INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DOS RESERVATÓRIOS DOS
SISTEMAS BILLINGS E GUARAPIRANGA**

LARISSA DE SOUZA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
– Aplicações**

Orientadora:

Prof^a. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

São Paulo
2017

*Aos meus pais Carmélia e
Jorge, as minhas irmãs Adriana e
Daniela e ao meu eterno bebê de
quatro patas Sandy (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu pai Ogum e meu mentor e guia espiritual baiano Jeremias pela proteção, luz e orientação, por guiarem meus caminhos e me fazer perceber que seria capaz de realizar esse trabalho.

A Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, por aceitar fazer parte desse projeto, pela orientação, paciência, repreensão, apoio, incentivo, confiança e por acreditar na execução desse trabalho.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pelo apoio financeiro e ao IPEN, pela oportunidade de realização desse projeto.

Aos amigos, colegas e funcionários do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq), pela amizade e momentos de descontração. Em especial aos parceiros Dr. Guilherme Soares Zahn, Heloíse Henrique, Maurício Barlera, Matheus Angelini, Regina Beck Ticianelli, Renata Mendes e Suellen Coutinho pelo incentivo, apoio, colaboração e momentos de alegria.

Aos professores doutores do CRPq, pelas contribuições e incentivos recebidos durante esse trabalho, em especial a Dra. Mitiko Saiki pela ajuda com os cálculos de Z score.

A Isabella Leal Bordon pela parceria e auxílio com as análises estatísticas.

Ao Msc Francisco Jorge Ferreira, pela oportunidade, auxílio e encorajamento para a realização desse projeto.

Aos funcionários do Setor de Coleta e Amostragem da CETESB pela coleta das amostras.

Aos funcionários do Laboratório da CETESB de Limeira pelas análises de Granulometria.

Aos funcionários do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB: Adalberto Aparecido Diniz, Cláudia Lúcia Aguiar Araújo, Claudio Amaro, Concenttina Lanza, Eliana Maria de Cerqueira, Eleine Bostelmann, Gustavo Ferreira, Paula Ludmila Marche, Robson Leocádio Franklin, Rosana Bispo Mota, Sharlley Alves Silva, Tibério Cezar Oliveira Brandi e Valter Roberto Diniz, pelas contribuições e apoio.

Aos amigos e parceiros de CETESB, Anselmo Alves, Ewerton Ferrão, Felipe Borsos Baião, Fernanda de Mendonça, Mariana Oliveira e Uyara Cayenne da Silva pelas análises realizadas, pela amizade, carinho, incentivo, apoio, momentos de diversão e por fazerem parte da minha vida, em especial a Juliana Freitas também pela amizade, carinho, incentivo, apoio, momentos de diversão e por fazer parte da minha vida, bem como pela

verdadeira parceria junto a esse projeto, por meio da realização das análises e do auxílio com os cálculos de incerteza, sempre com muita paciência e dedicação.

Ao Gabriel Sepúlveda Rodrigues por esses vinte anos de amor, companheirismo, parceria, amizade e por estar sempre ao meu lado com muito carinho, atenção e paciência.

E por último os meus sinceros agradecimentos às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais Maria Carmélia de Souza e Jorge Jesus da Silva, pelo amor incondicional, por estarem sempre comigo em todos os momentos, pela paciência, pelo carinho, por suportarem meus defeitos sempre com muita tolerância, pelo incentivo, dedicação e pelo exemplo que me tornou na pessoa que sou hoje. As minhas irmãs Adriana de Souza Silva e Daniela de Souza Silva, por cuidarem de mim desde sempre, pelos bons momentos, pelo amor e companheirismo, por suportarem minhas “pentelhices” e por permanecerem ao meu lado em todos os momentos da minha vida. E pra finalizar o meu muito obrigada ao meu bebê de quatro patas Sandy (*in memoriam*), pelos quinze anos de felicidade, fidelidade, lealdade, amor e por me proporcionar as maiores alegrias nos dias vividos ao seu lado.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente com a realização desse trabalho os meus sinceros agradecimentos.

Sim

Sandy Leah/Lucas Lima

Eu senti
O vento arrastar o medo pra longe de mim
Eu senti
O tempo se abrir e o sol tocar a pele

E eu vi que eu podia mais do que eu sabia
Eu vi a vida se abrir pra mim
Quando eu disse sim

Eu disse sim pro mundo
Eu disse sim pro sonhos
E pra tudo que eu não previa
Sim pro inexplicável
Eu disse sim, eu caso
Eu disse sim pra tudo que eu podia
E eu podia mais do que eu sabia

Eu vivi fugindo de arrependimentos
Sem me redimir
Me perdi, navegando em erros
Sem buscar o leme

E eu vi que eu podia mais
Do que eu sabia
Eu vi a vida se abrir pra mim
Quando eu disse sim

Eu disse sim pro mundo
Eu disse sim pro sonhos
E pra tudo que eu não previa
Sim pro inexplicável
Eu disse sim, eu caso
Eu disse sim pra tudo que eu podia
E eu podia mais do que eu sabia

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS TÓXICOS E ELEMENTOS TERRAS RARAS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DOS RESERVATÓRIOS DOS SISTEMAS BILLINGS E GUARAPIRANGA

Larissa de Souza Silva

RESUMO

O excessivo processo de urbanização da Região Metropolitana de São Paulo resultou na perda das características naturais dos seus cursos d'água ocasionando profundas alterações nos regimes de vazão e de qualidade. O objetivo desse estudo foi avaliar a concentração de metais tóxicos, os semi-metais As, Sb e Se e os elementos terras raras, presentes em amostras de sedimento superficiais coletadas nos Reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande. Os elementos Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se e Zn foram determinados pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Alguns elementos maiores, traço e elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) foram determinados pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). A concentração de Hg total foi determinada pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). A validação das metodologias foi realizada por meio da análise de materiais de referência certificados. Para avaliar as possíveis fontes de contaminação antrópicas foram utilizadas as ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*). Os resultados obtidos pelas técnicas foram comparados com os valores orientadores TEL e PEL estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) e adotados pela CETESB. Todos os pontos analisados apresentaram valores > TEL para todos os metais e dois pontos da represa Billings (BILL02100 e 02030), valores > PEL para As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, provavelmente em decorrência do recebimento das águas do Rio Pinheiros e das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. Os valores de FE e *IGeo* calculados apontaram possíveis contaminações antrópicas para Sb e Se para os elementos determinados por ICP OES e de As, Cr, Sb e Zn, por INAA. O reservatório Billings apresentou, em geral, as maiores concentrações para os elementos analisados, indicando uma má qualidade de seus sedimentos. Este estudo confirma a necessidade de um monitoramento frequente da qualidade do sedimento nos reservatórios estudados como procedimento indispensável para avaliação periódica da qualidade das bacias, considerando sua importância no fornecimento de água para a Região Metropolitana de São Paulo.

Palavras chave: sedimento, metais tóxicos, elementos terras raras, complexo Billings

EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF TOXIC METALS AND RARE GROUND ELEMENTS IN SAMPLES OF SEDIMENTS OF THE BILLINGS AND GUARAPIRANGA SYSTEMS RESERVOIRS

Larissa de Souza Silva

ABSTRACT

The excessive urbanization process of the São Paulo Metropolitan Region resulted in the loss of the natural characteristics of its watercourses causing serious changes in flow and quality regimes. The objective of this study was evaluate the concentration of toxic metals, semi metals As, Sb and Se, and rare earth elements present in surface sediment samples collected at the Billings, Guarapiranga and Rio Grande Reservoirs. The Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se and Zn elements were analyzed using Optical Emission Spectrometry With Inductively Coupled Plasma (ICP OES). Some major, trace and rare earth elements (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb and Yb) were analyzed by the Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) technique. The total Hg concentration was determined by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry technique (CVAAS). The validation of the methodologies was performed by means of the certified reference material analyses. To assess the sources of anthropogenic contamination, the enrichment factor (EF) and the geoaccumulation index (*IGeo*) were calculated. The results obtained for both techniques were compared with TEL and PEL oriented values established by CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) and adopted by CETESB (Environmental Company of the Sao Paulo State). All sampling points showed concentration values for toxic metals >TEL and 2 points at Billings Reservoir (BILL02030 and 02100), values > PEL for As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, probably due to the entrance of the Pinheiros River waters and drainage basins of the Cocaia and Bororé streams. The calculated EF and *IGeo* values indicated possible anthropogenic contamination for Sb and Se for the elements determined by ICP OES and As, Cr, Sb and Zn, obtained by INAA. The Billings reservoir presented, in general, the highest concentrations for the analyzed elements, indicating a poor quality of its sediments. This study confirms the need of a frequent monitoring of the sediment quality in the studied reservoirs as an indispensable procedure for periodic evaluation of the basin quality, considering its importance in the water supply for the Metropolitan Region of São Paulo.

Key words: sediment, toxic metals, rare earth elements, Billings complex

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Sedimento.....	21
1.1.1 Avaliação da qualidade do sedimento.....	22
1.1.2 Determinação de metais em sedimento.....	23
1.1.3 Monitoramento da qualidade de sedimento.....	24
1.1.4 Valores orientadores de qualidade de sedimentos ou Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS).....	25
1.2 Metais.....	27
1.3 Elementos Terras Raras.....	30
1.4 Importância e descrição da área de estudo.....	31
1.5 Reservatório Billings.....	36
1.6 Reservatório Guarapiranga.....	38
1.7 Reservatório Rio Grande.....	40
1.8 Revisão da literatura.....	41
1.9 Objetivos.....	48
1.10 Objetivos Específicos.....	48
2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	50
2.1 Técnicas analíticas utilizadas para determinação de metais, elementos terras raras e traço em sedimentos.....	50
2.1.1 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).....	50
2.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	54
2.1.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica com geração de vapor frio (CV AAS).....	57
2.1.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).....	58
2.1.3.1 Espectrometria Gama.....	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1 Área de estudo.....	63

3.2	Amostragem.....	63
3.2.1	<i>Locais de amostragem.....</i>	64
3.3	Preparação das amostras de sedimento.....	65
3.4	Análise granulométrica.....	65
3.5	Determinação de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT).....	78
3.6	Determinação de metais, elementos traço e terras raras.....	79
3.6.1	<i>Determinação de metais por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).....</i>	79
3.6.1.1	<i>Preparação e digestão das amostras e material de referência.....</i>	80
3.6.2	<i>Determinação de Mercúrio total por Espectrometria de Absorção Atômica Com Geração de Vapor Frio (CV AAS).....</i>	82
3.6.3	<i>Aceitação dos resultados de ICP OES e CV AAS.....</i>	83
3.6.3.1	<i>Desvio Padrão Relativo e Erro Relativo.....</i>	83
3.6.3.2	<i>Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ).....</i>	84
3.6.4	<i>Determinação de elementos maiores, traço e terras raras por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).....</i>	85
3.6.4.1	<i>Preparação dos padrões sintéticos.....</i>	85
3.6.4.2	<i>Procedimento experimental.....</i>	86
3.6.4.3	<i>Espectrometria Gama.....</i>	87
3.6.4.4	<i>Validação da metodologia de INAA.....</i>	88
3.6.4.5	<i>Aceitação dos resultados (critério de Z score).....</i>	88
3.6.4.6	<i>Limite de Detecção e Quantificação.....</i>	89
3.6.4.7	<i>Fator de Enriquecimento (FE).....</i>	90
3.6.4.8	<i>Índice de Geoacumulação (IGeo).....</i>	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.1	Resultados da análise de parâmetros Físico-Químicos da Água, análise Granulométrica e Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT).....	92
4.2	Resultados de concentração de metais em sedimentos obtidos por meio de digestão ácida (potencialmente disponíveis para a coluna d'água).....	98
4.2.1	<i>Determinação por ICP OES - validação da metodologia.....</i>	98
4.2.1.1	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....</i>	100
4.2.1.2	<i>Resultados obtidos para as amostras de sedimento por ICP OES.....</i>	100
4.2.2	<i>Determinação por CV AAS.....</i>	115

4.2.2.1 Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ).....	116
4.2.2.2 Resultados obtidos para as amostras de sedimento por CV AAS.....	116
4.2.3 Comparação das concentrações das campanhas de coleta do reservatório Billings.....	119
4.2.4 Comparação dos resultados obtidos para metais e NKT, com resultados da CETESB.....	120
4.2.5 Comparação das concentrações de metais nos sedimentos dos reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande obtidos em estudos anteriores.....	129
4.2.5.1 Reservatório Guarapiranga.....	129
4.2.5.2 Reservatório Billings.....	130
4.2.5.3 Reservatório Rio Grande.....	132
4.3 Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo).....	133
4.4 Tratamento estatístico dos dados - ICP OES e CV AAS (Análise Multivariada)...	144
4.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA).....	144
4.5 Resultados de concentração total para metais, elementos maiores e traço.....	151
4.5.1 Determinações pela técnica de INAA.....	151
4.5.1.1 Validação da metodologia de INAA.....	151
4.5.1.2 Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ).....	154
4.5.1.3 Resultados obtidos para as amostras de sedimento por INAA.....	155
4.5.1.4 Fator de Enriquecimento (FE).....	163
4.5.1.5 Índice de Geoacumulação (IGeo).....	172
4.6 Padrão de distribuição dos ETRs nas amostras de sedimento.....	180
4.7 Comparação dos resultados das análises obtidos pelas técnicas de ICP OES e INAA.....	187
5 CONCLUSÃO.....	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	198
ANEXO I.....	212
ANEXO II.....	214
ANEXO III.....	216
ANEXO IV.....	218
ANEXO V.....	221
ANEXO VI.....	224
ANEXO VII.....	226

ANEXO VIII.....228
ANEXO IX.....230

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce) (CETESB, 2014).....	27
TABELA 1.2 - Fontes antrópicas e usos dos metais tóxicos.....	28
TABELA 3.1 - Locais de Amostragem das amostras de sedimento superficial analisados no presente estudo e respectivas coordenadas geográficas.....	67
TABELA 3.2 - Valores da Curva de Calibração dos elementos para a análise de ICP OES.....	81
TABELA 3.3 - Padrões pipetados e suas respectivas massas para os elementos de interesse.....	86
TABELA 3.4 - Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA.....	88
TABELA 3.5 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de <i>IGeo</i> calculados.....	91
TABELA 4.1 - Resultado das análises <i>in situ</i> (parâmetros físicos e químicos) da água.....	93
TABELA 4.2 - Resultado da análise granulométrica das amostras de sedimento.....	95
TABELA 4.3 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), nas amostras de sedimentos.....	97
TABELA 4.4 - Valores de concentração determinados para o material de referência <i>Sandy Clay Soil</i> (CRM049 (Sigma)) pela técnica de ICP OES.....	99
TABELA 4.5 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES.....	100
TABELA 4.6 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) dos elementos obtidas pela técnica de ICP OES para as amostras de sedimento (1ª campanha).....	109
TABELA 4.7 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) dos elementos obtidas pela técnica de ICP OES para as amostras de sedimento (2ª campanha).....	110
TABELA 4.8 - Histórico de Avaliação do Sedimento.....	111

TABELA 4.9 - Valores de concentração (mg kg^{-1}), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do reservatório Billings (1ª e 2ª campanha).....	112
TABELA 4.10 - Valores de concentração (mg kg^{-1}), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do reservatório Guarapiranga (1ª e 2ª campanha).....	113
TABELA 4.11 - Valores de concentração (mg kg^{-1}), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do reservatório Rio Grande (2ª campanha).....	114
TABELA 4.12 - Valores de concentração de Hg total determinados para os materiais de referência pela técnica de CVAAS.....	115
TABELA 4.13 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de CV AAS.....	116
TABELA 4.14 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica CV AAS para as amostras de sedimento (1ª e 2ª campanha).....	117
TABELA 4.15 - Resultados obtidos para o teste t, para as concentrações dos elementos obtidos por ICP OES e CV AAS, reservatório Billings (1ª campanha vs 2ª campanha).....	120
TABELA 4.16 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento RGDE 02900 - Reservatório RIO GRANDE.....	123
TABELA 4.17 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento GUAR 00900 - Reservatório GUARAPIRANGA.....	125
TABELA 4.18 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento BILL 02100 - Reservatório BILLINGS.....	127
TABELA 4.19 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (1ª campanha).....	134

TABELA 4.20 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (2ª campanha).....	135
TABELA 4.21 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (1ª campanha).....	135
TABELA 4.22 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (2ª campanha).....	136
TABELA 4.23 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (1ª campanha).....	138
TABELA 4.24 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (2ª campanha).....	138
TABELA 4.25 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC como valores de referência (1ª campanha).....	139
TABELA 4.26 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC como valores de referência (2ª campanha).....	139
TABELA 4.27 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (1ª campanha).....	140
TABELA 4.28 - Valores de <i>IGeo</i> , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (2ª campanha).....	140
TABELA 4.29 - Resultado da Análise de Componentes Principais com valores /0,6/ selecionados (1ª campanha).....	145
TABELA 4.30 - Coordenadas das Componentes Principais das amostras de sedimento (1ª campanha).....	146
TABELA 4.31 - Resultado da Análise de Componentes Principais com valores /0,6/ selecionados (2ª campanha).....	148
TABELA 4.32 - Coordenadas das Componentes Principais das amostras de sedimento (2ª campanha).....	149
TABELA 4.33 - Valores de Limite de Detecção (LD) (mg kg^{-1}) e Limite de Quantificação (LQ) (mg kg^{-1}), obtidos pela técnica de INAA.....	154

TABELA 4.34 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras de sedimento (1ª campanha).....	157
TABELA 4.35 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras de sedimento.....	158
TABELA 4.36 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório Billings (1ª e 2ª campanha).....	159
TABELA 4.37 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório Guarapiranga (1ª e 2ª campanha).....	160
TABELA 4.38 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório Rio Grande (2ª campanha).....	162
TABELA 4.39 - Resultados obtidos para o teste t, para as concentrações dos elementos obtidos por INAA, reservatório Billings (1ª campanha vs 2ª campanha).....	163
TABELA 4.40 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (1ª campanha).....	164
TABELA 4.41 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência (2ª campanha).....	165
TABELA 4.42 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC, como valores de referência (1ª campanha).....	166
TABELA 4.43 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC, como valores de referência (2ª campanha).....	167
TABELA 4.44 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo, como valores de referência (1ª campanha).....	168
TABELA 4.45 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo, como valores de referência (2ª campanha).....	169
TABELA 4.46 - Valores de <i>IGeo</i> obtidos a partir dos valores de concentração do NASC (1ª campanha).....	172
TABELA 4.47 - Valores de <i>IGeo</i> obtidos a partir dos valores de concentração do NASC (2ª campanha).....	173

TABELA 4.48 - Valores de <i>IGeo</i> a partir dos valores de concentração do UCC (1ª campanha).....	174
TABELA 4.49 - Valores de <i>IGeo</i> a partir dos valores de concentração do UCC (2ª campanha).....	175
TABELA 4.50 - Valores de <i>IGeo</i> a partir dos valores de concentração do Solo (1ª campanha).....	176
TABELA 4.51 - Valores de <i>IGeo</i> a partir dos valores de concentração do Solo (2ª campanha).....	177
TABELA 4.52 - Valores de concentração para os ETRs nas amostras de sedimentos (1ª coleta): somatória, leves, médios, pesados, anomalias de Ce e Eu.....	182
TABELA 4.53 - Valores de concentração para os ETRs nas amostras de sedimentos (2ª coleta): somatória, leves, médios, pesados, anomalias de Ce e Eu.....	183

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Complexo Billings – Guarapiranga (CETESB, 2014).....	34
FIGURA 2.1 - Secção transversal de uma tocha utilizada em espectroscopia de emissão (HARRIS, 2005).....	52
FIGURA 2.2 - Temperaturas atingidas pelo plasma de argônio (SKOOG et. al., 1998).....	53
FIGURA 2.3 - Linhas de emissão e de absorção em um espectro de absorção atômica (SKOOG et. al., 1998).....	55
FIGURA 2.4 - Secção transversal de uma lâmpada de catodo oco (SKOOG et. al., 1998).....	56
FIGURA 2.5 - Sinal de saída de padrão e amostra em um espectrômetro com atomizador eletrotérmico (SKOOG et. al., 1998).....	57
FIGURA 2.6 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.....	60
FIGURA 2.7 - Espectro de raios gama (ARCHAEOMETRY LABORATORY, 2009).....	62
FIGURA 3.1 - Amostrador Van Veen, utilizado na coleta de sedimento (USEPA, 2007).....	64
FIGURA 3.2 - Mapa da UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê) (CETESB, 2016).....	68
FIGURA 3.3 - Pontos de Coleta (CETESB, 2016).....	69
FIGURA 3.4 - Ponto BILL 02030 - No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira.....	70
FIGURA 3.5 - Ponto BILL 02100 - Braço do Bororé.....	71
FIGURA 3.6 - Ponto BILL 02500 - No meio do corpo central, sob a ponte da Rod. dos Imigrantes.....	72
FIGURA 3.7 - Ponto BILL 02900 - Próximo à barragem reguladora Billings-Pedras.....	73
FIGURA 3.8 - Ponto BITQ 00100 - Captação da SABESP.....	74

FIGURA 3.9 - Ponto GUAR 00900 - No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira.....	75
FIGURA 3.10 - Ponto GUAR 00100 - Braço do Rio Parelheiros.....	76
FIGURA 3.11 - Ponto RGDE 02900 - Próximo a Rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP.....	77
FIGURA 3.12 - Ponto RGDE 02200 - No Clube Prainha Tahiti Camping Náutica.....	78
FIGURA 4.1 - Porcentagem de Areia, Argila e Silte das amostras de sedimento coletadas na 1ª campanha de amostragem.....	96
FIGURA 4.2 - Concentração de As em ambas as campanhas de coleta.....	104
FIGURA 4.3 - Concentração de Cd em ambas as campanhas de coleta.....	104
FIGURA 4.4 - Concentração de Cr em ambas as campanhas de coleta.....	105
FIGURA 4.5 - Concentração de Cu em ambas as campanhas de coleta.....	105
FIGURA 4.6 - Concentração de Ni em ambas as campanhas de coleta.....	106
FIGURA 4.7 - Concentração de Pb em ambas as campanhas de coleta.....	106
FIGURA 4.8 - Concentração de Zn em ambas as campanhas de coleta.....	107
FIGURA 4.9 - Concentração de Hg em ambas as campanhas de coleta.....	118
FIGURA 4.10 - Valores de FE, calculados com valores de referência de <i>NASC</i>	137
FIGURA 4.11 - Valores de FE, calculados com valores de referência de Solo.....	137
FIGURA 4.12 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de <i>NASC</i>	142
FIGURA 4.13 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de <i>UCC</i>	142
FIGURA 4.14 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de Solo.....	143
FIGURA 4.15 - Gráfico das amostras de sedimentos em função das coordenadas das componentes principais mais significativas (1ª campanha).....	147
FIGURA 4.16 - Gráfico das amostras de sedimentos em função das coordenadas das componentes principais mais significativas (2ª campanha).....	150
FIGURA 4.17 - Gráfico de Z score para o material de referência <i>Soil-5 (IAEA)</i>	151

FIGURA 4.18 - Gráfico de Z score para o material de referência <i>Lake Sediment SL-1</i> (IAEA).....	152
FIGURA 4.19 - Gráfico de Z score para o material de referência <i>Lake Sediment SL-3</i> (IAEA).....	152
FIGURA 4.20 - Gráfico de Z score para o material de referência <i>BEN-Basalt</i>	153
FIGURA 4.21 - Gráfico de Z score para o material de referência <i>GSN-Granite</i>	153
FIGURA 4.22 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de <i>NASC</i>	170
FIGURA 4.23 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de <i>UCC</i>	171
FIGURA 4.24 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de Solo.....	171
FIGURA 4.25 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de <i>NASC</i>	178
FIGURA 4.26 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de <i>UCC</i>	178
FIGURA 4.27 - Valores de <i>IGeo</i> , calculados com os valores de referência de Solo.....	179
FIGURA 4.28 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Guarapiranga (GUAR) (1 ^a e 2 ^a coleta), pelo folhelho médio (<i>NASC</i>) e pelo solo da Guarapiranga.....	185
FIGURA 4.29 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Billings (BILL) e BITQ (1 ^a e 2 ^a coleta), pelo folhelho médio (<i>NASC</i>) e pelo solo da Guarapiranga.....	186
FIGURA 4.30 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Rio Grande (RGDE) (2 ^a coleta), pelo folhelho médio (<i>NASC</i>) e pelo solo da Guarapiranga.....	187
FIGURA 4.31 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA nas amostras de sedimento.....	188

CAPÍTULO 1

1 Introdução

O crescente processo de eutrofização dos reservatórios é resultado da utilização de fertilizantes nos corpos d'água, além do aumento no processo de urbanização em torno desses reservatórios e das atividades industriais que contribuem para o aumento da carga de nutrientes e matéria orgânica presentes nos reservatórios (FONSECA, 2010).

Os reservatórios são sistemas aquáticos construídos em consequência do crescimento industrial e socioeconômico do Brasil, com a finalidade de gerar energia elétrica. Com a construção dos reservatórios surgiram em grande quantidade os ecossistemas lacustres artificiais, o que resultou em alterações hidrológicas, atmosféricas e biológicas, devido aos impactos ambientais ocorridos durante e após a construção dos reservatórios, em decorrência da mudança do solo no entorno das obras (CETESB, 2016; ESTEVES, 1998).

A construção dos reservatórios também foi responsável por regular as principais bacias hidrográficas do Brasil, constituindo um importante impacto qualitativo e quantitativo nos principais ecossistemas de águas interiores. Esses ecossistemas são divididos em lóticos e lênticos. Os lóticos são os representados pelos ambientes de água corrente, como por exemplo, os rios. Já os lênticos são os ambientes de água parada, como por exemplo, lagos e reservatórios (CETESB, 2016; ESTEVES, 1998).

O represamento das águas é responsável pela mudança nesses regimes, passando de lótico (comum aos rios) para lêntico, reduzindo o fluxo e a velocidade das águas, o que favorece a deposição de partículas em suspensão, acumulando-as no fundo dos reservatórios, resultando em sedimentação (CETESB, 2016; ESTEVES, 1998).

Os sedimentos constituem uma grande e importante fonte de estudo, visto que sua formação é proveniente de material sólido carregado pelo vento, gelo e água da superfície da terra. Também procedem da deposição de material orgânico oriundo de

animais e vegetais que residem no local. Grande parte desses materiais é depositada nos rios, lagos e reservatórios durante muitos anos (CAMPAGNOLI, et. al., 1999; BEVILACQUA, 1996).

Em relação aos sedimentos de fundo, estes exercem um importante papel no que diz respeito à poluição dos rios por metais tóxicos. Eles representam a qualidade do sistema aquático e podem ser utilizados para verificar a presença de contaminantes que não se mantêm solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Também podem ser utilizados no estudo de poluição, como indicadores da presença de metais tóxicos, elementos traço e terras raras (BOSTELMANN, 2006).

Os processos biogeoquímicos são responsáveis pela concentração das espécies químicas, juntamente com o tamanho da partícula de sedimento, uma vez que quanto menor a partícula, maior é a concentração dos contaminantes, o que influencia na adsorção desses contaminantes (BOSTELMANN, 2006).

O presente estudo tem por objetivo, avaliar amostras de sedimento de nove pontos da UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Alto Tietê), que foram definidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, em pontos estratégicos dessa bacia, em duas campanhas de coleta. A partir dos resultados obtidos, será possível obter dados atuais a respeito das concentrações e impactos ambientais de metais e elementos terras raras nos ambientes aquáticos estudados.

1.1 Sedimento

O sedimento consiste na camada de material particulado que se encontra no fundo dos corpos d'água, responsável pelo transporte, liberação e acúmulo de compostos tóxicos e de nutrientes, representando uma fonte potencial de contaminação para o meio aquático, comprometendo a biota e a população que se utiliza as águas para fins de abastecimento (QUINÁGLIA, 2006).

O sedimento é constituído por uma fração de material orgânico e outra de material inorgânico, variando em proporção, tamanho de partículas e em composição conforme o local de estudo. É resultado dos processos de intemperismo e erosão sobre as rochas e minerais e, também, de processos químicos e biológicos naturais do ecossistema

aquático e da deposição da matéria orgânica nesses ambientes. É carreado pelo vento, gelo e água da superfície terrestre, sendo responsável por arrastar consigo os metais e demais poluentes presentes na água, ar e no solo (CAMPAGNOLI, et. al., 2001; QUINÁGLIA, 2006; MUDROCK & MACKNIGHT, 1991; MOREIRA & BOAVENTURA, 2003).

O sedimento representa o habitat de muitos organismos bênticos e epibênticos, além de influenciar o destino final de substâncias químicas em ecossistemas aquáticos já que atua como reservatório, tornando-se a principal fonte das substâncias presentes nesses sistemas. O estudo dos sedimentos é muito importante para avaliar a deposição de substâncias nos corpos d'água, já que a ação antrópica é responsável pelo despejo de esgotos não tratados e efluentes industriais e domésticos nos ambientes aquáticos, afetando a qualidade do ecossistema (CAMPAGNOLI, et. al., 2001; CCME, 2002; DIAS, 2004; QUINÁGLIA, 2006; MUDROCK & MACKNIGHT, 1991).

As atividades antrópicas podem modificar o processo natural de formação dos sedimentos, a sua análise fornece informações importantes sobre o meio ambiente para a compreensão dos processos naturais e também da influência antrópica nesses processos (BOSTELMANN, 2006; IAEA, 2003).

1.1.1 Avaliação da qualidade do sedimento

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB utiliza 34 variáveis para avaliação da qualidade dos sedimentos, divididas em:

- Variáveis Físicas: Granulometria (areia, silte e argila), Série de Resíduos (fixo, totais e voláteis) e Umidade;
- Variáveis Químicas: Orgânicas e Inorgânicas;
- Variáveis Hidrobiológicas: Comunidade Bentônica;
- Variáveis Toxicológicas: Deformidade em bento de *Chironomus sp.*, ensaio de toxicidade aguda/subletal com o anfípodo *Hyalella azteca*, ensaio de mutação reversa (teste de Ames) e teste de toxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri*.

A propriedade física mais importante dos sedimentos é a sua classificação textural, baseada na análise granulométrica, que determina as dimensões das partículas que compõem as amostras de sedimento, influenciando os fenômenos de adsorção, constante nas frações silte e argila. Determinadas propriedades físicas dos sedimentos são importantes para estudar os depósitos sedimentares e a dinâmica sedimentar que os originou (CETESB, 2016; DIAS, 2004).

Os metais podem ser encontrados nos sedimentos e podem ser fixados por adsorção sobre a superfície das partículas minerais, por complexação com as partículas orgânicas e por reações de precipitação, e sua fixação no sedimento é diretamente influenciada pelas condições físico-químicas do ambiente, tais como, pH, concentração de sulfeto e quantidade de matéria orgânica (BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2016; QUINÁGLIA, 2006).

1.1.2 Determinação de metais em sedimento

A avaliação do sedimento juntamente com sua relação com o ambiente tornou-se importante e necessária nos últimos anos. Através da análise do sedimento é possível avaliar a contaminação por metais, além de traçar o histórico de poluição por parte dos metais (PRESLEY et. al. 1980; AL-JUNDI et. al., 1997).

Os metais podem ser determinados por várias técnicas analíticas, como por exemplo, espectrometria de raios gama (utilizada para a determinação de radionuclídeos naturais e/ou artificiais), análise por ativação com nêutrons e fluorescência de raios X são técnicas não destrutivas utilizadas na caracterização multielementar (IAEA, 2003).

As técnicas de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) (técnica monoelementar), são utilizadas para determinação de elementos maiores, menores e traço (CETESB, 2016).

Os metais podem estar presentes no sedimento devido à ação antrópica em relação ao ecossistema aquático em estudo. De acordo com a CETESB, alguns metais, como por exemplo, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco, podem representar a interferência humana sobre o meio aquático (CETESB, 2016).

1.1.3 Monitoramento da qualidade de sedimento

Por apresentar um histórico da influência de atividades humanas sobre os ambientes aquáticos, o sedimento tem sido utilizado frequentemente em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos (CETESB, 2013).

A CETESB é o principal órgão ambiental responsável por monitorar a qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, do ar e do solo. Também é responsável pela realização de exames e análises essenciais ao exercício das atividades de licenciamento, fiscalização e monitoramento ambiental no Estado de São Paulo (CETESB, 2013).

A CETESB também é responsável por um programa de monitoramento criado em 1974, que atualmente é constituído por 4 redes de monitoramento que permitem obter um diagnóstico da qualidade das águas, utilizando desde 2002 índices específicos para exprimir a qualidade das águas em seus múltiplos usos (CETESB, 2013):

- IAP - Índice de Qualidade das Águas para fins de abastecimento público;
- IVA - Índice de Qualidade das Águas para preservação da vida aquática. Este índice é contemplado pelos índices das comunidades aquáticas;
- IB - Índice de Balneabilidade.

Toda rede de monitoramento gera um volume de dados anual de 60.000 análises químicas, físicas e biológicas, realizadas por seus laboratórios, sediados em São Paulo e nas agências ambientais distribuídas pelo Estado de São Paulo (CETESB, 2013). Os principais objetivos da rede de monitoramento das águas interiores são:

- ✓ Avaliar a evolução da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo;
- ✓ Propiciar o levantamento das áreas prioritárias para o controle da poluição das águas, identificando trechos de rios e estuários onde a qualidade da água possa estar mais degradada, possibilitando ações preventivas e corretivas, pela CETESB e outros órgãos, como a construção de estações de tratamento de esgotos, emissários submarinos pelos municípios ou a adequação de lançamentos industriais;

- ✓ Subsidiar o diagnóstico e controle da qualidade das águas doces utilizadas para o abastecimento público, verificando se suas características são compatíveis com o tratamento existente, assim como para os múltiplos usos;
- ✓ Dar subsídio técnico para a execução dos Planos de Bacia e elaborar Relatórios de Situação dos Resíduos Hídricos para a cobrança do uso da água e para o estudo do enquadramento dos corpos hídricos;
- ✓ Fornecer subsídios para a implementação da Política Nacional de Saneamento Básico.

A avaliação da qualidade do sedimento é importante, uma vez que auxilia na complementação das informações da qualidade das águas, utilizando os Critérios de Qualidade dos Sedimentos (CQS). Os CQS consideram a classificação nas diferentes linhas de evidência, a concentração de substâncias químicas, ecotoxicidade, mutagenicidade e comunidade bentônica (CETESB, 2013).

A CETESB usa como critérios de avaliação da qualidade de sedimentos um total de 63 variáveis de qualidade divididas nos grupos de variáveis físicas, químicas, microbiológicas, hidrobiológicas e toxicológicas (CETESB, 2013).

1.1.4 Valores orientadores de qualidade de sedimentos ou Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS)

Substâncias químicas liberadas para o meio ambiente por processos naturais ou humanos podem entrar nos ecossistemas aquáticos e, em contato com a fase particulada, depositar-se na camada superficial do sedimento. Assim, com o acúmulo dessas substâncias no decorrer do tempo, o sedimento pode atuar como reservatórios de longo prazo de substâncias químicas para o ambiente aquático e para os organismos que vivem ou têm contato direto com o sedimento. Essas substâncias ou elementos químicos representam riscos potencialmente significativos e, por isso, o sedimento compreende um importante compartimento do ambiente aquático (CCME, 2002).

Valores orientadores de qualidade do sedimento são ferramentas que sintetizam informações sobre a relação entre as concentrações de substâncias químicas no sedimento e qualquer efeito biológico adverso resultante da exposição destas no ambiente aquático.

Com vistas à proteção da vida aquática, o Conselho Canadense dos Ministros do Meio Ambiente, CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*) estabeleceu valores orientadores baseados na concentração total de arsênio, metais e compostos orgânicos no sedimento, de forma a avaliar possíveis efeitos deletérios sobre a biota aquática. Estes dados são compilados numa base de dados de efeitos biológicos para sedimentos, BEDS (*Biological Effects Database for Sediments*) de modo a calcular dois valores de avaliação: TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). Sendo assim, três faixas de concentrações são consistentemente definidas: abaixo de TEL, ou a faixa de concentração em que raramente são esperados efeitos biológicos adversos (menos de 25% de ocorrência); a faixa entre TEL e PEL, em que ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos; e a faixa acima de PEL, ou a faixa na qual frequentemente ocorrem efeitos biológicos adversos (mais de 50% de ocorrência) (CCME, 2002).

Os valores orientadores TEL são também denominados ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*), que são valores de concentração de substâncias químicas em sedimentos de água doce e em sedimentos marinhos superficiais, quantificados por protocolos analíticos padronizados para cada substância. Na quantificação de metais em sedimentos, a escolha do método de digestão depende do uso pretendido para os resultados (quantificação da fração biodisponível ou avaliação geoquímica total). Como os ISQG's têm o objetivo de avaliar potenciais efeitos biológicos, os métodos de extração de metais traço removem a fração biologicamente disponível dos metais, e não os metais residuais (ligados à fração mineral do sedimento). Então, a "concentração total" refere-se à concentração de metais recuperados utilizando métodos de extração com água régia, ácido nítrico ou ácido clorídrico. Os valores orientadores de qualidade de sedimento devem ser reconhecidos como valores que refletem informação complementar em casos de informação confiável insuficiente ou inexistente sobre dados de toxicidade de sedimento. Os valores orientadores de qualidade de sedimento são apresentados na TAB. 1.1 (CCME, 2002).

Apesar da variedade de potenciais usos, os valores orientadores de qualidade de sedimento são suscetíveis de serem aplicados como ferramentas úteis na avaliação de risco potencial da exposição de substâncias químicas no sedimento e na formulação inicial de decisões de manejo (aceitabilidade de disposição em águas superficiais, remediação necessária, maior investigação local e priorização de locais). Os ISQG's também se

destinam ao uso em conjunto com outras informações complementares, que incluem concentrações basais em determinados locais, concentrações de outras substâncias de ocorrência natural, avaliação biológica, valores orientadores de qualidade ambiental de outros componentes (água, tecidos biológicos e solo) e são desenvolvidos unicamente para fins científicos (CCME, 2002).

TABELA 1.1 - Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce)

	<i>Ótima</i>	<i>Boa</i>	<i>Regular</i>	<i>Ruim</i>	<i>Péssima</i>
As (mg kg^{-1})	< 5,9	$\geq 5,9 - < 11,5$	$\geq 11,5 - < 17,0$	$\geq 17,0 - < 25,5$	$\geq 25,5$
Cd (mg kg^{-1})	< 0,6	$\geq 0,6 - < 2,1$	$\geq 2,1 - < 3,5$	$\geq 3,5 - < 5,3$	$\geq 5,3$
Cu (mg kg^{-1})	< 35,7	$\geq 35,7 - < 166,4$	$\geq 166,4 - < 197,0$	$\geq 197,0 - < 295,5$	$\geq 295,5$
Cr (mg kg^{-1})	< 37,3	$\geq 37,3 - < 63,7$	$\geq 63,7 - < 90,0$	$\geq 90,0 - < 135,0$	$\geq 135,0$
Hg (mg kg^{-1})	< 0,17	$\geq 0,17 - < 0,33$	$\geq 0,33 - < 0,48$	$\geq 0,48 - < 0,73$	$\geq 0,73$
Ni (mg kg^{-1})	< 18,0	$\geq 18,0 - < 27,0$	$\geq 27,0 - < 36,0$	$\geq 36,0 - < 54,0$	$\geq 54,0$
Pb (mg kg^{-1})	< 35,0	$\geq 35,0 - < 63,2$	$\geq 63,2 - < 91,3$	$\geq 91,3 - < 137,0$	$\geq 137,0$
Zn (mg kg^{-1})	< 123,0	$\geq 123,0 - < 219,0$	$\geq 219,0 - < 315$	$\geq 315,0 - < 473,0$	$\geq 473,0$

Fonte - CETESB, 2014

1.2 Metais

Os metais dispõem de algumas peculiaridades como, por exemplo, a facilidade de serem encontrados em todos os lugares, a possibilidade de nunca se esgotarem e a diferença das outras substâncias tóxicas por sua perenidade. Pela sua presença no ar, na água, no solo e nos alimentos podem gerar efeitos à saúde (PASCALICCHIO, 2002).

Por apresentarem efeitos tóxicos na biota, os metais tóxicos são considerados a principal fonte de contaminação de águas e sedimentos presentes entre os principais poluentes oriundos de atividades antrópicas e podem ser detectados sob diferentes formas químicas nos fundamentais compartimentos do ambiente (SILVA et. al., 2002; MORTATTI et. al., 2010).

Pela sua capacidade de capturar metais em água superficiais, os sedimentos tornam-se os principais representantes da qualidade da água, bem como podem indicar os efeitos das emissões antrópicas (BAUDO et. al., 1990; MORTATTI et. al., 2010).

Os sedimentos podem ser contaminados por nutrientes, metais, metaloides e compostos orgânicos. Altas concentrações desses contaminantes muitas vezes resultam de processos naturais, mas na maioria dos casos são decorrentes de ações antrópicas (BURTON JÚNIOR, 1992; MORTATTI et. al., 2010).

Os fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, queima de biomassa na zona rural, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais, mineração, fundição, refinamento e efluentes industriais constituem as principais fontes antrópicas de metais no ambiente (CARVALHO, 1992; MORTATTI et. al., 2010).

As atividades industriais e agrícolas favorecem o acúmulo de metais em solos e sedimentos. A presença antrópica dos elementos Cd, Co, Cr e Hg podem estar associados a produtos plásticos; Al, Sn, Ti e Zn aos produtos têxteis; os elementos Cd, Cu, Ni, Sb e Zn aos artigos microeletrônicos; Cr, Ni e Pb a produtos provenientes de refinarias; os elementos Ca e Mg aos corretivos agrícolas; As, Cd, Mn, P, U, V e Zn aos fertilizantes; os elementos As, Cu, Mn e Zn aos adubos; Cd, Pb e Se das águas de irrigação e os elementos Cd, Cu, Cr, Ni, Hg, Pb e Zn, aos efluentes domésticos. A TAB 1.2 apresenta os principais usos dos metais tóxicos e suas possíveis fontes antrópicas (BRADL, 2005; TORRES et. al. 2005).

TABELA 1.2 - Fontes antrópicas e usos dos metais tóxicos através dos quais eles podem ser introduzidos no meio ambiente

Elementos	Usos
As	Aditivo à alimentação animal, conservante da madeira (arseniato de cobre cromado), óculos especiais, cerâmicas, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas, algicidas, suspensão de ovelhas, componentes eletrônicos (semicondutores de arseniato de gálio, circuitos integrados, diodos, detectores infravermelhos, tecnologia a laser), fundições não ferrosas, metalurgia, geração de eletricidade a carvão e geotérmica, têxtil e curtimento, pigmentos e pinturas anti-incrustantes, filtros de luz, fogos de artifício, medicina veterinária.
Cd	Baterias Ni/Cd, pigmentos, revestimentos metálicos anticorrosivos, estabilizadores de plástico, ligas, combustão de carvão, absorventes de nêutrons em reatores nucleares.
Co	Metalurgia (em superligas), cerâmica, óculos, tintas.
Cr	Fabricação de ferro-ligas (aços especiais), chapeamento, pigmentos, têxteis e curtimento de couro, passivação de corrosão de circuitos de refrigeração, tratamento de madeira, áudio, vídeo e armazenamento de dados.
Cu	Bom condutor de calor e eletricidade, tubos de água, coberturas, utensílios de cozinha, produtos químicos e equipamentos farmacêuticos, pigmentos, ligas.
Fe	Ferro fundido, ferro forjado, aço, ligas, construção, transporte, fabricação de máquinas.

Hg	Extração de metais por amálgama, cátodo móvel na célula de cloreto de cálcio para a produção de NaCl e Cl ₂ a partir de aparelhos de medição de salmoura, elétricos e de medição, fungicidas, catalisadores, produtos farmacêuticos, obturação dentária, instrumentos científicos, retificadores, osciladores, eletrodos, lâmpadas de vapor de mercúrio, tubos de raio-X, soldas.
Mn	Produção de aços de ferro-manganês, dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias, ligas, catalisadores, fungicidas, agentes anti-bloqueio, pigmentos, secadores, conservantes de madeira, varas de soldagem de revestimento.
Ni	Como uma liga na indústria siderúrgica, galvanoplastia, baterias de Ni/Cd, soldagem por arco, varas, pigmentos para tintas e cerâmicas, próteses cirúrgicas e dentárias, moldes para recipientes cerâmicos e de vidro, componentes informáticos, catalisadores.
Pb	Agentes antidetonantes, chumbo tetrametilico, baterias de chumbo-ácido, pigmentos, copos de vidro, cerâmicas, plásticos, ligas, folhas, revestimentos de cabos, solda, tubos ou tubulação.
Sb	Liga de tipo metálico (com chumbo para prevenir a corrosão), em aplicações elétricas, estampa, em primers e células de rastreamento em fabricação de munições, semicondutores, pigmentos à prova de chamas e vidro, medicamentos para doenças parasitárias, como um enjoo, como expectorante, combustão de combustíveis fósseis.
Se	Na indústria do vidro, semicondutores, termoelementos, células fotoelétricas e fotográficas e materiais xerográficos, pigmentos inorgânicos, produção de borracha, aço inoxidável, lubrificantes, tratamento de caspa.
Zn	Ligas de zinco (bronze, latão), revestimento anti-corrosão, baterias, latas, estabilizadores de PVC, precipitação do Au de solução de cianeto, em medicamentos e produtos químicos, indústria de borracha, tintas, solda e soldagem.

Fonte - BRADL, 2005

Em relação à atividade mineradora, durante o processo de mineração, ocorre a produção de rocha residual que possui restos de metais tóxicos não retirados da rocha. No caso da mineração os principais elementos provenientes dessa atividade são As, Cd, Cu, Hg e Pb. Vale ressaltar que a extração de Au resulta em graves consequências ambientais devido à utilização de amálgama de Hg, em que o Hg é liberado para a água, ocasionando na bioacumulação na rede alimentar (BRADL, 2005).

Em ecotoxicologia, a definição de biodisponibilidade pode ser a porção de um produto químico no ambiente que está disponível para ação biológica, como a absorção por um organismo. Já ao contaminante associado ao sedimento, a biodisponibilidade pode ser definida como, a fração do contaminante total na água intersticial e nas partículas de sedimento que está disponível para bioacumulação, enquanto que bioacumulação é o acúmulo de contaminante através de todas as rotas disponíveis para o organismo (BRADL, 2005).

As características compostas, de sedimentos, qualidade da água, biológicas, entre outras, são os fatores que mais influenciam a bioacumulação de metais tóxicos em sistemas aquáticos. Em geral, a biodisponibilidade e a toxicidade dos metais se

correlacionam diretamente com as concentrações do íon metálico livre e não com as concentrações de metal total ou complexadas (BRADL, 2005).

Apesar de funcionarem como micronutrientes essenciais, os metais podem tornar-se tóxicos tanto para seres aquáticos quanto para humanos, caso seu nível de exposição seja elevado. Com isso os sedimentos tornam-se bons indicadores da poluição por metais (LOUREIRO, 2006).

Mesmo sendo fundamentais para nossas funções fisiológicas e bioquímicas, alguns elementos quando em altas concentrações tornam-se tóxicos como o Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se, V e Zn. Já outros elementos, como Ag, As, Cd, Hg e Pb, são comprovadamente tóxicos para os humanos mesmo em níveis de exposição ocorridas naturalmente no ambiente (MALM, 1986 *Apud* LOUREIRO, 2006).

1.3 Elementos Terras Raras

Por serem excelentes indicadores de processos geológicos, os elementos terras raras (ETRs) são muito utilizados em estudos petrogenéticos. Nas rochas ígneas, os processos de fusão parcial e de cristalização fracionada levam a um enriquecimento relativo das terras raras leves na fase líquida de sistemas silicáticos cristal líquido. Já as rochas sedimentares mostram pequenas variações em seus padrões de distribuição de terras raras indicando a capacidade de homogeneização dos processos das áreas-fonte submetidas à erosão e a variação de seus padrões de terras raras no tempo geológico, indica a evolução composicional da crosta continental superior (FIGUEIREDO, 1985).

A expressão terras raras é imprópria para designar tais elementos, que recebem esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são em sua maioria mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que os muitos outros elementos (MARTINS & ISOLANI, 2005).

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão "metais das terras-

raras" para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive. O termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo "lantanídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu).

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente. Os ETRs são utilizados como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, "fósforos" na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de TV, etc. Os ETRs têm sido usados no estudo de biomoléculas e suas funções, como por exemplo, em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de RMN (ressonância magnética nuclear) (MARTINS & ISOLANI, 2005).

Então, devido ao aumento intensivo do uso dos ETRs torna-se de grande importância a sua quantificação nos sedimentos para se estabelecer valores atuais e iniciar um banco de dados de concentração dos ETRs em reservatórios de abastecimento de água no Estado de São Paulo que possam ser usados pela CETESB, para comparação e estabelecimento de futuros limites legais.

1.4 Importância e descrição da área de estudo

A maior parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI-6) do Alto Tietê encontra-se na Região Metropolitana de São Paulo – RMSP e está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil. O principal vale do sítio urbano situado na Bacia Sedimentar de São Paulo é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45 km do Oceano Atlântico (CETESB, 2014).

Essa UGRHI é composta por 39 municípios e abrange a parte superior do Rio Tietê, desde a sua cabeceira até a barragem do Reservatório de Pirapora, numa extensão de 133 km. Abriga quase metade da população do Estado, aproximadamente 19,5 milhões de habitantes, e conta com coleta de 84% do esgoto produzido e com um índice de tratamento da ordem de 43% do esgoto gerado. O abastecimento público de água nessa região envolve uma série de reservatórios entre os quais a Represa Billings e os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga (CETESB, 2014).

Esta região compõe o maior polo de riqueza nacional e corresponde a aproximadamente 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. A metrópole de São Paulo, concentrando o comando do grande capital privado nacional, centraliza a sede dos mais importantes complexos industriais, comerciais e financeiros que controlam as atividades econômicas do País. Abriga uma série de serviços sofisticados, definidos pela interdependência dos setores, que se integram e se complementam. O setor de serviços é o mais expressivo e mostra uma grande complementaridade com a indústria. Ressalta-se, ainda, o setor de transportes, de serviços técnicos às empresas, de saúde e de telecomunicações (CETESB, 2014).

Essa complexa estrutura física, social, econômica e financeira requer uma atuação eficiente da CETESB, através da implantação de políticas públicas de saúde e proteção ambiental.

O excessivo processo de urbanização da região, fez com que os cursos d'água da RMSP perdessem suas características naturais, implicando em profundas alterações nos regimes de vazão e de qualidade. A implantação do sistema Tietê - Billings no início do século XX, a progressiva impermeabilização da superfície, as reversões de água de bacias circunvizinhas e o lançamento de enormes quantidades de esgotos não tratados nos cursos d'água, trouxeram como consequência à descaracterização dos processos naturais de escoamento superficial e drenagem nessa porção da bacia do Alto Tietê (CETESB, 2014).

A UGRHI-6 do Alto Tiete conta com uma série de rios e reservatórios de usos múltiplos, sendo os principais: Rios Tietê, Claro, Paraitinga, Biritiba-Mirim, Jundiaí, Taiaçupeba-Mirim, Embu-Guaçu, Embu-Mirim, Cotia, Baquirivu-Guaçu, Tamanduateí, Pinheiros, Juqueri e córregos Aricanduva e Cabucu de Baixo. Podem ser citados, ainda os Reservatórios: Billings, Rio Grande, Rio das Pedras, Ribeirão do Campo, Ponte Nova,

Paraitinga, Biritiba, Jundiaí, Taiaçupeba, Pedro Beicht, Cachoeira da Graça, Juqueri ou Paiva Castro, Edgard de Souza, Pirapora, Águas Claras e Guarapiranga (CETESB, 2014).

O monitoramento desses cursos d'água é fundamental devido a sua localização em sub-bacias extremamente povoadas e a utilização intensa de suas águas para diversos fins. Os lançamentos de esgotos sanitários tratados e não tratados acima da capacidade de suporte desses corpos d'água continuam sendo responsáveis pelos elevados valores de coliformes termotolerantes, DBO, nutrientes como fósforo e nitrogênio nessa região. A floração de algas e cianobactérias nos reservatórios ainda é um problema constante. A presença de metais pesados no sedimento, principalmente cobre, está associada à utilização de sulfato de cobre para controlar as florações de algas e cianobactérias (CETESB, 2014).

O monitoramento desses cursos d'água é realizado pela CETESB que mantém a Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, a qual foi criada em 1974, em atendimento à lei Estadual N° 118, promulgada em 29 de junho de 1973 e hoje atende também as legislações federais, Resoluções CONAMA 357 e 274 do Ministério do Meio Ambiente, bem como a Portaria 518/2004, do Ministério da Saúde, que também exige em seu artigo 19, um plano de monitoramento para os mananciais compatível com a legislação vigente (CETESB, 2014).

Esta rede conta atualmente com 395 pontos de monitoramento manual e 12 estações de monitoramento automático de águas onde são avaliadas uma ampla gama de parâmetros físico-químicos, microbiológicos, hidrobiológicos, e ecotoxicológicos. Na UGRHI-6 do Alto Tietê são monitorados 22 pontos para avaliação da qualidade das águas no que tange sua Balneabilidade, 45 pontos da Rede Básica, 7 pontos de monitoramento dos sedimentos, 4 associados ao acompanhamento do Sistema de Flotação no Rio Pinheiros, além de 10 pontos da Rede de Monitoramento Automático, sendo dois no Rio Tietê, dois no Rio Pinheiros e seis nos mananciais Guarapiranga, Billings, Águas Claras, Cotia e Rio Grande. Nessas estações são medidos os seguintes parâmetros: pH, Oxigênio Dissolvido, Condutividade, Temperatura e Turbidez (CETESB, 2014).

Despoluir cursos d'água é um grande desafio para qualquer governo, despoluir rios e córregos de uma metrópole que abriga quase 20 milhões de pessoas é um desafio maior ainda. A FIG. 1.1 mostra as UGRHIs do Estado de São Paulo, com destaque para a área de estudo:

FIGURA 1.1 - Complexo Billings – Guarapiranga
(CETESB, 2014)

Uma das responsáveis pela degradação da qualidade das águas é a matéria orgânica, invariavelmente presente nos efluentes urbanos. Ao ser decomposta no ambiente por processos de oxidação provocados por ação microbológica, aumenta o consumo do oxigênio dissolvido na água, o mesmo utilizado para respiração pela comunidade aquática. Com a morte destes organismos há um acréscimo da matéria orgânica no ambiente, o que realimenta o processo e a degradação do mesmo (CETESB, 2014; QUINÁGLIA, 2006).

Outro ponto a ser observado é o fato de a matéria orgânica carregar consigo consideráveis concentrações de nutrientes. Estes nutrientes são responsáveis pelos processos de eutrofização dos corpos d'água, considerado um dos mais preocupantes problemas da poluição ambiental aquática.

Em ambientes aquáticos os nutrientes são constituídos principalmente pelos compostos de nitrogênio e fósforo. Os esgotos sanitários urbanos, principais fontes antrópicas de nitrogênio, sobrecarregam o ambiente aquático com amônia, em consequência da hidrólise da ureia, e nitrogênio orgânico, proveniente das proteínas e aminoácidos (CETESB, 2014; QUINÁGLIA, 2006).

A amônia é extremamente solúvel em água, onde se apresenta como espécie livre não ionizada (NH_3) e cátion amônio (NH_4^+). A espécie não ionizada é a maior

responsável pelo efeito tóxico. É comum que a soma das concentrações de amônia e nitrogênio orgânico de uma amostra aquosa apresente-se como nitrogênio Kjeldahl, em especial para amostras com alto teor de matéria orgânica. Processos instrumentais modernos permitem obter-se esta determinação em níveis de concentração consideravelmente menores que o tradicional, com expressivos ganhos de exatidão da análise (CETESB, 2014; QUINÁGLIA, 2006).

A formação de nitrito e nitrato, espécies químicas mais disponíveis como nutrientes para microalgas, está ligada a decomposição da matéria orgânica, visto que o nitrogênio orgânico, normalmente resultante de moléculas de proteínas e aminoácidos presentes no esgoto urbano, que possui alto teor de matéria orgânica, pode através dos processos de degradação da mesma, ocasionar na formação de nitrito e nitrato (CETESB, 2014; QUINÁGLIA, 2006).

O principal nutriente dos compostos de fósforo é o ortofosfato (PO_4^{3-}), procedente principalmente dos detergentes domésticos que possuem polifosfatos em sua fórmula. Como se trata de uma espécie reguladora do crescimento de algas, excessos de ortofosfato na água resultaria em uma superfertilização, levando a um grande desequilíbrio. O crescimento exagerado de algas estimula a formação de toxinas, diminui a concentração de oxigênio dissolvido na água, em consequência de algas mortas, gerando gosto e odores desagradáveis comprometendo a utilização da água (QUINÁGLIA, 2006).

Conhecer e controlar as concentrações de nutrientes em ambientes aquáticos é requisito fundamental na sua proteção.

A toxicidade dos metais tóxicos e terras raras é muito importante para o estudo da proteção ambiental. Analisar suas concentrações no ambiente é essencial para compreender os mecanismos de degradação e, assim, uma possível recuperação de áreas degradadas.

Os parâmetros químicos escolhidos no presente estudo foram as concentrações de Alumínio, Bário, Cálcio, Cádmio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Crômio, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Níquel, Prata, Potássio, Sódio e Zinco, os semi-metais Arsênio, Selênio e Antimônio, e elementos terras raras (Cério, Európio, Itérbio, Lantânio, Lutécio, Neodímio, Samário, Térbio), além de nutrientes. Estes elementos tem especial atenção da

CETESB nas investigações sobre a qualidade das águas e sedimento dos corpos d'água constituintes da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-6).

1.5 Reservatório Billings

A Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings é uma sub-bacia da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, localizada na porção sudeste da Região Metropolitana de São Paulo, entre as latitudes 23° 42' e 23° 45' S e longitudes 46° 27' e 46° 42' W, e a 746,5 m de altitude. Sua área de drenagem corresponde a 582,8 km² e abrange integralmente o município de Rio Grande da Serra e parcialmente os municípios de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo. Os principais formadores da bacia hidrográfica da Billings são: Rio Grande Jurubatuba, Ribeirão Pires, Rio Pequeno, Rio Pedra Branca, Rio Taquacetuba, Ribeirão Bororé, Ribeirão Cocaia, Ribeirão Guacuri, Córrego Grota Funda e Córrego Alvarenga (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

A região apresenta características climáticas tropicais e subtropicais, com temperatura média de 19° C e altos índices de chuvas anuais, crescente à medida que se aproxima da serra do mar. Nas proximidades de Pedreira, próximo à barragem formadora da represa Billings, o índice médio é de 1.300 mm anuais. No eixo do Corpo Central e braço do Rio Grande, o índice sobe para 1.500 mm, chegando a atingir 3.500 mm/ano no divisor com a bacia litorânea. A distribuição de chuvas apresenta certa sazonalidade, com maior ocorrência nos meses de verão, de dezembro a março, porém durante os meses de seca a ocorrência de chuvas é frequente, principalmente nas proximidades da Serra do Mar. A umidade relativa do ar é elevada durante todo o ano (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

A bacia hidrográfica da Billings é protegida pelas Leis de Proteção aos Mananciais (Lei Estadual nº 1.172/76 e Lei Estadual nº 9.866/97), Áreas de Preservação Permanente, entre outras normas jurídicas que disciplinam o uso e a ocupação do solo. No ano de 2009, foi sancionada, pelo Governador do Estado de São Paulo, a Lei Específica da Billings, que dispõe sobre os limites da Área de Proteção e Recuperação dos Mananciais Billings (APRM-B), suas Áreas de Intervenção e respectivas diretrizes e normas

ambientais e urbanísticas de interesse regional para a proteção e recuperação dos mananciais (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

A represa Billings é considerada o maior reservatório da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP. Seu espelho d'água possui 108,14 km², correspondendo a 18,6% da área total da bacia hidrográfica. Em função do bombeamento das águas dos rios Tietê e Pinheiros, o nível d'água do reservatório é bastante variável. Apresenta área inundada máxima de 127 km², volume útil de 1.200 hm³ e tempo de retenção médio de 600 dias. Sua vazão natural média é estimada em 12,5 m³ s⁻¹ (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

A área ocupada atualmente pela represa Billings foi inundada a partir de 1927, com a construção da Barragem de Pedreira, no curso do rio Grande, também denominado rio Jurubatuba. Este projeto foi implementado pela antiga Light “*The São Paulo Tramway, Light and Power Company, Limited*”, hoje AES Eletropaulo, com o objetivo de aproveitar as águas da bacia do Alto Tietê para gerar energia elétrica na Usina Hidrelétrica (UHE) de Henry Borden, em Cubatão (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

Para aumentar a vazão da represa e ampliar a capacidade de geração de energia elétrica, no começo dos anos 40, iniciou-se o desvio de parte da água do rio Tietê e seus afluentes para o reservatório Billings. Porém, o bombeamento das água do Tietê para a Billings, começou a apresentar graves consequências ambientais poucos anos depois, uma vez que o crescimento da cidade de São Paulo e a falta de coleta e tratamento de esgotos levaram à intensificação da poluição do Tietê e seus afluentes, passando a comprometer a qualidade da água da Billings (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

Em 1983, a situação da represa foi um dos assuntos principais da primeira reunião do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA. Em 1984, parte das águas do rio Tietê voltou a ser direcionada para o Médio Tietê superior. A partir daí, a CETESB passou a realizar o monitoramento contínuo da qualidade da água da represa, com vistas a administrar a poluição através de sua capacidade de depuração natural (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

Hoje o bombeamento das águas do Tietê para a Billings é utilizado para o controle de cheias em períodos de chuvas intensas. Mesmo sendo esporádicos, esses bombeamentos contribuem consideravelmente para o comprometimento da qualidade das águas do reservatório, dificultando a sua recuperação (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

Atualmente, as principais fontes de poluição da represa, além do bombeamento dos rios Tietê e Pinheiros em eventos de chuva são a ressuspensão dos sedimentos acumulados no fundo do reservatório, o despejo de esgotos e a poluição proveniente da ocupação urbana e de atividades econômicas como indústrias e mineração. Por conta disso, a qualidade da água continua comprometida, sendo que a contaminação por esgotos, metais tóxicos e fármacos, a eutrofização do corpo central e dos braços do reservatório e a presença de microorganismos patogênicos e algas potencialmente tóxicas, são as principais e mais preocupantes fontes de contaminação do reservatório (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

O uso da Billings para abastecimento da RMSP é cada vez mais importante, por isso as ações necessárias para a recuperação da qualidade das águas da represa devem incorporar o tratamento dos esgotos, através da implantação de sistemas eficientes de saneamento nas ocupações existentes, e a contenção da expansão urbana e de atividades econômicas na bacia (CARDOSO-SILVA et. al., 2014; HORTELLANI et. al., 2013; SMA, 2010).

1.6 Reservatório Guarapiranga

A Bacia Hidrográfica do Reservatório Guarapiranga, sub-bacia da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, localiza-se na porção sudoeste da RMSP, entre a latitude 23° 43' S e longitude 46° 32' W e altitude de 740 m, abrangendo parcialmente os municípios de Cotia, Embu, Itapeverica da Serra, Juquitiba, São Lourenço da Serra e São Paulo e integralmente o município de Embu Guaçu. Possui área de drenagem de 638 km², e seu principal corpo d'água é o reservatório formado pelo represamento do rio Guarapiranga, sendo os rios Parelheiros, Embu Mirim, Embu Guaçu e seu afluente, o Ribeirão Santa Rita, seus principais tributários (CAMPAGNOLI, et. al., 2001; SMA, 2010).

O reservatório Guarapiranga é considerado um dos principais reservatórios da RMSP e, junto com a Barragem de Pedreira, representa o reservatório mais antigo da região. Possui perímetro de 85 km, área de espelho d'água de 26,6 km², volume de 180 hm³ e profundidades média e máxima de 5,7 m e 13 m, respectivamente. Cerca de 1 m³ s⁻¹ das águas do rio Capivari, pertencente à bacia hidrográfica da Baixada Santista, são revertidos para o rio Embu Guaçu e, desde 2000, o rio Parelheiros recebe entre 2 e 4 m³ s⁻¹ das águas do Braço Taquacetuba do reservatório Billings. No período 1995-2005, a vazão natural média do reservatório foi estimada em 12,3 m³/s (CAMPAGNOLI, et. al., 2001; SMA, 2010).

O reservatório Guarapiranga foi construído entre 1906 e 1909, pela antiga Light “*The São Paulo Tramway, Light and Power Company, Limited*”, hoje AES Eletropaulo, com o objetivo de regularizar a vazão do Rio Tietê, por meio do represamento das águas do rio Guarapiranga que passaram a ser lançadas no rio Pinheiros, regularizando assim a vazão do Rio Tietê, para garantir a geração de energia elétrica na Usina Edgard de Souza, antiga Usinas de Santana de Parnaíba. Em 1929, com a construção da Estação de Tratamento de Água (ETA) Theodoro Augusto Ramos, passou a ser utilizado como principal fonte de água para abastecimento público da cidade de São Paulo (CAMPAGNOLI, et. al., 2001; SMA, 2010).

Hoje em dia é responsável pelo abastecimento de aproximadamente 20% da RMSP, o que corresponde a 3,7 milhões de pessoas residentes nos bairros de Butantã, Campo Limpo, Morumbi e Santo Amaro na capital e no município de Taboão da Serra, através do fornecimento de 14 m³ s⁻¹ para o Sistema Produtor Guarapiranga, constituído pela estação de tratamento de água (ETA) Alto da Boa Vista. Com a implementação da nova ETA (Alto da Boa Vista) em 1998, a antiga ETA Theodoro Augusto Ramos foi desativada (ISA, 2011; SMA, 2010).

Com a instalação de núcleos urbanos na região, a partir da década de 80 começaram os primeiros impactos ambientais, provenientes do despejo de esgotos domésticos sem tratamento nas águas do reservatório. Por conta disso foi criada a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, com o intuito de tornar-se responsável pelos sistemas de abastecimento de água e coleta de esgoto em todo Estado (ISA, 2011).

A Lei Estadual nº 12.233, aprovada em janeiro de 2006, tem como objetivo proteger e recuperar os mananciais da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga para reverter o processo de degradação e garantir o uso deste importante reservatório para o abastecimento público (ISA, 2011).

De 1991 a 2000, houve um crescimento em torno de 40% das áreas urbanas ao redor do reservatório Guarapiranga, porém apenas metade possuía sistema de coleta de esgoto e, até hoje, o esgoto coletado continua sendo despejado no reservatório sem tratamento, o que aumentou o custo de tratamento da água do reservatório. Em 2003, mais da metade da área total do reservatório encontrava-se alterada em decorrência de atividades antrópicas, sendo que 16% dessa alteração deve-se a usos urbanos e o restante aos demais usos, como por exemplo, agricultura, mineração e exposição do solo (ISA, 2011).

Devido ao intenso processo de urbanização, os rios da RMSP foram descaracterizados gradativamente. A Bacia Hidrográfica do Tietê, em épocas de estiagem, sofre com problemas de biodisponibilidade hídrica e com o aumento da concentração de poluentes, o que afeta diretamente o reservatório Guarapiranga (CAMPAGNOLI, 2001; CETESB, 2014).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a eutrofização do reservatório é proveniente da ação antrópica, resultando no processo natural de enriquecimento por nitrogênio e fósforo, provocando prejuízos à qualidade ambiental e à biota aquática (CONAMA, 2004).

1.7 Reservatório Rio Grande

O Reservatório Rio Grande localiza-se na Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, entre os municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra, e pertence à sub-bacia do Reservatório Billings. Suas águas constituem parte do abastecimento da RMSP (SMA, 2010).

Por receber cargas poluidoras provenientes de resíduos industriais e domésticos, o reservatório gera preocupação em relação a sua qualidade, uma vez que a sua poluição pode acarretar danos à biota e a saúde da população abastecida por esse reservatório (SMA, 2010).

O reservatório é responsável por abastecer $4,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de água para os municípios de Diadema, São Bernardo do Campo e parte de Santo André. A qualidade das águas desse reservatório é analisada por meio do programa de monitoramento da CETESB (SMA, 2010).

1.8 Revisão da literatura

A seguir, destacam-se vários trabalhos que vêm sendo realizados, em vários países, utilizando as técnicas de ICP-MS (espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente), ICP OES e AAS (espectrometria de absorção atômica) em amostras de sedimentos de rios e lagos, com enfoque ambiental.

Mao et. al. (2012) realizaram um estudo no rio Xiangjiang (seção de Zhuzhou-Xiangtan-Changsha), analisando a concentração de 21 metais em sedimentos superficiais coletados em 16 estações do rio, por meio da técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente. Os níveis de poluição foram avaliados por meio dos cálculos do fator de enriquecimento (FE), índice de geoacumulação (*IGeo*) e índice de poluição (PI). Os autores concluíram que os cálculos de FE e *IGeo* indicaram enriquecimento severo para os metais B, Cd, Cs, Pb, Sn, Zn e W, e os metais Cu e Mn, apresentaram apenas enriquecimento local, e não ao longo das 16 estações do rio. Os metais Ba, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Rb, Sc, Sr, Th e U não apresentaram enriquecimento. Já o cálculo do PI indicou que quase todas as estações do rio estavam poluídas por metais tóxicos.

Islam et. al. (2015) estudaram a poluição por metais pesados em águas superficiais e sedimentos realizando uma avaliação preliminar do rio Korotoa em Bangladesh. Os autores mediram a concentração e o fracionamento químico de seis metais pesados (Cr, Ni, Cu, As, Cd e Pb) em águas superficiais e sedimentos do rio por meio da técnica de ICP-MS. O nível dos metais estudados excedeu os limites de segurança da água potável, indicando que a água deste rio não é segura para consumo humano. Porém, os metais investigados mostraram baixa mobilidade, exceto para Cd e Pb, que poderiam representar uma grave ameaça para o ambiente aquático. O fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*) demonstraram que a maioria das amostras de sedimentos estava de moderada a fortemente contaminada por Cr, As, Cd e Pb. Logo os

autores concluíram que a extensão da poluição por metais pesados no rio implica que a condição do mesmo é preocupante tanto para a biota, quanto para os habitantes que vivem nas proximidades do rio.

Ilgar (2015) determinou a concentração dos metais pesados no sedimento do rio Umurbey, na Turquia. O objetivo do trabalho foi identificar os níveis de metais pesados nos sedimentos do rio para criar uma base de dados. Os metais analisados foram Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e Al por espectrometria de absorção atômica para avaliação ambiental. O autor concluiu que os níveis elevados de acumulação dos metais Mn, Pb e Zn podem aumentar significativamente o background.

Al-Wesabi et. al. (2015) realizaram um estudo sobre a avaliação comparativa de Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Co, Ni e Mn em água e sedimentos da costa do Mar Vermelho, Jeddah, Arábia Saudita, no verão de 2013, por meio da técnica de ICP OES. Os autores observaram que a maior concentração dos metais na água do mar e sedimentos foi registrada nas amostras coletadas no local de Al-Kumrah, em que todos os resultados ultrapassaram os limites máximos propostos pela OMS (Organização Mundial da Saúde) e NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) para as amostras coletadas, indicando que a área é muito contaminada em comparação com Al-Shoaibah. Com isso concluíram que, a continuação da descarga de esgotos não tratados no local de Al-Kumrah deve ser limitada e os recursos hídricos devem ser tratados para eliminar os poluentes, bem como melhorar a qualidade da água para melhorar a pesca nessas áreas.

Zahran et. al. (2015) estudaram a avaliação e distribuição de poluentes de metais pesados no lago Manzala, Egito. Analisaram os metais Fe, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn e Co por meio da técnica de absorção atômica por chama e os resultados obtidos indicaram que as concentrações mais altas de metais pesados foram observadas nas regiões nordeste e sul do lago, nas proximidades dos drenos, concluindo que o lago Manzala se encontrava altamente contaminado com Fe, Cd, Pb e Cr, devido à descarga contínua de diferentes poluentes para o mesmo.

Zhang et. al. (2015) realizaram um estudo sobre a poluição de metais pesados, fracionamento e potenciais riscos ecológicos em sedimentos ao longo do lago Chaohu, leste da China. Os autores analisaram os metais Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb, por meio da técnica de ICP-MS, após a extração sequencial proposta pelo Bureau de Referência da

Comunidade Europeia (BCR), para a separação dos metais nos sedimentos. Foi realizado o cálculo do índice de geoacumulação para avaliar a extensão da poluição, onde os rios Shuangqiao e Nanfei apresentaram os valores mais elevados em relação aos outros rios estudados. Dos três locais do Lago Chaohu, as maiores concentrações foram identificadas no Chaohu ocidental. Nesse estudo, os autores observaram que o Cd apresentou o maior risco ecológico potencial seguido dos metais pesados, na seguinte ordem: Cd > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr.

Raza et. al. (2016) realizaram um estudo no Paquistão, na região de Mansehra, onde coletaram amostras de sedimentos em 12 locais ao longo do rio Siran, para analisar a distribuição, enriquecimento e identificação de fontes de metais pesados. Por meio dos cálculos do *IGeo* e do FE os autores observaram que os sedimentos do rio estavam contaminados com Ni, Cd, Pb e Co. Porém, não foi observada nenhuma variação entre as margens esquerda e direita do rio. Além disso, a análise estatística multivariada, como correlação entre metais, análises de cluster e análise de componentes principais, revelou que as atividades geogênicas e antropogênicas foram as principais fontes de sedimentação na área de estudo.

Os trabalhos a seguir, foram realizados utilizando-se a técnica de ICP OES e AAS, em águas e sedimentos, com interesse na determinação de metais e elementos terras, nas regiões do presente estudo e outras regiões do Brasil.

Pompêo et. al. (2013) realizaram um estudo sobre biodisponibilidade de metais no sedimento do reservatório Guarapiranga, onde determinaram a concentração dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn pela técnica de ICP OES. Os autores observaram concentrações acima do valor de PEL (provável efeito adverso à biota) para Cd, Cu e Ni e concluíram que os altos valores de cobre, eram provenientes da presença de CuSO₄. No caso do Cd, os altos valores encontrados foram relacionados à presença de indústrias de pigmentos e plásticos, prováveis fontes de contaminação.

Souza (2013) analisou os metais Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn em sedimentos superficiais do reservatório de Juturnaíba no Rio de Janeiro pelas técnicas de CV AAS (Hg) e ICP OES. O autor observou que o rio Bacaxá, apresentou altas concentrações de Hg, Mn, Pb e Zn. Já Al e Cu, apresentaram maiores concentrações no aporte do rio São João. É importante observar que nesse estudo, o autor destacou que as altas concentrações

de Hg, Mn, Pb e Zn estavam associadas a uma área de produção de macrófitas, onde o processo de metilação é significativo, ameaçando a saúde humana e do meio ambiente.

Cardoso-Silva et. al. (2014) desenvolveram um trabalho na represa Billings analisando as variáveis físico-químicas, além dos nutrientes em amostras de água. Os autores concluíram que as águas apresentaram sinais de degradação e elevado grau de trofia, porém as regiões dos rios Capivari e Pequeno resultaram em melhor qualidade da água, o que significa menor esforço para recuperação e maior esforço para proteção.

Faustino (2015) realizou um estudo com desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por ICP OES. No estudo a autora identificou doze elementos metálicos em águas ao longo da represa Guarapiranga. As altas concentrações de Ca, Na e K, em todos os pontos de coleta, mostrou que esses elementos são característicos da geologia da região.

Fernandes (2015) desenvolveu um estudo com testemunhos de sedimentos na barragem Mãe d'Água em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, onde analisou a concentração de elementos traço de Ni e Zn, teores de matéria orgânica e a composição granulométrica da barragem, utilizando a técnica de ICP OES.

Com relação à determinação de ETRs em sedimentos, vários estudos já foram e continuam sendo desenvolvidos.

Olmez e colaboradores (1991) em estudos com sedimentos na Califórnia descreveram que os ETRs, devido a sua assinatura e fonte singulares, podiam ser considerados como um traçador para inputs antropogênicos em ambientes costeiros. Nesse estudo resultados de análise de um testemunho de 36 cm, indicaram que os 20 cm superiores estavam enriquecidos em terras raras leves (La, Ce, Nd, Sm) (ETRL) , mas não em Eu (intermediário) e pesadas (Yb e Lu) (ETRP). Verificaram que as fontes de ETRL eram provenientes dos catalisadores do craqueamento do petróleo e seus produtos, que incluíam cinzas, cinzas volantes e águas residuais de centrais elétricas alimentadas a óleo e refinarias. A determinação dos ETRs foi feita utilizando-se a técnica análise por ativação neutrônica instrumental (INAA).

Um trabalho realizado na China (Zhang et. al., 1998) estudou a geoquímica dos ETRs em sedimentos de corrente do rio Yangtze. Amostras de água, material particulado e

sedimentos de 8 diferentes localizações foram analisadas por INAA. Nas partículas, o padrão de distribuição dos ETRs normalizado pelos condritos mostrou enriquecimento nas ETRL e empobrecidas em Eu. Já na normalização pelo NASC ambos, sedimentos e material particulado, mostraram enriquecimento relativo aos ETRL e empobrecimento nas ETRP. Os ETRs estavam relativamente enriquecidos nas frações finas dos sedimentos.

Atualmente, já existe uma preocupação em determinar as concentrações dos ETRs em amostras ambientais como plantas aquáticas, moluscos e sedimentos, como em um trabalho realizado na Holanda (Weltje et. al., 2002). Nesse estudo o foco foi sobre a distribuição de lantanídeos em ecossistemas de água doce, descrevendo o fracionamento de lantanídeos entre sedimento, água e biota. Foram determinados 14 ETRs pela técnica de ICP-MS em plantas, 7 espécies diferentes de moluscos (tecido e concha), 2 frações de sedimentos ($< 2\text{mm}$ e $< 63\ \mu\text{m}$), água superficial e intersticial, em 5 diferentes locais da Holanda.

Borrego et. al. (2004) estudaram também as origens de anomalias de ETRL e ETRs médias em sedimentos de um estuário afetado por descargas de fosfogesso na Espanha. A determinação dos ETRs foi feita por ICP-MS. Os autores concluíram que as anomalias no padrão de fracionamento dos ETR estavam relacionadas à presença de altas concentrações de Th.

Caccia & Millero (2007) estudaram a distribuição de ítrio e ETRs em sedimentos superficiais da baía Florida, USA, em 40 estações. Essa baía é o maior estuário raso composto por Carbonatos no sul da Florida com condições quase pristinas. Descreveram que esse foi o primeiro estudo de Y e ETRs na Baía Florida e que foram determinados pela técnica de ICP-MS. Concluíram que as concentrações de ETRs na baía estavam empobrecidas em relação aos valores do NASC.

Oliveira et. al. (2003) estudaram o padrão de distribuição de ETRs em 3 testemunhos da Laguna Mar Chiquita, Argentina, por INAA. Os conteúdos de ETRs variaram de acordo com a localização do testemunho e unidades litológicas, dependendo da proporção de componentes terrígenos fluviais nos sedimentos do lago.

Oliveira et. al. (2007) utilizaram os ETRs como traçadores de contaminação de sedimentos por fosfogesso, no estuário de Santos. A determinação dos ETRs foi feita por

INAA. Verificaram que os sedimentos contaminados apresentavam uma composição afetada pela presença de fosfogesso, marcada por uma concentração mais elevada desses elementos e um grau mais forte de fracionamento dos ETRs. Os sedimentos mais profundos do testemunho analisado se encontravam livres de contaminação, representando um intervalo de tempo antes da deposição do resíduo de fosfogesso no estuário.

Diversos autores realizaram estudos aonde foram determinadas as concentrações totais dos ETRs em amostras de sedimento coletados na bacia do Alto Tietê, utilizando a técnica de INAA. (BOSTELMANN, 2006; FÁVARO et. al., 2001; 2007, 2014; FRANKLIN et. al., 2011, 2012, 2015; GUIMARÃES et. al., 2011, 2012; SILVA et. al., 2011, 2012; SOARES, 2012; VIANA, 2012).

Os trabalhos a seguir, foram realizados nos reservatórios de abastecimento de água da região metropolitana de São Paulo (RMSP) e outros, pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN – CNEN/SP.

Campagnoli et. al. (2001) com o objetivo de verificar se havia um registro histórico de atividade antrópica, analisaram amostras de sedimentos de um testemunho de 57 cm de profundidade do reservatório Billings, braço Rio Grande, na região da Grande São Paulo, pela técnica de INAA. Determinaram a concentração de 26 elementos (metais, terras raras, U, Th, As e Br) e com isso verificou-se uma grande contribuição antrópica para os metais Cr, Fe, Hg e Zn e também para os elementos As, Br, Ce, Co e Th.

Bostelmann (2006) realizou uma avaliação da concentração de metais e elementos traço em sedimentos de superfície do reservatório Billings, braço Rio Grande, utilizando as técnicas de ICP OES e espectrometria de absorção atômica (FAAS, GF AAS e CV AAS) para a determinação dos metais e semi metais e INAA, para os elementos traço. A autora concluiu que as altas concentrações de Cu eram provenientes dos algicidas a base de sulfato de cobre. As altas concentrações de Hg e Zn foram consideradas, possivelmente, como consequência do despejo de efluentes industriais no reservatório.

Franklin et. al. (2011, 2012) realizaram um estudo no reservatório Billings, braço Rio Grande, analisando sedimentos superficiais e testemunhos por INAA coletados em 4 campanhas e em 4 pontos distintos do reservatório, com o objetivo de quantificar elementos traço e também Hg total por CV AAS. Os autores concluíram que é importante

o constante monitoramento do reservatório devido às altas concentrações de Hg total e Hg orgânico obtidos nesse estudo.

Guimarães et. al. (2009, 2011, 2012) realizaram um estudo no reservatório Guarapiranga, analisando sedimentos de 4 pontos ao longo do reservatório, em 4 diferentes períodos de coleta, com objetivo de quantificar as concentrações de metais pesados por ICP OES e AAS e ativação neutrônica (INAA), para os elementos traço. Os resultados de metais pesados foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL e valores de referência regionais (VRR) de sedimentos límnicos da Bacia do Alto Tietê; os elementos traço, aos valores de referência do *NASC (North American Shale Composite)*, *UCC (Upper Continental Crust)* e de solos coletados na região do parque da Guarapiranga. O autor concluiu que a qualidade do reservatório apresenta uma forte poluição em decorrência da presença de metais em altas concentrações, acima dos valores orientadores TEL e PEL.

Silva (2012) desenvolveu um estudo semelhante ao de Franklin et. al. (2012) e Guimarães et. al. (2012), no reservatório de Itupararanga, Sorocaba. As técnicas utilizadas no estudo (INAA, ICP OES, FG AAS e DMA) mostraram-se adequadas em relação à sensibilidade, exatidão e precisão para a determinação de metais, elementos traço e terras raras nas amostras analisadas. A autora concluiu que mesmo recebendo classificação BOA de acordo com os critérios de avaliação da CETESB, o reservatório de Itupararanga necessita de maior atenção e estudos, devido às contribuições antrópicas que vêm sofrendo.

Franklin et. al. (2015) realizaram um estudo no reservatório Rio Grande, onde determinaram a contaminação antropogênica, datação e taxas de sedimentação em perfis de sedimentos do reservatório, através da análise de elementos traço e terras raras pelas técnicas de INAA, datação com ^{210}Pb , ICP OES, GF AAS e DMA. Os autores concluíram que a maioria dos elementos apresentaram concentrações semelhantes entre si, com exceção de Cu, Cd e Hg, além de notar um enriquecimento para Ni, Pb e Sb e um enriquecimento moderado para o Na e Mn, caracterizando uma contaminação de origem antrópica.

Silva (2016) desenvolveu um trabalho no reservatório Guarapiranga analisando a qualidade das águas e sedimentos, por meio da técnica de ICP OES para a análise dos metais. Nesse estudo, o autor concluiu que a ocupação no entorno do reservatório é a

principal causa de impactos relacionados à carga orgânica, agravando a qualidade das águas do reservatório.

Franklin et. al. (2016) realizaram um trabalho onde determinaram a distribuição de elementos traço e terras raras em perfil de sedimentos do reservatório Jurumirim, através das técnicas de INAA, ICP OES e ICP-MS. Os autores concluíram que a represa de Jurumirim não apresenta contribuição antropogênica atual. Os resultados obtidos no trabalho podem ser utilizados para estabelecer um banco de dados das ETRs, além de valores de fundo para esta região que ainda se mantém preservada.

Em continuação aos trabalhos já desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores do LAN/CRPq, o presente estudo analisou amostras de sedimento superficial dos reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande.

1.9 Objetivos

Avaliar a qualidade ambiental dos reservatórios por meio da concentração de metais tóxicos, os semi-metais arsênio, selênio, antimônio e os elementos terras raras, presentes em amostras de sedimento superficiais coletadas no Sistema Billings (incluindo os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga).

1.10 Objetivos Específicos

- Avaliar as concentrações de Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Cálcio, Cádmiu, Chumbo, Cobalto, Cobre, Crômio, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Níquel, Prata, Potássio, Selênio, Sódio e Zinco pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) nas amostras de sedimentos;
- Avaliar as concentrações dos elementos terras raras (Cério, Európio, Itérbio, Lantânio, Lutécio, Neodímio, Samário e Térbio), traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn) e majoritários (Ca, Fe, Na e K) pela técnica de Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), nos sedimentos;
- Avaliar as concentrações de Mercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS);

- Avaliar as concentrações de Nitrogênio Kjeldahl Total por Cromatografia Iônica;
- Contribuir para um banco de dados de concentração dos ETRs em reservatórios de abastecimento de água no Estado de São Paulo, que possam ser usados pela CETESB, para comparação e estabelecimento de futuros limites legais;
- Comparar os valores obtidos pelas diferentes técnicas analíticas para as amostras de sedimentos, com os valores orientadores de concentração estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) e adotado pela CETESB, assim como comparar os valores de concentração de metais com outros trabalhos realizados na região.
- A partir dos resultados obtidos, fazer uma comparação da atual situação dos 3 reservatórios, com relação ao teor de metais tóxicos e ETRs.

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

2.1 Técnicas analíticas utilizadas para determinação de metais, elementos terras raras e traço em sedimentos

Diversas metodologias analíticas podem ser utilizadas na determinação de metais, e demais elementos de interesse, porém nesse capítulo foram feitas considerações teóricas apenas para as técnicas aplicadas no presente estudo.

2.1.1 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) é muito utilizada para determinar elementos de interesse, como por exemplo, os metais. Em geral todos os elementos metálicos podem ser determinados por espectrometria de emissão, porém para os metais alcalinos as condições normais de operação para grande parte dos elementos tornam-se inadequadas (HARRIS, 2005; SKOOG et. al., 1998).

A técnica de ICP OES possui diversas vantagens se comparada com a Absorção Atômica (AAS) por chama e métodos de absorção eletrotérmica. Uma das vantagens é a rapidez analítica com melhor detecção para vários elementos, além de bons espectros obtidos para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação. Com isso os espectros para dúzias de elementos podem ser registrados simultaneamente (HARRIS, 2005; SKOOG et. al., 1998; SILVA, 2012).

Outra vantagem das fontes de plasma é a possibilidade de determinar baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (que formam óxidos estáveis e não se decompõem facilmente com a temperatura da chama), se aplica a uma grande faixa de metais, bem como a determinação de não metais, tais como boro, bromo, cloro, enxofre, fósforo e iodo. As altas temperaturas geradas nesta técnica nos fornecem excelentes sensibilidades para muitos elementos refratários, eliminando interferências químicas (HARRIS, 2005; SKOOG et. al., 1998; SILVA, 2012).

Este método se baseia na emissão ótica de átomos excitados do elemento de interesse. Como fonte de excitação utiliza-se o plasma, mistura gasosa de condução elétrica contendo significativa concentração de cátions e elétrons. O plasma constantemente utilizado na espectrometria de emissão é o plasma de argônio, em que íons argônio e elétrons são a origem das espécies condutoras. O plasma de argônio tem a capacidade de absorver energia de fontes externas suficiente para manter a temperatura em que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente, podendo chegar a 10.000K (BOSS & FREDEEN, 2004; HARRIS, 2005; SKOOG et. al., 1998).

O plasma de argônio é formado pela ação do campo magnético da bobina, sobre o argônio, na tocha. A tocha consiste de três tubos de quartzo concêntricos com o fluxo de argônio independente para cada um. Dependendo da tocha, a quantidade total de argônio consumido é de 5 a 20 L min⁻¹ e o diâmetro do tubo maior pode chegar a 2,5 cm. O topo da tocha é centrado de uma bobina de radio frequência com capacidade de produção de 0,5 a 2 kW de potência e aproximadamente 27 ou 41 MHz (GUINÉ, 1999; HARRIS, 2005; SKOOG et. al., 1998).

Após a formação do plasma a amostra é transformada em aerossol durante o processo de nebulização, introduzida no tubo central da tocha, onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, excitação e/ou ionização dos analitos presentes na amostra. O aumento dos altos níveis de energia dos átomos do analito é proveniente da alta temperatura da fonte de excitação. Os átomos ao retornarem aos baixos níveis de energia, emitem-na como fótons, que são detectados e transformados em sinais eletrônicos, que por sua vez são convertidos em informações de concentração (BOSS & FREDEEN, 2004; NORDBERG et. al., 2007; QUINÁGLIA, 2006; SARKAR, 2002).

FIGURA 2.1 - Seção transversal de uma tocha utilizada em espectroscopia de emissão (HARRIS, 2005)

Há duas maneiras de se ver a luz emitida por um ICP, por meio da vista axial ou radial. Na configuração clássica do ICP OES, a luz através do plasma é vista radialmente, o que resulta em intervalos lineares superiores mais elevados. Observando a luz emitida pela amostra, por meio da vista axial, o fundo contínuo do próprio ICP é reduzido e o percurso da amostra é maximizado. A visualização axial fornece melhores limites de detecção do que aqueles obtidos através da visualização radial. Os sistemas mais

eficazes permitem que o plasma seja visto em qualquer orientação em uma única análise, proporcionando as melhores condições de detecção e as maiores faixas de trabalho (BOSS & FREDEEN, 2004).

FIGURA 2.2 - Temperaturas atingidas pelo plasma de argônio (SKOOG et. al., 1998)

A amostra é induzida dentro de uma câmara de mistura (premix spray chamber), e direcionada até o tubo central da tocha do ICP OES. As linhas de emissão dos elementos são produzidas com o contato entre os átomos da amostra e a energia do plasma. Os comprimentos de onda desses fótons emitidos são específicos para cada elemento e a intensidade da emissão é proporcional à concentração dos elementos de interesse. A quantificação do elemento ocorre por meio da comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com uma curva analítica (BACCAN, 1994; BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998).

Para a análise de amostras sólidas por meio da técnica de ICP OES é necessário submeter às amostras ao processo de digestão, que se baseia no aquecimento das amostras em meio ácido e sistema fechado.

2.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é um método sensível para a determinação de mais de 60 elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, tanto líquidas, quanto sólidas, em suspensão e também gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação. Para obter uma relação linear entre o sinal ótico e a concentração do analito, é necessário um comprimento de onda que alcance a sensibilidade das medidas de absorção (PERKIN ELMER, 2008; SHRIVER et. al., 2006; SKOOG et. al., 1998).

Na técnica de AAS, a amostra é submetida à radiação de comprimentos de onda específicos, emitida por uma lâmpada, da qual as energias emitidas dos fótons são exatamente as mesmas que podem ser absorvidas pelos átomos livres do elemento de interesse. Cada elemento possui uma lâmpada diferente e um monocromador é colocado depois do atomizador, para selecionar o comprimento de onda desejado. O átomo no estado fundamental ao absorver essa energia é elevado para um estado excitado. A quantidade de energia da luz absorvida neste comprimento de onda aumentará à medida que o número de átomos do elemento selecionado no percurso da luz aumenta. A relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração de analitos presentes em padrões conhecidos, pode ser utilizada para determinar as concentrações desconhecidas medindo-se a quantidade de luz que absorve (PERKIN ELMER, 2008; SHRIVER et. al., 2006).

A fonte de radiação mais comum nas medidas de absorção atômica é a lâmpada de catodo oco, que se constitui de um anodo de tungstênio e um catodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio a uma pressão de 1 a 5 torr. O catodo é formado pelo metal que se deseja determinar e, no interior da lâmpada, ocorre à ionização do gás inerte quando um potencial de aproximadamente 300 V é empregado por meio dos eletrodos, gerando uma corrente de 1 a 15mA, quando íons e elétrons migram para os eletrodos (SKOOG et. al., 1998).

FIGURA 2.3 - Linhas de emissão e de absorção em um espectro de absorção atômica (SKOOG et. al., 1998)

FIGURA 2.4 - Secção transversal de uma lâmpada de catodo oco (SKOOG et. al., 1998)

Os cátions gasosos adquirem energia cinética suficiente para arrancar alguns átomos metálicos da superfície do catodo, produzindo uma nuvem de átomos metálicos, em estado excitado, que retornam ao estado fundamental pela emissão da radiação característica. A eficácia da lâmpada depende do potencial de operação, altos potenciais e altas correntes de operação fornecem altas intensidades, porém podem causar efeitos de auto absorção pela maior produção de átomos não excitados na nuvem atômica, que podem absorver parte da radiação emitida pelos átomos excitados (SKOOG et. al., 1998).

Para analisar um elemento em particular, utiliza-se um conjunto de padrões de calibração em uma matriz semelhante à da amostra, em que padrões e amostra são analisados nas mesmas condições. Porém podem ser encontrados dois tipos de interferência nas análises de AAS: a interferência espectral, quando a absorção ou emissão de um elemento interferente sobrepõe à absorção ou emissão do elemento do interesse, de forma a tornar a resolução impossível e a interferência química, que é resultante de diversos processos químicos que ocorrem durante a atomização, alterando as características de absorção do analito (SHRIVER et. al., 2006).

FIGURA 2.5 - Sinal de saída de padrão e amostra em um espectrômetro com atomizador eletrotérmico (SKOOG et. al., 1998)

2.1.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica com geração de vapor frio (CV AAS)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS) consiste na redução do mercúrio ao estado fundamental, pela reação com um agente redutor (cloreto estanoso). A redução é feita em sistema fechado, usando argônio ou nitrogênio, como gás de arraste, que borbulha na solução. O mercúrio é convertido em Hg^{2+} por tratamento das amostras com uma mistura oxidante de HNO_3 (ácido nítrico) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico), seguida pela redução do Hg^{2+} para Hg^0 pela reação com SnCl_2 , conforme Equação 2.1 (BACCAN, 1994; BEATY & KERBER, 1993; SKOOG et. al., 1998).

Os átomos de mercúrio são transportados pelo gás de arraste para a cela de absorção, que é colocada no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica (BACCAN, 1994; BEATY & KERBER, 1993; SKOOG et. al., 1998).

A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, em comparação com o método de atomização por chama, pois todo o mercúrio da solução é quimicamente atomizado e transportado para a cela. Em geral os níveis de detecção desta técnica, atingem concentrações inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (BACCAN, 1994; BEATY & KERBER, 1993; SKOOG et. al., 1998).

2.1.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

É uma técnica que se baseia na ativação nuclear dos elementos químicos existentes na amostra, formando radionuclídeos artificiais, a partir de elementos estáveis. Essa ativação das amostras ocorre através do bombardeamento com nêutrons térmicos, rápidos e epitérmicos, convertendo os núcleos estáveis dos átomos dos analitos em núcleos radioativos (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990; BOSTELMANN, 2006; SKOOG et. al. 1998).

Os átomos, ao sofrerem decaimento, emitem radiação característica para cada elemento. A quantificação é baseada na medida da intensidade da radiação. Uma das vantagens dessa técnica é o fato da amostra não necessitar de pré-tratamento, baixo limite de detecção, além de praticamente não haver risco de contaminação ou perda dos analitos (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990; GREENBERG et. al., 2011; NORDBERG et. al., 2007; SARKAR, 2002).

A técnica de ativação com nêutrons foi descoberta em 1936 por C. Hevesy e H. Levi, após utilizarem nêutrons como projéteis de bombardeamento para ativar disprósio e európio, e desde então vem sendo utilizada para análises multielementares em diferentes áreas, como por exemplo, arqueologia, biomedicina, toxicologia, bioquímica, análises

ambientais, forenses, produtos industriais, geologia e análises de solo e sedimento, em geral (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990).

Em comparação com outras técnicas, a ativação com nêutrons é aplicada com grandes vantagens em matrizes específicas, como materiais sólidos de difícil solubilização, solos, rochas, minerais, ligas metálicas, entre outros. Além de materiais sólidos que podem ser facilmente contaminados durante a preparação, substâncias ultrapuras, quantidades muito pequenas de amostra, tecidos e fluidos biológicos, e amostras sólidas únicas ou que necessitam manter sua integridade, como amostras forenses, objetos arqueológicos ou culturais, também podem ser analisadas (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990; GLASCOCK, 2010; GREENBERG et. al., 2011).

Esta metodologia é uma das mais importantes das disponíveis para a análise de traços. O maior benefício desse método é a possibilidade de determinar diversos elementos com boa sensibilidade, proporcionando sua determinação em níveis de ng g^{-1} até %, com exatidão e precisão. É uma técnica considerada não destrutiva, que preenche dois requisitos básicos: a especificidade e a seletividade. A especificidade correlaciona de forma direta e precisa o sinal obtido com o elemento procurado, já a seletividade é a possibilidade de medir o elemento em questão perante outros elementos que emitem sinais de mesma natureza (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990; BOSTELMANN, 2006).

Para que seja possível realizar a análise é necessário que a seção de choque, probabilidade de interação entre partícula e núcleo alvo, a abundância isotópica e a meia vida do radioisótopo formado, apresentem uma ordem de grandeza considerável (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990).

Os fenômenos físicos nos quais a técnica de ativação neutrônica se baseia são as propriedades dos núcleos, radioatividade e a interação da radiação com a matéria. A interação entre nêutron e núcleo alvo, por meio de uma colisão não elástica, forma um núcleo composto altamente excitado, e essa energia dura em média de 10^{-16} a 10^{-14} segundos, tempo suficiente para que nenhum traço permaneça para identificar o processo particular de formação e para que o núcleo sofra uma desexcitação para um núcleo estável, por meio da emissão de raios gama produzidos pelo decaimento (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990).

FIGURA 2.6 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo

No caso da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) comparativa, a amostra é irradiada com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a massa desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do padrão e da amostra (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990).

A concentração dos elementos presentes na amostra é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que são ativados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Em que:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra;

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão;

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra;

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão;

m_a e m_p : Massas da amostra e padrão, respectivamente;

λ : constante de decaimento do radioisótopo;

t_a : Tempo de resfriamento da amostra;

t_p : Tempo de resfriamento do padrão

2.1.3.1 Espectrometria Gama

Com relação ao tempo decorrido e a medida, a análise por ativação pode ser dividida em duas categorias: análise por ativação com nêutrons (NAA) pela medida de raios gama pronto, PGNAA (*Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), quando a medida ocorre durante a irradiação, ou análise por ativação com nêutrons pela medida de raios gama atrasados, DGNAA (*Delayed Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), quando a medida ocorre por meio do decaimento radioativo, sendo esta última à categoria mais comum na NAA (GLASCOCK, 2010).

A DGNAA torna-se útil para a maioria dos elementos que produzem nuclídeos radioativos, uma vez que essa técnica é flexível em relação ao tempo, pois a sensibilidade dos radionuclídeos de meia vida longa sofre a interferência dos radionuclídeos de meia vida curta, porém essa interferência pode ser otimizada com o decaimento dos radionuclídeos de meia vida curta (GLASCOCK, 2010).

A instrumentação utilizada para a medida de radiação gama emitida por amostras radioativas, geralmente consiste de um sistema constituído de um detector, associado a um sistema eletrônico e um computador com analisador multicanal para obtenção dos dados. A maioria dos laboratórios de NAA utilizam um ou mais detectores de germânio hiperpuro (HPGe), montados em criostato a vácuo com nitrogênio líquido (temperatura de 77K), por meio da montagem do cristal semiconductor de HPGe em um criostato a vácuo, termicamente ligado a uma haste de cobre, que fica em contato com o nitrogênio líquido (GLASCOCK, 2010).

A resolução dos detectores é uma medida da habilidade em separar picos muito próximos em um espectro. Em geral, a resolução do detector é especificada em termos da largura e meia-altura dos fotopicos de 121,97 KeV do Co-57 e 1332,49 KeV do Co-60. A eficiência dos detectores depende da energia da radiação medida e o ângulo entre a amostra e o cristal detector. Um detector de grande volume terá alta eficiência. A Figura 2.7 mostra um espectro típico para raios gama (ARCHAEOMETRY LABORATORY, 2009).

FIGURA 2.7 - Espectro de raios gama, de 0 a 800KeV mostrando elementos de meia-vida média e longa, medidos em uma amostra de cerâmica irradiada por 24 horas, com tempo de decaimento de 9 dias, contada por 30 minutos em detector de HPGe (ARCHAEOLOGY LABORATORY, 2009)

As sensibilidades da técnica de NAA são dependentes dos parâmetros de irradiação, que levam em consideração o fluxo de nêutrons, tempo de irradiação e tempo de decaimento, além das condições de medição, como tempo de medição e eficiência do detector, e por fim os parâmetros nucleares dos elementos medidos, como a abundância isotópica, seção de choque de nêutrons, meia vida e abundância dos raios gama (GLASCOCK, 2010).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

A área de estudo compreende pontos do Complexo de Represas Billings e Guarapiranga, situados na UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Bacia Hidrográfica do Alto Tietê), e catalogados nos estudos da CETESB (CETESB, 2016).

3.2 Amostragem

As amostras foram coletadas utilizando toda a estrutura e técnicos da CETESB, com técnicos especializados do Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos da CETESB. As amostragens de sedimento superficial foram efetuadas segundo o “**Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**”, da Agência Nacional de Águas (ANA) e CETESB (DEUS et. al., 2011; CETESB, 2011).

Para esse estudo foram coletadas amostras de sedimento superficial com amostrador *Van Veen* (FIG. 3.1). Este amostrador é apropriado para coleta de sedimento em lagos profundos, rios, ambientes marinhos e águas de fontes correntes, pois é capaz de amostrar uma camada de 0 a 30 cm do sedimento e um volume entre 18 e 75 L. Pertence à categoria dos amostradores de garra (*grab samplers*) e é constituído por um conjunto de bocas que se fecham quando em contato com os sedimentos de fundo.

FIGURA 3.1 - Amostrador *Van Veen*, utilizado na coleta de sedimento (USEPA, 2007)

Durante a amostragem foram determinados, *in situ*, parâmetros físicos e químicos da água, tais como oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH e temperatura com o auxílio de sondas, eletrodos e equipamentos eletrométricos portáteis disponíveis no Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos da CETESB. Essas determinações foram realizadas apenas para a primeira campanha de coleta, nas amostras do reservatório Billings.

3.2.1 Locais de amostragem

As coletas foram realizadas em nove pontos escolhidos pela CETESB (BITQ 00100, BILL 02100, RGDE 02200, BILL 02030, BILL 02500, BILL 02900, RGDE 02900, GUAR 00900, GUAR 00100), todos com um considerável histórico de informações ambientais, porém necessitando informações atualizadas. Foram realizadas duas campanhas de coleta nos reservatórios: maio e novembro de 2015 (períodos de seca e chuvas).

Os pontos correspondem ao projeto FEHIDRO (*Fundo Estadual de Recursos Hídricos*) da CETESB, e somente os pontos BILL 02100, RGDE 02900 e GUAR 00900 fazem parte do monitoramento anual da rede de monitoramento da qualidade do sedimento da CETESB. O nono ponto de coleta (GUAR 00100) não apresentou material sedimentar na realização da primeira coleta (maio) e os pontos BILL 02100 e GUAR 00900, foram coletados duas vezes na primeira campanha (março e maio).

Os pontos pertencentes ao reservatório Rio Grande (RGDE 02200 e RGDE 02900), não foram coletados na primeira campanha de coleta. A TAB. 3.1 apresenta os locais e datas de amostragem e as FIG. 3.2 e 3.3, mostram os mapas da região de coleta. As FIG. 3.4 a 3.12 apresentam a localização pontos de coleta com suas coordenadas geográficas, em seus respectivos reservatórios, mostrando a densa ocupação urbana ao redor da maioria dos pontos e os principais problemas ambientais relacionados a cada um deles, fatores esses que foram fundamentais para a escolha dos pontos de coleta, no presente estudo.

3.3 Preparação das amostras de sedimento

Após a coleta, o sedimento foi armazenado em saco plástico pré-lavado com solução de ácido clorídrico e enxaguado com água destilada e deionizada. O material foi mantido sob refrigeração até sua análise. O material foi seco em estufa a uma temperatura de 40°C até massa constante, peneirado (em malha de 2 mm), macerado em almofariz de ágata e peneirado novamente na fração de 120 mesh, armazenado em frasco pré-lavado com solução de ácido clorídrico e enxaguado com água destilada e deionizada. Nessas condições, as amostras de sedimento estavam prontas para as análises químicas para a determinação de metais, elementos traço e terras raras, por diferentes técnicas analíticas: INAA, ICP OES e CV AAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio).

3.4 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada de acordo com a norma CETESB L 6.160 (CETESB, 1995). A amostra foi previamente tratada com H_2O_2 a quente para remoção da matéria orgânica, em seguida corrigido o pH para evitar floculação durante a execução do ensaio e finalmente, a amostra foi seca e macerada com pistilo de borracha para proceder-se ao peneiramento. Nessa etapa, separam-se e pesam-se as frações de areia mais grossa antes da execução do ensaio de sedimentação para determinação das frações de silte e argila. Para tal, avoluma-se uma massa conhecida da amostra em proveta de 1L, e adiciona-se previamente um sal para desagregação das partículas e depois, executa-se o ensaio de sedimentação para quantificação de silte e argila, para posteriormente separar as

frações de areias mais finas. Estas determinações foram executadas pelo laboratório da Agência Ambiental de Limeira, da CETESB. A análise granulométrica foi realizada apenas para as amostras de sedimento da primeira campanha de coleta. Para a segunda campanha não houve análise devido a problemas operacionais.

TABELA 3.1 - Locais de amostragem das amostras de sedimento superficial analisados no presente estudo e respectivas coordenadas geográficas

UGRHI	Descrição	Código da Amostra	Localização	Município	Latitude (S)	Longitude (W)	Coletas	
6	Braço do Ribeirão Taquacetuba	BITQ 00100	Na Baía situada no final da Rua Tomekichi Inouye - Captação da SABESP	SP	23 50 41	46 39 20	21/05/2015 ¹	12/11/2015 ²
	Reservatório Billings	BILL 02100	No meio do corpo central, na direção do braço do Bororé	SP	23 44 57	46 38 52	21/05/2015 ¹	12/11/2015 ²
		BILL 02030	No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira	SP	23 43 04	46 39 51	21/05/2015 ¹	12/11/2015 ²
		BILL 02500	No meio do corpo central, sob a ponte da Rod. dos Imigrantes	SBC	23 47 27	46 35 54	21/05/2015 ¹	12/11/2015 ²
	Reservatório Rio Grande	BILL 02900	Próximo à barragem reguladora Billings-Pedras (Summit Control)	SBC	23 49 04	46 24 16	21/05/2015 ¹	12/11/2015 ²
		RGDE 02200	No Clube Prainha Tahiti Camping Náutica, na altura do km 42 da Rodovia SP-31	SBC	23 44 16	46 26 46	- ¹	12/11/2015 ²
		RGDE 02900	Próximo a Rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP	SBC	23 46 16	46 32 03	- ¹	12/11/2015 ²
	Reservatório Guarapiranga	GUAR 00900	Na captação da SABESP, junto à casa de bombas	SP	23 40 27	46 43 40	21/05/2015 ¹	26/11/2015 ²
		GUAR 00100	No meio do braço do Rio Parelheiros, no bairro Balneário São José	SP	23 45 15	46 43 37	- ¹	26/11/2015 ²

¹1ª campanha; ²2ª campanha

FIGURA 3.2 - Mapa da UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê) (CETESB, 2016)

FIGURA 3.3 - Pontos de Coleta
(CETESB, 2016)

➤ *Pontos de coleta do reservatório Billings*

- *BILL 02030*

FIGURA 3.4 - Ponto BILL 02030 - No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira
(Autor, 2017)

- *Monitoramento da qualidade das águas na entrada do reservatório;*
- *Receptor de grande quantidade de carga orgânica (recebimento das águas do rio Pinheiros);*
- *Descarga de esgotos e/ou efluentes em consequência das moradias irregulares em seu entorno;*
- *Águas esverdeadas devido à presença de algas.*

- **BILL 02100**

FIGURA 3.5 - Ponto BILL 02100 - Braço do Bororé

(Autor, 2017)

- *Descarga de esgotos e/ou efluentes em suas águas;*
- *Moradias irregulares em seu entorno;*
- *Eutrofização das águas em consequência da presença de algas.*

- **BILL 02500**

FIGURA 3.6 - Ponto BILL 02500 - No meio do corpo central, sob a ponte da Rod. dos Imigrantes
(Autor, 2017)

- Trecho intermediário do reservatório;
- Área verde em seu entorno;
- Poucas habitações e indústrias em suas redondezas;
- Área preservada.

- **BILL 02900**

FIGURA 3.7 - Ponto BILL 02900 - Próximo à barragem reguladora Billings-Pedras
(Autor, 2017)

- *Trecho final do reservatório;*
- *Área verde em seu entorno;*
- *Menor contribuição de impactos de origem antrópica;*
- *Área preservada.*

- ***BITQ 00100***

FIGURA 3.8 - Ponto BITQ 00100 - Captação da SABESP

(Autor, 2017)

- *Área bastante eutrofizada;*
- *Sem moradias em seu entorno;*
- *Refletem a qualidade das águas na saída do reservatório: reversão do braço do Taquacetuba para o reservatório Guarapiranga e o Summit Control.*

➤ *Pontos de coleta do reservatório Guarapiranga*

- *GUAR 00900*

FIGURA 3.9 - Ponto GUAR 00900 - No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira
(Autor, 2017)

- *Trecho inicial do reservatório;*
- *Sofre com o impacto da presença de algicida a base de sulfato de cobre;*
- *Região densamente povoada em seu entorno;*
- *Recebimento de esgotos não tratados.*

- **GUAR 00100**

FIGURA 3.10 - Ponto GUAR 00100 - Braço do Rio Parelheiros

(Autor, 2017)

- *Trecho representante da transposição das águas da Billings para a Guarapiranga.*

➤ *Pontos de coleta do reservatório Rio Grande*

- *RGDE 02900*

FIGURA 3.11 - Ponto RGDE 02900 - Próximo à Rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP

(Autor, 2017)

- Representa a qualidade das águas destinadas ao abastecimento público, pois está localizado próximo a captação da SABESP.

- **RGDE 02200**

FIGURA 3.12 - Ponto RGDE 02200 - No Clube Prainha Tahiti Camping Náutica
(Autor, 2017)

- *Trecho inicial do reservatório;*
- *Recebe as águas dos córregos Rio Grande e Ribeirão Pires, principais fontes de poluição do reservatório.*

3.5 Determinação de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT)

O termo nitrogênio Kjeldahl total (NKT) remete a junção da amônia com o nitrogênio orgânico. A determinação de NKT torna-se um método de referência na determinação do nitrogênio, sendo o método clássico Kjeldahl adequado para a análise N_{total} , para a maioria dos compostos nitrogenados que ocorrem nos solos e plantas (COTTA et. al., 2006).

O método utilizado para analisar nitrogênio se baseia no método 4500-Norg C Semi Micro Kjeldahl Method, (STANDARD METHODS, 1999), onde a determinação de nitrogênio é realizada por meio da determinação de nitrogênio Kjeldahl total.

A análise consiste na digestão das amostras em bloco digestor. Aproximadamente 0,25 g da massa úmida é transferida para um tubo de quartzo, onde se adiciona 10 ml de

solução digestora, composta por sulfato de potássio, sulfato de cobre e ácido sulfúrico. Os tubos são acondicionados no bloco digestor e as amostras são digeridas por quatro horas a 180°. Após esse período, a temperatura é elevada para 380° por mais duas horas e meia. Após as amostras atingirem temperatura ambiente, as mesmas são transferidas para provetas graduadas e avolumadas para 50 ml com água deionizada.

Durante a digestão os compostos de nitrogênio tri-negativos de origem biológica, como aminoácidos, proteínas e gorduras são convertidos em sulfato de amônia. Após a digestão, as amostras foram destiladas por um minuto e trinta segundos em potência de 95%, no destilador Buchi K-355, para a liberação da amônia. Para que a amônia seja liberada se adiciona às amostras digeridas 10 ml de hidróxido de sódio com solução indicadora de fenolftaleína. O destilado é recolhido em solução de ácido sulfúrico 0,2%.

Após a destilação as amostras foram analisadas por cromatografia iônica, no cromatógrafo iônico Metrohm Modular IC 733, em que as espécies de interesse (analitos) são separados da amostra por migração através de uma resina de troca iônica (fase estacionária). As diferentes interações analito/fase estacionária induzem a diferentes velocidades de migração (eluições) de cada analito por meio da resina. Assim é possível a identificação qualitativa do analito com base em seu tempo de retenção. A quantificação do analito é efetuada por conversão do sinal analítico por meio de uma curva padrão. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica - ELAI - CETESB.

3.6 Determinação de metais, elementos traço e terras raras

3.6.1 Determinação de metais por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

As concentrações dos metais alumínio, bário, cálcio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, crômio, ferro, lítio, magnésio, manganês, níquel, prata, potássio, sódio e zinco, juntamente com os semi metais antimônio, arsênio e selênio, foram determinados pela técnica de ICP OES, nos sedimentos. Os resultados obtidos apresentam as concentrações potencialmente disponíveis na coluna d'água, dos elementos analisados.

3.6.1.1 Preparação e digestão das amostras e material de referência

A determinação em amostras sólidas, pela técnica de ICP OES, necessita de digestão prévia. Optou-se pela digestão assistida por micro-ondas, por sua eficiência, rapidez e baixa contaminação. A energia de micro-ondas é transmitida através das paredes dos recipientes de TEFLON®. São utilizados ácidos minerais como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, entre outros. Para esse experimento foi utilizado o ácido nítrico, para dissolução dos metais presentes nas amostras, em frascos de TEFLON®, em sistema fechado, com monitoramento de pressão nos frascos. A grande redução de tempo de digestão vem da combinação da velocidade de aquecimento, com a possibilidade de trabalhar sob pressões mais altas.

De acordo com Bostelmann (2006), a digestão ácida assistida por aquecimento produz a lixiviação das amostras, solubilizando metais e outros elementos potencialmente disponíveis nas amostras de sedimento. A digestão ácida assistida por aquecimento é utilizada para preparar as amostras de sedimento antes da leitura nos equipamentos de AAS, ICP OES e ICP-MS.

No presente trabalho foi utilizado o método 3051a, proposto pela Agência Americana de Proteção Ambiental, US EPA (*United States Environmental Protection Agency*), para digestão das amostras de sedimento. Baseado no método 3050 da US EPA, o método 3051a difere do 3050 porque utiliza aquecimento assistido por micro-ondas e promove a dissolução ácida dos elementos presentes na amostra pela adição de 10 ml de HNO₃ concentrado e também, para extração de alguns elementos mais refratários (Ag, Al, Ba, Cr, Fe, Mg e Sb), HCl concentrado, na proporção 3:1.

A US EPA aponta que o método não promove a decomposição total da amostra e, portanto, os resultados não refletem a composição de toda a amostra (US EPA, 2007).

No presente estudo, a digestão das amostras e dos materiais de referência foi feita utilizando-se o programa do micro-ondas CEM, modelo MDS-2100, de acordo com o método 3051a da US EPA, em recipientes de TEFLON® (HP 500, CEM). Cerca de 500 mg de amostra e 250 mg de cada material de referência foram pesados diretamente nos tubos. Ao término do programa de aquecimento, após o resfriamento do recipiente, o conteúdo foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 e avolumado a 50 mL em tubos

FALCON, antes de ser analisado no equipamento de ICP OES Thermo Scientific, modelo iCAP6300 Duo, do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

Para a calibração do equipamento, preparou-se uma curva analítica, a partir de três soluções (S1, S2 e S3), preparadas a partir de soluções padrão certificadas e do reagente branco. As curvas são preparadas nas mesmas condições ácidas que as amostras digeridas, ou seja, adicionam-se as soluções 10 ml de HNO₃ para 50 ml de volume final. A curva não é digerida para avaliar se teve alguma perda no processo de digestão. Após a calibração e ajuste das condições de operação do equipamento de ICP OES, foi realizada a leitura das amostras de sedimento das duas campanhas de coleta. A TAB 3.2 apresenta os valores da curva para os elementos analisados.

TABELA 3.2 - Valores de concentração (mg L⁻¹) dos elementos em suas respectivas curvas de calibração, nas análises por meio da técnica de ICP OES

	S1	S2	S3
Ag	10	50	100
Al	100	1000	3000
As	5	10	50
Ba	20	300	500
Ca	100	1000	2000
Cd	10	100	200
Co	10	100	200
Cr	20	300	500
Cu	20	300	500
Fe	100	1000	3000
K	100	1000	3000
Li	10	50	100
Mg	100	500	1000
Mn	20	300	500
Na	100	1000	2000
Ni	20	300	500
Pb	100	500	1000
Sb	5	10	50
Se	5	10	50
Zn	20	300	500

Dessa forma, a técnica de ICP OES fornecerá resultados de concentração dos elementos presentes nas amostras de sedimentos, potencialmente disponíveis para a coluna d'água.

Os materiais de referência utilizados para validação dessa metodologia, em termos de precisão e exatidão, foram o *Sandy Clay Soil* (CRM 049 (Sigma)), *Waterway Sediment* (NIST SRM 1944), *Marine Sediment* (NIST SRM 2702) e *Montana Soil* (NIST SRM 2710a).

3.6.2 Determinação de Mercúrio total por Espectrometria de Absorção Atômica Com Geração de Vapor Frio (CV AAS)

A análise por CV AAS teve como objetivo a determinação da concentração de mercúrio total nas amostras de sedimento.

As amostras e os materiais de referência analisados também foram previamente submetidos à digestão ácida assistida por micro-ondas para solubilização do elemento em estudo, conforme descrito no item 3.6.1.1.

No presente estudo, as amostras digeridas para a quantificação dos metais por ICP OES foram também analisadas no equipamento de CV AAS Perkin Elmer, modelo FIMS 100, do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, para a determinação de Hg total.

Assim como na técnica de ICP OES, para a calibração do equipamento também se preparou uma curva analítica e novamente as curvas foram preparadas nas mesmas condições ácidas das amostras digeridas, ou seja, 10 ml de HNO_3 para 50 ml de volume final.

Para preparo da curva, utilizou-se uma solução padrão diluída, preparada a partir de uma solução padrão certificada de $1000 \text{ mg Hg L}^{-1}$, da Accu Standard, em um balão volumétrico calibrado, contendo 10 ml de HNO_3 para 50 ml de volume final. A partir da solução padrão de 100 mg L^{-1} , preparou-se uma solução intermediária de 1 mg L^{-1} de Hg. Dessa solução intermediária de 1 mg L^{-1} preparou-se a curva com as concentrações de $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Usou-se a solução intermediária para não utilizar volumes muito pequenos para preparar os pontos da curva (S1, S2 e S3).

As amostras e soluções se encontravam em meio nítrico, a solução carreadora de injeção de fluxo do equipamento em HCl 3% (v/v) e o agente redutor, SnCl_2 1,1% (m/v) também em HCl 3%. Após a calibração e ajuste das condições de operação do equipamento de CV AAS, foi realizada a leitura das amostras de sedimento das duas campanhas de coleta.

Os materiais de referência utilizados para validação dessa metodologia, em termos de precisão e exatidão, foram o *Sandy Clay Soil* (CRM 049 (Sigma)), *Estuarine*

Sediment (NIST SRM 1646a), *Industrial Sludge* (NIST SRM 2782), *Marine Sediment* (NIST SRM 2702) e *Montana Soil* (NIST SRM 2710a).

3.6.3 Aceitação dos resultados de ICP OES e CV AAS

Os materiais de referência certificados (MRC) são utilizados no processo de validação de um método analítico. Essa validação é importante, pois garante a confiabilidade da técnica utilizada em laboratório (INMETRO, 2010).

3.6.3.1 Desvio Padrão Relativo e Erro Relativo

Em geral os materiais de referência são utilizados para avaliar a tendência de um método. Quando aplicada a uma série de resultados, a tendência resulta numa combinação de erros aleatórios e sistemáticos. A tendência é uma verificação numérica da exatidão, e a sua determinação é importante na definição de erros aleatórios e sistemáticos (INMETRO, 2010).

Ao utilizar os materiais de referência podemos avaliar a tendência, comparando os valores obtidos com os valores certificados, sendo possível analisar o desempenho do laboratório. Por meio da análise dos materiais de referência podemos calcular a exatidão e precisão dos métodos analíticos.

A exatidão do método pode ser avaliada por meio do cálculo do erro relativo. No presente estudo a verificação da exatidão dos métodos utilizados foi realizada por meio do cálculo do erro relativo, dado em porcentagem, de acordo com a Equação 3.1, para a qual foram aplicados o valor médio determinado e o valor certificado do material de referência utilizado (INMETRO, 2010).

$$E_{rel} (\%) = (X_{lab} - X_v/X_v) \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Em que:

E_{rel} - erro relativo calculado (%);

X_{lab} - valor obtido experimentalmente;

X_v - valor certificado (material de referência).

A precisão dos métodos analíticos pode ser avaliada pela repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade, mas também por meio do cálculo do desvio padrão relativo (DPR). No presente trabalho foi utilizado o cálculo do DPR, dado em porcentagem, conforme a Equação 3.2 (INMETRO, 2010).

$$DPR(\%) = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Em que:

DP - desvio padrão;

CMD - concentração média determinada.

3.6.3.2 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

O cálculo dos limites de detecção e quantificação torna-se importante nas análises de amostras com baixas concentrações do analito, como por exemplo, nas análises de elementos traço (INMETRO, 2010).

O limite de detecção consiste na menor concentração detectável de um analito presente numa amostra com valor diferente de zero. Já o limite de quantificação corresponde a menor concentração do analito presente na amostra que pode ser quantificada com precisão e exatidão de acordo com as condições de análise do método. A diferença entre os limites de detecção e de quantificação é a ordem de grandeza das incertezas associadas (BOSTELMANN, 2006).

O limite de detecção pode ser calculado como “0 + 3S” levando em conta a análise de sete ou mais replicatas. Sendo assim, considerando a análise de sete replicadas, por exemplo, têm-se $7-1 = 6$ (graus de liberdade) de uma matriz sem o analito ou com a menor concentração do mesmo, assim com valor de t unilateral (quantil da distribuição de Student) para 99% de confiança, o LD é igual a 3 vezes o desvio padrão amostral (INMETRO, 2010).

O limite de quantificação equivale à concentração mais baixa do padrão de calibração, podendo ser determinado como “0 + 10S” (INMETRO, 2010). Este processo

foi utilizado para o cálculo dos limites de detecção e quantificação para as técnicas de ICP OES e CV AAS.

3.6.4 Determinação de elementos maiores, traço e terras raras por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

A INAA é uma técnica comparativa, em que amostras, materiais de referência e padrões sintéticos são irradiados conjuntamente, e as medidas dos raios gama são realizadas nas mesmas condições. Os resultados obtidos representam a concentração total dos elementos analisados. No presente estudo, foram determinados além dos elementos maiores e traço, os elementos terras raras Cério, Európio, Itérbio, Lantânio, Lutécio, Neodímio, Samário e Térbio nas amostras de sedimentos por meio dessa técnica analítica.

3.6.4.1 Preparação dos padrões sintéticos

Na técnica de INAA são utilizados padrões sintéticos, preparados a partir de soluções certificadas da SPEX CERTIPREP (USA) e diluídas a concentrações adequadas para a análise. Estes são feitos pipetando-se um determinado volume da solução certificada do elemento, em uma tira de papel filtro e deixada secar a temperatura ambiente, numa capela de laboratório. É comum utilizar-se padrões sintéticos multielementares, onde as soluções elementares certificadas são pipetadas no mesmo papel de filtro, agrupando-se os elementos de interesse, de modo que não haja interferência espectral e/ou química entre si (BOSTELMANN, 2006).

No presente estudo, padrões sintéticos foram preparados conforme descrito acima. Após a secagem, as tiras de papel foram acondicionadas em invólucros de polietileno, para que padrões e amostras tenham uma geometria o mais similar possível. Para a preparação dos padrões, as pipetas e balões volumétricos utilizados foram verificados gravimetricamente (MOREIRA, 2010).

A TAB. 3.3 mostra os elementos adequadamente agrupados, a concentração das soluções certificadas, o volume pipetado para cada elemento e os respectivos valores de massa calculados, para cada elemento.

TABELA 3.3 - Padrões pipetados e suas respectivas massas para os elementos de interesse

Padrão	Elemento	Concentração da solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Volume pipetado (μL)	Massa Calculada (μg)
Na	Na	9994	50	480
	Br	999	50	4,79
K	K	10018	100	962
	U	1002	50	4,80
As	As	1000	50	4,79
	Ba	998	100	95,81
	Ca	10012	100	961
Hf	Hf	1002	50	2,40
	Ta	1002	50	2,40
Zn	Zn	1006	50	9,64
	Se	1005	50	0,968
	Co	997	50	0,960
	Th	1001	50	0,964
	Fe	10008	50	480
Rb	Rb	1000	50	9,59
	Cr	1002	50	9,61
	Cs	1002	50	0,966
	Sc	1000	50	0,964
	Sb	1002	50	0,966
ETR	La	1000	50	0,964
	Ce	1003	50	2,40
	Sm	1000	50	0,964
	Eu	1003	50	0,966
	Nd	1003	50	2,40
	Lu	1000	50	0,964
	Tb	1000	50	2,39
	Yb	1002	50	0,965

3.6.4.2 Procedimento experimental

A irradiação e a contagem ocorreram da seguinte maneira: cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e de materiais de referência, foram pesados em balança analítica, modelo SHIMADZU AUW220D e acondicionados em invólucros de polietileno, previamente descontaminados com HNO_3 diluído e água ultrapura (MilliQ).

Amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram irradiados por oito horas (um ciclo diário), sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1, do IPEN/CNEN-SP.

A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente uma hora e meia, para amostras e materiais de referência, e de 15 a 30 minutos para os padrões sintéticos. Os seguintes radioisótopos de meia vida curta e intermediária: ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{122}Sb , ^{153}Sm e ^{175}Yb puderam ser determinados.

A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os seguintes radioisótopos de meia vida longa: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{52}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb , ^{65}Zn e ^{95}Zr , foram determinados.

3.6.4.3 Espectrometria Gama

A contagem das amostras foi realizada em um espectrômetro de raios gama constituído por um detector de cristal semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe) associado a um sistema eletrônico de aquisição de dados da CANBERRA, cuja resolução para o pico de 121,97 KeV do ^{57}Co foi de 1,1 KeV e para o pico de 1332,49 KeV do ^{60}Co , 2,0 KeV.

A partir das atividades obtidas e seus desvios, os cálculos de concentração são feitos em planilhas Excel®. A incerteza dos resultados é calculada levando-se em conta a propagação de erros e considerando-se, principalmente, os erros associados à estatística de contagem (maior fonte de erro na técnica de NAA), da pesagem das amostras e dos materiais de referência, na preparação dos padrões sintéticos, e as concentrações e incertezas dos MR certificados. A TAB. 3.4 apresenta os radioisótopos utilizados na quantificação dos elementos de interesse pela técnica de INAA, bem como as respectivas energias gama de decaimento e tempos de meia vida.

TABELA 3.4 - Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA

Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de meia vida	Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de meia vida
⁷⁶ As	559,1	26,3 horas	¹⁴⁷ Nd	91,1 531,01	11,0 dias
¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias	⁸⁶ Rb	1076,6	18,7 dias
⁸² Br	554 776,52	35,3 horas	¹²² Sb	564,24	2,7 dias
⁴⁷ Ca	159	4,5 dias	¹²⁴ Sb	1690,98	60,2 dias
¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 dias	⁴⁶ Sc	889,28 1120	83,8 dias
⁶⁰ Co	1173,2 1332,5	5,3 anos	⁷⁵ Se	264,6	119,8 dias
⁵⁷ Cr	320,1	27,2 dias	¹⁵³ Sm	103,18	46,3 horas
¹³⁴ Cs	795,85	2,1 anos	¹⁸² Ta	1189	141,5 dias
¹⁵² Eu	121 1408	13,3 anos	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 dias
⁵⁹ Fe	1099,25 1291,6	44,5 dias	²³³ Pa	312,01 340	27,0 dias
¹⁸¹ Hf	133	42,4 dias	¹³⁹ Np	228,18 277,6	2,4 dias
⁴² K	1524 328,7	12,4 horas	¹⁶⁹ Yb	177,21 197,96	32,0 dias
¹⁴⁰ La	487 1596,21	40,3 horas	¹⁷⁵ Yb	282,52 396,33	4,2 dias
¹⁷⁷ Lu	208,36	6,7 dias	⁶⁵ Zn	1115,5	243,9 dias
²⁴ Na	1368,6	15,0 horas			

3.6.4.4 Validação da metodologia de INAA

Para verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência certificados *Soil-5* (IAEA-Soil-5), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1), *BEN* (Basalt-IWG-GIT), *Lake Sediment* (IAEA-SL-3) e *GSN* (Granite-ANRT) que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados.

3.6.4.5 Aceitação dos resultados (critério de Z score)

Para validação dos resultados obtidos pela técnica de INAA, em termos de precisão e exatidão, é frequentemente utilizado o critério de Z score, dada pela relação:

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{ref}^2}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Em que:

C_i = concentração do elemento i na análise do MR;

C_{ref} = valor certificado de concentração/consenso para o elemento i ;

σ_i = incerteza da concentração do elemento i na análise do MR;

σ_{ref} = incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i .

O valor de Z para aprovação dos resultados considera que: se $|Z| \leq 2$, o resultado de concentração do elemento individual no material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 95% do intervalo de confiança do valor esperado.

3.6.4.6 Limite de Detecção e Quantificação

Para a técnica de INAA foram utilizadas as equações Equação 3.4 e da Equação 3.5 para o cálculo do limite de detecção (LD). A Equação 3.4 nos dá o resultado em Contagens por segundo (cps), enquanto a Equação 3.5 converte este valor em mg kg^{-1} .

$$LD_{(cps)} = \frac{3\sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$LD_{(ppm)} = \frac{conc_{elemento} LD_{(cps)} m_a}{cps_{elemento}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Em que:

BG = background do fotopico do elemento de interesse no espectro do material de referência;

t_{vivo} = tempo vivo de contagem do material de referência;

$conc_{elemento}$ = concentração certificada para um dado elemento no material de referência;

$cps_{elemento}$ = atividade, em contagens por segundo, de um dado elemento no espectro do material de referência.

m_a = massa da amostra/material de referência

O limite de quantificação (LQ) é calculado pela equação 3.6, a partir do valor calculado do LD.

$$LQ = 3 LD \quad (\text{Equação 3.6})$$

3.6.4.7 Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) é uma ferramenta de avaliação de nível de poluição em solos e sedimentos, definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência (AUDRY et. al., 2004). Para a normalização são utilizados com maior frequência os metais Fe, Al e Sc e no presente estudo o elemento escolhido como normalizador foi o Sc (GOMES et. al., 2009). Os valores de referência usados para sedimento no cálculo do presente estudo foram os valores do NASC (TAYLOR & MCLENNAN, 1985), UCC (WEDEPOHL, 1995) e a concentração dos elementos no Solo (GUIMARÃES, et. al., 2011; CETESB, 2014).

A Equação 3.7 foi utilizada para calcular o FE segundo Dickinson et. al. (1996), Hornung et. al. (1989) e Abrahim et. al. (2005) apud REZAEI, 2011.

$$FE = \frac{\left(\frac{[elemento]}{[Sc]}\right)_{amostra}}{\left(\frac{[elemento]}{[Sc]}\right)_{referência}} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Em que:

$([elemento]/[Sc])_{amostra}$ = razão entre a concentração do elemento de interesse e a concentração de Sc na amostra;

$([elemento]/[Sc])_{referência}$ = razão entre a concentração de referência do elemento de interesse e a concentração de referência do Sc.

Valores de FE entre 0,5 e 1,5, indica que não há poluição de origem antrópica. Porém valores de FE acima de 1,5 significa que a principal fonte de poluição é de origem antrópica. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição (ZHANG & LIU, 2002).

3.6.4.8 Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

O índice de geoacumulação é outra ferramenta de avaliação de nível de poluição em solos e sedimentos, utilizado desde a década de 60, para calcular a contaminação de solo (YAQIN et. al., 2008) e sedimentos (GOMES et. al., 2009; REZAEI et. al., 2011).

Para os cálculos do Índice de Geoacumulação (*IGeo*) foram utilizados os mesmos valores de referência adotados para o cálculo de FE (NASC, UCC e Solo).

A Equação 3.8 foi usada para calcular o *IGeo* de acordo com Müller (1969), Stoffers et. al. (1986) e Abrahim et. al. (2005) apud REZAEI, 2011).

$$Igeo = \log_2\left(\frac{C_{am}}{1,5C_{ref}}\right) \quad (\text{Equação 3.8})$$

Em que:

C_{am} = concentração do elemento de interesse na amostra;

C_{ref} = concentração de referência do elemento de interesse.

Os valores de *IGeo* são classificados conforme a TAB. 3.5 quanto ao nível de poluição.

TABELA 3.5 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de *IGeo* calculados

<i>IGeo</i>	Nível de poluição
< 0	Nível basal
0 a 1	Não poluído
1 a 2	Moderadamente poluído
2 a 3	Moderadamente a poluído
3 a 4	Poluído a muito poluído
4 a 5	Muito poluído
> 5	Altamente poluído

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São mostrados a seguir os resultados das determinações dos elementos feitas por meio das técnicas de ICP OES, CV AAS, INAA, Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), Análise Granulométrica e Parâmetros Físico-Químicos (água) nas amostras de sedimento dos reservatórios do presente estudo.

Os resultados obtidos para metais, elementos majoritários e traços em sedimentos, serão discutidos da seguinte maneira: concentração total, obtidos pela técnica de INAA e concentração parcial (potencialmente disponível para a coluna d'água), amostras digeridas e analisadas pelos métodos de ICP OES e CV AAS (Hg).

4.1 Resultados dos parâmetros Físico-Químicos da Água, análise Granulométrica e análise de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT)

Os resultados da análise dos parâmetros físico-químicos da água realizada *in situ*, da análise granulométrica, realizada no laboratório da CETESB em Limeira e da análise de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), realizada no laboratório de Química Inorgânica da CETESB em São Paulo são apresentados nas TAB. 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

A análise dos parâmetros físico-químicos é utilizada para a avaliação dos ambientes aquáticos e, dependendo dos usos da água pretendidos, variáveis e índices específicos são adotados para indicar a qualidade das águas. Os parâmetros escolhidos para esse estudo foram condutividade, oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura e transparência, todos correspondentes a água e realizados *in situ* durante a coleta, apenas nas amostras do reservatório Billings (CETESB, 2016).

TABELA 4.1 - Resultado das análises *in situ* (parâmetros físicos e químicos) da água

Amostras	Temperatura (°C)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxigênio dissolvido (OD) (mg L^{-1})	pH	Transparência (m)	Zona eufótica
BITQ 00100 (21/05/2015)	20,5	191	12,1	9,7	0,8	1,4
BILL 02100 (21/05/2015)	21,0	n.d.	6,0	7,7	1,1	1,9
BILL 02030 (21/05/2015)	21,2	216	5,4	7,5	1,0	1,7
BILL 02500 (21/05/2015)	21,5	183	9,4	9,0	1,1	1,9
BILL 02900 (21/05/2015)	18,4	155	8,9	8,4	1,2	2,0

n.d. não determinado

A condutividade é a expressão numérica da capacidade de a água conduzir corrente elétrica. Dependente das concentrações iônicas e da temperatura, a condutividade indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, representando uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2016). No presente estudo, todos os pontos analisados apresentaram valores de condutividade acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, indicativo de ambientes altamente impactados, com alta concentração de poluentes.

O oxigênio proveniente da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. A fotossíntese realizada pelas algas é outra fonte importante de oxigênio nas águas, embora não seja muito significativa nos trechos de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A turbidez e a cor elevadas dificultam a penetração dos raios solares e apenas poucas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver (CETESB, 2016).

Num corpo d'água eutrofizado, o crescimento excessivo de algas pode “mascarar” a avaliação do grau de poluição de uma água, quando se toma por base apenas a concentração de oxigênio dissolvido. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, um corpo d'água com crescimento excessivo de

algas pode apresentar, durante o período diurno, concentrações de oxigênio bem superiores a 10 mg L^{-1} , mesmo em temperaturas superiores a 20°C , caracterizando uma situação de supersaturação. Através da medição da concentração de oxigênio dissolvido, os efeitos de resíduos oxidáveis sobre águas receptoras e a eficiência do tratamento dos esgotos, durante a oxidação bioquímica, podem ser avaliados. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática (CETESB, 2016).

No presente estudo, os menores valores de OD, indicativo de águas poluídas, foram encontrados para os pontos BILL 02100 e BILL 02030, localizados na entrada do reservatório e que recebem as águas do rio Pinheiros, sendo considerados os pontos mais impactados.

O potencial hidrogeniônico (pH) é um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental, pois influencia diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, tanto de acordo com a legislação federal, quanto pela legislação do Estado de São Paulo. Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9 (CETESB, 2016). Os pontos BITQ 00100, BILL 02500 e BILL 02900, foram os que apresentaram valores de $\text{pH} > 9,0$.

A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, condicionando as influências de uma série de variáveis físico-químicas. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30°C , viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo. A elevação da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (indústrias canavieiras, por exemplo) e usinas termoelétricas (CETESB, 2016).

A transparência pode ser medida facilmente no campo utilizando-se o disco de Secchi, um disco circular branco ou com setores branco e preto e um cabo graduado, que é mergulhado na água até a profundidade em que não seja mais possível visualizar o disco. Essa profundidade, a qual o disco desaparece e logo reaparece, é a profundidade de transparência. A partir da medida do disco de Secchi, é possível estimar a profundidade da zona eufótica, ou seja, a profundidade de penetração vertical da luz solar na coluna d'água, que indica o nível da atividade fotossintética de lagos ou reservatórios (CETESB, 2016).

O cálculo da zona eufótica é realizado por meio da multiplicação do valor obtido pela medição da transparência e a constante 1,7. Quanto maior o valor da zona eufótica melhor, pois significa que a incidência de luz no ambiente é maior, o que caracteriza melhor atividade fotossintética (ESTEVES, 1998). Novamente o ponto BITQ 00100 (Braço do Ribeirão Taquacetuba), foi o que apresentou o menor valor para a zona eufótica, confirmando mais uma vez, o seu grau de degradação.

Por meio das análises dos parâmetros físico-químicos podemos observar que os resultados de condutividade elétrica e os cálculos da zona eufótica indicam que o Braço do Ribeirão Taquacetuba (BITQ 00100) e o reservatório Billings estão impactados, uma vez que a represa sofre com o despejo de efluentes domésticos e industriais em consequência das moradias irregulares e diversas indústrias em seu entorno.

A TAB. 4.2, apresenta os dados da análise granulométrica, somente para os pontos amostrados na 1ª campanha.

TABELA 4.2 - Resultado da análise granulométrica nas amostras de sedimentos
(1ª campanha)

Amostras	Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	Classificação textural
BITQ 00100 (21/05/2015)	18,61	43,54	37,85	argilo-siltoso
BILL 02100 (21/05/2015)	6,46	70,78	22,76	argilo-siltoso
BILL 02030 (21/05/2015)	12,51	46,33	41,16	argilo-siltoso
BILL 02500 (21/05/2015)	87,14	2,09	10,77	areia-siltica
BILL 02900 (21/05/2015)	70,25	17,75	12,00	areia-argilosa
GUAR 00900 (21/05/2015)	15,27	52,97	31,76	argilo-siltoso

A análise granulométrica é importante para a avaliação da textura do sedimento. As elevadas quantidades de silte e argila, representantes de sedimentos finos e a menor quantidade de areia, apontam a probabilidade da existência de contaminantes, ocasionando na verificação da qualidade do sedimento presente no corpo hídrico (CETESB, 2016).

No presente estudo, a partir dos resultados apresentados na TAB 4.2, podemos observar que a maioria dos pontos analisados foram classificados como argilo-siltoso, por apresentarem maior quantidade de argila, sugerindo a possibilidade de uma maior concentração de alguns metais nesses pontos. Já os pontos BILL 02500 e BILL 02900 apresentaram maior quantidade de areia, sendo classificados como areia-siltica e areia-argilosa, respectivamente, sugerindo a possibilidade de diminuição na concentração de alguns metais nesses pontos. A FIG. 4.1 apresenta, graficamente, as porcentagens de areia, argila e silte encontradas nas amostras de sedimentos analisadas.

FIGURA 4.1 - Porcentagem de Areia, Argila e Silte das amostras de sedimento coletadas na 1ª campanha de amostragem

TABELA 4.3 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), nas amostras de sedimentos

Amostras	NKT	Amostras	NKT
	1ª campanha		2ª campanha
BITQ 00100 (21/05/15)	4823 $\pm$ 29	BITQ 00100 (12/11/15)	6743 $\pm$ 375
BILL 02100 (21/05/15)	9029 $\pm$ 27	BILL 02100 (12/11/15)	2371 $\pm$ 373
BILL 02100 (12/05/15)	5906 $\pm$ 31	BILL 02030 (12/11/15)	10825 $\pm$ 376
BILL 02030 (21/05/15)	6563 $\pm$ 34	BILL 02500 (12/11/15)	n.d.
BILL 02500 (21/05/15)	n.d.	BILL 02900 (12/11/15)	15190 $\pm$ 375
BILL 02900 (21/05/15)	n.d.	RGDE 02200 (12/11/15)	n.d.
GUAR 00900 (19/03/15)	7335 $\pm$ 29	RGDE 02900 (12/11/15)	3577 $\pm$ 374
GUAR 00900 (21/05/15)	3258 $\pm$ 24		

n.d.: não determinado por problemas operacionais.

Por meio da análise de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), podemos observar para os resultados da 1ª campanha, que os maiores valores foram apresentados pelos pontos BILL 02100 (no meio do corpo central, na direção do braço do Bororé) e BILL 02030 (no meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira) e podem estar relacionados, principalmente, com o impacto do recebimento de carga orgânica do Rio Pinheiros, além de possuírem área de intensa urbanização ao seu redor, resultando no lançamento de efluentes domésticos sem tratamento no reservatório.

O Ponto GUAR00900 (captação da SABESP) também apresentou um alto teor de NKT, provavelmente devido ao lançamento de efluentes no reservatório, uma vez que o entorno desta represa também é densamente habitado.

Observou-se um aumento da concentração de NKT da 2ª campanha nos pontos BITQ 00100, BILL 02030 e BILL 02900 em relação à 1ª campanha de coleta. Os pontos GUAR 00900 e GUAR 00100 não foram analisados para NKT na 2ª campanha de coleta.

Na 2ª coleta, o maior valor de concentração de NKT foi encontrado para o ponto BILL 02900, situado próximo à barragem reguladora Billings - Pedras (Summit Control).

Em geral, as principais fontes de poluição da represa Billings, além do bombeamento dos rios Tietê e Pinheiros em eventos de chuva são a ressuspensão dos sedimentos acumulados no fundo do reservatório, o despejo de esgotos e a poluição

proveniente da ocupação urbana e de atividades econômicas como indústrias e mineração (SMA, 2010).

As principais fontes naturais de nitrogênio são a chuva, matéria orgânica e inorgânica de origem alóctone e fixação de nitrogênio dentro do próprio sistema. O ciclo do nitrogênio é bioquímico e envolve muitas transformações reguladas por atividades biológicas. Quando presente em excesso, pode ser tóxico aos seres vivos (CESP, 1998).

A Resolução CONAMA 454/2012, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional e a sua disposição final, estabelece o valor de alerta para o parâmetro NKT em sedimentos como 4800 mg kg^{-1} . A maioria dos pontos analisados, reservatórios Billings, Guarapiranga e BITQ apresentaram valores acima desse valor considerado de alerta, exceto os pontos do reservatório Rio Grande (2ª coleta).

4.2 Resultados de concentração de metais em sedimentos obtidos por meio de digestão ácida (potencialmente disponíveis para a coluna d'água)

4.2.1 Determinação por ICP OES - validação da metodologia

Para a validação dessa metodologia quanto à precisão e exatidão, foram analisados vários materiais de referência certificados segundo o procedimento descrito no item 3.6.1.1. Esses materiais de referência apresentam valores certificados de concentração para os elementos determinados, via digestão ácida da amostra, segundo o procedimento 3051a da USEPA.

O material de referência *Sandy Clay Soil*, foi o material que apresentou resultados satisfatórios para a maioria dos elementos. Os elementos Al, Mn e Sb, resultaram em valores de erro relativo acima de 25%, comprometendo a confiabilidade dos resultados. No caso do desvio padrão relativo, a maioria dos elementos apresentou valores abaixo de 10%, o que comprova a precisão do método, com exceção da Ag, K e Mn, com valores acima de 10%. Em vista desses resultados, esse material de referência foi utilizado na avaliação da qualidade dos resultados analíticos obtidos, quanto à precisão e exatidão, utilizando o método de digestão US EPA SW-846 3051a e a técnica de ICP OES em sedimentos. Os resultados obtidos são apresentados na TAB 4.4.

As incertezas de medição dos resultados apresentados para as amostras e materiais de referência tanto da técnica de ICP OES quanto da técnica de CV AAS, foram calculadas por meio de planilhas de cálculo desenvolvidas pelos técnicos da CETESB. O cálculo da incerteza combinada é composto pelo cálculo da incerteza do sinal analítico do equipamento, da curva analítica utilizada no método e do processo analítico.

TABELA 4.4 - Valores de concentração determinados para o material de referência *Sandy Clay Soil* (CRM049 (Sigma)) pela técnica de ICP OES (n=2)

CRM 049				
	Valores certificados	Valores obtidos	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
Ag	47,0 ± 0,6	43 ± 6	33	7
Al	10100 ± 770	18715 ± 3247	8	85
As	136 ± 1	133 ± 4	2	1
Ba	549 ± 5	545 ± 23	2	0,6
Ca	4580 ± 66	4575 ± 342	6	0,1
Cd	87 ± 1	88 ± 6	5	0,6
Co	218 ± 2	208 ± 15	6	4
Cr	135 ± 1	138 ± 8	3	2
Cu	134 ± 1	130 ± 11	7	2
Fe	6600 ± 125	6362 ± 1640	8	3
K	6460 ± 107	6015 ± 517	11	7
Li	62 ± 3	72 ± 9	7	15
Mg	2610 ± 52	2384 ± 199	6	8
Mn	1110 ± 18	49 ± 14	24	95
Na	1500 ± 24	1375 ± 106	5	8
Ni	288 ± 3	288 ± 20	6	0,1
Pb	340 ± 3	338 ± 23	4	0,3
Sb	51 ± 3	75 ± 13	0	47
Se	203 ± 2	207 ± 16	1	2
Zn	433 ± 4	439 ± 31	6	2

n = número de determinações

4.2.1.1 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados conforme descrito no item 3.6.3.2, para cada elemento determinado pela técnica de ICP OES e se encontram apresentados na TAB. 4.5.

TABELA 4.5 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES

	LD (mg kg⁻¹)	LQ (mg kg⁻¹)
Ag	1,0	3,5
Al	13,0	44,0
As	0,5	1,6
Ba	0,2	0,8
Ca	5,0	16,0
Cd	0,05	0,16
Co	0,05	0,18
Cr	1,2	3,9
Cu	1,3	4,2
Fe	1,5	5,0
K	4,7	15,5
Li	1,0	3,0
Mg	9,2	31,0
Mn	0,3	1,0
Na	3,8	13,0
Ni	0,08	0,30
Pb	1,5	5,0
Sb	0,3	1,1
Se	0,5	1,8
Zn	0,13	0,44

4.2.1.2 Resultados obtidos para as amostras de sedimento por ICP OES

A TAB. 4.6 apresenta os resultados obtidos na **1ª campanha** para os metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se e Zn pela técnica de ICP OES. Os pontos BILL 02100 e GUAR 00900 foram coletados em duas datas distintas (março e maio/2015), apenas para a 1ª campanha de coleta.

Juntamente com os resultados, estão apresentados na TAB. 4.6, os valores orientadores TEL e PEL e também os valores do *NASC (North American Shale Composite)* (TAYLOR & McLENNAN, 1985), *UCC (Upper Continental Crust)*, valor de referência para a crosta continental superior (WEDEPOHL, 1985), valor de referência para alguns elementos no Solo da Região Metropolitana de São Paulo (UGRHI 6) (CETESB, 2014) e valores da condição de qualidade do solo da UGRHI 6 (RMSP) (CETESB, 2014).

Os valores de concentração obtidos para as amostras de sedimento, nos diferentes pontos de amostragem, nas diferentes represas, foram comparados com os valores orientadores de TEL e PEL para avaliação da qualidade do sedimento. Esses valores são ferramentas que sintetizam informações sobre a relação entre as concentrações de substâncias químicas no sedimento e qualquer efeito biológico adverso resultante dessa exposição no ambiente aquático, estabelecidos pelo CCME e adotados pela CETESB, para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn (item 1.1.4). Foram observados os seguintes comportamentos:

A amostra BITQ 00100 (Braço do Ribeirão/Taquacetuba), apresentou valores de concentração de As, Cr e Pb acima de TEL e Ni, acima de PEL.

A amostra BILL 02100 (Billings 21/05/2015) apresentou valores de Cd, Cu e Pb acima de TEL e As, Cr, Ni e Zn, acima de PEL.

A amostra BILL 02100 (Billings 12/03/2015) apresentou valores de concentração acima de TEL para Cd e acima de PEL para todos os demais metais.

A amostra BILL 02030 (Billings 21/5/2015) apresentou valores de concentração entre TEL e PEL para As e Cd e acima de PEL, para todos os demais metais.

A amostra BILL 02500 (Billings 21/5/2015) apresentou valores de concentração abaixo de TEL para quase todos os metais. Somente o semi metal As apresentou valor acima de PEL e Ni apresentou valor acima de TEL.

A amostra BILL 02900 (Billings 21/5/2015) apresentou valores de concentração entre TEL e PEL para os elementos As, Cr, Ni, Pb e Zn; apenas o Cu apresentou valores de concentração abaixo de TEL.

A amostra GUAR 00900 (Guarapiranga 19/03/2015) apresentou valores de concentração entre TEL e PEL para As, Cr, Pb, Ni e Zn. Apenas o Cu resultou em valor de concentração muito acima de PEL, muito provavelmente pela adição de algicida a base de CuSO_4 no reservatório para evitar a proliferação de algas.

A amostra GUAR 00900 (Guarapiranga 21/5/2015) apresentou valores de concentração bastante semelhantes ao mesmo ponto coletado em março.

Ao compararmos as amostras da represa Billings podemos observar uma semelhança entre elas, visto que as amostras apresentaram valores de concentração para os metais entre os valores orientadores TEL e PEL ou acima de PEL, demonstrando a má qualidade dessa represa com relação ao teor desses metais. A amostra BILL 02100 foi coletada em duas datas distintas (março e maio/2015), porém apresentou concentrações semelhantes nos dois períodos.

Em relação às amostras do ponto GUAR 00900, todos os elementos apresentaram concentrações entre os limites de TEL e PEL e apenas Cu, muito acima do limite PEL. Esse ponto está localizado próximo à captação da SABESP. Nota-se que assim como a amostra BILL 02100, a amostra GUAR 00900 também foi coletada em duas datas distintas (março e maio/2015), apresentando concentrações para os metais analisados muito semelhantes nos dois períodos.

A TAB. 4.7 apresenta os resultados obtidos na **2ª campanha** para os metais Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se e Zn, pela técnica de ICP OES.

Ao compararmos os valores de concentração obtidos nos diferentes pontos de amostragem, nas diferentes represas, com os valores orientadores de TEL e PEL, podemos observar os seguintes comportamentos:

A amostra BITQ 00100 (Braço do Ribeirão/Taquacetuba), apresentou valores de concentração de As, Cr e Pb acima de TEL e Cd, Cu e Zn, valores abaixo de TEL. Somente a concentração de Ni apresentou-se acima do valor de PEL.

Em geral, podemos observar que as amostras da represa Billings continuaram apresentando uma semelhança entre elas, uma vez que as amostras apresentaram valores de concentração para os metais entre os valores orientadores TEL e PEL ou acima de PEL, demonstrando a má qualidade dessa represa com relação ao teor desses metais.

Em relação às amostras do Guarapiranga novamente todos os elementos apresentaram concentrações entre os limites de TEL e PEL e apenas Cu (amostra GUAR00900), muito acima do limite PEL. Esse ponto está localizado próximo à captação da SABESP.

Já as amostras do reservatório Rio Grande (02200 e 02900 - 12/11/15) apresentaram diferenças entre si. Somente a amostra RGDE 02900 resultou em valores de concentrações entre TEL e PEL. As e Cu apresentaram valores acima de PEL, com o Cu apresentando valores muito elevados.

De maneira geral, ambas as campanhas de coleta se mostraram semelhantes entre si, apresentando valores de concentração próximos entre elas, indicando que não houve variação considerável de uma campanha para outra.

A partir dos resultados apresentados no relatório de 2015 da CETESB (2016), podemos realizar uma análise comparativa entre os pontos BILL 02100, RGDE 02900 e GUAR 00900 (pontos da rede de monitoramento da qualidade do sedimento da CETESB), constatando que esses pontos apresentaram altas concentrações para os elementos considerados tóxicos, e mantiveram a classificação *péssima* de 2009 a 2015, como podemos observar na TAB. 4.8 (CETESB, 2016).

De acordo com o CCME podemos classificar os pontos de coleta com provável efeito adverso à biota aquática, devido à presença dos elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras coletadas em concentrações acima de PEL, em todos os pontos analisados. As figuras abaixo apresentam os resultados dos metais tóxicos em comparação com os valores orientadores, para todos os pontos analisados, em ambas as campanhas de coleta.

FIGURA 4.2 - Concentração de As nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.3 - Concentração de Cd nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.4 - Concentração de Cr nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.5 - Concentração de Cu nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.6 - Concentração de Ni nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.7 - Concentração de Pb nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

FIGURA 4.8 - Concentração de Zn nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

Ao analisarmos os gráficos podemos salientar dois pontos:

1º: Foram encontradas altas concentrações de Cu nos pontos RGDE 02900 (2423 mg kg^{-1}), GUAR 00900 (março/15) (6693 mg kg^{-1}), GUAR 00900 (maio/15) (2313 mg kg^{-1}) e GUAR 00900 (2ª campanha) (2614 mg kg^{-1}) proveniente, provavelmente, da presença de algicida a base de sulfato de cobre nos reservatórios.

2º: Os pontos BILL 02100 e BILL 02030 correspondem aos pontos iniciais do reservatório Billings, e mostraram-se mais impactados em relação aos demais pontos analisados, em decorrência do recebimento das águas do rio Pinheiros e do descarte irregular de esgoto doméstico não tratado resultado da intensa ocupação urbana em seu entorno (Figuras 3.4 e 3.5).

A TAB. 4.8 apresenta o histórico da avaliação do sedimento de 2009 a 2015, nos pontos BILL 02100, GUAR 00900 e RGDE 02900, pertencentes à rede de monitoramento anual da qualidade do sedimento da CETESB. De acordo com os dados dessa tabela, esses três pontos receberam classificação péssima durante os 6 anos seguidos, apresentando altas concentrações (valores acima de PEL), para os metais tóxicos. Analisando cada ponto individualmente notamos que o ponto BILL 02100 apresentou, de maneira geral, altas concentrações em praticamente todo o período, para Cr, Ni, Pb e Zn. Vale ressaltar que o reservatório Billings sofre com o despejo de efluentes industriais e

domésticos em seus mananciais. Já o ponto GUAR 00900, apresentou altas concentrações apenas para o Cu, provavelmente pela presença de algicida a base de sulfato de cobre. O ponto RGDE 02900 apresentou altas concentrações para As, Cu e Hg em praticamente todo o período.

As TAB. 4.9 e 4.10 apresentam as médias, desvios e valores de mínimo e máximo dos pontos coletados nos reservatórios Billings e Guarapiranga, respectivamente, pela técnica de ICP OES, na 1ª e 2ª campanha de coleta. Já a TAB. 4.11 apresenta as médias, desvios e valores de mínimo e máximo dos pontos coletados no reservatório Rio Grande, separadamente, na 2ª campanha de coleta.

Para os demais metais analisados, observou-se uma grande variação de concentração entre os pontos, nas diferentes represas. No reservatório Billings, em geral, as menores concentrações foram obtidas para o ponto BILL02500 (meio do corpo central, sob a ponte da Rod. Dos Imigrantes), nas duas campanhas, para a maioria dos elementos.

No reservatório Guarapiranga, o ponto GUAR 00100 (meio do braço do rio Parelheiros, no bairro Balneário São José), em geral, apresentou os menores valores de concentração, para a maioria dos metais, exceto para o Al e Fe, na 2ª campanha.

No reservatório Rio Grande, o ponto RGDE 02200 (Clube Prainha Tahiti Camping Náutica, na altura do km 42 da Rodovia SP-31) também apresentou as menores concentrações, exceto para Al e Fe.

TABELA 4.6 - Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) dos elementos obtidas pela técnica de ICP OES para as amostras de sedimento (1ª campanha) (n=2)

Elementos	BITQ 00100 21/05/2015	BILL 02100 21/05/2015	BILL 02100 12/03/2015	BILL 02030 21/05/2015	BILL 02500 21/05/2015	BILL 02900 21/05/2015	GUAR 00900 19/03/2015	GUAR 00900 21/05/2015	TEL	PEL	NASC	UCC	SOLO
Ag	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5			-	0,05	0,25
Al	51000 ± 6425	107800 ± 23464	44250 ± 5338	47070 ± 5758	6182 ± 2993	17030 ± 3084	57390 ± 7548	52850 ± 6776			89500	77440	32900
As	13 ± 1	17 ± 2	18 ± 2	8 ± 1	30 ± 2	15 ± 1	10 ± 1	8 ± 1	5,9	17,0	2	2	3,5
Ba	120 ± 12	249 ± 19	160 ± 15	268 ± 20	32 ± 6	85 ± 10	168 ± 15	132 ± 13			636	668	-
Ca	2523 ± 127	2157 ± 85	1932 ± 51	6438 ± 473	533 ± 155	1476 ± 18	2590 ± 135	2022 ± 65			25900	29450	-
Cd	<0,5	2,6 ± 0,4	3,2 ± 1,1	2,6 ± 1,1	<0,5	0,8 ± 1,1	0,8 ± 1,2	0,5 ± 1,1	0,6	3,5	-	0,1	0,5
Co	6 ± 1	11 ± 2	12 ± 1	9 ± 1	17 ± 1	6 ± 1	10 ± 1	8 ± 1			24	11,6	13
Cr	75 ± 7	169 ± 10	185 ± 11	121 ± 9	27 ± 6	88 ± 7	52 ± 5	57 ± 6	37,3	90,0	126	35	40
Cu	26 ± 2	170 ± 20	202 ± 29	275 ± 58	30 ± 1	31 ± 2	6693 ± 164	2313 ± 430	35,7	197,0	-	14,3	35
Fe	39040 ± 2860	79190 ± 9394	53450 ± 4542	43790 ± 3307	23780 ± 1883	33410 ± 2399	47150 ± 5439	39930 ± 2988			43200	30890	31900
K	1646 ± 603	2204 ± 583	1554 ± 607	2782 ± 565	1677 ± 602	616 ± 647	3444 ± 548	2422 ± 576			33000	28650	-
Li	29 ± 6	17 ± 4	18 ± 4	22 ± 5	8 ± 4	10 ± 4	32 ± 5	35 ± 6			-	22	-
Mg	598 ± 149	1088 ± 161	823 ± 157	2821 ± 227	1139 ± 167	269 ± 139	1640 ± 179	1007 ± 162			22000	13510	-
Mn	367 ± 10	935 ± 23	757 ± 19	423 ± 10	315 ± 10	526 ± 11	1397 ± 54	728 ± 18			716	527	-
Na	223 ± 120	302 ± 116	265 ± 119	287 ± 118	58 ± 17	96 ± 32	312 ± 135	223 ± 120			7500	25670	-
Ni	54 ± 6	70 ± 9	79 ± 9	52 ± 6	33 ± 5	36 ± 5	29 ± 5	24 ± 4	18,0	35,9	58	18,6	13
Pb	60 ± 8	75 ± 9	107 ± 9	94 ± 6	13 ± 7	38 ± 7	46 ± 6	86 ± 8	35,0	91,3	-	17	17
Sb	3,6 ± 0,8	nd	6 ± 1	5 ± 1	1,0 ± 0,3	3,1 ± 0,6	4 ± 1	4,6 ± 0,8			2,1	0,3	0,5
Se	5,1 ± 0,9	1,7 ± 0,9	4,0 ± 0,8	2,9 ± 0,6	1,7 ± 0,6	3,0 ± 0,6	1,9 ± 0,4	4,4 ± 0,8			1,1	0,1	0,25
Zn	100 ± 1	445 ± 32	478 ± 39	702 ± 101	71 ± 2	159 ± 1	184 ± 3	139 ± 1	123	315	65	52	60

nd = não detectado; valores em vermelho > PEL; valores em azul > TEL; X - valores da condição de qualidade do solo da UGHRI 6 (RMSP)

TABELA 4.7 - Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) dos elementos obtidas pela técnica de ICP OES para as amostras de sedimento
(2ª campanha) (n=2)

Elementos	BITQ 00100 12/11/15	BILL 02100 12/11/15	BILL 02030 12/11/15	BILL 02500 12/11/15	BILL 02900 12/11/15	RGDE 02200 12/11/15	RGDE 02900 12/11/15	GUAR 00900 26/11/15	GUAR 00100 26/11/15	TEL	PEL
Ag	<0,5	3 ± 1	1 ± 1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
Al	15110 ± 2998	47900 ± 5874	23140 ± 3282	62740 ± 8748	30990 ± 3818	84070 ± 14653	4469 ± 2976	5040 ± 2965	78610 ± 12944		
As	12 ± 1	17 ± 1	8 ± 1	19 ± 2	11 ± 1	0,9 ± 0,6	19 ± 2	8 ± 1	7 ± 1	5,9	17,0
Ba	128 ± 16	158 ± 17	254 ± 22	21 ± 10	113 ± 15	6 ± 10	289 ± 23	182 ± 19	105 ± 14		
Ca	2470 ± 125	1763 ± 43	6335 ± 492	236 ± 205	11860 ± 540	276 ± 198	2657 ± 147	1765 ± 43	2629 ± 144		
Cd	<0,5	3 ± 2	2 ± 2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5 ± 2	0,6	3,5
Co	5 ± 4	10 ± 4	9 ± 4	4 ± 4	4 ± 4	0,6 ± 4	9 ± 4	11 ± 4	5 ± 4		
Cr	61 ± 13	203 ± 17	113 ± 15	33 ± 13	38 ± 13	4 ± 13	64 ± 14	54 ± 13	46 ± 13	37,3	90,0
Cu	29 ± 4	223 ± 36	250 ± 47	26 ± 4	22 ± 4	25 ± 4	2423 ± 195	2614 ± 54	40 ± 4	35,7	197,0
Fe	31210 ± 2237	53010 ± 4467	36970 ± 2645	70180 ± 7542	122400 ± 23470	44550 ± 3375	24350 ± 1924	11390 ± 1654	51240 ± 4218		
K	1773 ± 600	1378 ± 615	2398 ± 578	426 ± 657	868 ± 637	142 ± 671	2264 ± 583	3691 ± 551	1394 ± 614		
Li	29 ± 6	18 ± 6	20 ± 6	3 ± 5	7 ± 5	1 ± 5	12 ± 5	36 ± 7	23 ± 6		
Mg	830 ± 165	810 ± 164	2922 ± 240	238 ± 147	736 ± 162	102 ± 143	1876 ± 201	2137 ± 210	1212 ± 178		
Mn	263 ± 12	559 ± 26	430 ± 12	328 ± 12	1223 ± 47	37 ± 15	2012 ± 121	675 ± 27	288 ± 12		
Na	184 ± 125	238 ± 182	264 ± 123	37 ± 40	260 ± 123	33 ± 130	224 ± 124	179 ± 125	156 ± 126		
Ni	41 ± 7	75 ± 9	48 ± 7	15 ± 6	24 ± 6	2 ± 6	25 ± 6	25 ± 6	13 ± 6	18,0	35,9
Pb	59 ± 12	114 ± 13	82 ± 12	11 ± 12	20 ± 12	5 ± 12	57 ± 12	58 ± 12	40 ± 12	35,0	91,3
Sb	6 ± 1	10 ± 2	9 ± 2	3 ± 1	4 ± 1	0,4 ± 0,7	12 ± 2	6 ± 3	4 ± 1		
Se	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	2,2 ± 0,3	<2,0	2 ± 1	<2,0	<2,0		
Zn	87 ± 1	526 ± 50	626 ± 76	47 ± 2	131 ± 1	9 ± 5	308 ± 12	150 ± 1	130 ± 1	123	315

Valores em vermelho > PEL; valores em azul > TEL

TABELA 4.8 - Histórico de Avaliação do Sedimento de 2009 a 2015

2009					2010			2011		
UGRHI	Pontos	Class.	> TEL	> PEL	Class.	> TEL	> PEL	Class	> TEL	> PEL
6	BILL		Cu, Hg	Cd, Cr, Ni, Pb, Zn		Cd, Cu	Cr, Hg, Ni, Pb, Zn		Pb	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn
	02100									
	GUAR		Cd, Cr, Ni, Zn	Cu		Cr, Hg, Ni, Pb, Zn	Cd, Cu		As, Cr, Hg, Pb	Cu
	00900									
	RGDE		Cd, Cr, Ni	Cu, Hg		Cr, Ni, Pb	As, Cu, Hg		Cd, Cr, Ni, Pb	As, Cu, Hg
	02900									

2012					2013			2014			2015		
UGRHI	Pontos	Class.	> TEL	> PEL	Class.	> TEL	> PEL	Class.	> TEL	> PEL	Class.	> TEL	> PEL
6	BILL			Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn		As, Cd, Cu, Pb, Zn	Cr, Hg, Ni		Cd	As, Cu, Cr, Pb, Zn		Cd	As, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn
	02100												
	GUAR		As, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn	Cu		As, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn	Cu		As, Cr, Pb	Cu		As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn	Cu
	00900												
	RGDE		Cd, Cr, Ni	As, Cu, Hg		Cd, Cr, Ni, Pb	As, Cu, Hg		Cr, Ni, Pb	As, Cu, Hg		Cr, Ni, Pb	As, Cu, Hg
	02900												

Fonte - CETESB, 2016

TABELA 4.9 - Valores de concentração (mg kg⁻¹), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do **reservatório Billings** (1^a e 2^a campanha)

Elementos	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	Média	Desvio	Mín	Máx
Al	107800 ¹	44250	47070	6182	17030	44466	39486	6182	107800
	47900 ²	-	23140	62740	30990	41193	17694	23140	62740
As	17 ¹	18	8	30	15	18	8	8	30
	17 ²	-	8	19	11	14	5	8	19
Ba	249 ¹	160	268	32	85	159	102	32	268
	158 ²	-	254	21	113	137	97	21	254
Ca	2157 ¹	1932	6438	533	1476	2507	2284	533	6438
	1763 ²	-	6335	236	11860	5049	5228	236	11860
Cd	2,6 ¹	3,2	2,6	<0,5	0,8	1,8	1,4	<0,5	3,2
	3 ²	-	2	<0,5	<0,5	1,3	1,4	<0,5	3
Co	11 ¹	12	9	17	6	11	4	6	17
	10 ²	-	9	4	4	7	3	4	10
Cr	169 ¹	185	121	27	88	118	64	27	185
	203 ²	-	113	33	38	97	80	33	203
Cu	170 ¹	202	275	30	31	142	108	30	275
	223 ²	-	250	26	22	130	123	22	250
Fe	79190 ¹	53450	43790	23780	33410	46724	21281	23780	79190
	53010 ²	-	36970	70180	122400	70640	37076	36970	122400
K	2204 ¹	1554	2782	1677	616	1766	806	616	2782
	1378 ²	-	2398	426	868	1268	848	426	2398
Li	17 ¹	18	22	8	10	15	6	8	22
	18 ²	-	20	3	7	12	8	3	20
Mg	1088 ¹	823	2821	1139	269	1228	955	269	2821
	810 ²	-	2922	238	736	1177	1191	238	2922
Mn	935 ¹	757	423	315	526	591	252	315	935
	559 ²	-	430	328	1223	635	403	328	1223
Na	302 ¹	265	287	58	96	202	115	58	302
	238 ²	-	264	37	260	200	109	37	264
Ni	70 ¹	79	52	33	36	54	20	33	79
	75 ²	-	48	15	24	41	27	15	75
Pb	75 ¹	107	94	13	38	65,4	39	13	107
	114 ²	-	82	11	20	57	50	11	114
Sb	nd ¹	6	5	1	3,1	4	2	1	6
	10 ²	-	9	3	4	7	4	3	10
Se	1,7 ¹	4	2,9	1,7	3	2,7	1,0	1,7	4
	<2,0 ²	-	<2,0	<2,0	2,2	1	0,7	<2,0	2,2
Zn	445 ¹	478	702	71	159	371	256	71	702
	526 ²	-	626	47	131	333	286	47	626

¹ 1^a campanha; ² 2^a campanha

TABELA 4.10 - Valores de concentração (mg kg⁻¹), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do **reservatório Guarapiranga** (1^a e 2^a campanha)

Elementos	GUAR 00900	GUAR 00900	GUAR 00100	Média	Desvio	Mín	Máx
Al	57390 ¹	52850	-	55120	3210	52850	57390
	- ²	5040	78610	41825	52022	5040	78610
As	10 ¹	8	-	9	1	8	10
	- ²	8	7	7,5	1	7	8
Ba	168 ¹	132	-	150	25	132	168
	- ²	182	105	143,5	54	105	182
Ca	2590 ¹	2022	-	2306	402	2022	2590
	- ²	1765	2629	2197	611	1765	2629
Cd	0,8 ¹	0,5	-	0,65	0,2	0,5	0,8
	- ²	<0,5	0,5	0,5	0,1	<0,5	0,5
Co	10 ¹	8	-	9	1	8	10
	- ²	11	5	8	4	5	11
Cr	52 ¹	57	-	55	4	52	57
	- ²	54	46	50	6	46	54
Cu	6693 ¹	2313	-	4503	3097	2313	6693
	- ²	2614	40	1327	1820	40	2614
Fe	47150 ¹	39930	-	43540	5105	39930	47150
	- ²	11390	51240	31315	28178	11390	51240
K	3444 ¹	2422	-	2933	723	2422	3444
	- ²	3691	1394	2542,5	1624	1394	3691
Li	32 ¹	35	-	34	2	32	35
	- ²	36	23	30	9	23	36
Mg	1640 ¹	1007	-	1324	448	1007	1640
	- ²	2137	1212	1675	654	1212	2137
Mn	1397 ¹	728	-	1063	473	728	1397
	- ²	675	288	482	274	288	675
Na	312 ¹	223	-	268	63	223	312
	- ²	179	156	168	16	156	179
Ni	29 ¹	24	-	27	4	24	29
	- ²	25	13	19	8	13	25
Pb	46 ¹	86	-	66	28	46	86
	- ²	58	40	49	13	40	58
Sb	4,0 ¹	4,6	-	4,3	0,4	4,0	4,6
	- ²	6	4	5	1	4	6
Se	1,0 ¹	4,4	-	2,7	2,4	1,0	4,4
	- ²	<2,0	<2,0	<2,0	0,01	<2,0	<2,0
Zn	184 ¹	139	-	162	32	139	184
	- ²	150	130	140	14	130	150

¹ 1^a campanha; ² 2^a campanha

TABELA 4.11 - Valores de concentração (mg kg^{-1}), média, desvio, mínimo e máximo obtidos por ICP OES, para as amostras do **reservatório Rio Grande** (2ª campanha)

Elementos	RGDE 02200	RGDE 02900	Média	Desvio	Mín	Máx
Ag	0,5	<0,5	0,1	1	<0,5	0,5
Al	84070	4469	44270	56286	4469	84070
As	0,9	19	9,95	13	0,9	19
Ba	6	289	148	200	6	289
Ca	276	2657	1467	1684	276	2657
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	0,0	<0,5	<0,5
Co	0,6	9	4,8	6	0,6	9
Cr	4	64	34	42	4	64
Cu	25	2423	1224	1696	25	2423
Fe	44550	24350	34450	14284	24350	44550
K	142	2264	1203	1500	142	2264
Li	1	12	7	8	1	12
Mg	102	1876	989	1254	102	1876
Mn	37	2012	1025	1397	37	2012
Na	33	224	129	135	33	224
Ni	2	25	14	16	2	25
Pb	5	57	31	37	5	57
Sb	0,4	12	6,2	8,2	0,4	12
Se	<2,0	2	1	1,4	<2,0	2
Zn	9	308	159	211	9	308

De maneira geral os reservatórios não apresentaram grande variação de concentração entre uma campanha e outra, assim como não apontaram uma diferença de concentração significativa entre si. O reservatório Rio Grande, com destaque para o ponto RGDE 02200, apresentou os menores valores de concentração para a maioria dos elementos analisados.

O ponto RGDE02900 juntamente com os pontos BILL02030 e 02100, foram os que apresentaram o maior número de elementos que ultrapassaram o valor de PEL, confirmando a informação da CETESB (2016), que as principais fontes antrópicas do reservatório Billings, estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e a contribuição antrópica das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé.

Os metais e semi-metais podem estar associados às diversas fontes naturais tais como lixiviação de solo, intemperismo de rochas e/ou variáveis climatológicas e também antropogênicas (efluentes e resíduos domésticos e industriais) quando descartados de forma indevida no meio aquático, ocorrendo partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino, os sedimentos destes ambientes (SILVÉRIO, 2003).

Os solos tropicais do Estado de São Paulo apresentam concentrações naturalmente elevadas dos metais Al, Fe e Mn (Tabela 4.6). Dessa forma, os próprios solos se constituem em uma fonte significativa desses metais para os corpos hídricos, através da lixiviação de partículas devido a processos erosivos causados por diversos fatores, por chuvas intensas e carência/ausência de mata ciliar (CETESB, 2014).

4.2.2 Determinação por CV AAS

Para a validação da metodologia, quanto à precisão e exatidão, para a determinação de Hg total por CV AAS, os seguintes materiais de referência foram analisados: *Sandy Clay Soil* (CRM 049 - Sigma), *Marine Sediment* (NIST SRM 2702) e *Montana Soil* (NIST SRM 2710a). A TAB. 4.12 apresenta os resultados obtidos para a determinação de Hg nos materiais de referência.

TABELA 4.12 - Valores de concentração de Hg total determinados para os materiais de referência pela técnica de CVAAS (n=2)

Material de Referência	Valores certificados	Valores obtidos	DPR (%)	Erro relativo (%)
<i>Sandy Clay Soil</i> (CRM 049)	$17,8 \pm 0,4$	18 ± 2	11,1	1,1
<i>Marine Sediment</i> (NIST SRM 2702)	$0,43 \pm 0,02$	<0,5	25,0	7,0
<i>Montana Soil</i> (NIST SRM 2710a)	$9,8 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,2$	2,0	0

Os resultados obtidos apresentaram valores de DPR variando de 2,0 a 25,0 % e erro relativo de 0 a 7,0%, comprovando dessa maneira a precisão e a exatidão da metodologia, respectivamente. O valor de DPR igual a 25% para o material *Marine Sediment* pode ser aceito, devido à baixa concentração de Hg total nesse material. Dessa

maneira, os materiais *Sandy Clay Soil*, *Marine Sediment* e *Montana Soil* podem ser utilizados para avaliação dos resultados analíticos obtidos, utilizando o método de digestão US EPA SW-846 3051a e a técnica de CV AAS, em sedimentos.

4.2.2.1 Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados conforme descrito no item 3.6.3.2, para Hg determinado pela técnica. Na TAB. 4.13 são apresentados os valores obtidos.

TABELA 4.13 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) (mg kg⁻¹), obtidos pela técnica de CV AAS

	LD	LQ
Hg	0,15	0,51

4.2.2.2 Resultados obtidos para Hg total para as amostras de sedimento por CV AAS

A TAB. 4.14 apresenta os resultados obtidos para Hg por meio da técnica de CV AAS para as amostras de sedimento da 1ª e 2ª campanha de coleta, e os valores de TEL e PEL, para comparação.

A maioria dos valores obtidos encontra-se abaixo do valor do LQ.

A amostra BITQ 00100 apresentou valor de concentração igual ao valor de TEL. Os demais pontos da Billings apresentaram valores de concentração entre os valores orientadores TEL e PEL. Já as amostras GUAR 00900 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15), apresentaram valores de concentração abaixo de TEL e próximos do valor de LD da técnica.

TABELA 4.14 - Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica CV AAS para as amostras de sedimento (1ª e 2ª campanha) (n=2)

Hg (1ª campanha)		Hg (2ª campanha)		TEL	PEL
BITQ 00100 (21/05/15)	$0,17 \pm 0,06$	BITQ 00100 (12/11/15)	$0,23 \pm 0,05$	0,17	0,486
BILL 02100 (21/05/15)	$0,40 \pm 0,10$	BILL 02100 (12/11/15)	$0,90 \pm 9,00$	0,17	0,486
BILL 02100 (12/05/15)	$0,46 \pm 0,10$	BILL 02100	-	0,17	0,486
BILL 02030 (21/05/15)	$0,37 \pm 0,09$	BILL 02030 (12/11/15)	$0,40 \pm 0,10$	0,17	0,486
BILL 02500 (21/05/15)	$0,25 \pm 0,07$	BILL 02500 (12/11/15)	<0,1	0,17	0,486
BILL 02900 (21/05/15)	$0,38 \pm 0,09$	BILL 02900 (12/11/15)	$0,12 \pm 0,05$	0,17	0,486
RGDE 02200	-	RGDE 02200 (12/11/15)	<0,1	0,17	0,486
RGDE 02900	-	RGDE 02900 (12/11/15)	$0,30 \pm 0,06$	0,17	0,486
GUAR 00900 (19/03/15)	$0,10 \pm 0,07$	GUAR 00900	-	0,17	0,486
GUAR 00900 (21/05/15)	$0,14 \pm 0,06$	GUAR 00900 (26/11/15)	$0,14 \pm 0,05$	0,17	0,486
GUAR 00100	-	GUAR 00100 (26/11/15)	$0,10 \pm 0,05$	0,17	0,486

Valores em vermelho > PEL; valores em azul > TEL

A amostra BITQ 00100 diferentemente da primeira campanha de coleta apresentou valor entre TEL e PEL, assim como a amostra BILL 02030, repetindo o resultado da primeira campanha de coleta. A amostra BILL 02100 apresentou valor acima de PEL, mostrando-se diferente da primeira campanha de coleta. Os demais pontos da Billings mostraram valores abaixo de TEL.

O reservatório Guarapiranga novamente apresentou valores abaixo de TEL, assim como na primeira campanha de coleta.

Já o reservatório Rio Grande resultou em valores entre TEL e PEL, apenas para a amostra RGDE 02900.

Em geral, ambas as campanhas de coleta apresentaram resultados para Hg total semelhantes. Porém ao fazermos uma comparação entre os resultados, é possível observar uma pequena redução das concentrações em dois pontos da represa Billings (BILL 02500 e BILL 02900). A FIG. 4.9 apresenta o gráfico dos resultados de Hg total com os valores orientadores.

Figura 4.9 - Concentração de Hg nas amostras de sedimentos, em ambas as campanhas de coleta

Comparando-se os resultados do presente estudo com os trabalhos de Bostelman (2006) no reservatório Rio Grande, que encontrou altos valores de Hg total (concentrações variando de 0,36 a 45,0 mg kg⁻¹), valores acima de PEL (0,486) para quase todos os pontos coletados, podemos verificar que houve uma diminuição significativa na concentração desse metal nesse reservatório.

Franklin (2010), no mesmo reservatório, encontrou valores extremamente elevados para Hg total em todos os pontos estudados (concentrações variando de 1,02 a 60 mg kg⁻¹). Já em seu estudo com colaboradores (2015), o autor encontrou valores de Hg total acima de PEL para quase todos os pontos analisados, porém com valores menores em relação a seu estudo anterior (concentrações variando de 0,14 a 17,3 mg kg⁻¹).

Guimarães (2011), em seu estudo no reservatório Guarapiranga, encontrou valores acima de PEL em apenas 2 dos 5 pontos analisados pelo autor (concentrações variando de 0,12 a 0,22 mg kg⁻¹).

De modo geral, ao compararmos os valores das concentrações obtidas em estudos anteriores com as obtidas nesse estudo, podemos observar a diminuição nas concentrações de Hg total nos reservatórios ao longo dos anos, indicando a melhora na situação atual dos reservatórios em relação às concentrações de Hg total.

4.2.3 Comparação das concentrações obtidas nas campanhas de coleta do reservatório Billings (Teste t)

Para comparar as concentrações obtidas por ambas as campanhas de coleta, a fim de observar possíveis diferenças sazonais entre elas (1ª campanha - maio (período de seca); 2ª campanha - novembro (período de chuvas)), foi realizado o teste t utilizando o programa Statistica 13 (Statsoft) para os resultados obtidos pelas técnicas de ICP OES e CV AAS. A comparação foi feita somente para os pontos do reservatório Billings coletados em ambas as campanhas (BITQ 00100, BILL 02100, BILL 02030, BILL 02500 e BILL 02900). Para o reservatório Guarapiranga somente o ponto GUAR 00900 foi coletado em ambas as campanhas, não sendo possível a comparação por esse programa.

O teste t é um teste de hipóteses utilizado para comparar as diferenças entre as médias entre dois grupos. O nível de significância empregado foi $p = 0,05$, considerando 95% de confiança.

No estudo em questão o teste t foi aplicado para comparar as concentrações obtidas nas duas campanhas de coleta. A hipótese nula consiste em não haver diferença entre as concentrações e a hipótese alternativa seria que há diferença entre as concentrações. Apenas as amostras do reservatório Billings apresentaram quantidade suficiente de pontos coletados para a realização do teste. A TAB. 4.15 apresenta os valores obtidos no teste t.

Ao analisarmos a TAB. 4.15 podemos observar que apenas os elementos Sb e Se aceitam a hipótese alternativa, em que há diferença entre as concentrações das campanhas de coleta, uma vez que para que essa hipótese seja aceita o valor de p deve ser menor que 0,05, indicando que para esses elementos há uma diferença sazonal. No caso do Sb as concentrações da 2ª campanha foram maiores que a primeira, já para o Se a 1ª campanha apresentou as maiores concentrações.

Para os demais elementos a hipótese aceita é a nula, uma vez que os valores de p foram maiores que 0,05, indicando que não há diferença sazonal para esses elementos. A partir da aplicação do teste t aos resultados das 2 campanhas podemos concluir que, para a maioria dos elementos analisados, não houve variação de concentração entre a estação seca e a chuvosa.

TABELA 4.15 - Resultados obtidos para o teste t, para as concentrações dos elementos obtidas por ICP OES e CV AAS, reservatório Billings (1ª campanha vs 2ª campanha)

Elementos	valor de t	p
Al ¹ vs. Al ²	0.49978	0.630683
As ¹ vs. As ²	0.76451	0.466513
Ba ¹ vs. Ba ²	0.26856	0.795066
Ca ¹ vs. Ca ²	-0.82161	0.435098
Cd ¹ vs. Cd ²	0.22372	0.828586
Co ¹ vs. Co ²	1.41177	0.195708
Cr ¹ vs. Cr ²	0.16175	0.875513
Cu ¹ vs. Cu ²	-0.04988	0.961442
Fe ¹ vs. Fe ²	-1.00013	0.346535
Hg ¹ vs. Hg ²	-0.30615	0.767306
K ¹ vs. K ²	0.83873	0.425968
Li ¹ vs. Li ²	0.29672	0.774237
Mg ¹ vs. Mg ²	0.11821	0.908816
Mn ¹ vs. Mn ²	-0.23055	0.823449
Na ¹ vs. Na ²	-0.05211	0.959722
Ni ¹ vs. Ni ²	0.67808	0.516849
Pb ¹ vs. Pb ²	-0.05036	0.961072
Sb ¹ vs. Sb ²	-2.35530	0.046297
Se ¹ vs. Se ²	2.37313	0.045026
Zn ¹ vs. Zn ²	0.06994	0.945958

¹ 1ª campanha; ² 2ª campanha

4.2.4 Comparação dos resultados obtidos para metais e NKT, com resultados da CETESB

O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo da CETESB apresenta, anualmente, os resultados das análises de diversos parâmetros dos seus respectivos pontos pertencente à Rede de Monitoramento da Qualidade do Sedimento, em seus reservatórios. Os pontos pertencentes à rede de monitoramento do presente estudo são: RGDE 02900, GUAR 00900 e BILL 02100 e os resultados obtidos nos últimos anos, se encontram apresentados nas TAB. 4.16, 4.17 e 4.18, para os reservatórios Rio Grande, Guarapiranga e Billings, respectivamente (CETESB, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 e 2015). Por meio dessas tabelas, podemos comparar as concentrações obtidas durante o período de 2009 a 2015, avaliando as mudanças ocorridas nos reservatórios ao longo dos últimos 6 anos.

Comparando-se os resultados obtidos no presente estudo para o ponto RGDE02900 (2ª coleta – 12/11/15) (TAB. 4.7) com os dados da CETESB (TAB. 4.16),

observaram-se valores bastante similares para os elementos As, Cd, Pb, Cu, Cr e Hg, porém resultados muito menores para Al e Fe e muito maiores, para Mn e Zn. Os resultados para o teor de NKT, foram bastante semelhantes (3577 e 3774 mg kg⁻¹) (CETESB).

Analisando-se os resultados para os metais da TAB. 4.16, verificou-se que o reservatório Rio Grande apresenta um histórico de contaminação para As, Cu e Hg com valores acima de PEL, de 2005 a 2015, com ligeira tendência de queda para Hg nos anos de 2014 e 2015. Os metais Cd, Pb e Ni apresentaram valores entre TEL e PEL desde 2004, com ligeira tendência de queda para Cd, em 2014 e 2015. Não há limites para comparação para os metais Al, Fe e Mn.

Os demais parâmetros analisados pela CETESB e apresentados na TAB. 4.16, não foram analisados no presente estudo. Com relação à granulometria, o sedimento do ponto RGDE02900 (06/05/2015- CETESB), foi classificado como argilo-siltoso.

Para o reservatório Guarapiranga, ponto 00900 (1ª coleta - 21/05/2015), os resultados do presente estudo foram comparados com os resultados da CETESB (TAB. 4.17), cuja coleta foi feita em 05/05/2015. Observaram-se valores de concentração bem semelhantes para o semi-metal As e para os metais Cd, Cr, Hg, Ni e Zn. Porém, foram encontrados valores de concentração mais baixos para Al, Cu, Fe e Mn e maiores, para Pb. Os resultados para o teor de NKT foram bastante inferiores (3258 e 6261 mg kg⁻¹).

Os demais parâmetros analisados pela CETESB e apresentados na TAB. 4.17, não foram analisados no presente estudo. Com relação à granulometria, o sedimento do ponto GUAR 00900 (05/05/2015- CETESB), foi classificado como argilo-siltoso.

Comparando-se os resultados obtidos no presente estudo para o ponto BILL 02100 – Billings (coleta 21/05/15 – 1ª campanha) com os resultados obtidos pela CETESB, no mesmo ponto, coleta feita em 18/05/2015 (TAB. 4.18), observou-se que o semi-metal As e os metais Cd, Cu, Cr e Hg apresentaram níveis de concentração bem similares, porém os metais Al, Fe e Mn apresentaram concentrações bem maiores e os metais Pb, Ni e Zn, concentrações menores. Os resultados para o teor de NKT, foram bastante superiores (9029 ou 6919 mg kg⁻¹) (CETESB).

Os demais parâmetros analisados pela CETESB e apresentados na TAB. 4.18, não foram analisados no presente estudo. Com relação à granulometria, o sedimento do ponto BILL 02100 (18/05/2015- CETESB), foi classificado como argiloso.

Com relação aos teores de metais discutidos acima, o reservatório Billings apresentou-se mais impactado que os demais reservatórios, provavelmente devido a enorme ocupação em seu entorno, sofrendo com os despejos dos efluentes industriais e domésticos, além do recebimento das águas do Rio Pinheiros em seus mananciais. Os pontos BILL2500 e BILL2900 são os que apresentam menor ocupação no entorno, porém sofrem com a enorme ocupação ao redor do reservatório, de modo geral.

TABELA 4.16 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento RGDE 02900**Reservatório RIO GRANDE**

				Descrição da Variável	Valores Referência		Reservatório do Rio Grande - RGDE 02900														
							12:40 às 13:00	11:05 às 13:55	11:20 às 13:50	11:25 às 12:50	11:05 às 12:40	13:20 às 14:10	11:10 às 11:50	11:27 às 12:00	12:10 às 13:20	11:40 às 14:00	11:25 às 12:20	11:08 às 11:20	11:30	11:15	
							10/09/2002	11/06/2003	16/08/2004	09/11/2005	09/06/2006	05/06/2007	25/06/2008	14/04/2009	14/06/2010	27/07/2011	30/05/2012	23/10/2013	13/08/2014	06/05/2015	
				UGRHI		6															
				VOCAÇÃO		Industrial															
					TEL	PEL															
PROFUNDAL	COMPOSTA	Metais e Semimetais	ALUMÍNIO TOTAL (mg/kg)	-	-																
			ARSÊNIO TOTAL (mg/kg)	5,9	17			15600	25100	37900	48900	38010	72098	105183	78764	81789	75198	95741	73360	66980	
			CÁDMIO TOTAL (mg/kg)	0,6	3,5						prob. oper.	prob. oper.	17,0		27,6	21,8	26,6	18,1	20,1	20,6	
			CHUMBO TOTAL (mg/kg)	35	91,3						< 0,5	< 0,5	< 0,5	NR	1,29	0,56	0,88	0,94	0,99	< ¹ 0,6	0,5
			COBRE TOTAL (mg/kg)	35,7	197										50,8	48,3	-	50	48,7	52,5	
			CROMO TOTAL (mg/kg)	37,3	90										2448	5639	4317	4436	4923	5824	
			FERRO TOTAL (mg/kg)	-	-										74490	65394	69609	79785	83063	76320	79610
			MANGANÊS TOTAL (mg/kg)	-	-										540	411	477	543	484	469	488
			MERCÚRIO TOTAL (mg/kg)	0,17	0,486										1,77	7,64	7,21	7,2	9,47	2,59	2,52
			NIQUEL TOTAL (mg/kg)	18	35,9										34,1	29,3	31,6	35,2	33,1	30,3	31,6
			ZINCO TOTAL (mg/kg)	123	315											101	120	117	122	107	114

		Nutrientes/Carbono	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)									4,45	3,57	3,98	5,22	4,2	6,24
			NÍTRÓGENIO KJELDAHL TOTAL (mg/kg)									5000	5276	4819	--	5000	3774
			FÓSFORO TOTAL(mg/kg)	-	-					1260	1137	1569	1733	1677	1583	1360	1502
		Físico-Químicos	TEOR DE UMIDADE (%)		84,9				85	85,2	83,1	84,4	84,3	83,8	85,8	83	85
			pH										6,6			6,72	6,46
			POTENCIAL REDOX (mV)										67,9			-120,6	-124,2
			SÓLIDOS FIXOS TOTAIS (%)											83	84	83	82
			SÓLIDOS TOTAIS (%)											16	15	17	15
			SÓLIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (%)											17	16	17	18
		Granulometria	COLORAÇÃO									PRETA	PRETA			PRETA	PRETA
			AREIA (%)										2,66	3,15	11,69	4,61	4,61
			ARGILA (%)										52,6	63,24	55,44	72,28	72,28
			SILTE (%)										44,73	33,61	32,87	23,11	23,11
			CLASSIFICAÇÃO										ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA

Entre TEL e PEL

Acima de PEL

TABELA 4.17 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento GUAR 00900**Reservatório GUARAPIRANGA**

		Descrição da Variável	Valores Referência		Reservatório Guarapiranga - GUAR 00900												
					12:40 às 13:00	11:22 às 13:15	13:55 às 14:10	12:50 às 14:30	12:12 às 13:15	11:08 às 11:50	11:40 às 12:30	11:25 às 12:10	10:50 às 11:45	12:20 às 12:50	11:20 às 13:15	13:00	11:30
					10/09/2003	12/06/2004	11/07/2005	25/07/2006	11/06/2007	17/06/2008	25/06/2009	06/07/2010	03/08/2011	28/05/2012	13/06/2013	24/07/2014	05/05/2015
					6												
					Industrial												
			TEL	PEL													
COMPOSTA	Metais e Semimetais	ALUMÍNIO TOTAL (mg/kg)	-	-					61260	67963	90223	93461	69491	85656	75758	67580	97780
		ARSÊNIO TOTAL (mg/kg)	5,9	17					6,57	-	-	< 2	10,2	9,56	10,8	7,57	11,7
		CÁDMIO TOTAL (mg/kg)	0,6	3,5					0,59	NR	1,11	4,34	< 0,5	< 0,5	0,92	< ¹ 0,6	0,81
		CHUMBO TOTAL (mg/kg)	35	91,3					56,2	77,8	-	38,5	35,6	48,7	62,8	75,4	48,3
		COBRE TOTAL (mg/kg)	35,7	197					2519	1859	2525	2269	1885	2257	3991	916	4295
		CROMO TOTAL (mg/kg)	37,3	90					69,1	72,9	56,7	59,1	37,4	50,1	64,4	61,5	60,3
		FERRO TOTAL (mg/kg)	-	-					25980	58725	57597	56901	34693	53306	71869	48443	61910
		MANGANÊS TOTAL (mg/kg)	-	-					1285	892	896	810	965	980	1333	542	1166
		MERCÚRIO TOTAL (mg/kg)	0,17	0,486					0,78	0,14	0,16	0,32	0,19	0,32	0,143	< 0,1	0,31
		NÍQUEL TOTAL (mg/kg)	18	35,9					23,7	15,0	23,8	24,3	16,4	21,1	27,5	16,2	26,5
		ZINCO TOTAL (mg/kg)	123	315					126	119	138	130	92,1	132	160	99,4	157
	es/Carb	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)									3,88	3,85	5,57	3,29	4,87	2,7	6,84

		NITROGÊNIO KJELDAHL TOTAL (mg/kg)									4897	6343	4856	4565	4276	6261
		FÓSFORO TOTAL(mg/kg)	-	-					1780	2247	2139	2033	2582	3522	1268	3282
	Físico-Químicos	TEOR DE UMIDADE (%)						86,5	80	80,8	80,3	82,3	83,4	85	78	86
		pH													6,66	6,64
		POTENCIAL REDOX (mV)										-141,8			-129,3	-147,1
		SÓLIDOS FIXOS TOTAIS (%)											85	81	86	79
		SÓLIDOS TOTAIS (%)											19	15	22	14
		SÓLIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (%)											15	19	14	21
	Granulometria	COLORAÇÃO									PRETA	PRETA			CINZA	PRETA
		AREIA (%)										19,47	16,51	7,39	7,34	7,61
		ARGILA (%)										35,09	52,62	63,19	68,32	61,41
		SILTE (%)										45,44	30,86	29,42	24,34	30,98
		CLASSIFICAÇÃO										SILTE ARGILOSO	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA

Entre TEL e PEL

Acima de PEL

TABELA 4.18 - Resultados de parâmetros analisados pela CETESB em seu ponto de monitoramento de sedimento BILL 02100

Reservatório BILLINGS

		Descrição da Variável	Valores Referência		Reservatório Billings - BILL 02100															
					11:05 às 12:30	12:10 às 14:35	11:25 às 13:40	11:00 às 13:30	11:50 às 14:00	11:00 às 12:30	10:50 às 12:30	12:00 às 14:05	11:40 às 15:00	12:05 às 14:30	11:35 às 14:25	11:22 às 13:15	12:41 às 14:25	11:30		
					12/06/2002	05/06/2003	19/08/2004	29/09/2005	08/06/2006	13/06/2007	26/06/2008	07/07/2009	26/08/2010	06/07/2011	17/10/2012	12/06/2013	10/06/2014	18/05/2015		
					UGRHI		6													
					VOCAÇÃO		Industrial													
			TEL	PEL																
COMPOSTA	Metais e Semimetais	ALUMÍNIO TOTAL (mg/kg)	-	-	47200	32700	54400	41700	43300	21850	87005	61269	107920	94461	112347	86984	74058	54440		
		ARSÊNIO TOTAL (mg/kg)	5,9	17		1,84		prob. oper.	prob. oper.	11,5		-	< 2	18,2		8,38	20,1	18,8		
		CÁDMIO TOTAL (mg/kg)	0,6	3,5	0,70	0,38	11,5	3,17	3,83	<0,50	NR	3,76	3,13	3,71	4,05	1,68	3,37	3,13		
		CHUMBO TOTAL (mg/kg)	35	91,3	140	35,7	175	99,8	105	22,3	112	149	99,5	79,4	129	53,2	105	94,4		
		COBRE TOTAL (mg/kg)	35,7	197	344	266	378	204	220,0	221	220	191	191	234	198	98,9	215	216		
		CROMO TOTAL (mg/kg)	37,3	90	336	200	273	219	222,0	36,8	237	176	178	211	189	216	183	169		
		FERRO TOTAL (mg/kg)	-	-		55600		61500	61400	18700	75280	63836	86806	74080	87797	85618	86641	60550		
		MANGANÊS TOTAL (mg/kg)	-	-		1030		867	918	758	1001	865	751	873	972	496	801	772		
		MERCÚRIO TOTAL (mg/kg)	0,17	0,486	0,10	<0,10	0,60	0,75	0,85	0,38	0,62	0,42	0,68	0,86	0,77	0,878	0,14	0,51		
		NIQUEL TOTAL (mg/kg)	18	35,9	165	10,2	148	73,8	90,0	5,45	81,8	75	74,6	103	87,3	47,9	78,1	80,6		
		ZINCO TOTAL (mg/kg)	123	315	817	54,9	809	481	341,0	68,5	495	470	465	568	496	238	486	493		
	es/Curb	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (%)										4,41	3,03	5,71	5,32	3,59	5,36	6,05		

		NITROGÊNIO KJELDAHL TOTAL (mg/kg)								5809	5945	5107	3466	7309	6979	6919	
		FÓSFORO TOTAL(mg/kg)	-	-						4040	2168	3746	5097	6489	2462	5573	5154
	Físico-Químicos	TEOR DE UMIDADE (%)			85,30	84,7			88	85,4	87,2	87,2	88,2	88,1	87,3	89	85
		pH														6,62	6,5
		POTENCIAL REDOX (mV)											-394			-125,2	-120,8
		SÓLIDOS FIXOS TOTAIS (%)												80	79	79	79
		SÓLIDOS TOTAIS (%)												11	11	11	15
		SÓLIDOS VOLÁTEIS TOTAIS (%)												20	21	21	21
	Granulometria	COLORAÇÃO										PRETA	PRETA	PRETA		PRETA	PRETA
		AREIA (%)											3,14	7,61	6,97	4,16	4,05
		ARGILA (%)											71,4	66,01	69,92	72,58	73,79
		SILTE (%)											25,4	26,38	23,11	23,26	22,16
		CLASSIFICAÇÃO											ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA SILTOSA	ARGILA

Entre TEL e PEL

Acima de PEL

4.2.5 Comparação das concentrações de metais nos sedimentos dos reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande, obtidos em estudos anteriores

4.2.5.1 Reservatório Guarapiranga

Silva (2016) em seu trabalho sobre a qualidade ambiental do reservatório Guarapiranga por meio da análise de água e sedimento, obteve concentrações elevadas de Fe para a maioria dos pontos, acima da resolução CONAMA 357/05. Observou que as coletas realizadas no período chuvoso apresentaram maiores concentrações devido a lixiviação do solo. Ao ser oxidado nos períodos chuvosos, a concentração de Fe aumenta e quando é reduzido nos períodos de seca, as concentrações diminuem. Alumínio também apresentou altas concentrações em dois pontos dos 14 estudados pelo autor, e essas altas concentrações podem ser provenientes de efluentes industrial e doméstico. Cobre apresentou concentrações acima de PEL para 11 dos 14 pontos estudados, devido a presença de algicida a base de sulfato de cobre jogada no reservatório. Segundo o autor, as altas concentrações de Zn acima de TEL para 11 pontos e acima de PEL para 1 ponto, é resultado do crescimento populacional no entorno do reservatório, caracterizando o despejo de esgoto doméstico não tratado na represa. Crômio apresentou concentrações acima de TEL para 12 pontos analisados e os elementos Ba, Mn e Pb, apresentaram as maiores concentrações em 3 pontos de coleta, Ba (entre 220 e 250 mg kg⁻¹), Mn (entre 1200 e 1600 mg kg⁻¹) e Pb (entre 16 e 20 mg kg⁻¹ abaixo de TEL e PEL).

Faustino (2015) em seu estudo desenvolveu e validou uma metodologia utilizando a técnica de espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES), para a quantificação de 12 elementos metálicos, a saber: Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Ni em águas, com base no guia do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), para atender a legislação ambiental do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução CONAMA 357/2005. A metodologia validada foi aplicada em amostras de água de 14 pontos do reservatório Guarapiranga. A partir dos resultados, concluiu que os elementos analisados Na, Ca, K e Mg apresentam altas concentrações em todos os pontos coletados, devido à característica geológica da área. Os elementos Al, Fe e Cu resultaram em valores acima da Resolução CONAMA 357/2005. Por serem utilizadas para abastecimento público, as águas da represa Guarapiranga passam por tratamento a base de sulfato de alumínio, justificando as altas concentrações desse elemento. Já as elevadas concentrações de Cu, ocorrem em virtude da

presença de algicida a base de sulfato de cobre para controle das algas presentes no reservatório. As altas concentrações de Fe também foram associadas à geologia da região. Os demais elementos analisados, Ba, Cd, Cr, Mn e Ni apresentaram valores permitidos pela legislação.

Pompêo et. al. (2013) realizaram um estudo sobre biodisponibilidade de metais no sedimento do reservatório Guarapiranga. Os autores observaram que as amostras coletadas apresentaram concentrações entre TEL e PEL para o Zn e acima de PEL, para Cd, Cu, Cr e Ni, em todos os pontos amostrados. Os autores obtiveram concentrações entre TEL e PEL para Cr e Zn e acima de PEL, para Cd, Cu e Ni. As concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Zn estiveram, na maioria dos pontos, acima de PEL. Assim como em estudos anteriores, os autores atribuíram as altas concentrações de Cu à presença de algicida a base de sulfato de cobre. No caso do Cd, os altos valores encontrados foram relacionados à presença de indústrias de pigmentos e plásticos, prováveis fontes de contaminação.

Os autores citaram informações referentes ao relatório da CETESB de 2008, em que o órgão estima que entre março e abril de 2007, foram aplicadas 30 toneladas de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) na represa Guarapiranga, o que equivale a praticamente 10 ton de Cu. Ainda em seu estudo, os autores mencionam o trabalho de Caleffi (2000), realizado entre os anos de 1991 e 1992, que mostrou o impacto do uso de sulfato de cobre sobre a estrutura da comunidade zooplancônica na represa Guarapiranga, em que foram observados efeitos deletérios sobre a biota, em razão das altas concentrações de Cu.

Guimarães (2011) realizou um estudo no reservatório Guarapiranga, analisando metais e elementos terras raras. Em seu trabalho o autor obteve concentrações acima de PEL para Cu em 3 dos 5 pontos analisados, devido à presença de algicida.

4.2.5.2 Reservatório Billings

Costa (2015), em seu estudo visou avaliar a dieta e a bioacumulação de mercúrio (Hg) total em um clupeídeo invasor (*Platanichthys platana*) no Complexo Billings. Buscou-se verificar o potencial impacto da espécie na cadeia trófica, procurando também compreender o seu papel na transferência do Hg total para níveis tróficos superiores. Os resultados sugerem que a bem-sucedida invasão desta espécie no Complexo

Billings, pode estar representando um fator adicional para o aumento fitoplanctônico do meio. Além disto, é possível que a espécie esteja agindo como um elo adicional para a transferência do Hg total para os níveis tróficos superiores.

Cardoso-Silva et. al. (2014), desenvolveram um trabalho na represa Billings analisando as variáveis físico-químicas, além dos nutrientes em amostras de água. Nesse estudo os autores concluíram que as águas superficiais do Complexo Billings apresentaram sinais de degradação e elevado grau de trofia, sendo que a diferença na qualidade das águas ao longo da represa foi associada, principalmente, à ocupação do entorno. Concluíram a importância de se controlar a entrada de nutrientes nesse ecossistema e adotar medidas apropriadas de saneamento básico, com a efetiva coleta e tratamento das águas.

Hortellani et. al. (2013), em um estudo sobre a avaliação da concentração de metais em sedimentos no reservatório Billings obtiveram resultados acima de PEL, nível associado a efeitos biológicos adversos, para os metais Hg, Cu, Zn, Cr, Ni e Pb, para a maioria dos pontos analisados. O pior local de contaminação foi o ponto P-10, com níveis de Hg, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn acima do limite PEL e concentração de Cd, acima do limite TEL. A partir dos resultados, os autores concluíram que a maioria das amostras de sedimentos apresentaram concentrações acima dos limites de TEL, indicando contaminação, demonstrando que a poluição dos metais ainda é um problema para o ecossistema do reservatório Billings, embora os níveis de metais na água tenham apresentado concentrações abaixo dos critérios do CONAMA 344, de acordo com alguns estudos da CETESB.

Sampaio (2007) realizou um estudo na represa Billings quantificando os metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, por meio da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X com Reflexão Total e Excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF), em amostras de água e sedimento. O autor obteve resultados acima do valor de prevenção (VP - CETESB) para os elementos Cu, Cr, Ni e Pb nas amostras de sedimento, indicando contaminação. Em relação à análise da água, utilizando os valores máximos permitidos pela resolução CONAMA 357/05, o autor observou a semelhança de seus resultados com outros estudos realizados na região, apontando para a contaminação do reservatório por esses metais.

Almeida e Rocha (2006) realizaram um estudo comparativo da qualidade dos sedimentos dos reservatórios ao longo do Rio Tietê (SP). Os resultados para Cd, Cu, Ni,

Pb e Zn e orgânicos não iônicos (ONI) em sedimentos, foram produzidos durante o projeto Qualised – bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimento (2000-2001). Concluíram que a distribuição espacial dos sedimentos potencialmente tóxicos acompanha o grau de trofia do rio Tietê, isto é, os ambientes a jusante são menos eutrofizados do que a montante e, portanto, a qualidade dos ecossistemas melhora com a distância da Região Metropolitana de São Paulo, confirmando a origem da maioria das substâncias poluidoras. Os reservatórios de Rasgão e Billings foram considerados os mais impactados.

4.2.5.3 Reservatório Rio Grande

Franklin et. al. (2015) ao analisarem elementos traço e metais no reservatório Rio Grande observaram que os elementos Cd, Cu e Hg apresentaram contribuições antrópicas graves. A presença de sulfato de cobre no reservatório justificou as altas concentrações de Cu encontradas no reservatório. Já em relação ao Cd, não foi possível identificar as possíveis fontes poluidoras. Os autores observaram também um discreto enriquecimento antrópico para Ni, Pb e Sb e um enriquecimento moderado, para Na e Mn. Quanto aos demais elementos analisados e elementos terras raras, os valores obtidos permaneceram constantes ao longo do perfil de sedimentos.

Franklin (2010) realizou a análise de mercúrio total e orgânico no reservatório Rio Grande. Nesse trabalho o autor observou grande contaminação por mercúrio total em dois pontos estudados, no ponto próximo a cidade de Rio Grande da Serra e no ponto próximo a cidade de Ribeirão Pires, excedendo os limites do CONAMA, em mais de 10 vezes para água e 500 vezes para sedimento. Já o ponto próximo da linha de transmissão da Eletropaulo e o ponto próximo à captação da SABESP, apresentaram valores de mercúrio total e orgânico menores que os anteriores, porém as taxas de metilação apresentadas por esses dois últimos pontos, foram superiores aos pontos anteriores mencionados. Por conta dos resultados obtidos nesse estudo, o autor concluiu ser necessário um maior monitoramento da região.

Bostelmann (2006) em seu estudo sobre a avaliação da concentração de metais em sedimentos do reservatório do Rio Grande obteve altas concentrações para os elementos Ba, Cu, Hg e Zn. As altas concentrações de Cu encontradas foram provenientes dos algicidas a base de sulfato de cobre presentes no reservatório. Já as altas concentrações

de Ba e Zn, foram considerados como resultado do lançamento de efluentes industriais e domésticos na região, assim como as altas concentrações de Hg apresentadas, oriundas dos depósitos de efluentes industriais no reservatório.

Campagnoli (2006) realizou um estudo sobre a aplicação do assoreamento na definição de geoindicadores ambientais em áreas urbanas, utilizando a bacia do alto Tietê (SP) como exemplo e os reservatórios Guarapiranga e Rio Grande, como fonte de estudo. O autor concluiu que grande parte das várzeas dos reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, encontram-se impactadas pelo assoreamento, o que dificulta o desempenho desses reservatórios que, se recuperadas, podem trabalhar como retentores de sedimentos e como pontos de monitoramento sedimentométrico, empregando-se geoindicadores de volume, de espessura de sedimentos e de colóides com material orgânico.

Em geral, o presente estudo obteve resultados similares aos trabalhos realizados anteriormente na região, indicando que não houve melhora em relação à qualidade ambiental dos reservatórios estudados, apontando a importância da continuidade dos estudos e monitoramento da CETESB na região dos reservatórios.

4.3 Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

Os elementos Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sb e Se que não apresentam valores orientadores para comparação, foram avaliados por meio do cálculo do FE e *IGeo*, utilizando os valores do *NASC* (*North American Shale Composite*) (TAYLOR e McLENNAN, 1985), do *UCC* (*Upper Continental Crust*) (WEDEPOHL, 1995) a concentração de alguns elementos no Solo (CETESB, 2014), como valores de referência e Al e Fe, como valores da condição de qualidade do solo da UGHRI-6 (RMSP) (CETESB, 2014). O Sc foi utilizado como elemento normalizador.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado conforme descrito no item 3.6.4.7 e o índice de geoacumulação (*IGeo*), conforme descrito no item 3.6.4.8. No caso do cálculo do FE foram utilizados apenas os valores do *NASC* e de Solo como referência, destacando-se os valores que resultaram em $FE > 1,5$, indicativo de que a principal contribuição desses elementos pode ser de origem antrópica.

O elemento Li foi analisado somente com os valores de referência de *UCC*, pois não apresenta valor de referência para o *NASC* nem para o solo. Os elementos Ca, K, Mg e Mn foram analisados somente com os valores de referência do *NASC* e do *UCC*, pois não apresentam valor de referência para o solo.

As TAB. 4.19 e 4.20 apresentam os valores de FE utilizando-se os valores de concentração do *NASC* como referência para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.19 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
Al	0,8	1,4	0,6	0,6	0,1	0,4	1,0	0,7
Ba	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1	0,2	0,3	0,2
Ca	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
Co	0,2	0,3	0,4	0,3	0,8	0,4	0,4	0,3
Fe	1,0	1,7	1,1	1,0	0,7	1,4	1,4	0,9
K	0,05	0,1	0,04	0,1	0,1	0,03	0,1	0,1
Mg	0,03	0,04	0,03	0,1	0,1	0,02	0,1	0,04
Mn	0,5	1,2	0,9	0,5	0,5	1,2	2,3	1,0
Na	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sb	1,4	-	2,4	2,1	0,6	2,5	2,2	1,8
Se	4,5	1,4	3,0	2,3	1,9	4,5	1,0	3,4

X - FE > 1,5

Os metais Al, Ba, Ca, Co, K, Mg e Na, não apresentaram enriquecimento (FE < 1,5), ou seja, podemos concluir que a presença desses metais é, provavelmente, de origem geogênica. (TAB. 4.19).

Valores de **FE > 1,5**, indicativo de provável contribuição antrópica, foram encontrados para: **Fe**, ponto BILL 02100 (maio/2015); **Mn**, GUAR 00900 (março/15); **Sb**, BILL 02100 (março/15), BILL 02030, BILL 02900, GUAR 00900 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15); **Se**, BITQ 00100, BILL 02100 (março/15), BILL 02030, BILL 02500, BILL 02900 e GUAR 00900 (maio/15). (TAB. 4.19).

TABELA 4.20 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
Al	0,2	0,6	0,3	1,3	1,2	11,6	0,1	0,1	1,6
Ba	0,2	0,2	0,3	0,0	0,5	0,1	0,5	0,3	0,2
Ca	0,1	0,1	0,2	0,0	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Co	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2
Fe	0,8	1,0	0,8	2,5	8,0	10,3	0,6	0,3	1,7
K	0,05	0,03	0,10	0,02	0,07	0,04	0,10	0,10	0,10
Mg	0,04	0,03	0,1	0,02	0,09	0,04	0,1	0,09	0,1
Mn	0,4	0,6	0,5	0,6	4,4	0,5	2,8	0,9	0,5
Na	0,02	0,02	0,03	0,01	0,10	0,04	0,03	0,02	0,03
Sb	2,8	3,7	3,7	2,0	5,0	1,8	5,7	2,6	2,6
Se	0,7	1,1	1,0	0,8	7,1	0,3	1,8	0,0	0,0

Em relação à segunda campanha de coleta, podemos observar que novamente os elementos Ba, Ca, Co, K, Mg e Na, não apresentaram enriquecimento ($FE < 1,5$). (TAB. 4.20).

Valores de **FE** > **1,5**, indicativo de provável contribuição antrópica, foram encontrados para: **Al**, RGDE 02200 e GUAR 00100; **Fe**, RGDE 02200, BILL 02900 e GUAR 00100; **Mn**, nos pontos BILL 02900 e RGDE 02900; **Sb**, todos os pontos e **Se**, para os pontos BILL 02900 e RGDE 02900. (TAB. 4.20).

As TAB. 4.21 e 4.22 apresentam os valores de FE utilizando-se os valores de concentração do Solo como referência para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.21 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
Al	1,2	2,3	0,9	1,0	0,2	0,7	1,6	1,2
Ba	1,3	2,3	1,4	2,5	0,4	1,5	2,1	1,3
Co	0,4	0,6	0,6	0,5	1,3	0,7	0,6	0,5
Fe	1,0	1,8	1,1	1,0	0,7	1,4	1,4	0,9
Sb	4,8	-	8,0	7,1	2,0	8,3	7,4	6,0
Se	16,0	4,8	10,7	8,2	6,8	16,0	3,7	12,0

Valores de **FE** > **1,5**, indicativo de provável contribuição antrópica, foram encontrados para: **Al**, nos pontos BILL 02100 (maio/2015) e GUAR 00900 (março/2015); **Ba**, nos pontos BILL 02100 (maio/2015), BILL 02030, BILL 02900 e GUAR 00900 (março/2015); **Co**, no ponto BILL 02500; **Fe**, no ponto BILL 02100 (maio/2015); **Sb** e **Se**, todos os pontos. (TAB. 4.21).

TABELA 4.22 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
Al	0,4	0,9	0,5	2,1	2,0	18,9	0,1	0,1	2,6
Ba	1,3	1,3	2,4	0,3	3,1	0,6	3,1	1,8	1,5
Co	0,3	0,5	0,5	0,3	0,6	0,3	0,6	0,6	0,4
Fe	0,8	1,0	0,8	2,5	8,0	10,3	0,6	0,3	1,7
Sb	9,3	12,5	12,6	6,7	16,7	5,9	19,2	8,9	8,7
Se	2,5	3,8	3,4	2,7	25,0	0,9	6,4	0,0	0,0

Em relação à segunda campanha de coleta, podemos observar que o elemento Co foi o único que não apresentou enriquecimento ($FE < 1,5$). (TAB. 4.22).

Valores de **FE** > **1,5**, indicativo de provável contribuição antrópica, foram encontrados para: **Al**, nos pontos BILL 02500, BILL 02900, RGDE 02200 e GUAR 00100; **Ba**, nos pontos BILL 02030, BILL 02900, RGDE 02900 GUAR 00900 e GUAR 00100; **Fe**, nos pontos BILL 02500, BILL 02900, RGDE 02200 e GUAR 00100; **Sb**, todos os pontos e **Se**, para os pontos BITQ 00100, BILL 02100, BILL 02030, BILL 02500, BILL 02900 e RGDE 02900. (TAB. 4.22).

As FIG. 4.10 e 4.11 apresentam, graficamente, os resultados obtidos apenas para os elementos que resultaram em valores acima de $FE > 1,5$, usando como referência os valores do NASC e de Solo. A partir dessa figura, foi possível visualizar valores altos de FE, a partir dos valores do NASC, para **Al** e **Fe** no ponto RGDE 02200 e para **Fe**, **Mn**, **Sb** e **Se** no ponto BILL 02900, para os pontos da 2ª coleta. Na realidade foram encontrados **FE** > **2,0** para **Sb**, em todos os pontos da 2ª coleta. Para os dados da 1ª coleta, os valores de FE para **Sb**, foram ligeiramente superiores a 2. Em relação aos valores de Solo podemos destacar novamente os altos valores de **Al** e **Fe** no ponto RGDE 02200. Foram encontrados também valores de **FE** > **2,0** **Ba**, nos pontos BILL 02100 (maio/2015), BILL 02030 e GUAR 00900 (março/2015) da 1ª campanha de coleta e nos pontos BILL 02030, BILL

02900 e RGDE 02900 da 2ª campanha de coleta; **Sb**, em todos os pontos em ambas as campanhas de coleta e **Se** em todos os pontos da 1ª campanha de coleta, e no ponto BILL 02900 da 2ª campanha, com destaque para os altos valores obtidos nesse ponto.

FIGURA 4.10 - Valores de FE, calculados com valores de referência de *NASC*

FIGURA 4.11 - Valores de FE, calculados com valores de referência de *Solo*

As TAB. 4.23 e 4.24 apresentam os valores calculados para *IGeo*, conforme descrito no item 3.6.4.8, utilizando-se os valores de concentração do *NASC* como referência, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

Para a maioria dos elementos foram encontrados valores de (*IGeo* < 0), níveis considerados basais e (0 < *IGeo* < 1), não poluído (TAB. 3.4), para os elementos Fe, Mn, Sb e Se, em alguns pontos (TAB. 4.23). Valores de (1 < *IGeo* < 2), com classificação de moderadamente poluído, foram encontrados para **Sb**, nos pontos BILL 02100, BILL 02030 e RGDE 02900, na 2ª coleta.

TABELA 4.23 - Valores de *IGeo*, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
Al	-1,0	0,1	-1,2	-1,1	-4,0	-2,6	-0,8	-0,9
Ba	-3,0	-1,9	-2,6	-1,8	-4,9	-3,5	-2,5	-2,9
Ca	-3,9	-4,2	-4,3	-2,6	-6,2	-4,7	-3,9	-4,3
Co	-2,8	-1,9	-1,8	-2,2	-1,3	-2,8	-2,1	-2,4
Fe	-0,6	0,4	-0,2	-0,5	-1,3	-0,8	-0,3	-0,6
K	-4,9	-4,5	-5,0	-4,2	-4,9	-6,3	-3,8	-4,4
Mg	-5,8	-4,9	-5,3	-3,5	-4,9	-6,9	-4,3	-5,0
Mn	-1,5	-0,2	-0,5	-1,3	-1,8	-1,0	0,4	-0,6
Na	-5,7	-5,2	-5,4	-5,3	-7,6	-6,9	-5,2	-5,7
Sb	-0,1	-	0,9	0,7	-1,7	0,0	0,3	0,3
Se	-0,6	-0,4	-0,3	-0,4	-0,9	-1,3	-0,8	-0,5

TABELA 4.24 - Valores de *IGeo*, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
Al	-2,7	-1,1	-2,1	-0,7	-1,7	-0,3	-4,5	-4,3	-0,4
Ba	-2,9	-2,6	-1,9	-5,5	-3,1	-7,3	-1,7	-2,4	-3,2
Ca	-4,0	-4,5	-2,6	-7,4	-1,7	-7,1	-3,9	-4,5	-3,9
Co	-3,1	-2,1	-2,2	-3,4	-3,4	-6,1	-2,2	-1,9	-3,1
Fe	-0,9	-0,2	-0,7	0,2	1,0	-0,4	-1,3	-2,4	-0,2
K	-4,8	-5,2	-4,4	-6,9	-5,8	-8,4	-4,5	-3,7	-5,2
Mg	-5,3	-5,3	-3,5	-7,1	-5,5	-8,3	-4,1	-3,9	-4,8
Mn	-2,0	-0,9	-1,3	-1,7	0,2	-4,9	0,9	-0,7	-1,9
Na	-5,9	-5,6	-5,4	-8,2	-5,4	-8,4	-5,7	-6,0	-6,2
Sb	0,9	1,7	1,5	-0,1	0,3	-3,0	1,9	0,9	0,3
Se	-1,0	-0,1	-0,5	-1,5	0,9	-5,8	0,3	0,0	0,0

As TAB. 4.25 e 4.26 apresentam os valores calculados para *IGeo* utilizando-se os valores de referência do *UCC*, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.25 - Valores de *IGeo*, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *UCC* como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
Al	-1,2	-0,1	-1,4	-1,3	-4,2	-2,8	-1,0	-1,1
Ba	-3,1	-2,0	-2,6	-1,9	-5,0	-3,6	-2,6	-2,9
Ca	-4,1	-4,4	-4,5	-2,8	-6,4	-4,9	-4,1	-4,4
Co	-1,5	-0,7	-0,5	-1,0	0,0	-1,5	-0,8	-1,1
Fe	-0,3	0,8	0,2	-0,1	-1,0	-0,5	0,0	-0,2
K	-4,7	-4,3	-4,8	-4,0	-4,7	-6,1	-3,7	-4,2
Li	-0,2	-1,0	-0,9	-0,6	-2,0	-1,7	0,0	0,1
Mg	-5,1	-4,2	-4,6	-2,8	-4,2	-6,2	-3,6	-4,3
Mn	-1,1	0,2	-0,1	-0,9	-1,3	-0,6	0,8	-0,1
Na	-7,4	-7,0	-7,1	-7,0	-9,3	-8,6	-6,9	-7,4
Sb	2,7	-	3,7	3,5	1,2	2,8	3,2	3,2
Se	0,5	0,7	0,8	0,7	0,2	-0,2	0,3	0,6

TABELA 4.26 - Valores de *IGeo*, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *UCC* como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
Al	-1,2	-1,3	-2,3	-0,9	-1,9	-0,5	-4,7	-4,5	-0,6
Ba	-3,1	-2,7	-2,0	-5,6	-3,1	-7,4	-1,8	-2,5	-3,3
Ca	-4,1	-4,6	-2,8	-7,5	-1,9	-7,3	-4,1	-4,6	-4,1
Co	-1,5	-0,8	-1,0	-2,1	-2,1	-4,9	-1,0	-0,7	-1,8
Fe	-0,3	0,2	-0,3	0,6	1,4	-0,1	-0,9	-2,0	0,1
K	-4,7	-5,0	-4,2	-6,7	-5,6	-8,3	-4,3	-3,6	-5,0
Li	-0,2	-0,9	-0,7	-3,5	-2,2	-5,0	-1,5	0,1	-0,5
Mg	-5,1	-4,6	-2,8	-6,4	-4,8	-7,6	-3,4	-3,2	-4,1
Mn	-1,1	-0,5	-0,9	-1,3	0,6	-4,4	1,3	-0,2	-1,5
Na	-7,4	-7,3	-7,2	-10,0	-7,2	-10,2	-7,4	-7,7	-7,9
Sb	2,7	4,5	4,3	2,7	3,2	-0,2	4,7	3,7	3,2
Se	1,2	-0,6	-0,9	-1,9	0,4	-6,2	-0,2	0,0	0,0

Os valores de *IGeo* calculados, em relação aos valores de *UCC*, apresentaram as seguintes classificações: para a maioria dos elementos foram encontrados valores de (*IGeo* < 0), níveis considerados basais e (0 < *IGeo* < 1), não poluído (TAB. 3.4), para os elementos Fe e Se, em alguns pontos (TAB. 4.25). Para o Sb, foram encontrados: ponto

BILL 02500, classificação de moderadamente poluído ($1 < I_{Geo} < 2$); pontos BITQ 00100 e BILL 02900, classificação de moderadamente a poluído ($2 < I_{Geo} < 3$) e os pontos BILL 02100 (março/15), BILL 02030, GUAR 00900 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15), classificação de poluído a muito poluído ($3 < I_{Geo} < 4$), para a primeira campanha de coleta.

Para a segunda campanha, os pontos BITQ 00100, BILL 02500, BILL 02900 e GUAR 00100 apresentaram classificação de moderadamente a poluído, o ponto GUAR 00900 apresentou classificação de poluído a muito poluído e os pontos BILL 02100, BILL 02030, RGDE 02900, GUAR 00900, classificação de muito poluído, para o elemento **Sb**. A partir desse critério de avaliação, o **Sb** parece ter uma origem antrópica nesses reservatórios.

As TAB. 4.27 e 4.28 apresentam os valores calculados para I_{Geo} utilizando-se os valores de referência do Solo, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.27 - Valores de I_{Geo} , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
Al	0,0	1,1	-0,2	-0,1	-3,0	-1,5	0,2	0,1
Ba	0,1	1,1	0,5	1,3	-1,8	-0,4	0,6	0,2
Co	-1,7	-0,8	-0,7	-1,1	-0,2	-1,7	-1,0	-1,3
Fe	-0,3	0,7	0,2	-0,1	-1,0	-0,5	0,0	-0,3
Sb	2,0	-	3,0	2,7	0,4	2,0	2,4	2,4
Se	3,7	2,2	3,4	3,0	2,2	3,0	1,4	3,4

TABELA 4.28 - Valores de I_{Geo} , tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
Al	-1,7	0,0	-1,1	0,3	-0,7	0,8	-3,5	-3,3	0,7
Ba	0,2	0,5	1,2	-2,4	0,0	-4,2	1,4	0,7	-0,1
Co	-2,0	-1,0	-1,1	-2,3	-2,3	-5,0	-1,1	-0,8	-2,0
Fe	-0,6	0,1	-0,4	0,6	1,4	-0,1	-1,0	-2,1	0,1
Sb	3,0	3,7	3,6	2,0	2,4	-0,9	4,0	3,0	2,4
Se	1,1	2,0	1,7	0,7	3,0	-3,6	2,4	0,0	0,0

Os valores de *IGeo* calculados, em relação aos valores do Solo, apresentaram as seguintes classificações: para o elemento Co foram encontrados valores de (*IGeo* < 0), níveis considerados basais e ($0 < \textit{IGeo} < 1$), não poluído (TAB. 3.4), para os elementos Al, Ba, Co, Fe, Sb e Se, em alguns pontos de ambas as campanhas de coleta (TAB. 4.27 e 4.28).

Para o **Al** foram encontrados: ponto BILL 02100 (março/15) classificação de moderadamente poluído ($1 < \textit{IGeo} < 2$), para a primeira campanha de coleta.

Para o **Ba** foram encontrados: pontos BILL 02100 (março/15) e BILL 02030 classificação de moderadamente poluído ($1 < \textit{IGeo} < 2$), para a primeira campanha de coleta.

Para o **Sb** foram encontrados: pontos BITQ 00100 e BILL 02900, classificação de moderadamente poluído ($1 < \textit{IGeo} < 2$); pontos BILL 02100 (março/15), BILL 02030, GUAR 00900 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15), classificação de moderadamente a poluído ($2 < \textit{IGeo} < 3$), para a primeira campanha de coleta.

Para o **Se** foram encontrados: ponto GUAR 00900 (março/15), classificação de moderadamente poluído ($1 < \textit{IGeo} < 2$); pontos BILL 02100 (maio/15), BILL 02030, BILL 02500 e BILL 02900, classificação de moderadamente a poluído ($2 < \textit{IGeo} < 3$) e os pontos BITQ 00100, BILL 02100 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15), classificação de poluído a muito poluído ($3 < \textit{IGeo} < 4$), para a primeira campanha de coleta.

Para a segunda campanha, os pontos BILL 02030 e RGDE 02900 apresentaram classificação de moderadamente poluído, para o elemento **Ba**. Os pontos BITQ 00100, BILL 02500, BILL 02900, GUAR 00900 e GUAR 00100, apresentaram classificação de moderadamente a poluído e os pontos BILL 02100, BILL 02030 e RGDE 02900 classificação de poluído a muito poluído, para o elemento **Sb**. Os pontos BITQ 00100 e BILL 02030 apresentaram classificação de moderadamente poluído e os pontos BILL 02100, BILL 02900 e RGDE 02900 apresentaram classificação moderadamente a poluído, para **Se**.

As FIG. 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam os resultados obtidos para o cálculo do *IGeo*, utilizando os valores de *NASC*, *UCC* e Solo como valores de referência, respectivamente.

FIGURA 4.12 - Valores de *IGeo*, calculados com os valores de referência de *NASC*

FIGURA 4.13 - Valores de *IGeo*, calculados com os valores de referência de *UCC*

FIGURA 4.14 - Valores de *IGeo*, calculados com os valores de referência de Solo

Ao compararmos os critérios de avaliação de contaminação em sedimentos, verificou-se resultados bastante diferentes. Para o critério de **FE**, usando-se *NASC* como valor de referência, observou-se um enriquecimento para os elementos **Al**, **Fe**, **Mn**, **Sb** e **Se**, principalmente para alguns pontos da 2 coleta (FIG. 4.10). Já em relação aos valores de Solo como referência observou-se enriquecimento para os elementos **Al**, **Fe**, **Ba** (em alguns pontos de ambas as coletas), **Co** (1ª campanha), **Sb** e **Se** em ambas as campanhas de coleta (FIG. 4.11). Quando o critério de avaliação utilizado foi o *IGeo*, o **Sb** apresentou um enriquecimento considerável, em todos os pontos, nas duas campanhas, tanto utilizando-se o *NASC* quanto o *UCC*, como valores de referência (FIG. 4.12 e 4.13). Quanto ao valor de referência de Solo os elementos **Ba** (em alguns pontos de ambas as coletas), **Sb** e **Se** apresentaram um enriquecimento considerável, em todos os pontos, nas duas campanhas (FIG. 4.14).

4.4 Tratamento estatístico dos dados - ICP OES e CV AAS (Análise Multivariada)

Os resultados obtidos pelas análises de ICP OES e CV AAS para as amostras de cada uma das campanhas realizadas foram submetidos a tratamento estatístico utilizando o programa Statistica 13 (Statsoft). Os testes aplicados são explicados detalhadamente nas sessões a seguir.

4.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) tem a função de diminuir a quantidade de variáveis estudadas em um conjunto menor de variáveis. A PCA pode ser analisada por dois modos, por meio da matriz de correlação ou pela matriz de covariância (HORTELLANI, et. al., 2013; REGAZZI, 2001). No estudo em questão, os dados foram normalizados por Z score sendo utilizada a matriz de correlação, para o cálculo das componentes. O elemento Ag não apresentou valores significativos para as análises de ambas as campanhas.

Ao analisarmos a TAB. 4.29, observamos que a primeira componente apresentou correlação direta com os elementos Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Na, Pb e Zn, e correlação inversa com o elemento As. Já a segunda componente principal apresentou correlação direta com os elementos Cr, Hg e Ni, e correlação inversa com os elementos Cu, K e Li. A terceira componente principal apresentou correlação direta com o elemento Co, e correlação inversa com os elementos Sb e Se. E a quarta, menos significativa das componentes principais, apresentou correlação inversa com os elementos Ca e Mg.

A primeira componente (PC 1), mostra uma correlação direta com o elemento As, devido as altas concentrações encontradas para este elemento, indicando que a sua presença seja de origem antrópica. Já as correlações inversas, foram caracterizadas pelos elementos que apresentaram altas concentrações (Cd, Cr, Pb e Zn por meio da comparação com os valores de TEL e PEL; Al e Ba por meio dos cálculos de FE e *IGeo*).

A correlação direta entre os elementos Cr, Hg e Ni na segunda componente (PC 2) é caracterizada pelas altas concentrações obtidas para esses elementos, indicando que a presença deles no sedimento é de origem antrópica. O Cu apesar de apresentar uma correlação inversa com a PC 2, também se mostrou um elemento presente no sedimento

por origem antrópica, principalmente nos pontos dos reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, devido à presença de algicida a base de sulfato de cobre. Apenas K e Li foram caracterizados como elementos de origem geogênica.

A terceira componente (PC 3), mostra uma correlação direta com o elemento Co e inversa com os elementos Sb e Se, que apresentaram contaminação por meio dos cálculos de FE e *IGeo*.

A quarta componente (PC 4), expressa a correlação inversa entre os elementos Ca e Mg caracterizados como elementos de origem geogênica.

TABELA 4.29 - Resultado da Análise de Componentes Principais com valores /0,6/ selecionados (1ª campanha)

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
Al	0,73738	-0,10399	0,29403	0,47210
As	-0,58400	0,58579	0,46415	-0,05315
Ba	0,95816	-0,03000	0,10580	-0,10843
Ca	0,69320	-0,17289	-0,26772	-0,57430
Cd	0,82483	0,48402	0,11173	-0,08637
Co	-0,21154	0,29108	0,67637	-0,32096
Cr	0,74684	0,61150	-0,00835	0,22107
Cu	0,10254	-0,86151	0,32475	0,08221
Fe	0,77420	0,17867	0,37507	0,45352
Hg	0,35436	0,88763	0,01223	-0,09322
K	0,50342	-0,71189	0,35603	-0,25344
Li	0,36209	-0,81234	-0,30155	0,22224
Mg	0,53021	-0,27706	0,18009	-0,76880
Mn	0,40787	-0,50959	0,50606	0,38786
Na	0,91201	-0,32227	0,09079	0,15562
Ni	0,59392	0,68358	0,00146	0,21104
Pb	0,83979	0,11673	-0,39632	0,07163
Sb	0,37215	-0,23669	-0,66075	-0,17783
Se	0,01840	0,10616	-0,91395	0,24522
Zn	0,84866	0,34384	0,00887	-0,39431

A TAB. 4.30 apresenta as coordenadas para as quatro componentes principais geradas para as 8 amostras de sedimento da 1ª campanha. O gráfico das componentes principais mais significativas (PC 1 x PC 2) (FIG. 4.15) foi construído a partir das coordenadas.

TABELA 4.30 - Coordenadas das Componentes Principais das amostras de sedimento
(1ª campanha)

Amostra	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
BITQ 00100	-1,0281	-0,5126	-2,0557	1,0634
BILL 02100 (maio/15)	2,7780	1,7146	2,4173	1,5168
BILL 02100 (março/15)	2,0545	2,5329	-0,6779	0,5441
BILL 02030	3,4015	0,0825	-0,9019	-2,9065
BILL 02500	-4,8241	1,1782	1,7993	-1,4337
BILL 02900	-2,6188	1,3575	-1,0179	0,4227
GUAR 00900 (março/15)	0,5946	-3,9995	1,8914	0,1289
GUAR 00900 (maio/15)	-0,3576	-2,3536	-1,4525	0,6641

Ao analisarmos a FIG. 4.15, podemos observar que há uma separação entre os pontos do reservatório Billings e Guarapiranga, caracterizada pela PC 2, que apresentou uma correlação entre Cr, Hg e Ni, verificado principalmente pelo agrupamento entre os pontos BILL 02100 (maio/15), BILL 02100 (março/15) e BILL 02030. Por se tratar de uma área industrial e pela ocupação habitacional no entorno do reservatório, as principais fontes de contaminação antrópica são os efluentes industriais e domésticos depositados nos reservatórios, juntamente com recebimento das águas do rio Pinheiros (CETESB, 2016). Os pontos BILL 02100 e BILL 02030 representam o trecho inicial do reservatório, onde se localiza as principais fontes antrópicas (CETESB, 2016), obtiveram as maiores concentrações para Cr, Ni (acima de PEL) e Hg (acima de TEL), além de apontarem enriquecimento para Sb e Se, por meio dos cálculos de FE, calculado conforme descrito no item 3.6.4.7, o que caracteriza contaminação de origem antrópica.

Embora o reservatório Billings seja o mais impactado devido à intensa urbanização ao seu redor (CETESB, 2016), os pontos BILL 02500 (intermediário) e BILL 02900 (saída), se correlacionaram entre si, pois apresentaram as concentrações mais baixas para a maioria dos elementos analisados, em relação aos demais pontos estudados, pois possuem a menor ocupação no entorno do reservatório (CETESB, 2016) e também por apresentarem enriquecimento para Sb e Se, por meio dos cálculos de FE.

Apesar de fazer parte do reservatório Billings, o ponto BITQ 00100 correlacionou-se com os pontos do GUAR 00900 (março/15) e GUAR 00900 (maio/15) muito provavelmente pela transposição de suas águas para o reservatório Guarapiranga

(CETESB, 2016), além do enriquecimento observado para Sb e Se, por meio dos cálculos de FE.

FIGURA 4.15 - Gráfico das amostras de sedimentos em função das coordenadas das duas componentes principais mais significativas (1ª campanha) (PC 1 x PC 2)

O mesmo processo foi realizado para os testes estatísticos da segunda campanha de coleta, utilizando-se o programa Statistica 13.

Ao analisarmos a TAB. 4.31, observamos que a primeira componente apresentou correlação direta com os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Hg, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb Sb e Zn, e correlação inversa com o elemento Al. Já a segunda componente principal apresentou correlação direta com os elementos Al, Cd, Cr e Hg e correlação inversa com os elementos Cu, Mn e Se. A terceira componente principal apresentou correlação direta com os elementos Ca, Fe e Se e correlação inversa com o elemento Li. E a quarta, menos significativa das componentes principais, apresentou correlação direta com o Ca e inversa com o As.

As correlações obtidas pela PC 1 podem ser caracterizadas pelos elementos que apresentaram contaminação (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn por meio da comparação com os

valores de TEL e PEL; Al, Ba, Co e Sb por meio dos cálculos de FE e *IGeo*), com exceção dos elementos K, Li, Mg e Na que se mostraram provenientes de origem geogênica.

A correlação direta entre os elementos Al, Cd e Cr, na segunda componente (PC 2) é caracterizada pelas altas concentrações obtidas para esses elementos, indicando que a presença desses elementos no sedimento é de origem antrópica. O Cu apresentou correlação inversa com a PC 2, repetindo o comportamento já descrito na 1ª campanha. Os elementos Mn e Se também se mostraram de origem antrópica por apresentarem enriquecimento por meio dos cálculos de FE e *IGeo*.

As correlações obtidas pela componente 3 apresentou uma correlação direta entre Fe e Se que se mostraram de origem antrópica, uma vez que apresentaram enriquecimento por meio dos cálculos de FE e *IGeo*. A componente 4 apresentou correlação inversa com As que apresentou altas concentrações na maioria dos pontos (> TEL) e direta com o Ca, cuja presença provavelmente, seja de origem geogênica.

TABELA 4.31 - Resultado da Análise de Componentes Principais com valores /0,6/
selecionados (2ª campanha)

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
Al	-0,70067	0,56118	-0,00004	-0,00141
As	0,37953	-0,01206	0,41672	-0,68483
Ba	0,89644	-0,35672	0,03272	0,03642
Ca	0,15281	-0,29001	0,67827	0,64662
Cd	0,62020	0,73790	0,12828	0,10450
Co	0,93168	-0,09595	-0,18279	-0,09939
Cr	0,78385	0,58614	0,15031	-0,06857
Cu	0,47171	-0,64236	-0,31480	-0,34261
Fe	-0,44803	0,07562	0,80476	0,17205
Hg	0,65754	0,65752	0,19918	-0,22411
K	0,73862	-0,43357	-0,46649	0,13775
Li	0,56181	-0,12747	-0,58875	0,28496
Mg	0,75156	-0,33832	-0,26364	0,32705
Mn	0,43112	-0,65336	0,50791	-0,30569
Na	0,80738	-0,14645	0,38620	0,38625
Ni	0,79176	0,51208	0,17170	0,02089
Pb	0,91315	0,37125	-0,07495	0,00866
Sb	0,93264	-0,07755	0,14603	-0,24575
Se	0,08578	-0,62552	0,75169	-0,05602
Zn	0,84339	0,33256	0,15928	0,13861

A TAB. 4.32 apresenta as coordenadas para as quatro componentes principais geradas para as 9 amostras de sedimento da 2ª campanha. O gráfico das componentes principais mais significativas (PC 1 x PC 2) (FIG. 4.16) foi construído a partir das coordenadas.

TABELA 4.32 - Coordenadas das Componentes Principais das amostras de sedimento (2ª campanha)

Amostra	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
BITQ 00100	-0,0774	0,1203	-0,9398	0,2207
BILL 02100	3,6671	3,7874	1,0211	-0,8818
BILL 02030	3,3897	0,7881	-0,3159	1,7415
BILL 02500	-3,3773	0,7020	0,2220	-1,6759
BILL 02900	-1,4969	-1,5808	3,6146	1,4463
RGDE 02200	-4,9262	0,8801	-0,8791	0,0041
RGDE 02900	2,6938	-2,9211	0,9611	-1,9102
GUAR 00900	1,7748	-2,1236	-2,7980	0,2211
GUAR 00100	-1,6477	0,3474	-0,8861	0,8340

Ao analisarmos a FIG. 4.16, podemos observar que há um agrupamento principal obtido pela PC 2, que apresentou uma correlação entre Al, Cd, Cr e Hg. A partir do gráfico podemos notar o agrupamento entre os pontos BILL 02100 e BILL 02030 obtiveram as maiores concentrações para Cd (acima de TEL), Cr (acima de PEL) e Hg (acima de TEL), além de apontarem enriquecimento para Sb e Se, por meio dos cálculos de FE, caracterizando contaminação, resultado do lançamento de efluentes não tratados nos reservatórios.

Os pontos BITQ 00100, BILL 02500, RGDE 02200 e GUAR 00100 também apresentaram um agrupamento, uma vez que esses pontos, com exceção do ponto BITQ 00100, obtiveram maiores concentrações para Al, e também apresentaram enriquecimento para Sb e Se, por meio dos cálculos de FE. Os pontos BITQ 00100 e GUAR 00100 representam a transposição das águas da Billings para o reservatório Guarapiranga (CETESB, 2016).

Os pontos RGDE 02900 e GUAR 00900 agruparam-se entre si devido enriquecimento observado para Ba, Sb e Se, por meio dos cálculos de FE, além das altas concentrações de Cu, em razão da presença de algicida a base de sulfato de cobre,

evidenciado em outros trabalhos realizados na região, como por exemplo, Silva (2016) em seu estudo sobre a qualidade ambiental do reservatório Guarapiranga por meio da análise de água e sedimento, Faustino (2015) sobre desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), Pompêo et. al. (2013) em seu trabalho sobre biodisponibilidade de metais no sedimento do reservatório Guarapiranga, Guimarães (2011) sobre a avaliação da concentração de metais e elementos traço no reservatório Guarapiranga, Franklin et. al. (2015) sobre a análise de metais e elementos terras raras em perfis sedimentares do reservatório Rio Grande e Bostelmann (2006) em seu estudo sobre a avaliação da concentração de metais em sedimentos do reservatório do Rio Grande.

O ponto BIIL 02900 embora tenha apresentado enriquecimento para os elementos Ba, Fe, Mn, Sb e Se, por meio dos cálculos de FE, não se correlacionou com os demais pontos, muito provavelmente por representar a saída o reservatório, não muito contaminado pelo despejo dos efluentes no reservatório.

FIGURA 4.16 - Gráfico das amostras de sedimentos em função das coordenadas das duas componentes principais mais significativas (2ª campanha) (PC 1 x PC 2)

4.5 Resultados de concentração total para os elementos analisados

4.5.1 Determinações de elementos maiores e traço pela técnica de INAA

4.5.1.1 Validação da metodologia de INAA

Para os resultados obtidos pela técnica de INAA foi utilizado o critério de Z score para validação do método, quanto à exatidão e a precisão, ou seja, para a aprovação dos resultados obtidos na análise dos materiais de referência. Os valores de Z score devem estar em $|Z| \leq 2$. Os valores de Z score se encontram apresentados nas FIG. 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 respectivamente, para os materiais de referência Soil-5, SL-1, SL-3, BEN-Basalt e GSN-Granite.

FIGURA 4.17 - Gráfico de Z score para o material de referência *Soil-5* (IAEA)

FIGURA 4.18 - Gráfico de Z score para o material de referência *Lake Sediment SL-1* (IAEA)

FIGURA 4.19 - Gráfico de Z score para o material de referência *Lake Sediment SL-3* (IAEA)

FIGURA 4.20 - Gráfico de Z score para o material de referência *BEN-Basalt*

FIGURA 4.21 - Gráfico de Z score para o material de referência *GSN-Granite*

Podemos concluir que os materiais de referência utilizados apresentaram resultados satisfatórios, com valores de $|Z| < 2$ para os elementos determinados, comprovando a precisão e exatidão do método de INAA. A única exceção foi observada para o material Soil-5, para os elementos La, Ce e Sm.

4.5.1.2 Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados conforme descrito no item 3.6.4.6, para cada elemento determinado pela técnica de INAA. Na TAB. 4.33 são apresentados os valores obtidos para os materiais de referência Soil-5 (IAEA) e GSN (Granite).

TABELA 4.33 - Valores de Limite de Detecção (LD) (mg kg^{-1}) e Limite de Quantificação (LQ) (mg kg^{-1}), obtidos pela técnica de INAA

Elementos	Soil 5		GSN	
	LD	LQ	LD	LQ
As	0,0001	0,0002	0,2	0,5
Ba	10	30	12	36
Br	0,05	0,16	-	-
Ca (%)	0,5	1,5	0,1	0,4
Ce	0,1	0,3	0,2	0,6
Co	0,02	0,07	0,04	0,11
Cr	0,2	0,6	0,3	1,0
Cs	0,1	0,2	0,1	0,2
Eu	0,007	0,020	0,01	0,02
Fe (%)	0,002	0,005	0,003	0,008
Hf	0,02	0,06	0,03	0,09
K(%)	0,02	0,06	0,1	0,2
La	0,03	0,10	0,1	0,2
Lu	0,004	0,012	0,01	0,02
Na	2	6	7	20
Nd	1	2	2	6
Rb	1	3	2	5
Sb	0,04	0,11	0,03	0,10
Sc	0,003	0,010	0,01	0,02
Sm	0,002	0,006	0,01	0,02
Ta	0,03	0,08	0,1	0,2
Tb	0,1	0,2	0,04	0,13
Th	0,02	0,07	0,05	0,14
U	0,1	0,3	0,2	0,6
Yb	0,03	0,09	0,05	0,13
Zn	1	2	0,8	2,3

4.5.1.3 Resultados obtidos para as amostras de sedimento por INAA

As TAB. 4.34 e 4.35 apresentam os resultados obtidos pela técnica de INAA, para os sedimentos coletados na 1ª e 2ª campanha, respectivamente. Apresenta também os valores de TEL e PEL para os elementos As, Cr e Zn, valores do NASC, UCC e valores para solo (GUIMARÃES et. al., 2011b). Nesse estudo, Guimarães e colaboradores coletaram 12 amostras de solos superficiais (0-20cm) em linha, ao redor do parque da Guarapiranga, a cada 30m, de modo a obter uma amostragem representativa dos solos desse parque. Após preparo, as amostras foram analisadas pela técnica de INAA e os resultados quanto aos teores de elementos maiores, traço e elementos terras raras (ETR), publicados nesse estudo. Utilizou-se os valores médios de concentração para os elementos analisados.

Ao compararmos os resultados obtidos por INAA com os valores orientadores para sedimento, TEL e PEL, para os elementos As, Cr e Zn, pudemos observar os seguintes resultados:

Em geral, todos os pontos analisados apresentaram valores para As, Cr e Zn que excederam os limites de TEL, em todos os pontos, em ambas as campanhas. Alguns pontos, principalmente BILL 02100 (12/03/15, 21/05/15 e 12/11/15), apresentaram valores que ultrapassaram os limites PEL, para os 3 elementos.

O Ponto BILL 02030 também excedeu PEL para os elementos Cr e Zn, em ambas as campanhas. Esses pontos destacados foram os que apresentaram as piores situações em relação aos valores orientadores de TEL e PEL, para os elementos As, Cr e Zn, podendo ser classificados como de péssima qualidade (TAB. 1.1).

As TAB. 4.36 e 4.37 apresentam as médias, desvios e valores de mínimo e máximo dos pontos coletados nos reservatórios Billings e Guarapiranga, pela a técnica de INAA para a 1ª e 2ª campanha de coleta. Já a TAB 4.38 apresenta as médias, desvios e valores de mínimo e máximo dos pontos coletados no reservatório Rio Grande, para a 2ª campanha de coleta, respectivamente.

Os demais resultados obtidos pela técnica INAA que não apresentam valores orientadores TEL e PEL para comparação, foram comparados aos valores de referência do

NASC (North American Shale Composite) (TAYLOR e McLENNAN, 1985), do *UCC (Upper Continental Crust)* (WEDEPOHL, 1995) e a concentração dos elementos no Solo, coletado no entorno da represa de Guarapiranga (GUIMARÃES et. al., 2011), a partir dos cálculos do fator de enriquecimento (FE) e do índice de geoacumulação (*IGeo*).

TABELA 4.34 - Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de INAA para as amostras de sedimento (1ª campanha) (n=2)

Elementos	BITQ 00100 21/05/2015	BILL 02100 21/05/2015	BILL 02100 12/03/2015	BILL 02030 21/05/2015	BILL 02500 21/05/2015	BILL 02900 21/05/2015	GUAR 00900 19/03/2015	GUAR 00900 21/05/2015	TEL	PEL	NASC	UCC	SOLO
As	14,4 ± 0,2	17,3 ± 0,4	20,5 ± 1,1	6,7 ± 0,1	23,4 ± 0,5	13,6 ± 0,3	7,7 ± 0,2	11,2 ± 0,2	5,9	17,0	2	2	4,9
Ba	279 ± 12	419 ± 19	546 ± 22	575 ± 61	424 ± 19	266 ± 10	481 ± 38	435 ± 18			636	668	289,5
Br	52 ± 2	63 ± 2	56 ± 2	31 ± 1	2,6 ± 0,1	11,1 ± 0,3	40 ± 2	24,1 ± 0,8			-	-	-
Ca (%)	1,71 ± 0,04	1,52 ± 0,05	1,60 ± 0,05	2,4 ± 0,1	1,10 ± 0,04	1,05 ± 0,03	2,0 ± 0,1	1,93 ± 0,05			2,59	2,94	-
Ce	77 ± 1	123 ± 2	142 ± 2	132 ± 2	130 ± 2	47,5 ± 0,6	105 ± 2	115 ± 2			73	65,7	130,4
Co	8,36 ± 0,08	13,9 ± 0,1	14,7 ± 0,1	11,7 ± 0,1	18,9 ± 0,2	6,40 ± 0,06	11,4 ± 0,1	10,0 ± 0,1			28	11,6	6,5
Cr	94 ± 2	193 ± 4	206 ± 4	143 ± 4	87 ± 2	78 ± 1	61 ± 2	84 ± 2	37,3	90,0	125	35	60,5
Cs	6,5 ± 0,3	5,0 ± 0,2	5,2 ± 0,1	5,6 ± 0,3	4,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	7,6 ± 0,4	8,2 ± 0,2			5,2	5,8	4,1
Eu	0,80 ± 0,01	1,11 ± 0,02	1,23 ± 0,02	1,60 ± 0,03	1,65 ± 0,03	0,51 ± 0,01	1,44 ± 0,03	1,63 ± 0,03			1,2	0,95	1,09
Fe (%)	4,74 ± 0,03	7,81 ± 0,05	7,36 ± 0,05	5,60 ± 0,05	3,00 ± 0,02	3,40 ± 0,02	4,75 ± 0,05	5,70 ± 0,04			4	3,1	3,77
Hf	12,1 ± 0,1	3,90 ± 0,04	3,80 ± 0,04	5,5 ± 0,1	4,95 ± 0,05	5,7 ± 0,1	9,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1			6,3	5,8	11,9
K(%)	0,93 ± 0,04	1,01 ± 0,03	0,94 ± 0,05	1,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,21 ± 0,05	0,94 ± 0,05	1,16 ± 0,04			3,3	2,9	0,9
La	34,5 ± 0,3	55,0 ± 0,5	58,0 ± 0,5	56,5 ± 0,5	65,5 ± 0,6	21,0 ± 0,2	49,5 ± 0,5	53,5 ± 0,4			32	32,3	50,4
Lu	0,47 ± 0,02	0,36 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,50 ± 0,04	0,42 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,57 ± 0,04	0,54 ± 0,02			0,5	0,3	0,5
Na	514 ± 6	816 ± 12	799 ± 9	1682 ± 19	2529 ± 29	1026 ± 12	758 ± 8	792 ± 12			7500	25000	800
Nd	22 ± 1	51 ± 6	23 ± 1	39 ± 2	42 ± 3	17 ± 1	43 ± 4	51 ± 3			27,4	25,9	47
Rb	58 ± 2	50 ± 2	54 ± 2	73 ± 4	100 ± 3	49 ± 1	91 ± 4	76 ± 3			125	110	50,6
Sb	1,6 ± 0,1	4,3 ± 0,3	5,6 ± 0,7	3,9 ± 0,2	0,51 ± 0,04	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1			2,1	0,3	0,5
Sc	15,6 ± 0,2	17,4 ± 0,2	18,3 ± 0,3	17,1 ± 0,2	12,4 ± 0,2	9,7 ± 0,1	13,1 ± 0,2	16,1 ± 0,2			15	7	12
Sm	4,63 ± 0,07	7,0 ± 0,1	6,30 ± 0,09	7,4 ± 0,1	11,7 ± 0,2	3,40 ± 0,05	8,0 ± 0,1	9,1 ± 0,2			5,7	4,7	8,05
Ta	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,31 ± 0,04	1,01 ± 0,03	2,0 ± 0,1	2,6 ± 0,1			1,1	1,5	2,2
Tb	0,66 ± 0,04	0,54 ± 0,04	0,71 ± 0,05	1,2 ± 0,2	1,00 ± 0,05	0,50 ± 0,03	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1			0,9	0,5	1,3
Th	23,0 ± 0,4	21,9 ± 0,4	23,2 ± 0,4	20,2 ± 0,5	12,7 ± 0,2	10,7 ± 0,2	20,6 ± 0,5	22,7 ± 0,4			12	10,3	20
U	6,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	5,6 ± 0,2	7,1 ± 0,3	3,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	8,1 ± 0,4	8,9 ± 0,3			2,7	2,5	6,3
Yb	2,7 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,05	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1			3,1	1,5	4,2
Zn	127 ± 3	478 ± 6	492 ± 7	712 ± 20	90 ± 1	123 ± 2	169 ± 5	151 ± 3	123,0	315,0	85	52	41

Valores em vermelho > PEL; valores em azul > TEL

TABELA 4.35 - Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de INAA para as amostras de sedimento (2ª campanha) (n=2)

Elementos	BITQ 00100 12/11/15	BILL 02100 12/11/15	BILL 02030 12/11/15	BILL 02500 12/11/15	BILL 02900 12/11/15	RGDE 02200 12/11/15	RGDE 02900 12/11/15	GUAR 00900 26/11/15	GUAR 00100 26/11/15	TEL	PEL
As	14,2 ± 0,3	18,7 ± 0,4	7,9 ± 0,4	21,5 ± 1,2	10,9 ± 0,7	0,43 ± 0,04	23,3 ± 1,9	8,9 ± 0,3	7,1 ± 0,5	5,9	17,0
Ba	305 ± 18	372 ± 22	512 ± 29	358 ± 16	239 ± 11	79 ± 4	639 ± 29	494 ± 45	359 ± 31		
Br	36,9 ± 0,6	55,5 ± 0,7	31,1 ± 0,4	0,6 ± 0,1	31,5 ± 0,5	1,0 ± 0,1	21,6 ± 0,4	24,3 ± 0,5	9,4 ± 0,2		
Ca (%)	2,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,89 ± 0,05	1,4 ± 0,1	0,51 ± 0,03	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1		
Ce	65 ± 6	130 ± 10	126 ± 7	91 ± 5	32 ± 2	69 ± 6	80 ± 6	121 ± 7	66 ± 5		
Co	7,5 ± 0,2	13,7 ± 0,4	10,9 ± 0,3	6,8 ± 0,2	5,3 ± 0,2	0,97 ± 0,03	11,5 ± 0,3	13,6 ± 0,4	6,7 ± 0,2		
Cr	77 ± 4	232 ± 11	139 ± 6	78 ± 4	47 ± 2	7,9 ± 0,4	79 ± 4	75 ± 4	57 ± 3	37,3	90,0
Cs	7,3 ± 0,3	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2	3,5 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,31 ± 0,02	4,0 ± 0,2	11,4 ± 0,8	6,9 ± 0,4		
Eu	0,76 ± 0,02	1,32 ± 0,03	1,58 ± 0,04	0,95 ± 0,02	0,38 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,79 ± 0,02	2,2 ± 0,1	0,94 ± 0,03		
Fe (%)	4,91 ± 0,06	7,25 ± 0,09	5,61 ± 0,07	2,81 ± 0,03	3,28 ± 0,04	0,488 ± 0,005	11,05 ± 0,16	6,00 ± 0,09	2,48 ± 0,04		
Hf	13,5 ± 0,2	4,1 ± 0,1	5,8 ± 0,1	6,3 ± 0,1	5,1 ± 0,1	5,2 ± 0,1	7,0 ± 0,1	11,6 ± 0,2	9,4 ± 0,1		
K(%)	0,97 ± 0,04	0,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,49 ± 0,04	0,21 ± 0,02	1,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1		
La	33,5 ± 0,5	60,9 ± 0,8	56,8 ± 0,7	52,1 ± 0,9	13,8 ± 0,2	41,0 ± 0,7	32,5 ± 0,5	67,9 ± 0,9	32,5 ± 0,5		
Lu	0,49 ± 0,03	0,37 ± 0,02	0,45 ± 0,02	0,84 ± 0,05	0,29 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,50 ± 0,03	0,9 ± 0,1	0,55 ± 0,03		
Na	542 ± 4	764 ± 5	1659 ± 9	1013 ± 6	502 ± 4	611 ± 4	2771 ± 15	759 ± 7	1004 ± 7		
Nd	21 ± 2	31 ± 2	37 ± 2	34 ± 2	12 ± 1	30 ± 1	22 ± 1	94 ± 11	60 ± 21		
Rb	45 ± 2	46 ± 2	71 ± 2	80 ± 2	21 ± 1	7,9 ± 0,4	77 ± 3	120 ± 5	68 ± 3		
Sb	1,7 ± 0,1	4,3 ± 0,3	5,2 ± 0,4	0,44 ± 0,02	0,8 ± 0,1	0,22 ± 0,07	2,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,78 ± 0,05		
Sc	15,4 ± 0,3	19,2 ± 0,3	17,2 ± 0,3	10,7 ± 0,2	5,8 ± 0,1	1,62 ± 0,03	15,0 ± 0,3	16,2 ± 0,3	11,1 ± 0,2		
Sm	4,6 ± 0,1	7,3 ± 0,1	8,1 ± 0,1	7,9 ± 0,1	2,13 ± 0,03	6,6 ± 0,1	4,2 ± 0,1	11,8 ± 0,1	5,7 ± 0,1		
Ta	3,4 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	0,98 ± 0,04	0,54 ± 0,03	0,24 ± 0,01	1,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1		
Tb	0,53 ± 0,04	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,26 ± 0,03	0,92 ± 0,04	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1		
Th	22,1 ± 0,7	24,0 ± 0,7	19,0 ± 0,6	15,0 ± 0,4	6,8 ± 0,2	15,3 ± 0,6	15,9 ± 0,5	21,3 ± 0,7	16,7 ± 0,6		
U	6,9 ± 0,3	6,3 ± 0,2	6,7 ± 0,2	3,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1	4,8 ± 0,2	9,4 ± 0,5	6,2 ± 0,3		
Yb	2,9 ± 0,1	2,7 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,3 ± 0,2	4,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2		
Zn	99 ± 6	543 ± 25	622 ± 29	68 ± 5	115 ± 8	11,6 ± 1,0	241 ± 19	180 ± 19	83 ± 8	123,0	315,0

Valores em vermelho > PEL; valores em azul > TEL

TABELA 4.36 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório **Billings** (1ª e 2ª campanha)

Elementos	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	Média	Desvio	Mín	Máx
As	17,3 ¹	20,5	6,7	23,4	13,6	16,3	6,5	6,7	23,4
	19,0 ²	-	8,0	21,0	11,0	15,0	6,0	8,0	21,0
Ba	419 ¹	546	575	424	266	446	123	266	575
	372 ²	-	512	358	239	370	112	239	512
Br	63 ¹	56	31	2,6	11,1	33	27	2,6	63
	56 ²	-	31	0,6	31,0	30	23	0,6	56
Ca (%)	1,5 ¹	1,6	2,4	1,1	1,05	1,5	0,5	1,1	2,4
	1,0 ²	-	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	2,0
Ce	123 ¹	142	132	130	47,5	115	38	47,5	142
	130 ²	-	126	91	32,0	95	45	32,0	130
Co	13,9 ¹	14,7	11,7	18,9	6,4	13,1	4,6	6,4	18,9
	14,0 ²	-	11,0	7,0	5,0	9,0	4,0	5,0	14,0
Cr	193 ¹	206	143	87	78	141	59	78	206
	232 ²	-	139	78	47	124	81	47	232
Cs	5,0 ¹	5,2	5,6	4,2	2,1	4,4	1,4	2,1	5,6
	5,0 ²	-	5,0	3,0	2,0	4,0	1,0	2,0	5,0
Eu	1,1 ¹	1,2	1,6	1,6	0,5	1,2	0,4	0,5	1,6
	1,0 ²	-	2,0	1,0	0,4	1,0	0,5	0,4	2,0
Fe (%)	7,8 ¹	7,4	5,6	3,0	3,4	5,4	2,2	3,0	7,8
	7,0 ²	-	6,0	3,0	3,4	5,0	2,0	3,0	7,0
Hf	3,9 ¹	3,8	5,5	4,95	5,7	4,8	0,9	3,8	5,7
	4,0 ²	-	6,0	6,0	5,0	5,0	1,0	4,0	6,0
K(%)	1,0 ¹	0,9	1,1	2,4	1,2	1,3	0,6	0,9	2,4
	1,0 ²	-	1,0	2,0	0,5	1,1	0,7	0,5	2,0
La	55 ¹	58	56,5	65,5	21	51	17	21	66
	61 ²	-	57,0	52,0	14	46	22	14	61
Lu	0,36 ¹	0,36	0,5	0,4	0,5	0,4	0,1	0,36	0,5
	0,40 ²	-	0,5	1,0	0,3	0,5	0,2	0,30	1,0
Na	816 ¹	799	1682	2529	1026	1370	740	799	2529
	764 ²	-	1659	1013	502	984	496	502	1659
Nd	51 ¹	23	39	42	17	34,4	14,0	17	51
	31 ²	-	37	34	12	28,0	11,0	12	37
Rb	50 ¹	54	73	100	49	65	22	49	100
	46 ²	-	71	80	21	54	26	21	80
Sb	4,3 ¹	5,6	3,9	0,5	1,1	3,1	2,2	0,5	5,6
	4,3 ²	-	5,0	0,4	1,0	2,7	2,4	0,4	5,0
Sc	17,4 ¹	18,3	17,1	12,4	9,7	15	4	10	18
	19,0 ²	-	17,0	11,0	6,0	13	6	6	19
Sm	7,0 ¹	6,3	7,4	11,7	3,4	7,2	3,0	3,4	11,7
	7,0 ²	-	8,0	8,0	2,0	6,0	3,0	2,0	8,0
Ta	2,1 ¹	2,3	2,0	1,31	1,01	1,7	0,6	1,0	2,3

	2,0 ²	-	3,0	1,00	0,50	2,0	1,0	0,5	3,0
Tb	0,54 ¹	0,7	1,2	1,0	0,5	0,8	0,3	0,5	1,2
	1,00 ²	-	1,0	1,0	0,3	0,9	0,5	0,3	1,0
Th	21,9 ¹	23,2	20,2	12,7	10,7	17,7	5,7	10,7	23,2
	24,0 ²	-	19,0	15,0	7,0	16,0	7,0	7,0	24,0
U	6,0 ¹	5,6	7,1	3,3	2,4	4,9	2,0	2,4	7,1
	6,0 ²	-	7,0	4,0	2,0	5,0	2,0	2,0	7,0
Yb	2,4 ¹	2,1	2,9	2,6	2,8	2,6	0,3	2,1	2,9
	3,0 ²	-	3,0	3,0	2,0	2,7	0,7	2,0	3,0
Zn	478 ¹	492	712	90	123	379	266	90	712
	543 ²	-	622	68	115	337	286	68	622

¹1ª campanha; ²2ª campanha

TABELA 4.37 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório **Guarapiranga** (1ª e 2ª campanha)

Elementos	GUAR 00900	GUAR 00900	GUAR 00100	Média	Desvio	Mín	Máx
As	7,7 ¹	11,2	-	9,5	2,5	7,7	11,2
	- ²	9,0	7,0	8,0	1,0	7,0	9,0
Ba	481 ¹	435	-	458	33	435	481
	- ²	494	359	427	96	359	494
Br	40 ¹	24,1	-	32	11	24	40
	- ²	24,0	9	17	11	9	24
Ca (%)	2 ¹	1,9	-	2	0,05	1,9	2
	- ²	2,0	1	2	1	1,0	2
Ce	105 ¹	115	-	110	7	105	115
	- ²	121	66	93	39	66	121
Co	11,4 ¹	10	-	11	1	10	11
	- ²	14	7	10	5	7	14
Cr	61 ¹	84	-	73	16	61	84
	- ²	75	57	66	13	57	75
Cs	7,6 ¹	8,2	-	7,9	0,4	7,6	8,2
	- ²	11,0	7,0	9,0	3,0	7,0	11,0
Eu	1,4 ¹	1,6	-	1,5	0,1	1,4	1,6
	- ²	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0	2,0
Fe (%)	4,75 ¹	5,7	-	5,2	0,7	4,8	5,7
	- ²	6,0	2,0	4,0	2,0	2,0	6,0
Hf	9,2 ¹	7,1	-	8,2	1,5	7,1	9,2
	- ²	12,0	9,0	10,0	2,0	9,0	12,0
K(%)	0,94 ¹	1,16	-	1,05	0,16	0,94	1,16
	- ²	1,00	1,00	1,10	0,20	1,00	1,00
La	49,5 ¹	53,3	-	51,4	2,7	49,5	53,3
	- ²	68,0	32,0	50,0	25,0	32,0	68,0

Lu	0,57 ¹	0,54	-	0,56	0,02	0,54	0,57
	- ²	1,00	1,00	0,70	0,20	1,00	1,00
Na	758 ¹	792	-	775	24	758	792
	- ²	759	1004	882	173	759	1004
Nd	43 ¹	51	-	47	6	43	51
	- ²	94	60	77	24	60	94
Rb	91 ¹	76	-	84	11	76	91
	- ²	120	68	94	37	68	120
Sb	1,3 ¹	1,5	-	1,4	0,1	1,3	1,5
	- ²	1,0	1,0	0,9	0,2	1,0	1,0
Sc	13,1 ¹	16,1	-	14,6	2,1	13,1	16,1
	- ²	16,0	11,0	14,0	4,0	11,0	16,0
Sm	8 ¹	9,1	-	8,6	1	8	9,1
	- ²	12,0	6	9,0	4	6	12,0
Ta	2 ¹	2,6	-	2,3	0,4	2	2,6
	- ²	2,0	2	2,3	0,2	2	2,0
Tb	0,8 ¹	1	-	0,9	0,1	0,8	1
	- ²	1	1	1,1	0,3	1,0	1
Th	20,6 ¹	22,7	-	21,7	1,5	20,6	22,7
	- ²	21,0	17,0	19,0	3,0	17,0	21,0
U	8,1 ¹	8,9	-	8,5	0,6	8,1	8,9
	- ²	9,0	6,0	8,0	2,0	6,0	9,0
Yb	3,5 ¹	3,5	-	3,5	0,0	3,5	3,5
	- ²	5,0	4,0	4,0	1,0	4,0	5,0
Zn	169 ¹	151	-	160	13	151	169
	- ²	180	83	131	68	83	180

¹1ª campanha; ²2ª campanha

TABELA 4.38 - Valores de média, desvio, mínimo e máximo dos resultados obtidos por INAA, para as amostras do reservatório **Rio Grande** (2ª campanha)

Elementos	RGDE 02200	RGDE 02900	Média	Desvio	Mín	Máx
As	0,4	23	12	16	0,4	23
Ba	79	639	359	396	79	639
Br	1	22	12	15	1	22
Ca (%)	0,5	2	1,2	1,0	0,5	2
Ce	69	80	75	8	69	80
Co	1	12	6	7	1	12
Cr	8	79	44	50	8	79
Cs	0,3	4	2	2,6	0,3	4
Eu	0,4	1	0,6	0,3	0,4	1
Fe (%)	0,5	11	6	7	0,5	11
Hf	5	7	6	1	5	7
K(%)	0,2	2	1,0	1,1	0,2	2
La	41	32	37	6	32	41
Lu	0,5	0,5	0,48	0,03	0,5	0,5
Na	611	2771	1691	1527	611	2771
Nd	30	22	26	6	22	30
Rb	8	77	42	49	8	77
Sb	0,22	2	1,1	1,3	0,22	2
Sc	2	15	8	9	2	15
Sm	7	4	5	2	4	7
Ta	0,2	1	1	1	0,2	1
Tb	1	1	0,8	0,2	1	1
Th	15	16	15,6	0,4	15	16
U	3	5	4	2	3	5
Yb	3	3	3,1	0,3	3	3
Zn	12	241	126	162	12	241

O teste t, já descrito anteriormente, também foi aplicado aos resultados obtidos pela técnica de INAA a fim de observar possíveis diferenças sazonais, para as amostras do reservatório Billings (1ª e 2ª campanhas). A TAB. 4.39 apresenta os valores obtidos no teste t. Os elementos Br, Fe e La não apresentaram valores significativos para a análise.

TABELA 4.39 - Resultados obtidos para o teste t, para as concentrações dos elementos obtidas por INAA, reservatório Billings (1ª campanha vs 2ª campanha)

Elementos	valor de t	p
As¹ vs. As²	0.11971	0.907662
Ba¹ vs. Ba²	0.48912	0.637887
Ca (%)¹ vs. Ca (%)²	0.30755	0.766280
Ce¹ vs. Ce²	0.52194	0.615853
Co¹ vs. Co²	1.12974	0.291319
Cr¹ vs. Cr²	0.11161	0.913882
Cs¹ vs. Cs²	0.11996	0.907472
Eu¹ vs. Eu²	0.44498	0.668127
Hf¹ vs. Hf²	-0.23903	0.817094
K(%)¹ vs. K(%)²	0.64146	0.539166
Lu¹ vs. Lu²	-0.45072	0.664157
Na¹ vs. Na²	1.00115	0.346069
Nd¹ vs. Nd²	0.91558	0.386652
Rb¹ vs. Rb²	0.94714	0.371292
Sb¹ vs. Sb²	-0.16821	0.870592
Sc¹ vs. Sc²	0.27525	0.790098
Sm¹ vs. Sm²	0.44694	0.666770
Ta¹ vs. Ta²	-0.33488	0.746327
Tb¹ vs. Tb²	-0.07607	0.941228
Th¹ vs. Th²	0.08098	0.937448
U¹ vs. U²	0.04316	0.966635
Yb¹ vs. Yb²	-0.28645	0.781815
Zn¹ vs. Zn²	0.09606	0.925834

¹1ª campanha; ²2ª campanha

Ao analisarmos os resultados da TAB.4.39 podemos observar que a hipótese aceita é a hipótese nula, uma vez que para que essa hipótese seja aceita, o valor de p deve ser maior que 0,05, indicando então que para os elementos analisados, não foi observado diferença de concentração entre os dois períodos (estação seca e chuvosa).

4.5.1.4 Fator de Enriquecimento (FE)

O FE foi calculado conforme descrito no item 3.6.4.7, utilizando o Sc como elemento normalizador e os valores do NASC (TAYLOR & MC LENNAN, 1989), do UCC (WEDEPOHL, 1989) e do Solo (GUIMARÃES, et. al., 2011) como valores de

referência, destacando-se os valores que resultaram em $FE > 1,5$, indicativo de possível contribuição antrópica.

As TAB. 4.40 e 4.41 apresentam os valores de FE utilizando-se os valores de concentração do *NASC* como referência para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.40 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	7,0	7,5	8,3	2,6	14,4	10,8	4,0	5,2
Ba	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9	0,6
Ca (%)	0,4	0,3	0,3	0,7	0,5	0,6	0,9	0,4
Ce	1,1	1,5	1,6	1,6	2,2	1,1	1,7	1,5
Co	0,3	0,4	0,4	0,3	0,8	0,4	0,5	0,3
Cr	0,8	1,4	1,4	1,0	0,9	1,0	0,6	0,6
Cs	1,2	0,8	0,8	0,8	1,0	0,6	1,6	1,4
Eu	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	0,7	1,0	0,8
Fe (%)	1,0	1,5	1,5	1,1	0,6	1,3	1,2	1,2
Hf	1,9	0,4	0,4	0,7	0,8	1,3	1,6	1,0
K(%)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,8	0,5	0,3	0,3
La	1,1	1,5	1,5	1,5	2,5	1,0	1,8	1,6
Lu	1,0	0,7	0,7	0,9	1,0	1,7	1,4	0,9
Na	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1
Nd	0,8	1,6	0,7	1,3	1,9	1,0	1,8	1,7
Rb	0,5	0,4	0,4	0,5	1,0	0,7	0,8	0,6
Sb	1,0	1,7	2,0	1,3	0,3	0,8	0,5	0,4
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,7	1,1	0,9	1,1	2,4	0,9	1,4	1,5
Ta	1,8	1,6	1,5	1,6	1,1	1,5	2,1	1,7
Tb	0,7	0,5	0,6	1,0	1,4	0,9	1,0	1,0
Th	1,9	1,5	1,6	1,5	1,3	1,4	1,9	1,7
U	2,2	2,0	1,5	2,3	1,4	1,2	3,4	2,8
Yb	0,6	0,6	0,5	0,6	0,8	1,1	1,1	0,9
Zn	1,5	5,0	4,8	7,4	1,3	2,4	2,3	1,7

X - FE > 1,5

Na 1ª campanha de coleta, valores de $FE > 2,0$, indicativo de provável contribuição antrópica, foram encontrados para **As**, em todos os pontos e para **Zn**, na maioria dos pontos. Os elementos **Ce**, **Cs**, **Hf**, **Lu**, **Nd**, **Sb**, **Ta**, **Th** e **U**, apresentaram $FE > 1,5$, em alguns dos pontos de coleta. (TAB. 4.40).

A TAB. 4.41 apresenta os valores calculados para FE utilizando-se os valores de concentração do *NASC* como referência, para as amostras da 2ª campanha de coleta.

TABELA 4.41 - Valores de FE, tendo Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *NASC* como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	6,8	7,3	3,4	15,0	14,1	2,0	11,6	4,1	4,8
Ba	0,5	0,5	0,7	0,8	1,0	1,1	1,0	0,7	0,8
Ca (%)	0,8	0,2	0,7	0,5	1,4	1,8	0,8	0,8	0,5
Ce	0,9	1,4	1,5	1,7	1,1	8,7	1,1	1,5	1,2
Co	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,4	0,3
Cr	0,6	1,5	1,0	0,9	1,0	0,6	0,6	0,6	0,6
Cs	1,4	0,8	0,8	0,9	1,0	0,6	0,8	2,0	1,8
Eu	0,6	0,9	1,2	1,1	0,8	2,7	0,7	1,7	1,1
Fe (%)	1,2	1,4	1,2	1,0	2,1	1,1	2,8	1,4	0,8
Hf	2,1	0,5	0,8	1,4	2,1	7,6	1,1	1,7	2,0
K(%)	0,3	0,2	0,4	0,8	0,4	0,6	0,5	0,3	0,4
La	1,0	1,5	1,5	2,3	1,1	11,9	1,0	2,0	1,4
Lu	1,0	0,6	0,8	2,4	1,5	8,5	1,0	1,6	1,5
Na	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,8	0,4	0,1	0,2
Nd	0,8	0,9	1,2	1,7	1,1	10,2	0,8	3,2	2,9
Rb	0,4	0,3	0,5	0,9	0,4	0,6	0,6	0,9	0,7
Sb	0,8	1,6	2,2	0,3	0,9	1,0	1,0	0,4	0,5
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,8	1,0	1,2	1,9	1,0	10,7	0,7	1,9	1,4
Ta	3,0	1,7	2,1	1,2	1,3	2,0	1,3	2,1	2,7
Tb	0,6	0,8	0,8	2,1	0,8	9,4	0,7	1,3	1,4
Th	1,8	1,6	1,4	1,7	1,5	11,8	1,3	1,6	1,9
U	2,5	1,8	2,2	1,9	1,8	8,9	1,8	3,2	3,1
Yb	0,9	0,7	0,9	1,3	1,5	8,5	1,1	1,4	1,5
Zn	1,1	5,0	6,4	1,1	3,5	0,6	2,8	2,0	1,3

X - FE > 1,5

Na 2ª campanha de coleta os valores de **FE > 2,0** novamente foram encontrados para: **As**, em todos os pontos e para **Zn**, na maioria dos pontos. Nessa coleta observaram-se também valores de FE muito altos, para vários elementos, no ponto RGDE02200. Os elementos **Cs**, **Fe**, **Hf**, **Ta**, **Th** e **U** e os **ETRs** (elementos terras raras), apresentaram FE > 1,5, em apenas alguns dos pontos de coleta. (TAB. 4.41).

As TAB. 4.42 e 4.43 apresentam os valores de FE utilizando-se os valores de concentração do *UCC* como referência para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.42 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *UCC*, como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	3,3	3,5	3,9	1,2	6,7	5,1	1,9	2,4
Ba	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3
Ca (%)	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	0,1
Ce	0,5	0,8	0,8	0,8	1,2	0,6	0,9	0,8
Co	0,3	0,5	0,5	0,4	0,9	0,4	0,5	0,3
Cr	1,3	2,3	2,3	1,7	1,5	1,7	0,9	1,1
Cs	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,6	0,6
Eu	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,6	0,5
Fe (%)	0,6	0,9	0,9	0,7	0,4	0,8	0,7	0,7
Hf	1,0	0,2	0,2	0,4	0,4	0,7	0,8	0,5
K(%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	0,2
La	0,5	0,7	0,7	0,7	1,2	0,5	0,8	0,7
Lu	0,8	0,5	0,5	0,7	0,8	1,3	1,1	0,7
Na	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Nd	0,4	0,8	0,3	0,6	0,9	0,5	0,9	0,9
Rb	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3	0,4	0,3
Sb	3,1	5,5	6,5	4,1	1,0	2,6	1,8	1,5
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,4	0,6	0,5	0,6	1,4	0,5	0,8	0,8
Ta	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,7	0,6
Tb	0,6	0,4	0,5	0,8	1,2	0,8	0,9	0,9
Th	1,0	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	1,0	0,9
U	1,1	1,0	0,8	1,2	0,7	0,6	1,7	1,4
Yb	0,6	0,5	0,5	0,5	0,8	1,0	1,1	0,9
Zn	1,1	3,8	3,7	5,6	1,0	1,8	1,8	1,3

✕ - FE > 1,5

Os valores de **FE** calculados com os valores de *UCC* para a 1ª campanha de coleta apresentaram valores de **FE > 1,5**, para os elementos **As, Cr, Sb e Zn**, na maioria dos pontos. (TAB. 4.42).

A TAB. 4.43 apresenta os valores calculados para FE utilizando-se os valores de concentração do *UCC* como referência para as amostras da 2ª campanha de coleta.

TABELA 4.43 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do *UCC*, como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	3,2	3,4	1,6	7,0	6,6	0,9	5,4	1,9	2,3
Ba	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,3
Ca (%)	0,3	0,1	0,3	0,2	0,6	0,7	0,3	0,3	0,2
Ce	0,4	0,7	0,8	0,9	0,6	4,5	0,6	0,8	0,6
Co	0,3	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,5	0,5	0,4
Cr	1,0	2,4	1,6	1,5	1,6	1,0	1,1	0,9	1,0
Cs	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	0,3	0,8	0,8
Eu	0,4	0,5	0,7	0,7	0,5	1,6	0,4	1,0	0,6
Fe (%)	0,7	0,9	0,7	0,6	1,3	0,7	1,7	0,8	0,5
Hf	1,1	0,3	0,4	0,7	1,1	3,9	0,6	0,9	1,0
K(%)	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
La	0,5	0,7	0,7	1,1	0,5	5,5	0,5	0,9	0,6
Lu	0,7	0,5	0,6	1,8	1,2	6,6	0,8	1,2	1,2
Na	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Nd	0,4	0,4	0,6	0,8	0,5	5,0	0,4	1,6	1,5
Rb	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
Sb	2,5	5,2	7,1	1,0	3,1	3,2	3,1	1,4	1,6
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,4	0,6	0,7	1,1	0,6	6,1	0,4	1,1	0,8
Ta	1,0	0,6	0,7	0,4	0,4	0,7	0,4	0,7	0,9
Tb	0,5	0,7	0,7	1,8	0,6	7,9	0,6	1,1	1,2
Th	1,0	0,8	0,8	0,9	0,8	6,4	0,7	0,9	1,0
U	1,2	0,9	1,1	1,0	0,9	4,5	0,9	1,6	1,6
Yb	0,9	0,7	0,9	1,3	1,5	8,2	1,0	1,3	1,5
Zn	0,9	3,8	4,9	0,9	2,7	0,5	2,2	1,5	1,0

X - FE > 1,5

Na 2ª campanha de coleta os valores de **FE > 1,5** novamente foram encontrados para: **As**, **Cr**, **Sb** e **Zn**, na maioria dos pontos. Nessa coleta observaram-se também valores de FE muito altos, para vários elementos, no ponto RGDE02200. Os elementos **Fe**, **Nd**, **U** e **ETRs** (elementos terras raras) apresentaram **FE > 1,5**, em apenas alguns dos pontos de coleta. (TAB. 4.43).

As TAB. 4.44 e 4.45 apresentam os valores de FE utilizando-se os valores de concentração do Solo como referência para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

TABELA 4.44 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo, como valores de referência (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	2,3	2,4	2,7	0,9	4,7	3,5	1,3	1,7
Ba	0,8	1,0	1,3	1,4	1,5	1,2	1,5	1,1
Ce	0,5	0,7	0,7	0,7	1,0	0,5	0,7	0,7
Co	1,0	1,4	1,4	1,2	2,8	1,2	1,6	1,0
Cr	1,2	2,3	2,3	1,7	1,4	1,7	0,9	1,0
Cs	1,2	0,9	0,8	0,9	1,0	0,7	1,6	1,5
Eu	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,6	0,8	0,7
Fe (%)	0,9	1,3	1,3	1,0	0,5	1,1	1,0	1,0
Hf	0,8	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,7	0,4
K(%)	0,8	0,8	0,7	0,8	2,3	1,6	1,0	0,9
La	0,5	0,8	0,8	0,8	1,3	0,5	0,9	0,8
Lu	0,7	0,5	0,5	0,7	0,7	1,2	1,0	0,7
Na	0,5	0,7	0,7	1,5	3,2	1,7	0,9	0,7
Nd	0,4	0,8	0,3	0,6	0,9	0,5	0,8	0,8
Rb	0,9	0,7	0,7	1,0	2,0	1,3	1,7	1,1
Sb	3,0	5,2	6,2	3,9	0,9	2,5	1,7	1,4
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,4	0,6	0,5	0,6	1,4	0,5	0,8	0,8
Ta	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,8	0,7
Tb	0,4	0,3	0,4	0,6	0,8	0,5	0,6	0,6
Th	0,9	0,7	0,8	0,7	0,6	0,7	0,9	0,8
U	0,8	0,7	0,5	0,8	0,5	0,4	1,2	1,0
Yb	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,7	0,5
Zn	2,5	8,2	8,0	12,3	2,2	4,0	3,8	2,8

✕ - FE > 1,5

Na 1ª campanha de coleta os valores de **FE > 1,5** foram encontrados para: **As**, **Cr**, **Sb** e **Zn**, na maioria dos pontos. Os elementos **Ba**, **Co**, **Cs**, **K**, **Na** e **Rb**, apresentaram FE > 1,5, em apenas alguns dos pontos de coleta. (TAB. 4.44).

A TAB. 4.45 apresenta os valores calculados para FE utilizando-se os valores de concentração do Solo como referência para as amostras da 2ª campanha de coleta.

TABELA 4.45 - Valores de FE, usando-se o Sc como elemento normalizador e valores de concentração do Solo, como valores de referência (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	2,2	2,4	1,1	4,9	4,6	0,6	3,8	1,3	1,6
Ba	0,8	0,8	1,2	1,4	1,7	2,0	1,8	1,3	1,3
Ce	0,4	0,6	0,7	0,8	0,5	3,9	0,5	0,7	0,5
Co	0,9	1,3	1,2	1,2	1,7	1,1	1,4	1,5	1,1
Cr	1,0	2,4	1,6	1,4	1,6	1,0	1,1	0,9	1,0
Cs	1,4	0,8	0,9	1,0	1,0	0,6	0,8	2,1	1,8
Eu	0,5	0,8	1,0	1,0	0,7	2,4	0,6	1,5	0,9
Fe (%)	1,0	1,2	1,1	0,8	1,8	1,0	2,4	1,2	0,7
Hf	0,9	0,2	0,3	0,6	0,9	3,2	0,5	0,7	0,9
K(%)	0,9	0,5	1,1	2,5	1,2	1,8	1,6	1,0	1,2
La	0,5	0,8	0,8	1,2	0,6	6,0	0,5	1,0	0,7
Lu	0,7	0,4	0,6	1,7	1,1	6,3	0,7	1,2	1,1
Na	0,5	0,6	1,4	1,4	1,3	5,7	2,8	0,7	1,4
Nd	0,4	0,4	0,5	0,8	0,5	4,8	0,4	1,5	1,4
Rb	0,7	0,6	1,0	1,8	0,9	1,2	1,2	1,8	1,5
Sb	2,4	5,0	6,8	0,9	2,9	3,0	3,0	1,4	1,6
Sc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sm	0,4	0,6	0,7	1,1	0,6	6,1	0,4	1,1	0,8
Ta	1,2	0,7	0,8	0,5	0,5	0,8	0,5	0,8	1,1
Tb	0,3	0,5	0,5	1,2	0,4	5,4	0,4	0,8	0,8
Th	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	5,7	0,6	0,8	0,9
U	0,8	0,6	0,7	0,7	0,6	3,0	0,6	1,1	1,1
Yb	0,5	0,4	0,6	0,8	0,9	5,0	0,6	0,8	0,9
Zn	1,9	8,3	10,6	1,9	5,8	1,0	4,7	3,2	2,2

X - FE > 1,5

Na 2ª campanha de coleta os valores de **FE > 1,5** novamente foram encontrados para: **As**, **Sb** e **Zn**, na maioria dos pontos. Nessa coleta observaram-se também valores de FE muito altos, para vários elementos, no ponto RGDE02200. Os elementos **Ba**, **Co**, **Cs**, **Fe**, **K**, **Na**, **Rb** e **ETRs** (elementos terras raras) apresentaram **FE > 1,5**, em apenas alguns dos pontos de coleta. (TAB. 4.45).

As FIG. 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam, graficamente, os resultados obtidos apenas para os elementos que resultaram em valores acima de **FE > 1,5**, usando como referência os valores do *NASC*, *UCC* e do Solo, respectivamente. Por meio dessas figuras podemos observar altos valores de FE para **As** nos pontos BILL 02500, BILL 02900 (1ª e

2ª campanha) e RGDE 02900 (2ª campanha), para os valores do *NASC*. O ponto RGDE 02200 (2ª campanha) apresentou um maior número de elementos com altos valores de FE.

Em relação aos valores de referência do *UCC*, podemos observar altos valores de FE para **As** nos pontos BILL 02500 (1ª campanha), BILL 02900 (1ª e 2ª campanha) e RGDE 02900 (2ª campanha), **Sb** nos pontos BILL 02100 (março/2015 - apenas na 1ª campanha), BILL 02100 (maio/2015) e BILL 02030 em ambas as campanhas de coleta e **Zn**, no ponto BILL 02030, em ambas as campanhas de coleta. Novamente o ponto RGDE 02200 (2ª campanha) apresentou um maior número de elementos com altos valores de FE.

Já quanto aos valores de referência de Solo podemos destacar os elevados valores de FE para **As** nos pontos BILL 02500, BILL 02900 (1ª e 2ª campanha) e RGDE 02900 (2ª campanha) **Sb** BILL 02100 (1ª e 2ª campanha), BILL 02100 (março/15 - 1ª campanha), BILL 02030 (1ª e 2ª campanha) e **Zn** BILL 02100 (1ª e 2ª campanha), BILL 02100 (março/15 - 1ª campanha), BILL 02030 (1ª e 2ª campanha), GUAR 00900 (março/15 - 1ª campanha) e RGDE 02900 (2ª campanha), mostrando-se semelhante aos cálculos realizados com os valores do *NASC* e do *UCC*. Mais uma vez o ponto RGDE 02200 (2ª campanha) apresentou um maior número de elementos com altos valores de FE.

FIGURA 4.22 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de *NASC*

FIGURA 4.23 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de *UCC*

FIGURA 4.24 - Valores de FE, calculados com os valores de referência de Solo

4.5.1.5 Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

As TAB. 4.46 e 4.46 apresentam os valores calculados para *IGeo*, conforme descrito no item 3.6.4.8, utilizando-se os valores de concentração do NASC como referência, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

Para a maioria dos elementos foram encontrados valores de ($IGeo < 0$), níveis considerados basais e ($0 < IGeo < 1$), não poluído, para os elementos Ce, Cr, Fe, Hf, La, Nd, Sb, Ta, Th, U e Zn em alguns pontos na 1ª campanha de coleta (TAB. 4.46), e para os elementos Ce, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Sb, Sm, Ta, Th, U e Zn, em alguns pontos na 2ª campanha de coleta (TAB. 4.47).

O **As**, teve classificação de moderadamente a poluído ($2 < IGeo < 3$), para a maioria dos pontos da 1ª campanha de coleta. O **Zn** obteve essa mesma classificação somente para 3 pontos de coleta (reservatório Billings).

Comportamento bastante similar para os valores de *IGeo* foi observado para os resultados da 2ª campanha de coleta (TAB. 4.47).

TABELA 4.46 - Valores de *IGeo* a partir dos valores de concentração do NASC (1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	2,2	2,5	2,7	1,0	2,9	2,1	1,2	1,9
Ba	-1,8	-1,2	-0,8	-0,7	-1,2	-1,8	-1,0	-1,1
Ca (%)	-2,0	-2,0	-2,0	-1,0	-2,0	-2,0	-1,0	-2,0
Ce	-0,5	0,2	0,4	0,3	0,2	-1,2	-0,1	0,1
Co	-2,4	-1,7	-1,6	-1,9	-1,2	-2,8	-1,9	-2,2
Cr	-1,0	0,0	0,1	-0,4	-1,1	-1,3	-1,6	-1,2
Cs	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	-1,0	-2,0	-0,2	0,0
Eu	-1,2	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-1,8	-0,8	-0,8
Fe (%)	-0,6	0,2	0,2	-0,3	-1,6	-1,0	-0,6	-0,3
Hf	0,3	-1,7	-1,7	-0,9	-1,2	-0,9	-0,1	-0,4
K(%)	-2,5	-2,3	-2,5	-2,3	-1,3	-2,3	-2,5	-2,3
La	-0,5	0,2	0,3	0,2	0,4	-1,3	0,0	0,1
Lu	-0,6	-0,9	-0,9	-0,6	-0,9	-0,6	-0,3	-0,6
Na	-4,5	-3,8	-3,8	-2,7	-2,2	-3,5	-3,9	-3,8
Nd	-0,9	0,3	-0,8	-0,1	0,0	-1,3	0,1	0,3
Rb	-1,7	-1,9	-1,8	-1,4	-0,9	-1,9	-1,0	-1,3
Sb	-0,7	0,3	0,7	-0,1	-2,7	-1,7	-1,7	-1,7
Sc	-0,6	-0,4	-0,3	-0,4	-0,9	-1,3	-0,8	-0,5
Sm	-1,1	-0,3	-0,5	-0,3	0,4	-1,5	-0,3	0,1
Ta	0,3	0,3	0,3	0,3	-0,7	-0,7	0,3	0,3
Tb	-1,2	-1,4	-0,9	-0,4	-0,4	-1,4	-0,8	-0,4
Th	0,4	0,2	0,4	0,2	-0,6	-0,8	0,2	0,3
U	0,6	0,6	0,3	0,8	-0,4	-1,0	1,0	1,0
Yb	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-0,6	-0,6
Zn	0,0	1,9	1,9	2,5	-0,5	-0,1	0,4	0,2

TABELA 4.47 - Valores de *IGeo* a partir dos valores de concentração do *NASC* (2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	2,2	2,6	1,4	2,8	1,9	-2,8	3,0	1,6	1,3
Ba	-1,6	-1,4	-0,9	-1,4	-2,0	-3,6	-0,6	-0,9	-1,4
Ca (%)	-0,9	-2,5	-0,8	-2,1	-1,5	-2,9	-1,0	-0,8	-1,9
Ce	-0,8	0,2	0,2	-0,3	-1,8	-0,7	-0,4	0,1	-0,7
Co	-2,5	-1,6	-1,9	-2,6	-3,0	-5,4	-1,9	-1,6	-2,7
Cr	-1,3	0,3	-0,4	-1,3	-2,0	-4,6	-1,2	-1,3	-1,7
Cs	-0,1	-0,6	-0,6	-1,2	-2,0	-4,6	-1,0	0,6	-0,2
Eu	-1,2	-0,4	-0,2	-0,9	-2,3	-2,3	-1,2	0,3	-0,9
Fe (%)	-0,3	0,3	-0,1	-1,1	-0,9	-3,6	0,9	0,0	-1,3
Hf	0,5	-1,2	-0,7	-0,6	-0,9	-0,9	-0,4	0,3	0,0
K(%)	-2,3	-2,9	-1,9	-1,3	-3,3	-4,6	-1,5	-2,1	-2,4
La	-0,5	0,3	0,2	0,1	-1,8	-0,2	-0,6	0,5	-0,6
Lu	-0,6	-1,0	-0,7	0,2	-1,4	-0,7	-0,6	0,2	-0,4
Na	-4,4	-3,9	-2,8	-3,5	-4,5	-4,2	-2,0	-3,9	-3,5
Nd	-0,9	-0,4	-0,2	-0,3	-1,8	-0,4	-0,9	1,2	0,5
Rb	-2,1	-2,0	-1,4	-1,2	-3,2	-4,6	-1,3	-0,6	-1,5
Sb	-0,9	0,4	0,7	-2,8	-2,1	-3,8	-0,7	-1,6	-2,0
Sc	-0,5	-0,2	-0,4	-1,1	-2,0	-3,8	-0,6	-0,5	-1,0
Sm	-0,9	-0,2	-0,1	-0,1	-2,0	-0,4	-1,0	0,5	-0,6
Ta	1,1	0,5	0,7	-0,8	-1,6	-2,8	-0,2	0,6	0,4
Tb	-1,4	-0,5	-0,6	0,0	-2,4	-0,6	-1,0	-0,1	-0,6
Th	0,3	0,4	0,1	-0,3	-1,4	-0,2	-0,2	0,2	-0,1
U	0,8	0,6	0,7	-0,1	-1,1	-0,6	0,3	1,2	0,6
Yb	-0,7	-0,8	-0,5	-0,6	-1,4	-0,7	-0,5	0,0	-0,4
Zn	-0,4	2,1	2,3	-0,9	-0,2	-4,5	0,9	0,5	-0,6

As TAB. 4.48 e 4.49 apresentam os valores calculados para *IGeo* utilizando-se os valores de referência do *UCC*, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

Novamente, para a maioria dos elementos foram encontrados valores de (*IGeo* < 0), níveis considerados basais e (0 < *IGeo* < 1), não poluído, para a maioria dos elementos analisados, para os resultados da 1ª e 2ª campanhas de coleta.

Também nesse caso, o **As**, teve classificação de moderadamente a poluído ($2 < IGeo < 3$), para a maioria dos pontos, em ambas as campanhas de coleta. O **Zn** obteve essa mesma classificação somente para 3 pontos de coleta (reservatório Billings).

TABELA 4.48 - Valores de *IGeo* a partir dos valores de concentração do *UCC*
(1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	2,2	2,5	2,7	1,0	2,9	2,1	1,2	1,9
Ba	-1,8	-1,3	-0,9	-0,8	-1,2	-1,9	-1,1	-1,2
Ca (%)	-2,1	-2,1	-2,1	-1,1	-2,1	-2,1	-1,1	-2,1
Ce	-0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	-1,1	0,1	0,2
Co	-1,1	-0,4	-0,3	-0,7	0,0	-1,5	-0,7	-1,0
Cr	0,8	1,9	2,0	1,4	0,7	0,6	0,2	0,7
Cs	-0,5	-0,8	-0,8	-0,8	-1,1	-2,1	-0,3	-0,1
Eu	-0,8	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-1,5	-0,5	-0,5
Fe (%)	-0,2	0,6	0,6	0,1	-1,2	-0,6	-0,2	0,1
Hf	0,5	-1,5	-1,5	-0,8	-1,1	-0,8	0,0	-0,3
K(%)	-2,3	-2,1	-2,3	-2,1	-1,1	-2,1	-2,3	-2,1
La	-0,5	0,2	0,3	0,2	0,4	-1,3	0,0	0,1
Lu	0,2	-0,2	-0,2	0,2	-0,2	0,2	0,4	0,2
Na	-6,2	-5,5	-5,6	-4,5	-3,9	-5,2	-5,6	-5,6
Nd	-0,8	0,4	-0,8	0,0	0,1	-1,2	0,1	0,4
Rb	-1,5	-1,7	-1,6	-1,2	-0,7	-1,8	-0,9	-1,1
Sb	2,2	3,2	3,5	2,7	0,2	1,2	1,2	1,2
Sc	0,5	0,7	0,8	0,7	0,2	-0,2	0,3	0,6
Sm	-0,8	0,0	-0,2	0,0	0,6	-1,2	0,0	0,4
Ta	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-1,2	-1,2	-0,2	-0,2
Tb	-0,3	-0,6	-0,1	0,4	0,4	-0,6	0,1	0,4
Th	0,6	0,4	0,6	0,4	-0,4	-0,6	0,4	0,5
U	0,7	0,7	0,4	0,9	-0,3	-0,9	1,1	1,1
Yb	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	0,4	0,4
Zn	0,7	2,6	2,7	3,2	0,2	0,7	1,1	1,0

TABELA 4.49 - Valores de *IGeo* a partir dos valores de concentração do *UCC*
(2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	2,2	2,6	1,4	2,8	1,9	-2,8	3,0	1,6	1,3
Ba	-1,7	-1,4	-1,0	-1,5	-2,1	-3,7	-0,6	-1,0	-1,5
Ca (%)	-1,1	-2,6	-1,0	-2,3	-1,7	-3,1	-1,1	-0,9	-2,1
Ce	-0,6	0,4	0,3	-0,1	-1,6	-0,5	-0,3	0,3	-0,6
Co	-1,2	-0,3	-0,7	-1,4	-1,7	-4,2	-0,6	-0,4	-1,4
Cr	0,6	2,1	1,4	0,6	-0,2	-2,7	0,6	0,5	0,1
Cs	-0,3	-0,8	-0,8	-1,3	-2,2	-4,8	-1,1	0,4	-0,3
Eu	-0,9	-0,1	0,2	-0,6	-1,9	-2,0	-0,9	0,6	-0,6
Fe (%)	0,1	0,6	0,3	-0,7	-0,5	-3,3	1,2	0,4	-0,9
Hf	0,6	-1,1	-0,6	-0,5	-0,8	-0,8	-0,3	0,4	0,1
K(%)	-2,2	-2,7	-1,7	-1,2	-3,2	-4,4	-1,3	-1,9	-2,2
La	-0,5	0,3	0,2	0,1	-1,8	-0,2	-0,6	0,5	-0,6
Lu	0,1	-0,3	0,0	0,9	-0,6	0,0	0,2	0,9	0,3
Na	-6,1	-5,6	-4,5	-5,2	-6,2	-5,9	-3,8	-5,6	-5,2
Nd	-0,9	-0,3	-0,1	-0,2	-1,8	-0,4	-0,9	1,3	0,6
Rb	-1,9	-1,9	-1,2	-1,1	-3,0	-4,4	-1,1	-0,5	-1,3
Sb	1,9	3,3	3,5	0,0	0,8	-1,0	2,2	1,2	0,8
Sc	0,6	0,9	0,7	0,0	-0,9	-2,7	0,5	0,6	0,1
Sm	-0,6	0,0	0,2	0,2	-1,7	-0,1	-0,8	0,7	-0,3
Ta	0,6	0,1	0,2	-1,2	-2,0	-3,3	-0,7	0,1	0,0
Tb	-0,5	0,3	0,2	0,9	-1,5	0,3	-0,2	0,8	0,3
Th	0,5	0,6	0,3	0,0	-1,2	0,0	0,0	0,5	0,1
U	0,9	0,7	0,8	0,0	-1,0	-0,5	0,4	1,3	0,7
Yb	0,4	0,3	0,6	0,4	-0,3	0,3	0,5	1,1	0,6
Zn	0,3	2,8	3,0	-0,2	0,6	-3,8	1,6	1,2	0,1

As TAB. 4.50 e 4.51 apresentam os valores calculados para *IGeo* utilizando-se os valores de referência do Solo, para as amostras da 1ª e 2ª campanha de coleta, respectivamente.

Os valores de *IGeo* calculados, em relação aos valores de Solo também apresentaram, valores de *IGeo* < 0, níveis considerados basais e 0 < *IGeo* < 1, não poluído, para a maioria dos elementos analisados, para os resultados da 1ª e 2ª campanhas de coleta.

Nesse caso **Sb** apresentou classificação de moderadamente a poluído ($2 < I_{Geo} < 3$), para alguns pontos, em ambas as campanhas de coleta. O **Zn** obteve essa mesma classificação somente para 3 pontos de coleta (reservatório Billings e Rio Grande).

O **Zn** também obteve classificação poluído a muito poluído ($3 < I_{Geo} < 4$) somente para 3 pontos de coleta (reservatório Billings).

TABELA 4.50 - Valores de I_{Geo} a partir dos valores de concentração do Solo
(1ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	GUAR 00900	GUAR 00900
As	0,9	1,2	1,4	-0,3	1,6	0,8	-0,1	0,6
Ba	-0,6	-0,1	0,3	0,4	0,0	-0,7	0,1	0,0
Ce	-1,3	-0,7	-0,5	-0,6	-0,6	-2,1	-0,9	-0,8
Co	-0,3	0,4	0,5	0,2	0,9	-0,7	0,2	-0,1
Cr	0,1	1,1	1,2	0,7	-0,1	-0,2	-0,6	-0,1
Cs	0,0	-0,3	-0,3	-0,3	-0,6	-1,6	0,2	0,4
Eu	-1,0	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-1,7	-0,7	-0,7
Fe (%)	-0,5	0,3	0,3	-0,2	-1,5	-0,9	-0,5	-0,2
Hf	-0,6	-2,6	-2,6	-1,8	-2,2	-1,8	-1,0	-1,4
K(%)	-0,5	-0,4	-0,5	-0,4	0,6	-0,4	-0,5	-0,4
La	-1,2	-0,5	-0,4	-0,4	-0,2	-1,9	-0,6	-0,5
Lu	-0,7	-1,0	-1,0	-0,7	-1,0	-0,7	-0,4	-0,7
Na	-1,2	-0,6	-0,6	0,5	1,1	-0,2	-0,7	-0,6
Nd	-1,7	-0,5	-1,6	-0,9	-0,7	-2,1	-0,7	-0,5
Rb	-0,4	-0,6	-0,5	-0,1	0,4	-0,6	0,3	0,0
Sb	1,3	2,3	2,6	1,9	-0,7	0,3	0,3	0,3
Sc	-0,3	-0,1	0,0	-0,1	-0,6	-1,0	-0,5	-0,2
Sm	-1,6	-0,8	-1,0	-0,8	-0,1	-2,0	-0,8	-0,4
Ta	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-1,7	-1,7	-0,7	-0,7
Tb	-1,7	-1,9	-1,4	-0,9	-0,9	-1,9	-1,3	-0,9
Th	-0,4	-0,5	-0,4	-0,6	-1,3	-1,6	-0,6	-0,4
U	-0,7	-0,7	-0,9	-0,4	-1,7	-2,2	-0,2	-0,2
Yb	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7	-1,7	-1,1	-1,1
Zn	1,0	3,0	3,0	3,5	0,5	1,0	1,5	1,3

TABELA 4.51 - Valores de *IGeo* a partir dos valores de concentração do Solo
(2ª campanha)

Elementos	BITQ 00100	BILL 02100	BILL 02030	BILL 02500	BILL 02900	RGDE 02200	RGDE 02900	GUAR 00900	GUAR 00100
As	0,9	1,3	0,1	1,5	0,6	-4,1	1,7	0,3	0,0
Ba	-0,5	-0,2	0,2	-0,3	-0,9	-2,5	0,6	0,2	-0,3
Ce	-1,6	-0,6	-0,6	-1,1	-2,6	-1,5	-1,3	-0,7	-1,6
Co	-0,4	0,5	0,2	-0,5	-0,9	-3,3	0,2	0,5	-0,6
Cr	-0,2	1,4	0,6	-0,2	-0,9	-3,5	-0,2	-0,3	-0,7
Cs	0,3	-0,3	-0,3	-0,8	-1,7	-4,3	-0,6	0,9	0,2
Eu	-1,1	-0,3	0,0	-0,8	-2,1	-2,2	-1,1	0,4	-0,8
Fe (%)	-0,2	0,4	0,0	-1,0	-0,8	-3,5	1,0	0,1	-1,2
Hf	-0,4	-2,1	-1,6	-1,5	-1,8	-1,8	-1,3	-0,6	-0,9
K(%)	-0,4	-0,9	0,1	0,6	-1,4	-2,6	0,4	-0,1	-0,5
La	-1,2	-0,3	-0,4	-0,5	-2,5	-0,9	-1,2	-0,2	-1,2
Lu	-0,7	-1,1	-0,8	0,1	-1,5	-0,8	-0,7	0,1	-0,5
Na	-1,1	-0,7	0,5	-0,2	-1,3	-1,0	1,2	-0,7	-0,3
Nd	-1,7	-1,2	-0,9	-1,1	-2,6	-1,2	-1,7	0,4	-0,2
Rb	-0,7	-0,7	-0,1	0,1	-1,8	-3,3	0,0	0,7	-0,2
Sb	1,0	2,4	2,7	-0,9	-0,1	-1,9	1,3	0,3	-0,1
Sc	-0,2	0,1	-0,1	-0,7	-1,6	-3,5	-0,3	-0,1	-0,7
Sm	-1,4	-0,7	-0,6	-0,6	-2,5	-0,9	-1,5	0,0	-1,1
Ta	0,1	-0,5	-0,3	-1,8	-2,6	-3,8	-1,2	-0,4	-0,6
Tb	-1,9	-1,0	-1,1	-0,5	-2,9	-1,1	-1,5	-0,6	-1,1
Th	-0,4	-0,3	-0,7	-1,0	-2,1	-1,0	-0,9	-0,5	-0,8
U	-0,5	-0,6	-0,5	-1,4	-2,4	-1,9	-1,0	0,0	-0,6
Yb	-1,1	-1,2	-0,9	-1,1	-1,8	-1,2	-1,0	-0,4	-0,8
Zn	0,7	3,1	3,3	0,2	0,9	-3,4	2,0	1,5	0,4

As FIG. 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam os gráficos com os resultados obtidos apenas para os elementos que resultaram em altos valores de *IGeo*.

FIGURA 4.25 - Valores de $IGeo$, calculados com os valores de referência de NASC

FIGURA 4.26 - Valores de $IGeo$, calculados com os valores de referência de UCC

FIGURA 4.27 - Valores de *IGeo*, calculados com os valores de referência de Solo

Ao compararmos os critérios de avaliação de contaminação em sedimentos, podemos observar que ambas as campanhas de coleta apresentam resultados semelhantes entre si. Para o critério de **FE**, usando-se *NASC* como valor de referência, observou-se um enriquecimento para os elementos **As**, **Ce**, **Cs**, **Hf**, **Lu**, **Nd**, **Sb**, **Ta**, **Th**, **U** e **Zn**, com destaque para altos valores de **As** em alguns pontos de coleta (FIG. 4.22). Em relação aos valores do *UCC* como valor de referência, de maneira geral, observou-se enriquecimento para os elementos **As**, **Cr**, **Sb** e **Zn**, com destaque para altos valores de **As**, **Sb** e **Zn** em alguns pontos de coleta (FIG. 4.23).

Para os valores de Solo, em geral, os elementos que apresentaram enriquecimento foram **As**, **Cr**, **Sb** e **Zn** (FIG. 4.24). O ponto RGDE 02200 apresentou enriquecimento para diversos elementos, mostrando-se diferente dos demais pontos analisados. Quando o critério de avaliação utilizado foi o *IGeo*, os elementos **As**, **Cr**, **Sb** e **Zn** apresentaram um enriquecimento considerável, em todos os pontos, nas duas campanhas, tanto utilizando-se o *NASC* (**As** e **Zn**) quanto o *UCC*, como valores de referência. No caso dos valores de Solo, também os elementos citados acima (FIG. 4.25, 4.26 e 4.27).

Guimarães et. al., (2011), em estudo no reservatório Guarapiranga, por meio do cálculo de FE, obteve enriquecimento para As, Ba, Cs, Rb, Sb e Zn, utilizando valores de solo da região como referência. Em relação ao cálculo de *IGeo*, os elementos Cs, Rb, Sb e Zn apresentaram valores com leve enriquecimento, utilizando os valores de solo regional como referência, mostrando-se diferente aos valores obtidos nesse estudo, uma vez que os elementos que apresentaram enriquecimento por meio dos cálculos de FE e *IGeo* de modo geral foram Ar, Cr, Sb e Zn.

De modo geral os reservatórios Billings, Rio Grande e Guarapiranga mostraram-se similares em relação aos teores dos elementos traço determinados por INAA, em suas amostras de sedimentos. Os reservatórios sofrem intervenções antrópicas por meio de indústrias localizadas em seus arredores, sendo que os elementos que mais contribuíram para uma possível contaminação foram, principalmente, As, Cr, Sb e Zn. Porém, não foi possível identificar qual ou quais foram as principais fontes desses elementos, uma vez que a região recebe os despejos de várias indústrias além de esgotos não tratados de municípios localizados no entorno.

4.6 Padrão de distribuição dos ETRs nas amostras de sedimento

Tipicamente os membros de baixo número atômico da série são denominados ETRs leves, os de números atômicos maiores, ETRs pesados, e os membros intermediários, do Sm ao Ho, como ETRs médios (FONSECA, s.d.).

Os elementos ETRs têm propriedades físicas e químicas muito similares. Isto decorre do fato que todos formam íons estáveis 3+ de igual tamanho. Algumas diferenças que existem no comportamento químico são uma consequência do pequeno, mas significativo, decréscimo no tamanho iônico com o aumento do número atômico (contração lantanídea - preenchimento do subnível 4f). Um pequeno número dos ETRs também existe em outros estados de oxidação, mas só o Ce^{4+} e Eu^{2+} são importantes para a geologia, que formam respectivamente um íon menor e outro maior em relação ao estado de oxidação 3+ (FONSECA, s.d.).

Tem sido observado que a concentração de muitos elementos em rochas sedimentares de grão fino em plataformas continentais em torno do mundo é similar como

uma consequência da mistura através de repetidos ciclos de erosão. Este “sedimento médio” é sempre usado como o valor normalizado para concentrações em rochas sedimentares. Uma composição frequentemente usada é a do “*North American Shale Composite*” (NASC). Outras alternativas usadas são um folhelho europeu composto de rocha sedimentar média pós-arqueana australiana (PAAS). Alguns autores têm utilizado a abundância média dos ETRs em rochas sedimentares como uma medida de conteúdo de ETR da crosta continental superior. Isto assume que os processos sedimentares homogeneizam os ETRs previamente fracionados durante a formação de rochas ígneas.

Relativo aos meteoritos condríticos, NASC tem conteúdo cerca de 100 vezes mais ETR leve e cerca de 10 vezes menos ETR pesada e uma pequena anomalia de Eu. Normalização com NASC é uma medida de quão típico um sedimento seja e pode identificar sutis enriquecimentos e deficiências em certos elementos.

A partir dos dados de concentração dos ETRs obtidos no presente estudo por INAA, foram calculados os dados de $\sum$ ETR, $\sum$ ETRL (leves), $\sum$ ETRM (médias), $\sum$ ETRP (Pesadas), para as amostras de sedimentos, para os valores do NASC e para os valores do solo da Guarapiranga (GUIMARÃES, 2011b). Esses valores se encontram apresentados nas TAB. 4.52 e 4.53, para a 1ª e 2ª coletas, respectivamente.

As anomalias de Ce e Eu foram calculadas a partir das formulas abaixo:

$$[Ce]/[Ce^*]_{NASC} = \frac{3 [Ce]_{NASC}}{2 [La]_{NASC} + [Nd]_{NASC}} = \frac{3 Ce_N}{2 La_N + Nd_N} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$[Eu/Eu^*]_{NASC} = \frac{[Eu]_{NASC}}{\sqrt{[Sm]_{NASC} + [Tb]_{NASC}}} = \frac{Eu_N}{0,5 (Sm_N + Tb_N)} \quad \text{Equação 4.2}$$

A partir dos dados da TAB. 4.52, podemos observar que as amostras de sedimentos da 1ª campanha, dos reservatórios Guarapiranga e Bilings (exceto ponto 02900), apresentaram um enriquecimento em ETRL e ETRP em relação aos dados do NASC, porém sem enriquecimento quando comparados aos dados do solo da Guarapiranga (GUIMARÃES, 2011b). Já em relação aos ETRM, os pontos BILL 02100, 02900 e o BITQ 00100, apresentaram empobrecimento em relação ao NASC e ao Solo. Com relação

às anomalias, o ponto BITQ00100, BILL 02030 e 02100, apresentaram anomalia positiva de Ce e o ponto BILL02100, anomalia positiva de Eu.

Para os dados da 2ª coleta, o comportamento foi semelhante e o reservatório Rio Grande se apresentou empobrecido, em geral, nas ETRs em relação ao NASC e ao SOLO no ponto RGDE02200 e o ponto RGDE02900, em geral, enriquecido em relação ao NASC. Ambos os pontos se mostraram empobrecidos em relação ao solo.

Com relação às anomalias, o ponto RGDE02900 e BILL 02030, 02100 e 02900, apresentaram anomalia positiva de Ce e somente o ponto BILL02030, anomalia positiva de Eu.

TABELA 4.52 - Valores de concentração para os ETRs nas amostras de sedimentos (1ª coleta): somatória, leves, médios, pesados, anomalias de Ce e Eu

1ª Coleta									Σ REE	Σ ETRL	Σ ETRM	Σ ETRP		
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	(La a Lu)	(La a Sm)	(Eu e Tb)	(Yb e Lu)	Ce/Ce*	Eu/Eu*
GUAR 00900	53,5	115	51	9,1	1,63	0,99	3,48	0,54	235,4	228,7	2,62	4,02	0,91	0,95
GUAR 00900	49,5	106	43	7,9	1,44	0,84	3,46	0,57	212,5	206,2	2,28	4,03	0,93	0,97
BITQ 00100	34,5	77	23	4,6	0,76	0,66	2,69	0,47	143,4	138,8	1,42	3,16	1,06	0,77
BILL 02100	55,1	123	52	6,9	1,11	0,54	2,45	0,36	241,2	236,7	1,66	2,81	0,95	0,98
BILL 02030	56,5	133	40	7,4	1,59	1,23	2,88	0,50	242,8	236,6	2,82	3,37	1,10	0,93
BILL 02100	58,0	142	23	6,3	1,23	0,71	2,11	0,36	234,2	229,8	1,94	2,47	1,31	1,03
BILL 02500	65,6	130	43	11,7	1,65	0,97	2,58	0,42	256,2	250,5	2,62	3,01	0,95	0,83
BILL 02900	21,0	48	17,9	3,36	0,51	0,49	2,85	0,47	94,1	89,8	1,00	3,32	0,99	0,70
<i>NASC</i>	32,0	73	27,4	5,7	1,24	0,85	3,1	0,48	143,8	138,1	2,09	3,58		
Solo PG	50,40	130	47,0	8,10	1,10	1,30	4,20	0,500	243,00	235,9	2,40	4,70		

TABELA 4.53 - Valores de concentração para os ETRs nas amostras de sedimentos (2^a coleta): somatória, leves, médios, pesados, anomalias de Ce e Eu

2 ^a coleta									Σ REE	Σ ETRL	Σ ETRM	Σ ETRP		
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	(La a Lu)	(La a Sm)	(Eu e Tb)	(Yb e Lu)	Ce/Ce*	Eu/Eu*
GUAR 00900	67,86	121	93,6	11,79	2,22	1,29	4,66	0,851	303,38	294,4	3,51	5,52	0,65	1,00
GUAR 00100	32,45	66	59,6	5,71	0,94	0,92	3,53	0,554	169,40	163,5	1,85	4,08	0,64	0,73
BILL 02030	56,82	126	36,6	8,06	1,58	0,86	3,35	0,452	233,25	227,0	2,45	3,81	1,06	1,05
BILL 02100	45,88	130	31,2	7,30	1,32	0,94	2,70	0,370	219,41	214,1	2,26	3,07	1,33	0,89
BILL 02500	52,07	91	33,7	7,86	0,95	1,37	2,98	0,844	191,05	184,9	2,32	3,82	0,84	0,51
BILL 02900	13,83	32	11,5	2,13	0,38	0,26	1,81	0,293	61,74	59,0	0,64	2,10	1,01	0,89
RGDE 02200	40,97	69	30,2	6,59	0,36	0,92	2,86	0,456	151,20	146,6	1,27	3,31	0,77	0,26
RGDE 02900	32,45	80	21,5	4,16	0,79	0,66	3,26	0,504	143,65	138,4	1,45	3,77	1,17	0,84
BITQ 00100	33,54	65	21,4	4,61	0,76	0,53	2,91	0,489	128,72	124,0	1,29	3,40	0,92	0,86
NASC	32,0	73	27,4	5,7	1,24	0,85	3,1	0,48	143,8	138,1	2,09	3,58		
SOLO PG	50,40	130	47,0	8,10	1,10	1,30	4,20	0,500	243,0	235,9	2,40	4,70		

Para o estudo do padrão de distribuição dos ETRs em solos e sedimentos, normalmente se usa a normalização pelos condritos (OLMEZ et. al., 1991). O conteúdo dos ETRs nos condritos foi proposto por Haskin et. al. (1968) e é frequentemente citado nesse tipo de estudo.

A assinatura ou distribuição dos ETRs é descrita, normalmente, pela normalização das concentrações individuais dos ETRs da amostra pela abundância crustal da terra e a média da composição de ETRs no folhelho médio (Shale-NASC), também pode ser usada para essa normalização (TAYLOR & MCLENNAN, 1985; HENDERSON, 1984).

A normalização das concentrações dos ETRs com relação a um valor de referência geológico, é uma ferramenta bastante útil para se obter informação sobre possíveis fontes de contaminação (FIGUEIREDO et. al., 2009).

No presente estudo os resultados de concentração de ETRs, os valores do folhelho médio (NASC) e do solo do Parque Guarapiranga (GUIMARÃES et. al., 2011b) foram normalizados em relação aos condritos (MASUDA, 1962) usados como valores de referência. As figuras foram separadas por reservatório (Guarapiranga, Billings e Rio Grande) (FIG. 4.28, 4.29 e 4.30) e em 1^a e 2^a coleta, respectivamente.

A partir das figuras abaixo se pode notar que, em geral, as amostras dos 3 reservatórios analisados apresentam o mesmo padrão de distribuição em relação ao *NASC*. O reservatório de Guarapiranga tanto para as amostras de sedimento como as de solo (GUIMARÃES et. al., 2011b) se apresentam enriquecidas em relação ao *NASC*, tanto para as ETRL, ETRM e ETRP (FIG. 4.28). As amostras GUAR 00100 e solo apresentaram anomalia de Eu.

As amostras do reservatório Billings se apresentaram empobrecidas em relação ao solo, porém as amostras BITQ 00100 e BILL 02900, empobrecidas e as demais, enriquecidas em relação aos valores do *NASC*, de modo geral.

As amostras do reservatório Rio Grande, também apresentaram padrão de distribuição semelhante ao *NASC* e ao Solo, porém com uma pronunciada anomalia de Eu, principalmente a amostra RGDE 02200.

FIGURA 4.28 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Guarapiranga (GUAR) (1^a e 2^a coleta), pelo folhelho médio (NASC) e pelo solo da Guarapiranga

FIGURA 4.29 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Billings (BILL) e BITQ (1^a e 2^a coleta), pelo folhelho médio (NASC) e pelo solo da Guarapiranga

FIGURA 4.30 - Padrão de distribuição dos ETRs normalizados pelos condritos no reservatório Rio Grande (RGDE) (2ª coleta), no folhelho médio (NASC) e no solo da Guarapiranga

4.7 Comparação dos resultados das análises obtidos pelas técnicas de ICP OES e INAA

Os elementos As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Na, Sb e Zn foram determinados por ambas às técnicas analíticas utilizadas nesse estudo, ICP OES e INAA. Os resultados de Ca, Fe e K apresentados pela técnica de INAA foram convertidos em mg kg^{-1} . Para uma melhor visualização, os resultados obtidos por ambas as técnicas, estão apresentados na forma de gráficos (concentração x ponto amostrado) (FIG. 4.31), para ambas as campanhas de coleta.

Embora haja uma diferença entre as técnicas analíticas utilizadas, INAA fornece a concentração total dos elementos e ICP OES, concentração disponível após digestão pelo método 3051a da US EPA, podemos observar valores similares de concentrações para alguns elementos. Os elementos Ba, Ca, Co, Cr, K e Na apresentaram concentrações mais altas por meio da técnica de INAA, em ambas as campanhas de coleta, o que era esperado, uma vez que o método de INAA fornece a concentração total dos elementos e sejam elementos mais refratários a digestão ácida.

Os elementos As, Co, Cr e Zn apresentaram valores de concentração bem próximos, por ambas as técnicas, em ambas as campanhas de coleta.

O elemento Fe apresentou, em geral, valores de concentração maiores por INAA, na 1ª campanha de coleta. Porém, na 2ª campanha, os valores foram bem diferentes indicando provavelmente, problemas analíticos de determinação. O mesmo acontece com o elemento Sb, apresentando valores muito maiores pela técnica de ICP OES e que necessitam de verificação.

FIGURA 4.31 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA nas amostras de sedimento

FIGURA 4.31 - Continuação

FIGURA 4.31 - Continuação

FIGURA 4.31 - Continuação

FIGURA 4.31 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA nas amostras de sedimento

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

A técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental mostrou ser uma ferramenta adequada e importante na determinação de elementos maiores, metais e traço em amostras de sedimento. A técnica também apresenta alta sensibilidade, precisão e exatidão e possibilita o levantamento de dados de concentração total para cerca de 26 elementos, de modo a permitir uma avaliação da qualidade dos sedimentos em relação ao teor desses elementos, contribuindo eficientemente para o diagnóstico ambiental do sistema aquático.

A técnica de ICP OES também se apresentou como uma técnica analítica com boa precisão e exatidão para a determinação dos metais tóxicos nas amostras de sedimentos. A técnica se apresenta como uma importante ferramenta para determinação de metais e outros elementos em amostras de sedimento e, assim, contribuir significativamente para o diagnóstico de contaminação dos reservatórios.

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio também mostrou boa sensibilidade para a determinação da concentração de Hg nas amostras de sedimentos dos reservatórios.

Com relação aos valores de NKT foi possível observar que a maioria dos pontos analisados, reservatórios Billings, Guarapiranga e BITQ apresentaram valores acima do valor considerado de alerta (4800 mg kg^{-1}) pelo CONAMA 454/2012 para a dragagem de sedimentos, exceto um dos pontos do reservatório Rio Grande.

Os parâmetros físico-químicos e a determinação granulométrica foram determinados apenas para as amostras da 1ª campanha. Os resultados da análise granulométrica apresentaram a mesma classificação de argilo-siltoso para a maioria dos pontos analisados, por apresentarem maior quantidade de argila. Essa classificação sugere a possibilidade de uma maior concentração de alguns metais nesses pontos.

Já os pontos BILL 02500 e BILL 02900 apresentaram maior quantidade de areia, sendo classificados como areia-siltica e areia-argilosa, respectivamente, sugerindo a possibilidade de diminuição na concentração de alguns metais nesses pontos.

As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas apenas nas amostras de água do reservatório Billings, os resultados de condutividade elétrica indicam que o reservatório está impactado, uma vez que a represa sofre com o despejo de efluentes domésticos e industriais, visto que a região possui moradias irregulares e diversas indústrias.

Comparando-se os resultados obtidos por meio da técnica de ICP OES para o semi-metal As e os demais metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, podemos observar que na 1ª campanha, os reservatórios Billings e Guarapiranga apresentaram valores acima de TEL para todos eles e alguns valores >PEL (As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) para os pontos BILL 02030 e 02100 e BITQ00100. Na 2ª campanha, observou-se em geral, o mesmo comportamento com os pontos BILL02100 e 02030 e RGDE02900 com valores acima de PEL para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Novamente os pontos do reservatório Billings BILL 02030 e 02100 foram os que apresentaram valores acima de PEL para todos os elementos. Esse resultado vem corroborar a informação da CETESB (2016), que as principais fontes antrópicas do reservatório Billings, estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e a ocupação antrópica das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. O ponto BITQ0100 apresentou valores acima de PEL somente para o Ni, em ambas as campanhas. O Ponto RGDE02900 apresentou valores >PEL para As e Cu. Não foi possível identificar as fontes poluidoras desses metais, nesses pontos.

Para os demais elementos determinados por ICP OES, que não apresentam valores orientadores, foi calculado o FE usando-se os valores do NASC e do SOLO como referência e ambos mostraram enriquecimento para os elementos Al, Fe, Mn, Sb e Se, em quase todos os pontos analisados, em ambas as campanhas. O cálculo de *IGeo*, também calculado para esses 2 valores de referência, apontou somente a contaminação dos reservatórios por Sb, principalmente para os pontos BILL 02100, BILL 02030 e RGDE 02900. Em relação aos valores de referência do Solo, os cálculos de FE e *IGeo* apontaram enriquecimento somente para os elementos Sb e Se.

Quando os valores de concentração total de As, Cr e Zn obtidos por INAA foram comparados aos valores de TEL e PEL, observou-se o mesmo comportamento dos pontos analisados e dos reservatórios, para os valores obtidos por ICP OES, ou seja, pontos BILL02030, 02100 e RGDE02900, com valores acima de PEL para os 3 elementos.

Já os cálculos de FE e *IGeo* para a técnica de INAA apresentaram resultados diferentes em relação à técnica de ICP OES. De maneira geral os elementos As, Cr, Sb e Zn por meio do cálculo de FE apresentam enriquecimento em todos os pontos analisados, em ambas às campanhas de coleta. Em contrapartida, o reservatório Rio Grande se mostrou diferente dos demais e apresentou enriquecimento para os elementos As, Ce, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Sb, Se, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn. O cálculo de *IGeo* mostrou-se semelhante ao cálculo de FE, apontando a contaminação dos reservatórios por As, Cr, Sb e Zn. Os cálculos de FE e *IGeo* utilizando os valores de Solo como referência mostraram-se semelhantes aos cálculos com os valores do NASC e do UCC, para os elementos citados acima. O reservatório Rio Grande, por meio do cálculo de FE, novamente apresentou-se diferente dos demais apresentando enriquecimento por parte de alguns elementos citados acima, juntamente com os elementos Ba, K e Na. Os reservatórios sofrem intervenções antrópicas por meio de indústrias localizadas em seus arredores, sendo que os elementos que mais contribuíram para uma possível contaminação foram, principalmente, As, Cr, Sb e Zn. Porém, não foi possível identificar qual ou quais foram as principais fontes desses elementos, uma vez que a região recebe os despejos de várias indústrias além de esgotos não tratados de municípios localizados no entorno.

Quando não há valores de referência regionais para solos e sedimentos, pode-se utilizar valores de referência globais, como os valores do *NASC* e *UCC*, para os cálculos de *FE* e *IGeo*. Porém, no presente estudo, além dos valores globais foram utilizados os valores regionais de solo para os cálculos de *FE* e *IGeo*. Os resultados obtidos a partir do uso dos valores regionais de solo foram mais realísticos, eliminando a possibilidade de falsas conclusões a respeito da existência de contaminações antrópicas no ambiente em estudo.

Ao analisarmos as médias das concentrações das represas, observamos que a Billings possui as maiores médias entre os três reservatórios, principalmente para os metais tóxicos e alguns elementos traço, apontando a fragilidade desse reservatório que sofre com os despejos dos efluentes industriais e domésticos em seus mananciais. As altas concentrações obtidas para os elementos analisados nesse trabalho corroboram com as concentrações obtidas em outros trabalhos realizados na região ao longo dos anos e com os resultados do monitoramento anual da CETEB, indicando que parece não estar havendo melhora em relação à qualidade dos reservatórios, apesar do monitoramento e controle realizado pela CETESB, exceto para a concentração de Hg total no reservatório Rio Grande.

Conforme já dito anteriormente, as principais fontes de contribuição antrópica do reservatório Billings estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e do recebimento das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. O processo de autodepuração dessas cargas sofre influência do afunilamento existente na altura da Rodovia Imigrantes (ponto BILL 02500) (CETESB, 2016).

A partir do ano 2000 o reservatório Guarapiranga passou a receber as águas da Billings, por meio da reversão do braço do Taquacetuba. Essa reversão tinha o objetivo de ampliar a capacidade da Guarapiranga promovendo o abastecimento da Região Metropolitana. A transposição ocorre do braço do Taquacetuba (ponto BITQ 00100) até o braço do Rio Parelheiros (ponto GUAR 00100). Por conta da grande diversidade de algas no reservatório Billings, a avaliação do reservatório Guarapiranga é muito importante (CETESB, 2016).

O presente estudo mostrou também a importância ambiental do sedimento como compartimento capaz de acumular e disponibilizar os contaminantes As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn para o meio aquático e os possíveis efeitos adversos causados à biota pela presença desses metais, em níveis de concentração acima dos valores orientadores de TEL e PEL. De maneira geral, os resultados obtidos nesse trabalho evidenciam a problemática dos reservatórios estudados, uma vez que as altas concentrações encontradas nas análises realizadas nesse estudo indicam a contaminação dos reservatórios por parte de alguns metais presentes no sedimento e, portanto, confirmando que o monitoramento realizado pela CETESB é de suma relevância.

O presente estudo traz também uma importante contribuição com relação à determinação da concentração dos ETRs nos sedimentos dos reservatórios estudados e que poderão ser utilizados, no futuro, para iniciar um banco de dados e também auxiliar no estabelecimento de limites legais para esses elementos, cujo uso tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas, em diversos campos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFASSI, Z. B. ACTIVATION ANALYSIS. IN: ALFASSI, Z. B (ED.). **INSTRUMENTAL MULTI-ELEMENT CHEMICAL ANALYSIS**. FLORIDA, FL.: CRC PRESS INC, 1990 v. 1 E 2.

AL-JUNDI, J.; RANDLE, K.; EARWAKER, L. G. Elemental analysis of the marine sediment reference materials MESS-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. **J Radioanal. Nucl. Chem. Lett.**, v. 174, n. 1, p. 145-151, 1997. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02040342>. Acesso em: set. 2014.

AL-WESABI, E. O.; OSAMA, A. A. Z.; TALAL, Z. A.; ZAKI, A. M. Comparative assessment of some heavy metals in water and sediment from the Red Sea coast, Jeddah, Saudi Arábia. **International Journal of Current Microbiology and Applied Science**. v. 4, n. 8, p. 840-855, 2015. Disponível em: <http://www.ijcmas.com/vol-4-8/Esam%20O.%20Al-Wesabi,%20et%20al.pdf>. Acesso em: set. 2016.

ALMEIDA, C. A.; ROCHA, O. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 1, n. 2, p.141-145, 2006.

ARCHAEOOMETRY LABORATORY, University of Missouri Research Reactor, Columbia, 2009: Disponível em: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html. Acesso em: set. 2015.

AUDRY, S., SCHAEFER, J., BLANC, G., JOUSNNEAU, J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France). **Environ. Pollut.**, v.132, p.413-426, 2004. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15325457>. Acesso em: set. 2014.

BACCAN, N. **Introdução Espectrometria de Absorção Atômica**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

BAUDO, R.; GIESY, J. P.; MUNTAU, H. **Sediments: Chemistry and toxicity of In-Place Pollutants**. Chelsea: Lewis, 1990. 405p.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; **Concepts, Instrumentations and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. Perkin Elmer, USA, 1993. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-Perkin.pdf>. Acesso em: set. 2015.

BEVILACQUA, J. E. Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimento do Rio Tietê, S.P. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BODE, P.; HOFFMAN, EL.; LINDSTROM, R.L.; PARRY, S.J.; ROSENBERG, R.J. *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*. I.A.E.A. Tecdoc 564, Vienna, 1990.

BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, *Interfaculty Reactor Institute*, Delft, Netherlands, p. 147, 1996.

BORREGO, J.; GONZÁLEZ, N. L.; CARRO, B.; SORIA, O. L. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, p. 1045-1053, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X04002747>. Acesso em: set. 2014.

BOSS, Charles B.; FREDEEN, Kenneth J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, 2004. Disponível em: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf. Acesso em: set. 2016.

BOSTELMANN, E. *Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil*. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-22052007-165423/pt-br.php>. Acesso em: set. 2015.

BRADL, H. B. Heavy Metals in the Environment. In: *Interface Science and Technology*. Volume 6. University of Applied Sciences Trier. Neubrucke, Germany. Elsevier Ltd. 2005. 286p.

BURTON JUNIOR, G. A. *Sediment Toxicity Assessment*. Florida, F.L.: Lewis, 1992. 457p.

CACCIA, V. G.; MILLERO, F. J. Distribution of Yttrium and Rare Earths in Florida Bay Sediments. *Marine Chemistry*, v. 104, p. 171–185, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420306001873>. Acesso em: set. 2014.

CALEFFI, S. 2000. Impacto do Uso de Sulfato de Cobre sobre o Zooplâncton na Represa Guarapiranga. In: ESPÍNDOLA, E.L.G.; PASCHOAL, C.M.R.B.; ROCHA, O.; BOHRER, M.B.C.; OLIVEIRA NETO, A.L. (Ed.). *Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI*. São Carlos, *RiMa*. 573 p.

CAMPAGNOLI, F.; MAZZILLI, B.; MOREIRA, S. R. D. Datação de sedimentos aplicada ao monitoramento ambiental de bacias hidrográficas: exemplo da bacia do Rio Grande - Billings, SP. *XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. Livro de resumos - ABRH, 1999, p. 155.

CAMPAGNOLI, F. *Aplicação do assoreamento na definição de geoindicadores ambientais em áreas urbanas: exemplo na Bacia do Alto Tietê*. 2006. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAMPAGNOLI, F.; CAMPOS, V. A.; FAVARO, D. I. T.; MAZZILLI, B.; MOREIRA, S. R. D. Determinação Multielementar por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES. Rio de Janeiro R.J., *Anais*. Rio de Janeiro: ABEN, 2001. CD Rom.

CARDOSO-SILVA, S.; NISHIMURA, P. Y.; PADIAL, P. R.; MARIANE, C. F. Compartimentalização e Qualidade da Água: o caso da Represa Billings. *Bioikos*, v. 28, n. 1, p. 31-43, 2014. Disponível em: <http://periodicos.puc-campinas.edu.br/seer/index.php/bioikos/article/view/2522>. Acesso em: set. 2015.

CARVALHO, T. M.; TAVARES, F. M. Avaliação de Exposição de Poluições Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992. Disponível em: http://www.quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol15No2_147_v15_n2_%286%29.pdf. Acesso em: set. 2014.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. 2002. Disponível em: <http://sts.ccme.ca/>. Acesso em: set. 2015.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Summary Tables*. 2002. Disponível em: <http://sts.ccme.ca/>. Acesso em: set. 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Norma Técnica L6-160 - Sedimentos: determinação da distribuição granulométrica - método de ensaio*. São Paulo. 1995. p.15.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. 2014. Disponíveis em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>. Acesso em: fev. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimento*. São Paulo. 4p. Anexo VI, 2013/14. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/10.pdf>. Acesso em: set. 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2009/10. Disponíveis em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2010/11. Disponíveis em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2011/12. Disponíveis em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2012/13. Disponíveis em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2013/14. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>. Acesso em: set. 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2014/15. Disponíveis em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório da Qualidade das Águas*. 2015/16. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>. Acesso em: fev. 2016.

COSTA, J; CRUZ, J. A.; SATO, S. K. *Conservação e Manejo nos Reservatórios: limnologia, ictiologia e pesca*. CESP - Companhia Energética de São Paulo, São Paulo. 1998. p.166.

COSTA, Maressa. *Alimentação e Bioacumulação de Mercúrio total em um Clupeídeo Invasor (Platanichthys Platana) do Complexo Billings, (Alto Tietê, SP)*. 2015. Dissertação (Mestrado) - Secretaria da Agricultura e Abastecimento - Instituto de Pesca, São Paulo. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/Disserta-MaressaHelenaNaniniCosta.pdf>. Acesso em: set. 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004*. Publicada no DOU nº 87, de 7 de maio de 2004, seção 1, p. 56-57. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>. Acesso em: set. 2014.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU nº 53, de 18 março de 2005, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: fev. 2017.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Resolução CONAMA nº 454, de 01 de novembro de 2012**. Publicada no DOU nº 216, de 08 de novembro de 2005, seção 1, p. 66. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: fev. 2017.

COTTA, J. A. O.; SALAMI, H.; MARQUES, A. R.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Validação do Método para determinação de nitrogênio kjeldahl total. *Revista Analytica*, São Paulo, n 26, p. 68-75, 2006.

DIAS, J. M. A. Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, Faro, 2004. Disponível em: http://www.oceanografia.ufba.br/ftp/Sedimentologia/Bibliografia/Alverino_Dias_Analise%20Sedimentar%20Sistemas%20Marinhos_2004.pdf. Acesso em: set. 2015.

DEUS, A. C. R.; AIBA, C. J.; BRANDAO, C. J.; LOPES, C. F.; FANCHINI, C. R.; ROUBICEK, D. A.; HACHICH, E. M.; FERREIRA, F. J.; QUINAGLIA, G. A.; WATANABE, H. M.; MILANELLI, J. C. C.; BEVILACQUA, J. E.; RODRIGUES, J. C. S.; ALVIM, L. A. C.; SALVADOR, M. E. P.; BOTELHO, M. J. C.; CARVALHO, M. C.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C.; KULMANN, M. L.; BESERRA, N. A. N.; RODRIGUES, P. F.; ROCHA, P. S. G.; NIETO, R.; MINCON FILHO, R.; SOUZA, R. C. R.; SANTANA, R. V.; ARAÚJO, R. P. de A.; PRÓSPERI, V. A.; RIBEIRO, V. P.; BALTAZAR, V. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Águas, ANA e Companhia Ambiental do estado de São Paulo, CETESB, 2011. v. 1, 326p.

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª ed. Rio de Janeiro, R.J.: Interciência, 1998.

FAUSTINO, M. G. *Desenvolvimento e Validação de Metodologia para Determinação de Metais em Amostras de Água por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP OES)*. 2015. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Mainara%20Generoso%20Faustino_M.pdf. Acesso em: set. 2016.

FÁVARO, D.I.T. , MOREIRA S.R.D, CAMPOS, V.A., MAZZILLI, B.P., CAMPAGNOLLI, F. Determinação Multielementar Por Ativação Neutrônica De Sedimentos Do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. *Proceedings V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, ENAN*, 15 a 20 Outubro, 2000, Rio de Janeiro, R.J., Anais. CD-ROM, 2001.

FÁVARO, D. I. T., MOREIRA, S R D, MOREIRA, EDSON G, MAZZILLI, B P, CAMPAGNOLLI, F. Chemical Characterization and Recent Sedimentation Rates in Sediment Cores from Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.**, v.273, p.451-463, 2007.

FÁVARO D.I.T., ALEGRE G.F., BORRELY S.I., VUKAN W, VIEIRA A.S., OLIVEIRA S.M.B. Major and trace element assessment of Tietê River sediments, São Paulo, Brazil. **J Radioanal Nucl Chem** v. 299, n. 1, p.797-805, 2014.

FERNANDES, Felipe. **Enriquecimento Geoquímico de Metais em Testemunhos de Sedimentos, correlacionado com Granulometria e teores de Matéria Orgânica**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Centro de Recursos Hídricos e Estudos Ambientais - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-16122015-112634/pt-br.php>. Acesso em fev. 2016.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. **Bol. IG-USP, Sér. Cient.** v.16, p. 15-31, 1985. Disponível em: http://ppegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102. Acesso em: set. 2015.

FONSECA, G. A. B. **Contribuição Antrópica na Poluição de Reservatórios Hidrelétricos: o caso da Usina Hidrelétrica de São Simão - GO/MG - Rio de Janeiro/RJ**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.ppe.ufrrj.br/ppe/production/tesis/fonseca_barbosa.pdf. Acesso em: abr. 2017

FONSECA, A. C. **Geoquímica dos Elementos Terras Raras**. Disponível em www.geobrasil.net/geoinfo/docs/geoquimica.pdf. Acesso em: abr. 2017.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T; BEVILACQUA, J. D. Avaliação das concentrações de mercúrio orgânico e total em amostras de sedimento do reservatório do Rio Grande – Estado de São Paulo. **51º Congresso Brasileiro de Química**. 9-13 de Outubro de 2011. São Luiz. Brasil.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T; BEVILACQUA, J. D. Comparison of total Hg results in sediment samples from Rio Grande reservoir determined by NAA and CV AAS. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011** Belo Horizonte, B.H., Brazil, October 24 to 28, 2011 Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-04-5.

FRANKLIN, R. L.; BEVILACQUA, J. E.; FÁVARO, D. I. T. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. **Química Nova**, v. 35, p. 45-50, 2012.

FRANKLIN, R. L.; FERREIRA, F. J.; BEVILACQUA, J. E; FÁVARO, D. I. T. Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 29, p.147-153, 2012.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T.; DAMATTO, 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. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 304, n. 1, 2015.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T.; SILVA, W. L. Trace and some rare earth elements distribution in a sediment profile from Jurumirim Reservoir, São Paulo State, Brazil: total content and extracted phases. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 309 p. 439-451 2016.

FRANKLIN, R. L. *Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo*. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-29082011-155133/pt-br.php>. Acesso em: set. 2015.

GLASCOCK, M. D. An Overview of Neutron Activation Analysis. *Archaeometry Laboratory*, University of Missouri Research Reactor, Columbia. 2010. Disponível em: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html. Acesso em: set. 2015

GOMES, F.C., GODOY, J.M., GODOY, M.L.D.P., CARVALHO, Z.L., LOPES, R.T., SANCHEZ-CABEZA, J.A., LACERDA, L.D., WASSERMAN, J.C. Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v.59, p.123-133, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19368932>. Acesso em: fev. 2015.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDESE, A. N. Neutron Activation Analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimia Acta*. Parte B, v. 66, p. 193-241. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854711000024>. Acesso em: set. 2015.

GUIMARÃES, G. M.; FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T; BEVILACQUA, J. D. Metal and trace element assessment of sediments from Guarapiranga reservoir, São Paulo State, by neutron activation analysis. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009* Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, 2009. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-03-8.

GUIMARÃES, G. M. *Avaliação da concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento do reservatório Guarapiranga, São Paulo-SP, Brasil*. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-26082011-101237/pt-br.php>. Acesso em: set. 2014.

GUIMARÃES, G. M.; FRANKLIN, R. L.; FIGUEIREDO, A. M. G., SILVA, P. S. C.; FÁVARO, D. I. T. Enrichment Factor and Geoaccumulation Index applied to sediment samples from the Guarapiranga Reservoir, Brazil, for metal and trace element assessment. 2011b. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2011 Belo Horizonte*, M.G., Brazil, October 24 to 28, 2011b. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-03-8.

GUIMARÃES, G. M.; FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T. Avaliação da concentração de metais em sedimentos do reservatório Guarapiranga, São Paulo, por ICP OES. 2011c. *XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica*. 9- 14 de Outubro de 2011. Gramado, R.G.S. Brasil.

GUIMARÃES, G. M. ; ZAHN, G. S. ; FRANKLIN, R. L. ; SILVA, P. S. C.; FÁVARO, D. I. T. Neutron activation analysis applied in sediment samples from the Guarapiranga Reservoir for metals and trace elements assessment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 291, p. 155-161, 2012.

GUINÉ, M. F. *Espectrometria de emissão atômica: plasma acoplado indutivamente ICP OES*. Piracicaba: CGP/CENA, 1999.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed. New York. U.S. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 876p, 2005.

HASKIN, L. A.; HASKIN, M. A.; FREY, F. A.; WILDEMAN, T. R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In. *Origin and distribution of the elements*. L.H. Ahrens Ed.; Pergamon Press: Oxford, p. 889-912, 1968.

HENDERSON, P. In *Rare Earth Element Geochemistry*; Henderson P. Ed.; Elsevier: Amsterdam, p. 1-32, 1984.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; MENEZES, L. C. B.; YAMAGUISHI, R. B.; PEREIRA, A. S. A.; GARCIA, P. F. G.; MARUYAMA, L. S.; CASTRO, P. M. G. de. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 24, n. 1, p. 58-67, 2013.

ILGAR, RÜSTÜ. Heavy Metal Concentrations on Umurbey River Sediment, West Anatolia. *Geography & Natural Disasters*. v. 5, n. 3, 2015. Disponível em: <https://www.omicsgroup.org/journals/heavy-metal-concentrations-on-umurbey-river-sediment-west-anatolia-2167-0587-1000147.pdf>. Acesso em: set. 2016.

IAEA – International Atomic Energy Agency. *Collection and preparation of bottom sediment samples of analysis of radionuclides and trace elements*. IAEA-TECDOC-1360 (Jul/2003).

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. *Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos*. Coordenação Geral de Acreditação, DOQ-CGCRE-008, revisão 3. 2010.

ISA - Instituto Socioambiental. *De olho nos mananciais*, 2011, São Paulo. Disponível em: <http://www.mananciais.org.br>. Acesso em: set. 2015.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*. v. 48, p. 282-291, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X14003719>. Acesso em: set. 2016.

LOUREIRO, D. A. *Evolução dos aportes de metais pesados na lagoa Rodrigo de Freitas, RJ*. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp024661.pdf>. Acesso em: set. 2015.

MAO, L.; MO, D.; YANG, J.; JIA, Y.; GUO, Y. Concentration and pollution assessment of hazardous metal elements in sediments of the Xiangjiang River, China. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 295, p.513–521, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-012-1800-4>. Acesso em: set. 2016.

MARTINS, T.S., ISOLANI, P.C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100020. Acesso em: set. 2014

MASUDA, A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci.*, Nagoya Univ., v.10, p.173-187, 1962.

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J. Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos de Fundo ao Longo da Bacia do Rio Tietê. *Revista do Instituto de Geociências* – USP. Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 10, n. 2, p. 3-11, 2010.

MOREIRA, E. G. *Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão perna perna (Linnaeus, 1975)*. 2010. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-21062011-093245/pt-br.php>. Acesso em: set. 2015.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos do Lago Paranoá-DF. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 812-820, 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600006. Acesso em: set. 2014.

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. CRC, U.S., 1991.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.T. (Ed.). *Handbook on the toxicology of metals*. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 995p.

OLIVEIRA, S.M.B.; SILVA, P. S. C. da; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T.; SAUEIA, C. H. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. *Applied Geochem.* v. 22, p. 837-850, 2007.

OLIVEIRA, S.M.B.; LARIZZATTI, F.E.; FAVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P.; PIOVANO, E.L. Rare earth element patterns in lake sediments as studied by NAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 258, n. 3, p. 531-535, 2003.

OLMEZ, I, SHOLKOVITZ, E.R., HERMANN, D., EGANHOUSE, R.P. Rare earth elements in sediments off Southern Califórnia: a new anthropogenic indicator. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 310-316, 1991. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00014a015>. Acesso em: set. 2014.

PASCALICCHIO, A. E. *Contaminação por Metais Pesados: Saúde Pública e medicina ortomolecular*. São Paulo, S.P. Annablume. 134p, 2002.

PERKIN ELMER. *Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System*. Perkin Elmer, Inc. Waltham, USA, 2008-2013.

PRESLEY, B. J.; TREFRY, J. H.; SHOKES, R.. F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. *Water Air Soil Pollut. Lett*, v. 13, p. 481-494, 1980. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02191849>. Acesso em: set. 2014.

POMPÊO, M., PADIAL, P. R., MARIANI, C. F., SILVA, S. C., CARLOS, V. M., SILVA, D. C. V. R. da, PAIVA, T. C. B. de, BRANDIMARTE, A. L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga - São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis* v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013. Disponível em: <http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/364/0>. Acesso em: set. 2015.

QUINÁGLIA, G. A. *Caracterização dos Níveis Basais de Metais no Sedimento do Sistema Estuarino da Baixada Santista*. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAZA, A.; FAROOQI, JAVED, A.; ALI, W. Distribution, enrichment, and source identification of selected heavy metals in surface sediments of the Siran River, Mansehra, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10661-016-5586-7>. Acesso em: out. 2016.

REGAZZI, A. J. *INF 766 - Análise multivariada*. 2001. Apostila de Disciplina. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Departamento de Informática. Universidade Federal de Viçosa, 166p, 2000.

REZAEI, Kh.; ABDI, M. R.; SAION, E. B., Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 287, n. 3, p.733-740, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-010-0950-5>. Acesso em: set. 2014.

SAMPAIO, S. A. *Quantificação de Metais em Águas e Sedimentos do Reservatório Billings por Fluorescência de Raios X com Reflexão Total e Radiação Síncrotron (SR-TXRF)*. 2007. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000439154>. Acesso em: mar. 2017.

SARKAR, B. (Ed.). *Heavy Metals in the Environment*. New York: M. Dekker, 2002. 725p.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica*, 4ª Ed. Editora ARTNED S.A., ISBN 0-19-926463-5, 2006.

SILVA I.S., ABATE G., LICHTIG J., MASINI J.C. Heavy Metal Distribution in Recent Sediments of The Tietê-Pinheiros River System in São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 17, n. 2, p.105–116, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292701000865>. Acesso em: set. 2014.

SILVA, S. A. *Avaliação da concentração de micro e macroconstituintes do sedimento do reservatório Itupararanga/Sorocaba-SP*. 2012. 177f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-10122012-131218/pt-br.php>.

Acesso em: set. 2014.

SILVA, S. A., BEVILACQUA, J. E., FÁVARO, D. I. T. Major and Trace Elements Assessment in Sediment Cores From Itupararanga Reservoir, by Activation Analysis and ICP OES. *Proceeding of International Nuclear Atlantic Conference*, Belo Horizonte, M.G., Brazil, October 2, CD Rom, 2011.

SILVA, D. *Qualidade de Água e Sedimento em Reservatório*. 2016. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-08072016-103350/pt-br.php>. Acesso em: fev. 2017.

SILVÉRIO, P. F. *Bases Técnico-Científicas para a Derivação de Valores Guias de Qualidade de Sedimentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório*. 2003. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-04042005-234116/pt-br.php>. Acesso em: abr. 2017

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. 5ª Ed. *Saunders College Publishing*, EUA. 0-03-002078-6, 1998.

SMA/CEA - Secretaria do Meio Ambiente/Secretaria da Educação/Coordenadoria de Educação Ambiental. *Atualização do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga*. Governo do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cpla/2013/03/14/aprm-area-de-protecao-e-recuperacao-de-mananciais/>. Acesso em: set. 2016.

SMA/CPLA - Secretaria do Meio Ambiente/Coordenadoria de Planejamento Ambiental. *Elaboração do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings*. Governo do Estado de São Paulo. São Paulo, 2010. Disponível em: <http://pdpa.cobrape.com.br/Arquivos/Pdpas/PDPA-Billings.pdf>. Acesso em: set. 2016.

SOARES, W.A. *Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do estado de São Paulo, Brasil. SP*. 2012. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-16012013-144500/pt-br.php>. Acesso em: set. 2015.

SOUZA, Vinícius Andrade. *Análise de Metais (Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Al e Hg), em sedimentos superficiais do reservatório de Juturnaíba, Rio de Janeiro, Brasil*. 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.repositorio.uff.br/jspui/handle/1/1650>. Acesso em: set. 2016.

STM (STANDARD METHODS) - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th edition, Washington (DC), 1998.

STANDARD METHODS - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. *4500-Norg C Semi Micro Kjeldahl Method*, 1999.

TAYLOR, S.R. & MC LENNAN, S.M. The Continental Crust: its composition and evolution. Oxford, London: *Blackwell Scientific*, ISBN 0 632 011483, 1985.

TORRES, A. M.; BASTOS, M. L. L.; BOAVENTURA, G. R.; LICHT, O. A. B.; KERN, D. C.; JUNIOR, G. M.; FRAZÃO, F. J. L.; COSTA, M. L. da; BORBA, R. P. FIGUEIREDO, B. R. A Geoquímica dos Sedimentos e Solos. *Quaternário do Brasil*, cap. 14, p. 1-24, 2005.

U.S. EPA. - U.S. Environmental Protection Agency, SW-846 3051a: **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**, Revision 1. U.S.: U.S. EPA, February 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: set. 2014.

VIANA, F.J.V. *Disponibilidade dos metais Cd e Pb e do metaloide As na Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Afluentes: uma avaliação da contaminação ambiental*. SP. 2012. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-08032013-140828/pt-br.php>. Acesso em: set. 2015.

WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. *Geochim.Cosmochim. Acta*, v.5, p. 1217-1232, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703795000382>. Acesso em: set. 2014.

WELTJE, L.; HEIDENREICH, H.; ZHU, W.; WOLTERBEEK, H. T.; KORHAMMER, S.; DE GOEIJ, J.J.; MARKERT, B. Lanthanide concentrations in freshwater plants and mollusc, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in the Netherlands. *The Science of the Total Environment* v. 286, p. 191-214, 2002. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11887873>. Acesso em: set. 2014.

Y AQIN, J.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z., DUAN, C., Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *J. Environmental Sciences*. v. 20, n.5, p. 571-578, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18575110>. Acesso em: set. 2014.

ZAHARAN, M. A. E.; EL-AMIER, Y. A.; ELNAGGAR, A. A.; MOHAMED, H. A. E.; EL-ALFY, M. A. E. Assessment and Distribution of Heavy Metals Pollutants in Manzala Lake, Egypt. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, v. 3, n. 6, p. 107-122, 2015. Disponível em: http://file.scirp.org/pdf/GEP_2015082615070558.pdf. Acesso em: set. 2016.

ZHANG, L.; LIAO, Q.; SHAO, S.; ZHANG, N.; SHEN, Q.; LIU, C. Heavy Metal Pollution, Fractionation, and Potential Ecological Risks in Sediments from Lake Chaohu (Eastern China) and the Surrounding Rivers. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 11, p. 14115-14131, 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4661636/>. Acesso em: set. 2016.

ZHANG, J. & LIU, C. L., Riverine composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. Estuarine. *Coastal and Shelf Science Lett.*, v. 54, n. 6, p. 1051-1070, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771401908790>. Acesso em: set. 2014.

ZHANG C., WANG, L., ZHANG, S. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry*, v. 13, n. 4, p. 451-462, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292797000796>. Acesso em: set. 2014.

ANEXO I

Certificado do Material de Referência *Sandy Clay Soil 1* - página 1 de 4

Certificate of Analysis

Certified Reference Material

Trace Metals - Sandy Clay 1

Number CRM049-50G
 Lot 015005
 Solvent (Matrix) Sandy Clay Soil
 Hazard Irritant
 Storage & Handling Store at room temperature.
 Expiration Date See Sample Label
 Certification Date: December 14, 2011
 Certified By: Christopher Rudinski - QA Director

Analyte	Units	Certified ¹ Value	k ²	Standard Deviation	Confidence Interval	Prediction Interval
Aluminum, Al <small>Tolerable to NIST SRM 3101a Lot 01000</small>	mg/Kg	10100 ± 1510	1.96	488.0	8620 - 11600	440 - 19800
Antimony, Sb <small>Tolerable to NIST SRM 3102a Lot 01000</small>	mg/Kg	51.4 ± 7.21	1.96	27.5	43.4 - 59.4	0.00 - 106
Arsenic, As <small>Tolerable to NIST SRM 3103a Lot 01013</small>	mg/Kg	136 ± 2.56	1.96	9.53	133 - 139	117 - 155
Barium, Ba <small>Tolerable to NIST SRM 3104a Lot 01020</small>	mg/Kg	549 ± 11.0	1.96	40.6	538 - 560	469 - 629
Beryllium, Be <small>Tolerable to NIST SRM 3105a Lot 01000</small>	mg/Kg	251 ± 5.07	1.96	17.8	246 - 256	216 - 286
Boron, B <small>Tolerable to NIST SRM 3107 Lot 01014</small>	mg/Kg	89.9 ± 3.31	1.96	10.00	86.4 - 93.4	70.0 - 110
Cadmium, Cd <small>Tolerable to NIST SRM 3106 Lot 00001</small>	mg/Kg	87.9 ± 1.78	1.96	6.87	86.2 - 89.6	74.4 - 101
Calcium, Ca <small>Tolerable to NIST SRM 3106a Lot 01005</small>	mg/Kg	4580 ± 131	1.96	434	4460 - 4710	3720 - 5440
Chromium, Cr (total) <small>Tolerable to NIST SRM 3112a Lot 01000</small>	mg/Kg	135 ± 2.34	1.96	8.90	132 - 137	117 - 152
Cobalt, Co <small>Tolerable to NIST SRM 3113 Lot 00000</small>	mg/Kg	218 ± 4.94	1.96	18.3	213 - 222	182 - 254
Copper, Cu <small>Tolerable to NIST SRM 3114 Lot 01011</small>	mg/Kg	134 ± 2.59	1.96	9.89	131 - 136	114 - 153
Iron, Fe <small>Tolerable to NIST SRM 3109a Lot 01001</small>	mg/Kg	6600 ± 246	1.96	830	6350 - 6840	4850 - 8240
Lead, Pb <small>Tolerable to NIST SRM 3106 Lot 00001</small>	mg/Kg	340 ± 7.40	1.96	28.8	333 - 347	284 - 397
Lithium, Li <small>Tolerable to NIST SRM 3106a</small>	mg/Kg	62.8 ± 7.25	2.06	15.7	55.8 - 69.8	29.6 - 95.9
Magnesium, Mg <small>Tolerable to NIST SRM 3101a Lot 01000</small>	mg/Kg	2610 ± 103	1.96	328	2500 - 2710	1950 - 3260
Manganese, Mn <small>Tolerable to NIST SRM 3102 Lot 01000</small>	mg/Kg	1110 ± 35.0	1.96	124	1030 - 1150	868 - 1360
Mercury, Hg <small>Tolerable to NIST SRM 3103 Lot 01024</small>	mg/Kg	17.8 ± 0.865	1.96	2.94	17.0 - 18.7	12.0 - 23.7
Molybdenum, Mo <small>Tolerable to NIST SRM 3104 Lot 01000</small>	mg/Kg	51.5 ± 1.79	1.96	6.66	49.7 - 53.2	38.3 - 64.6
Nickel, Ni <small>Tolerable to NIST SRM 3106 Lot 00001</small>	mg/Kg	288 ± 6.07	1.96	23.1	282 - 294	242 - 334
Potassium, K <small>Tolerable to NIST SRM 3101a Lot 01020</small>	mg/Kg	6460 ± 211	1.96	659	6250 - 6680	5150 - 7770
Selenium, Se <small>Tolerable to NIST SRM 3109 Lot 00000</small>	mg/Kg	203 ± 5.77	1.96	21.9	197 - 208	159 - 246
Silver, Ag <small>Tolerable to NIST SRM 3101 Lot 01021</small>	mg/Kg	47.0 ± 1.09	1.96	3.86	46.0 - 48.0	39.4 - 54.6

Certificado do Material de Referência *Sandy Clay Soil 1* - página 2 de 4

Certificate of Analysis

Certified Reference Material

Analyte	Unit	Certified ^{1A} Value	N ^B	Standard ² Deviation	Confidence Interval	Prediction Interval
Sodium, Na <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 01020</small>	mg/Kg	1500 ± 47.9	1.96	153	1450 - 1540	1190 - 1800
Strontium, Sr <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 05006</small>	mg/Kg	258 ± 20.5	1.96	65.2	240 - 277	129 - 387
Thallium, Tl <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 06002</small>	mg/Kg	44.7 ± 2.07	1.96	7.64	42.7 - 46.8	29.6 - 59.8
Tin, Sn <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 07000</small>	mg/Kg	96.4 ± 3.40	1.96	10.00	93.2 - 99.7	76.6 - 116
Titanium, Ti <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 08006</small>	mg/Kg	66.7 ± 6.10	1.96	17.6	60.8 - 72.5	31.8 - 102
Vanadium, V <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 09006</small>	mg/Kg	148 ± 2.19	1.96	7.54	145 - 150	133 - 163
Zinc, Zn <small>Tolerable to NIST SRM 316a Lx 09002</small>	mg/Kg	433 ± 8.28	1.96	31.0	426 - 441	372 - 495
pH <small>Tolerable to NIST SRM 101c</small>	Units	5.27 ± 0.0903	2.15	0.133	5.18 - 5.36	4.97 - 5.57
Phosphorus, P <small>Tolerable to NIST SRM 316a</small>	mg/Kg	444 ± 34.9	2.05	81.7	411 - 477	274 - 615
Silicas, SiO ₂	mg/Kg	1580 ± 582	2.10	999	1010 - 2150	0.00 - 3760
Sulfur, Water soluble	mg/Kg	368 ± 33.0	2.23	36.3	334 - 401	280 - 455

Additional Information

Description

A total sample size of 50 g is provided.
The sample has been heat sterilized.
This sample should be digested using USEPA method 3050, 3051 or equivalent methods.

Preparation Instructions

Perform the sample digestion on an appropriate amount of sample according to the selected digestion procedure. The recommended minimum sampling size is 1.0 grams.
Determination of the percent moisture content of the material is required.
All results are reported on a dry weight basis.

Storage

The sample should be stored at 18°C (Room temperature) in a dark dry location. It has been determined to be stable for the duration of the expiration date.
After sub-sampling replace cap securely and store remaining sample at 18°C.
The shelf life of the product was determined by historic stability of similar CRMs. RTC may extend the expiration date based on stock and popularity upon successful stability testing by a 17025 accredited laboratory.
Stability and shelf life after opening must be determined by the user, taking into account sampling frequency/volume and all local conditions.

Scope and Application

The Metals in Soil Certified Reference Material (CRM) consists of a single polypropylene sample jar containing approximately 50 grams of metals contaminated soil from a site located in the Western United States. Being a natural matrix waste sample the analyst is challenged by the same preparation problems, analytical interferences, etc. as is typical for similar matrices received by the laboratory for analysis. Rigorous analyses identified, quantified, and certified the metals which are listed on the enclosed Certificate of Analysis. The Reference Values were determined by USEPA SW-846 (3rd edition) Methods 3050/3051 and 6010/6020, except for Arsenic (7060A), Mercury (7471A), Selenium (7740). The sample is suitable for other 3000-series metals digestion procedures and 7000-series spectroscopic methods. The sample has been analyzed by 32 independent laboratories in a round-robin to meet the requirements specified by the ISO Guides 34 and 35, and ISO 17025.

ANEXO II

Certificado do Material de Referência *Waterway Sediment* - página 9 de 22

Table 3. Certified Mass Fraction Values for Selected Chlorinated Pesticides in SRM 1944 (Dry-Mass Basis)

	Mass Fraction ^(A,B) (µg/kg)
Hexachlorobenzene ^(A,B,C,D)	6.03 ± 0.35
cis-Chlordane (α-Chlordane) ^(A,B,C,D,E)	16.51 ± 0.83
trans-Nonachlor ^(A,B,C,D)	8.20 ± 0.51

^(A) Mass fractions are reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 1.3 % moisture.^(B) Each certified value is a mean of the means from two or more analytical methods, weighted as described in Paule and Mandel [10]. Each uncertainty, computed according to the CIPM approach as described in the ISO Guide [11,12], is an expanded uncertainty at the 95 % level of confidence, which includes random sources of uncertainty within each analytical method as well as uncertainty due to the drying study. The expanded uncertainty defines a range of values within which the true value is believed to lie, at a level of confidence of approximately 95 %.^(C) GC-ECD (IA) on 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with DCM.^(D) GC-ECD (IB) on the 50 % octadecyl (C-18) methylpolysiloxane phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (IA).^(E) GC-ECD (IIA) on 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with DCM.^(F) GC-ECD (IIB) on the 50 % octadecyl (C-18) methylpolysiloxane phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (IIA).^(G) GC/MS (I) on 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.^(H) GC/MS (II) on 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.^(I) GC/MS (III) on 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (IIA).^(J) Results from nineteen laboratories participating in an interlaboratory comparison exercise.

Table 4. Certified Mass Fraction Values for Selected Elements in SRM 1944 (Dry-Mass Basis)

	Degrees of Freedom	Mass Fractions ^(A,B) (%)
Aluminum ^(A,C)	4	5.33 ± 0.49
Iron ^(A,C)	6	3.53 ± 0.16
		Mass Fractions ^(A,B) (µg/kg)
Arsenic ^(A,C,D,E)	10	18.9 ± 2.8
Cadmium ^(A,C,D)	6	8.8 ± 1.4
Chromium ^(A,C,D,E)	9	266 ± 24
Lead ^(A,B)	5	330 ± 48
Manganese ^(A,C)	8	505 ± 25
Nickel ^(A,B,D)	6	76.1 ± 5.6
Zinc ^(A,C,D,E)	9	656 ± 75

^(A) The certified value is the mean of four results: (1) the mean of NIST INAA or ID-ICPMS analyses, (2) the mean of two methods performed at NRCC, and (3) the mean of results from seven selected laboratories participating in the NRCC intercomparison exercise, and (4) the mean results from INAA analyses at IAEA. The expanded uncertainty in the certified value is equal to $U = k u_c$, where u_c is the combined standard uncertainty and k is the coverage factor, both calculated according to the ISO Guide [11,12]. The value of u_c is intended to represent at the level of one standard deviation the combined effect of all the uncertainties in the certified value. Here u_c accounts for both possible method biases, within-method variation, and material inhomogeneity. The coverage factor, k , is the Student's t -value for a 95 % confidence interval with the corresponding degrees of freedom. Because of the material inhomogeneity, the variability among the measurements of multiple samples can be expected to be greater than that due to measurement variability alone.^(B) Mass fractions are reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 1.3 % moisture.^(C) Results from five to seven laboratories participating in the NRCC interlaboratory comparison exercise.^(D) Measured at NIST using INAA.^(E) Measured at NRCC using ICP-OES.^(F) Measured at NRCC using GFAAS.^(G) Measured at IAEA using INAA.^(H) Measured at NIST using ID-ICPMS.^(I) Measured at NRCC using ID-ICPMS.

Table 8. Reference Mass Fraction Values for Selected PBDEs in SRM 1944 (Dry-Mass Basis)

	Mass Fractions ^(a) (µg/kg)
PBDE 47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether) ^(c,d,e)	1.72 ± 0.28 ^(b)
PBDE 99 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether) ^(c,d,e)	1.98 ± 0.26 ^(b)
PBDE 100 (2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether) ^(c,d,e)	0.447 ± 0.027 ^(b)
PBDE 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether) ^(c,d,e,f)	6.44 ± 0.37 ^(b)
PBDE 154 (2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether) ^(c,d,e,f)	1.06 ± 0.08 ^(b)
PBDE 183 (2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether) ^(c,d,e,f)	31.8 ± 0.1 ^(b)
PBDE 206 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether) ^(d,e)	6.2 ± 1.0 ^(b)
PBDE 209 (Decabromodiphenyl ether) ^(c,d,e,f)	93.5 ± 4.4 ^(b)

^(a) Mass fractions are reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 1.3 % moisture.

^(b) Reference values are weighted means of the results from two to four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO/NIST Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements [11,12].

^(c) Results from ten laboratories participating in an interlaboratory study for PBDEs in sediment [12].

^(d) Results from four laboratories participating in the 2007 interlaboratory study [13].

^(e) NIST participation in the 2007 interlaboratory study using GC/MS.

^(f) Data set from NIST for PBDEs using GC/MS following PFE with alumina SPE and SEC clean-up.

Table 9. Reference Mass Fraction Values for Selected Elements in SRM 1944 (Dry-Mass Basis)

	Degrees of Freedom	Mass Fraction ^(a,b) (%)
Silicon ^(c,d)	81	31 ± 3
		Mass Fraction ^(a,b) (mg/kg)
Antimony ^(c,d,e,f)	18	4.6 ± 0.9
Beryllium ^(c,d)	17	1.6 ± 0.3
Copper ^(c,d,e)	101	380 ± 40
Mercury ^(c,d)	18	3.4 ± 0.5
Selenium ^(c,d,e)	24	1.4 ± 0.2
Silver ^(c,d,e,f)	8	6.4 ± 1.7
Thallium ^(c,d)	12	0.59 ± 0.1
Tin ^(c,d)	22	42 ± 6

^(a) The reference value is the equally weighted mean of available results from: (1) NIST INAA analyses, (2) two methods performed at NRCC, (3) results from seven selected laboratories participating in the NRCC intercomparison exercise, and (4) results from INAA analyses at IAEA. The expanded uncertainty in the reference value is equal to $U = k u_c$, where u_c is the combined standard uncertainty and k is the coverage factor, both calculated according to the ISO Guide [11,12]. The value of u_c is intended to represent at the level of one standard deviation the uncertainty in the value. Here u_c accounts for possible method differences, within-method variation, and material inhomogeneity. The coverage factor, k , is the Student's t -value for a 95 % confidence interval with the corresponding degrees of freedom. Because of material inhomogeneity, the variability among the measurements of multiple test portions can be expected to be greater than that due to measurement variability alone.

^(b) Mass fractions are reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 1.3 % moisture.

^(c) Results from five to seven laboratories participating in the NRCC interlaboratory comparison exercise.

^(d) Measured at NRCC using GFAAS.

^(e) Measured at NIST using INAA.

^(f) Measured at NRCC using ID-ICPMS.

^(g) Measured at IAEA using INAA.

^(h) Measured at NRCC using ICPOES.

⁽ⁱ⁾ Measured at NRCC using cold vapor atomic absorption spectroscopy (CVAAS).

ANEXO III

Certificado do Material de Referência *Marine Sediment* - página 3 de 5

Analytical Approach: NIST has a number of analytical techniques available for value assignment. The ones applied to this SRM include dissolution based techniques such as thermal or inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry (TIMS or ICPIDMS) and direct analysis techniques such as INAA, neutron capture prompt gamma activation analysis (PGAA), and radiochemical neutron activation analysis (RNAA). Several of these techniques were also used by collaborating laboratories and complemented by additional dissolution techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES) and mass spectrometry (ICPMS) and direct analysis techniques such as wave-length dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and EDXRF. Care has been taken to obtain results from both chemically destructive techniques and non-destructive or direct analysis techniques.

Certified Values and Uncertainties: Certified values, derived from the results of several analytical methods performed by NIST and collaborating laboratories (see Table 4) and whose combinations differ from element to element, are provided in Table 1. A complete description of the modes of value assignment is given in reference [1]. For consistency across elements, a Bayesian statistical model was chosen for computation of certified values and uncertainties [2]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence). The reporting follows the ISO / NIST Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements [3].

For each element, there is a NIST result with an uncertainty that is complete in coverage of recognized sources of uncertainties, complemented by results from collaborating laboratories with similarly complete uncertainties, and usually several results without complete uncertainties. The uncertainties of the latter results were augmented on the basis of the differences among the results obtained by different methods [4]. The Bayesian methods combine results by different methods from different laboratories according to the results provided and the uncertainties provided with them. Thus, a consistent methodology was used for all elements.

Table 1. Certified Concentrations for Selected Elements

Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)	Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)
Al ^{b,c,d,g}	8.41 % ± 0.22 %	Ni ^{a,b,c,d,e}	75.4 ± 1.5
As ^{b,c,d,g}	45.3 ± 1.8	Rb ^{b,c,d}	127.7 ± 8.8
Ba ^{a,b,c}	397.4 ± 3.2	P ^{b,c,d,e}	0.1552 % ± 0.0066 %
Ce ^{b,c,d,g}	123.4 ± 5.8	Pb ^{a,b,c,e}	132.8 ± 1.1
Cd ^{a,b,c,d}	0.817 ± 0.011	Sb ^{b,c,d}	5.60 ± 0.24
Co ^{b,c,d}	27.76 ± 0.58	Sc ^{b,c,d}	25.9 ± 1.1
Cy ^{a,b,c,d,g}	352 ± 22	Sr ^{a,b,c,e}	119.7 ± 3.0
Fe ^{b,c,d,g}	7.91 % ± 0.24 %	Th ^{b,c,d}	20.51 ± 0.96
Hg ^{d,e}	0.438 ± 0.024	Ti ^{b,c,d,g}	0.884 % ± 0.082 %
K ^{b,c,d,g}	2.054 % ± 0.072 %	Tl ^{a,b}	0.8267 ± 0.0060
La ^{b,c,d,g}	73.5 ± 4.2	V ^{b,c,d}	357.6 ± 9.2
Mn ^{b,c,d}	1757 ± 58	Zn ^{a,b,c,d,g}	485.3 ± 4.2
Na ^{b,c,d,g}	0.681 % ± 0.020 %		

Reference Values and Uncertainties: Reference values are based on results from one method carried out in several laboratories or from two or more analytical methods without NIST results. The Bayesian methods of combining the results by different methods from different laboratories were applied as above. These results do not fulfill the criteria for certification since a full estimate of method bias or results from NIST methods have not been available. The reporting follows the ISO / NIST Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements [3].

Certificado do Material de Referência *Marine Sediment* - página 4 de 5

Table 2. Reference Values for Concentrations of Selected Elements

Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)	Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)
Ag ^{a,d}	0.622 ± 0.078	Mg ^{b,d,f}	0.990 % ± 0.074 %
Ca ^{b,d,f}	0.343 % ± 0.024 %	Mo ^{b,z,d}	10.8 ± 1.6
Cu ^{a,b,c,d,e}	177.7 ± 5.6	Se ^{b,z,d}	4.95 ± 0.46
Ga ^{b,c,e}	24.3 ± 1.9	Sn ^{a,z,e}	31.6 ± 2.4

Information Values: Information values are given in SRM 2702 to assist users in the assays of non-certified elements. Information values are based on results that did not allow complete assessment of all sources of uncertainty, hence, only estimated means without uncertainties are given.

Table 3. Information Values for Selected Elements

Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)	Elements	Mass Fraction in mg/kg (unless noted as %)
Be ^{b,e}	3.0	Nb ^{a,e}	63
C (total) ⁱ	3.36 %	Nd ^G	56
C (organic) ⁱ	3.27 %	S ^j	1.5 %
Cs ^{b,d,f}	7.1	Sm ^G	10.8
Hf ^G	12.6	U ^{b,e}	10.4
Li ^{b,c}	78.2	W ^G	6.2

Supplemental Information:Table 4. Analytical Techniques Used for Certified, Reference and Information Values
(Capital letters indicate methods used by NIST)

^{A,a}	Inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry (ICPIDMS)
^b	Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)
^c	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES)
^d	Atomic absorption spectrometry including hydride generation and cold vapor techniques (AAS)
^e	Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF)
^f	Wave-length dispersive X-ray fluorescence (WDXRF)
^G	Instrumental neutron activation analysis (INAA)
^H	Radiochemical neutron activation analysis (RNAA)
ⁱ	Prompt gamma activation analysis (PGAA)
^j	Combustion techniques

ANEXO IV

Certificado do Material de Referência *Montana Soil* - página 3 de 7Table 1. Certified Values^(a) (Dry-Mass Basis) for Selected Elements in SRM 2710a

Element	Mass Fraction (%)		Element	Mass Fraction (mg/kg)	
Aluminum	5.95	± 0.05	Antimony	52.5	± 1.6
Arsenic	0.154	± 0.010	Barium	792	± 36
Calcium	0.964	± 0.045	Cadmium	12.3	± 0.3
Copper	0.342	± 0.005	Cobalt	5.99	± 0.14
Iron	4.32	± 0.08	Lanthanum	30.6	± 1.2
Lead	0.552	± 0.003	Mercury	9.88	± 0.21
Magnesium	0.734	± 0.038	Strontium	255	± 7
Manganese	0.214	± 0.006	Uranium	9.11	± 0.30
Phosphorus	0.105	± 0.004			
Potassium	2.17	± 0.13			
Silicon	31.1	± 0.4			
Sodium	0.894	± 0.019			
Titanium	0.311	± 0.007			
Zinc	0.418	± 0.015			

^(a) Certified values for all elements except lead and mercury are the equally weighted means of results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-method and within-method components of uncertainty, following the ISO Guide [3,4]. The coverage factor (k) is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and approximately 95 % confidence for each analyte.

^(b) The certified values for lead and mercury are each results from a single NIST method (see Table 4) for which a complete evaluation of all sources of uncertainty has been performed. The uncertainties for the certified values for these elements represent expanded uncertainties with a coverage factor of 2, with uncertainty components combined following the ISO Guide [4].

Table 2. Reference Values^{(a),(c)} (Dry-Mass Basis) for Selected Elements in SRM 2710a

Element	Mass Fraction (mg/kg)
Cesium	8.25 ± 0.11
Chromium	23 ± 6
Europium	0.82 ± 0.01
Gadolinium	3.0 ± 0.1
Lutetium	0.31 ± 0.01
Neodymium	22 ± 2
Nickel	8 ± 1
Rubidium	117 ± 3
Samarium	4.0 ± 0.2
Scandium	9.9 ± 0.1
Thallium	1.52 ± 0.02
Thorium	18.1 ± 0.3
Vanadium	82 ± 9

^(a) Reference values for all elements except chromium, nickel, samarium, and vanadium are based on results from one analytical method at NIST (see Table 4) and the uncertainties represent the expanded uncertainties, which include the combined Type A and Type B with a coverage factor of 2, following the ISO Guide [4].

^(b) Reference values for nickel and samarium are the equally weighted means of results from two analytical methods for nickel and two INAA experiments for samarium. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-method and within-method components of uncertainty, following the ISO Guide [3,4]. The coverage factor (k) is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and approximately 95 % confidence for each analyte.

^(c) Reference values for chromium and vanadium are based on a weighted mean calculated based on the DerSimonian-Laird method [5], which incorporates an estimate of the between-method variance into the weights. The expanded uncertainty listed with these values is calculated as $U = k u_c$, where $k = 2$, and u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-method and within-method components of uncertainty.

Table 3. Information Values^(a) (Dry-Mass Basis) for Selected Elements in SRM 2710a

Element	Mass Fraction (mg/kg)
Boron	20
Cerium	60
Dysprosium	3
Gold	0.2
Hafnium	7
Indium	7
Selenium	1
Silver	40
Tantalum	0.9
Terbium	0.5
Tungsten	190
Ytterbium	2
Zirconium	200

^(a) Information values are based on results from one analytical method at NIST

ANEXO V

Certificado do Material de Referência *Soil-5 (IAEA)* - página 1

Soil 5 - IAEA

TABLE 61

Concentrations of elements in IAEA's Soil-5 which can be recommended with a relatively high degree of confidence ^{*)}

Major and Minor Constituents

Element	Content Wt. %
Aluminium	8.19 ± 0.28
Potassium	1.86 ± 0.15
Sodium	1.92 ± 0.11

Trace Constituents

Element	Content µg/g
Arsenic	93.9 ± 7.5
Barium	561 ± 53
Cerium	59.7 ± 3.0
Cobalt	14.8 ± 0.76
Cesium	56.7 ± 3.3
Copper	77.1 ± 4.7
Gallium	18.4 ± 1.6
Lanthanum	28.1 ± 1.5
Rubidium	138 ± 7.4
Scandium	14.8 ± 0.66
Thorium	11.3 ± 0.73
Zinc	368 ± 8.2

^{*)} The reported uncertainties are confidence limits of the mean for a significance level of $\alpha = 0.05$.

Certificado do Material de Referência *Soil-5 (IAEA)* - página 2

TABLE 62

Concentrations of elements in IAEA's Soil-5 which can be recommended with a reasonable degree of confidence ^{*)}

Major and Minor Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>Wt. %</u>
Iron	4.45 $\pm$ 0.19

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>ug/g</u>
Beryllium	1.77 $\pm$ 0.27
Bromine	5.4 $\pm$ 1.0
Chromium	28.9 $\pm$ 2.8
Dysprosium	4.0 $\pm$ 1.0
Europium	1.18 $\pm$ 0.08
Hafnium	6.30 $\pm$ 0.30
Holmium	0.82 $\pm$ 0.83
Lithium	52.1 $\pm$ 33
Luettium	0.336 $\pm$ 0.044
Manganese	852 $\pm$ 37
Neodymium	29.9 $\pm$ 1.6
Lead	129 $\pm$ 26
Antimony	14.3 $\pm$ 2.2
Samarium	5.42 $\pm$ 0.39
Tantalum	0.764 $\pm$ 0.076
Terbium	0.665 $\pm$ 0.075
Uranium	3.04 $\pm$ 0.51
Ytterbium	2.24 $\pm$ 0.20

^{*)} The reported uncertainties are confidence limits of the mean for a significance level of $\alpha = 0.05$.

Certificado do Material de Referência *Soil-5 (IAEA)* - página 3

TABLE 63

Non-certified values for concentrations of certain elements in IAEA's Soil-5
(Information values only)

Major and Minor Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>Wt. %</u>
Calcium	(2.2)
Magnesium	(1.5)
Phosphorus	(0.11)
Silicon	(33)
Titanium	(0.47)

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>µg/g</u>
Silver	(1.9)
Boron	(63)
Bismuth	(12)
Cadmium	(1.5)
Gadolinium	(35)
Fluorine	(628)
Mercury	(0.79)
Molybdenum	(1.7)
Niobium	(9)
Nickel	(13)
Praseodymium	(5.0)
Selenium	(1.4)
Strontium	(330)
Thulium	(0.42)
Vanadium	(151)
Tungsten	(5.1)
Yttrium	(21)
Zirconium	(221)

ANEXO VI

Certificado do Material de Referência *Lake Sediment SL-1* (IAEA) - página 1 de 4

International Atomic Energy Agency
Analytical Quality Control Services
Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria

REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL

IAEA-SL-1

TRACE AND MINOR ELEMENTS IN LAKE SEDIMENT

Date of issue: September 1999^a

Recommended Values (Based on dry weight)

Element	Recommended Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
As	27.6	24.7 – 30.5	24
Ba	639	586 – 692	15
Ce	117	100 – 134	8
Co	19.8	18.3 – 21.3	35
Fe	67400	65700 – 69100	35
La	52.6	49.5 – 55.7	26
Mn	3460	3300 – 3620	34
Rb	113	102 – 124	12
Th	14	13 – 15	18
Ti	5170	4740 – 5600	15
V	170	155 – 185	20
Zn	223	213 – 233	26

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the recommended values and confidence intervals.

^a Revision of the original reference sheet dated December 1979

Information Values <i>(Based on dry weight)</i>			
Element	Information Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
Cd	0.26	0.21 – 0.31	7
Cr	104	95 – 113	34
Cs	7.0	6.1 – 7.9	20
Cu	30	24 – 36	31
Dy	7.5	5.3 – 9.7	5
Eu	1.6	1.1 – 2.1	10
Ga	23.7	18.6 – 28.8	11
Hf	4.2	3.6 – 4.8	7
Hg	0.13	0.08 – 0.18	5
K	14500	12400 – 16600	7
Lu	0.54	0.41 – 0.67	10
Na	1700	1600 – 1800	5
Ni	44.9	36.9 – 53.9	11
Pb	37.7	30.3 – 45.1	20
Sb	1.31	1.19 – 1.43	15
Sc	17.3	16.2 – 18.4	16
Se	2.85	1.31 – 4.37	7
Sm	9.25	8.74 – 9.76	8
Sr	80	37 – 123	7
Ta	1.58	1.00 – 2.16	6
Tb	1.40	0.94 – 1.86	7
U	4.02	3.69 – 4.35	15
Yb	3.42	2.77 – 4.07	5

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the information values and confidence intervals.

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in an international intercomparison exercise organized during 1977-1978. The details concerning the criteria for qualification as a recommended or an information value can be found in the report (IAEA/RL/64) "Intercomparison Run SL-1: Determination of Trace and Minor Elements in Lake Sediment IAEA-SL-1" [1]. This report is available free of charge upon request.

Intended Use

This sample is intended to be used as a reference material for the measurement of trace and minor elements in lake sediment samples. It can also be used as a quality control material for the assessment of a laboratory's analytical work, for the validation of analytical methods and for quality assurance within a laboratory.

ANEXO VII

Certificado do Material de Referência *Lake Sediment SL-3 (IAEA)* - página 1 de 4

International Atomic Energy Agency
Analytical Quality Control Services
Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria

REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL

IAEA-SL-3

TRACE AND MINOR ELEMENTS IN LAKE SEDIMENT

Date of issue: September 1999[■]

Recommended Values
(Based on dry weight)

Element	Recommended Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
As	3.2	3.0 – 3.4	17
Ce	45.5	43.8 – 47.2	14
Eu	0.66	0.64 – 0.68	14
Hf	9.1	8.5 – 9.7	18
K	8740	7910 – 9570	9
La	22.5	21.5 – 23.5	18
Nd	21.5	20.0 – 23.0	13
Rb	38.8	36.9 – 40.7	20
Sm	3.83	3.53 – 4.13	16
Sr	4700	4500 – 4900	14
Th	7.0	6.5 – 7.5	21

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the recommended values and confidence intervals.

■ Revision of the original reference sheet dated July 1987

Certificado do Material de Referência *Lake Sediment SL-3 (IAEA)* - página 2 de 4**Information Values**
(Based on dry weight)

Element	Information Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
Al	24500	23300 – 25700	5
Br	5.6	4.8 – 6.4	16
Ca	111100	107200 – 115000	9
Cs	1.38	1.24 – 1.52	16
Dy	2.22	1.65 – 2.79	6
Lu	0.30	0.27 – 0.33	12
Mg	27000	24600 – 29400	5
Na	6690	6360 – 7020	13
Sb	0.56	0.46 – 0.66	15
Sc	3.91	3.64 – 4.18	18
Ta	0.70	0.65 – 0.75	8
Tb	0.49	0.44 – 0.54	9
Ti	2610	2300 – 2920	5
U	2.30	2.08 – 2.52	13
Yb	1.89	1.77 – 2.01	14

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the information values and confidence intervals.

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in an international intercomparison exercise organized during 1986-1987. The details concerning the criteria for qualification as a recommended or an information value can be found in the report (IAEA/RL/143) "Report on the Intercomparison Run IAEA-SL-3: Trace Elements in Lake Sediment" [1]. This report is available free of charge upon request.

Intended Use

This sample is intended to be used as a reference material for the measurement of trace and minor elements in lake sediment samples. It can also be used as a quality control material for the assessment of a laboratory's analytical work, for the validation of analytical methods and for quality assurance within a laboratory.

Origin and preparation of the material

The lake sediment was collected from the Neusiedlersee, located some 80 km south-east of Vienna, Austria. The material was collected directly from the top layer of the sediment using a mud pump and then coarse particle were removed in the field by passing the sediment through a 1 cm sieve.

After removal of the superficial water, the sediment material still retained approximately 46% water by weight. The material was allowed to air dry for one month before being dried in an oven at 400 °C for 24 hours. After drying, the material was milled to pass a 500 µm sieve. This fraction was then passed through a 71 µm sieve and the collected material was designated SL-3 and was used for this intercomparison study. The material was thoroughly mixed in a rotating plastic drum for 48 hours and then bottled into plastic containers each containing approximately 25 g. Finally, the samples were irradiated to a dose of 2.5×10^4 Gy using a ^{60}Co source to ensure long-term stability of the material by inhibiting microbial action.

ANEXO VIII

Certificado do Material de Referência *BEN - Basalt* - página 1

Name	Basalt			
Reference	BE-N			
Working group	International Working Group - Groupe International de Travail (IWG-GIT)			
Weight	Sachet of 30g			
Availability	Available			
Price	20.00 €			
Source	From an old volcano near Essey-la-côte, near Nancy, Meurthe-et-Moselle, (France); sampled by H. de la Roche.			
Major elements				
Element	Number of results	Standard deviation	Working value (%)	95% confidence limits
SiO ₂	113	0.62	38.2	0.12
Al ₂ O ₃	115	0.41	10.07	0.08
Fe ₂ O ₃	55	0.47	5.34	0.13
FeO	61	0.3	6.74	0.08
MnO	116	0.02	0.2	0.004
MgO	116	0.44	13.15	0.08
CaO	12	0.37	13.87	0.22
Na ₂ O	116	0.23	3.18	0.04
K ₂ O	118	0.11	1.39	0.02
TiO ₂	117	0.14	2.61	0.03
P ₂ O ₅	92	0.13	1.05	0.03
H ₂ O ⁺	36	0.39	2.24	0.13
H ₂ O ⁻	61	0.15	0.5	0.04
CO ₂	27	0.23	0.74	0.09
Fe ₂ O ₃ T	130	0.35	12.84	0.06
Loss on ignition	44	0.4	2.45	proposed value
Trace elements				
Element	Number of results	Standard deviation	Working value (µg/g)	95% confidence limits
As	13	0.56	1.8	0.3
Ba	68	1.25	1025	30
Be	8	0.78	1.9	0.5
Cd	7	0.08	0.12	proposed value
Ce	51	24.08	152	4
Cl	12	87.89	200	proposed value
Co	62	7.78	60	2
Cr	71	48.84	360	12
Cs	22	0.33	0.8	0.1
Cu	56	10.86	72	3
Dy	18	0.2	6.4	0.2
Er	15	0.24	2.5	0.1
Eu	36	0.52	3.6	0.18
F	28	152.24	1000	60
Ga	22	6.2	17	2
Gd	22	1.4	9.7	0.6
Ge			1.2	proposed value
Hf	23	0.37	5.6	0.16
Hg			0.04	proposed value

Certificado do Material de Referência *BEN - Basalt* - página 2

Ho	12	0.22	1.1	0.13
In			0.08	proposed value
La	48	3	82	1.5
Li	28	3.37	13	1.3
Lu	26	0.08	0.24	0.03
Mo	9		2.8	0.3
Nb	36	24.01	105	8
Nd	36	2.6	67	1.5
Ni	67	26.48	267	7
Pb	31	5.38	4	2
Pr	11	3.36	17.5	0.6
Rb	76	8.79	47	2
S	11	149.7	300	proposed value
Sb	10	0.08	0.26	0.05
Sc	30	4.08	22	1.5
Sm	36	0.6	12.2	0.3
Sn	7	0.39	2	0.3
Sr	78	100	1370	25
Ta	20	0.88	5.7	0.4
Tb	24	0.28	1.3	0.1
Th	39	2.01	10.4	0.65
Ti			0.04	proposed value
Tm	11	0.07	0.34	0.04
U	30	0.49	2.4	0.18
V	47	33.37	235	10
W	15	10.73	29	5.6
Y	45	5	30	1.5
Yb	36	0.68	1.8	0.2
Zn	61	49.67	120	13
Zr	60	38.13	250	10
References:				
Date	Title		Reference	Authors
1980	Geostandards Newsletter		4:49-138	K. Govindaraju
1993	Geostandards Newsletter		17:227-294	K. Govindaraju and I. Roelandts

ANEXO IX

Certificado do Material de Referência *GSN - Granite* - página 1

Name	Granite			
Reference	GS-N			
Working group	Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT)			
Weight	Sachet of 30g			
Availability	Available			
Price	20.00 €			
Source	Senones, Vosges (France).			
Major elements				
Element	Number of results	Standard deviation	Working value (%)	86% confidence limits
SiO ₂	58	0.73	65.8	0.19
Al ₂ O ₃	60	0.33	14.67	0.09
Fe ₂ O ₃	28	0.29	1.92	0.11
FeO	29	0.19	1.65	0.07
MnO	55	0.013	0.056	0.004
MgO	61	0.2	2.3	0.05
CaO	63	0.19	2.5	0.05
Na ₂ O	56	0.17	3.77	0.05
K ₂ O	62	0.22	4.63	0.06
TiO ₂	61	0.1	0.68	0.03
P ₂ O ₅	50	0.058	0.28	0.02
H ₂ O ⁺	22	0.18	1.02	0.08
H ₂ O ⁻	26	0.13	0.28	0.05
CO ₂	6	0.08	0.18	0.07
Fe ₂ O ₃ T	63	0.14	3.75	0.04
Loss on ignition			1.33	proposed value
Trace elements				
Element	Number of results	Standard deviation	Working value (µg/g)	86% confidence limits
As	7	0.42	1.6	0.3
Ba	32	124	1400	44
Be	9	0.15	5.4	0.1
Bi			0.18	proposed value
Cd	6	0.012	0.04	proposed value
Ce	27	45.12	135	7
Cl	9	208.1	450	proposed value
Co	36	10.56	65	4
Cr	33	10.49	55	4
Cs	15	0.51	5.4	0.26
Cu	26	1.79	20	0.7
Dy	7	1.04	3.1	0.3
Er	8	0.4	1.5	0.15
Eu	27	0.16	1.7	0.06
F	15	156	1050	80
Ga	11	6.55	22	3
Gd	10	0.79	5.2	0.3
Ge			1.3	proposed value
Hf	11	0.54	6.2	0.33

Certificado do Material de Referência *GSN - Granite* - página 2

Hf	5	0.18	0.6	0.16
In			0.02	proposed value
La	30	7.34	75	2.7
Li	14	8.18	55	4.5
Lu	17	0.06	0.22	0.03
Mo	6	0.48	1.2	0.3
Nb	8	4.54	21	3
Nd	21	3.54	49	1.5
Ni	31	11.08	34	4
Pb	23	9.22	53	4
Pr			14.5	0.6
Rb	29	14.39	185	5
S	6	63.72	140	proposed value
Sb	7	0.22	0.7	0.17
Sc	15	0.68	7.3	0.4
Sm	22	0.51	7.5	0.22
Sn	5	1.36	3	0.2
Sr	30	51.63	570	19
Ta	13	0.36	2.6	0.2
Tb	14	0.08	0.6	0.04
Th	17	6.94	41	3.5
Tm			0.22	0.03
U	17	1.71	7.5	0.8
V	17	16.58	65	8
W	7	83.4	450	63
Y	18	12.15	16	0.6
Yb	22	0.54	1.4	0.15
Zn	30	9.05	48	3.3
Zr	20	33.47	235	15
References				
Date	Title		Reference	Authors
1982	Geostandards Newsletter		6:91-159	K. Govindaraju
1984	Geostandards Newsletter		8:173-206	K. Govindaraju
1989	Geostandards Newsletter		13:5-67	K. Govindaraju and I. Roelandts