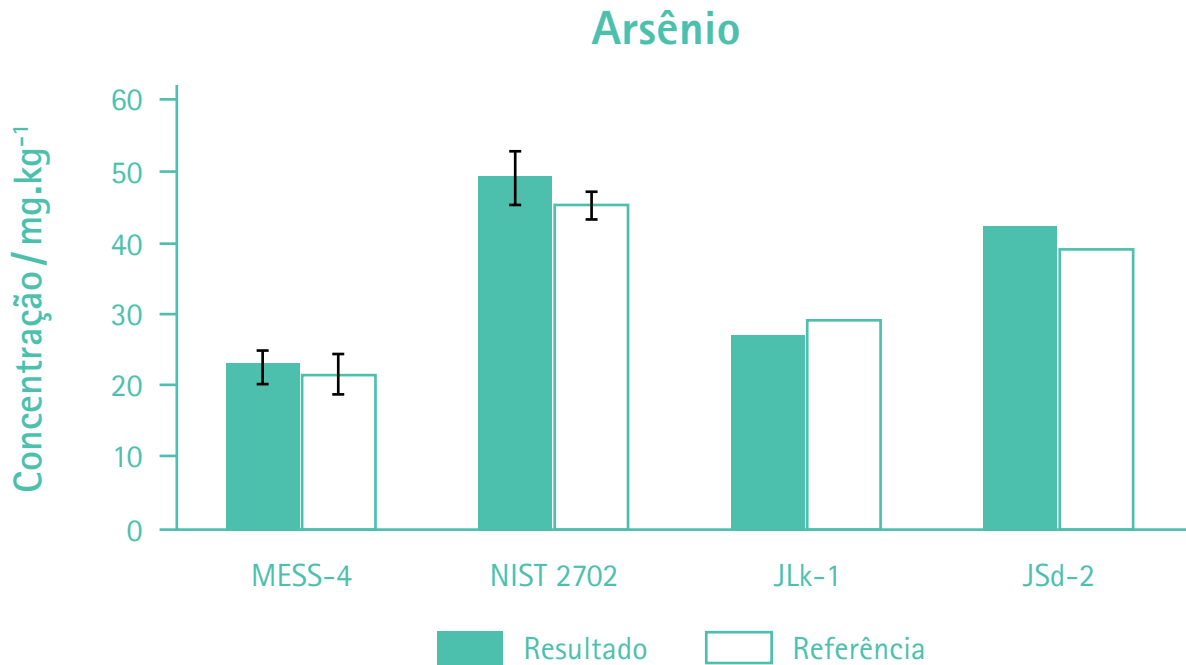
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 5 - Resultados obtidos para antimônio



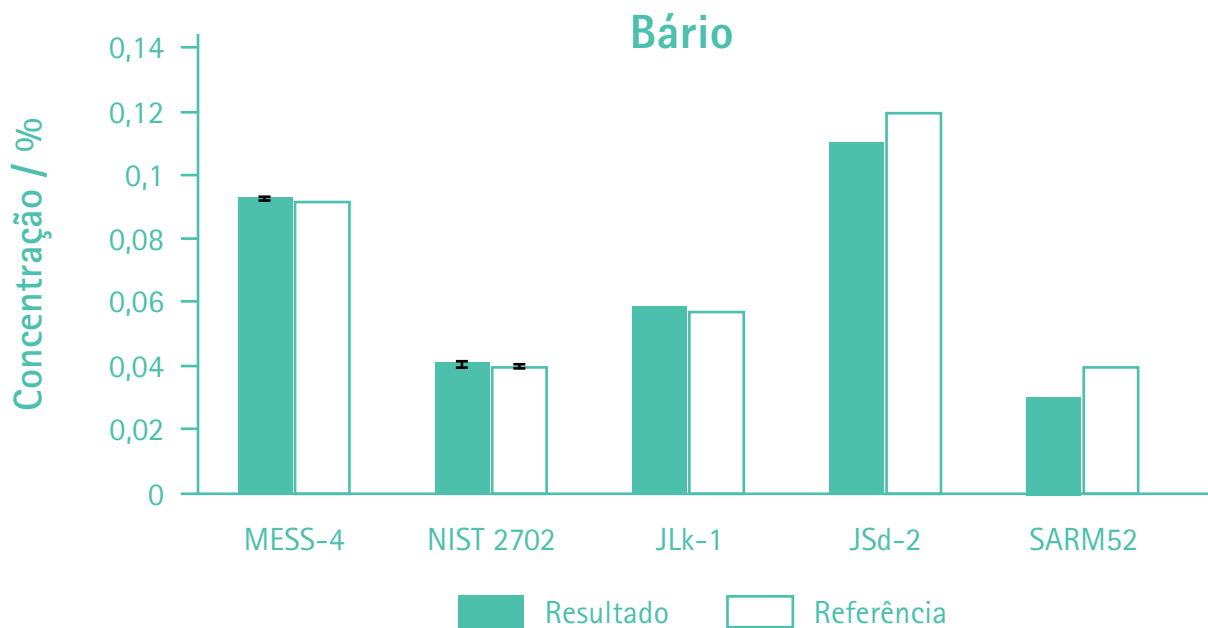
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 6 – Resultados obtidos para arsênio



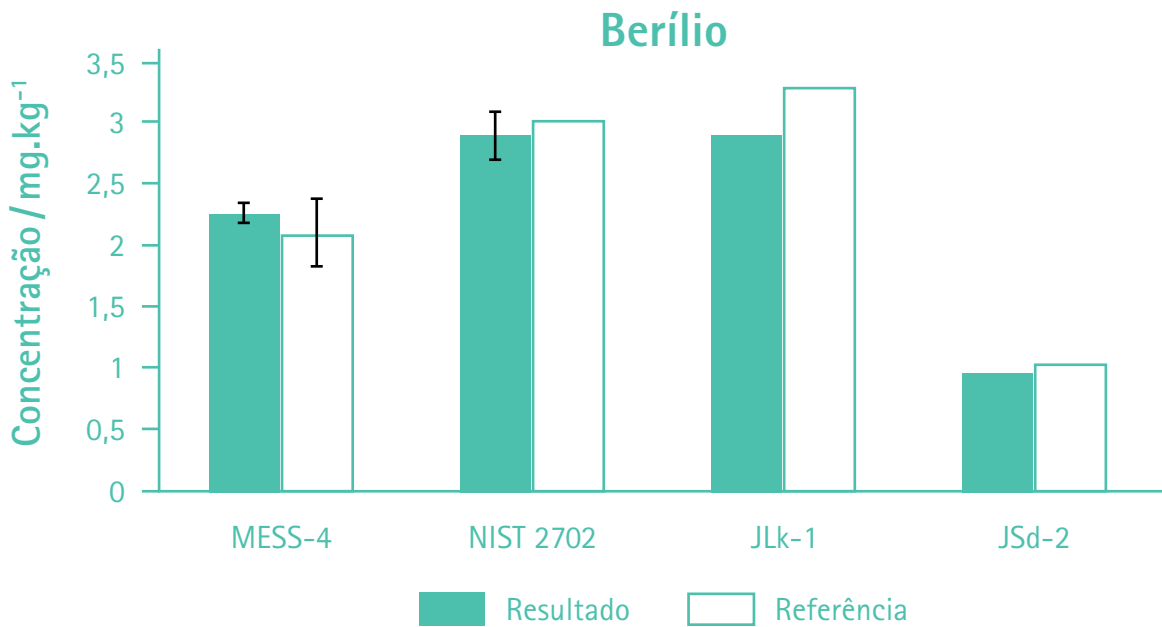
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 7 – Resultados obtidos para bário



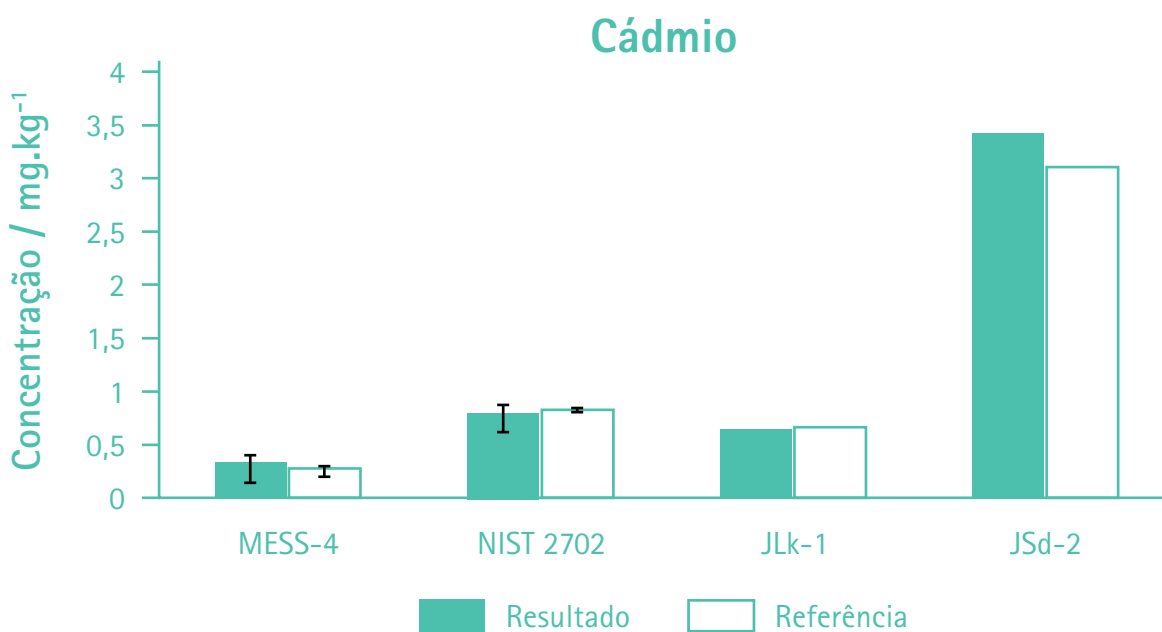
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 8 - Resultados obtidos para berílio



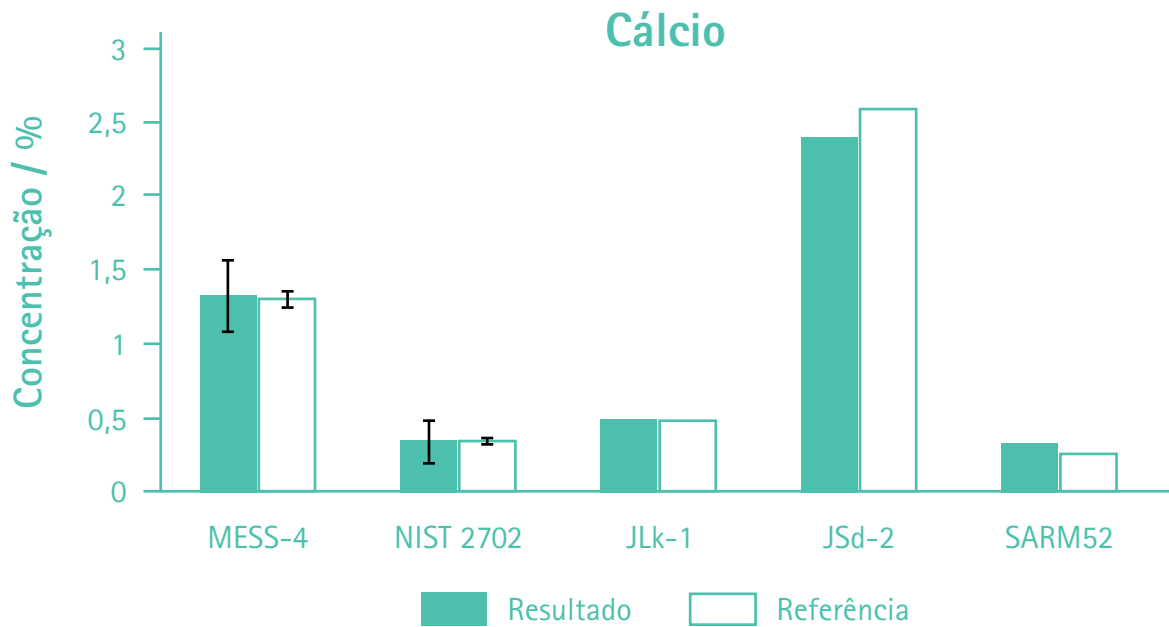
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 9 - Resultados obtidos para cádmio



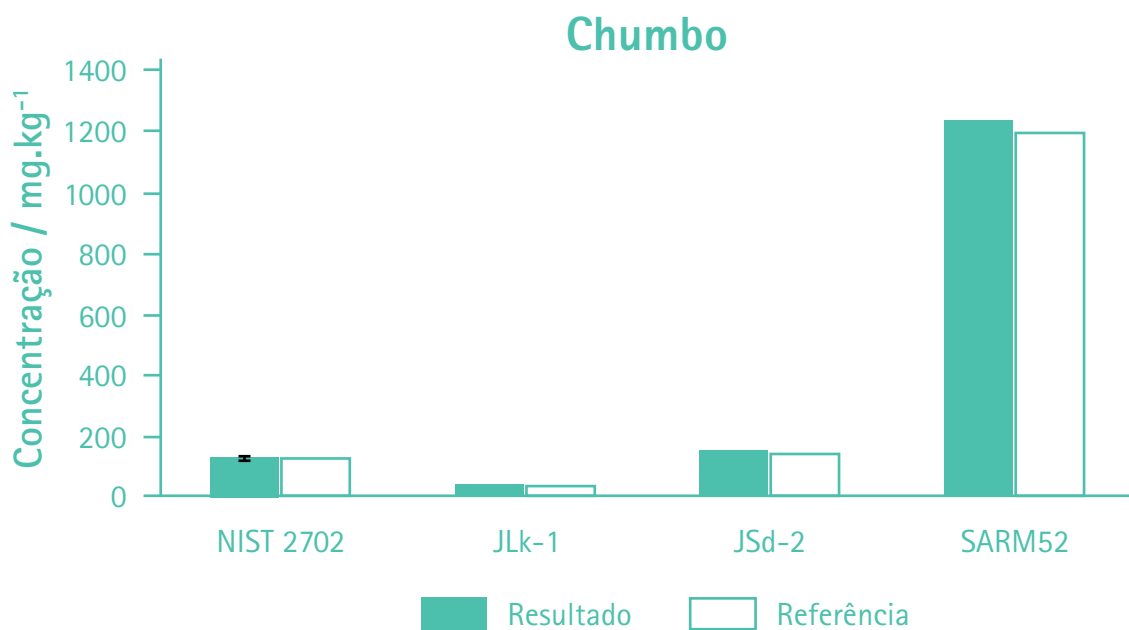
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 10 – Resultados obtidos para cálcio



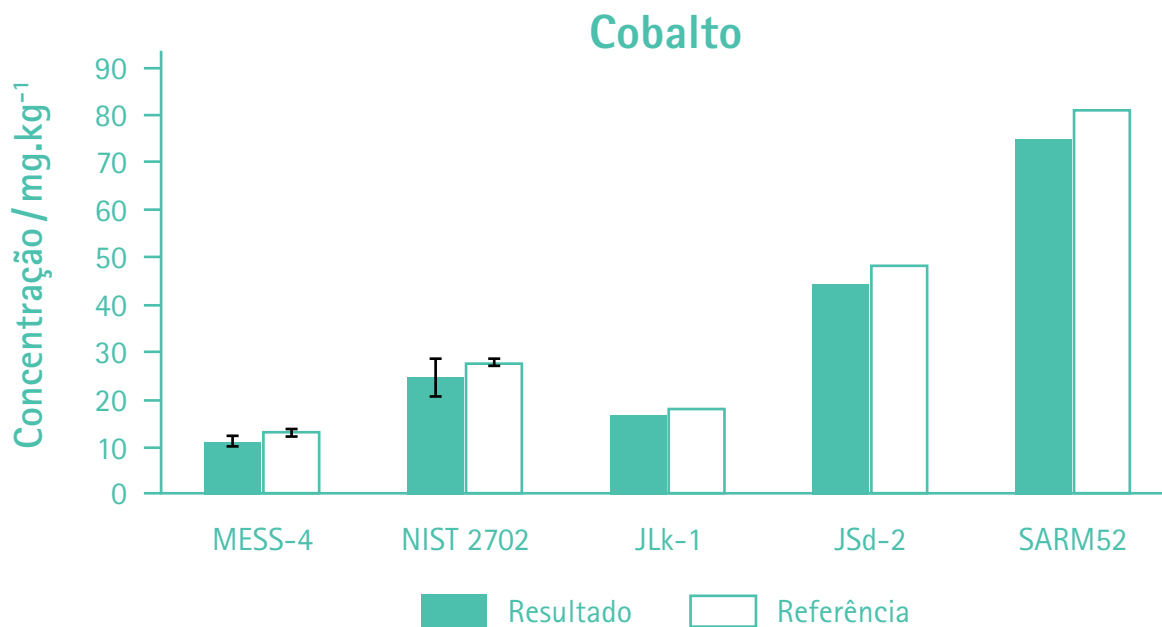
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 11 – Resultados obtidos para chumbo



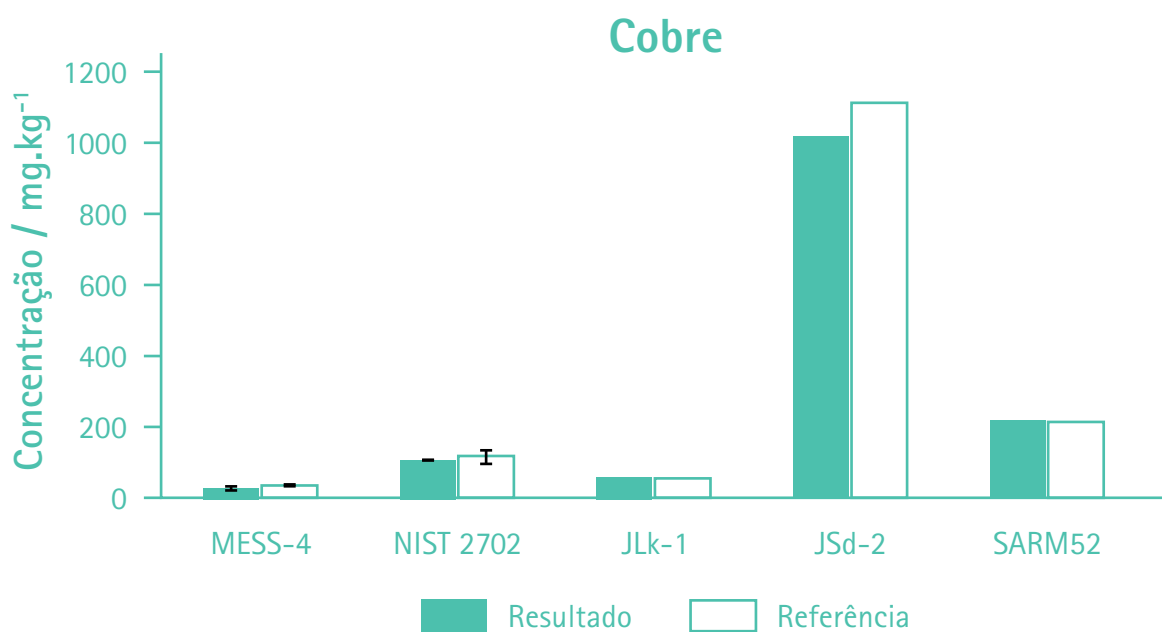
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 12 – Resultados obtidos para cobalto



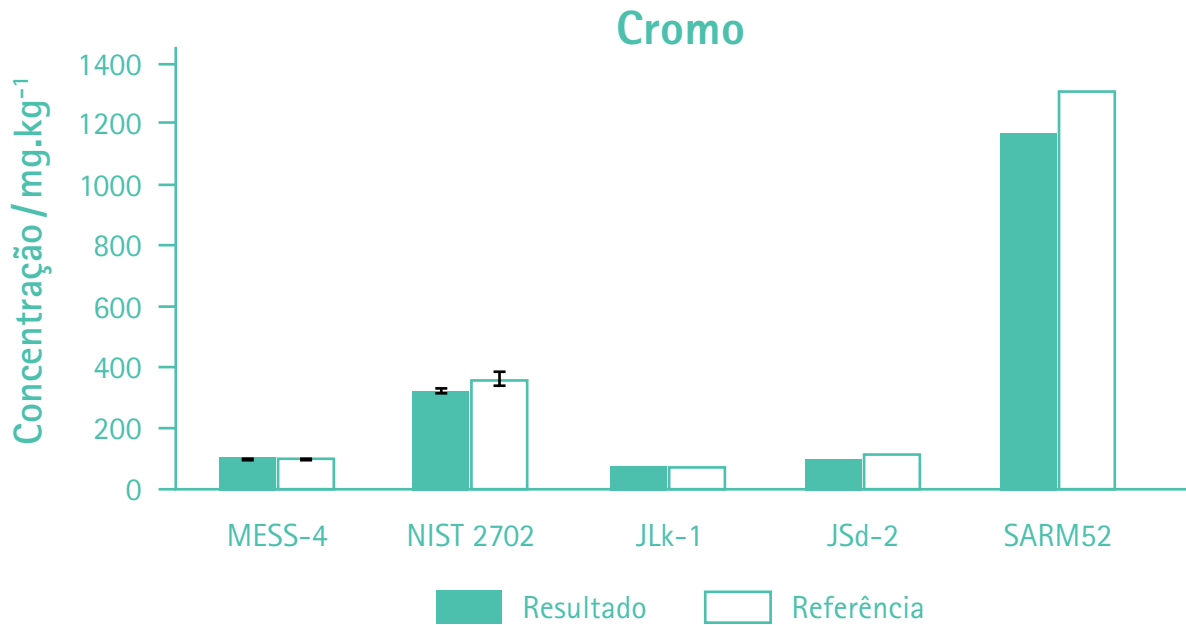
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 13 – Resultados obtidos para cobre



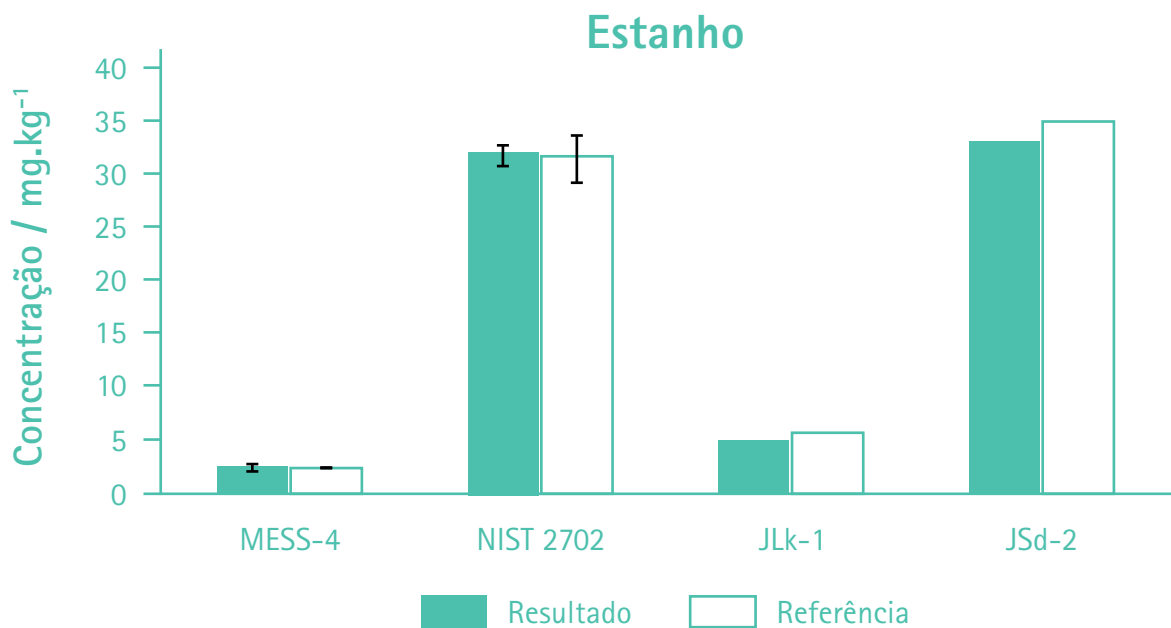
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 14 – Resultados obtidos para cromo



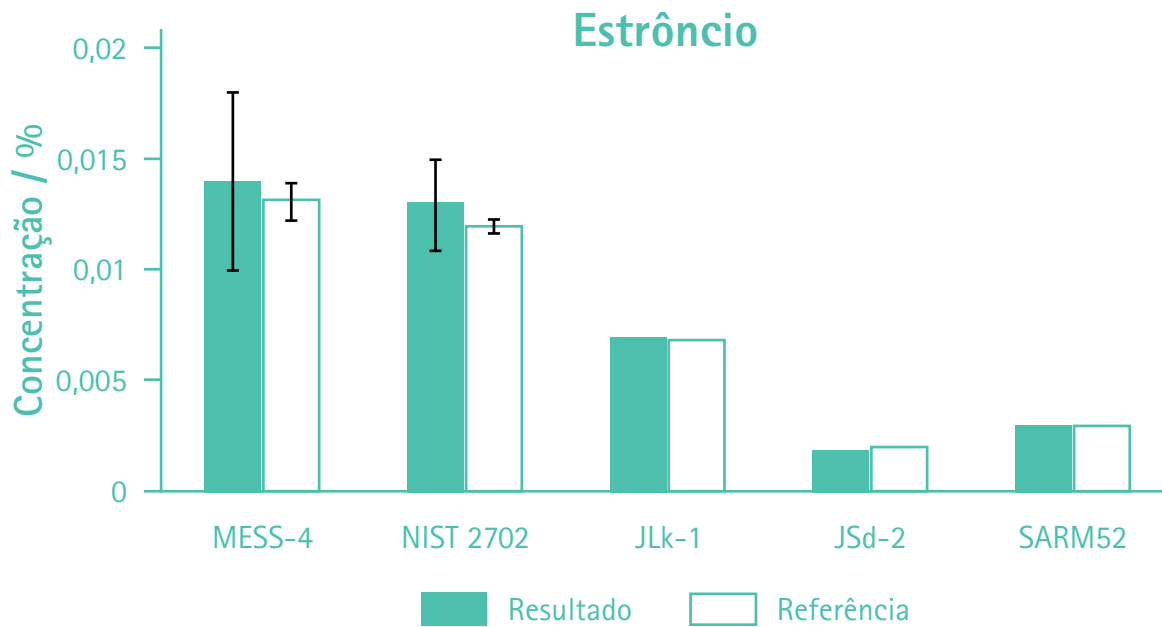
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 15 – Resultados obtidos para estanho



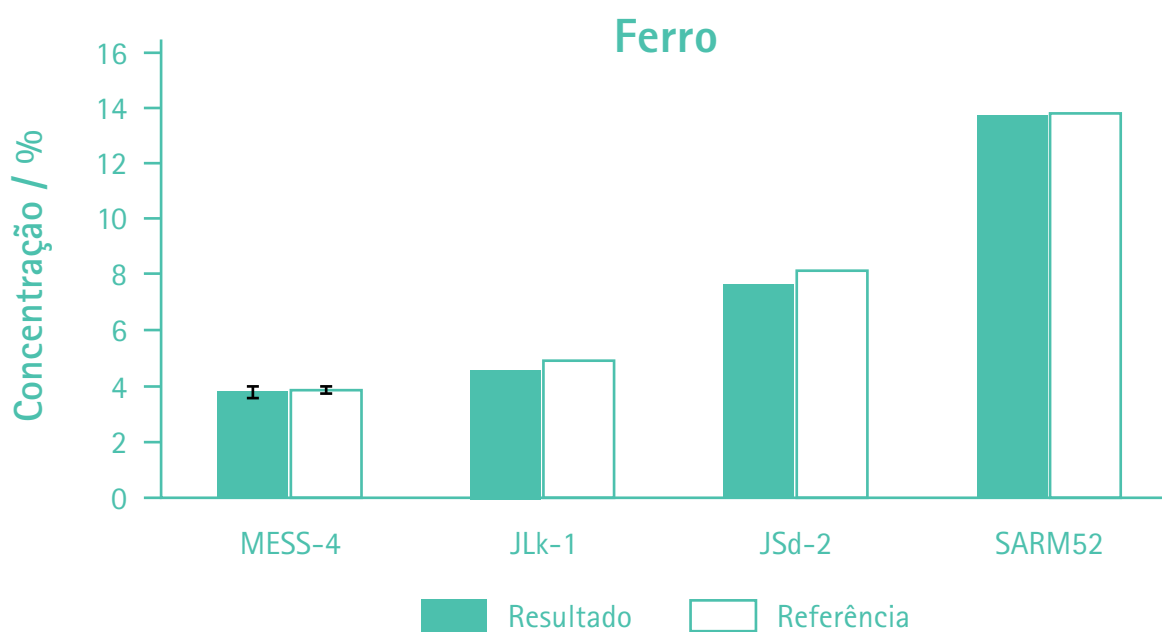
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 16 – Resultados obtidos para estrôncio



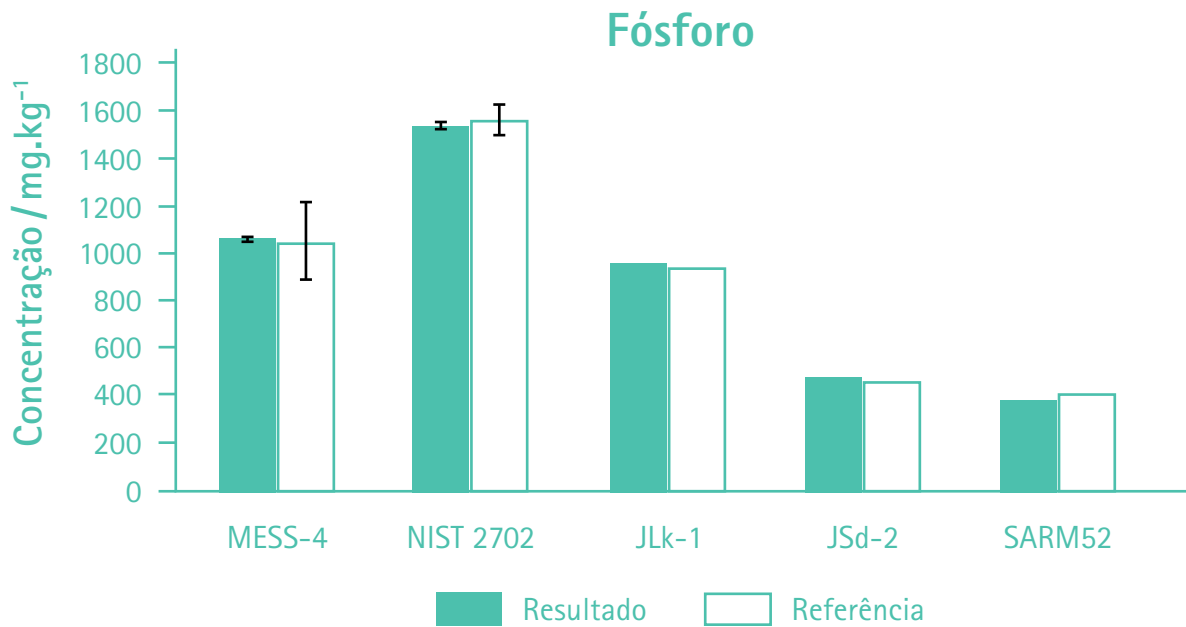
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 17 – Resultados obtidos para ferro



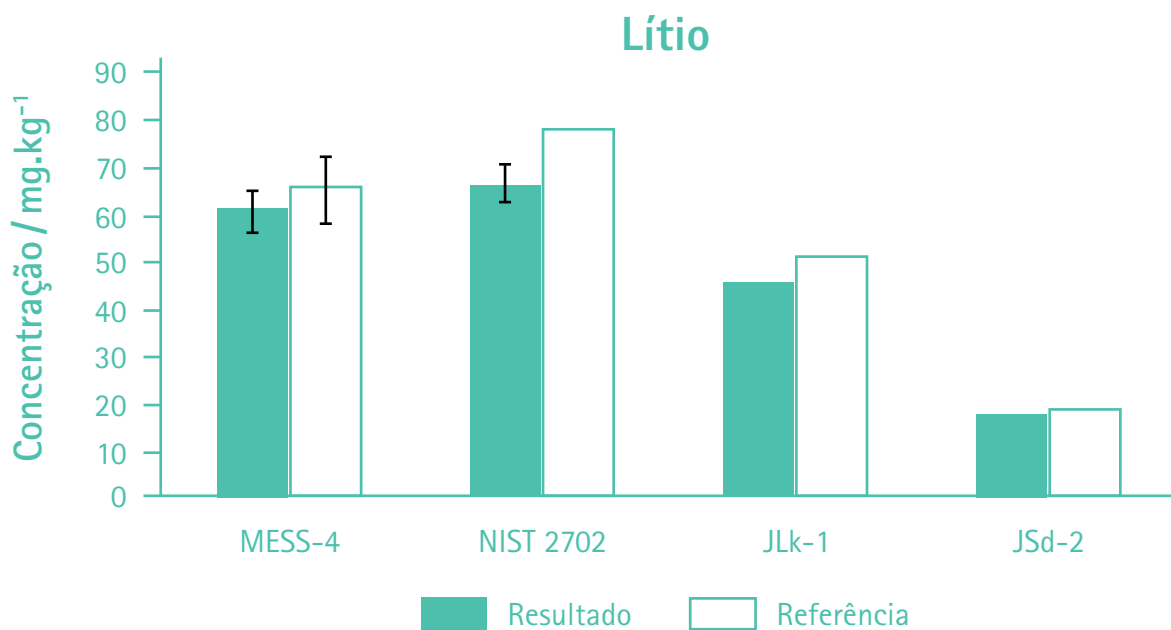
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 18 – Resultados obtidos para fósforo



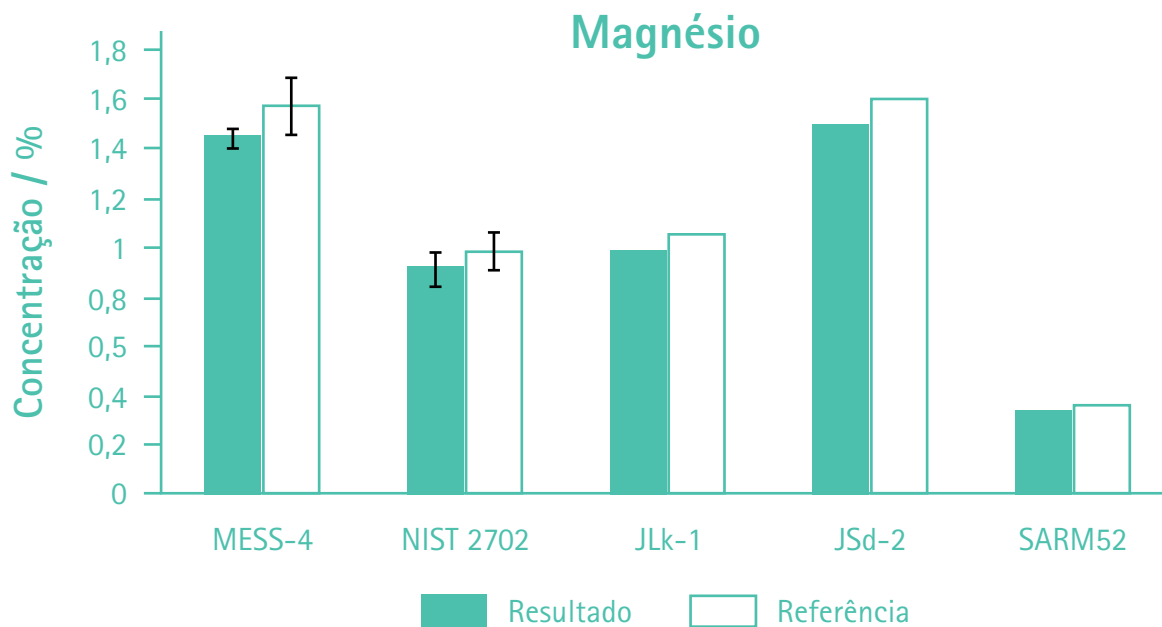
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 19 – Resultados obtidos para lítio



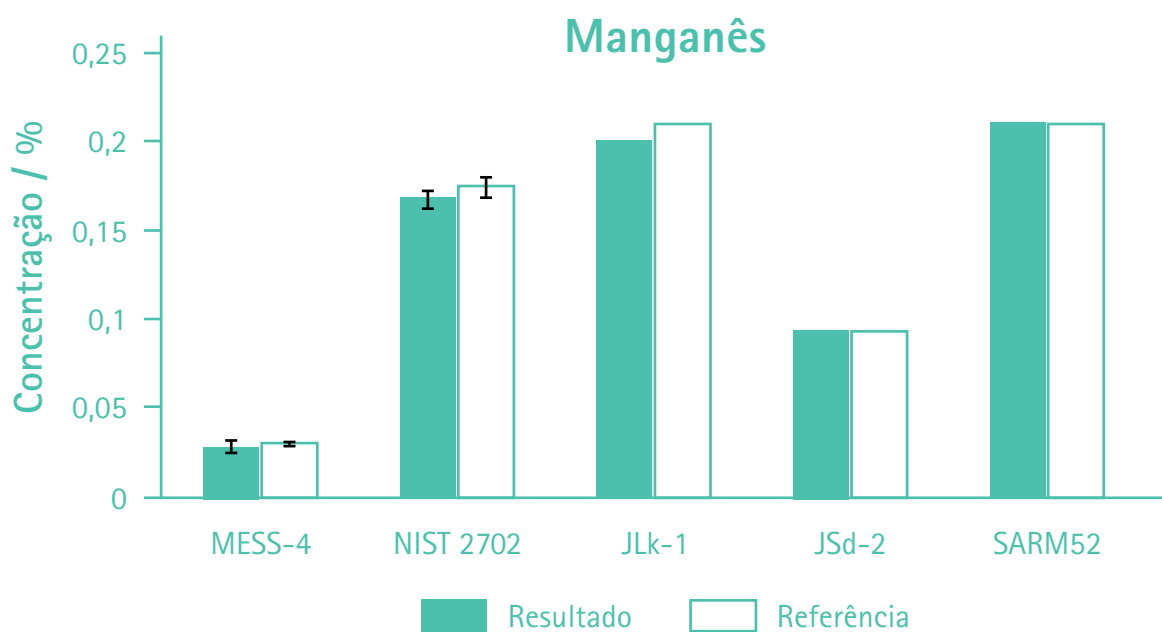
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 20 – Resultados obtidos para magnésio



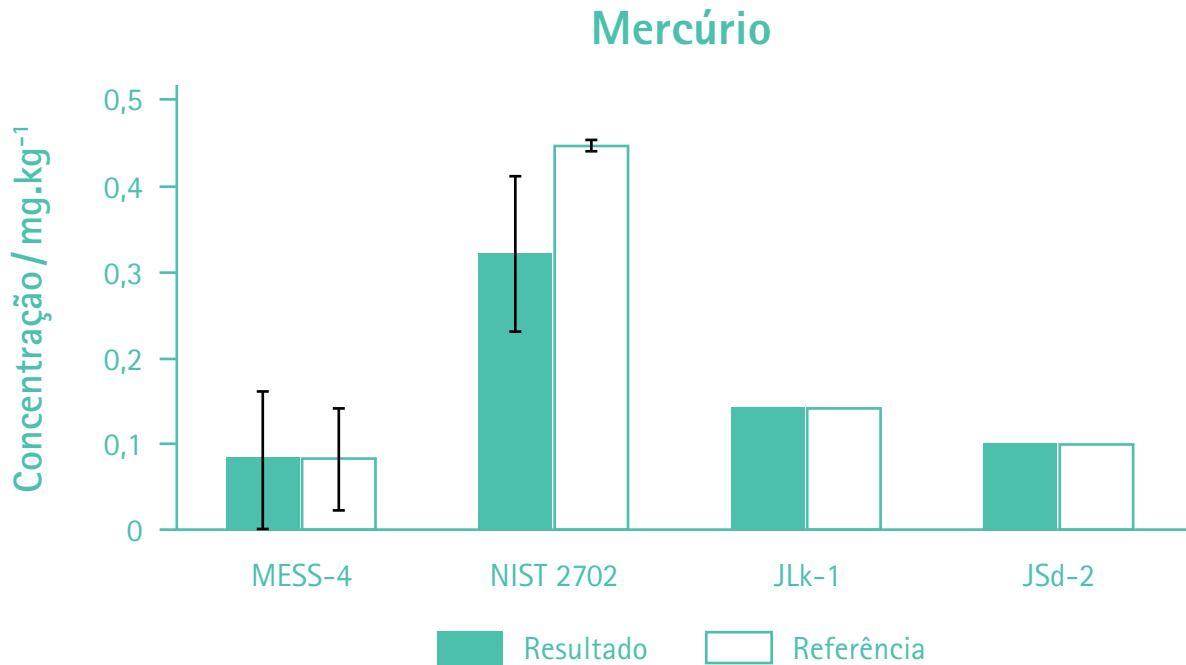
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 21 – Resultados obtidos para manganês



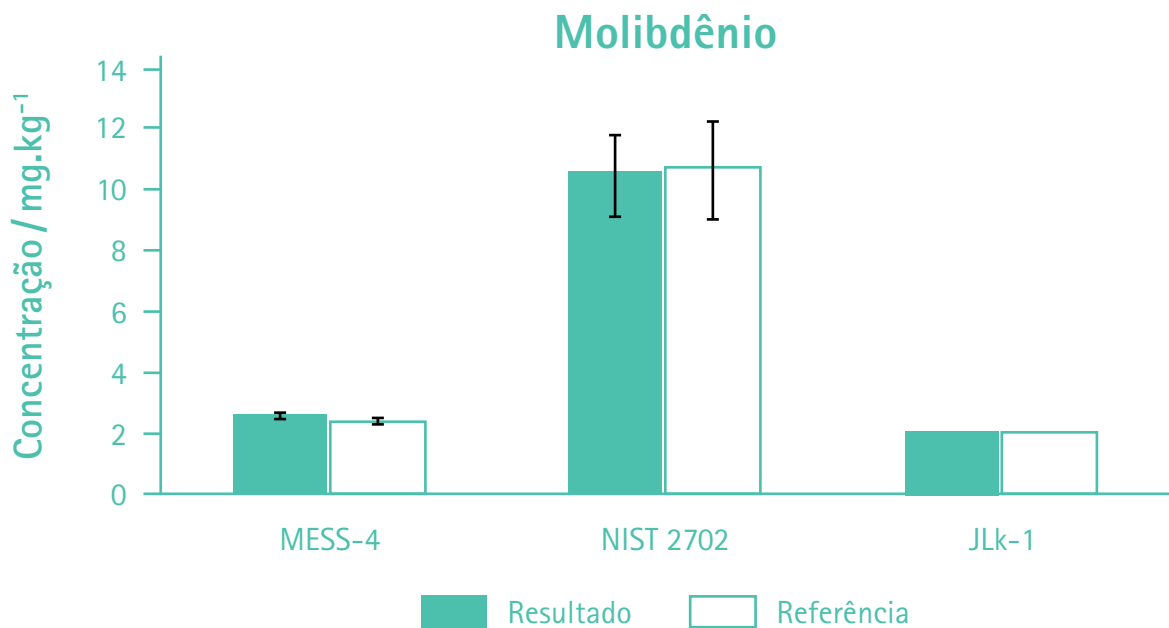
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 22 – Resultados obtidos para mercúrio



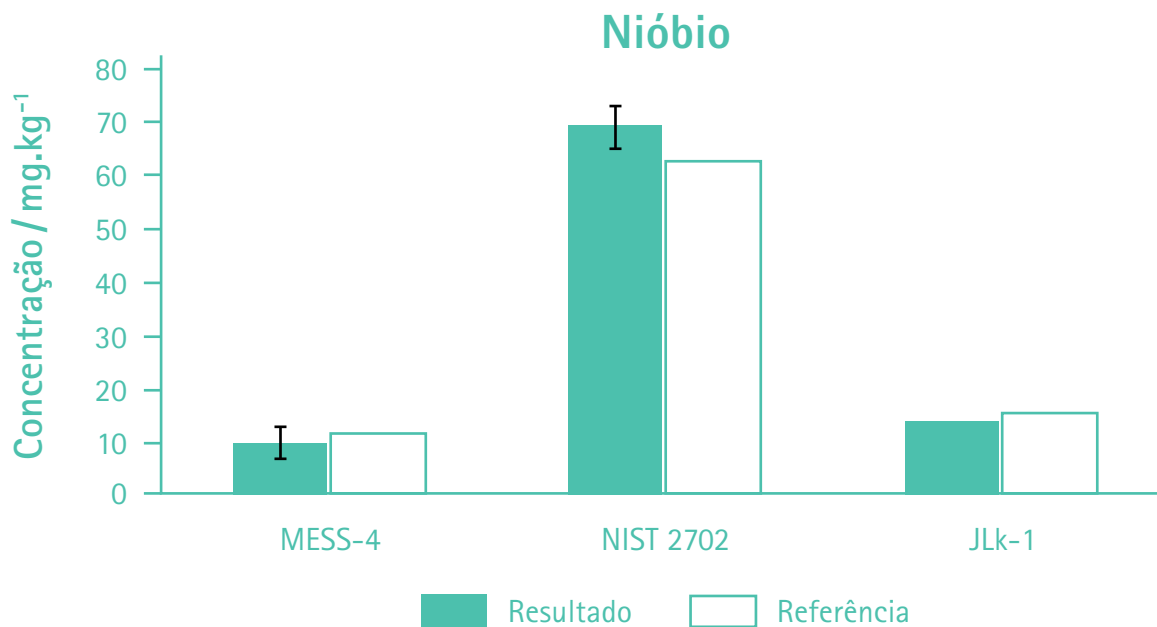
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 23 – Resultados obtidos para molibdênio



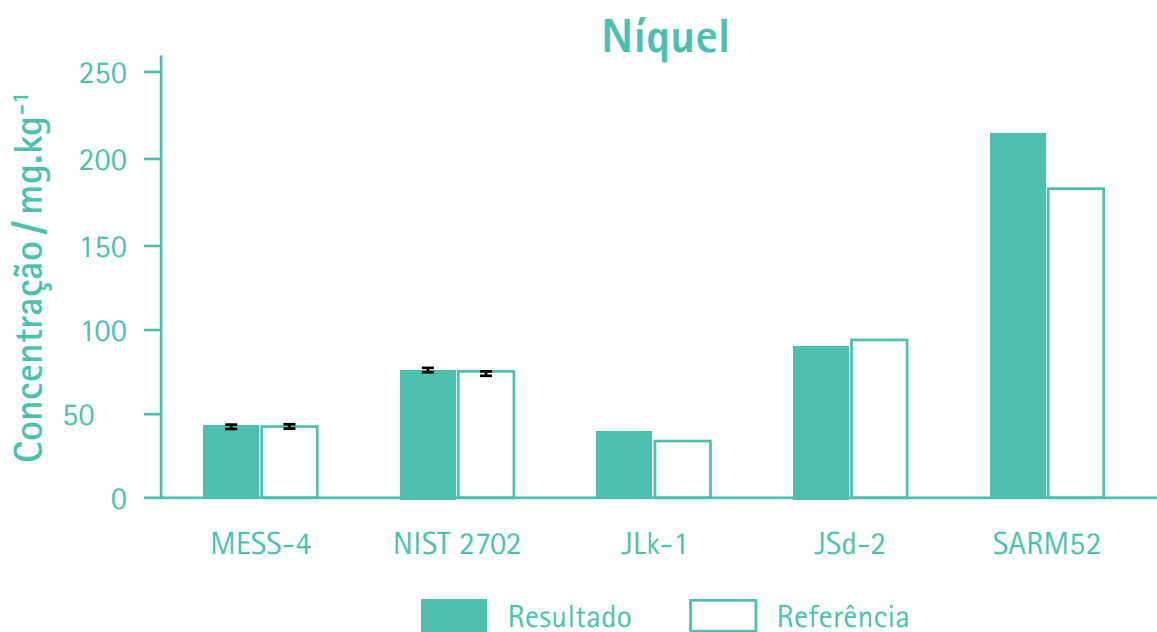
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 24 – Resultados obtidos para nióbio



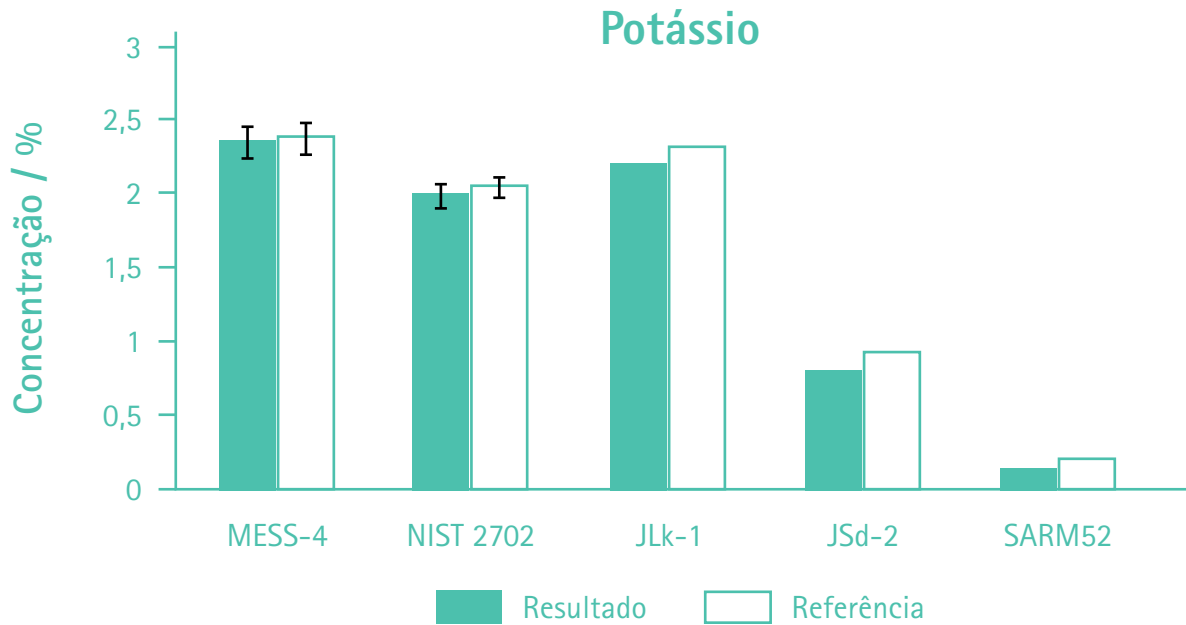
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 25 – Resultados obtidos para níquel



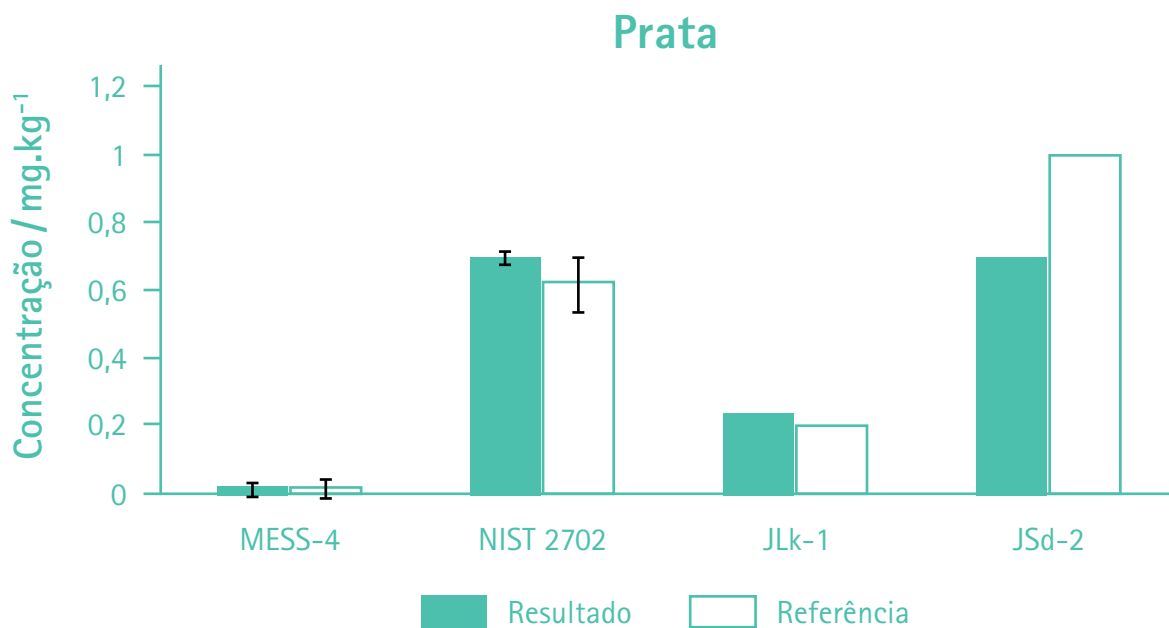
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 26 – Resultados obtidos para potássio



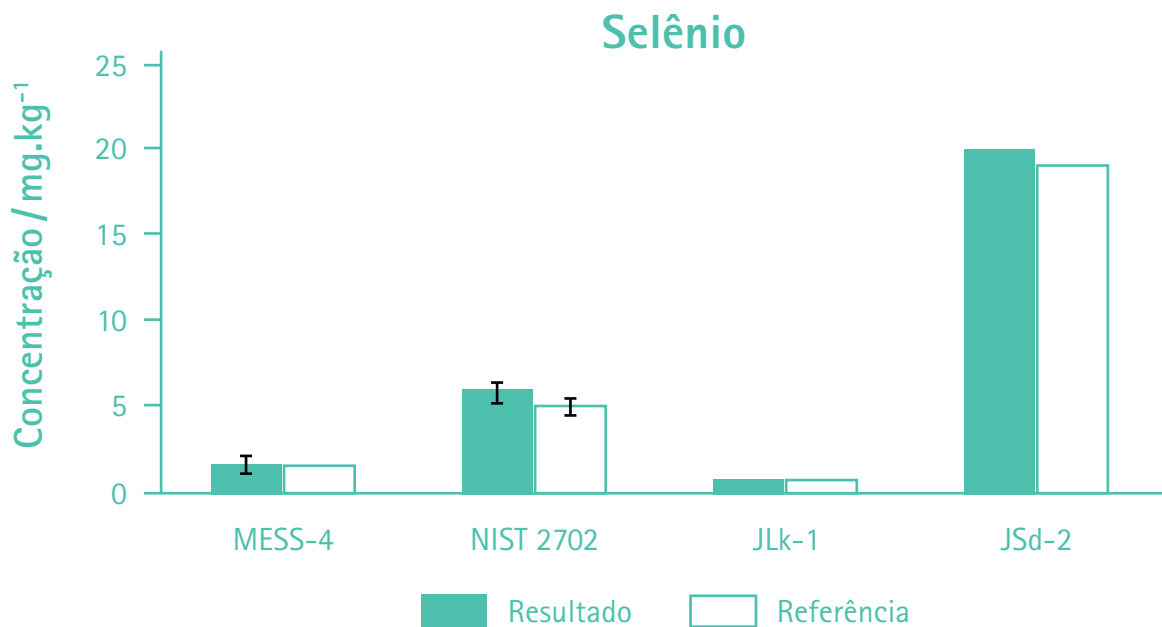
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 27 – Resultados obtidos para prata



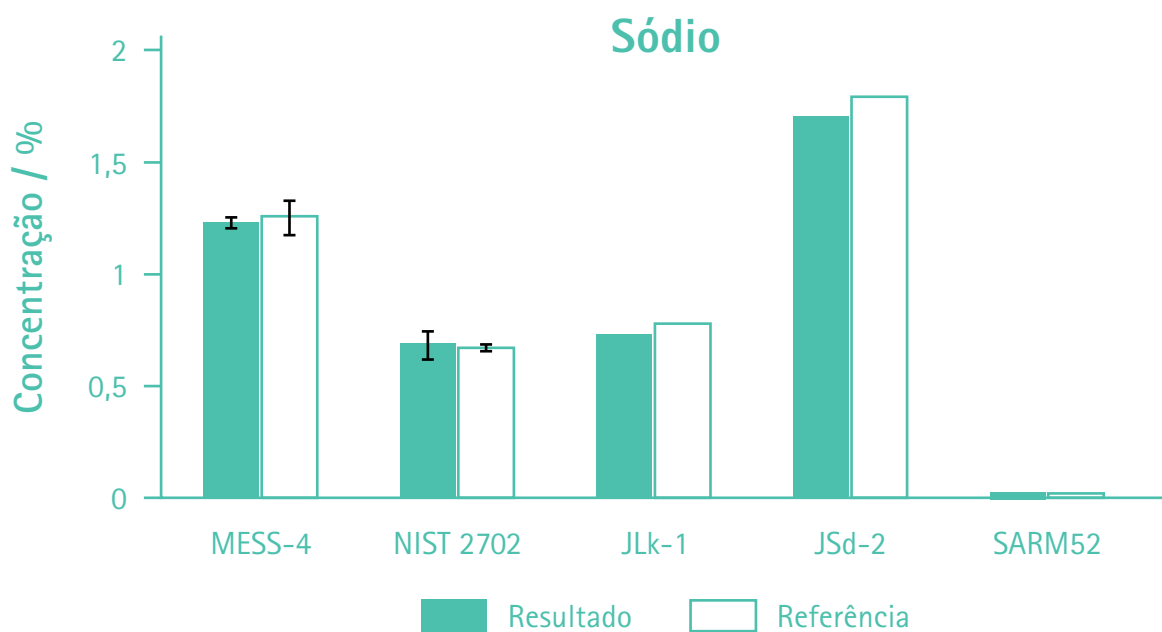
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 28 – Resultados obtidos para selênio



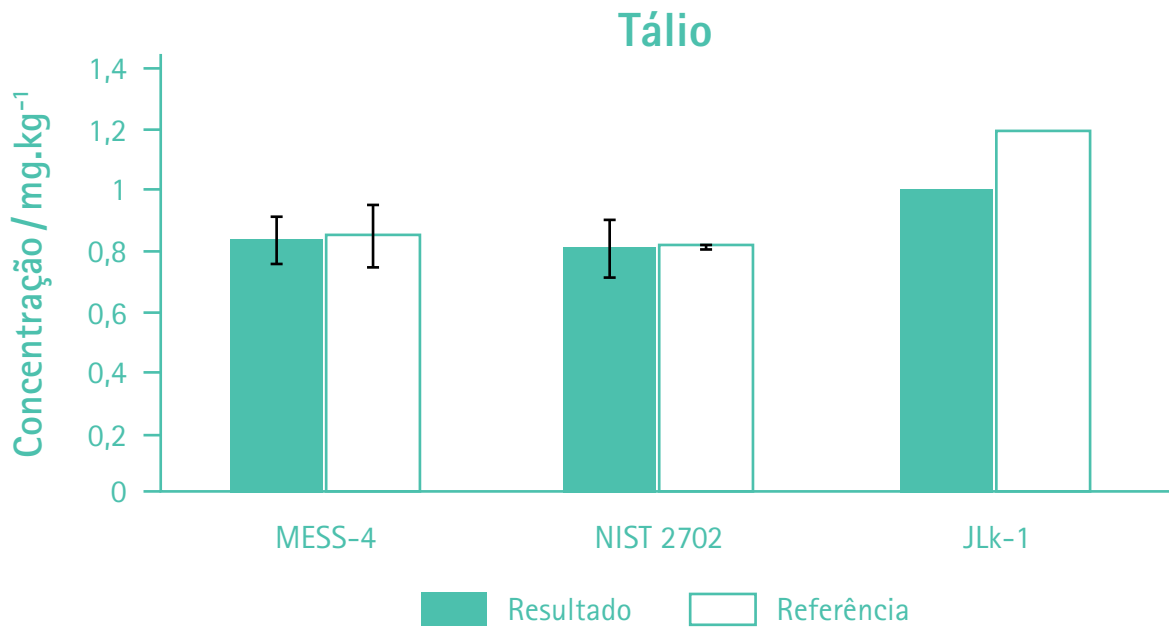
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 29 – Resultados obtidos para sódio



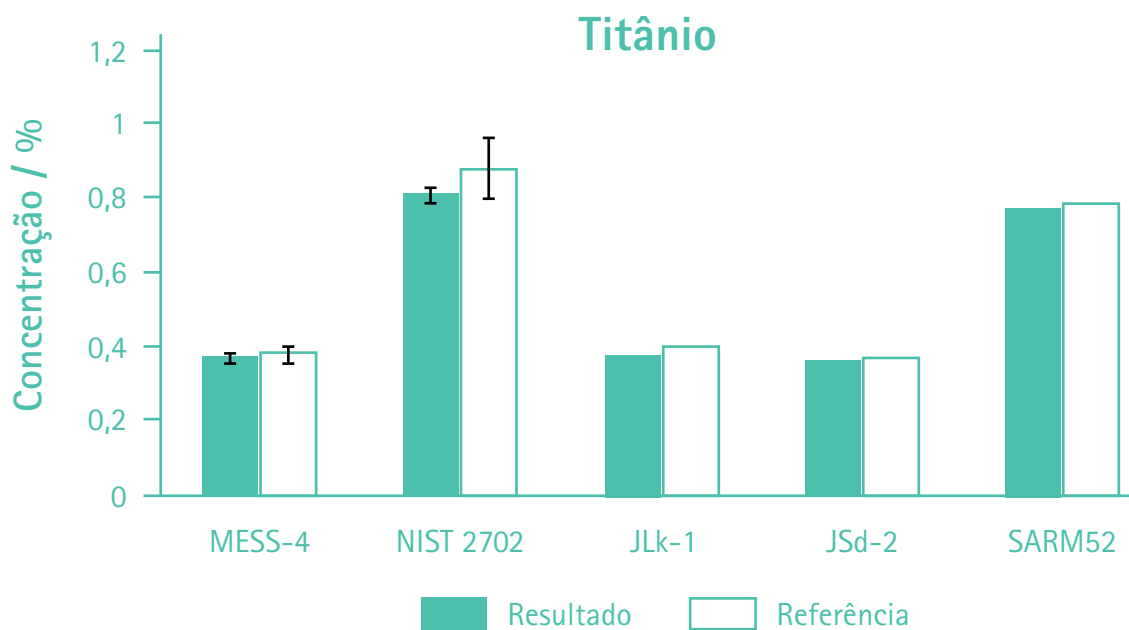
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 30 – Resultados obtidos para tálio



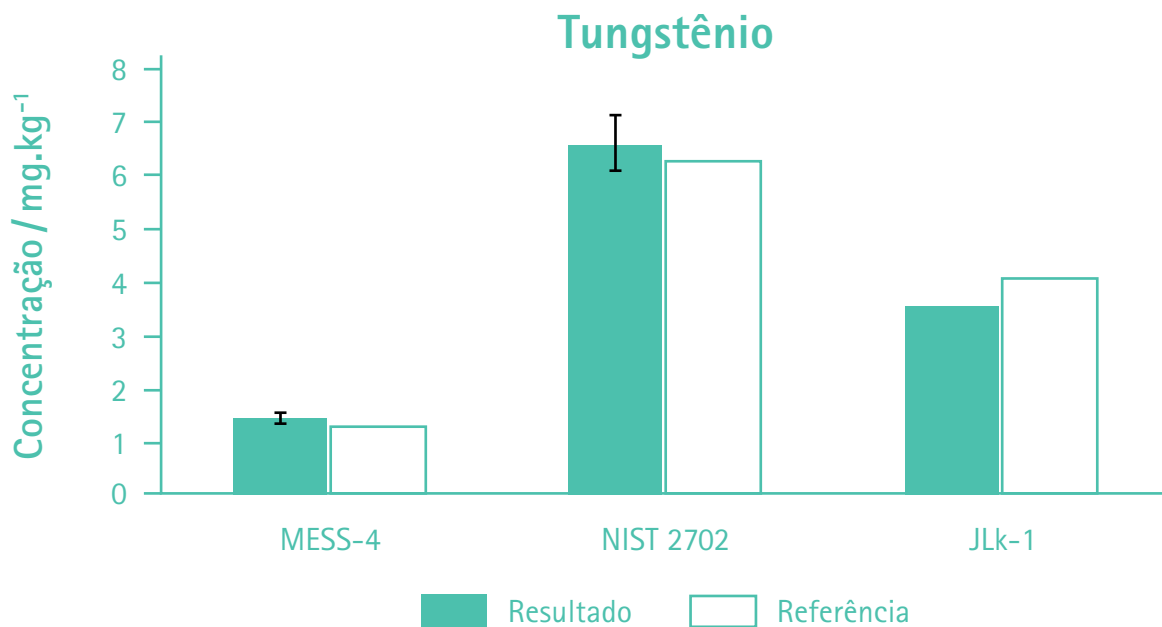
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 31 – Resultados obtidos para titânio



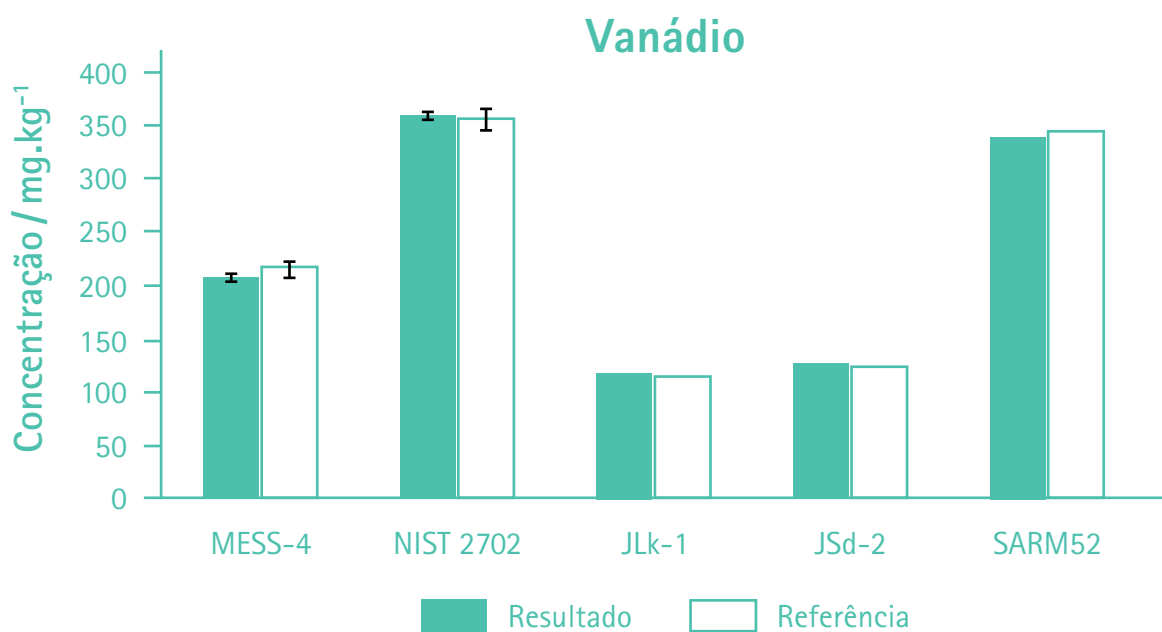
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 32 – Resultados obtidos para tungstênio



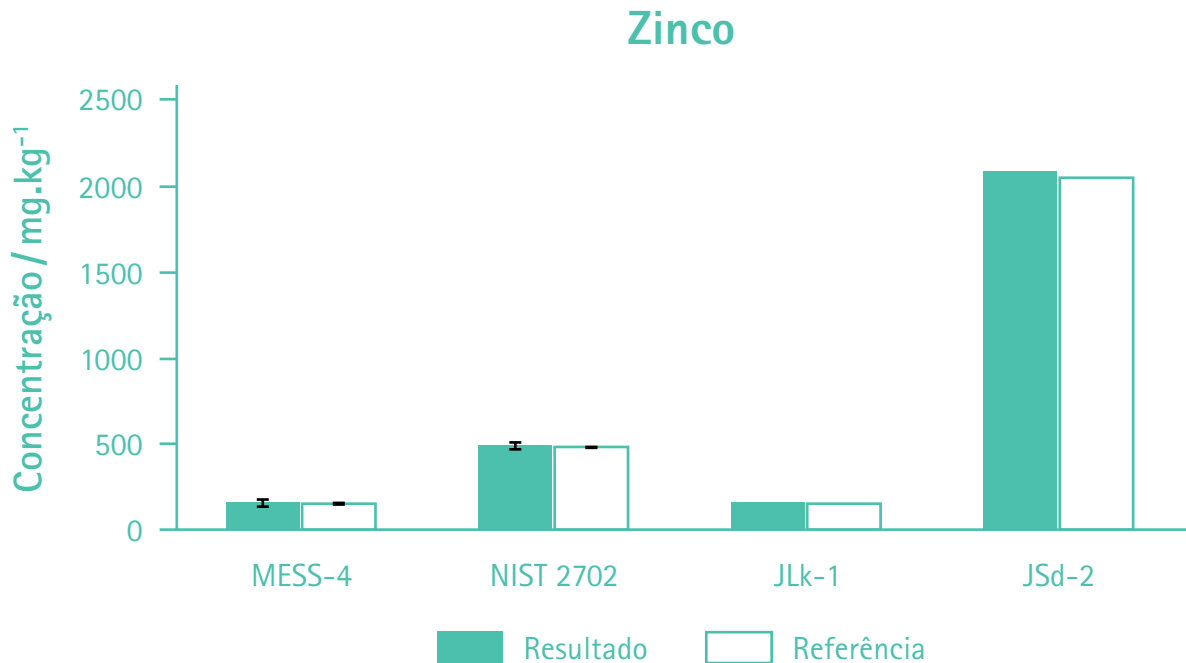
Fonte: elaborado pelos autores

Figura 33 – Resultados obtidos para vanádio



Fonte: elaborado pelos autores

Figura 34 – Resultados obtidos para zinco



Fonte: elaborado pelos autores

### 3.2 Resultados de caracterização do lote piloto

A **Tabela 6** apresenta os resultados da caracterização química do lote piloto, em que foi possível verificar que a concentração nos quatro frascos intermediários foi homogênea, indicando eficiência no processo de mistura. O material apresentou teores de metais potencialmente tóxicos abaixo dos valores orientadores estabelecido pelo CONAMA nº 454 (BRASIL, 2012) para água salina ou salobra (Nível II) que são: As = 70 mg.kg<sup>-1</sup>; Cd = 7,2 mg.kg<sup>-1</sup>; Cr = 370 mg.kg<sup>-1</sup>; Cu = 270 mg.kg<sup>-1</sup>; Hg = 1,0 mg.kg<sup>-1</sup>; Ni = 51,6 mg.kg<sup>-1</sup>; Pb = 218 mg.kg<sup>-1</sup> e Zn = 410 mg.kg<sup>-1</sup>. Dessa forma, o material coletado não apresentou nível de contaminação no qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Tampouco o processamento contribuiu para elevar os teores desses metais a ponto de ultrapassar os limites estabelecidos.

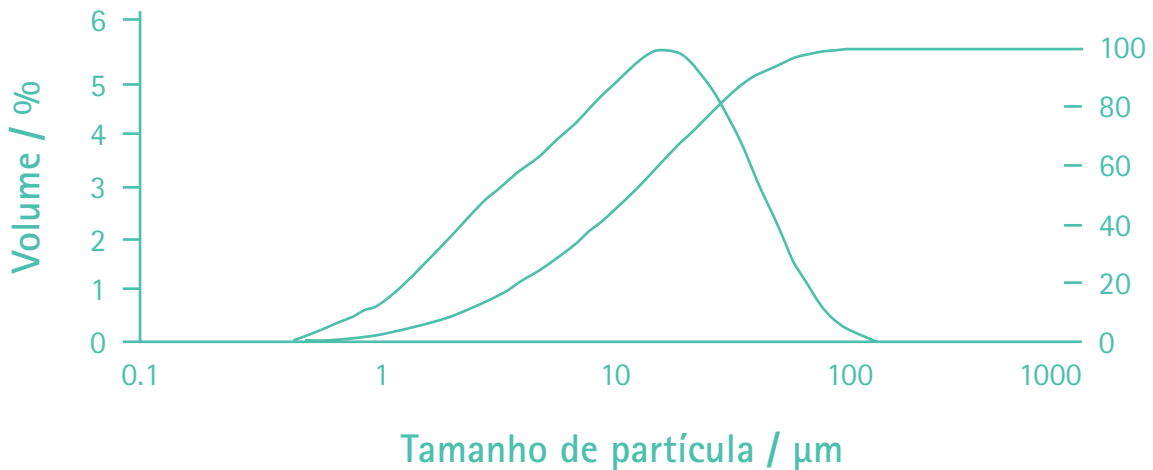
Tabela 6 – Resultados obtidos para o lote piloto

Elemento	Unidade	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3	Frasco 4	Média
Ag	mg.kg <sup>-1</sup>	0,15	0,17	0,14	0,14	0,15 ± 0,03
Al	%	9,2	9,2	9,3	9,5	9,3 ± 0,3
As	mg.kg <sup>-1</sup>	6,5	6,3	6,4	6,2	6,4 ± 0,3
Ba	mg.kg <sup>-1</sup>	364	368	363	367	366 ± 5
Be	mg.kg <sup>-1</sup>	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2 ± 0,1
Ca	%	0,75	0,76	0,77	0,80	0,77 ± 0,04
Cd	mg.kg <sup>-1</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24 ± 0,01
Co	mg.kg <sup>-1</sup>	9,1	9,6	9,2	9,5	9,4 ± 0,5
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	250	261	253	254	255 ± 9
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	15	15	14	15	15 ± 1
Fe	%	3,1	3,0	3,1	3,2	3,1 ± 0,2
Hg	mg.kg <sup>-1</sup>	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	–
K	%	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9 ± 0,1
Li	mg.kg <sup>-1</sup>	50	58	55	54	54 ± 7
Mg	%	0,94	0,93	0,95	0,96	0,95 ± 0,03
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	365	361	372	373	368 ± 11
Mo	mg.kg <sup>-1</sup>	11,1	11,2	11,4	11,0	11,0 ± 0,3
Na	%	1,7	1,7	1,8	1,9	1,8 ± 0,2
Nb	mg.kg <sup>-1</sup>	15,2	15,1	15,2	14,8	15,1 ± 0,4
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	29	35	29	30	31 ± 6
P	mg.kg <sup>-1</sup>	1054	1057	1040	1030	1045 ± 25
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	28	28	26	27	27 ± 2
Sb	mg.kg <sup>-1</sup>	0,38	0,38	0,36	0,37	0,37 ± 0,02
Se	mg.kg <sup>-1</sup>	1,1	1,0	1,2	1,2	1,1 ± 0,2
Sn	mg.kg <sup>-1</sup>	4,4	4,5	4,6	4,4	4,5 ± 0,2
Sr	mg.kg <sup>-1</sup>	132	133	132	133	133 ± 1
Ti	%	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38 ± 0,01
Tl	mg.kg <sup>-1</sup>	0,60	0,61	0,59	0,59	0,60 ± 0,02
V	mg.kg <sup>-1</sup>	87	88	86	88	87 ± 2
W	mg.kg <sup>-1</sup>	9,6	9,3	9,2	9,3	9,35 ± 0,30
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	71	74	73	73	73 ± 3

Fonte: elaborado pelos autores

A **Figura 35** apresenta o gráfico de distribuição de tamanho de partículas para o lote piloto. Obteve-se, com boa reprodutibilidade, uma mediana de 12  $\mu\text{m}$ , com 90 % do material entre 2  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$ .

**Figura 35 – Distribuição de tamanho de partículas para o lote piloto**



Fonte: elaborado pelos autores

## 4 Conclusões

O fluxograma de trabalho adotado foi adequado para a caracterização química do material de sedimento estuarino preparado, evidenciado pelos resultados obtidos para com os materiais de referência empregados para controle de qualidade. Foi possível caracterizar o material para 31 elementos, incluindo elementos majoritários (maiores) e traços potencialmente tóxicos.

O material obtido após os processos de moagem e mistura apresentou estreita distribuição de tamanho de partículas. As concentrações determinadas para os metais potencialmente tóxicos foram abaixo dos valores orientadores estabelecidos pela CONAMA nº454 (BRASIL, 2012).

O legado que este projeto gerou amplia nossa capacidade de desenvolver novos materiais de referência necessários para o atendimento de demandas legais relacionadas à saúde e à preservação do meio ambiente, além de necessidades do meio acadêmico-científico.

## 5 Agradecimentos

À Fundação de Apoio ao IPT - FIPT pelo suporte financeiro (PTC 1060-17/ 500361A). Ao Dr. Pablo Vásquez e ao Bel. Paulo Santos pelo auxílio na esterilização do material realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) - Irradiador Multipropósito de <sup>60</sup>Co. À Msc. Bianca Kim pela elaboração do mapa de Santos. À empresa Subgeo pelo apoio na coleta de sedimento.

## 6 Referências

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 92, p. 89, 16 maio 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 216, 8 nov. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília: MS, 2017. Disponível em: <<http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2019.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Ottawa: CCME, 1995. (Technical Secretariat of the Ccme Task Group on Water Quality Guidelines).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016**. São Paulo: CETESB, 2017. 287 p.

FRANKLIN, R. R.; FÁVARO, D. I. T.; DAMATO, S. R. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 3017, p. 99-110, 2016.

GARRISON, T. Fundamentos de oceanografia. In: GARRISON, T. (Org.). **Sedimentos oceânicos**. 7. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. Cap. 5.

GOOGLE EARTH. **Imagem da Ponte sobre o Rio Jurubatuba – Santos**. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

KIM, B. S. M.; SALAROLI, A. B.; FERREIRA, P. A. L.; SARTORETTO, J. R.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. Spatial distribution and enrichment assesment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 333-338, 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guide 35**: Reference Materials – General and statistical principles for certification. Geneve: ISO, 2017. 105 p.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, n. 9, p. 990-1000, 2000.

DOI 10.34033/2526-5830-v3n11-96

