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

**Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em
perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo**

GISIELE SCHENEMANN

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

Orientadora:
Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

São Paulo
2021

Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

GISIELE SCHENEMANN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:

Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

**São Paulo
2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SCHENEMANN, G. ***Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo***. 2021.

218 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Schenemann, Gisiele Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo / Gisiele Schenemann; orientadora Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro. -- São Paulo, 2021.
218 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. metais tóxicos. 2. elementos terras raras. 3. perfis sedimentares. 4. reservatórios. 5. INAA. I. Teixeira Fávaro, Dra. Déborah Inês, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Gisiele Schenemann

Título: Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr.:

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.:

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.:

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.:

Instituição: _____

Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço à profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro pela orientação, paciência, compreensão, pelos conselhos que vou levar para a vida e pelo exemplo de pesquisadora que é. O IPEN é uma referência graças a profissionais como você. Sou muito grata pela sua orientação.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de desenvolver esse estudo.

Aos professores do IPEN pelos ensinamentos nas disciplinas, nos laboratórios e nos corredores do CERPq.

Agradeço ao prof. Dr. Robson Leocádio Franklin pelas contribuições no seminário de área e à CETESB por conceder as amostras analisadas nesse trabalho.

Agradeço à Claudia, pela parceria desde o início, pela troca de experiência e por me acompanhar nas disciplinas, no seminário de área e na parte experimental.

Ao meu querido Willians, pelo amor, pela companhia nos dias mais difíceis, pelo suporte quando estou desorientada, pelo aprendizado diário e pela paciência quando sou teimosa. Você é a razão que falta para completar a minha emoção.

À minha família preciosa, que me ensinou o que era necessário para trilhar meu próprio caminho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

SCHENEMANN, G. **Avaliação da concentração de metais, elementos terras raras e traço presentes em perfis de sedimentos em reservatórios, estado de São Paulo.** 2021. 218p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

No presente estudo, perfis sedimentares dos reservatórios Taiaçupeba e Billings–braço do Ribeirão Taquacetuba, inseridos na UGRHI-6; o reservatório do Córrego Marinheirinho, na UGRHI-15 e o reservatório do Lobo-Broa, UGRHI-13, foram avaliados. Os perfis sedimentares foram coletados nos anos de 2016 e 2017 pela CETESB, a diferentes profundidades e fatiados a cada 2,5 cm in situ. Elementos maiores, traço e terras raras (ETR - Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) foram determinados pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). A determinação da concentração de metais e semimetais (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc e Zn) foi realizada pela CETESB, pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A avaliação da qualidade dos sedimentos em relação aos metais tóxicos Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni e Zn e metaloide As, foi feita pela comparação aos valores guias do Environmental Canada (TEL e PEL) e adotados pela CETESB. Foram utilizadas também as ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*), para avaliação dos níveis de poluição antrópica para os demais elementos analisados, a partir da transição sedimentar rio-reservatório. Para os ETR, verificou-se o padrão de distribuição e a normalização em relação ao PAAS (Pos Archean Australian Shale). O reservatório Taiaçupeba apresentou contribuição antrópica de Br, Cu, Fe, Hg e Zn e o reservatório Billings-braço Taquacetuba, Br, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Mn e P em seus perfis sedimentares, a partir de suas construções até os dias atuais; o reservatório Marinheirinho apresentou um baixo enriquecimento de Al, Cs, Cu, Hg, Sb e Zn e o reservatório Lobo-Broa, de As, Cd, Na e P e moderado de Sc e Zn, porém ambos os reservatórios se mostraram mais preservados. Para os ETR, não foi observada nenhuma contribuição antrópica nos perfis sedimentares. O presente estudo mostrou a importância da análise dos perfis sedimentares verticais, pois trazem informações a respeito do histórico de contaminação dos reservatórios, permitindo distinguir os sedimentos superficiais (mais recentes) de seus sedimentos mais antigos e, também, as concentrações geogênicas e as antrópicas, a partir de suas construções.

Palavras-chave: metais tóxicos, elementos terras raras, perfis sedimentares, reservatórios, INAA, ICP OES.

ABSTRACT

SCHENEMANN, G. **Metal, rare earth and trace elements evaluation in sediment profiles of reservoirs, São Paulo State.** 2021. 218p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

In this study, sedimentary profiles from the Taiaçupeba and Billings reservoirs-Ribeirão Taquacetuba branch, inserted in UGRHI-6; the Córrego Marinheirinho reservoir, at UGRHI-15 and the Lobo-Broa reservoir, UGRHI-13, were evaluated. Sedimentary profiles were collected in 2016 and 2017 by CETESB, at different depths and each sediment profile was sliced at 2.5 cm in situ. Major, trace and rare earth elements (REEs - Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb and Yb) were determined by the Instrumental Neutron Activation Analysis technique (INAA). The concentration determination of metals and semi-metals (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc and Zn) was carried out by CETESB, using the optical emission spectrometry with inductively coupled plasma technique (ICP OES). Sediment quality evaluation in relation to the toxic metals Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn and metalloid As, was performed by comparison to the guideline values of Environmental Canada (TEL and PEL) and adopted by CETESB. The Enrichment Factor (EF) and the Geoaccumulation Index (*IGeo*) tools were also used for the assessment of anthropogenic pollution levels for the other elements analyzed, based on the river-reservoir sedimentary transition. For REE, the distribution pattern in relation to PAAS (Pos Archean Australian Shale) was verified. The Taiaçupeba reservoir showed an anthropogenic contribution from Br, Cu, Fe, Hg and Zn and the Billings reservoir- Taquacetuba branch for Br, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Mn and P in their sedimentary profiles, from their constructions up to the current days; the Marinheirinho reservoir showed a low enrichment of Al, Cs, Cu, Hg, Sb and Zn and the Lobo-Broa reservoir of As, Cd, Na and P and moderate enrichment for Sc and Zn, however both reservoirs were more preserved. For the REE, no anthropogenic contribution was observed in the sedimentary profiles. The present study showed the importance of vertical sedimentary profile analysis, as they bring information about the contamination history of the reservoirs, allowing to distinguish the superficial sediments (newer) from their oldest ones and, also, the geogenic and anthropogenic concentrations, from their constructions.

Keywords: toxic metals, rare earth elements, sedimentary profiles, reservoirs, INAA, ICP OES.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 — Fontes antrópicas e usos dos elementos tóxicos através dos quais eles podem ser introduzidos no meio ambiente	31
Tabela 1.2 — Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce)	36
Tabela 3.1 — Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas, data de coleta, profundidade do perfil (cm) e número de frações resultantes após o fatiamento.....	73
Tabela 3.2 — Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA.....	77
Tabela 3.3 — Valores de Limite de Detecção (LD) (mg kg^{-1}) e Limite de Quantificação (LQ) (mg kg^{-1}), obtidos pela técnica de INAA, para o MRC BEN (Basalt)	79
Tabela 3.4 — Categorias para classificação do FE (SUTHERLAND, 2000)	80
Tabela 3.5 — Valores das profundidades correspondentes as transições sedimentares e dos valores basais, para os reservatórios do presente estudo	81
Tabela 4.1 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA ao longo do perfil sedimentar, coletado no reservatório Taiaçupeba (PEBA 00900).....	87
Tabela 4.2 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA para os ETR, ao longo do perfil sedimentar, coletado no reservatório Taiaçupeba (PEBA 00900)	88
Tabela 4.3 — Dados de concentração (mg kg^{-1}) para metais, metalóides e traços em sedimentos superficiais obtidos no presente estudo e outros publicados na literatura, região do Alto Tietê	99
Tabela 4.4 — Resultados de FE (FE>1,5) calculados considerando-se as concentrações dos elementos na fatia correspondente a 30cm como valores basais, Reservatório Taiaçupeba determinados por INAA.....	104
Tabela 4.5 — Valores de <i>IGeo</i> calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 30 cm como valores basais, com e sem correção para a % de finos, reservatório Taiaçupeba	105
Tabela 4.6 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA ao longo do perfil sedimentar, coletado no reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100).....	107

Tabela 4.7 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA para os ETR, ao longo do perfil sedimentar coletado no reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100).....	108
Tabela 4.8 — Comparação de dados de concentração (mg kg^{-1}) para metais, metalóides e traços do reservatório Billings- braço Taquacetuba e outros trabalhos da literatura.....	118
Tabela 4.9 — Resultados de FE (FE>1,5), utilizando-se como valores basais os valores de concentração da fatia correspondente a 25cm do perfil sedimentar, reservatório Billings – braço Taquacetuba , determinados por INAA	122
Tabela 4.10 — Valores de <i>IGeo>0</i> calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 25 cm como valores basais, com correção para a % de finos, reservatório Billings – braço Taquacetuba	122
Tabela 4.11 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do Reservatório Marinheirinho (RMAR02900)	124
Tabela 4.12 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para os ETR, nas amostras do perfil sedimentar do Reservatório Marinheirinho (RMAR02900)	126
Tabela 4.13 — Resultados de FE (FE>1,5), calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 70 cm como valores basais, reservatório Marinheirinho	137
Tabela 4.14 — Valores de <i>IGeo>0</i> calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 70 cm como valores basais, com correção para a % de finos, reservatório Marinheirinho	137
Tabela 4.15 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do Reservatório Lobo - Broa	139
Tabela 4.16 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do Reservatório Lobo - Broa	140
Tabela 4.17 — Resultados de FE (FE>1,5) calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 15 cm como valores basais, reservatório do Lobo-Broa	150
Tabela 4.18 — Valores de <i>0<IGeo<1</i> calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 15 cm como valores basais, com correção para a % de finos, reservatório Lobo-Broa	151
Tabela 4.19 —Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por MC LENNAN (1989)	164

Tabela 4.20 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do reservatório Taiaçupeba: somatória total (ETRT), dos leves (ETRL), dos pesados (ETRP), anomalias de Ce e Eu e relação entre $(La/Yb)_N$ e Th/U.....	167
Tabela 4.21 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do reservatório Billings-braço Taquacetuba : somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(La/Yb)_N$ e Th/U.	170
Tabela 4.22 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do reservatório Marinheirinho : somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(La/Yb)_N$ e Th/U.	175
Tabela 4.23 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do reservatório Lobo/Broa : somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(La/Yb)_N$ e Th/U.....	179

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 — Principais impactos decorrentes das atividades humanas nos recursos hídricos no Brasil	20
Figura 1.2 — Zona fluvial, zona intermediária e zona lacustre de um reservatório.....	23
Figura 1.3 — Localização dos reservatórios Taiaçupeba, Taquacetuba, Marinheirinho e Lobo-Broa, inseridos nas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) do estado de São Paulo	40
Figura 2.1 — Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo...	47
Figura 2.2 — Secção transversal de uma tocha utilizada em espectroscopia de emissão ...	54
Figura 2.3 — Temperaturas atingidas pelo plasma de argônio	55
Figura 3.1a – Representação gráfica do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT)	59
Figura 3.1b – Representação gráfica do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT)	60
Figura 3.2 — Mapa da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (BAT).....	62
Figura 3.3 — Localização do ponto de coleta do reservatório Taiaçupeba.....	63
Figura 3.4 — Bacia hidrográfica da represa Billings e Represa Guarapiranga.....	66
Figura 3.5 — Captação de água no Braço Taquacetuba no reservatório Billings para transposição para o reservatório Guarapiranga.....	66
Figura 3.6 — Ponto de amostragem e de captação da Sabesp no reservatório (Ponto BITQ 00100)	67
Figura 3.7 — Ponto de captação de água do reservatório do Córrego do Marinheirinho ...	69
Figura 3.8 — Localização do ponto de amostragem, reservatório do Córrego do Marinheirinho	70
Figura 3.9 — Mapa de localização do reservatório Broa	72
Figura 3.10 — Localização do ponto de amostragem, reservatório Lobo-Broa.....	72
Figura 3.11 — Representação esquemática da transição sedimentar rio/reservatório	81
Figura 4.1 — Valores de Zeta score para os materiais de referência certificados analisados BEN-Basalt, SL-1(IAEA) e SL-3(IAEA)	85
Figura 4.2 — Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Taiaçupeba , determinados por INAA (transição sedimentar – 32,5 cm)	89
Figura 4.3 — Distribuição dos elementos terras raras (ETR) (mg kg^{-1}) no perfil de sedimentos do Reservatório Taiaçupeba , determinados por INAA (transição sedimentar – 32,5 cm)	91

Figura 4.4 — Distribuição de metais, As, COT (%), Areia (%) e Argila (%) ao longo do perfil sedimentar do reservatório Taiaçupeba	94
Figura 4.5 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil do reservatório Taiaçupeba, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL.....	102
Figura 4.6 — Distribuição dos elementos (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100), determinados por INAA (transição sedimentar – 27,5cm).....	109
Figura 4.7 — Distribuição dos elementos terras raras ETR (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100), determinados por INAA (transição sedimentar – 27,5cm).....	111
Figura 4.8 — Distribuição de metais, As, COT (%), Areia (%) e Argila (%), ao longo do perfil sedimentar do reservatório Billings – braço Taquacetuba	113
Figura 4.9 — Concentração de As, Cr e Zn ao longo do perfil sedimentar do reservatório Billings – braço Taquacetuba , em comparação com os valores orientadores TEL e PEL	120
Figura 4.10 — Distribuição dos elementos (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Marinheirinho , determinados por INAA (transição sedimentar 72,5 cm)	127
Figura 4.11 — Distribuição dos elementos terras raras (ETR) (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Marinheirinho, determinados por INAA(transição sedimentar 72,5 cm).....	129
Figura 4.12 — Variação de concentração com a profundidade, para os elementos determinados por ICP OES, COT (%) e % de Areia e Argila, reservatório Marinheirinho	131
Figura 4.13 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil sedimentar do reservatório Marinheirinho , em comparação com os valores orientadores TEL e PEL	135
Figura 4.14 — Distribuição dos elementos (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Lobo-Broa , determinados por INAA (transição sedimentar – 17,5 cm) ...	141
Figura 4.15 — Distribuição dos elementos terras raras (mg kg ⁻¹) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Lobo- Broa , determinados por INAA (transição sedimentar – 17,5 cm)	143
Figura 4.16 — Variação de concentração com a profundidade, para os elementos determinados por ICP OES, COT (%), % Areia, % Silte e % Argila, reservatório do Lobo-Broa	145

Figura 4.17 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil do reservatório Lobo-Broa, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL	149
Figura 4.18 - Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba	153
Figura 4.19 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba	154
Figura 4.20 — Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba	155
Figura 4.21 – Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do reservatório Billings braço Taquacetuba	156
Figura 4.22 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos reservatório Billings braço Taquacetuba	157
Figura 4.23 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sb, Sc, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório Billings braço Taquacetuba	157
Figura 4.24 - Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho	159
Figura 4.25- Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho	160
Figura 4.26 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Sb, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho	160
Figura 4.27 – Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, a partir da transição sedimentar, para o de sedimentos do perfil do reservatório Lobo-Broa	162
Figura 4.28 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, a partir da transição sedimentar, para o perfil de sedimentos do reservatório do Lobo-Broa	162
Figura 4.29 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Sb, Th, U e Zn) e por ICP OES, a partir da transição sedimentar, para o perfil de sedimentos do reservatório Lobo-Broa	163
Figura 4.30 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba : a) por elemento; b) por profundidade	168

Figura 4.31 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Billings-braço Taquacetuba : a) por elemento; b) por profundidade.....	171
Figura 4.32 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório do Marinheirinho ; a) por elemento; b) por profundidade	177
Figura 4.33 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório do Lobo-Broa (valores de Nd foram excluídos): a) por elemento; b) por profundidade	180

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	18
1.1. Sedimento	24
1.2. Perfis sedimentares (perfis verticais)	26
1.3. Metais em sedimentos	28
1.4. Toxicidade dos elementos e principais fontes antrópicas no meio ambiente.....	29
1.5. Elementos Terras Raras (ETR)	32
1.6. Valores orientadores de qualidade de sedimentos ou Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS).....	34
1.7. Revisão de literatura – avaliação da qualidade de sedimentos em rios, lagos, reservatórios e estuários.....	36
1.8. Áreas de Estudo – descrição das UGRHI	39
1.8.1. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-6).....	40
1.8.2. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos da sub-bacia Turvo-Grande (UGRHI-15).....	42
1.8.3. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Tietê-Jacaré (UGRHI-13)	43
1.9. Objetivos gerais.....	44
1.9.1. Objetivos específicos	44
2 METODOLOGIA	46
2.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)	46
2.2. Espectrometria Gama.....	49
2.3. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação	50
2.4. Características da NAA comparada a outras técnicas de análise elementar (IAEA 2001).....	51
2.5. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP OES)	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1. Áreas de estudo - descrição	57
3.1.1. Reservatório do Taiaçupeba (Mogi das Cruzes/Suzano)	57

3.1.2. Reservatório Billings – Braço do Ribeirão Taquacetuba.....	63
3.1.3. Reservatório Marinheirinho	67
3.1.4. Reservatório Carlos Botelho – Lobo Broa (São Carlos).....	70
3.2. Amostragem	73
3.3. Preparação das amostras de sedimentos	74
3.4. Análise Granulométrica	74
3.5. Carbono Orgânico Total (COT).....	75
3.6. Determinação de metais e elementos pela técnica de ICP OES.....	75
3.7. Determinação de metais, elementos traço e terras raras pela técnica de INAA	76
3.7.1. Espectrometria Gama.....	76
3.7.2. Cálculo de concentração e incertezas.....	77
3.7.3. Validação da metodologia de INAA.....	77
3.7.4. Critério de Zeta score para aceitação dos resultados	78
3.7.5. Limite de Detecção e Quantificação	78
3.8. Fator de Enriquecimento (FE).....	79
3.9. Índice de Geoacumulação (<i>IGeo</i>).....	82
3.10. Análise estatística	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1. Validação da metodologia de INAA	85
4.2. Resultados das análises dos perfis sedimentares verticais por INAA	86
4.2.1. Resultados obtidos na análise das amostras do perfil sedimentar do reservatório Taiaçupeba.....	86
4.2.2. Resultados obtidos para as amostras do perfil do Reservatório Billings – Braço Taquacetuba (BITQ00100).....	106
4.2.3. Resultados obtidos para as amostras do perfil do reservatório do Marinheirinho (RMAR 02900).....	123
4.2.4. Resultados obtidos para as amostras do perfil do Reservatório Lobo-Broa (BROA02800).....	138
4.3. Análise de Agrupamento	152
4.4. Padrão de distribuição dos elementos terras raras (ETR), ao longo dos perfis sedimentares	163

5 CONCLUSÕES	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185
ANEXO 1 – Resultados de concentrações de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba (PEBA 00900), analisados e publicados pela CETESB (2017).....	202
ANEXO 2 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Taiacupeba (PEBA 00900) obtidos pela técnica de ICP OES (CETESB, 2017), em comparação com os valores orientadores TEL e PEL	203
ANEXO 3 - Resultados de FE ($FE > 1,5$), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 30 cm do perfil sedimentar do reservatório Taiacupeba, para os resultados de ICP OES	204
ANEXO 4 - Valores de $IGeo > 0$ calculados considerando-se a fatia correspondente a 30,0 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, reservatório Taiacupeba (PEBA 00900).....	205
ANEXO 5 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100) (CETESB (2017)	206
ANEXO 6 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Billings – braço Taquacetuba, obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2017).....	207
ANEXO 7 - Resultados de FE ($FE > 1,5$), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 25 cm do perfil sedimentar do reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100), para os resultados de ICP OES	208
ANEXO 8 - Valores de $IGeo > 0$ calculados considerando-se a fatia correspondente a 25,0 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100), para os resultados de ICP OES.....	209
ANEXO 9 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho (RMAR02900), analisados e publicados pela CETESB (2017).....	210
ANEXO 10 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho, obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2017).....	212

ANEXO 11 - Resultados de FE ($FE > 1,5$), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 70 cm do perfil sedimentar do reservatório Marinheirinho (RMAR02900), para os resultados de ICP OES	213
ANEXO 12 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ obtidos considerando-se a fatia correspondente a 70 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, reservatório Marinheirinho (RMAR02900), para os resultados de ICP OES.....	214
ANEXO 13 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Lobo-Broa (BROA02800), analisados e publicados pela CETESB (2018).....	215
ANEXO 14 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do reservatório Lobo-Broa , obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2018)	216
ANEXO 15 - Resultados de $FE > 1,5$ calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 15 cm do perfil sedimentar do reservatório Lobo-Broa (BROA02800), para os resultados de ICP OES	217
ANEXO 16 - Valores de $I_{Geo} > 0$ calculados considerando-se a fatia correspondente a 15 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, reservatório Lobo-Broa (BROA02800).....	218

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental para manter os ciclos de vida, a biodiversidade dos organismos e a sobrevivência da espécie humana. O ciclo hidrológico apresenta componentes bem conhecidos, especialmente no que se refere aos volumes de água nos vários compartimentos sólidos, líquidos e gasosos, nas águas superficiais e nas águas subterrâneas. Esse ciclo compõe-se de precipitação, evaporação, transpiração, infiltração, percolação e drenagem. Entretanto, a velocidade de deslocamento e transformação de cada um dos componentes desse ciclo variou nas diferentes eras geológicas (TUNDISI, 2006; TUNDISI, 2014).

Aproximadamente 97,5% da água do planeta Terra está nos oceanos como água salgada e dos 2,5% restantes, a maior parte se encontra congelada em calotas polares, e apenas 0,3% encontra-se em rios, lagos e aquíferos subterrâneos (ANA, 2018). Apesar da abundância do recurso natural no planeta, apenas uma pequena parte encontra-se acessível e aproveitável para suprir as necessidades da humanidade.

O consumo de água foi ampliado para atender a atividades humanas, tais como: água para produção agrícola, água para abastecimento público, produção de hidroeletricidade, recreação, turismo, pesca, aquacultura, transporte e navegação, mineração e usos estéticos. Dos usos múltiplos da água, também decorrem inúmeros impactos (TUNDISI, 2006).

A disparidade no suprimento de água em relação às regiões, nações e continentes é causa de diferenças na velocidade e no processo de desenvolvimento, gerando conflitos, desigualdades sociais e oportunidades diferentes de saúde adequada, trabalho, renda e educação (ROGERS et al., 2006). Estudos estratégicos referentes aos recursos hídricos são, portanto, fundamentais para examinar disponibilidades, demandas de água e as interações entre os processos biogeofísicos envolvidos no ciclo e usos múltiplos de água e o desenvolvimento econômico e social (TUNDISI, 2014).

O Brasil possui aproximadamente 12% das águas doces disponíveis em todo o planeta Terra (TUNDISI, 2014). Entretanto, esses recursos não estão distribuídos regularmente no território brasileiro (TUNDISI, 2014). De acordo com o relatório da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011), apesar de o Brasil possuir grande oferta de água em termos globais, existe uma distribuição desigual dos recursos hídricos. Cerca de 80%

da água concentra-se na região Amazônica onde se tem apenas 5% da população do país e os restantes 20%, são destinados para as demais regiões do país ocupadas por cerca de 95% da população brasileira (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2002). Como efeito, há uma grande disponibilidade hídrica na Amazônia, e escassez de água em outras regiões, como por exemplo, no Nordeste do Brasil.

No Brasil os usos dos recursos hídricos são diversificados e a suas necessidades estão relacionadas com o desenvolvimento social, agrícola e industrial das regiões hidrográficas. Também está intrinsecamente relacionada com a densidade populacional e o grau de urbanização. Os usos múltiplos de recursos hídricos dependem exclusivamente de águas superficiais e subterrâneas (TUNDISI, 2014).

A qualidade dos recursos hídricos vem sendo comprometida ao longo da história do ser humano e do seu desenvolvimento. Este comprometimento da qualidade da água passou a ser mais acentuado com o avanço da industrialização, com o desenvolvimento tecnológico e com a explosão demográfica, em especial nas zonas urbanizadas, acarretando a degradação da qualidade dos recursos hídricos (USSIER, 2007).

A obtenção de água para abastecimento representa o meio mais nobre de utilização deste recurso natural, mas demanda maior grau de qualidade e quantidade. Em decorrência do padrão de consumo, do aumento da população, e do acelerado crescimento de consumo de água na agricultura, na indústria e no próprio abastecimento público, necessita-se cada vez mais de água com elevado grau de qualidade, no entanto, a oferta é cada vez mais limitada (USSIER, 2007). A poluição dos mananciais com agrotóxicos, os efeitos negativos do desmatamento e assoreamento, irrigação agrícola feita de forma inadequada, a impermeabilização do solo, descarte de efluentes entre outras ações do homem, tem sido responsável pela redução da disponibilidade (USSIER, 2007).

As atividades humanas têm grande influência sobre a qualidade dos recursos hídricos. A Figura 1.1 resume os principais impactos nas bacias hidrográficas e suas consequências nos recursos hídricos, na biodiversidade aquática, nos custos do tratamento e na perda dos serviços dos ecossistemas aquáticos, para melhor potabilidade, e custos elevados na recuperação e proteção das reservas das águas superficiais e subterrâneas (TUNDISI, 2014).

Figura 1.1 — Principais impactos decorrentes das atividades humanas nos recursos hídricos no Brasil

Fonte: TUNDISI, 2014.

De acordo com TUNDISI (2014), há uma cadeia e um conjunto de interações e consequências que afetam os ecossistemas aquáticos e a economia regional, a saúde humana, a disponibilidade hídrica e a perda de serviços ecossistêmicos. Os principais impactos e suas consequências são:

- ✓ Desmatamento e erosão do solo.
- ✓ Aumento da carga de nitrogênio e fósforo e eutrofização a partir das áreas agrícolas e dos despejos urbanos não tratados.
- ✓ Sedimentação de lagos, rios e represas.
- ✓ Poluição atmosférica e contaminação do ar, solo e água.
- ✓ Alterações da biodiversidade devido à toxicidade.
- ✓ Alterações da biodiversidade devido à introdução de espécies exóticas.
- ✓ Contaminação da água superficial, do sedimento e das águas subterrâneas por metais tóxicos.
- ✓ Acidificação.
- ✓ Poluição orgânica (Poluentes Orgânicos Persistentes).
- ✓ Remoção e destruição das áreas alagadas.
- ✓ Degradação de rios (construção de canais, construção de reservatórios, hidrovias).

- ✓ Degradação das várzeas.
- ✓ Poluição térmica.
- ✓ Depleção de estoques pesqueiros.
- ✓ Poluição por despejos de combustíveis.
- ✓ Despejos de resíduos sólidos industriais.
- ✓ Despejos de resíduos sólidos urbanos.
- ✓ Despejos de resíduos tóxicos.
- ✓ Salinização de reservatórios no Semiárido.
- ✓ Aumento de contaminação bacteriana e formação de agregados orgânicos bactéria-argila.
- ✓ Aumento da distribuição geográfica e da incidência de doenças de veiculação hídrica.
- ✓ Aumento dos riscos à saúde pública e da insegurança coletiva das populações.

Este conjunto de impactos está distribuído em todas as bacias hidrográficas do Brasil, com maior ou menor intensidade, dependendo do adensamento urbano, do volume das atividades industriais e agrícolas (TUNDISI, 2014). Os impactos provocam os seguintes problemas: o aumento da toxicidade de águas superficiais e subterrâneas e da biota aquática; aumento dos custos de tratamento de água para produção de água potável; os impactos na saúde humana, gerando mais gastos econômicos com tratamentos e internações; aumento da vulnerabilidade das populações humanas.

Para atender a demanda e ampliar o aproveitamento hídrico, foram construídos reservatórios a partir do represamento de rios, com a finalidade de regularizar o fluxo das águas e manter uma geração de energia constante ao longo do tempo (FRANKLIN, 2017). Com a construção dos reservatórios, surgiram ecossistemas lacustres artificiais em grande quantidade, 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, 2011).

A construção de reservatórios representa uma das grandes causas de modificações do ciclo hidrológico e de impactos, com efeitos positivos e negativos. Alguns impactos positivos podem ser destacados: a produção de energia, a retenção de água no local, proteção contra cheias das áreas a jusante e fonte de água potável para sistemas de abastecimento. Em contrapartida, os seguintes aspectos negativos podem ser citados: degradação da qualidade hídrica do local, perda da biodiversidade de rios e espécies,

excessiva imigração humana para a região do reservatório, com os consequentes problemas sociais, econômicos e de saúde (STRASKRABA; TUNDISI, 1999).

A qualidade da água armazenada nos reservatórios pode ser influenciada por muitos fatores, como o clima, as bacias hidrográficas que o formam, estrutura do solo, vegetação ao redor do mesmo, encostas de terra e flutuação dos níveis de água. As atividades humanas à montante do reservatório, também influenciam diretamente nesta qualidade (SOUZA, 2017).

As causas de degradação da qualidade da água, ou seja, os fatores que influenciam na qualidade da água, podem ser classificados como fontes pontuais de poluição, que englobam os efluentes de indústrias e de esgoto, cujo local de lançamento e despejo é conhecido, e fontes difusas, compostas pela drenagem urbana e agrícola, pela precipitação atmosférica, entre outros. (SOUZA, 2017).

Em reservatórios de clima tropical, as variáveis: temperatura da água, condutividade, oxigênio dissolvido e sólidos em suspensão são as que mais se alteram entre as estações do ano. Os reservatórios recebem calor nos períodos mais quentes e perdem calor nos períodos mais frios. A temperatura e o teor de oxigênio dissolvido tendem a diminuir pelo aquecimento durante o dia e aumentar pelo resfriamento no período noturno. Além disso, a fotossíntese da vegetação submersa também exerce grande influência na variação diurna do teor de oxigênio dissolvido (SILVA et al., 2008).

Com o aumento das chuvas, o pH tende a diminuir e aproximar-se da neutralidade, pois ocorre maior diluição dos compostos dissolvidos e escoamento mais rápido, pelo aumento no volume de água. Apesar de se inter-relacionarem, as variáveis físico-químicas podem ser influenciadas pelo meio externo, como a ocorrência de precipitação (SILVA et al., 2008). O regime de chuvas no Brasil apresenta sazonalidade marcante com estação seca e chuvosa em épocas diferentes do ano, de acordo com a localização geográfica. Além da variação mensal da chuva, seu ciclo diurno também varia espacialmente e isso, pode afetar o comportamento das variáveis físico-químicas do reservatório (SILVA et al., 2008).

Em um reservatório, podem ser definidas três zonas distintas: uma com características próximas às de rio (fluvial), localizada na parte alta do reservatório; outra semelhante ao ambiente de lago (lacustre), próximo à barragem e uma de transição entre os dois ambientes. Dessa forma, em geral, a zona fluvial é mais rasa, com maior velocidade de fluxo e, por isso, menor tempo de retenção, menor penetração de luz e maior concentração de material em suspensão e de nutrientes. A zona lacustre possui

características opostas à zona fluvial, e a de transição possui características intermediárias. Também é na zona de transição que, geralmente, ocorre maior produtividade primária fitoplanctônica, pois nessa porção do reservatório há uma boa relação entre nutrientes e luminosidade, conferindo assim boas condições para as algas (THORNTON, 1990). Na Figura 1.2 apresenta-se a representação da zona fluvial, a zona intermediária e a zona lacustre de um reservatório.

Figura 1.2 — Zona fluvial, zona intermediária e zona lacustre de um reservatório

Fonte: adaptado de SERAFIM-JUNIOR et al., 2011.

Em consequência do represamento da água em reservatórios, ocorrem mudanças na velocidade de escoamento. Os rios constituem um regime lótico, caracterizado pelo fluxo de água constante que se desloca da nascente à foz. Com a construção de reservatórios, o regime é alterado de lótico para lântico, caracterizado por águas paradas e sem corrente. Em função disso, deve-se reconhecer que são formados gradientes longitudinais químicos, físicos e biológicos. Assim a organização espacial de reservatórios inclui três regiões principais: a lótica, a de transição e a lântica, as quais se distinguem pelas características físicas e químicas da água, pelo sedimento e pela organização das comunidades biológicas, principalmente planctônicas e bentônicas, que respondem mais rapidamente às condições de maior ou menor fluxo d'água, bem como a composição física e química da água e dos sedimentos (USSIER, 2007).

A baixa velocidade de escoamento das águas favorece a deposição dos materiais particulados em suspensão no fundo do reservatório, formando o sedimento (CETESB, 2016; ESTEVES, 1998).

1.1. Sedimento

Os cursos d'água transportam materiais particulados, e há tendência natural para que esses materiais se depositem quando ocorre uma diminuição na velocidade da água. Dessa forma os reservatórios podem ser considerados como bacias coletoras de sedimentos (USSIER, 2007).

Sedimento é a camada de material particulado que se encontra em contato com a parte inferior dos corpos de água natural. É uma das matrizes mais complexas do ecossistema aquático, pois é responsável pelo transporte, liberação e acumulação de compostos tóxicos e nutrientes. Os elementos podem ser liberados da fase sólida para a fase dissolvida pela atividade microbiana e mudanças nos fatores físico-químicos que afetam o meio, incluindo pH, salinidade e condições de óxido-redução. (FORSTNER, 2004).

De acordo com BAIRD (2002), os sedimentos são definidos como camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que estão junto à parte inferior dos corpos de água natural. As partículas que formam os sedimentos originam-se da ação do intemperismo e da erosão de rochas, das atividades de organismos, de erupções vulcânicas, de processos químicos que ocorrem na água e, até mesmo, do espaço, tendo como fonte a poeira interplanetária e os impactos de grandes asteróides e cometas (TRAMONTE, 2014).

Os sedimentos podem reter espécies químicas orgânicas e inorgânicas e menos de 1% das substâncias que atingem um sistema aquático são dissolvidas em água e, conseqüentemente, mais de 99% são estocadas no compartimento sedimentar (FORSTNER, 1995). A análise química de sedimentos fornece uma eficiente ferramenta para o gerenciamento da qualidade hídrica (FORSTNER, 2004), permitindo avaliar o nível de contaminação dos corpos d'água a partir do acúmulo de elementos químicos e compostos orgânicos no sedimento (FROEHNER et al., 2010).

O sedimento tem sido cada vez mais utilizado em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antrópicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis pelo uso de variáveis

da água. A presença de contaminantes no sedimento potencializa a transferência destes para a coluna de água (CETESB, 2019).

O Critério de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos (CQS) classifica o sedimento em categorias de acordo com linhas de evidência. As três principais são: Contaminação Química, Comunidade Bentônica e Toxicidade, este último incluindo teste de toxicidade com *Hyallela azteca* (CETESB, 2014).

O diagnóstico químico é complementado pela análise do Fósforo Total, que avalia a extensão do grau de eutrofização dos corpos hídricos. Analisam-se também Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Kjeldahl que, juntamente com o Fósforo Total, avaliam a sua qualidade biogeoquímica, notadamente a carga interna de nutrientes e a condição de eutrofização desses corpos de água (CETESB, 2014).

Os sedimentos têm sido considerados parte integral e dinâmica das bacias hidrográficas, estuários e zonas costeiras (FORSTNER, 2004), fornecendo habitat para diversos organismos aquáticos e funcionando como os principais repositórios da maioria das substâncias químicas persistentes introduzidas nas águas superficiais (US EPA, 2000).

A importância do monitoramento de sedimentos no controle da poluição dos ecossistemas aquáticos deve-se ao potencial de acúmulo destes elementos e compostos, onde podem atingir concentrações elevadas, chegando a níveis superiores às rochas de embasamento da região dos reservatórios. Em geral, menores níveis de concentração de metais são encontradas nas águas, enquanto macrófitas, organismos bentônicos e principalmente, os sedimentos, normalmente apresentam concentrações mais elevadas, representando melhores indicadores do nível de contaminação do ambiente.

Os metais tóxicos associados aos sedimentos podem ser classificados como residuais e não residuais. Os elementos residuais têm origem na estrutura cristalina dos minerais do sedimento. Os não residuais são incorporados aos sedimentos por processos físico-químicos como adsorção, precipitação e complexação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Metais como o Sr e o Zr são derivados de material litológico constituindo, principalmente, as fontes residuais. Os metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e outros podem ser considerados elementos residuais, mas são encontrados, principalmente, como resultado de atividades antrópicas sendo então classificados como não residuais (USSIER, 2007).

Os metais presentes no sedimento podem estar sob diferentes formas químicas, denominadas fases geoquímicas, devido às condições ambientais do próprio sedimento e também da coluna d'água. Destas frações, cinco são consideradas relevantes, por

apresentarem seu comportamento influenciado por condições específicas no ambiente (TESSIER et al. 1979). Estas fases geoquímicas podem ser definidas como:

- ✓ Fase trocável – compreende os íons dos metais associados com a superfície de troca dos argilominerais, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica, absorvidos na interface sólido/líquido como resultado de forças intermoleculares, relativamente fracas.

- ✓ Fase oxidável – inclui os metais ligados à matéria orgânica e sulfetos. As substâncias húmicas são as principais componentes da matéria orgânica presente no sistema aquático, possuindo grande capacidade de incorporação de metais.

- ✓ Fase carbonática – inclui os metais coprecipitados aos carbonatos, sendo fortemente afetada por variações de pH

- ✓ Fase residual – caracterizada por conter os metais de origem natural, na fase dos silicatos, ligados às redes cristalinas dos minerais.

O somatório das concentrações de metais nas quatro primeiras fases é considerado potencialmente biodisponível, podendo conter metais tanto de origem natural quanto de origem antrópica.

Nos reservatórios, os sedimentos permitem distinguir os processos geogênicos (condição de origem e formação do rio ou lago) dos processos antrópicos, correspondente à sedimentação após a construção da barragem (COHEN, 2003). Esta informação é obtida com a análise da secção de sedimento coletado na vertical, perpendicular ao leito do reservatório (FRANKLIN, 2017).

O acúmulo de sedimentos no fundo dos reservatórios é importante no estudo de processos de avaliação ambiental. Os sedimentos superficiais (camadas recentes de sedimentação) retratam a atualidade do corpo hídrico, enquanto os sedimentos mais profundos indicam um histórico da formação geológica do local. (FRANKLIN, 2017).

1.2. Perfis sedimentares (perfis verticais)

O sedimento superficial é formado pela camada de sedimento que permanece em contato direto com a coluna d'água. As variações nas características do meio podem liberar um componente incorporado ao sedimento e mobilizar para a fase dissolvida (CETESB, 2016). Esse sedimento é considerado um excelente indicador ambiental, pois reflete as condições existentes no momento de deposição (KIM, 2017). No entanto, a fração superficial do sedimento não representa as condições pretéritas do ambiente aquático.

Para estudos de transformações ambientais em diferentes períodos, são analisadas colunas sedimentares, também chamadas de perfis ou testemunhos de sedimentos, que permitem obter registros históricos relacionados aos processos deposicionais. As informações que podem ser geradas remetem a períodos remotos, onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica, podendo remeter até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo de uma série de alterações ambientais (WISNIESKI et al., 2016).

Em reservatórios, os sedimentos carregados permanecem por muitos anos. O perfil de sedimentos propicia um registro histórico dos processos que ocorreram pré e pós-barramento, pois os registros destes sedimentos apresentam-se bem preservados, e podem ser datados com muita precisão, ou seja, podem mostrar a idade e a taxa deposicional mediante as quais as partículas foram sedimentadas (FRANKLIN, 2017).

Os sedimentos representam o destino de metais e semi-metais em ambientes aquáticos. Por meio de testemunhos sedimentares, diversas informações úteis sobre a evolução histórica das entradas de metais nesses sistemas podem ser obtidas. A análise e tendências nos testemunhos indicam a correlação entre os níveis de metal e sua tendência histórica ou a liberação de metais, devido a usos antrópicos (JACKSON, 2002; USSIER, 2007).

Os perfis sedimentares podem trazer informações que auxiliam a compreensão dos processos ocorridos durante a construção do reservatório e processos recentes no reservatório, tais como alterações significativas na granulometria, provocadas pela alteração de velocidade do canal, diferenciação das concentrações de carbono orgânico total (COT), em função do alagamento da várzea do rio e inundação de áreas cultivadas ou florestas, e também alterações mineralógicas provenientes da deposição de sedimentos oriundos de uma nova bacia de drenagem no local (ESTEVES, 1998; COHEN, 2003; FRANKLIN et al., 2016; FRANKLIN, 2017).

Os perfis sedimentares são uma excelente ferramenta de gestão, no sentido de fornecer informações que possibilitam comparar as concentrações dos elementos presentes nos sedimentos superficiais mais recentes, com suas concentrações em sedimentos mais antigos, o que permite distinguir entre as concentrações geogênicas e antrópicas, de forma a viabilizar o estabelecimento de valores basais ou de referência para esse compartimento (CETESB, 2019). A utilização de uma ferramenta geoquímica associada aos valores basais dos perfis sedimentares propicia uma melhor forma de distinção entre as concentrações geogênicas e as antrópicas (CETESB, 2015).

De posse destas informações do perfil sedimentar torna-se possível reconstruir ou pelo menos entender o ambiente lótico antes de sua conversão para ambiente lântico e compreender as mudanças e nuances que as alterações de escoamento provocaram na bacia hidrográfica, mais precisamente no reservatório formado, e tais parâmetros podem inclusive servir para estimar a taxa de sedimentação média em represas (FRANKLIN, 2017).

Os perfis de sedimentos são coletados com tubos longos e perpendiculares ao leito do reservatório. O ponto de coleta é realizado em um ponto do corpo central, onde os processos de sedimentação estão mais claramente definidos e estabilizados, em uma distância na qual receba as influências da maioria de seus contribuintes no entorno (CETESB, 2018).

Desde 2014, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) realiza a coleta de perfis sedimentares em alguns rios e reservatórios, com o objetivo de avaliar a distribuição dos elementos em profundidade e correlacionar o perfil obtido com o histórico de uso e ocupação do solo e, conseqüentemente, com potenciais contribuições antrópicas. (CETESB, 2016). Os pontos de coleta com problemas recorrentes, ou que requerem acompanhamento intensivo e de longo prazo, são amostrados em anos subsequentes, até obter-se um diagnóstico completo das condições do local (CETESB, 2019).

1.3. Metais em sedimentos

Os metais em ambientes aquáticos podem ser de origem natural em decorrência de diversos processos como, por exemplo, intemperismo do solo e das rochas, erosão e erupções vulcânicas; ou ainda, de origem antrópica, quando presentes em efluentes industriais, em resíduos de atividades de mineração e refino e na drenagem agrícola, entre outros (DAVUTLUOGLU et al., 2011). As rochas e os solos são as principais fontes naturais de metais no meio ambiente, os quais foram incorporados como elementos traço na estrutura cristalina de minerais primários, formados durante o resfriamento do magma (BRADL, 2005).

Embora os metais sejam constituintes naturais dos ambientes aquáticos, um aumento significativo no teor desses elementos pode decorrer de atividades humanas. Nesses ambientes, as concentrações naturais de metais somam-se às concentrações de origem antrópica e acumulam-se nos sedimentos (US EPA, 2000; TRAMONTE, 2014).

Metais traço em sedimentos podem existir em diferentes formas químicas. Quando estes compartimentos não sofrem ação antrópica, os metais traço estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários e, portanto, com baixo grau de mobilidade. Já aqueles elementos químicos incorporados a partir de atividades antrópicas, apresentam maior mobilidade e estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (PEREIRA et al., 2007).

O acúmulo de metais e outros elementos no sedimento podem ser influenciados pela granulometria, a qual fornece as dimensões das partículas do agregado e de suas respectivas porcentagens de ocorrência. Quantificada em amostras de sedimento, a granulometria fornece as bases para uma descrição mais precisa dos sedimentos e está intimamente relacionada à avaliação das características mineralógicas que compõem essa matriz limnológica. No programa de avaliação de sedimentos da CETESB, por exemplo, é importante a verificação do conteúdo de areia, silte e argila nos sedimentos (CETESB, 2016).

O sedimento pode ser constituído de grãos mais finos (silte e argila) e grãos mais grossos (areia). Os sedimentos finos apresentam uma área superficial mais elevada, o que favorece a adsorção de metais (TRAMONTE, 2014; KIM, 2017).

A presença de silte e argila nos sedimentos em elevadas quantidades, configuram uma significativa possibilidade de se encontrar contaminantes e, consequentemente, verificar a qualidade do sedimento em um corpo hídrico. Dependendo dos objetivos a serem alcançados num determinado aspecto temporal/espacial, a amostragem em uma camada de sedimento, com suas várias composições granulométricas, permitem verificar contaminações de origem recente ou pretérita (CETESB, 2016).

1.4. Toxicidade dos elementos e principais fontes antrópicas no meio ambiente

Entre os poluentes ambientais, os metais tóxicos e metalóides estão entre os mais perigosos uma vez que não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos compartimentos ambientais (HENRIQUES-HERNANDEZ et al, 2017; SHAKIR et al, 2017; HUSSAIN; MUMTAZ, 2014).

De acordo com o seu alto grau de toxicidade, quatro elementos são geralmente destacados, a saber: As, Cd, Pb e Hg (HUSSAIN; MUMTAZ, 2014; CAMACHO et al, 2014). Entretanto, a cada 2 anos a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) dos Estados Unidos, publica uma lista de substâncias químicas (inorgânicas e orgânicas) que são determinadas como sendo a ameaça potencial mais significativa para a

saúde humana, devido à sua toxicidade conhecida ou suspeita e potencial de exposição humana. Vale ressaltar que essa lista não é a lista de substâncias “mais tóxicas”, mas sim uma priorização de substâncias com base em uma combinação de sua frequência, toxicidade e potencial de exposição humana em determinados locais prioritários nos EUA. Além dos quatro elementos já mencionados, essa lista acrescenta Ag, Al, Ba, Be, Br, Co, Cr (VI), Cu, Ni, Pd, Pu, Ra, Sb, Se, Th, U, V e Zn (CDC, 2019).

Adicionalmente aos elementos mencionados acima, os elementos terras raras (ETR), tem sido cada vez mais cobiçados pelo grande número de aplicações tecnológicas para as quais já são indispensáveis (TANSEL, 2017). Por essa razão, os ETR tem sido incluídos entre os novos e emergentes riscos para a saúde ocupacional e ambiental por várias organizações internacionais (PAGANO et al, 2015). Contudo, pouco se conhece ainda em relação aos seus efeitos tóxicos à exposição de longo tempo. Esses elementos serão discutidos a seguir no item 1.5 com mais detalhes.

Alguns elementos como Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Se e Zn, são considerados essenciais devido à sua importância nos processos biológicos dos seres vivos, quando presentes em baixos níveis de exposição. Esses elementos também são encontrados na natureza em rochas, solos, sistemas aquáticos e sedimentos. As interferências antrópicas podem provocar o aumento da concentração desses elementos, e alguns deles podem tornar-se tóxicos para os seres vivos (SILVA, 2012).

A seguir, são mencionadas as prováveis fontes antrópicas dos elementos mencionados acima no meio ambiente.

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 (BRADL, 2005; TORRES et al., 2005). A Tabela 1.1 apresenta os principais usos dos elementos tóxicos e suas possíveis fontes antrópicas.

Tabela 1.1 — Fontes antrópicas e usos dos elementos 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 - SILVA, 2017 adaptado de BRADL, 2005.

1.5. Elementos Terras Raras (ETR)

Os Elementos Terras Raras (ETR), ou simplesmente “terras raras” formam um grupo coerente de 15 elementos químicos que apresentam números atômicos (Z) de 57 até 71, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), respectivamente, podendo incluir também os elementos Y e Sc, devido a semelhança de suas propriedades físicas e químicas. (MEHMOOD, 2018) Dentre estes, apenas o promécio (Pm, Z = 61) não ocorre naturalmente na crosta da Terra, devido a sua instabilidade radioativa (o isótopo mais estável deste elemento possui meia vida igual a 2,26 anos) (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 2001; SOUSA, 2017)

O termo “terra raras” é considerado inapropriado e surgiu a partir do difícil isolamento desses elementos sob a forma de óxidos. Não ocorrem naturalmente na forma metálica, somente misturados e espalhados em minerais. Entretanto, os ETR são relativamente abundantes na crosta terrestre possuindo uma concentração crustal de 9,2 ppm (RUDNICK et al., 2003). Individualmente, os elementos mais abundantes podem variar, respectivamente, a partir do Ce – 43 ppm, superando outros metais importantes, tais como Cu – 27 ppm, e Pb – 11 ppm. (TAYLOR; MC LENNAN, 1985; RUDNICK et al., 2003, SOUSA, 2017).

O grupo dos lantanídeos, ou ETR, podem ser separados em ETR leves (ETRL) e ETR pesados (ETRP). A distinção é fundamentada em função do seu número atômico. São considerados leves os elementos: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu, enquanto os pesados são Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Sc (SMUC et al., 2012; SOUSA, 2017).

Uma notável característica dos ETR é percebida na relação entre os números atômicos dos elementos pares que são mais abundantes dos vizinhos ímpares, causando um padrão serra (efeito Oddo-Harkins). Além disso, os ETRL (maior raio iônico) são mais

fortemente concentrados na crosta continental do que os ETRP (com maiores números atômicos). Os ETR são trivalentes (Ln^{+3}), com exceção dos elementos cério (Ce^{+4}) e európio (Eu^{+2}). Devido à natureza quimicamente similar dos ETR, significa que eles podem substituir um ao outro em estruturas cristalinas. Isso ocorre porque existem múltiplos ETR dentro de um mesmo mineral e uma ampla distribuição na crosta terrestre (SOUSA, 2017).

As principais fontes de ETR estão associadas a três minerais: bastnasita, monazita e xenotime. Alguns minerais são mais enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP, enquanto que para outros acontece o oposto (SOUSA, 2017).

Segundo TYLER (2004), os ETR possuem como característica, a preferência em formar ligações covalentes, o que, dentre outros predicados, explica a proximidade com que os ETR se encontram nos minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente.

Os ETR têm sido comumente utilizados como marcadores de proveniência de entrada, para investigar processos de intemperismo e meteorização em bacias de drenagens, como traçadores de mudanças em condições ambientais em água e sedimentos (SHOLKOVITZ, 1995) ou para reconstruir padrões de dispersão. Na verdade, eles são conhecidos por sua afinidade às frações finas em solos e sedimentos e pelas associações com várias frações químicas. Carbonatos, óxidos de ferro e matéria orgânica estão entre os fatores de controle mais importantes dos ETR (BENABDELKADER et al., 2019).

A relevância crescente e difundida dos ETR em uma série de tecnologias e procedimentos industriais, agrícolas e médicos tornaram-se evidente nas últimas décadas, uma vez que são usados em diversas aplicações, como ímãs permanentes (Pr, Nd, Sm), catalisadores para refino de petróleo (La, Ce), pós de polimento (Ce) e telas LCD (Eu), entre outros produtos de alta tecnologia e podem também ser incorporados a fertilizantes. O Gd e alguns outros ETR tem larga aplicação. O crescente uso médico dos ETR nas últimas décadas, juntamente com suas aplicações de alta tecnologia, demonstram a necessidade urgente de investigações sobre esses elementos. (BENABDELKADER et al., 2019; TANSEL, 2017).

Em recente revisão, ROGOWSKA e colabores (2018) relataram a escassez de informações sobre o nível de Gd em sedimentos aquáticos e a falta de análises de especiação e destacaram a necessidade de melhorar o conhecimento sobre o comportamento e origem dos ETR no meio ambiente.

Os ETR, portanto, tem um grande potencial como traçadores geoquímicos em solos ou sedimentos devido à sua forte capacidade de ligação, valores basais baixos, baixa mobilidade, estabilidade química e disponibilidade de uma gama desses elementos com propriedades semelhantes. (BENABDELKADER et al., 2019).

Vários efeitos negativos dos ETR sobre os organismos já foram relatados (WANG; LIANG, 2015). GONZALES e colaboradores (2014) revisaram o escasso conhecimento sobre a ecotoxicidade desses micro-contaminantes emergentes, para uma avaliação de risco adequada dos ETR em sistemas aquáticos e terrestres. Segundo JING-XI e colaboradores (2016), altas concentrações de ETR apresentam potencial significativo para se acumular no cérebro e no sistema nervoso e se tornarem tóxicos.

PAGANO e colaboradores (2019) fizeram um levantamento do conhecimento presente e perspectivas de pesquisa sobre os efeitos do uso intensivo dos ETR na exposição humana ocupacional e ambiental. Esse estudo trouxe informações extensas sobre os efeitos adversos dessas exposições. Em estudos conduzidos em residentes de distritos de mineração de ETR, foram relatados efeitos de bioacumulação de ETR e associação entre exposição residencial e efeitos adversos à saúde. Outro estudo associou o tabagismo e a fumaça em ambientes fechados com aumento dos níveis de alguns ETR em residentes expostos. As ocupações relacionadas à mineração e processamento de ETR mostraram bioacumulação de ETR nos cabelos do couro cabeludo, níveis excessivos de ETR na urina e expressão gênica defeituosa.

Então, devido ao aumento intensivo do uso dos ETR torna-se de grande importância a sua quantificação nos sedimentos para se estabelecer valores atuais e iniciar um banco de dados de concentração destes elementos 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. Nesse sentido, este estudo pretende contribuir com a determinação e quantificação dos ETR Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb presentes nos perfis sedimentares coletados em reservatórios de abastecimento de água. A técnica de INAA, nas condições do presente estudo, só permite a determinação desses oito ETR.

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

Os processos naturais e antrópicos podem ocasionar a liberação de substâncias químicas para o ambiente, atingindo os ecossistemas aquáticos e, em contato com a fase particulada, depositam-se na camada superficial do sedimento. No decorrer do tempo, as

substâncias acumulam-se no sedimento e permanecem estocadas no fundo do corpo d'água. O acúmulo no sedimento pode disponibilizar as substâncias químicas e podem representar riscos significativos para o ambiente aquático e para os organismos que vivem ou têm contato direto com o sedimento e, por isso, o sedimento representa um importante compartimento do ambiente aquático (CCME, 2002).

Para a proteção da vida aquática, o Conselho Canadense dos Ministros do Meio Ambiente, CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) estabeleceu valores orientadores da concentração total de substâncias químicas, como arsênio, metais e compostos orgânicos no sedimento, de forma a avaliar possíveis efeitos deletérios sobre a biota aquática. Os valores são compilados numa base de dados de efeitos biológicos para sedimentos, de modo a calcular dois valores de avaliação: TEL (Threshold Effect Level), em que representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos biológicos adversos à biota e PEL (Probable Effect Level), quando a concentração está acima da qual frequentemente são esperados efeitos biológicos adversos.

Os 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 substâncias no ambiente aquático. Sendo assim, três faixas de concentrações são consistentemente definidas: abaixo de TEL, a faixa entre TEL e PEL, em que ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos; e a faixa acima de PEL (CCME, 2002). A adoção desses valores orienta na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota.

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 critérios do CCME (2002) são adotados pela CETESB, para a classificação dos sedimentos coletados no estado de São Paulo. Porém vale salientar que desde 2014, a CETESB vem levando em consideração eventuais problemas regionais de contaminação ou da própria litologia da região, além desses critérios. Os valores orientadores de qualidade de sedimento estão apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 — 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>
	<TEL	TEL – 0,5(TEL-TEL)	0,5 (TEL-TEL) – PEL	TEL – 1,5TEL	>1,5TEL
As (mg kg⁻¹)	< 5,9	≥ 5,9 - < 11,5	≥ 11,5 - < 17,0	≥ 17,0 - < 25,5	≥ 25,5
Cd (mg kg⁻¹)	< 0,6	≥ 0,6 - < 2,1	≥ 2,1 - < 3,5	≥ 3,5 - < 5,3	≥ 5,3
Cu (mg kg⁻¹)	< 35,7	≥ 35,7 - < 166,4	≥ 166,4 - < 197,0	≥ 197,0 - < 295,5	≥ 295,5
Cr (mg kg⁻¹)	< 37,3	≥ 37,3 - < 63,7	≥ 63,7 - < 90,0	≥ 90,0 - < 135,0	≥ 135,0
Hg (mg kg⁻¹)	< 0,17	≥ 0,17 - < 0,33	≥ 0,33 - < 0,48	≥ 0,48 - < 0,73	≥ 0,73
Ni (mg kg⁻¹)	< 18,0	≥ 18,0 - < 27,0	≥ 27,0 - < 36,0	≥ 36,0 - < 54,0	≥ 54,0
Pb (mg kg⁻¹)	< 35,0	≥ 35,0 - < 63,2	≥ 63,2 - < 91,3	≥ 91,3 - < 137,0	≥ 137,0
Zn (mg kg⁻¹)	< 123,0	≥ 123,0 - < 219,0	≥ 219,0 - < 315	≥ 315,0 - < 473,0	≥ 473,0

Fonte: OGURA et al., 2015; Valores de TEL e PEL, em negrito.

1.7. Revisão de literatura – avaliação da qualidade de sedimentos em rios, lagos, reservatórios e estuários

Alguns estudos vêm sendo realizados pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN – SP, com amostras de sedimentos de fundo e de perfis, de rios e reservatórios, em parceria com a CETESB e com o Instituto Oceanográfico da USP, utilizando as técnicas de ICP OES (espectrometria de emissão ótica), AAS (espectrometria de absorção atômica) e INAA (Análise por Ativação Neutrônica Instrumental). A seguir estão descritos, alguns dos estudos desenvolvidos nos últimos 10 anos.

SILVA (2012) avaliou a concentração de micro e macroconstituintes em amostras de perfil sedimentar de quatro pontos distintos do reservatório Itupararanga, por meio das técnicas analíticas de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente (ICP OES), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF-AAS) e Analisador Direto de Mercúrio (DMA). A partir desse estudo, foi possível realizar um diagnóstico da qualidade para metais e alguns elementos traço e a carga de fósforo contida nos sedimentos, direcionando para ações corretivas que antecipassem um dano maior a qualidade do reservatório.

FRANKLIN et al., (2012) determinaram a concentração de metais, traço e elementos terras raras em amostras de sedimentos de fundo, coletadas durante a estação

seca e chuvosa, no reservatório Rio Grande, pela técnica analítica de INAA. Foram definidos quatro pontos de amostragem sendo dois deles localizados na foz dos rios Rio Grande e Ribeirão Pires (pontos 1 e 2), um no meio do reservatório (ponto 3) e o quarto ponto, próximo ao ponto de captação do abastecimento de água (ponto 4). Os resultados obtidos foram comparados aos valores da crosta terrestre e foram calculadas as ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*IGeo*), para avaliação dos níveis de contaminação. Foi encontrado um forte enriquecimento para os elementos As, Br, Sb, Th, U e Zn. Os autores concluíram que estava havendo forte influência antrópica para alguns elementos, principalmente nos sedimentos dos pontos localizados na entrada do reservatório, que recebiam efluentes domésticos e industriais não tratados, dos rios que chegavam ao reservatório.

GUIMARÃES et al., (2012), estudaram o reservatório de Guarapiranga, localizado dentro da Região Metropolitana de São Paulo, na parte norte da bacia, ocupando aproximadamente 26 km². Duas campanhas de amostragem foram realizadas. As amostras foram analisadas por INAA, a fim de determinar alguns elementos maiores, traço e terras raras. A partir desses dados foi possível realizar uma avaliação do acúmulo de metais e elementos traço nos sedimentos do reservatório e verificar a possibilidade desses elementos interferirem, adversamente, na biota e na qualidade da água desse ambiente.

SOARES (2012) estudou os níveis de concentração e de distribuição do semi-metal As e dos metais Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em água, sedimento e nos organismos bentônicos dos rios e reservatórios pertencentes à Rede de Monitoramento de água e sedimento da CETESB, utilizando as técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de emissão ótica (ICP OES). Os metais analisados se apresentaram em concentrações que poderiam causar efeitos adversos à biota aquática. Observou-se a presença dos metais Cd, Cu, Pb e Ni em amostras de invertebrados bentônicos estudados, demonstrando que estes elementos podem ser absorvidos e bioacumulados nos organismos expostos aos sedimentos contaminados.

VIANA (2012), investigou os níveis de concentrações do metaloide arsênio (As) e dos metais Cd e Pb na água, sedimento e na biota (sangue de peixe) do sistema aquático do rio Ribeira do Iguape e afluentes. Essa região esteve sob influência de atividades de mineração de chumbo e de usinas de refino e beneficiamento dos minérios produzidos nas minas da região. As coletas ocorreram em 8 pontos de amostragem. Os dados obtidos para o sangue dos peixes e sedimentos, exibiram uma forte tendência de contaminação por Cd e Pb, para a maioria dos pontos avaliados. Verificou-se uma forte

correlação entre os metais nos sedimentos e no sangue dos peixes. Os resultados obtidos pela técnica de INAA nos sedimentos foram avaliados pelas ferramentas, fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*IGeo*). Concluiu-se, que embora as operações de mineração tenham cessado em 1996 na região, os efeitos deletérios ao meio ambiente se encontravam ainda presentes.

FRANKLIN et al. (2016a), analisaram dois testemunhos de sedimentos coletados no reservatório do Rio Grande, reservatório esse que abastece quatro cidades do estado de São Paulo. Um dos testemunhos foi seccionado para determinar a concentração de elementos pela técnica de INAA e para a datação; o outro foi seccionado para determinações de granulometria e dos metais Hg, Cd, Pb, Ni, Mn e Cu. As taxas de sedimentação e a idade dos sedimentos foram determinadas pelo método de datação por ^{210}Pb . Os autores calcularam o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*) e concluíram que estava ocorrendo enriquecimento significativo para Na, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn e extremamente alto para Hg, Cu e Cd, nas camadas superiores do perfil sedimentar, baseado no histórico de 90 anos de poluição do reservatório.

FRANKLIN et al., (2016b) estudaram um perfil sedimentar do reservatório de Jurumirim com objetivo de determinar a distribuição de elementos traço e terras raras por meio das técnicas analíticas de INAA, ICP OES e ICP-MS. Os autores concluíram que a represa de Jurumirim não apresentava contribuição antropogênica atual. Segundo o autor, os resultados obtidos no estudo poderiam ser utilizados para estabelecer um banco de dados dos ETR, além de valores de fundo para esta região, que ainda se mantém preservada.

FAVARO et al., (2014), coletaram sedimentos em 5 diferentes pontos do rio Tietê, em 3 campanhas (2008/2009), e quantificaram os elementos principais e traço, da nascente em Salesópolis até o município de Suzano, a montante da cidade de São Paulo. Os pontos de amostragem, próximos às áreas industrializadas, apresentaram as maiores concentrações de metais potencialmente biodisponíveis, principalmente Pb e Hg. Os resultados evidenciaram contaminação por efluentes industriais e esgoto, mesmo relativamente próximo às cabeceiras do rio Tietê.

ROCHA et al., (2015), determinaram elementos maiores e traço em amostras de sedimentos de fundo nos reservatórios da região superior do Rio Tietê (Alto Tietê), por meio das técnicas de fluorescência de raios-X (XRF) e INAA, respectivamente. Os resultados confirmaram as influências antrópicas da cidade de São Paulo e seu entorno, principalmente relacionadas ao esgoto doméstico não tratado, bem como efluentes

industriais e agrícolas, e confirmaram a má qualidade dos sedimentos da área, para os metais Cr e Zn e o semi-metal As.

SILVA et al., (2017), avaliaram a concentração dos metais tóxicos Cd, Cr, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, do semi-metal As e outros metais de interesse, em amostras de sedimento de fundo coletadas em pontos estratégicos no Sistema Billings, incluindo os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, em duas campanhas de coleta. Os resultados do estudo indicaram um maior comprometimento do reservatório Billings em relação ao teor de metais tóxicos. Os autores evidenciaram a necessidade de um monitoramento frequente da qualidade do sedimento nos Reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande, como procedimento indispensável para avaliação periódica da qualidade da bacia, considerando sua importância no fornecimento de água para a Região Metropolitana de São Paulo.

FÁVARO et al., (2018), avaliaram a concentração de metais em 15 amostras de sedimentos de fundo coletados ao longo do rio Tietê, região do Médio Tietê. Concentrações acima dos valores de referência locais foram encontradas para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn. Os pontos mais poluídos foram identificados nos municípios de Tietê e Barra Bonita. Os autores concluíram que o rio permanecia poluído e que medidas mitigadoras eram necessárias para minimizar os problemas ambientais. Concluíram também, que a baixa qualidade dos sedimentos poderia trazer problemas à biota e à saúde humana, devido à presença de metais tóxicos.

Em continuação aos estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores do LAN/CERPq do IPEN /CNEN -SP, o presente estudo teve por objetivo, estudar perfis de sedimentos dos seguintes reservatórios: Taiaçupeba, Billings - Braço do Taquacetuba, Marinheirinho e Lobo-Broa.

1.8. Áreas de Estudo – descrição das UGRHI

Os reservatórios citados foram escolhidos e amostrados pela CETESB, para monitoramento e estudos mais aprofundados, pois sofrem influência tanto de áreas urbanas quanto agropastoris, possibilitando assim avaliar a contribuição antrópica na poluição hídrica de reservatórios hidrelétricos e/ou de abastecimento, relacionando a entrada de poluentes nos corpos d'água, tanto por meio de fontes pontuais (lançamento e esgotos domésticos e industriais), quanto por meio de fontes difusas (atividades agrícolas e de pecuária). Esses reservatórios estão inseridos nas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI - 6 (sub-bacia do Alto Tietê): reservatórios de Taiaçupeba e Billings-ribeirão do Taquacetuba; UGRHI - 13 (bacia hidrográfica do Tietê-Jacaré): reservatório do

Lobo-Broa e UGRHI - 15 (sub-bacia Turvo-Grande): reservatório do Marinheirinho. Na Figura 1.3 são apresentadas as Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do estado de São Paulo e a respectiva localização de cada um dos reservatórios.

Maiores detalhes sobre cada um dos reservatórios em estudo serão dados na descrição das áreas de estudo, item 3.1.

Figura 1.3 — Localização dos reservatórios Taiaçupeba, Taquacetuba, Marinheirinho e Lobo-Broa, inseridos nas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) do estado de São Paulo

Fonte: Adaptado de ANA, 2016.

1.8.1. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-6)

A UGRHI 06 corresponde à área drenada pelo rio Tietê desde suas nascentes em Salesópolis, até a barragem de Rasgão, integrada por 34 municípios. O território abrangido por essa UGRHI ocupa grande parte do território da RMSP; dos municípios metropolitanos, apenas Guararema, Santa Isabel e Juquitiba não integram a mesma. Cerca de 99,5% da população da RMSP (com 8.051 km² e 34 municípios) estão localizados na área desta Unidade de Gerenciamento. A maior parte da área urbana da UGRHI está assentada em terrenos sedimentares de idade Cenozóica, compreendendo os depósitos terciários da bacia de São Paulo e as coberturas aluviais mais recentes de idade quaternária, desenvolvidas ao longo dos principais rios que drenam a região. Os terrenos cristalinos, por sua vez, contornam as áreas sedimentares e configuram praticamente toda a borda da

RMSP, concentrando-se neles as áreas de cobertura vegetal e de mananciais hídricos de superfície. Estes terrenos também compreendem as áreas de expansão humana mais recente na RMSP. Há uma estreita faixa de florestas contínuas ou com menor nível de fragmentação nas porções leste/sudeste, junto à escarpa da Serra do Mar e sul/sudoeste, sugerindo ambientes em melhor estado de conservação e com continuidade com o maciço florestal atlântico. Em menor escala, ao norte também há significativa área de matas (Serra da Cantareira), porém mais isolada. De modo geral as derivações ambientais promovidas pela ocupação antrópica são extremamente marcantes neste trecho da bacia do Tietê. (SIGRH, 2004a)

A UGRHI-6 concentra quase a metade da população do Estado de São Paulo, sendo a região de maior densidade demográfica do Brasil. Sua população no ano de 2000 estava acima de 17 milhões (mais de 10 % da população do País) e tenderá a atingir, em 2025, mais de 22 milhões de pessoas, numa região que ocupa pouco mais de 2 % da área total do Estado de São Paulo. (SIGRH, 2004a)

A UGRHI-6 atualmente abriga quase metade da população do Estado, aproximadamente 21,9 milhões de habitantes (IBGE, 2020), e conta com coleta de 84% do esgoto produzido e com um índice de tratamento da ordem de 43% do esgoto gerado.

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)

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).

1.8.2. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos da sub-bacia Turvo-Grande (UGRHI-15)

A Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI 15 localiza-se na região noroeste do Estado de São Paulo, é composta por 64 municípios e abriga cerca de 3,45% da população total do estado, sendo que desse percentual, 93,08% vivem em áreas urbanas. A Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande (UGRHI 15) limita-se a leste com a UGRHI 12 (Baixo Pardo/Grande), a sudeste com a UGRHI 9 (Mogi-Guaçu), ao sul com as UGRHI 16 (Tietê/Batalha) e 18 (São José dos Dourados) e ao norte, pelo estado de Minas Gerais (Figura 1.3)(CPTI, 2012).

As unidades geológicas que afloram na área da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande são as rochas ígneas basálticas da Formação Serra Geral (depositadas no Cretáceo Inferior), as rochas sedimentares dos grupos Caiuá e Bauru (depositadas no Cretáceo Superior), pertencente à Bacia Bauru, e os sedimentos quaternários, associados à rede de drenagem. Ocorrem, também, mas em sub-superfície, e são de relevante interesse hidrogeológico para a UGRHI, as duas unidades arenosas situadas estratigraficamente abaixo dos derrames basálticos (formações Botucatu e Pirambóia), depositadas no Triássico-Cretáceo. Essas duas formações, juntamente à Formação Serra Geral (rochas basálticas), constituem o Grupo São Bento (Bacia do Paraná).

São cinco os tipos de solos caracterizados na área da UGRHI: Latossolos Roxos, Latossolos Vermelho Escuros, Podzólicos Vermelho Escuros, Podzólicos Vermelho Amarelos e Solos Litólicos (CPTI, 2012).

Todas as Sub-Bacias da UGRHI 15 apresentam o mesmo comportamento pluviométrico característico de áreas de Clima Tropical, no qual ocorre uma sazonalidade caracterizada por um inverno mais seco e um verão mais úmido, sendo esta última estação marcada pelas chuvas convectivas, mais expressivas nos meses de novembro a março e menos abundantes nos meses de abril a setembro (CPTI, 2012).

A agroindústria é o segmento mais desenvolvido da economia regional da UGRHI 15; prevalecem na atividade agrícola, as culturas de cana-de-açúcar e laranja. Em Fernandópolis e Votuporanga localizam-se grande parte das usinas de álcool e açúcar da UGRHI 15. São José do Rio Preto, como polo regional, supre os municípios vizinhos com serviços e comércio mais especializados, tendo também importante participação nas atividades industriais. O setor eletromecânico em Catanduva e a produção de móveis em Votuporanga têm destaque nacional (SIGRH, 2004b).

A sub-bacia do Turvo Grande, na qual se insere o reservatório do Marinheirinho, com uma área de 16.037 km², tendo como atividades predominantes a agropecuária com a cana-de-açúcar, café, milho, laranja, pastagem e fruticultura, e atividades industriais como usinas de açúcar e álcool, moveleira, laticínios e frigoríficos (HERNANDES et al., 2006).

Quanto à finalidade de uso da água captada da Bacia dos Rios Turvo e Grande, verificou-se que 32% é destinada para irrigação. Ao todo, cerca de 50% da água captada destina-se a usos na zona rural. Registram-se também requerimentos para uso sanitário em grande proporção (28,1%), mas não deve ser esta a preocupação da bacia do ponto de vista de esgotamento dos recursos hídricos, uma vez que o grande volume de água é utilizado para a irrigação e não para este uso (HERNANDES et al., 2006).

1.8.3. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Tietê-Jacaré (UGRHI-13)

A bacia hidrográfica é formada por 34 municípios e está localizada no centro do Estado de São Paulo (entre 49°32' - 47°30' de longitude e 21°37' - 22°51' de latitude), engloba três rios principais, o Rio Tietê (em um total de 150 km da barragem de Barra Bonita até a barragem de Ibitinga), o Rio Jacaré-Guaçu e o Rio Jacaré Pepira. A essa unidade pertencem três reservatórios: Bariri, Ibitinga e UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa). A área de drenagem da bacia é de 11.749 km². O clima dessa unidade de gestão situa-se entre clima tropical úmido (de outubro a março) e inverno seco (de abril a setembro). O relevo é variável, com o ponto máximo de altitude a 800 m na região de São Carlos onde se encontram as numerosas nascentes que alimentam a bacia hidrográfica. A unidade Tietê/Jacaré está na Depressão Periférica do Estado de São Paulo e onde se encontram os aquíferos Bauru/Serra Geral/Botucatu (TUNDISI et al., 2008).

Na caracterização da UGRHI-13, em seus aspectos diagnósticos gerais, destaca-se o uso e ocupação do solo. A distribuição espacial da ocupação do solo por classes de uso são: cultivo de cana-de-açúcar, laranja, reflorestamento, vegetação, área urbana, pastos/campos, plantio de café, sorgo/milho e não classificado. A área urbana representa apenas 3,20% da área da UGRHI enquanto os outros usos, somados, ocupam 96,8% da área da Bacia. A vegetação natural ocorre disseminada em toda a região, acompanhando os principais cursos d'água, caracterizando as "matas-galeria". As pastagens e os campos antrópicos abrangem as pastagens artificiais ou plantios de forrageiras para pastoreio, em diversos níveis de tecnificação e manejo, além de coberturas

residuais baixas, até rasteiras, representadas por glebas aparentemente desprovidas de cuidados e com cobertura do solo variável. O uso e ocupação do solo de maneira não adequada e desordenada acabam por gerar algumas das principais causas das erosões do solo: em área urbana, a concentração das águas pluviais e a falta de sistemas de drenagem eficientes; e em área rural, o desmatamento, principalmente a retirada da mata ciliar e o manejo inadequado das terras para fins agrícolas. (CPTI, 2008).

Na zona rural predominam extensas culturas de cana-de-açúcar, laranja, pastagens e áreas de reflorestamento. Na bacia hidrográfica restam apenas 11,31% de áreas de vegetação nativa que consiste em cerrados e florestas ripárias ao longo do curso dos tributários. As principais atividades econômicas são o agronegócio (usinas de açúcar e álcool), mineração, curtumes e fundições. Os usos do solo são, portanto, caracterizados por atividade agroindustrial e agropecuária (TUNDISI et al., 2008).

1.9. Objetivos gerais

Avaliar a concentração e distribuição de metais, elementos terras raras (ETR) e alguns elementos traço pela técnica analítica de INAA, em perfis verticais de sedimento coletados em pontos estratégicos dos seguintes reservatórios, escolhidos e amostrados pela CETESB: Taiaçupeba, Billings - braço ribeirão Taquacetuba, reservatório do Córrego Marinheirinho e o reservatório do Broa (ou represa do Lobo).

1.9.1. Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a concentração e a distribuição dos elementos terras raras (Cério, Európio, Itérbio, Lantânio, Lutécio, Neodímio, Samário, Térbio), dos traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn) e dos majoritários (Ca, Fe, Na e K) obtidos pela técnica de Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) nos perfis sedimentares, analisando cada fatia dos sedimentos coletados, nos diferentes reservatórios;

- ✓ Avaliar os valores obtidos para os metais Cd, Cr, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn e o semi metal As nas amostras de sedimentos com os valores orientadores TEL e PEL do CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment);

- ✓ Avaliar a presença de contaminação por meio das ferramentas de FE e *IGeo*, em cada um dos reservatórios;

- ✓ Comparar os valores de concentração de metais e outros elementos em sedimentos determinados no presente estudo, com outros trabalhos já publicados para as regiões de estudo;

- ✓ Contribuir com dados de concentração para os ETR nos sedimentos desses reservatórios, para a continuidade da construção de um banco de dados, para estabelecimento de futuros limites legais;
- ✓ Contribuir com o padrão de distribuição dos ETR ao longo dos perfis sedimentares, para cada um dos reservatórios estudados.
- ✓ Avaliar a presença de contribuição antrópica para os elementos estudados a partir da construção dos reservatórios até os dias atuais (momento da coleta);

2 METODOLOGIA

A técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP OES) foram empregadas neste trabalho para a obtenção dos dados de concentração dos metais, elementos traço e terras raras em perfis sedimentares. Neste capítulo serão apresentadas as considerações teóricas das técnicas analíticas.

2.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

Após a descoberta do nêutron por J. Chadwick em 1932, a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental INAA (do termo inglês Instrumental Neutron Activation Analysis) foi desenvolvida pela primeira vez por G. Hevesy e H. Levi, em 1936. Após a utilização de uma fonte de nêutrons ($^{226}\text{Ra} + \text{Be}$) e um detector de radiação (câmara de ionização), os pesquisadores reconheceram que o elemento terra rara Dy (disprósio) na amostra tornou-se altamente radioativo após a exposição à fonte de nêutrons. Com os estudos apresentados, os pesquisadores mostraram que a reação nuclear poderia ser usada para determinar os elementos presentes em amostras desconhecidas, medindo-se a radioatividade induzida (GREENBERG et al., 2011; HAMIDATOU et al., 2013)

A análise por ativação com nêutrons é baseada na medida da radiação gama induzida nos átomos de uma amostra de interesse pela irradiação com nêutrons. Quando submetidos a um fluxo de nêutrons, os núcleos atômicos sofrem reações nucleares, sendo a mais importante, a reação (n, γ) .

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo, forma-se um núcleo composto em estado excitado. O núcleo composto passa por vários processos de desintegração para adquirir configuração de um núcleo estável. Esses processos normalmente envolvem emissão de partículas ou dos chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o novo núcleo formado é radioativo e irá decair emitindo partículas de raios gama, cujas energias são a base para a identificação da composição elementar da amostra. A Figura 2.1 apresenta, esquematicamente, a interação do nêutron com um núcleo alvo.

Figura 2.1 — Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo

Fonte: SILVA, 2017.

A medição das energias dos raios gama, características de cada núcleo atômico, possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra. Sabendo-se que a atividade do elemento de interesse e sua concentração na amostra são proporcionais, é possível determinar sua fração mássica. Os átomos, ao sofrerem decaimento, emitem radiação característica para cada elemento. A quantificação é baseada na medida da intensidade da radiação (ALFASSI, 1990; BODE et al., 1990; GREENBERG et al., 2011; NORDBERG et al., 2007; SARKAR, 2002).

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:

$$Ca^i = \frac{(Aa^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (2.1)$$

Em que:

Ca^i : Concentração do elemento i na amostra;

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão;

Aa^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.

Na INAA comparativa, a amostra é irradiada com um padrão de composição o mais similar possível, sob as mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos em um mesmo detector, nas mesmas condições, o que permite que a concentração do elemento presente na amostra 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.

A probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento presente na amostra varia em função da energia do nêutron incidente. A seção de choque (σ) é uma medida da probabilidade de que a reação de captura se realize. Ela depende de diferentes tipos de reações, elementos e distribuição de energia dos nêutrons bombardeados. Então, para cada núcleo atômico existe uma relação própria entre a energia do nêutron e o valor da seção de choque de captura.

Os nêutrons são formados em reatores de pesquisa pela fissão do ^{235}U e podem ser classificados de acordo com a sua energia:

Nêutrons rápidos ou de fissão: a energia é da ordem de 100 keV a 25 MeV. O moderador do reator (água) desacelera esses nêutrons para aumentar a probabilidade de eles gerarem uma reação em cadeia de fissão do ^{235}U .

Nêutrons térmicos: a energia média é de 0,025 eV. São nêutrons em equilíbrio térmico com os átomos do moderador. Sua distribuição de energia é Maxwelliana e sua energia média é de 0,025 eV e a velocidade mais provável é de 2200 m s^{-1} .

Nêutrons epitérmicos: São nêutrons do processo de desaceleração por interação com as moléculas de água do moderador e apresentam energias entre 0,5 eV e 100 keV.

Para a maioria dos nuclídeos, a seção de choque de captura é maior para nêutrons com baixas energias (nêutrons térmicos), entretanto alguns elementos apresentam altas seções de choque para nêutrons com energias mais altas (nêutrons epitérmicos).

A INAA é essencialmente considerada uma técnica não destrutiva, ou seja, não é necessário um tratamento químico da amostra antes de submeter à irradiação. No entanto, a integridade física da amostra pode ser alterada após a irradiação devido ao aquecimento, radiólise, fragmentos de fissão e emissão de radiação de nuclídeos de tempo de meia vida longo (MOREIRA, 2002; HAMIDATOU et al., 2013; BODE, 2012).

Devido ao baixo limite de detecção, alta seletividade e alta sensibilidade da técnica, é possível detectar e quantificar diversos elementos simultaneamente, em níveis de ng g^{-1} até %, com exatidão e precisão, em quantidades mínimas de amostra. As características favoráveis permitem a aplicação da técnica em vários campos da ciência, como arqueologia, biomedicina, toxicologia, bioquímica, análises ambientais, forenses, produtos industriais, geologia e análises de solo e sedimento (ALFASSI, 1990; BODE, 2012; BOSTELMANN, 2006).

Os principais elementos constituintes de amostras de matrizes geológicas e biológicas, como H, C, N e O não são ativados durante a irradiação com nêutrons, portanto, não interferem na determinação das atividades dos elementos de interesse (BODE, 2012; HAMIDATOU et al., 2013).

Para obter informações sobre a concentração de elementos que envolvem medidas de radionuclídeos com meias-vidas longas, o tempo necessário para aplicação da INAA demora em média de 2 a 4 semanas. A técnica é menos aplicada em relação à outras técnicas analíticas em estudos no Brasil, pois necessita de um reator nuclear para realizar as reações nucleares, e atualmente há poucas instalações no país.

2.2. Espectrometria Gama

A determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos presentes na amostra é realizada por espectrometria de raios gama, com a utilização de detectores semicondutores de alta resolução de germânio hiperpuro. Os impulsos gerados da interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam suas energias, com base em calibrações prévias, e calculam as suas áreas. A relação entre a radiação emitida e a radiação realmente detectada depende de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência de medida, ao arranjo geométrico para contagem e a efeitos de espalhamento e absorção da radiação.

Em relação ao tempo decorrido e a medida da atividade, 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 INAA (GLASCOCK, 2010).

A DGNAA torna-se útil para a maioria dos elementos que produzem núclídeos 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 em um sistema constituído de um detector, associado a um sistema eletrônico e um computador com analisador multicanal para obtenção dos dados. Os detectores de germânio hiperpuro (HPGe) são montados em criostato a vácuo com nitrogênio líquido (temperatura de 77K), por meio da montagem do cristal semicondutor 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 a 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.

A sensibilidade da técnica de INAA depende dos parâmetros de irradiação, que levam em consideração o fluxo de nêutrons, tempo de irradiação e tempo de decaimento dos radioisótopos, 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).

2.3. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação

A INAA é uma técnica multielementar, capaz de detectar e quantificar aproximadamente 70% dos elementos químicos conhecidos, em quantidades reduzidas de massa de amostras. Sendo uma técnica não destrutiva, não requer processos de digestão das amostras, fato que contribui para a diminuição do risco de contaminação. A integridade da amostra irradiada possibilita a utilização para investigações posteriores, principalmente para amostras submetidas a períodos curtos de irradiação.

O preparo das amostras para análise é mais rápido e menos trabalhoso, pois não exige tempo para a separação química e nem requer o uso de reagentes. Além disso, não é necessária a determinação do branco analítico. O processo pode ser automatizado quando é necessária uma análise em série, por exemplo, no controle de processos rotineiros.

Por ser um método baseado nas propriedades nucleares da amostra, os resultados independem da forma química do elemento. Este aspecto pode ser considerado uma desvantagem, dependendo da aplicação esperada. Uma característica importante da técnica é a existência de parâmetros experimentais ajustáveis, tais como o fluxo e a energia e da partícula ativadora, a massa de amostra e o tempo de decaimento, grande vantagem para matrizes complexas.

A principal desvantagem da NAA é a necessidade de uma fonte intensa de nêutrons, o que limita a aplicação da técnica basicamente a instituições que possuam acesso aos serviços de irradiação em reatores. Outra desvantagem é que são necessários períodos longos para se completar a análise. Isto ocorre pelo fato de os radionuclídeos apresentarem meia vidas diferentes, sendo conveniente esperar que os radionuclídeos de meia vida curta decaiam antes da análise dos de meia vida longa, evitando-se interferências e obtendo-se espectros de raios gama menos complexos. A necessidade de segurança radiológica, no que diz respeito à saúde ocupacional e o atendimento a requisitos legais para funcionamento das instalações, também devem ser considerados.

2.4. Características da NAA comparada a outras técnicas de análise elementar (IAEA 2001)

A escolha do método de análise para a determinação das espécies químicas pode se basear em vários critérios e, idealmente, o método selecionado deverá ser devidamente validado. A seguir, apresentam-se as características analíticas típicas da NAA em comparação a outras técnicas analíticas comumente utilizadas em análises elementares:

- ✓ Sensibilidade e aplicabilidade para elementos traço e menores, numa grande variedade de matrizes;
- ✓ Ausência de um branco analítico. Essa ainda é uma vantagem da NAA;
- ✓ Isenção relativa de influência de efeitos de matriz e interferência;
- ✓ A possibilidade de realização de análise não destrutiva quando usamos a INAA. Atualmente as técnicas de “laser ablation LA-ICP”, AAS (Atomic Absorption Spectrometry) de amostras sólidas e FRX (X-Ray Fluorescence) oferecem oportunidades

semelhantes com tempos de análise muito mais curtos e algumas vezes, melhores limites de detecção;

- ✓ Alta especificidade baseada em características individuais dos radionuclídeos induzidos;

- ✓ A capacidade da NAA para determinação multielementar, frequentemente permitindo a determinação de 30 a 40 elementos em muitas matrizes (aplica-se igualmente bem ou mesmo melhor para as técnicas de ICP e FRX);

- ✓ Uma exatidão inerente quando comparada a outras técnicas. Uma vez que a base teórica da NAA é bem entendida, permite o cálculo completo da incerteza;

- ✓ A natureza totalmente independente do método baseado em propriedades nucleares, em contraste à natureza eletrônica da maioria das outras técnicas analíticas;

- ✓ A base isotópica do método oferece a escolha de rotas analiticamente independentes para determinação elementar. Uma vez que diferentes nuclídeos de um elemento podem ser determinados de ambas as formas, simultaneamente ou via diferentes protocolos, a NAA tem um caráter próprio de verificação;

- ✓ Em casos em que o radionuclídeo induzido a partir de elementos traço é mascarado pela atividade da matriz, uma separação radioquímica permite o alcance de limites de detecção livres de interferência, próximos aos valores teóricos.

- ✓ O cálculo do rendimento químico de uma separação pode ser obtido pelo simples uso de carregadores ou do método de traçadores radioativos.

Um novo segmento de mercado, com crescimento rápido em muitos países, é a metrologia em medidas químicas. A INAA tem sido largamente usada em muitos países na caracterização de materiais candidatos a materiais de referência. Atualmente, há uma tendência de se estabelecer laboratórios nacionais de referência para metrologia em química. A INAA pode e tem desempenhado um papel importante nesse caso, não somente no desenvolvimento de materiais de referência, mas também para a verificação dos métodos de referência e para validação de outros métodos de análise multielementar. (IAEA, 2001)

GREENBERG e colaboradores (2011) publicaram um artigo onde discutiram e comprovaram que o método de NAA comparativo, apresentava todos os requisitos para ser considerado como método primário conforme definição do “Comité Consultatif pour La Quantité de Matière – Metrologie en Chimie” (CCQM). A tese dos autores é evidenciada nesse artigo em 3 capítulos, onde foram discutidos todos os requisitos para que um método fosse considerado primário. Os autores discutem que o desempenho da NAA em exercícios de intercomparação do CCQM no período de 2000 a 2007, foi semelhante ao do método de Espectrometria de Massa com Diluição Isotópica (ID-MS), já considerado como método primário pelo CCQM.

2.5. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP OES)

A técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises ambientais, por ser uma técnica analítica sensível, rápida e multielementar, o que permite a determinação simultânea dos metais maiores e traços (HOU; JONES, 2008).

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 rádio 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 2.2 — Secção transversal de uma tocha utilizada em espectroscopia de emissão

Fonte: 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 2.3 — Temperaturas atingidas pelo plasma de argônio

Fonte: 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.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Áreas de estudo - descrição

As áreas de estudo, conforme já foi dito anteriormente, compreendem 4 reservatórios da rede de monitoramento da CETESB, distribuídos pelas seguintes Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI):

- ✓ UGRHI-6 Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: reservatório Taiaçupeba e reservatório Billings – braço do Ribeirão Taquacetuba;
- ✓ UGRHI-15 Sub-bacia Turvo-Grande - reservatório Marinheirinho;
- ✓ UGRHI-13 Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré - reservatório do Broa (ou represa do Lobo).

3.1.1. Reservatório do Taiaçupeba (Mogi das Cruzes/Suzano)

A Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI- 6) é uma das 22 UGRHI do Estado de São Paulo e corresponde integralmente à Bacia do Alto Tietê (BAT). Sua área de drenagem totaliza 5.775,12 km², estendendo-se desde as nascentes do rio Tietê, no Parque Ecológico Nascentes do Tietê, localizado no município de Salesópolis, até a Barragem de Rasgão, em Pirapora do Bom Jesus. Essa bacia está inserida na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), principal polo econômico do país e responsável por 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. Por esse motivo, existe uma elevada complexidade na gestão dos recursos hídricos locais devido à urbanização e atividade industrial (ALTO TIETÊ, 2021).

O território abrangido pela BAT é delimitado: a norte pela UGRHI 5 (Piracicaba/Capivari/Jundiaí); a oeste pelas UGRHI-10 (Tietê/Sorocaba) e 11 (Ribeira do Iguape/Litoral Sul); a sul pelas UGRHI-7 (Baixada Santista) e 3 (Litoral Norte); e, a leste pela UGRHI- 2 (Paraíba do Sul), conforme mostrado na figura 1.3 (ALTO TIETÊ, 2021).

A bacia possui morfologia longilínea e padrão de drenagem dendrítico controlado pelos lineamentos estruturais das rochas que conformam a região. Com uma extensão máxima de 148,26 km no sentido Leste-Oeste, orientação predominante das linhas de drenagem, a BAT é dividida em seis sub-bacias definidas em função das suas

características topográficas e hidrológicas, apresentando diferentes características de uso e ocupação do solo (ALTO TIETÊ, 2021).

Na sub-bacia Alto Tietê-Cabeceiras está localizada a Área de Proteção e Recuperação de Mananciais Alto Tietê Cabeceiras (APRM-ATC), onde estão localizados os aproveitamentos do Sistema Produtor do Alto Tietê (SPAT), o terceiro em importância para a RMSP (ALTO TIETÊ, 2021).

O Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT) possui um conjunto de cinco reservatórios localizados entre Suzano e Salesópolis, dispostos em um sistema em cascata, cujas águas são interligadas por meio de canais e túneis concebidos visando o aproveitamento múltiplo de recursos hídricos, com ênfase para o controle de enchentes, abastecimento público, irrigação, diluição de esgotos e lazer. Os reservatórios são: Ponte Nova, Jundiaí, Biritiba, Paraitinga e Taiaçupeba e estão apresentados nas Figuras 3.1 (a) e (b) (DAEE, 2021).

O sistema é assim composto: as águas provenientes dos reservatórios de Ponte Nova e Paraitinga escoam pelo rio Tietê até as proximidades da foz do rio Biritiba, de onde são parcialmente derivadas para uma Estação Elevatória. As águas são recalçadas até o túnel de interligação Tietê/Biritiba, a partir do qual todo o escoamento é feito por gravidade, passando por um canal até atingir um braço do reservatório de Biritiba, e por meio de um sistema canal-túnel-canal alimenta o reservatório de Jundiaí, que por sua vez, vai alimentar o reservatório de Taiaçupeba, onde finalmente é feita a captação pela SABESP, sendo então a preservação da qualidade de suas águas de suma importância. A Figura 3.1b apresenta uma representação gráfica do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT) (DAEE, 2021).

O sistema implantado pelo DAEE é administrado e operado em parceria com a SABESP da Diretoria da Bacia do Alto Tietê e Baixada Santista (BAT), que também conta com o apoio do Grupo Técnico de Monitoramento Hidrológico do Sistema Produtor Alto Tietê (GTMH-SPAT), devendo garantir o abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP nos próximos anos, pois os sistemas produtores já são insuficientes para atender a demanda atual estimada em 70m³/s. Em curto prazo deverá, mesmo com a sazonalidade das chuvas, eliminar a descontinuidade no abastecimento, consequência do aumento acelerado da demanda, provocado pelo crescimento demográfico desordenado da região (DAEE, 2020).

Figura 3.1b – Representação gráfica do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT)

Fonte: DAEE, 2020.

As barragens que compõem o SPAT foram inicialmente construídas exclusivamente para o controle da vazão do rio Tietê, com a finalidade de reter as águas, antes que chegasse à cidade de São Paulo. Em fevereiro de 1964, por intermédio do DAEE, o Governo do Estado iniciou as obras (recomendadas pelo Plano Hibrace Consórcio Hidroservice-Brasconsult-Cesa), sendo estas concluídas em 1977 (DAEE). Em março de 1992, com a ETA Taiaçupeba entrando oficialmente em operação, esses reservatórios passaram a ter o aproveitamento múltiplo dos recursos hídricos.

O reservatório Taiaçupeba está localizado na sub-bacia do Taiaçupeba, porção oeste da bacia Alto Tietê Cabeceiras, entre os municípios de Mogi das Cruzes e Suzano, na Região Metropolitana de São Paulo, microrregião de Mogi das Cruzes, a jusante dos braços do Taiaçupeba-Mirim e Taiaçupeba-Guaçu, latitude 23 34' 43'' e longitude 46 16' 41''. A bacia hidrográfica da qual esse reservatório faz parte, possui uma área de drenagem de aproximadamente 224 km², sendo seus principais afluentes os rios Taiaçupeba-Açu, Taiaçupeba-Mirim e o Ribeirão Balainho (USSIER, 2007; ARRUDA et al., 2014).

A extensa ocupação urbana da Região Metropolitana de São Paulo gera riscos extremamente altos de poluição e contaminação dos mananciais localizados na região, incluindo o reservatório Taiaçupeba. Essa região, no que se refere ao uso da terra para fins

urbanos, caracteriza-se principalmente por construções comerciais e residenciais sem infraestrutura, devido à intensa ocupação irregular, como invasões, favelas e loteamentos clandestinos. A ocupação e uso da terra para fins rurais caracteriza-se em atividades relacionadas à agropecuária, entre elas a horticultura, com utilização de adubos e defensivos agrícolas, e suinocultura e avicultura intensivas, atividades de criação de animais em confinamento com grande geração de resíduos sólidos e líquidos. (USSIER, 2007, 2009; ARRUDA et al., 2014; CETESB, 2017).

Segundo USSIER (2009) a porção oeste da bacia do Taiaçupeba constitui um grande polo de atividades industriais altamente poluidoras como, por exemplo, abatedouro de suínos, fabricação de papel e embalagens de papelão e mineração. Embora algumas destas empresas já estejam desativadas, devido à disposição inadequada dos resíduos geradores e lançamento de efluentes sem tratamento, elas acabaram contaminando alguns pontos de solo e águas subterrâneas. Ainda hoje, pequenas empresas de alto poder contaminante atuam na região, tais como metalúrgicas, galvanoplastia, fábrica de fertilizantes e produtos químicos (CETESB, 2017).

Segundo ARRUDA e colaboradores (2014), USSIER (2009) e CETESB (2017), essas atividades acabam interferindo na qualidade da água do reservatório Taiaçupeba e seus afluentes. As principais interferências no sistema hídrico estão relacionadas ao lançamento de esgotos e outros materiais orgânicos (despejos domésticos não tratados) e significativa contribuição de origem rural, devido ao carreamento de fertilizantes e dejetos animais pela ação das águas pluviais (lixiviação) ou ainda, pela ação de efluentes industriais sem tratamento.

Segundo a CETESB (2017) a bacia hidrográfica do Alto Tietê possui uma intensa urbanização e industrialização, contribuindo com uma carga de poluentes orgânicos e inorgânicos acima de sua capacidade de assimilação.

Desde 1974, a CETESB monitora a qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo. A rede de monitoramento vem passando por processos de ampliação e adequação na malha de pontos, para atender melhor aos seus objetivos e melhorar sua representatividade nas bacias hidrográficas do estado de São Paulo. No Sistema Alto Tietê, a rede específica da CETESB monitora, com frequência mensal, a qualidade da água em 11 pontos de monitoramento posicionados na represa Billings, no braço do Rio Pequeno, no reservatório Rio Grande, nos rios Grande e Taiaçupeba-Mirim e no reservatório Taiaçupeba. Os reservatórios Billings, Rio Grande e Taiaçupeba e seus rios afluentes, tiveram seu monitoramento intensificado executando-se amostragens com frequência

Figura 3.3— Localização do ponto de coleta do reservatório Taiaçupeba

Fonte: Google Earth.

3.1.2. Reservatório Billings – Braço do Ribeirão Taquacetuba

A Represa Billings pertence à bacia hidrográfica do rio Tietê, está localizada a sudeste da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Com área de 127 milhões de m² e profundidade máxima de 19 m, é considerado o maior reservatório de água da RMSP. O formato irregular da represa está subdividido em oito unidades, denominadas braços: Rio Grande, Rio Pequeno, Capivari, Pedra Branca, Taquacetuba, Bororé, Cocaia e Alvarenga (NISHIMURA et al., 2010; CARDOSO-SILVA et al., 2014).

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. O projeto foi implementado pela antiga Light (The São Paulo Tramway, Light and Power Company, Limited), hoje Eletropaulo, com o intuito de aproveitar as águas da Bacia do Alto Tietê para gerar energia elétrica na Usina Hidrelétrica de Henry Borden, em Cubatão, aproveitando-se do desnível da Serra do Mar (WHATELY, 2003).

No início dos anos 50, iniciou-se o desvio de parte da água do Rio Tietê e seus afluentes para a Represa Billings, a fim de aumentar a vazão da represa e, conseqüentemente, ampliar a capacidade de geração de energia elétrica na UHE Henry Borden. Este processo foi viabilizado graças à reversão do curso do Rio Pinheiros, através

da construção das Usinas Elevatórias de Pedreira e Traição, ambas em seu leito. Tal operação que objetivava o aumento da produção de energia elétrica, também se mostrou útil para as ações de controle das enchentes e de afastamento dos efluentes industriais e do esgoto gerado pela cidade em renascimento (NISHIMURA, 2008).

O bombeamento das águas do Tietê para a Billings, no entanto, começou a mostrar suas graves consequências ambientais poucos anos depois. O crescimento da cidade de São Paulo e a falta de coleta e tratamento de esgotos levaram à intensificação da poluição do rio Tiete e seus afluentes que, por sua vez, passaram a comprometer a qualidade da água da Billings. Em 1981, devido à grande quantidade de esgotos, que resultaram em sérios problemas de contaminação por cianobactérias, algumas potencialmente tóxicas, surgiu a necessidade de interceptação total do braço Rio Grande, através da construção da barragem Anchieta, para garantir o abastecimento de água da região do ABC paulista, iniciado em 1958 (NISHIMURA, 2008).

Em 1992, a Secretaria Estadual do Meio Ambiente aprovou a Resolução restringindo o bombeamento a situações emergenciais, entre as quais ameaças de enchente e risco de colapso na produção de energia elétrica (NISHIMURA, 2008).

O bombeamento das águas do Tietê para a Billings continua a ser utilizado até os dias de hoje como alternativa de controle de cheias em períodos de chuvas intensas. Estas operações, apesar de esporádicas, contribuem consideravelmente para o comprometimento da qualidade das águas da Represa, dificultando a sua recuperação.

O lançamento de efluentes domésticos no leito dos rios Tietê e Pinheiros acelerou o processo de eutrofização no reservatório. Outro agravante da qualidade das águas da Billings foi o avanço da urbanização e de outras atividades antrópicas que levaram ao desmatamento acelerado do entorno e ocupação intensa de seus arredores por atividades irregulares (CAPOBIANCO, WHATELY, 2002). Em 1981, com os sérios problemas de florações de cianobactérias, o braço Rio Grande foi totalmente isolado do restante da represa, para manter a qualidade da água em níveis adequados para o abastecimento público (ROCHA, 1992).

Os usos do solo para fins urbanos na Bacia Hidrográfica da Billings caracterizam-se por tipos distintos de ocupações com grandes densidades demográficas, necessidades de infraestrutura e equipamentos urbanos diversos. A análise da distribuição e ocorrência de algumas dessas tipologias demonstra claramente uma dinâmica de ocupação intensa e caracterizada por atividades irregulares, como invasões, favelas e loteamentos clandestinos, além de loteamentos residenciais. O adensamento excessivo decorrente do

aumento do número de casas e áreas construídas, promovido de forma irregular em relação ao projeto originalmente aprovado, levou à perda de suas características e comprometimento da infraestrutura de saneamento, quando existente (CAPOBIANCO, WHATELY, 2002).

Atualmente, na Represa Billings há dois importantes mananciais que abastecem a RMSP, o Reservatório Rio Grande (localizado no braço Rio Grande, isolado do restante da represa) e o braço Taquacetuba. O primeiro reservatório abastece 1,2 milhões de pessoas na região do Grande ABC Paulista (SP), enquanto o segundo braço reverte água para a Represa Guarapiranga, segunda maior represa de abastecimento público da RMSP, que atende a 3,8 milhões de pessoas (CARDOSO-SILVA et al., 2014).

O braço do ribeirão Taquacetuba, um dos braços formadores da represa Billings, possui aproximadamente 5 km de extensão e localiza-se nos municípios de São Bernardo do Campo e São Paulo. A região do Braço Taquacetuba é majoritariamente coberta por vegetação nativa bem conservada ou em estágio avançado de regeneração, sendo de grande interesse para a conservação, com presença da Área de Proteção Ambiental Municipal Capivari Monos. A região conta também com a presença de duas aldeias indígenas guarani ao sul (Tenondé Porã e Krukutu) (WHATELY, 2003).

Com a escassez de água para abastecimento da RMSP no período de estiagem, o uso do reservatório foi ampliado para fins de abastecimento público. A partir do ano 2000, foi implantado um sistema de captação e transferência da água da Billings para o Reservatório Guarapiranga através do Braço do Taquacetuba, que perdura até os dias atuais. Como alternativa ao controle de cheias em períodos de chuvas intensas, as águas do Tietê e afluentes ainda são bombeadas para a Billings, fato que, apesar de esporádico, prejudica e dificulta sua desejada recuperação e qualidade, além de aumentar o custo do tratamento da água (CARDOSO-SILVA et al., 2014).

A partir do ano de 2015, o monitoramento da CETESB foi ampliado e intensificado nos braços formadores da represa Billings, a saber, reservatório Rio Grande, braço do rio Pequeno e braço do rio Taquacetuba, os quais foram considerados como soluções de curto prazo pelo governo do Estado de São Paulo para reforço do abastecimento dos Sistemas Alto Tietê e Sistema Guarapiranga (CETESB, 2016).

A Figura 3.4 apresenta a bacia hidrográfica da represa Billings e Guarapiranga e as Figuras 3.5 e 3.6, apresentam a captação da SABESP e a localização do ponto de amostragem no reservatório (Ponto BITQ 00100), respectivamente.

Figura 3.4 — Bacia hidrográfica da represa Billings e Represa Guarapiranga

Fonte: CETESB, 2020.

Figura 3.5 — Captação de água no Braço Taquacetuba no reservatório Billings para transposição para o reservatório Guarapiranga

Fonte: MATSUZAKI, 2007.

Figura 3.6 — Ponto de amostragem e de captação da Sabesp no reservatório (Ponto BITQ 00100)

Fonte: SILVA, 2017.

3.1.3. Reservatório Marinheirinho

A Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos Turvo Grande localiza-se na porção Noroeste do Estado de São Paulo e apresenta área de drenagem de 15.925 km². É definida por várias bacias hidrográficas, de cursos d'água afluentes ao trecho do rio Grande entre a barragem da UHE Marimbondo e a confluência do rio Paranaíba, dos quais se destacam o rio Turvo e outros de menor porte, como os ribeirões Bonito, Santa Rita e Lagoa Seca. Foram identificadas quatro classes de uso do solo nesta Unidade de Gerenciamento (CPTI, 2008):

- ✓ Vegetação natural ao longo dos principais cursos d'água;
- ✓ Pastagens e campos antrópicos que predominam na UGRHI;
- ✓ Culturas agrícolas (cana-de- açúcar, laranja, uva, banana e seringueira);
- ✓ Áreas urbanas.

O município de Votuporanga é banhado pelo Rio São José dos Dourados que recebe água de 3 bacias - Bacia Cachoeirinha, Bacia Cana Reino e Bacia Prata e pelos córregos do Marinheirinho, Boa Vista, Paineiras e Queixada, que fazem parte da Bacia do Marinheirinho e finalmente, por parte da Bacia Piedade, composta dos córregos da Lagoa, da Tapera e do Manguinho (NAVARRO, 2017).

A área urbana do município ocupa duas microbacias: Córrego Marinheirinho e do Córrego Boa Vista. Os serviços de captação, tratamento e distribuição de água, assim como de coleta e tratamento de esgoto, está a cargo da Superintendência de Água e Esgoto

de Votuporanga SAEV, uma autarquia com autonomia financeira e administrativa. Fundada em 1970, o órgão consegue atender a maior parte da área urbana do município com rede de distribuição de água tratada (NAVARRO, 2017).

A Microbacia do Córrego do Marinheirinho possui área total de 1.395,7 km², constituindo o principal sistema produtor de água para abastecimento público do município. A represa de captação do Córrego do Marinheirinho foi concluída em 1974 e reserva um volume de água, da ordem de 480.000 m³. A produção de água tratada atinge a média de 164 litros por segundo, sendo responsável pelo abastecimento de 36% da população do município (SAEV, 2019)

O Córrego do Marinheirinho vem sofrendo ações de degradação antrópica ao longo dos anos. A progressiva substituição da vegetação natural por vegetação exótica ou pastagens tem gerado impactos expressivos na bacia, sobretudo no que se refere a processos erosivos e ao assoreamento da represa de captação. Na busca de alternativas para minimizar os problemas decorrentes dessa degradação, a administração municipal adotou uma série de medidas contidas no maior programa de recuperação de áreas degradadas da sua história, intitulado: “Programa Vida ao Marinheirinho” que teve como foco, uma área de 2.890,523 ha na porção montante da represa de captação onde estão inseridas 85 pequenas propriedades rurais e 36 nascentes (NAVARRO, 2017).

A implementação do Programa Vida ao Marinheirinho teve como o objetivo central devolver a vida ao manancial, recuperando e isolando a vegetação nativa e, conseqüentemente, aumentando a vazão do Córrego Marinheirinho e promovendo a volta da fauna a este ambiente, através da implantação de um projeto que envolvesse toda a comunidade do entorno, num esforço conjunto em busca de melhor qualidade de vida e promoção da sustentabilidade local, numa perspectiva que servisse como modelo para outras áreas em semelhantes situações de vulnerabilidade ambiental (NAVARRO, 2017)

O Programa Vida ao Marinheirinho é o maior programa de recuperação de áreas de preservação permanente já desenvolvido no Município de Votuporanga, e consiste no desenvolvimento de ações de forma articulada, envolvendo diversos atores sociais (SAEV, 2019).

A coleta e o tratamento de esgoto em Votuporanga é uma questão mais recente. O município iniciou a implantação gradativa da rede coletora no perímetro urbano a partir da década de 50, partindo da área central da cidade e acompanhando a topografia. De acordo com o Plano de Saneamento Ambiental de Votuporanga realizado em 2006, o município possuía naquele ano, rede coletora de esgotos que cobria aproximadamente 90%

da área urbana e 100% do distrito de Simonsen. O Distrito de Vila Carvalho não possuía rede coletora de esgoto, sendo o esgoto destinado a fossas sépticas instaladas nos lotes (NAVARRO, 2017).

Quanto ao tratamento de esgoto, a SAEV Ambiental dispõe hoje de uma pequena estação de tratamento no distrito de Simonsen, que trata 100% do esgoto gerado. Já no perímetro urbano, nenhum esgoto é ainda tratado. Pela ausência de estação de tratamento, o esgoto sem tratamento era despejado nos córregos da Égua e Marinheirinho contribuindo para a acelerada degradação dos recursos hídricos (NAVARRO, 2017).

Atualmente, todo esgoto de Votuporanga é tratado e deixou de ser despejado no córrego Marinheirinho. O sistema conta com a Estação de Tratamento de Esgotos – Antonio Fiorentino no Distrito de Simonsen e a Estação de Tratamento de Esgotos – Antonio Aparecido Polidoro, na zona rural de Votuporanga. Este último foi inaugurado em 2010 com investimentos da Prefeitura e SAEV Ambiental (NAVARRO, 2017).

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam a localização do ponto de captação e de amostragem no reservatório, respectivamente.

Figura 3.7 — Ponto de captação de água do reservatório do Córrego do Marinheirinho

Fonte: SAEV, 2019.

Figura 3.8 — Localização do ponto de amostragem, reservatório do Córrego do Marinheirinho

Fonte: Google Earth, 2020.

3.1.4. Reservatório Carlos Botelho – Lobo Broa (São Carlos)

A bacia hidrográfica do Tietê-Jacaré está inserida na Depressão Periférica do Estado de São Paulo, junto aos aquíferos Bauru, Serra Geral e Botucatu. O clima da região é tropical úmido (de outubro a março) e inverno seco (abril a setembro) com ventos intensos. O relevo é variável, estando seu ponto de maior altitude em São Carlos (São Paulo, Brasil), onde existem muitas nascentes que alimentam a bacia. Seus principais rios são: Tietê (Médio-Tietê), Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira (TUNDISI, 2008).

A região do entorno do reservatório do Lobo/Broa é caracterizada por rochas da formação Serra Geral (arenito, basalto e diabásio) e sedimentos halocênicos (areia, cascalhos e argilas). Apresenta em alguns pontos intrusão de basalto oriundos do desgaste da formação Botucatu-Pirambóia e do Grupo Bauru (LUCIF, 2011).

O uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do Tietê Jacaré são predominadas pelas atividades agropecuárias e agrícolas. As principais atividades compreendem o cultivo da cana-de-açúcar, e pastagem para criação de animais. Além disso, são desenvolvidas atividades industriais através de usinas de açúcar e álcool, fundições, mineração de areia e curtume (CETESB, 2004). Nota-se significativa porcentagem de vegetação rasteira residual, áreas de reflorestamento e uma pequena porcentagem de várzea e cerrado.

O reservatório de Carlos Botelho (Lobo-Broa) está localizado na região central do Estado de São Paulo (22 ° 15 ' S; 47 ° 49 O), e pertence ao município de Itirapina. Está

inserida na bacia hidrográfica do Tietê-Jacaré e seus principais afluentes são o Córrego do Lobo e o Rio Itaqueri, ambos com as áreas úmidas mais extensas.

A UHE Carlos Botelho foi construída em 1936 com a finalidade de produção de energia elétrica em pequena escala e atualmente seus usos foram multiplicados, incrementando o setor social e econômico da região. Localiza-se entre 22°15's de latitude e 47°49'W de longitude, entre os municípios de Itirapina e Brotas, no estado de São Paulo, Brasil, e pertence à bacia hidrográfica Tietê-Jacaré e sub-bacia Jacaré-Guaçu.

Os usos do solo desta bacia são caracterizados principalmente por agricultura, reflorestamento, mineração de areia e pecuária, mas também há impactos de resíduos humanos derivados de fontes difusas e das lagoas de estabilização não eficientes do Município de Itirapina (TUNDISI et al., 2003).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população do município de Itirapina foi estimada em 18.387 habitantes (IBGE, 2020a), e o município de Brotas, 24.636 habitantes (IBGE, 2020b). A represa recebe também a visitação de habitantes de São Carlos (PERIOTTO, 2011), município com população estimada em 254.484 habitantes (IBGE, 2020c).

À margem leste e no trecho da margem noroeste próximo à barragem, estão situados loteamentos de condomínios, clubes e pousadas. Próximo à barragem da represa está localizado o Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CHREA), da Universidade de São Paulo (PERIOTTO, 2011). Na região da margem sudoeste há uma pequena área pertencente à USP, com vegetação em recuperação e ao lado desta, a Estação Ecológica de Itirapina, com 2.300 hectares e o predomínio de campos sujos, campos cerrados, campos limpos e menores áreas de cerrado sensu stricto, mata de galeria e brejos.

Os usos do solo na bacia do Rio Itaqueri, o principal afluente da represa do Lobo-Broa, são de cultivos agrícolas e criação de animais, com intenso despejo não pontual de resíduos orgânicos e inorgânicos (fertilizantes e pesticidas) e metais provenientes da mineração de areia. O Rio Itaqueri recebe também alta carga de resíduos orgânicos provenientes de ineficientes lagoas de tratamento de efluentes do município de Itirapina (PERIOTTO, 2011). A Figura 3.9 apresenta o mapa de localização e a Figura 3.10 apresenta a localização do ponto de amostragem no reservatório.

Figura 3.9 — Mapa de localização do reservatório Broa

Fonte: Adaptado de TUNDISI et. al, 2004.

Figura 3.10 — Localização do ponto de amostragem, reservatório Lobo-Broa

Fonte: Google Earth.

O reservatório está inserido na sub-bacia do ribeirão do Lobo, afluente do Jacaré-Guaçu, sendo este tributário do rio Tietê. A rede hidrográfica é formada pelo represamento do ribeirão do Lobo e do rio Itaqueri e pelos córregos do Geraldo, das Perdizes, Água Branca/Limoeiro e ribeirão da Onça. Porém, o rio Itaqueri e o ribeirão do Lobo respondem por 80% do total de água, sedimentos e consequentemente, nutrientes e contaminantes que chegam ao reservatório (LUCIF, 2011).

3.2. Amostragem

As amostras foram coletadas pelos técnicos especializados do Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos da CETESB em 2016 e 2017. As amostragens de perfis sedimentares foram efetuadas segundo os procedimentos descritos no documento “Procedimento Operacional Padrão – SQ PR/LB 128 – Estratégias para Coleta de Água Superficial, de Profundidade, de Abastecimento Público e Residuárias”, da CETESB, e o “Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos” (DEUS et al., 2011), da Agência Nacional de Águas (ANA) e CETESB.

Foram analisadas amostras de 4 perfis sedimentares nos reservatórios em estudo, para complementar os estudos ambientais já realizados e publicados pela CETESB (CETESB, 2017; CETESB, 2018). A Tabela 3.1 apresenta a data da coleta e as profundidades de cada perfil e o número de frações resultantes, após o fatiamento de cada perfil e os dados geográficos.

Tabela 3.1 — Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas, data de coleta, profundidade do perfil (cm) e número de frações resultantes após o fatiamento

UGRI	Reservatório (Código CETESB)	Coordenadas geográficas do ponto de amostragem	Data da coleta e estação do ano	Número de frações (Profundidade do perfil, cm)
UGRI-6	Taiáçupeba (PEBA 00900)	23° 34'45'' 46° 17'18''	30/6/2016 (inverno)	22 (55)
	Billings – braço do	23° 50'41'' 46° 39'20''	01/06/2016 (outono)	21 (52,5)
	Taquacetuba (BITQ 00100)			
UGRI-15	Córrego do Marinheirinho (RMAR 02900)	20° 24'19'' 49° 57'24''	23/08/2016 (inverno)	39 (97,5)
UGRI-13	Lobo-Broa (BROA02800)	22°10'32.01"S 47°53'53.97"O	2017	20 (50)

Os pontos de amostragem integram as redes de monitoramento da CETESB, para o diagnóstico dos usos múltiplos dos recursos hídricos. Antes de integrar as redes de monitoramento, os pontos foram vistoriados e caracterizados geograficamente pela CETESB, com a finalidade de identificar possíveis contribuições do uso do solo no entorno do ponto e auxiliar na escolha do conjunto de análises a serem executadas (CETESB, 2017).

Para esse estudo foram coletadas amostras de perfil de sedimento com amostrador tipo piston core, de gravidade e martetele, com um tubo de acrílico de 6,0 cm de diâmetro e até 100 cm de comprimento. Este amostrador é adequado para estudos de dinâmica e distribuição vertical dos elementos químicos e biológicos nessa matriz, pois provoca baixa perturbação no perfil do sedimento coletado e na interface sedimento-água.

Antes de inserir o amostrador no ponto de coleta, é necessário encontrar o leito do rio formador do reservatório com o auxílio de um instrumento chamado ecobatímetro. O equipamento determina a profundidade pela medida do tempo decorrido entre a emissão do sinal sonoro e o retorno do seu eco, após reflexão no fundo.

Após a coleta, cada perfil foi fatiado ainda dentro da embarcação a cada 2,5 cm com o auxílio de um extrusor, no sentido do topo do perfil para a base, e acondicionados em sacos plásticos tipo “zip” devidamente identificados.

3.3. Preparação das amostras de sedimentos

Após a coleta, as amostras de sedimentos foram armazenadas em sacos plásticos pré-lavados com solução de ácido clorídrico e enxaguados com água destilada e deionizada. As amostras armazenadas foram colocadas, posteriormente, em estufa para secagem à temperatura de 40°C até peso constante. Em seguida foram peneiradas na fração < 2mm e posteriormente, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata, peneiradas em malha de 120 mesh e armazenadas em frascos tipo Falcon ou sacos plásticos limpos. Nessas condições, as fatias de sedimentos, de cada perfil amostrado, estavam prontas para as análises químicas para a determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA.

3.4. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada pelo Setor de Amostragem em Ambientes Aquáticos e Ensaio Granulométricos da CETESB, de acordo com a norma CETESB L 6.160 (CETESB, 1995), baseada nos princípios de peneiramento e

sedimentação norteados pela escala de Wentworth, que tem como fundamento as velocidades médias das partículas em um meio aquoso.

As amostras foram tratadas previamente com H_2O_2 a quente para remoção da matéria orgânica, foi acertado o pH para evitar floculação durante a execução do ensaio, e posteriormente as amostras foram secas e maceradas para proceder-se o peneiramento. As frações de areia mais grossa foram separadas e pesadas antes da execução do ensaio de sedimentação. Para determinação das frações de silte e argila, avolumou-se uma massa conhecida das amostras em proveta de um litro, em seguida adicionou-se um sal para desagregação das partículas e depois se executou o ensaio de sedimentação para separar as frações mais finas de sedimentos. Segundo esta norma, a fração areia é constituída de partículas com dimensões entre 2,0 e 0,063 milímetros, estando a areia grossa compreendida entre os diâmetros de 1,0 a 2,0 mm; os siltes, são as partículas com tamanho entre 0,063 e 0,0004 milímetros e as argilas, com diâmetro menor que 0,0004 milímetros.

3.5. Carbono Orgânico Total (COT)

A quantificação de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada pela CETESB, no laboratório de Química Orgânica. Foi empregado o método de combustão em alta temperatura com uso de detector de infravermelho não dispersivo no laboratório de Química Orgânica da CETESB, de acordo com o procedimento *do Standard Methods of Water and Wastewater 5310B, Total Organic Carbon*, pelo método de GAUDETTE (1974).

As amostras foram secas em temperatura ambiente, maceradas e passadas em peneira de 35 mesh. Em seguida, foram colocadas para reagir na presença de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio fortemente ácido (H_2SO_4 e H_3PO_4), sendo posteriormente titulado o excesso de dicromato que não reagiu com carbono, com uma solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o teor de COT foi determinado por esta titulação de retorno, com uma solução indicadora de difenilamina.

3.6. Determinação de metais e elementos pela técnica de ICP OES

As amostras e os materiais de referência foram digeridos de acordo com o método EPA 3051A por microondas modelo MARS 6 da empresa CEM. Após o resfriamento, as amostras foram transferidas por filtração para tubos FALCON de 50 mL, onde o conteúdo foi completado com água ultrapura.

3.7. Determinação de metais, elementos traço e terras raras pela técnica de INAA

A INAA é uma técnica comparativa, em que amostras e padrões 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 de alguns 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.

Nesse estudo utilizaram-se como padrões os materiais de referência certificados que possuem valores certificados de concentração, para todos os elementos que estão sendo determinados nas amostras de sedimentos. Cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e dos materiais de referência, foram pesados individualmente em balança analítica, modelo SHIMADZU AUW220D e acondicionados em invólucros de polietileno, previamente descontaminados com HNO₃ diluído e água ultrapura (Milli-Q). As amostras e os materiais de referência foram submetidos à irradiação por um ciclo diário (cerca de 6 a 7 horas), 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, para a formação dos radioisótopos.

A primeira contagem das amostras e materiais de referência foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente uma hora, para determinar os seguintes radioisótopos de meia vida curta e intermediária: ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴²K, ²⁴Na, ²³⁹Np (U), ¹²²Sb e dos elementos terras raras (ETR) ¹⁴⁰La, ¹⁴⁷Nd, ¹⁵³Sm e ¹⁷⁵Yb.

Após a primeira contagem, foi aguardado um tempo de decaimento de vinte dias para realizar a segunda contagem das amostras e materiais de referência e identificar os seguintes radioisótopos de meia vida longa: ¹³¹Ba, ⁶⁰Co, ⁵²Cr, ¹³⁴Cs, ⁵⁹Fe, ¹⁸¹Hf, ²³³Pa (Th), ⁸⁶Rb, ¹²⁴Sb, ⁴⁶Sc, ¹⁸²Ta, ⁶⁵Zn e dos ETR ¹⁴¹Ce, ¹⁵²Eu, ¹⁷⁷Lu, ¹⁶⁰Tb e ¹⁶⁹Yb. O tempo de contagem foi idêntico ao utilizado na primeira contagem.

3.7.1. Espectrometria Gama

As medidas da atividade gama induzida foram feitas num espectrômetro de raios gama da marca CANBERRA, constituído por um detector de cristal semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe) associado a um sistema eletrônico, com resolução de 0,88 KeV e 1,90 KeV para os picos do ⁵⁷Co e ⁶⁰Co, respectivamente.

3.7.2. Cálculo de concentração e incertezas

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 INAA), da pesagem das amostras e dos materiais de referência e as concentrações e incertezas dos MR certificados. A Tabela 3.2 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 3.2 — 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	²⁴ Na	1368,6	15,0 horas
¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias	¹⁴⁷ Nd	91,1 531,01	11,0 dias
⁸² Br	554 776,52	35,3 horas	⁸⁶ Rb	1076,6	18,7 dias
⁴⁷ Ca	159	4,5 dias	¹²² Sb	564,24	2,7 dias
¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 dias	¹²⁴ Sb	1690,98	60,2 dias
⁶⁰ Co	1173,2 1332,5	5,3 anos	⁴⁶ Sc	889,28 1120	83,8 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

3.7.3. Validação da metodologia de INAA

A validação da metodologia analítica, em termos de precisão e exatidão, foi verificada analisando-se os materiais de referência Lake Sediment (IAEA SL-1), BEN (Basalt-IWG-GIT) e Lake Sediment (IAEA SL-3), que apresentam valores de concentração certificados, para quase todos os elementos analisados.

3.7.4. Critério de Zeta score para aceitação dos resultados

Para validação dos resultados obtidos pela técnica de INAA, em termos de precisão e exatidão, foi utilizado o critério de Zeta score, dado pela relação:

$$Z_i = C_i - C_{ref} / \sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{ref}^2} \quad (3.1)$$

Onde:

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 expandida do valor de consenso certificado para o elemento i.

Para a aprovação dos resultados, o valor de pontuação de Zeta, deve ser entre -2 e +2.

3.7.5. Limite de Detecção e Quantificação

O Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) são utilizados para validação de metodologias. O LD é definido como a menor concentração de um analito que pode ser determinado com um certo nível de confiança aceitável. O limite de quantificação LD indica o valor mínimo que se pode quantificar com uma determinada certeza. Para a técnica de INAA, utiliza-se a equação (2) para estimar LD e o LQ e calculado conforme a equação (3).

$$LD = 3 * \frac{\sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (3.2)$$

$$LQ = 10 * \frac{\sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (3.3)$$

Em que:

BG = background do fotopico do elemento de interesse em contagem por segundo

t_{vivo} = tempo vivo de contagem da amostra;

Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de limite de detecção e limite de quantificação obtidos para o material de referência BEN (Basalt).

Tabela 3.3 — Valores de Limite de Detecção (LD) (mg kg^{-1}) e Limite de Quantificação (LQ) (mg kg^{-1}), obtidos pela técnica de INAA, para o MRC BEN (Basalt)

Elementos	BEN	
	LD	LQ
As	0,2	0,5
Ba	12	36
Br	-	-
Ca (%)	0,1	0,4
Ce	0,2	0,6
Co	0,04	0,11
Cr	0,3	1,0
Cs	0,1	0,2
Eu	0,01	0,02
Fe (%)	0,003	0,008
Hf	0,03	0,09
K (%)	0,1	0,2
La	0,1	0,2
Lu	0,01	0,02
Na	7	20
Nd	2	6
Rb	2	5
Sb	0,03	0,10
Sc	0,01	0,02
Sm	0,01	0,02
Ta	0,1	0,2
Tb	0,04	0,13
Th	0,05	0,14
U	0,2	0,6
Yb	0,05	0,13
Zn	0,8	2,3

3.8. Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) permite classificar o grau de enriquecimento de um elemento presente em solos e sedimentos por meio da normalização por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente. Para a escolha desse elemento, são desejáveis as seguintes características (CETESB, 2015):

- ✓ Deve ser assumido que ele tenha um fluxo crosta-rocha uniforme e amplo (AUDRY et al., 2004; SUTHERLAND, 2000);
- ✓ Não deve sofrer ações de sinergismo ou antagonismo com outros elementos, ser quantificado facilmente e presente em concentrações traço;
- ✓ Não apresentar fontes potenciais de contaminação e ser de origem exclusivamente litogênica;
- ✓ Deve ser estável e não sujeitos a influências ambientais;
- ✓ Deve ser escolhido por características geoquímicas e não estatísticas.

A CETESB optou por adotar o elemento escândio como elemento normalizador para o cálculo do FE em seus perfis sedimentares. No presente estudo, o escândio também foi empregado como elemento normalizador. Para o cálculo de Fator de Enriquecimento, foi empregada a expressão (4):

$$FE = ([elemento]/[Sc])_{amostra}/([elemento]/[Sc])_{referência} \quad (3.4)$$

Onde:

$([elemento]/[Sc])_{amostra}$ = 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, indicam que o elemento possui ocorrência natural e não há poluição de origem antrópica. Segundo ZHANG & LIU (2002), quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição. Na falta de critérios para definir um grau de poluição para o FE, SUTHERLAND (2000) propôs cinco categorias de enriquecimento, que estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 — Categorias para classificação do FE (SUTHERLAND, 2000)

Categorias	Descrição
EF < 2	Depleção ou baixo enriquecimento
2 < EF < 5	Enriquecimento moderado
5 < EF < 20	Enriquecimento significante
20 < EF < 40	Enriquecimento muito alto
EF > 40	Enriquecimento extremamente alto

No presente estudo, os valores de concentração usados como valores basais dos perfis para cálculo de FE, foram aqueles obtidos nas frações consideradas como início da formação do reservatório, ou seja, a primeira camada sedimentar depositada após a construção da barragem (transição sedimentar rio/reservatório – pós barragem) para se obter resultados provenientes apenas da sedimentação advinda a partir do início do

represamento do rio até os sedimentos atuais (mais recentes), conforme metodologia adotada pela CETESB (2017, 2018) na análise dos perfis sedimentares. A Figura 3.10 mostra uma representação esquemática da transição sedimentar rio/reservatório.

Figura 3.11 — Representação esquemática da transição sedimentar rio/reservatório

Fonte: autora da dissertação.

A Tabela 3.5 apresenta as profundidades correspondentes as transições sedimentares (transição rio/reservatório) e dos valores basais usados para o cálculo do FE, para cada um dos reservatórios estudados, conforme descrito nos relatórios da CETESB.

Tabela 3.5 — Valores das profundidades correspondentes as transições sedimentares e dos valores basais, para os reservatórios do presente estudo

Reservatório	Transição Sedimentar (cm)	Valores basais (cm)	Referência
Taiáçupeba	32,5	30,0	CETESB (2017)
Taquacetuba	27,5	25	CETESB (2017)
Marinheirinho	72,5	70	CETESB (2017)
Lobo-Broa	17,5	15	CETESB (2018)

3.9. Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

O Índice de Geoacumulação é outra ferramenta de avaliação de nível de poluição que pode ser aplicada para avaliar a poluição em sedimentos. Para os cálculos do Índice de Geoacumulação (*IGeo*), normalmente se utiliza a equação (3.5):

$$IGeo = \log_2 (C_{am}/1,5C_{ref}) \quad (3.5)$$

Em que:

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

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

Entretanto, vale lembrar que os valores de concentração das grandezas de entrada na fórmula acima, devem ser respectivos à fração fina e não ao sedimento total (MÜLLER, 1986), o que nem sempre é considerado, como por exemplo, os trabalhos de BURUAEM e colaboradores (2012) e MAHU e colaboradores (2015), conforme citado por KIM (2017). A concentração de metais em sedimento tende a ser maior na fração fina devido a maior superfície de contato, ou seja, a superfície de partículas de areia pode ficar saturada em metais enquanto em partículas de lama, por sua vez, ainda estarão insaturadas (SONG et al., 2014). A partir dessas considerações e dos resultados obtidos em seu estudo de avaliação da qualidade de sedimentos da Baixada Santista, KIM e colaboradores (2019) propuseram uma nova relação para o cálculo do *IGeo*, levando-se em conta o teor de metais e a fração fina das amostras de sedimentos, a saber:

$$IGeo = \log_2((C_i / \%finos_i) / (1,5 * (Bg / \%finos_{Bg}))) \quad (3.6)$$

Onde:

C_i = a concentração do elemento estudado;

$\%finos_i$ = o teor de finos na amostra;

Bg = o nível de referência e/ou de background do elemento i e

$\%finos_{Bg}$ = o teor de finos da amostra de referência e/ou background utilizado.

Esta equação é aplicável se, e somente se, a amostra apresentar % finos > 20%. Quando se utiliza a % *finos* da amostra background, elimina-se a hipótese de utilização de valores da crosta ou do folhelho médio, restando apenas amostras de locais prístinos e base

de testemunhos, o que resultaria em um dado mais realista, refletindo melhor a área de estudo.

Optou-se por utilizar essa metodologia para cálculo do *IGeo*, uma vez que os sedimentos analisados no presente estudo, se encontravam na fração total (< 2mm) e não na fração fina, conforme o indicado para o cálculo dessa ferramenta de avaliação de contaminação de sedimentos e os dados de % de finos, se encontravam disponíveis para os perfis sedimentares nos relatórios da CETESB (2017, 2018).

Os valores de *IGeo* são classificados quanto ao nível de poluição, conforme descrito na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 — 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

3.10. Análise estatística

Os resultados obtidos pelas análises de INAA foram submetidos a tratamento estatístico utilizando o programa STATISTICA versão 7. Os dados de granulometria, publicados pela CETESB no relatório anual de 2017 e 2018, referentes aos perfis analisados, foram utilizados nas análises estatísticas. Neste trabalho foram aplicados testes de Análise de Agrupamentos (Cluster Analysis).

A análise de agrupamento é uma técnica exploratória multivariada que permite agrupar elementos, indivíduos, produtos e até mesmo comportamentos de elementos de uma amostra, com base nas similaridades e diferenças das características que estes itens possuem (CORRAR et al., 2007).

A análise de agrupamento hierárquico foi utilizada para explorar as similaridades entre as variáveis, definindo-as em grupos ou clusters. Para a análise de agrupamento, adotou-se a distância euclidiana como medida de similaridade e o método de

Ward para ligar os casos entre si. Esse método possui a tendência de formar grupos com alto grau de homogeneidade interna, ou seja, dentro dos agrupamentos e, também, elevada heterogeneidade externa entre os agrupamentos.

Para representar o agrupamento hierárquico dos elementos analisados, juntamente com a granulometria, foi utilizado o dendrograma, forma gráfica mais comumente empregada (PAYE et al, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Validação da metodologia de INAA

Para os resultados obtidos pela técnica de INAA foi utilizado o critério de Zeta-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 Zeta-score devem estar em $|Z| \leq 2$. A Figura 4.1 apresenta os valores de Zeta-score encontrados para os elementos certificados nos materiais de referência BEN-Basalt, Lake Sediment (SL-1) e Lake Sediment (SL-3), respectivamente. Para todos os elementos analisados, os resultados atenderam ao critério de Zeta-score, confirmando a confiabilidade da técnica analítica.

Figura 4.1 — Valores de Zeta score para os materiais de referência certificados analisados BEN-Basalt, SL-1(IAEA) e SL-3(IAEA)

Fonte: autora da dissertação.

4.2. Resultados das análises dos perfis sedimentares verticais por INAA

4.2.1. Resultados obtidos na análise das amostras do perfil sedimentar do reservatório Taiaçupeba

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de concentração e as suas respectivas incertezas, para os elementos determinados pela técnica de INAA, para as amostras do perfil sedimentar coletado no reservatório Taiaçupeba e a Tabela 4.2, os resultados para os elementos terras raras (ETR). O ANEXO 1 apresenta os resultados de concentração para os metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc e Zn, determinados pela técnica de ICP OES (espectrometria de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado), teores de Carbono Orgânico Total (COT) e a composição granulométrica (% de areia, silte e argila) para o mesmo perfil analisado no presente estudo, realizados pela CETESB. Esses dados estão publicados no relatório da CETESB (2017) e serão usados para a discussão e comparação com os resultados obtidos por INAA.

A seguir, as Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a variação de concentração dos elementos determinados por INAA com a profundidade, no perfil sedimentar de Taiaçupeba.

Tabela 4.1 — Concentrações (mg kg⁻¹) e incertezas obtidas pela técnica de INAA ao longo do perfil sedimentar, coletado no **reservatório Taiaçupeba** (PEBA 00900)

Prof (cm)	As	Ba	Br	Ca (%)	Co	Cr	Cs	Fe (%)	Hf	K (%)	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn	% finos
2,5	6,7 ± 0,7	322 ± 75	2,0 ± 0,5	1,96 ± 0,48	15,5 ± 0,4	66 ± 3	7,0 ± 0,5	5,90 ± 0,06	9,1 ± 0,3	0,8 ± 0,2	861 ± 43	61 ± 6	0,64 ± 0,26	13,4 ± 0,8	1,8 ± 0,14	16,5 ± 1,8	3,72 ± 0,96	783 ± 122	89,2
5	9 ± 1	382 ± 51	21,8 ± 1,9	2,02 ± 0,37	11,7 ± 0,3	70 ± 3	6,6 ± 0,5	6,36 ± 0,06	7,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1	699 ± 35	49 ± 5	0,78 ± 0,06	13,1 ± 0,8	1,76 ± 0,14	16,2 ± 1,8	3,29 ± 0,79	2112 ± 328	92,4
7,5	8,5 ± 0,9	547 ± 104	17,1 ± 1,5	2,28 ± 0,56	21 ± 0,6	80 ± 3	11,5 ± 0,8	4,04 ± 0,04	11,7 ± 0,4	1,1 ± 0,2	1103 ± 55	85 ± 7	0,64 ± 0,05	16,9 ± 1,0	2,18 ± 0,17	19,4 ± 2,2	4,31 ± 0,80	490 ± 76	83,3
10,0	7,7 ± 0,3	817 ± 84	12,4 ± 0,8	2,29 ± 0,4	25,5 ± 0,5	84 ± 2	9,9 ± 0,5	4,38 ± 0,48	14,0 ± 0,7	1,1 ± 0,2	1205 ± 68	104 ± 6	0,62 ± 0,04	17,3 ± 0,7	2,10 ± 0,12	20,9 ± 1,7	4,45 ± 0,63	129 ± 14	85,8
12,5	6,4 ± 1	509 ± 76	12,4 ± 1	1,97 ± 0,24	24,6 ± 0,6	78 ± 8	9,9 ± 0,7	4,01 ± 0,17	12,4 ± 1,5	1,9 ± 0,3	1093 ± 45	100 ± 15	0,54 ± 0,04	16,2 ± 0,5	2,24 ± 0,24	21,9 ± 3,1	4,92 ± 0,60	120 ± 5	83,5
15	6,2 ± 1	249 ± 22	10,9 ± 0,8	1,69 ± 0,21	20,4 ± 0,6	66 ± 7	8,6 ± 0,6	3,57 ± 0,26	12,8 ± 1,3	1,7 ± 0,2	995 ± 41	84 ± 13	0,41 ± 0,03	13,7 ± 0,4	1,85 ± 0,13	19,3 ± 2,7	4,68 ± 0,63	109 ± 5	81,1
17,5	7,7 ± 1,2	288 ± 25	13,3 ± 1	1,96 ± 0,24	22,1 ± 0,9	75 ± 8	10,0 ± 0,7	4,23 ± 0,25	12,9 ± 1,3	2,2 ± 0,3	1288 ± 53	93 ± 14	0,52 ± 0,09	15,3 ± 0,5	2,05 ± 0,14	20,5 ± 2,9	4,97 ± 0,64	110 ± 5	82,2
20	10,9 ± 1,2	886 ± 93	17,1 ± 0,9	1,9 ± 0,17	27,4 ± 0,5	162 ± 12	13,3 ± 0,6	8,22 ± 0,24	10,2 ± 0,8	5,2 ± 0,5	2580 ± 75	288 ± 31	0,50 ± 0,07	27,7 ± 0,6	1,89 ± 0,29	29,9 ± 2,9	5,26 ± 0,62	213 ± 6	85,5
22,5	7,1 ± 3,3	683 ± 125	13,9 ± 1,2	1,98 ± 0,14	22,8 ± 0,6	76 ± 3	9,0 ± 1,6	5,09 ± 0,71	11,7 ± 1,0	1,4 ± 0,2	1066 ± 48	91 ± 13	0,52 ± 0,04	16,4 ± 0,5	2,03 ± 0,36	18,7 ± 0,6	4,49 ± 0,62	94 ± 5	84,9
25	7,4 ± 3,5	743 ± 137	15 ± 1,3	1,03 ± 0,24	23,4 ± 0,6	82 ± 3	10,1 ± 1,4	4,58 ± 0,04	13,6 ± 0,9	1,6 ± 0,2	1153 ± 52	105 ± 16	0,48 ± 0,12	17,9 ± 0,6	2,03 ± 0,20	20,6 ± 0,7	4,46 ± 0,51	111 ± 6	85,7
27,5	6,5 ± 0,6	539 ± 96	19,7 ± 1,7	1,13 ± 0,34	19,8 ± 0,5	71 ± 3	8,4 ± 1,2	3,47 ± 0,03	10,8 ± 0,9	1,4 ± 0,3	982 ± 44	83 ± 12	0,46 ± 0,04	15,1 ± 0,5	1,66 ± 0,15	14,8 ± 0,5	4,05 ± 0,54	116 ± 49	79,2
30	4,6 ± 0,4	480 ± 89	11,1 ± 1,8	1,46 ± 0,08	12,7 ± 0,3	59 ± 3	7,2 ± 0,6	2,67 ± 0,06	10,8 ± 0,8	1,5 ± 0,5	914 ± 33	99 ± 15	0,37 ± 0,04	12,5 ± 0,4	1,52 ± 0,14	15,7 ± 0,5	3,91 ± 0,52	102 ± 43	75,6
32,5	2,8 ± 0,2	380 ± 145	7,8 ± 0,6	1,31 ± 0,07	10,2 ± 0,3	27 ± 3	8,0 ± 3,3	1,87 ± 0,05	11,2 ± 1,3	1,2 ± 0,3	870 ± 18	66 ± 14	0,30 ± 0,10	10,4 ± 0,3	1,24 ± 0,4	12,1 ± 0,4	3,67 ± 0,41	69 ± 3	51,3
35	4,5 ± 0,2	517 ± 155	11,2 ± 1,6	1,03 ± 0,32	15,4 ± 0,4	62 ± 6	9,7 ± 0,7	2,57 ± 0,17	11,9 ± 1,0	1,5 ± 0,4	1030 ± 21	76 ± 4	0,47 ± 0,04	13,7 ± 0,4	1,98 ± 0,18	16,5 ± 0,6	4,06 ± 0,61	94 ± 4	70,0
37,5	2,9 ± 0,2	535 ± 161	10,1 ± 1,9	1,36 ± 0,45	14,7 ± 0,4	61 ± 6	9,2 ± 0,6	2,39 ± 0,12	12,2 ± 1,2	1,5 ± 0,4	987 ± 20	83 ± 6	0,35 ± 0,03	13,3 ± 0,4	1,62 ± 0,12	16 ± 0,5	4,27 ± 0,69	94 ± 4	65,6
40	3,0 ± 0,2	415 ± 59	9,2 ± 1,5	1,16 ± 0,27	15,1 ± 0,4	52 ± 5	7,8 ± 0,5	1,90 ± 0,28	10,6 ± 1,0	1,3 ± 0,4	900 ± 19	67 ± 5	0,33 ± 0,03	11,4 ± 0,4	1,51 ± 0,10	13,6 ± 0,5	3,49 ± 0,57	82 ± 4	68,4
42,5	1,6 ± 0,3	369 ± 36	5,3 ± 0,4	0,71 ± 0,09	6,9 ± 0,2	33 ± 1	4,0 ± 0,4	1,12 ± 0,02	11,2 ± 1,5	0,9 ± 0,1	749 ± 16	62 ± 8	0,14 ± 0,02	7,2 ± 0,2	1,00 ± 0,14	10,6 ± 0,4	2,82 ± 0,27	59 ± 3	38,1
45	1,8 ± 0,6	257 ± 37	6,1 ± 0,5	0,98 ± 0,23	7,5 ± 0,2	33 ± 1	4,5 ± 1,7	1,12 ± 0,02	8,8 ± 1,3	0,9 ± 0,1	713 ± 15	53 ± 5	0,25 ± 0,03	7,1 ± 0,2	1,04 ± 0,19	10,7 ± 0,4	3,12 ± 0,5	57 ± 3	29,9
47,5	0,8 ± 0,1	195 ± 36	3,2 ± 0,8	0,54 ± 0,13	3,6 ± 0,1	20 ± 1	2,4 ± 0,3	0,60 ± 0,01	6,4 ± 1,2	0,7 ± 0,1	535 ± 11	38 ± 7	0,08 ± 0,04	4,3 ± 0,1	0,63 ± 0,10	6,8 ± 0,2	1,81 ± 0,33	37 ± 2	24,4
50	0,8 ± 0,1	268 ± 43	2,9 ± 0,2	0,47 ± 0,08	4,7 ± 0,2	23 ± 1	2,5 ± 0,2	0,73 ± 0,04	6,5 ± 0,7	0,7 ± 0,1	583 ± 62	40 ± 3	0,16 ± 0,02	4,8 ± 0,6	0,71 ± 0,06	7,7 ± 0,8	2,34 ± 0,6	41 ± 9	31,6
52,5	1,2 ± 0,1	243 ± 34	3,9 ± 0,3	0,56 ± 0,06	5,8 ± 0,2	28 ± 1	3,6 ± 0,4	0,91 ± 0,05	8,1 ± 0,9	0,9 ± 0,2	657 ± 70	45 ± 4	0,16 ± 0,02	5,9 ± 0,7	0,89 ± 0,10	9,9 ± 1,4	2,4 ± 0,76	47 ± 11	28,7
55	1,4 ± 0,1	286 ± 37	4,7 ± 0,4	0,62 ± 0,13	6,3 ± 0,3	32 ± 1	3,7 ± 0,3	1,02 ± 0,06	9,6 ± 1,3	1,1 ± 0,2	712 ± 76	50 ± 4	0,18 ± 0,01	6,4 ± 0,8	0,98 ± 0,07	11,2 ± 1,6	1,87 ± 0,28	61 ± 14	31,7

X – Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.2 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA para os ETR, ao longo do perfil sedimentar, coletado no **reservatório Taiaçupeba** (PEBA 00900)

Prof (cm)	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
2,5	69 ± 6	$0,87 \pm 0,07$	37 ± 5	$0,51 \pm 0,11$	23 ± 6	$4,9 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,4$
5	66 ± 4	$0,81 \pm 0,06$	33 ± 5	$0,45 \pm 0,05$	36 ± 10	$4,2 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,6$
7,5	83 ± 8	$1,09 \pm 0,06$	44 ± 6	$0,62 \pm 0,07$	22 ± 6	$6,2 \pm 0,9$	$0,8 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,5$
10,0	92 ± 6	$1,17 \pm 0,04$	50 ± 5	$0,79 \pm 0,06$	20 ± 4	$6,8 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,5$
12,5	101 ± 7	$1,23 \pm 0,21$	49 ± 3	$0,76 \pm 0,12$	23 ± 8	$10,2 \pm 1,8$	$1,1 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,5$
15	93 ± 6	$0,96 \pm 0,13$	45 ± 3	$0,70 \pm 0,05$	32 ± 6	$6,3 \pm 1,3$	$1,0 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,6$
17,5	94 ± 6	$1,03 \pm 0,15$	54 ± 4	$0,67 \pm 0,09$	28 ± 13	$7,5 \pm 1,6$	$1,1 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,5$
20	158 ± 7	$2,31 \pm 0,29$	65 ± 3	$0,70 \pm 0,03$	26 ± 11	$9,4 \pm 1,4$	$1,0 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,5$
22,5	88 ± 2	$1,02 \pm 0,14$	42 ± 2	$0,58 \pm 0,10$	39 ± 9	$6,3 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$
25	92 ± 2	$1,15 \pm 0,14$	43 ± 2	$0,64 \pm 0,05$	45 ± 9	$6,0 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,4$
27,5	78 ± 2	$0,92 \pm 0,14$	39 ± 2	$0,52 \pm 0,04$	24 ± 12	$5,3 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$
30	74 ± 2	$0,94 \pm 0,13$	39 ± 2	$0,56 \pm 0,04$	36 ± 9	$6,4 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,4$
32,5	64 ± 9	$0,86 \pm 0,10$	34 ± 2	$0,78 \pm 0,14$	34 ± 10	$6,4 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$
35	77 ± 8	$1,03 \pm 0,12$	43 ± 5	$0,69 \pm 0,05$	41 ± 7	$8,2 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$
37,5	79 ± 8	$1,10 \pm 0,13$	42 ± 3	$0,72 \pm 0,05$	35 ± 7	$7,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,5$
40	67 ± 7	$0,97 \pm 0,13$	37 ± 3	$0,70 \pm 0,05$	23 ± 10	$5,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$
42,5	57 ± 5	$0,64 \pm 0,09$	30 ± 2	$0,56 \pm 0,03$	30 ± 4	$5,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$
45	61 ± 6	$0,68 \pm 0,09$	32 ± 1	$0,57 \pm 0,05$	31 ± 3	$6,0 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,4$
47,5	38 ± 4	$0,54 \pm 0,06$	19 ± 1	$0,36 \pm 0,04$	19 ± 4	$3,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$
50	40 ± 5	$0,51 \pm 0,05$	22 ± 3	$0,39 \pm 0,04$	22 ± 6	$3,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$
52,5	53 ± 7	$0,63 \pm 0,05$	28 ± 3	$0,48 \pm 0,03$	27 ± 7	$4,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$
55	61 ± 8	$0,73 \pm 0,07$	33 ± 4	$0,67 \pm 0,04$	27 ± 5	$6,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,6$

X – Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.2 — Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do **Reservatório Taiaçupeba**, determinados por INAA (transição sedimentar – 32,5 cm)

Figura 4.3 — Distribuição dos elementos terras raras (ETR) (mg kg^{-1}) no perfil de sedimentos do **Reservatório Taiaçupeba**, determinados por INAA (transição sedimentar – 32,5 cm)

Observou-se uma grande variação de concentração para os elementos analisados ao longo de todo o perfil sedimentar, com valores decrescentes de concentração do topo para a base, para a maioria dos elementos exceto para K e Hf e os ETR Lu, Nd, Sm Tb e Yb. Observou-se valores mais elevados de concentração na profundidade de 5 cm para As, Br, Fe, Sb e, principalmente, Zn (2112 mg kg^{-1}). Outro pico de concentração foi claramente observado a 20 cm de profundidade, com a maior concentração encontrada para muitos elementos, exceto para Hf, Sb, Ta, Zn e os ETR Lu, Tb e Yb, nos quais os picos de concentração foram menores ou não aconteceram. Como não foi possível encontrar uma explicação para o ocorrido, considerou-se que pode ter havido algum erro durante o procedimento de preparação da amostra para análise como, por exemplo, a pesagem incorreta das amostras que pode ter acarretado esses valores discrepantes. Não foi possível repetir a análise dessas amostras para confirmação ou não do problema.

Conforme já mencionado no item 1.2, a análise de um perfil sedimentar permite reconstruir ou entender o ambiente lótico antes da sua conversão para o ambiente lêntico em consequência do barramento e também compreender as mudanças e diferenças que as alterações de escoamento provocaram no reservatório formado, após o represamento. Os perfis sedimentares permitem também trazer informações que auxiliam na compreensão dos processos ocorridos durante a construção do reservatório até processos recentes, tais como alterações de granulometria, provocadas pela alteração da velocidade do canal, variações nas concentrações de carbono orgânico total (COT), em função do alagamento da várzea do rio e inundação de áreas cultivadas ou florestas e também, alterações mineralógicas provenientes da deposição de sedimentos oriundos de uma nova bacia de drenagem no local. Tais parâmetros permitem estimar a taxa de sedimentação média em reservatórios ou comprovar estes valores quando houver dados de datação disponíveis para o perfil sedimentar do reservatório em estudo.

Analisando-se os dados desses parâmetros (granulometria e valores de COT) (ANEXO 1) verificou-se para o perfil sedimentar coletado no reservatório do Taiaçupeba com 55 cm de profundidade, alterações de textura e valores de COT que definiram que a profundidade de 32,5 cm era correspondente a transição entre os sedimentos pre e pós barramento. Esta transição sedimentar pode ser considerada como sendo a época na qual o reservatório teve seu início. Desta profundidade para os sedimentos superficiais, os percentuais de silte e argila (% de finos) são maiores e mais estáveis assim como os valores

de COT, que aumentaram de 5,5 a 7,2 %, indicativos da mudança do processo de sedimentação no reservatório, a partir do represamento do rio. (CETESB, 2017)

A fração do sedimento constituída por silte + argila ($< 63\mu\text{m}$) chamada de finos, é a fração que apresenta mais sítios para adsorção devido a sua maior área superficial e, portanto, com maior probabilidade de adsorção dos metais pesados (FORSTNER; WITMANN, 1981; DEVESA-REY et al., 2011).

Quando o perfil foi analisado a partir da sua transição sedimentar em 32,5 cm, observou-se que se correlacionando a % de finos com as concentrações dos elementos analisados (Tabela 4.1), verificou-se que as fatias de sedimentos de 0 a 30 cm de profundidade apresentaram teores acima de 70% de finos, os maiores valores de COT (ANEXO 1) e, em geral, os maiores valores de concentração, com a fatia correspondente a 5 cm de profundidade, apresentando o maior teor de finos (92,4%), maior valor de COT (8,6 %) e maiores concentrações para As, Br, Fe, Sb e Zn.

O intervalo de 35,0 a 55 cm, período pré-barramento, apresentou teores de finos decrescentes de 70,0 a 31,7 % e de COT de 5,2 a 4,2%, passando por valores de 2,5% na profundidade de 50 cm. Em geral, as concentrações seguiram a tendência de decréscimo com a profundidade, ou seja, menores concentrações para os menores teores de finos e de COT. Observou-se, em geral, a mesma tendência de comportamento para os ETR (Figura 4.3) daquelas observadas para os outros elementos analisados, exceto o aumento de concentração na fatia correspondente aos 5 cm de profundidade.

Analisando-se os dados para metais e semimetais (ANEXO 1), observou-se que esses elementos apresentaram um aumento de concentração na profundidade de 5 cm, porém o mesmo comportamento não foi observado na profundidade de 20 cm, conforme comportamento apresentado pelos elementos analisados por INAA e explicado anteriormente.

Conforme já mencionado, os perfis sedimentares fornecem informações que possibilitam comparar as concentrações dos elementos presentes nos sedimentos superficiais, mais recentes, com suas concentrações em sedimentos mais antigos, o que permite distinguir entre as concentrações geogênicas (ou naturais) e as antrópicas de forma a viabilizar o estabelecimento de valores basais ou de referência para esse compartimento. (CETESB, 2017). No presente estudo, considerou-se a primeira fatia acima da transição sedimentar como sendo os valores basais ou de referência para os todos os reservatórios, conforme apresentado na Tabela 3.5, para uma avaliação ambiental desses ecossistemas.

A Figura 4.4, apresenta a variação de Argila (%), COT (%), As e dos demais metais analisados por ICP OES (ANEXO 1), no perfil sedimentar do reservatório Taiapuêba, salientando-se a transição em 32,5 cm de profundidade, com mudança significativa no comportamento desses parâmetros. Os metais Al, Cr, Ni e a argila permaneceram com pouca variação de concentração após a transição; Cu com um aumento significativo nos 7,5 cm superficiais e os demais metais, com aumento significativo a partir da transição sedimentar, principalmente o P, indicativo de um aumento da eutrofização do reservatório.

Na transição sedimentar percebeu-se também um aumento substancial da % de areia e decréscimo da % de finos e de COT, devido à alteração no processo de sedimentação devido ao barramento do rio. Da transição sedimentar para a base do perfil (sedimentos mais antigos) houve, em geral, diminuição de concentração para todos os elementos analisados (maiores e traços) por INAA e para os metais e semimetais por ICP OES.

Figura 4.4 — Distribuição de metais, As, COT (%), Areia (%) e Argila (%) ao longo do perfil sedimentar do reservatório Taiapuêba

Fonte: autora da dissertação.

A Tabela 4.3 apresenta uma comparação de dados de concentração para metais e metaloides em sedimentos superficiais obtidos em outros estudos para a região do

reservatório Taiaçupeba (região do Alto Tietê) e os resultados obtidos no presente estudo e serão discutidos a seguir.

NASCIMENTO e MOZETTO (2008) realizaram um estudo com o objetivo de encontrar valores de referência regionais para sedimentos de fundo na bacia do Rio Tietê. Os sedimentos foram coletados com draga de Birge-Ekman e a fração $< 62 \mu\text{m}$ foi analisada. A digestão das amostras foi feita com uma mistura de ácidos: HClO_4 , HF, HNO_3 e HCl, seguindo uma versão modificada do método da ASTM (1977). Para a determinação dos metais (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, V e Zn) usaram a técnica de ICP OES; para Cd e Ag, a técnica de GF-AAS (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite); As e Se com geração de hidretos; Hg com CV AAS (espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio) e Th e U, por espectrometria de absorção molecular. Os valores médios regionais encontrados para a Região do Alto Tietê, região na qual o reservatório de Taiaçupeba está inserido foram: As ($23 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($19 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($36 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$), Th ($24 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$), U ($12 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($82 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$), muito superiores aos valores de concentração encontrados na fatia superficial do perfil de Taiaçupeba obtidos no presente estudo (Tabela 4.1), com exceção de Cr e Zn. A Região do Alto Tietê deste estudo incluiu os municípios de Salesópolis, Biritiba Mirim, Cotia, São Paulo e Pirapora do Bom Jesus. Quando os outros valores apresentados por NASCIMENTO e MOZETTO (2008), dentre eles Cd ($0,22 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($18 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$), Hg, ($0,14 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($82 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$) foram comparados aos resultados do ANEXO 1, verificou-se que foram bem inferiores aos valores de concentração da primeira fatia do perfil de Taiaçupeba e os demais elementos analisados, foram da mesma ordem de grandeza (Tabela 4.3).

MORTATTI et al. (2012) estudaram a distribuição de metais pesados em sedimentos recentes ao longo da Bacia do Rio Tietê. Uma amostra composta de sedimentos recentes, correspondendo aos primeiros 5 cm da superfície foi coletada, em cada ponto de amostragem, para o cálculo do grau de poluição em relação aos metais pesados enquanto que perfis mais profundos (entre 30-40 cm) foram coletados para a determinação dos valores basais regionais, nas regiões do Alto, Médio e Baixo Tietê, considerando-se as suas bacias de drenagem, para evitar influências regionais. Foi analisada somente a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) dos sedimentos que foram secos a temperatura ambiente. Os sedimentos foram digeridos completamente por meio de fusão alcalina e, posteriormente, determinados pela técnica de ICP OES. Os valores basais encontrados para a região do Alto Tietê foram: **Cd**: $2,1 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$; **Co**: $13,3 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$; **Cr**: $60,4 \pm 3,2 \text{ mg kg}^{-1}$; **Cu**: $5,1 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$; **Ni**: $17,2 \pm 1,1 \text{ mg kg}^{-1}$; **Pb**: $50 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$; **Sc**: $3,1 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e **Zn**: $30,1 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

Comparando-se os valores de concentração dos metais pesados nos sedimentos recentes da região do Alto Tietê observou-se que, em geral, as concentrações cresceram na seguinte ordem: Ponte Nova < Biritiba < Mogi das Cruzes < Pirapora do Bom Jesus. Comparando-se os valores obtidos no presente estudo com os valores do reservatório de Ponte Nova, observou-se que foram, em geral, similares exceto para Cu, Zn e Sc que apresentaram valores bem menores em Ponte Nova e maiores para Pb, no reservatório de Taiaçupeba (Tabela 4.3). Vale ressaltar que as amostras de sedimentos foram coletadas em períodos de tempo bastante diferentes, ou seja, Ponte Nova em 2009 e o perfil sedimentar do presente estudo em 2016, portanto 7 anos depois. Os altos valores de concentração de Zn parecem indicar a presença de contribuição antrópica no reservatório de Taiaçupeba.

SOUZA (2017) analisou 4 perfis de sedimentos e 4 de solos, coletados em 2015, no entorno (solo) e no reservatório Taiaçupeba, pela técnica analítica de INAA. Os perfis foram fatiados a cada 3 cm. O perfil de sedimento denominado TASE 03, pelas coordenadas geográficas, o mais próximo do local de coleta do perfil desse estudo, foi usado para comparação. Vale salientar que o perfil TASE 03 foi coletado mais próximo da margem e o ponto de coleta da CETESB, no meio do reservatório. Comparando-se os valores da fatia superficial de cada um dos perfis, observou-se valores de concentração para Ba, Cr, Cs, K, Sc, Th, U e os ETR Lu e Yb, da mesma ordem de grandeza, porém os elementos As, Sb, Zn e os ETR Eu, Nd, Sm e Tb, apresentaram maiores valores de concentração do que aqueles obtidos no presente estudo, a saber: As: $13,0 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$; Sb: $2,3 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn: $8446 \pm 254 \text{ mg kg}^{-1}$; Eu: $1,4 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Nd: $41 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$; Sm: $7,5 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e Tb: $1,3 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Vale salientar que o metal Zn apresentou um valor de concentração (8446 mg kg^{-1}), uma ordem de concentração maior do que aquele encontrado no presente estudo (783 mg kg^{-1}). O autor descreve que observou um pequeno aumento na concentração dos elementos Co, Hf, Rb, Sb, Sc e Zn nos sedimentos mais superficiais (0 a 12 cm). O pico de concentração de Zn (38157 mg kg^{-1}) neste perfil, foi observado a 12cm de profundidade. Segundo o autor, esse fato foi decorrente de contribuição antrópica provavelmente de um dos rios afluentes localizados perto do local de coleta e das indústrias da região, conforme descrito por MILANI (2004) e VARGAS et al (2015). Além da diferença geográfica dos pontos de coleta, temos também que considerar que os perfis foram fatiados a cada 3 cm e os do presente estudo, 2,5 cm e também que o perfil do estudo de Souza (2017) foi coletado em 2015 e o da CETESB, em 2016.

FAVARO e colaboradores (2014) num estudo realizado no Rio Tietê, analisaram amostras de sedimento de fundo desde a região de Salesópolis (Reservatório Ponte Nova (P0), Biritiba Mirim (P1 e P2), Mogi das Cruzes (P3) até Suzano (P4), em 3 campanhas de coleta. Os resultados obtidos pela técnica de INAA na 2ª campanha de coleta, apresentaram altos valores de concentração para Hf (19,8; 19,3; 25,8; 11,6 e 21,1 mg kg⁻¹), Th (20,2; 23,1; 56,7; 27,7 e 19,6 mg kg⁻¹) e U (2,8; 6,5; 7,3; 7,4 e 6,3 mg kg⁻¹), nos pontos P0 a P4, respectivamente e elementos terras raras (ETR), nos pontos P0 e, principalmente, P1 e P2, confirmando os resultados obtidos no presente estudo.

Os valores de concentração observados no presente estudo para os elementos Br, Hf, Ta, Th e U (Tabela 4.1) foram muito similares aos valores observados em outro estudo realizado com sedimentos da região do Alto Tietê, da cabeceira do rio Tietê até Pirapora do Bom Jesus (ROCHA et al., 2015). Então, as altas concentrações observadas para Br, Hf, Ta, Th e U, podem estar relacionadas à litologia da região e não devido a presença de fontes de contaminação.

No reservatório Taiacupeba, a preservação da qualidade de suas águas é de grande importância, devido à captação das águas pela SABESP, podendo comprometer toda a estrutura hidráulica do Sistema Produtor do Alto Tietê (SPAT), mesmo que os demais reservatórios apresentem água com qualidade excelente. Além das águas da sua bacia de drenagem, o reservatório recebe também as águas dos demais reservatórios do sistema produtor, através da transferência de águas do reservatório Jundiaí. (MARCENIUK; HILSDORF; LANGEANI, 2011).

Tabela 4.3 — Dados de concentração (mg kg⁻¹) para metais, metalóides e traços em sedimentos superficiais obtidos no presente estudo e outros publicados na literatura, região do Alto Tietê

	Data Coleta	Abertura	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Mn	Pb	Ti (%)	V	Zn	Sc	Th	U
Presente estudo (2) (INAA)	2016	sem abertura	6,7 ± 0,7		15,5 ± 0,4	66 ± 3								783 ± 122	13,4 ± 0,8	16,5 ± 1,8	3,7 ± 1,0
Presente estudo (3) Reservatório Taiaçupeba		3051A	5,4	0,5		39,7	248	0,36	14	734	36,6			811	6,2		
Nascimento & Mozeto, 2008 Alto Tietê (1)		total	23 ± 17	0,22 ± 0,08	19 ± 3	36 ± 7	18 ± 6	0,14 ± 0,05	23 ± 6		61 ± 7	0,63 ± 0,12	59 ± 20	82 ± 14		24 ± 8	12 ± 5
Mortatti et al, 2012 Ponte Nova, Salesopolis	2009	total															
				1,2	17,6	78,3	15,2		18,4		101,8			52,1	2,7		
Biritiba				3,2	5,5	41	7		16,6		51			39	1,8		
Mogi das Cruzes				5,1	21,9	252	34		29,6		111			202	6,1		
Pirapora do Bom Jesus				5,6	26,8	127	202		72		67			421	8,9		
Favaro et al, 2014 PonteNova, Salesopolis (2) e (4)	2008	3051A EPA		0,044 ± 0,001	1,97 ± 0,03	31,2 ± 0,4		0,061 ± 0,01		174 ± 4	11,9 ± 0,3			33 ± 1	5,0 ± 0,1	20,2 ± 0,7	2,8 ± 0,5
SOUZA, 2017 Reservatório Taiaçupeba (2) (TASE 03)	2015	total	2,3 ± 0,2		2,0 ± 0,1	30 ± 2								73 ± 4	63,0 ± 0,2	15,0 ± 0,7	2,5 ± 0,2

- (1) - concentração total de metal expressa em termos de fração de massa na fração < 62 μm (base livre de areia)
- (2) - resultados da técnica de INAA correspondem a concentração total do metal ou semi metal analisado;
- (3) - digestão com $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (método 3051 A EPA)
- (4) - Cd, Ni, Pb e Hg (GF e CV AAS)

4.2.1.1. Avaliação da qualidade dos sedimentos pelos valores-guias TEL e PEL

A Figura 4.5 apresenta os valores de concentração de As, Cr e Zn comparados aos valores orientadores TEL e PEL (CCME, 2012). No presente estudo, quando As, Cr e Zn foram comparados aos valores TEL e PEL, verificou-se que a partir da transição sedimentar em 32,5 cm, os valores de As superaram os valores de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Para Cr, os valores de concentração se apresentaram entre TEL e PEL na maioria do perfil, com maiores valores após a transição sedimentar. Para Zn, os valores de concentração estiveram abaixo de TEL em todo o perfil, com exceção das camadas mais superficiais de 0 a 7,5 cm, que superaram o valor de PEL. Nenhum dos valores de concentração para As e Cr superou os valores de PEL. Em geral, para As, Cr e Zn os sedimentos do reservatório Billings - braço Taquacetuba foram classificados como de boa qualidade.

No relatório da CETESB (2017) que publicou os dados de análise desse perfil, foi descrito que os sedimentos com Cu e Zn acima de PEL e outros contaminantes acima de TEL (ANEXO 2), indicaram a necessidade de ensaios de laboratório para avaliar efeitos potenciais em organismos aquáticos e na biota local. Os contaminantes observados de fato poderiam estar biodisponíveis e causando danos observados na comunidade bentônica e, conseqüentemente, no restante de sua fauna aquática. Foi mencionado também que a metade dos ambientes (sedimentos) avaliados em 2016 apresentaram comprometimento, tanto com relação à presença de contaminantes potencialmente tóxicos como por enriquecimentos orgânicos. Foi observado também que em todos os ambientes analisados para avaliação da qualidade de sedimentos em que foi registrado Cu acima de TEL, o ambiente também sofria de enriquecimento orgânico. Na metade destes ambientes, havia captação de água para o abastecimento e/ou problemas com floração de algas.

Ainda de acordo com a CETESB (2017), As e Cr ocorrem naturalmente na região onde está localizado o reservatório Taiaçupeba. O esgoto doméstico e os insumos agrícolas no reservatório podem ser responsáveis pelo enriquecimento de elementos naturais e antropogênicos neste reservatório. O Zn foi um dos metais com maior incidência de contaminação por origem antrópica. O despejo de esgoto doméstico e aporte oriundo da agricultura no reservatório podem ser responsáveis pelo enriquecimento dos elementos de ocorrência natural e dos elementos tóxicos. No entanto, as fontes de contaminantes de origem antropogênica ainda precisam de mais investigação.

Figura 4.5 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil do reservatório Taiapuêba, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL

Fonte: autora da dissertação.

4.2.1.2. Avaliação da contaminação de sedimentos pelo uso das ferramentas FE e *IGeo*

O fator de enriquecimento permite classificar o grau de enriquecimento de um elemento através da normalização por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente CETESB (2017). No presente estudo foram calculados os FE, conforme descrito no item 3.6.

Não foram calculados os valores de FE para os ETR, uma vez que eles serão discutidos e avaliados, separadamente, no item 4.4 para todos os reservatórios do presente estudo.

Para os elementos determinados por INAA, foram calculados os índices **FE**, empregando-se o elemento Sc como normalizador. A Tabela 4.4 apresenta os elementos com **FE**>1,5, calculados usando-se como valores basais os valores de concentração da camada com 30 cm de profundidade do perfil sedimentar, sendo ela a primeira camada após o represamento do rio, ou seja, da transição sedimentar em 32,5 cm, para esse reservatório.

Observou-se valores de $1,0 < FE < 2,0$ para os elementos As, Br, Co e Fe e segundo a classificação de Sutherland (Tabela 3.4), depleção ou baixo enriquecimento para esses elementos no reservatório de Taiaçupeba para os elementos determinados por INAA. Todos os demais elementos apresentaram valores de FE negativos, ou seja, níveis basais. Na profundidade de 5 cm foram observados valores de $2 \leq FE < 5$ (enriquecimento moderado) para os elementos As, Br e Fe e para Zn, $20 < FE < 40$ (enriquecimento muito alto). Observou-se, em geral, um pequeno aumento nos valores de FE a partir da transição sedimentar do perfil sedimentar, com exceção do elemento Zn, aumento esse bastante significativo.

Tabela 4.4 — Resultados de FE (**FE>1,5**) calculados considerando-se as concentrações dos elementos na fatia correspondente a 30cm como valores basais, **Reservatório Taiaçupeba** determinados por INAA.

Prof (cm)	FE>1,5				
	As	Br	Co	Fe	Zn
2,5		1,7		2,4	8,2
5,0	2,0	2,0		2,5	21,7
7,5	1,9	1,6	1,7	1,6	5,0
10,0	1,6		2,0	1,6	
12,5			2,0		
15,0			1,7		
17,5	1,7		1,8	1,6	
22,5	1,6		1,9	2,0	
25,0	1,6		1,8	1,7	
27,5		1,8	1,6		

Fonte: autora da dissertação.

Os dados publicados pela CETESB em seu relatório sobre a análise de perfil de sedimentos pela técnica de ICP OES, também apresentaram altos valores de FE para Zn, nas camadas mais recentes do perfil (CETESB, 2017).

O ANEXO 3 apresenta os valores de FE calculados nas mesmas condições adotadas para os elementos analisados por INAA. Foram encontrados para as camadas mais superficiais do perfil sedimentar, valores de $2 < FE < 5$ (enriquecimento moderado) para os metais Hg e Mn; $5 < FE < 20$ (enriquecimento significativo) para Cu e $5 < FE < 40$ (enriquecimento significativo a muito alto), para Zn.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de *IGeo*, calculados conforme descrito no item 3.6. Apenas para esse perfil sedimentar foram calculados os valores de *IGeo*, com e sem a correção para %de finos, a título de comparação. Observou-se que os valores de *IGeo* encontrados foram bastante similares e para os mesmos elementos. Embora os valores tenham sido similares, optou-se por continuar apresentando para os demais reservatórios o cálculo do *IGeo* levando-se em conta a proporção de finos presentes em cada uma das amostras, por considerarmos ser essa mais correta de cálculo para essa ferramenta de avaliação da presença de contaminação antrópica em sedimentos, conforme já descrito no item 3.9.

Tabela 4.5 — Valores de *IGeo* calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 30 cm como valores basais, com e sem correção para a % de finos, **reservatório Taiaçupeba**

Prof (cm)	<i>IGeo</i> (sem correção para a % finos)				<i>IGeo</i> (com correção para a % finos)			
	As	Co	Fe	Zn	As	Co	Fe	Zn
2,5			0,6	2,4			0,3	2,1
5,0	0,4		0,7	3,8	0,1		0,4	3,5
7,5	0,3	0,1		1,7	0,1			1,5
10,0	0,2	0,4	0,1			0,2		
12,5		0,4				0,2		
15,0		0,1						
17,5	0,1	0,2	0,1			0,1		
20,0								
22,5		0,3	0,3			0,1	0,2	
25,0		0,3	0,2			0,1		
27,5		0,1						

Fonte: autora da dissertação.

O ANEXO 4 apresenta os valores de *IGeo* obtidos utilizando-se a correção para a % de finos e os valores basais da fatia correspondente a 30cm, do perfil sedimentar do reservatório Taiaçupeba, para os metais e semi-metais. Os valores de *IGeo* obtidos foram: $0 < IGeo < 1$ (não poluído) para Fe e Hg; $2 < IGeo < 3$ (moderadamente a poluído) para Cu e Mn e $2 < IGeo < 4$ (poluído a muito poluído), para Zn nas fatias mais superficiais do perfil.

Concluindo, a partir dos resultados das ferramentas de avaliação da presença de contaminação em sedimentos, FE e *IGeo*, para os elementos determinados por INAA para o perfil sedimentar de Taiaçupeba a partir da transição sedimentar, utilizando-se como valores basais os resultados de concentração da fatia de 30 cm de profundidade, que somente os elementos As, Br, Co e Fe apresentaram algum tipo de enriquecimento e o Zn um enriquecimento muito alto, nas fatias mais superficiais do perfil. Os demais elementos analisados puderam ser considerados como níveis basais, ou seja, sem nenhuma contribuição antrópica nos sedimentos do perfil sedimentar do reservatório de Taiaçupeba.

Para os dados de metais e semimetais, os valores de FE mostraram enriquecimento para Fe, As, Cu, Hg, Mn e Zn, principalmente nas fatias mais superficiais do perfil, com valores maiores para Zn ($6 < FE < 30$). Os dados de *IGeo* confirmaram o enriquecimento somente para Cu, Mn e Zn, porém com valores bem menores do que aqueles encontrados para o FE.

Segundo a discussão dos dados da CETESB (2017), o cálculo do FE indicou que os elementos Cu, Hg e Zn eram de origem antrópica e os metais Cr e Pb e o semimetal As, de origem geogênica. Concluíram também que os demais elementos analisados se apresentaram em concentrações geológicas naturais da bacia de drenagem neste reservatório.

4.2.2. Resultados obtidos para as amostras do perfil do Reservatório Billings – Braço Taquacetuba (BITQ00100)

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de concentração e as suas respectivas incertezas, para os elementos determinados pela técnica de INAA, para as amostras do perfil sedimentar coletado no reservatório Billings – braço Taquacetuba e a Tabela 4.7, os resultados para os elementos terras raras (ETR). O ANEXO 5 apresenta os resultados de concentração para os metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc e Zn, determinados pela técnica de ICP OES, teores de Carbono Orgânico Total (COT) e a composição granulométrica (% de areia, silte e argila) para o mesmo perfil analisado no presente estudo, realizados pela CETESB. Esses dados estão publicados no relatório da CETESB (2017) e serão usados para discussão e comparação dos resultados obtidos por INAA. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a variação de concentração em função da profundidade, para cada um dos elementos analisados (maiores e traço) e ETR por INAA, respectivamente.

Tabela 4.6 — Concentrações (mg kg⁻¹) e incertezas obtidas pela técnica de INAA ao longo do perfil sedimentar, coletado no reservatório **Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100)**

Prof(cm)	As	Ba	Br	Ca (%)	Co	Cr	Cs	Fe (%)	Hf	K (%)	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn	% Finos
2,5	18,6 ± 1,3	542 ± 101	54 ± 5	1,92 ± 0,62	7,3 ± 0,6	98 ± 14	8,1 ± 1,9	5,3 ± 0,5	6,8 ± 0,6	0,9 ± 0,1	581 ± 28	46 ± 6	1,52 ± 0,20	16 ± 1	2,5 ± 0,6	21 ± 2	3,5 ± 0,5	24 ± 4	97,1
5	21,1 ± 1,5	472 ± 249	48 ± 5	1,76 ± 0,57	8,8 ± 0,8	126 ± 18	7,6 ± 1,8	5,6 ± 0,6	6,7 ± 0,6	0,9 ± 0,1	575 ± 28	44 ± 3	1,77 ± 0,24	15 ± 1	2,5 ± 0,4	21 ± 2	3,6 ± 0,6	22 ± 4	96,2
7,5	22,6 ± 1,6	290 ± 64	50 ± 5	1,37 ± 0,34	10,3 ± 1,1	165 ± 23	6,3 ± 1,5	6,0 ± 0,6	5,8 ± 0,6	0,8 ± 0,1	516 ± 25	39 ± 4	1,98 ± 0,27	14 ± 1	2,1 ± 0,4	19 ± 2	3,5 ± 0,6	25 ± 5	93,2
10	22,8 ± 1,6	536 ± 231	45 ± 4	1,11 ± 0,36	8,1 ± 0,7	177 ± 25	6,9 ± 1,6	6,2 ± 0,6	4,5 ± 0,5	0,9 ± 0,1	533 ± 21	53 ± 7	2,03 ± 0,27	16 ± 1	1,8 ± 0,5	22 ± 2	3,2 ± 0,5	25 ± 5	98,5
12,5	28,8 ± 2,1	668 ± 303	45 ± 4	1,37 ± 0,22	8,7 ± 0,7	199 ± 28	7,4 ± 1,7	6,9 ± 0,7	4,7 ± 0,5	1,0 ± 0,1	572 ± 23	43 ± 3	2,16 ± 0,42	16 ± 1	2,1 ± 0,2	21 ± 2	3,4 ± 0,5	25 ± 5	97,7
15	30,7 ± 2,2	638 ± 215	31 ± 3	1,65 ± 0,53	7,6 ± 0,7	131 ± 18	9,6 ± 2,2	6,0 ± 0,6	5,7 ± 0,5	1,5 ± 0,2	702 ± 34	75 ± 8	1,53 ± 0,21	20 ± 1	2,8 ± 0,3	24 ± 2	3,9 ± 0,5	38 ± 7	90,9
17,5	22,8 ± 1,6	536 ± 79	18 ± 2	1,8 ± 0,49	5,7 ± 0,2	112 ± 6	7,5 ± 0,6	5,3 ± 0,3	4,4 ± 0,1	1,3 ± 0,2	619 ± 14	92 ± 14	1,28 ± 0,16	19 ± 1	2,2 ± 0,2	25 ± 3	3,5 ± 1,4	90 ± 16	96,3
20	27,5 ± 1,9	710 ± 201	24 ± 2	1,93 ± 0,42	7,3 ± 0,2	112 ± 6	7,4 ± 0,6	5,2 ± 0,3	4,9 ± 0,4	1,3 ± 0,2	609 ± 13	71 ± 12	1,63 ± 0,21	19 ± 1	2,2 ± 0,3	25 ± 3	4,9 ± 1	167 ± 29	94,2
22,5	24,9 ± 1,5	623 ± 68	22 ± 2	1,91 ± 0,5	6,9 ± 0,2	111 ± 6	8,4 ± 0,6	5,4 ± 0,3	5,5 ± 0,5	1,5 ± 0,1	648 ± 14	70 ± 11	1,41 ± 0,35	20 ± 1	2,5 ± 0,2	27 ± 1	5,9 ± 0,9	116 ± 5	96,4
25	23 ± 1	n.d.	28 ± 2	1,86 ± 0,36	5,9 ± 0,2	94 ± 5	8,7 ± 0,6	5,2 ± 0,3	5,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1	597 ± 13	110 ± 10	1,35 ± 0,23	20 ± 1	2,6 ± 0,2	27 ± 1	5,7 ± 1	107 ± 5	91,8
27,5	17 ± 1	554 ± 78	39 ± 3	1,39 ± 0,27	5,7 ± 0,2	76 ± 4	10,4 ± 0,7	3,2 ± 0,2	6,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1	598 ± 14	65 ± 8	0,85 ± 0,11	15 ± 1	2, 0 ± 0,2	18 ± 1	3,9 ± 0,7	121 ± 5	76,7
30	9,0 ± 0,6	572 ± 185	13 ± 1	1,71 ± 0,33	6,2 ± 0,2	80 ± 4	13,4 ± 0,9	2,0 ± 0,1	11,9 ± 0,8	1,8 ± 0,2	771 ± 18	88 ± 10	0,49 ± 0,07	16 ± 1	2,5 ± 0,3	15 ± 1	5,1 ± 1,2	78 ± 4	80,7
32,5	6,9 ± 2,3	602 ± 318	10 ± 2	2,08 ± 0,16	5,8 ± 0,2	80 ± 8	13 ± 0,8	1,8 ± 0,1	11,1 ± 1,2	1,6 ± 0,2	754 ± 50	99 ± 18	0,60 ± 0,09	14 ± 2	2,0 ± 0,2	15 ± 2	3,8 ± 1,9	54 ± 3	79,1
35	7,9 ± 2,7	383 ± 77	9 ± 1	2,06 ± 0,1	6,1 ± 0,2	87 ± 9	14,6 ± 0,9	1,9 ± 0,1	12,7 ± 1,2	1,7 ± 0,3	764 ± 101	85 ± 26	0,49 ± 0,09	15 ± 2	2,3 ± 0,2	16 ± 2	5,0 ± 1,0	55 ± 3	84,4
37,5	8,1 ± 2,7	473 ± 161	10 ± 1	2,11 ± 0,09	6,9 ± 0,2	91 ± 8	16,1 ± 0,9	1,9 ± 0,1	13,2 ± 1,3	2,0 ± 0,2	833 ± 87	99 ± 30	0,59 ± 0,10	17 ± 2	2,5 ± 0,2	17 ± 3	3,7 ± 1,7	56 ± 3	78,7
40	6,8 ± 2,3	644 ± 183	10 ± 1	2,08 ± 0,38	6,9 ± 0,2	91 ± 9	15,3 ± 2,4	1,9 ± 0,1	14,1 ± 1,5	1,6 ± 0,2	825 ± 109	103 ± 31	0,53 ± 0,08	17 ± 2	2,5 ± 0,2	17 ± 3	4,5 ± 1,8	60 ± 3	80,6
42,5	6,6 ± 0,5	681 ± 173	10 ± 1	2,11 ± 0,58	6,1 ± 0,2	77 ± 4	14,8 ± 1,1	1,6 ± 0,1	11,9 ± 0,3	1,8 ± 0,2	788 ± 18	116 ± 16	0,44 ± 0,07	16 ± 1	2,2 ± 0,2	16 ± 2	6,5 ± 1,0	58 ± 10	81,3
45	5,8 ± 0,4	615 ± 203	9 ± 1	1,88 ± 0,51	6 ± 0,3	78 ± 4	14,8 ± 1,1	1,5 ± 0,1	11,8 ± 0,3	1,8 ± 0,2	776 ± 19	94 ± 11	0,39 ± 0,06	16 ± 1	2,1 ± 0,3	16 ± 2	5,8 ± 1,1	55 ± 10	82,9
47,5	6,2 ± 0,5	735 ± 308	10 ± 1	2,00 ± 0,55	6,5 ± 0,2	84 ± 4	15,6 ± 1,2	1,6 ± 0,1	12,3 ± 0,3	1,8 ± 0,2	820 ± 20	120 ± 12	0,50 ± 0,07	17 ± 1	2,7 ± 0,6	17 ± 2	6,7 ± 1,3	60 ± 10	80,2
50	6,0 ± 0,5	919 ± 218	10 ± 1	1,85 ± 0,51	6,5 ± 0,2	84 ± 5	16,3 ± 1,2	1,6 ± 0,1	12,9 ± 0,4	1,8 ± 0,2	849 ± 19	115 ± 13	0,37 ± 0,06	17 ± 1	2,5 ± 0,2	17 ± 2	6,9 ± 1,1	60 ± 11	82,6
52,5	6,3 ± 0,5	836 ± 223	10 ± 2	1,88 ± 0,51	7,8 ± 3,8	87 ± 5	16,7 ± 1,3	1,6 ± 0,1	12,8 ± 0,4	2,0 ± 0,2	857 ± 22	122 ± 15	0,50 ± 0,07	17 ± 1	2,3 ± 0,2	17 ± 2	6,7 ± 1,2	60 ± 10	84,9

n.d. – não determinado; X - Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.7 — Concentrações (mg kg^{-1}) e incertezas obtidas pela técnica de INAA para os ETR, ao longo do perfil sedimentar coletado no reservatório **Billings – braço Taquacetuba** (BITQ 00100)

Prof (cm)	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
2,5	64 ± 7	$0,73 \pm 0,07$	29 ± 2	$0,37 \pm 0,04$	n.d.	$3,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$
5	70 ± 8	$0,70 \pm 0,06$	29 ± 2	$0,37 \pm 0,05$	35 ± 12	$3,8 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$
7,5	62 ± 7	$0,62 \pm 0,06$	27 ± 2	$0,27 \pm 0,05$	38 ± 9	$4,4 \pm 1,3$	$0,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
10	79 ± 9	$0,74 \pm 0,07$	33 ± 3	$0,41 \pm 0,32$	59 ± 4	$4,5 \pm 1,4$	$0,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
12,5	81 ± 9	$0,79 \pm 0,07$	32 ± 3	$0,30 \pm 0,10$	18 ± 4	$3,5 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$
15	91 ± 10	$0,91 \pm 0,09$	38 ± 4	$0,43 \pm 0,05$	14 ± 5	$4,4 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,5$
17,5	91 ± 4	$0,86 \pm 0,08$	37 ± 1	$0,41 \pm 0,09$	31 ± 5	$4,5 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$
20	98 ± 5	$0,95 \pm 0,11$	41 ± 2	$0,41 \pm 0,15$	41 ± 6	$4,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$
22,5	96 ± 2	$1,00 \pm 0,07$	42 ± 2	$0,44 \pm 0,09$	40 ± 4	$4,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,4$
25	94 ± 2	$1,13 \pm 0,08$	44 ± 2	$0,39 \pm 0,06$	43 ± 4	$5,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,3$
27,5	85 ± 2	$1,37 \pm 0,08$	46 ± 2	$0,48 \pm 0,08$	32 ± 3	$7,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,4$
30	77 ± 2	$1,52 \pm 0,11$	49 ± 2	$0,70 \pm 0,10$	39 ± 6	$8,3 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,5$
32,5	70 ± 12	$1,36 \pm 0,08$	45 ± 5	$0,80 \pm 0,10$	33 ± 8	$6,5 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,5$
35	82 ± 8	$1,54 \pm 0,11$	48 ± 5	$0,92 \pm 0,12$	30 ± 9	$7,5 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$
37,5	80 ± 8	$1,46 \pm 0,12$	48 ± 5	$0,89 \pm 0,12$	28 ± 11	$6,8 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,6$
40	78 ± 8	$1,41 \pm 0,11$	48 ± 5	$0,93 \pm 0,13$	30 ± 14	$8,9 \pm 1,4$	$1,2 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,6$
42,5	69 ± 3	$1,34 \pm 0,06$	44 ± 2	$0,73 \pm 0,12$	38 ± 6	$7,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,6$
45	65 ± 3	$1,31 \pm 0,09$	42 ± 2	$0,72 \pm 0,12$	42 ± 6	$7,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,4$
47,5	68 ± 3	$1,33 \pm 0,06$	43 ± 1	$0,81 \pm 0,18$	46 ± 7	$7,7 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,3$
50	67 ± 3	$1,36 \pm 0,06$	43 ± 1	$0,79 \pm 0,13$	41 ± 4	$7,8 \pm 0,2$	$1,00 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0,5$
53	70 ± 3	$1,38 \pm 0,06$	44 ± 1	$0,99 \pm 0,15$	46 ± 7	$8,0 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,6$

n.d. – não determinado; X - Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.6 — Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do reservatório **Billings – braço Taquacetuba** (BITQ 00100), determinados por INAA (transição sedimentar – 27,5cm)

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.7 — Distribuição dos elementos terras raras ETR (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do reservatório **Billings** – **braço Taquacetuba** (BITQ 00100), determinados por INAA (transição sedimentar – 27,5cm)

Analisando-se os dados dos parâmetros granulometria e valores de COT (ANEXO 5) verificou-se para o perfil sedimentar coletado no reservatório do Billings – braço Taquacetuba, com 53 cm de profundidade, alterações de textura e valores de COT que definiram que a profundidade de 27,5-30 cm era correspondente a transição entre os sedimentos pre e pós barramento. Esta transição sedimentar pode ser considerada como sendo a época na qual o reservatório teve seu início (década de 1920). Desta profundidade para os sedimentos superficiais, observou-se inicialmente um decréscimo e depois um aumento da %COT, diminuição da % de areia e aumento da % de argila, indicativo de que a partir dessa profundidade do perfil sedimentar ocorreram alterações na dinâmica da sedimentação local, consequentes do represamento do rio. (CETESB, 2017)

A partir dessas considerações verificou-se para os elementos analisados por INAA que a partir da transição sedimentar esses elementos apresentaram, em geral, dois tipos de comportamento, a saber: acréscimo de concentração: As, Br, Co, Cr, Fe, Sb, Sc, Th, U e Zn e elementos com decréscimo de concentração: Ba, Cs, Hf, K, Na, Rb e os ETR (Figuras 4.6 e 4.7). Da transição sedimentar para a base do perfil (sedimentos mais antigos), observou-se comportamento inverso para esses elementos.

Quando o perfil foi analisado correlacionando-se com a granulometria, verificou-se que a partir da transição sedimentar em 27,5 cm, a % de finos esteve acima de 90% e com maiores valores de concentração para os elementos As, Br, Co, Cr, Fe, Sb, Th, U e Zn.

A Figura 4.8 apresenta a distribuição dos metais e semi-metais, valores de COT e de granulometria (areia e argila) determinados pela CETESB (2017) (ANEXO 5), ao longo do mesmo perfil de sedimentos, salientando-se a transição sedimentar em 27,5 cm. Observou-se uma mudança significativa no comportamento desses parâmetros, a partir da transição sedimentar. Nas profundidades entre 5 e 12,5 cm, verificou-se um aumento de concentração substancial para As e metais Cd, Cr, Mn, Ni, P e Zn. Esse intervalo também apresentou valores de 93 a 98% de finos e maiores valores de COT. Os metais Cu e Pb apresentaram pouca variação de concentração após a transição sedimentar e o Hg, apresentou um pico de contração

entre 17,5 e 22,5 cm e, posteriormente, valores decrescentes até a superfície do perfil sedimentar.

Da transição sedimentar para a base do perfil (sedimentos mais antigos) houve, em geral, diminuição de concentração para os metais e metalóides analisados.

Figura 4.8 — Distribuição de metais, As, COT (%), Areia (%) e Argila (%), ao longo do perfil sedimentar do reservatório **Billings – braço Taquacetuba**

Fonte: autora da dissertação.

Conforme já mencionado os metais pesados (tóxicos) se adsorvem mais nas partículas finas do que nas partículas grossas e como resultado, a concentração desses metais é maior na fração argila do que na fração areia. Esse comportamento foi observado nesse perfil sedimentar para os metais analisados. Segundo SYROVETNIK e colaboradores (2008), a concentração de K e Na pode ajudar a entender esses resultados. Segundo esses autores, é bem conhecido que os conteúdos de K e Na decrescem com o grau de intemperismo em partículas naturais, principalmente na argila. Neste caso, o reflexo no sedimento é que o nível de enriquecimento de K e Na é oposto ao dos metais pesados na mesma seção sedimentar, fato esse observado no presente estudo. As Figuras 4.6 e 4.8 confirmaram que nos sedimentos arenosos, a concentração dos metais pesados foi menor do que nos sedimentos com maior proporção de argila.

Conforme já citado anteriormente, a represa Billings é uma represa de cabeceira, apresenta formato dendrítico complexo com corpo central alongado e estreito e oito principais braços (compartimentos) laterais. Os principais compartimentos e anexos do complexo Billings são: Taquacetuba, Cocaia, Pedreira, Pedra Branca, Capivari, Rio Pequeno, Rio Grande (reservatório isolado por barragem) e Alvarenga, além do reservatório anexo Rio das Pedras. (POMPEO et al., 2020)

A represa Billings, maior reservatório de água da RMSP, devido à sua importância estratégica e à degradação na qualidade de suas águas, foi e continua sendo alvo de muitos estudos, não somente com relação à qualidade de suas águas

como também de seus sedimentos, porém em menor número, e que serão discutidos a seguir. Foram selecionados os estudos mais recentes, a partir do ano 2010.

A Tabela 4.8 apresenta uma comparação de dados de concentração para metais e metaloides em sedimentos superficiais obtidos em outros estudos para o reservatório Billings e os resultados obtidos no presente estudo (fração superficial) e que serão apresentados e discutidos a seguir.

WENGRAT e BICUDO (2011) desenvolveram um estudo onde foi realizada, principalmente, uma avaliação espacial da qualidade da água do Complexo Billings (CB) (inverno e verão) e informações sobre a geoquímica dos sedimentos superficiais (0-2 cm), incluindo o braço do Taquacetuba, avaliando-se as características físicas e químicas da água e dos sedimentos. Concluíram que no inverno a heterogeneidade no Complexo Billings foi mais definida com separação de seus compartimentos espaciais. Maior disponibilidade das formas nitrogenadas ocorreu no inverno, enquanto que no verão, estas diminuíram e o fósforo aumentou substancialmente. Os compartimentos mais degradados e associados aos maiores valores de nutrientes foram o Corpo Central (CC) e o braço Taquacetuba (TQ). Os autores mencionaram que os sedimentos salientaram os extremos de qualidade da água e forneceram informações adicionais sobre impactos antrópicos não detectados pela análise da água. Notaram uma leve melhora na qualidade da água do CC e TQ a partir de 2009, provavelmente associada ao projeto de flotação do rio Pinheiros.

FRANKLIN et al. (2012) determinaram a concentração de metais, traço e elementos terras raras em amostras de sedimentos de fundo, coletadas durante a estação seca e chuvosa, no reservatório Rio Grande, pela técnica analítica de INAA. Foram definidos quatro pontos de amostragem sendo dois deles localizados na foz dos rios Rio Grande e Ribeirão Pires (pontos 1 e 2), um no meio do reservatório (ponto 3) e o quarto ponto, próximo ao ponto de captação do abastecimento de água (ponto 4). Os resultados obtidos foram comparados aos valores da crosta terrestre e foram calculadas as ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*IGeo*), para avaliação dos níveis de contaminação. Foi encontrado um forte enriquecimento para os elementos As, Br, Sb, Th, U e Zn. Os autores concluíram que estava havendo forte influência antrópica para alguns elementos, principalmente nos sedimentos dos pontos localizados na entrada do reservatório,

que recebiam efluentes domésticos e industriais não tratados, dos rios que chegavam ao reservatório (Tabela 4.8).

HORTELLANI e colaboradores (2013) avaliaram a concentração de metais em 47 amostras de sedimentos superficiais ($< 63 \mu\text{m}$) em 13 pontos de pesca do reservatório Billings. Os metais Al, Fe, Co, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS) e o Hg, por AAS com geração de hidretos. A digestão das amostras foi feita segundo o protocolo da EPA 3051A em forno de micro-ondas. Verificaram que na maioria das amostras analisadas, os metais se encontravam acima do limite orientador TEL, indicando contaminação de acordo com os critérios do CCME, porém sem efeito adverso à comunidade biológica. O *IGeo* também foi utilizado como ferramenta complementar para detectar e confirmar o grau de contaminação por metais. Altos valores de *IGeo* (classe 4) foram encontrados para os metais Hg, Cu, Ni e Zn, em alguns dos locais amostrados, indicando áreas críticas em relação a acumulação de metais tóxicos, como é o caso da região de Alvarenga. Os resultados correspondentes ao ponto de amostragem do braço Taquacetuba estão apresentados na Tabela 4.8 para comparação com os resultados do presente estudo.

CARDOSO-SILVA e colaboradores (2014) com o objetivo de avaliar de maneira integral a qualidade das águas superficiais desse manancial, investigaram diversas variáveis limnológicas (pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais, nitrogênio total, nitrato, nitrito, amônio, ortofosfato, clorofila a e feofitina, dentre outros), ao longo de 20 pontos de amostragem. As águas do complexo Billings apresentaram sinais de degradação e elevado grau de trofia. A Análise de Componentes Principais aplicada aos dados obtidos, forneceu nítida separação dos braços formadores da represa Billings, dividindo-a em 7 compartimentos. Essa compartimentação da represa se deu principalmente à sua conformação dendrítica, associada às atividades antrópicas como a ocupação populacional do seu entorno. Os autores recomendaram a redução da carga de nutrientes que penetram nesse ecossistema, o que pode ser contido por meio do controle dos assentamentos urbanos e medidas de saneamento básico.

FRANKLIN et al. (2016) analisaram dois testemunhos de sedimentos coletados no reservatório do Rio Grande, reservatório esse que abastece quatro cidades do estado de São Paulo. Um dos testemunhos foi seccionado a cada 2 cm

para determinar a concentração de elementos pela técnica de INAA e para a datação; o outro foi seccionado a cada 5 cm, para determinações de granulometria e Hg, Cd, Pb, Ni, Mn e Cu. As taxas de sedimentação e a idade dos sedimentos foram determinadas pelo método de datação por ^{210}Pb . Os autores calcularam o FE e o *IGeo* e concluíram que estava ocorrendo enriquecimento significativo para Na, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn e extremamente alto para Hg, Cu e Cd, nas camadas superiores do perfil sedimentar, baseado no histórico de 90 anos de poluição do reservatório.

SILVA e colaboradores (2017a) analisaram amostras de sedimentos superficiais do Complexo Billings, incluindo o ponto de Taquacetuba da CETESB (BITQ00100) e os reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, coletadas em 2015, pela técnica de INAA, em duas campanhas de coleta. Os valores de concentração encontrados (elementos maiores, traço e ETR) quando comparados aos valores da fatia mais superficial do perfil do presente estudo, foram muito similares, exceto para U e Zn (maiores valores de concentração) (Tabela 4.8).

SILVA e colaboradores (2017b) nesse mesmo estudo, avaliaram também a concentração dos metais tóxicos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e o semimetal As. De maneira geral, os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, apresentaram valores acima de PEL para a maioria dos pontos, resultando numa classificação de péssima qualidade dos sedimentos analisados. Os metais Cd e Hg estiveram entre TEL e PEL, em ambas as campanhas. Os resultados obtidos corroboraram a informação da CETESB (2016), de que os locais mais impactados do reservatório Billings, estão localizados em seu trecho inicial (Barragem de Pedreira e Braço 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 BITQ00100 apresentou valores acima de PEL somente para o Ni e o reservatório Rio Grande, valores de As e Cu acima de PEL. Os autores mencionaram que não foi possível identificar as fontes poluidoras desses metais nesses pontos e apontaram a fragilidade desse reservatório frente aos despejos de efluentes industriais e domésticos em seus mananciais. Os resultados obtidos no presente estudo foram muito similares a esse estudo de SILVA e colaboradores (2017) (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 — Comparação de dados de concentração (mg kg⁻¹) para metais, metalóides e traços do reservatório **Billings- braço Taquacetuba** e outros trabalhos da literatura

	Amostragem	Abertura	Al (%)	Fe (%)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Mn	Pb	Zn	Br	Hf	Sb	Sc	Th	U
Presente estudo (2)	2016	sem abertura		5,3 ± 0,5	18,6 ± 1,3		7,3 ± 0,6	98 ± 14						24 ± 4	57 ± 5	6,8 ± 0,6	1,5 ± 0,2	16 ± 1	21 ± 2	3,5 ± 0,5
Presente estudo (3) Res..Billings - braço Taquacetuba		3051A/ICP OES	5,14	5,16	14,2	0,5		71,8	40,6	0,2	48	318	49,5	85				7,9		
Franklin et al, 2012 Res.Billings - braço Rio Grande (1)	01/10 (ponto 1)	total		6,61± 0,06	7,6± 0,4		10,5 ± 0,2	82 ± 3						492 ± 20	32 ± 3	6,4 ± 0,3	0,94 ± 0,05	16,3 ± 0,5	15,8 ± 0,6	4,8 ± 0,5
Hortellani et al , 2013 Res.Billings- braco Taquacetuba (2)	07/09	3051A/ICP OES	10,5	8,2		<0,60	6,7	49	215	1,77	62	1215	49	312						
Silva, 2017 Res.Billings - braço Taquacetuba (1)	05/2015	total		4,74 ± 0,03	14,4 ± 0,2		8,4 ± 0,1	94 ± 2						127 ± 3	52 ± 2	12,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	15,6 ± 0,2	23,0 ± 0,4	6,9 ± 0,2
Silva et al, 2017 Res.Billings - braço Taquacetuba (3)	05/2015	total	5,1 ± 0,6	3,9 ± 0,3	13 ± 1	<0,50	6 ± 1	75 ± 7	26 ± 2	0,17 ± 0,06	54 ± 6	367 ± 10	60 ± 8	100 ± 1			3,6 ± 0,8	5,1 ± 0,9		

(1) - resultados da técnica de INAA correspondem a concentração total do metal ou semi metal analisado, fração do sedimento < 2mm;

(2) - digestão com HNO₃ + HCl (método 3051 A EPA), fração < 63 µm;

(3) - digestão com HNO₃ + HCl (método 3051 A EPA), fração < 2mm

4.2.2.1. Avaliação da qualidade dos sedimentos pelos valores-guias TEL e PEL

A Figura 4.9 apresenta os valores de concentração de As, Cr e Zn comparados aos valores orientadores de TEL e PEL, respectivamente. Para o reservatório Billings - Braço do Taquacetuba, as concentrações do semimetal **As** ultrapassaram o valor orientador de PEL (17 mg kg^{-1}) a partir da transição sedimentar a 27,5 cm de profundidade, com classificação de qualidade ruim para os seus sedimentos. Da transição sedimentar até a base do perfil, os valores de As se apresentaram com valores abaixo de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e de acordo com os critérios de classificação apresentados na Tabela 1.1, boa qualidade no restante do perfil para o semimetal As.

Os valores de concentração obtidos para o metal **Cr**, ultrapassaram o valor orientador de TEL ($37,3 \text{ mg kg}^{-1}$) em todas as fatias do perfil. As concentrações também ultrapassaram o valor orientador de PEL (90 mg kg^{-1}) a partir da transição sedimentar com classificação de qualidade ruim para esses sedimentos. Da transição sedimentar para a base do perfil, a classificação do sedimento foi de regular para o metal Cr.

Para o metal **Zn**, os valores de concentração obtidos em todo o perfil permaneceram abaixo do valor orientador de TEL (123 mg kg^{-1}). Houve um pequeno aumento de concentração a partir da transição sedimentar em 27,5 cm, mas ainda assim os valores ficaram abaixo do valor de TEL, permitindo ter uma classificação de boa qualidade para Zn, em todo o perfil sedimentar da represa Billings – braço Taquacetuba.

Os resultados obtidos para os metais e semimetais pela técnica de ICP OES (ANEXO 6), para esse mesmo perfil de sedimento, apresentaram o seguinte comportamento quando comparados aos valores orientadores TEL e PEL:

- Cd, Cu e Zn: <TEL, em todo o perfil sedimentar;
- Pb: valores entre TEL e PEL, somente a partir da transição sedimentar (27,5 cm). No restante do perfil, valores abaixo de TEL.
- para As, Cr, Hg e Ni: >TEL e ultrapassando PEL, a partir da transição sedimentar. No restante do perfil, valores abaixo de TEL.

Vale salientar que para todos os metais e As, houve uma tendência de decréscimo de concentração a partir da transição sedimentar até a base do perfil.

Verificou-se também, uma diferença significativa de concentração para Zn determinado por INAA em comparação com os resultados de ICP OES, nas fatias mais superficiais do perfil, com valores muito menores para os dados de INAA.

Figura 4.9 — Concentração de As, Cr e Zn ao longo do perfil sedimentar do **reservatório Billings – braço Taquacetuba**, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL

Fonte: autora da dissertação.

4.2.2.2. Avaliação da contaminação de sedimentos pelo uso das ferramentas FE e *IGeo*

O **FE** foi calculado utilizando-se o elemento Sc como normalizador. A Tabela 4.9 apresenta os pontos com **FE**>1,5, calculados usando-se os valores de concentração da profundidade de 25 cm como valores basais, conforme já discutido anteriormente.

A partir da transição sedimentar em 27,5 cm observaram-se valores de $1 < \text{FE} < 2$ para os elementos As, Fe, Hf, Sb e Zn e segundo a classificação de Sutherland (Tabela 3.4), depleção ou baixo enriquecimento para esses elementos no reservatório Billings – braço Taquacetuba. Foram observados valores de $2 \leq \text{FE} < 3$ (enriquecimento moderado) para os elementos Br, Co e Cr. Todos os demais elementos apresentaram valores de FE negativos, ou seja, foram considerados como níveis basais.

Quando os valores de *IGeo* foram calculados utilizando-se os valores basais correspondentes aos valores da fatia de 25 cm de profundidade e a correção para a % de finos, valores de $0 < \text{IGe} < 1$ (não poluído) foram encontrados somente para os elementos Br e Cr e todos os demais elementos determinados por INAA, apresentaram valores de *IGeo*<0 (nível basal), para o perfil sedimentar do reservatório Billings – braço Taquacetuba (Tabela 4.10).

Tabela 4.9 — Resultados de FE (**FE>1,5**), utilizando-se como valores basais os valores de concentração da fatia correspondente a 25cm do perfil sedimentar, **reservatório Billings – braço Taquacetuba**, determinados por INAA

Prof (cm)	FE > 1,5							
	As	Br	Co	Cr	Fe	Hf	Sb	Zn
2,5		2,5	1,6			1,6		
5		2,2	1,9	1,7		1,7	1,7	
7,5		2,6	2,5	2,5	1,7	1,6	2,1	
10,0		2,0	1,7	2,4	1,5		1,9	
12,5	1,6	2,0	1,8	2,6	1,6		2,0	
15				1,4				
17,5								
20								1,7

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.10 — Valores de **IGeo>0** calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 25 cm como valores basais, com correção para a % de finos, **reservatório Billings – braço Taquacetuba**

Prof (cm)	IGeo >0	
	Br	Cr
2,5	0,3	
5,0	0,1	
7,5	0,3	0,2
10,0		0,2
12,5		0,4

Fonte: autora da dissertação.

Os ANEXOS 7 e 8, respectivamente, apresentam os resultados de **FE** e **IGeo** calculados para os metais e semimetais (CETESB, 2017), respectivamente, utilizando-se como valores basais os valores da profundidade de 25 cm do perfil sedimentar e a correção para a % de finos para o cálculo do **IGeo**.

Os valores de FE (ANEXO 7) encontrados foram: **1<FE<2** (depleção ou baixo enriquecimento) para os metais Fe, Cu, Pb, Zn e o semi metal As; **2<FE<5** (enriquecimento moderado) para Cd, Cr, Hg e Ni e **5<FE<20** (enriquecimento significativo) para P e Mn.

Já os valores de **IGeo** (ANEXO 8), apresentaram os seguintes valores: **0<IGeo<1** (não poluído), para As, Cd e Cr; **1<IGeo<3** (moderadamente a poluído)

para Hg, Mn, Ni e P. Os valores de *IGeo* levando-se em conta a contribuição da % de finos confirmou os dados de FE, confirmando a presença antrópica para os metais Cd, Cr, Hg, Ni, Mn e P.

Ainda segundo o relatório da CETESB (2017), em 24 localidades onde os sedimentos foram avaliados (65%), distribuídos nas UGRHI 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 15 e 16, foi constatado, pela elevada concentração de fósforo total de seus sedimentos, enriquecimento orgânico, que pode decorrer tanto do uso agrícola quanto de despejos domésticos. Os dados microbiológicos indicaram efluentes domésticos próximos como sendo, pelo menos, uma das fontes deste nutriente. De fato, a maioria destes locais recebem lançamentos de esgotos municipais e/ou de efluentes de ETEs. Entretanto, dois pontos (braço do rio Taquacetuba no res. Billings e res. Americana) também teriam como principal fonte de fósforo, efluentes domésticos provenientes da bacia, mas, devido à distância da fonte, já não exibiram valores elevados nos marcadores microbiológicos.

4.2.3. Resultados obtidos para as amostras do perfil do reservatório do Marinheirinho (RMAR 02900)

A Tabela 4.11 apresenta os resultados de concentração e as suas respectivas incertezas, para os elementos determinados pela técnica de INAA e a Tabela 4.12, os resultados para os elementos terras raras (ETR), para as amostras do perfil sedimentar coletado no reservatório do Marinheirinho. O ANEXO 9 apresenta os resultados de concentração para os metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc e Zn, determinados pela técnica de ICP OES, teores de Carbono Orgânico Total (COT) e a composição granulométrica (% de areia, silte e argila) para o mesmo perfil analisado no presente estudo, realizados pela CETESB. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam a variação de concentração em função da profundidade, para cada um dos elementos analisados (maiores e traço) e ETR por INAA, respectivamente.

Tabela 4.11 — Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do **Reservatório Marinheirinho** (RMAR02900)

prof(cm)	As	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Fe (%)	Hf	K (%)	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn	% finos
2,5	6,2 ± 0,4	552 ± 166	5,4 ± 0,5	21 ± 1	386 ± 18	11,7 ± 0,5	9,8 ± 0,1	10,5 ± 0,9	0,7 ± 0,2	344 ± 14	57 ± 18	1,1 ± 0,4	44 ± 2	13,6 ± 1,7	36 ± 5	3,5 ± 1,1	117 ± 12	98,4
5	6,3 ± 0,4	449 ± 123	5,3 ± 0,5	20 ± 1	377 ± 18	6,6 ± 0,7	9,3 ± 0,1	10,6 ± 1,1	0,5 ± 0,1	330 ± 13	52 ± 12	0,8 ± 0,1	43 ± 2	9,1 ± 0,9	34 ± 5	3,0 ± 1,3	112 ± 11	99,9
7,5	5,9 ± 0,4	655 ± 120	4,9 ± 0,6	20 ± 1	384 ± 18	6,5 ± 0,5	8,7 ± 0,1	10,3 ± 1,5	0,5 ± 0,1	347 ± 17	52 ± 12	0,9 ± 0,1	42 ± 2	9,9 ± 1,5	34 ± 5	3,7 ± 0,8	105 ± 9	99,0
10	6,4 ± 0,5	424 ± 66	4,5 ± 0,5	18 ± 1	325 ± 15	2,4 ± 1,1	8,9 ± 0,1	9,6 ± 1,1	0,5 ± 0,1	376 ± 12	50 ± 5	0,8 ± 0,1	40 ± 1	9,1 ± 0,6	33 ± 4	3 ± 1	104 ± 11	99,8
12,5	6,7 ± 0,6	474 ± 78	5,8 ± 0,5	22 ± 1	379 ± 18	6,7 ± 0,5	9,9 ± 0,1	11,0 ± 0,6	0,5 ± 0,1	376 ± 22	80 ± 13	0,9 ± 0,6	44 ± 2	8,9 ± 0,6	31 ± 1	3,4 ± 0,6	107 ± 6	100
15	6,2 ± 0,6	478 ± 138	4,8 ± 0,5	21 ± 1	377 ± 17	6,5 ± 0,4	9,2 ± 0,1	10,7 ± 0,6	0,6 ± 0,1	309 ± 14	68 ± 12	0,8 ± 0,1	43 ± 2	8,3 ± 0,5	32 ± 5	3,2 ± 0,4	101 ± 5	100
17,5	6,2 ± 0,6	419 ± 150	4,1 ± 0,6	21 ± 1	367 ± 17	6,2 ± 0,4	9,3 ± 0,1	10,2 ± 0,5	0,4 ± 0,1	288 ± 16	69 ± 12	0,9 ± 0,1	42 ± 2	7,9 ± 0,5	30 ± 5	3,4 ± 0,5	92 ± 5	100
20	6,2 ± 0,7	372 ± 121	3,9 ± 1,3	17 ± 1	364 ± 17	6,2 ± 0,4	8,2 ± 0,1	10,1 ± 0,5	0,5 ± 0,1	254 ± 16	69 ± 10	0,9 ± 0,1	42 ± 2	8,1 ± 0,5	30 ± 5	3,4 ± 0,5	69 ± 4	100
22,5	7,0 ± 0,5	562 ± 123	4,5 ± 0,6	20 ± 1	423 ± 20	6,7 ± 0,5	9,5 ± 0,5	10,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	272 ± 30	58 ± 10	1,1 ± 0,3	43 ± 2	8,1 ± 0,6	33 ± 1	3,1 ± 0,8	99 ± 6	100
25	7,0 ± 0,5	493 ± 177	4,4 ± 0,6	22 ± 1	398 ± 19	6,3 ± 0,4	9,8 ± 0,5	10,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	260 ± 29	53 ± 7	1,0 ± 0,2	43 ± 2	8,2 ± 0,6	33 ± 1	3,5 ± 0,3	97 ± 6	100
27,5	6,6 ± 0,5	n.d.	4,6 ± 0,4	22 ± 1	203 ± 10	6,4 ± 0,4	6,0 ± 0,3	6,7 ± 0,2	0,5 ± 0,1	253 ± 28	28 ± 4	0,9 ± 0,2	34 ± 1	7,3 ± 0,8	16 ± 1	3,7 ± 0,3	77 ± 5	99,9
30	6,7 ± 0,5	103 ± 52	4,3 ± 0,4	19 ± 1	216 ± 10	5,9 ± 0,4	5,2 ± 0,3	6,9 ± 0,3	0,6 ± 0,1	265 ± 24	22 ± 4	1,0 ± 0,2	34 ± 1	7,3 ± 0,5	17 ± 1	3,5 ± 0,8	71 ± 5	100
32,5	6,0 ± 0,4	396 ± 156	4,0 ± 0,5	22 ± 2	377 ± 20	6,6 ± 0,6	9,4 ± 0,1	10,3 ± 1,4	0,4 ± 0,1	271 ± 7	91 ± 16	0,7 ± 0,1	43 ± 2	8,9 ± 0,8	33 ± 5	2,7 ± 0,5	87 ± 7	100
35	4,9 ± 0,4	466 ± 183	4,0 ± 0,3	21 ± 2	397 ± 21	6,5 ± 0,7	8,8 ± 0,1	10,6 ± 1,4	0,4 ± 0,1	300 ± 8	81 ± 23	0,6 ± 0,1	43 ± 2	9,0 ± 0,8	33 ± 5	2,4 ± 0,3	82 ± 7	100
37,5	5,2 ± 0,4	508 ± 183	3,5 ± 0,6	23 ± 2	384 ± 20	6,3 ± 0,7	9,2 ± 0,1	11,0 ± 1,6	0,6 ± 0,1	299 ± 11	112 ± 14	0,6 ± 0,2	46 ± 2	9,2 ± 0,8	35 ± 5	2,1 ± 0,3	93 ± 7	100
40	4,8 ± 0,3	450 ± 225	3,5 ± 0,7	24 ± 2	425 ± 22	6,6 ± 0,6	8,7 ± 0,1	10,9 ± 1,3	0,7 ± 0,2	298 ± 18	96 ± 24	0,5 ± 0,1	44 ± 2	9,4 ± 0,8	34 ± 5	2,5 ± 0,6	77 ± 6	100
42,5	6,0 ± 0,5	493 ± 127	4,7 ± 0,5	23 ± 2	469 ± 50	6,0 ± 1,0	8,7 ± 0,8	12,1 ± 1,2	0,7 ± 0,1	305 ± 23	98 ± 8	0,9 ± 0,1	49 ± 4	12,7 ± 1,3	39 ± 7	4,8 ± 1,4	212 ± 35	100
45	4,4 ± 0,4	590 ± 43	3,6 ± 1,2	21 ± 2	471 ± 50	7,7 ± 1,1	7,1 ± 0,7	11,2 ± 1,2	0,6 ± 0,1	323 ± 21	65 ± 8	0,6 ± 0,1	45 ± 4	11,5 ± 1,2	36 ± 7	5,1 ± 1,6	196 ± 33	100
47,5	3,7 ± 0,8	779 ± 191	2,8 ± 1,2	21 ± 2	498 ± 26	6,0 ± 0,9	6,9 ± 0,8	12,0 ± 1,3	0,7 ± 0,1	299 ± 23	59 ± 8	0,6 ± 0,2	48 ± 4	12,4 ± 1,3	39 ± 7	5,4 ± 1,0	239 ± 40	100
50	4,9 ± 0,4	479 ± 84	4,4 ± 0,9	19 ± 2	462 ± 24	5,4 ± 0,8	7,1 ± 0,7	10,6 ± 1,2	0,6 ± 0,1	313 ± 24	67 ± 8	0,7 ± 0,2	43 ± 3	9,0 ± 1,0	36 ± 6	4,1 ± 0,7	201 ± 34	100
52,5	3,4 ± 0,2	763 ± 217	1,7 ± 0,3	19 ± 2	613 ± 29	7,8 ± 1,4	5,1 ± 0,1	12,5 ± 0,8	0,7 ± 0,1	402 ± 13	100 ± 10	0,7 ± 0,2	46 ± 3	10,0 ± 1,0	37 ± 7	3,3 ± 0,8	210 ± 35	99,1
55	5,0 ± 0,4	n.d.	4,3 ± 0,8	22 ± 2	462 ± 22	5,2 ± 0,9	7,2 ± 0,2	11,2 ± 0,8	0,6 ± 0,1	381 ± 12	77 ± 7	0,7 ± 0,2	43 ± 3	8,2 ± 0,9	33 ± 6	3,1 ± 1,1	191 ± 32	100
57,5	5,0 ± 0,4	n.d.	4,7 ± 0,5	25 ± 2	384 ± 19	6,5 ± 0,9	8,4 ± 0,1	11,4 ± 1,7	0,5 ± 0,1	410 ± 15	64 ± 9	0,6 ± 0,2	40 ± 3	7,5 ± 1,1	30 ± 5	3,0 ± 0,7	173 ± 29	99,0
60	4,5 ± 0,3	845 ± 378	3,7 ± 0,8	20 ± 1	384 ± 19	7,6 ± 1,2	8,3 ± 0,1	10,4 ± 0,4	0,5 ± 0,1	305 ± 16	58 ± 8	0,6 ± 0,2	40 ± 3	8,4 ± 1,6	30 ± 5	2,6 ± 0,4	167 ± 20	99,9
62,5	5,9 ± 0,7	637 ± 262	5,3 ± 1,2	23 ± 1	408 ± 20	6,6 ± 0,7	8,7 ± 0,4	9,0 ± 1,0	0,5 ± 0,1	298 ± 13	64 ± 11	0,6 ± 0,1	41 ± 2	8,4 ± 1,3	30 ± 2	1,5 ± 0,3	157 ± 26	99,7
65	6,1 ± 1,1	549 ± 274	3,9 ± 0,9	18 ± 1	442 ± 22	7,6 ± 4,5	6,3 ± 0,2	10,4 ± 1,3	0,6 ± 0,1	295 ± 20	76 ± 12	0,6 ± 0,2	44 ± 2	8,8 ± 0,9	32 ± 2	3,1 ± 0,5	220 ± 57	100
67,5	7,0 ± 1,0	876 ± 289	6,1 ± 1,4	21 ± 1	417 ± 21	6,2 ± 0,9	7,3 ± 0,3	9,8 ± 1,5	0,4 ± 0,1	296 ± 12	87 ± 10	0,7 ± 0,2	43 ± 2	8,8 ± 1,3	31 ± 2	2,2 ± 0,4	204 ± 67	100
70	5,6 ± 0,8	770 ± 267	6,5 ± 1,4	20 ± 1	407 ± 20	5,6 ± 0,8	7,7 ± 0,3	9,0 ± 1,0	0,5 ± 0,1	326 ± 20	73 ± 12	0,7 ± 0,4	42 ± 2	8,9 ± 1,3	30 ± 2	2,5 ± 0,8	211 ± 69	93,8
72,5	3,2 ± 0,2	477 ± 79	2,8 ± 0,2	14 ± 0	358 ± 17	3,7 ± 0,3	5,1 ± 1,3	11,1 ± 0,4	0,5 ± 0,1	305 ± 7	41 ± 5	0,5 ± 0,2	27 ± 1	6,9 ± 0,7	22 ± 1	2,1 ± 0,6	122 ± 28	78,1
75	3,4 ± 0,2	419 ± 138	2,7 ± 0,4	15 ± 0	382 ± 18	3,8 ± 0,4	5,6 ± 0,3	11,1 ± 0,4	0,5 ± 0,1	291 ± 9	56 ± 5	0,4 ± 0,1	29 ± 1	6,4 ± 0,5	23 ± 1	2,4 ± 0,6	129 ± 30	79,9
77,5	3,2 ± 0,2	278 ± 25	2,4 ± 0,6	13 ± 1	397 ± 18	3,4 ± 0,4	4,1 ± 0,2	11,8 ± 0,3	0,5 ± 0,0	291 ± 9	48 ± 5	0,5 ± 0,0	26 ± 1	6,1 ± 0,5	20 ± 1	2,3 ± 0,8	117 ± 27	77,2
80	1,9 ± 0,1	413 ± 75	1,7 ± 0,3	11 ± 0	360 ± 17	3,0 ± 0,3	3,3 ± 0,1	13,5 ± 0,4	0,4 ± 0,1	268 ± 8	34 ± 4	0,5 ± 0,1	21 ± 1	5,1 ± 0,9	17 ± 1	2,3 ± 0,8	92 ± 15	55,8

82,5	2,5 ± 0,5	276 ± 90	2,9 ± 0,6	12 ± 1	361 ± 17	2,6 ± 0,2	4,3 ± 0,2	12,5 ± 1,1	0,5 ± 0,1	285 ± 8	45 ± 7	0,5 ± 0,2	22 ± 1	5,0 ± 1,0	17 ± 2	2,0 ± 0,5	96 ± 25	71,3
85	2,8 ± 0,2	339 ± 87	2,3 ± 0,4	15 ± 1	393 ± 19	3,7 ± 0,4	5,3 ± 0,2	12,4 ± 0,4	0,5 ± 0,1	324 ± 8	31 ± 5	0,5 ± 0,2	25 ± 1	6,2 ± 0,7	19 ± 3	2,4 ± 0,8	108 ± 28	73,3
87,5	1,5 ± 0,1	n.d.	1,3 ± 0,2	8 ± 1	296 ± 14	1,5 ± 0,3	2,4 ± 0,1	13,1 ± 1,3	0,3 ± 0,1	221 ± 8	26 ± 3	0,3 ± 0,1	13 ± 0	3,7 ± 0,3	11 ± 1	1,8 ± 0,5	64 ± 5	25,7
90	1,8 ± 0,2	266 ± 81	1,2 ± 0,2	8 ± 1	315 ± 15	2,1 ± 0,3	2,6 ± 0,1	12,7 ± 1,3	0,3 ± 0,1	227 ± 10	23 ± 4	0,4 ± 0,1	15 ± 1	3,8 ± 0,5	12 ± 2	2,3 ± 0,6	71 ± 5	51,6
92,5	2,6 ± 0,2	180 ± 54	1,4 ± 0,2	11 ± 1	363 ± 17	2,7 ± 0,4	3,6 ± 0,2	14,5 ± 1,4	0,4 ± 0,0	276 ± 10	35 ± 2	0,5 ± 0,1	19 ± 1	4,8 ± 0,7	16 ± 1	2,1 ± 0,4	102 ± 6	71,4
95	2,2 ± 0,2	222 ± 58	1,6 ± 0,3	10 ± 1	367 ± 17	2,5 ± 0,4	3,3 ± 0,2	15,2 ± 0,9	0,5 ± 0,1	251 ± 9	32 ± 3	0,4 ± 0,1	19 ± 1	4,6 ± 0,6	16 ± 1	2,1 ± 0,4	101 ± 6	61,7
97,5	2,2 ± 0,4	192 ± 19	1,5 ± 0,7	11 ± 1	366 ± 17	2,7 ± 0,5	3,2 ± 0,5	14,1 ± 1,4	0,5 ± 0,1	248 ± 8	35 ± 3	0,4 ± 0,1	21 ± 1	5,0 ± 1,0	17 ± 1	2,4 ± 0,4	108 ± 6	69,9

n.d. – não determinado; **X** – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.12 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para os ETR, nas amostras do perfil sedimentar do **Reservatório Marinheirinho (RMAR02900)**

prof (cm)	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
2,5	381 ± 39	4,8 ± 0,4	162 ± 4	0,51 ± 0,08	n.d.	24,6 ± 4,5	1,5 ± 0,3	3,9 ± 0,8
5	363 ± 37	4,2 ± 0,1	152 ± 2	0,49 ± 0,08	26 ± 13	22,6 ± 3,0	1,7 ± 0,2	3,8 ± 0,8
7,5	352 ± 30	4,4 ± 0,2	155 ± 5	0,54 ± 0,07	45 ± 17	24,5 ± 3,9	1,6 ± 0,2	3,7 ± 0,5
10	353 ± 31	4,3 ± 0,2	150 ± 7	0,57 ± 0,07	63 ± 8	16,3 ± 2,6	1,5 ± 0,1	3,7 ± 0,4
12,5	365 ± 30	5,0 ± 0,2	166 ± 23	0,70 ± 0,08	108 ± 13	20,6 ± 3,1	2,3 ± 0,4	4,8 ± 0,7
15	346 ± 28	4,7 ± 0,2	156 ± 21	0,60 ± 0,10	119 ± 24	19,8 ± 3,0	1,9 ± 0,3	4,3 ± 0,7
17,5	328 ± 27	4,5 ± 0,2	149 ± 20	0,62 ± 0,07	103 ± 15	18,6 ± 2,8	1,7 ± 0,2	4,1 ± 0,7
20	335 ± 49	4,5 ± 0,2	147 ± 20	0,59 ± 0,09	107 ± 15	18,3 ± 2,8	1,9 ± 0,4	4,2 ± 0,6
22,5	362 ± 8	4,8 ± 0,5	145 ± 6	0,52 ± 0,04	74 ± 12	15,9 ± 3,3	1,5 ± 0,3	3,6 ± 0,3
25	373 ± 9	5,1 ± 0,6	148 ± 13	0,55 ± 0,04	74 ± 3	16,4 ± 3,4	1,2 ± 0,2	3,8 ± 0,3
27,5	204 ± 5	5,2 ± 0,6	150 ± 13	0,55 ± 0,04	82 ± 15	16,8 ± 3,5	1,0 ± 0,1	3,7 ± 0,5
30	203 ± 5	5,3 ± 0,6	150 ± 14	0,54 ± 0,04	93 ± 15	17,1 ± 3,5	1,0 ± 0,2	3,8 ± 0,2
32,5	355 ± 9	4,5 ± 0,1	149 ± 8	0,51 ± 0,04	14 ± 1	20,2 ± 1,3	1,7 ± 0,6	3,8 ± 0,4
35	361 ± 9	4,6 ± 0,3	151 ± 8	0,52 ± 0,04	22 ± 8	17,9 ± 1,2	1,9 ± 0,7	3,8 ± 0,5
37,5	393 ± 10	5,2 ± 0,4	160 ± 10	0,58 ± 0,05	104 ± 23	25,4 ± 1,7	1,7 ± 0,4	4,4 ± 0,7
40	386 ± 10	4,9 ± 0,3	164 ± 10	0,55 ± 0,05	123 ± 30	22 ± 1,4	2,1 ± 0,6	4,0 ± 0,5
42,5	449 ± 11	6,0 ± 0,9	190 ± 12	0,58 ± 0,11	139 ± 5	24,7 ± 0,5	2,1 ± 0,7	4,4 ± 0,5
45	421 ± 10	5,7 ± 0,8	187 ± 12	0,56 ± 0,09	145 ± 8	24 ± 0,7	2,1 ± 1,1	4,2 ± 0,7
47,5	449 ± 11	5,6 ± 0,9	197 ± 13	0,59 ± 0,11	143 ± 14	24,8 ± 0,7	2,6 ± 0,9	4,2 ± 0,7
50	394 ± 10	5,3 ± 0,8	176 ± 11	0,53 ± 0,10	126 ± 7	22,1 ± 0,6	2,6 ± 0,9	4,2 ± 0,6
52,5	368 ± 46	5,3 ± 0,3	175 ± 14	0,63 ± 0,09	117 ± 32	22,3 ± 3,7	1,9 ± 0,4	4,3 ± 0,5
55	359 ± 45	5,1 ± 0,3	171 ± 12	0,54 ± 0,09	114 ± 25	21,2 ± 3,5	1,9 ± 0,4	4,1 ± 0,6
57,5	321 ± 40	4,3 ± 0,1	154 ± 12	0,45 ± 0,05	100 ± 22	18,9 ± 3,1	1,6 ± 0,3	3,8 ± 0,4
60	339 ± 50	4,3 ± 0,3	152 ± 12	0,46 ± 0,05	117 ± 18	18,6 ± 3,1	1,5 ± 0,2	3,7 ± 0,6
62,5	378 ± 34	4,8 ± 0,4	158 ± 3	0,55 ± 0,18	12 ± 2	17,4 ± 1,4	2,2 ± 0,8	4,3 ± 0,4
65	417 ± 37	5,6 ± 0,5	188 ± 7	0,63 ± 0,18	n.d.	25,7 ± 7,3	2,2 ± 0,9	4,6 ± 0,5
67,5	390 ± 35	5,1 ± 0,4	172 ± 3	0,55 ± 0,09	23 ± 18	22,6 ± 6,4	n.d.	4,5 ± 0,4
70	371 ± 23	5,1 ± 0,3	171 ± 5	0,55 ± 0,09	13 ± 1	23 ± 6	2,4 ± 0,9	4,5 ± 0,7
72,5	235 ± 5	2,7 ± 0,2	101 ± 3	0,40 ± 0,10	87 ± 13	14,2 ± 1,9	1,4 ± 0,7	3,0 ± 0,4
75	246 ± 6	3,0 ± 0,2	103 ± 3	0,50 ± 0,10	97 ± 15	13,6 ± 1,8	1,4 ± 0,6	3,2 ± 0,4
77,5	212 ± 5	2,8 ± 0,2	90 ± 3	0,40 ± 0,10	74 ± 13	10,9 ± 0,4	1,1 ± 0,2	3,1 ± 0,3
80	156 ± 4	2,1 ± 0,2	72 ± 2	0,40 ± 0,10	61 ± 23	10,1 ± 1,9	1,2 ± 0,2	2,8 ± 0,4
82,5	177 ± 7	2,5 ± 0,2	76 ± 1	0,51 ± 0,05	66 ± 16	7,8 ± 1,2	1,0 ± 0,3	2,8 ± 0,4
85	199 ± 11	2,8 ± 0,2	83 ± 3	0,55 ± 0,05	80 ± 6	10,6 ± 2,6	0,8 ± 0,3	3,3 ± 0,5
87,5	100 ± 5	1,4 ± 0,1	45 ± 2	0,39 ± 0,04	24 ± 10	4,8 ± 1,5	0,6 ± 0,2	2,2 ± 0,3
90	117 ± 6	1,7 ± 0,2	52 ± 2	0,41 ± 0,04	32 ± 4	5,1 ± 1,6	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,4
92,5	151 ± 12	2,1 ± 0,2	68 ± 2	0,41 ± 0,05	53 ± 18	9,8 ± 1,3	0,8 ± 0,3	2,8 ± 0,4
95	148 ± 8	2,2 ± 0,3	69 ± 2	0,43 ± 0,04	53 ± 11	9,6 ± 1,3	0,6 ± 0,2	2,9 ± 0,5
97,5	168 ± 12	2,3 ± 0,3	75 ± 4	0,42 ± 0,04	49 ± 14	9,5 ± 1,3	1,4 ± 0,3	3,0 ± 0,4

n.d. – não determinado; X – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.10 — Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do **Reservatório Marinheirinho**, determinados por INAA (transição sedimentar 72,5 cm)

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.11 — Distribuição dos elementos terras raras (ETR) (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do Reservatório Marinheirinho, determinados por INAA (transição sedimentar 72,5 cm)

Fonte: autora da dissertação.

Segundo a análise desse perfil que se encontra descrito no relatório da CETESB (2017), a transição sedimentar ocorreu em 72,5 cm de profundidade. Da base do perfil até esta profundidade, os percentuais de areia foram significativos variando de 38 a 22% e a argila, variando de 27 a 51%. A partir da transição sedimentar a % de argila subiu para teores acima de 90% e permaneceu praticamente estável até o topo do perfil, com a areia não representando mais do que 2% da granulometria local. Essas alterações indicaram que este perfil atingiu a transição do rio Marinheirinho/reservatório Marinheirinho nesta profundidade e este perfil representa bem o histórico de sedimentação desse reservatório (CETESB, 2017).

Além das considerações acima, destacou-se também a elevada taxa de sedimentação local. A construção desse reservatório foi finalizada em 1974, portanto 42 anos até 2016, data da coleta do perfil sedimentar. Nestes 42 anos, a camada sedimentada foi de 72,5 cm, o que dá uma taxa de sedimentação média de 1,7 cm ano⁻¹ (CETESB, 2017).

Levando-se em conta a análise do perfil feita pela CETESB e analisando-se os resultados das Tabelas 4.10 e 4.11 e Figura 4.10 e 4.12, notou-se uma tendência de acréscimo de concentração a partir da transição sedimentar (72,5 cm), para todos os elementos determinados por INAA exceto o Hf, com decréscimo de concentração. O mesmo padrão de comportamento dos elementos determinados por INAA foi observado para os ETR (Tabela 4.11).

A maioria dos elementos analisados e os ETR apresentaram um padrão semelhante de comportamento, com acréscimo de concentração a partir da transição sedimentar, com um enriquecimento no meio do perfil (40 a 70 cm), para alguns elementos: Ba, Cr, Na, Ta, Th, U, Zn e para os ETR Ce, Eu, La, Sm, Tb e Yb. Esse comportamento foi bastante acentuado para o Zn, com maiores valores de concentração nesse intervalo. Não foi observada nenhuma alteração nos valores de COT e de granulometria que pudessem explicar esse aumento, a não ser a mudança no processo de sedimentação a partir do barramento do rio e início do reservatório.

A Figura 4.12 apresenta a variação de concentração para os metais e semimetais, COT (%), % areia e % argila em função da profundidade, a partir dos dados realizados pela CETESB (ANEXO 9), permite uma melhor visualização desse comportamento. Todos os metais apresentaram acréscimo de concentração a partir da transição sedimentar, juntamente com os parâmetros COT (%) e argila (%) e

decréscimo substancial da % de areia, indicando uma mudança na sedimentação desses elementos, após o barramento do rio.

Figura 4.12 — Variação de concentração com a profundidade, para os elementos determinados por ICP OES, COT (%) e % de Areia e Argila, **reservatório Marinheirinho**

Fonte: autora da dissertação.

Não foram encontrados na literatura estudos sobre a qualidade de sedimentos desse reservatório para comparação, exceto os estudos da CETESB (2017). São descritas a seguir, algumas informações sobre os problemas ambientais e gestão de recursos hídricos na região do Ribeirão do Marinheirinho.

A UGRHI-15, na qual o reservatório do Marinheirinho está inserido é classificada pela CETESB (2017) como de vocação agropecuária e destacam-se as seguintes classes de uso e ocupação dos solos: cobertura vegetal nativa,

reflorestamento, área urbanizada, pastagens e campos antrópicos, atividades agrícolas e água. (UGRHI, 2012)

O córrego do Marinheirinho vem sofrendo ações de degradação antrópica por muitos anos. A progressiva substituição da vegetação natural por vegetação exótica ou pastagens tem gerado impactos expressivos na bacia, sobretudo no que se refere a processos erosivos e ao assoreamento da represa de captação. (RODELLA; ALVES, 2015)

A cidade de Votuporanga foi classificada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) como município com “Alta Criticidade” em relação à ocorrência de processos erosivos. Nesse cenário, a insuficiência do sistema de drenagem em diminuir a velocidade das águas pluviais e de orientar seu fluxo para dispositivos adequados resulta em erosão, com consequências tais como o assoreamento de córregos e a desestabilização das margens de rios e córregos (NAVARRO; PIRANHA, 2017).

Um dos corpos hídricos muito afetados pelo assoreamento é o Córrego do Marinheirinho, em especial a Represa Municipal. Informações oficiais divulgadas pela SAEV Ambiental em 2014, no laudo técnico elaborado pela autarquia em razão do transbordamento da represa, indicam um nível de assoreamento de 49% em relação ao volume de armazenamento (SAEV AMBIENTAL, 2014b).

Segundo a CETESB (2017), nas UGRHI classificadas como Agropecuárias residem cerca de 5 milhões de habitantes. Quando somadas as áreas de suas 8 unidades, constata-se que são as maiores em termos de extensão territorial e ocupam uma área equivalente a 42 % do território do Estado. A UGRHI 15 – Turvo/Grande atingiu a densidade recomendada de pontos, passando a ter 1,32 pontos por 1.000 km². As demais UGRHI deste grupo continuam abaixo da densidade recomendada sendo que a UGRHI 21-Peixe, registra a mais baixa densidade do Estado (0,46 pontos/1.000 km²). De forma geral, as UGRHI agropecuárias estão com uma densidade média total de 0,77 pontos/1.000 km². Dos 80 pontos da rede básica nesta categoria, 76 estão integrados à rede federal.

Em 24 localidades (65%), distribuídas nas UGRHI 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 15 e 16, foi constatado, pela elevada concentração de fósforo total de seus sedimentos, enriquecimento orgânico, que pode decorrer tanto do uso agrícola quanto de despejos domésticos. O reservatório do córrego do Marinheirinho foi uma

dessas localidades onde os dados microbiológicos indicaram efluentes domésticos próximos como sendo, pelo menos, uma das fontes deste nutriente. (CETESB, 2017).

Segundo NAVARRO (2017), o ponto de coleta da CETESB, RMAR02900, situa-se no Ribeirão do Marinheiro, formado pela confluência do Córrego da Égua com o Córrego do Marinheirinho e recebe o efluente tratado da ETE de Votuporanga. (NAVARRO, 2017).

4.2.3.1. Avaliação da qualidade dos sedimentos pelos valores-guias TEL e PEL

A Figura 4.14 apresenta os valores de concentração de As, Cr e Zn comparados aos valores orientadores de TEL e PEL, respectivamente, estabelecidos pelo CCME (2012) e adotados pela CETESB (Tabela 1.1), para avaliação da qualidade de sedimentos.

No presente estudo, observou-se que as concentrações do semimetal **As** ultrapassaram o valor de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), somente em algumas das fatias a partir da transição sedimentar em 72,5 cm profundidade, mas com valores inferiores ao valor TEL na maioria do perfil sedimentar. Em geral, podemos classificar o sedimento como de boa qualidade para **As**, ao longo do perfil sedimentar. Para o metal **Cr**, os valores de concentração ultrapassaram o valor de PEL (90 mg kg^{-1}), em todas as fatias do perfil. Pelos valores de Cr ($>315 - <473 \text{ mg kg}^{-1}$), classificação de qualidade ruim dos sedimentos para esse metal. Para o metal **Zn**, os valores de concentração ultrapassaram somente os valores de TEL (123 mg kg^{-1}), a partir da transição sedimentar no intervalo de 42,5 a 70 cm de profundidade e o sedimento pode ser classificado como de ótima e/ou boa qualidade.

Quando a comparação dos valores de TEL e PEL foram realizados para os outros metais e o semi metal As, observou-se que: valores de concentração acima de PEL para Cr e Ni (qualidade ruim); valores entre TEL e PEL para As, Cu e Pb (qualidade boa) e abaixo de TEL, para Cd, Hg e Zn (qualidade ótima), na análise desse mesmo perfil de sedimentos (ANEXOS 9 e 10).

Observou-se uma discrepância nos valores de concentração e comportamento ao longo do perfil sedimentar do reservatório Marinheirinho, para o metal Zn. Os dados de concentração obtidos pela técnica de INAA (Tabela 4.10 e Figura 4.11) mostraram um acréscimo de concentração de Zn a partir da transição sedimentar até a profundidade de 42,5 cm e então decréscimo, com valores bem

menores de concentração até o topo do perfil (sedimento mais recente). Os resultados obtidos pela técnica de ICP OES (ANEXOS 9 e 10) mostraram valores crescentes de concentração da transição sedimentar até o topo do perfil. Entretanto as concentrações dos sedimentos mais recentes foram bastante similares. Não foi possível encontrar uma explicação para essa diferença de valores e de comportamento para o Zn.

Figura 4.13 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil sedimentar do **reservatório Marinheirinho**, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL

Fonte: autora da dissertação.

4.2.3.2. Avaliação da contaminação de sedimentos pelo uso das ferramentas FE e *IGeo*

A Tabela 4.13 apresenta os elementos com valores de **FE>1,5** encontrados usando-se os valores da fatia de 70 cm como valores basais (primeira fatia acima da transição sedimentar – 72,5cm), para os dados obtidos por INAA. Valores de **1<FE <2** (depleção ou baixo enriquecimento) foram encontrados somente para os elementos As, Cs, K, Sb, Ta e U em algumas fatias do perfil, a partir da transição sedimentar.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de ***IGeo*** calculados usando-se como valores basais aqueles presentes na profundidade de 70 cm e a correção da % de finos. Foram obtidos valores de **0<*IGeo*<1** somente para o elemento U, entre as profundidades de 42,5 e 47,5 cm, com classificação de sedimento não poluído.

Concluiu-se então a partir das ferramentas de FE e *IGeo*, que não há contaminação para nenhum elemento determinado por INAA no reservatório Marinheirinho, ao longo do perfil sedimentar analisado.

Tabela 4.13 — Resultados de FE (**FE>1,5**), calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 70 cm como valores basais, **reservatório Marinheirinho**

prof (cm)	As	Cs	K	Sb	Ta	U
2,5		2,0	1,5	1,5	1,5	
5						
7,5						1,5
22,5				1,5		
25						
27,5	1,5			1,5		1,8
30	1,5		1,6	1,7		1,7
32,5						
42,5						1,6
45						1,9
47,5						1,9
50						1,6

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.14 — Valores de ***IGeo*>0** calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 70 cm como valores basais, com correção para a % de finos, **reservatório Marinheirinho**

	<i>IGeo</i> >0
Prof (cm)	U
42,5	0,3
45	0,4
47,5	0,4

Fonte: autora da dissertação.

Os ANEXOS 11 e 12 apresentam os resultados para o cálculo do FE e *IGeo*, respectivamente, utilizando-se os valores correspondentes a 70 cm do perfil sedimentar como valores basais.

Para os metais Al, Cu, Hg e Zn observaram-se valores de **1<FE<2**, com classificação de depleção ou baixo enriquecimento, segundo os critérios de Sutherland (Tabela 3.4). Valores de **0<*IGeo*<1** foram obtidos para os mesmos metais e com classificação de sedimento não poluído (Tabela 3.6). Os demais metais apresentaram valores de ***IGeo*<0**, com classificação de nível basal. Os resultados para as ferramentas de avaliação de poluição em sedimentos FE e o *IGeo* para os metais foram concordantes, sedimento não poluído e para os mesmos metais.

De acordo com o relatório da CETESB (2017), o FE calculado com as concentrações a 70 cm de profundidade (transição sedimentar) indicaram valores

para Cu, Hg e Zn de 2,0, 1,7 e 1,8, respectivamente, indicando que apesar de incipiente, já se poderia considerar uma contribuição antrópica para estes metais, na camada mais superficial do perfil (0 a 10 cm). Foi salientado que concentrações plenamente geogênicas observadas no perfil para As (ao redor de 8 mg kg^{-1}); Ni (ao redor de 70 mg kg^{-1}); Pb (ao redor de 60 mg kg^{-1}) e principalmente o Cr (ao redor de 200 mg kg^{-1}), superiores aos valores recomendados de TEL e PEL, estão intimamente relacionadas às rochas da bacia de drenagem da região. Ainda segundo o relatório, as concentrações desses metais quando se compara com a base do perfil, apresentaram oscilações devido ao regime fluvial do rio e após a construção da barragem (aproximadamente 72,5 cm profundidade), as concentrações dos elementos no sedimento permaneceram estáveis ao longo dos últimos 40 anos, indicando uma relação com as rochas da bacia de drenagem da região, ou seja, sem contribuição antrópica para esses metais.

4.2.4. Resultados obtidos para as amostras do perfil do Reservatório Lobo-Broa (BROA02800)

A Tabela 4.16 apresenta os resultados de concentração e as suas respectivas incertezas, para os elementos determinados pela técnica de INAA, para as amostras do perfil sedimentar coletado no reservatório Lobo-Broa e a Tabela 4.15, os resultados para os elementos terras raras (ETR). No ANEXO 13, estão apresentados os resultados de concentração para os metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, Sc e Zn, determinados pela técnica de ICP OES, teores de Carbono Orgânico Total (COT) e a composição granulométrica (% de areia, silte e argila) para o mesmo perfil analisado no presente estudo, realizados pela CETESB. Esses dados estão publicados no relatório da CETESB (2018) e serão usados para discussão e comparação dos resultados obtidos por INAA. A Figura 4.14 e Figura 4.15 apresentam a variação de concentração em função da profundidade, para cada um dos elementos analisados (maiores e traço) e ETR por INAA, respectivamente.

Tabela 4.15 — Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do **Reservatório Lobo - Broa**

prof (cm)	As	Br	Co	Cr	Cs	Fe (%)	Hf	K (%)	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn	% finos
2,5	5,3 ± 0,8	16,8 ± 1,3	12,6 ± 0,8	49 ± 3	1,4 ± 0,3	5,6 ± 0,2	6,2 ± 0,4	1,0 ± 0,2	203 ± 6	10 ± 2	0,45 ± 0,06	20,0 ± 0,7	1,8 ± 0,2	9,0 ± 0,4	2,1 ± 0,4	65 ± 11	98,4
5	5,8 ± 0,9	17,7 ± 1,4	13,6 ± 1,1	48 ± 3	1,5 ± 0,3	5,8 ± 0,2	5,9 ± 0,7	1,1 ± 0,2	186 ± 8	10 ± 2	0,56 ± 0,08	20,8 ± 0,8	1,7 ± 0,2	9,7 ± 0,4	1,6 ± 0,4	70 ± 12	96,0
7,5	5,9 ± 0,9	17,8 ± 1,3	11,5 ± 0,9	45 ± 3	1,4 ± 0,4	5,3 ± 0,2	5,5 ± 0,5	0,5 ± 0,1	159 ± 7	n.d.	0,53 ± 0,07	19,7 ± 0,7	1,4 ± 0,1	9,3 ± 0,4	1,8 ± 0,4	65 ± 11	98,2
10,0	6,0 ± 1,0	18,3 ± 1,4	13,5 ± 1,3	44 ± 3	1,6 ± 0,3	5,5 ± 0,2	6,3 ± 0,6	1,4 ± 0,2	128 ± 9	10 ± 3	0,46 ± 0,06	22,9 ± 0,8	1,6 ± 0,1	10,5 ± 0,4	2,6 ± 0,6	69 ± 11	97,6
12,5	5,0 ± 0,4	17,5 ± 1,7	17,2 ± 0,5	57 ± 3	1,6 ± 0,3	6,2 ± 0,3	8,0 ± 0,3	1,2 ± 0,1	142 ± 7	11 ± 2	0,76 ± 0,11	28,0 ± 1,0	2,1 ± 0,5	13,4 ± 0,6	2,7 ± 0,7	67 ± 5	93,4
15	5,0 ± 0,4	21,6 ± 2,2	14,7 ± 0,5	49 ± 3	1,7 ± 0,2	6,5 ± 0,3	9,0 ± 0,4	0,8 ± 0,1	133 ± 6	6 ± 1	0,56 ± 0,10	29,0 ± 1,0	2,0 ± 0,2	11,4 ± 0,5	3,2 ± 1,1	81 ± 10	84,2
17,5	2,3 ± 0,2	12,7 ± 1,2	8,2 ± 0,3	33 ± 2	1,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	6,4 ± 0,2	n.d.	136 ± 9	3 ± 0	0,29 ± 0,06	13,8 ± 0,5	1,5 ± 0,2	6,3 ± 0,3	2,2 ± 0,5	41 ± 3	67,5
20	0,7 ± 0,1	7,3 ± 0,7	3,7 ± 0,1	22 ± 2	0,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	6,1 ± 0,3	1,1 ± 0,2	124 ± 8	5 ± 1	0,17 ± 0,03	4,5 ± 0,2	1,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	1,5 ± 0,6	17 ± 2	52,3
22,5	0,7 ± 0,1	7,6 ± 0,8	3,9 ± 2,2	20 ± 1	0,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	7 ± 1	0,7 ± 0,1	114 ± 5	9 ± 1	0,17 ± 0,04	4,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2	3,0 ± 0,1	1,0 ± 0,2	26 ± 4	65,7
25	0,7 ± 0,1	7,6 ± 0,6	4,0 ± 0,7	21 ± 1	0,7 ± 0,2	1,2 ± 0,1	6,1 ± 0,8	1,1 ± 0,5	124 ± 5	11 ± 1	0,14 ± 0,02	4,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	3,0 ± 0,1	1,1 ± 0,2	27 ± 4	53,9
27,5	0,8 ± 0,1	8,3 ± 0,7	4,1 ± 0,1	19 ± 1	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	6,1 ± 0,7	1,3 ± 0,4	121 ± 5	6 ± 1	0,19 ± 0,07	4,5 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,9 ± 0,1	1,2 ± 0,2	30 ± 5	69,4
30	0,9 ± 0,1	9,8 ± 0,7	4,3 ± 0,9	23 ± 1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	5,4 ± 0,6	n.d.	115 ± 5	6 ± 1	0,21 ± 0,03	4,7 ± 0,2	1,2 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,2 ± 0,3	29 ± 5	61,2
32,5	1,1 ± 0,3	9,2 ± 0,7	4,7 ± 0,1	33 ± 2	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1	6,7 ± 0,5	1,5 ± 0,2	122 ± 7	10 ± 1	0,29 ± 0,04	6,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2	4,0 ± 0,2	1,4 ± 0,2	26 ± 4	56,8
35	1,1 ± 0,2	5,6 ± 0,4	5,3 ± 0,2	43 ± 2	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	10,3 ± 1,0	2,0 ± 0,2	137 ± 8	10 ± 1	0,34 ± 0,04	7,4 ± 0,3	1,8 ± 0,2	4,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2	25 ± 4	61,3
37,5	0,9 ± 0,2	4,9 ± 0,6	5,5 ± 0,4	44 ± 2	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	10,6 ± 1,1	2,1 ± 0,2	140 ± 5	10 ± 1	0,28 ± 0,12	8,0 ± 0,3	1,9 ± 0,2	5,3 ± 0,2	1,9 ± 0,2	24 ± 4	59,7
40	1,2 ± 0,2	6,2 ± 0,7	6,4 ± 0,4	52 ± 3	1,6 ± 0,2	1,2 ± 0,1	9,8 ± 0,7	2,2 ± 0,3	136 ± 7	20 ± 2	0,32 ± 0,04	10,0 ± 0,4	1,6 ± 0,2	5,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2	26 ± 4	46,5
42,5	1,0 ± 0,3	7,7 ± 1,7	6,4 ± 0,4	55 ± 6	1,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1	9,2 ± 1,5	1,9 ± 0,4	116 ± 4	8 ± 2	0,23 ± 0,16	10,2 ± 0,4	1,5 ± 0,1	6,0 ± 0,5	2,1 ± 0,9	26 ± 4	48,6
45	1,1 ± 0,3	9,2 ± 2	6,3 ± 0,2	53 ± 6	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	7,4 ± 0,4	1,5 ± 0,3	108 ± 4	9 ± 2	0,31 ± 0,05	9,8 ± 0,4	1,9 ± 0,3	5,4 ± 0,5	1,5 ± 0,2	28 ± 5	48,2
47,5	0,9 ± 0,2	11,1 ± 2,2	6,3 ± 0,2	54 ± 6	2,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	7,7 ± 0,7	2,9 ± 0,7	118 ± 5	5 ± 1	0,41 ± 0,04	10,1 ± 0,4	1,9 ± 0,2	5,6 ± 0,5	1,9 ± 0,3	29 ± 5	39,4
50	1,0 ± 0,3	11,1 ± 2,2	6,0 ± 0,2	51 ± 5	1,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	6,6 ± 0,5	2,6 ± 0,4	108 ± 6	9 ± 2	0,25 ± 0,04	9,6 ± 0,3	1,5 ± 0,1	4,9 ± 0,4	2,3 ± 0,3	23 ± 4	32,0

n.d. não determinado X - Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.16 — Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) obtidas pela técnica de INAA para as amostras do perfil sedimentar do **Reservatório Lobo - Broa**

prof (cm)	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
2,5	103 $\pm$ 13	1,82 $\pm$ 0,14	44 $\pm$ 3	0,31 $\pm$ 0,05	12 $\pm$ 1	9,2 $\pm$ 2,0	1,07 $\pm$ 0,39	2,81 $\pm$ 0,32
5	91 $\pm$ 11	1,85 $\pm$ 0,15	46 $\pm$ 3	0,36 $\pm$ 0,05	3 $\pm$ 0	6,3 $\pm$ 1,4	1,11 $\pm$ 0,36	2,59 $\pm$ 0,39
7,5	84 $\pm$ 11	1,69 $\pm$ 0,17	43 $\pm$ 3	0,31 $\pm$ 0,05	11 $\pm$ 1	12,7 $\pm$ 1,9	0,97 $\pm$ 0,34	2,27 $\pm$ 0,58
10,0	93 $\pm$ 12	1,85 $\pm$ 0,15	47 $\pm$ 3	0,33 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 1	8,8 $\pm$ 1,3	1,11 $\pm$ 0,41	2,71 $\pm$ 0,34
12,5	111 $\pm$ 5	2,39 $\pm$ 0,19	58 $\pm$ 3	0,38 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 0	15,5 $\pm$ 3,2	1,67 $\pm$ 0,29	3,01 $\pm$ 0,39
15	107 $\pm$ 5	2,37 $\pm$ 0,16	47 $\pm$ 2	0,4 $\pm$ 0,08	7 $\pm$ 1	7,2 $\pm$ 1,5	1,21 $\pm$ 0,22	3,36 $\pm$ 0,61
17,5	61 $\pm$ 3	1,50 $\pm$ 0,11	33 $\pm$ 2	0,31 $\pm$ 0,07	19 $\pm$ 3	5,7 $\pm$ 1,2	0,78 $\pm$ 0,11	1,95 $\pm$ 0,31
20	30 $\pm$ 1	0,77 $\pm$ 0,08	21 $\pm$ 1	0,22 $\pm$ 0,05	46 $\pm$ 5	3,0 $\pm$ 0,6	0,39 $\pm$ 0,06	1,16 $\pm$ 0,17
22,5	28 $\pm$ 2	0,74 $\pm$ 0,06	21 $\pm$ 1	0,24 $\pm$ 0,03	11 $\pm$ 2	2,9 $\pm$ 0,3	0,42 $\pm$ 0,07	1,5 $\pm$ 0,17
25	30 $\pm$ 3	0,80 $\pm$ 0,08	22 $\pm$ 1	0,25 $\pm$ 0,03	17 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,4	0,55 $\pm$ 0,14	1,56 $\pm$ 0,27
27,5	30 $\pm$ 3	0,81 $\pm$ 0,08	23 $\pm$ 1	0,27 $\pm$ 0,03	12 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,4	0,52 $\pm$ 0,07	1,53 $\pm$ 0,21
30	31 $\pm$ 3	0,82 $\pm$ 0,09	24 $\pm$ 1	0,23 $\pm$ 0,02	16 $\pm$ 1	3,4 $\pm$ 0,4	0,46 $\pm$ 0,06	1,58 $\pm$ 0,17
32,5	29 $\pm$ 2	0,82 $\pm$ 0,09	24 $\pm$ 2	0,22 $\pm$ 0,05	14 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,1	0,51 $\pm$ 0,08	1,47 $\pm$ 0,18
35	29 $\pm$ 2	0,77 $\pm$ 0,09	24 $\pm$ 2	0,25 $\pm$ 0,04	8 $\pm$ 1	2,5 $\pm$ 0,4	0,38 $\pm$ 0,06	1,93 $\pm$ 0,28
37,5	29 $\pm$ 2	0,69 $\pm$ 0,08	22 $\pm$ 2	0,24 $\pm$ 0,04	14 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,1	0,33 $\pm$ 0,10	1,73 $\pm$ 0,24
40	30 $\pm$ 2	0,75 $\pm$ 0,08	25 $\pm$ 2	0,24 $\pm$ 0,04	11 $\pm$ 1	2,5 $\pm$ 0,1	0,37 $\pm$ 0,11	1,84 $\pm$ 0,21
42,5	34 $\pm$ 2	0,79 $\pm$ 0,06	25 $\pm$ 2	0,29 $\pm$ 0,05	11 $\pm$ 1	2,9 $\pm$ 0,1	0,45 $\pm$ 0,12	1,53 $\pm$ 0,13
45	32 $\pm$ 2	0,81 $\pm$ 0,08	24 $\pm$ 2	0,25 $\pm$ 0,03	12 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,09	1,49 $\pm$ 0,21
47,5	35 $\pm$ 2	0,81 $\pm$ 0,06	30 $\pm$ 2	0,29 $\pm$ 0,03	12 $\pm$ 2	3,5 $\pm$ 0,1	0,34 $\pm$ 0,04	1,55 $\pm$ 0,26
50	31 $\pm$ 2	0,82 $\pm$ 0,07	25 $\pm$ 2	0,25 $\pm$ 0,03	9 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,1	0,26 $\pm$ 0,10	1,47 $\pm$ 0,23

X - Transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.14 — Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do **Reservatório Lobo-Broa**, determinados por INAA (transição sedimentar – 17,5 cm)

Figura 4.15 — Distribuição dos elementos terras raras (mg kg^{-1}) ao longo do perfil de sedimentos do **Reservatório Lobo- Broa**, determinados por INAA (transição sedimentar – 17,5 cm)

Segundo a análise do perfil do reservatório do Lobo-Broa, construído em 1936, portanto com idade de 81 anos até a data da coleta em 2017, apresentou nítida transição sedimentar na profundidade de 17,5 centímetros que pode ser considerada a profundidade na qual o reservatório teve seu início. A taxa de sedimentação média deste reservatório no local de coleta do perfil sedimentar foi de $0,22 \text{ cm ano}^{-1}$ (CETESB, 2018). Na profundidade de 17,5 cm observou-se uma diminuição da fração areia e consequente aumento da fração argila. Desse ponto em diante a % de finos passou de 84% para valores acima de 93% e houve também um aumento de COT de 11,5 para 15,2% (ANEXO 13). Essas alterações indicaram que esse perfil atingiu a transição sedimentar rio – reservatório nessa profundidade e, também, que este perfil representa bem o histórico de sedimentação desse reservatório (CETESB, 2018).

Levando-se em conta as considerações acima descritas e analisando-se os resultados das Tabelas 4.16 e 4.17 e Figuras 4.14 e 4.15, verificou-se que as maiores concentrações dos elementos As, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, La, Sc, Sm, Tb, Th, Yb e Zn, foram encontradas nas fatias mais superficiais, entre 15 e 2,5 cm de profundidade, ou seja, a partir da transição sedimentar que ocorreu em 17,5 cm. Nessas frações, o teor de finos apresentou variação crescente de 84 a 98%, entre as profundidades de 15 a 2,5 cm, respectivamente. Os valores mais elevados de concentração nesse intervalo podem estar associados a presença dos sedimentos mais finos. Da profundidade de 20 cm até a base do perfil em 50 cm (sedimentos mais antigos) os elementos analisados, em geral, apresentaram uma tendência de decréscimo de concentração. Observou-se também um decréscimo na % de finos de 52 a 32% e aumento da % COT de 11,5 a 24,7 %. Nesse mesmo intervalo, os elementos As, Co, Fe, Sc, Zn e os ETR apresentaram estabilidade nos valores de concentração, com discretas variações. Alguns elementos apresentaram discretos aumentos de concentração (Br, Ca, Rb, Sb, Th e U) e os elementos Cr, Cs, Hf, K e Ta, apresentaram tendência de acréscimo mais acentuado a partir da profundidade de 20 cm até a base do perfil.

Os incrementos nas concentrações dos elementos As, Cr, Fe e Zn também foram encontrados pela CETESB (2018), nos sedimentos superficiais, na análise do mesmo perfil de sedimentos, utilizando-se a técnica analítica de ICP OES, conforme apresentado no ANEXO 13. Ocorreram incrementos substanciais também nas concentrações de elementos maiores, como Fe e Al e outros menores, como P, Cr, Cu, Ni, Zn e As. A Figura 4.16 apresenta a variação de concentração desses elementos e da porcentagem de areia, silte, argila e COT, ao longo do perfil sedimentar e ilustra de forma

muito satisfatória o comportamento desses elementos e parâmetros estudados. Segundo a CETESB, o acréscimo nas concentrações dos elementos ocorreu em função da nova dinâmica sedimentar do reservatório após a construção da barragem. A alteração do movimento das águas pós-construção pode ter favorecido a deposição das partículas mais finas no sedimento. (CETESB, 2018).

Figura 4.16 — Variação de concentração com a profundidade, para os elementos determinados por ICP OES, COT (%), % Areia, % Silte e % Argila, **reservatório do Lobo-Broa**

Fonte: autora da dissertação.

O reservatório Lobo-Broa foi descrito por TUNDISI e colaboradores (2015) como um ecossistema intensamente monitorado e estudado nos últimos anos. É utilizado pela USP e UFSCar (localizadas na cidade de São Carlos/SP) como um laboratório a céu aberto para pesquisas na área de limnologia e engenharia hidráulica (CAMPREGHER, 2016). Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura sobre avaliação da qualidade de sedimentos em relação à presença de metais tóxicos e outros elementos de interesse,

realizados no reservatório Broa, para comparação de resultados. Alguns dos trabalhos referentes ao reservatório Broa estão apresentados a seguir.

COELHO e ROCHA (2008) realizaram um estudo por meio de bioensaios ecotoxicológicos, para avaliar a qualidade da água e do sedimento do reservatório do Lobo-Broa. Os resultados obtidos nos bioensaios de toxicidade aguda nos sedimentos indicaram a sua deterioração, devido às atividades antrópicas, como a descarga de esgoto não tratado, desmatamento, mineração, recreação e turismo, sendo necessária a realização de ações para minimizar os despejos de contaminantes nestes ecossistemas.

FRASCARELI (2016) avaliou a qualidade dos sedimentos superficiais do reservatório Lobo-Broa quanto à contaminação por metais pela espectrometria por emissão ótica com plasma acoplado (ICP OES). A autora realizou avaliações com valores guia da qualidade do sedimento (VGQS), com valores de referência regionais e basais, de toxicidade com TEL/PEL e índices de reconhecimento internacionais Pollution Load Index (PLI) e fator de enriquecimento (FE). Os seguintes valores de concentração foram obtidos no estudo: Cu ($29 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$); Fe ($3,5 \pm 0,7\%$); Cr ($26 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$); Ni ($9,0 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$); Pb ($12 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$); Mn ($193 \pm 23 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($36 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$). Segundo a autora, os resultados das concentrações de metais no reservatório Lobo-Broa apresentaram-se abaixo dos valores de referência para o rio Tietê de acordo com NASCIMENTO e MOZETO (2008). Comparando-se os valores de concentração dos metais da fatia mais superficial do perfil sedimentar analisado no presente estudo (ANEXO 13) com os valores desse trabalho, observou-se que foram bastante concordantes, para todos os metais citados acima.

VINCENTIN e colaboradores (2018) avaliaram o potencial ecológico do reservatório Lobo-Broa pela aplicação do índice ecológico Uniformidade E2 no fitoplâncton. Amostras de água superficiais foram coletadas durante a estação seca (junho/2015), em 9 pontos distribuídos ao longo do reservatório. Análises físico-químicas e biológicas foram realizadas e a análise das variáveis hidrobiológicas evidenciou um ambiente eutrófico, com grande quantidade de nutrientes, devido às descargas difusas de efluentes na bacia de drenagem. A comunidade fitoplanctônica indicou que a qualidade da água do reservatório de Broa apresentava-se comprometida pela presença de substâncias potencialmente tóxicas, devido a ocorrência de florescimentos consecutivos de algas, devido à quantidade de nutrientes da região. Atividades na bacia hidrográfica podem estar contribuindo, efetivamente, para o processo de eutrofização do reservatório, como agricultura, mineração de areia e pecuária. Os autores concluíram que a qualidade da água

estava comprometida, podendo influenciar nos múltiplos usos do reservatório e trazer riscos para a saúde humana e do ecossistema.

PARIZOTTO e colaboradores (2019) avaliaram os parâmetros de qualidade da água e o uso e ocupação do solo da Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Lobo, a fim de detectar as possíveis fontes de impactos nos recursos hídricos. Amostras superficiais de água foram coletadas em 10 pontos de amostragem ao longo do ribeirão do Lobo, rio Itaqueri e do córrego Água Branca, e foram analisados os teores de Nitrogênio Total, Nitrato, Nitrito, Fósforo Total, Fósforo Inorgânico Dissolvido e Sólidos Suspensos Totais. Os resultados foram analisados de forma conjunta a fim de relacionar a qualidade da água e as atividades presentes nos trechos dos cursos hídricos da bacia. A partir dos resultados obtidos, identificaram-se as atividades de agricultura e pastagens como possíveis causas do aumento de concentrações de sólidos e nutrientes e da redução da qualidade da água. Os autores observaram que o ponto mais crítico estava localizado à jusante da estação de tratamento de esgoto do município de Itirapina, o que poderia ser a principal causa da degradação da qualidade da água nesse local.

O reservatório do Lobo-Broa se destina para fins recreativos e de pesquisa, possui atividades potencialmente poluentes, como a agricultura, mineração de areia, pecuária, entre outras fontes pontuais e difusas (PERIOTTO; TUNDISI, 2013). As atividades antrópicas incluem o descarte não tratado de esgoto de residências, efluentes, desmatamento, mineração de areia, turismo, pesca esportiva intensiva (CERVI et al., 2016), e atividades agrícolas (TUNDISI; TUNDISI, 2016).

4.2.4.1. Avaliação da qualidade dos sedimentos pelos valores-guias TEL e PEL

A Figura 4.18 apresenta os valores de concentração de As, Cr e Zn obtidos por INAA do reservatório Lobo-Broa comparados aos valores orientadores de TEL e PEL (CCME, 2012). No estudo desse reservatório, observou-se que os valores de concentração do semimetal As atingiram o valor de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$) somente em duas fatias superficiais do perfil (entre 7,5 e 10 cm de profundidade) e nas demais fatias, os valores de concentração permaneceram abaixo de TEL, com classificação de ótima qualidade para esse elemento. As concentrações de Cr com valores acima de TEL ($37,3 \text{ mg kg}^{-1}$), foram encontradas a partir da transição sedimentar, ou seja, nos 15 cm superficiais do perfil e nas fatias da base do perfil, entre 35 e 50 cm de profundidade. A classificação do sedimento para o metal Cr foi boa qualidade. Para o elemento Zn verificou-se um aumento de

concentração a partir da transição sedimentar em 17,5 cm, mas as concentrações permaneceram abaixo do valor guia de TEL (123 mg kg⁻¹), ao longo de todo o perfil sedimentar, com classificação de ótima qualidade do sedimento para esse metal.

De acordo com os dados publicados da CETESB (2018), os elementos As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn, apresentaram valores de concentração abaixo do valor orientador TEL, indicando uma ótima qualidade para os sedimentos desse reservatório. O estudo de FRASCARELI (2016), em relação aos valores de toxicidade dos metais, também indicou que todos os metais apresentaram valores abaixo do valor orientador TEL e, portanto, com ausência de toxicidade.

Figura 4.17 — Concentração de As, Cr e Zn nas amostras do perfil do reservatório Lobo-Broa, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL

Fonte: autora da dissertação.

4.2.4.2. Avaliação da contaminação de sedimentos pelo uso das ferramentas FE e *IGeo*

A Tabela 4.17 apresenta os elementos com **FE>1,5**, que foram calculados usando-se os valores da fatia de 15 cm, a primeira fatia acima da transição sedimentar, como valores basais para o reservatório e o elemento Sc como normalizador. Valores de **2,0 <FE<1,0** (sedimento com baixo enriquecimento) foram encontrados somente para os elementos As, K e Na a partir da transição sedimentar.

Na Tabela 4.18 são apresentados os valores de *IGeo* obtidos utilizando-se os valores basais os valores da fatia de 15 cm e a correção para a % de finos. Somente o Ba apresentou valores de **0<IGeo<1**, classificando o sedimento como não poluído. Os demais elementos analisados, apresentaram valores de **IGeo<0**, com classificação de nível basal, de acordo com a classificação apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 4.17 — Resultados de FE (**FE>1,5**) calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 15 cm como valores basais, **reservatório do Lobo-Broa**

Prof (cm)	FE>1,5		
	As	K	Na
2,5	1,5	1,7	2,2
5	1,6	1,9	1,9
7,5	1,7		1,7
10,0	1,6	2,1	
12,5		1,5	
15			

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4.18 — Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados considerando-se as concentrações dos elementos (INAA) na fatia correspondente a 15 cm como valores basais, com correção para a % de finos, **reservatório Lobo-Broa**

	$0 < I_{Geo} < 1$
Prof. (cm)	Ba
2,5	
5,0	
7,5	0,3
10,0	0,9
12,5	0,3

Fonte: autora da dissertação.

Os ANEXOS 15 e 16 apresentam os resultados de **FE** e **I_{Geo}** calculados para os metais e semimetais (CETESB, 2018), respectivamente, utilizando-se como valores basais os valores da fatia de 15 cm e a correção para a % de finos para o cálculo do **I_{Geo}** .

Valores de $1 < FE < 2$ (baixo enriquecimento) foram obtidos para Cd e P na superfície e $2 < FE < 3$ (enriquecimento moderado) para Mn, de 7,5 cm de profundidade até a superfície (ANEXO 15).

Para os valores de **I_{Geo}** (ANEXO 16), utilizando-se como valores basais os valores da fatia de 15 cm e a correção para a % de finos, foram obtidos os seguintes valores: $0 < I_{Geo} < 1$ (não poluído) para **Al, Fe, Cr, Cu, Ni, P e Pb** e valores de $1 < I_{Geo} < 2$ (moderadamente poluído) para **Sc** e **Zn**. Os demais metais analisados, apresentaram valores de **$I_{Geo} < 0$** , com classificação de nível basal, de acordo com a classificação apresentada na Tabela 3.6.

De acordo com o relatório da CETESB (2018), o FE foi calculado com as concentrações da profundidade de 12,5 cm. Os elementos Mn e P apresentaram concentrações crescentes logo após o represamento (com FE entre 1,8 a 2,3), pontuando, ainda que de forma discreta, um incremento das concentrações destes elementos ao longo do tempo. Todos os demais elementos apresentaram boas correlações com Fe e Al, excetuando o Hg, que apresentou correlação com o COT.

Sabe-se que a análise de Fósforo Total contribui na avaliação da extensão do grau de eutrofização dos corpos hídricos e juntamente com a análise de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Kjeldahl, pode-se avaliar a qualidade biogeoquímica, notadamente a carga interna de nutrientes e a condição de eutrofização desses corpos d'água (CETESB, 2017).

Os solos tropicais do Estado de São Paulo possuem concentrações naturalmente elevadas de Alumínio, Ferro e Manganês. Dessa forma, este compartimento

ambiental constitui-se em uma fonte significativa desses metais para os corpos hídricos, pela lixiviação de partículas e de matéria orgânica devido a processos erosivos, intensificados por chuvas e carência/ausência de cobertura vegetal (CETESB, 2017).

Observou-se uma grande diferença entre os valores de FE e *IGeo* para os dados de INAA e ICP quando se considerou os valores basais a partir da transição sedimentar nesse reservatório, diferente dos demais reservatórios analisados. Na análise dos resultados foi observado que o elemento Sc, usado como elemento normalizador para o cálculo do FE, apresentou uma grande variação de concentração e com valores crescentes a partir da transição sedimentar, podendo ser esse o motivo da grande discrepância dos resultados entre FE e *IGeo* nesse reservatório.

4.3. Análise de Agrupamento

A análise de agrupamento foi aplicada para avaliar as correlações das concentrações dos elementos analisados por INAA, de acordo com a similaridade, nos perfis em estudo. Em todos os dendrogramas foi utilizado o método de Ward e a distância euclidiana, conforme já descrito no item 3.7.

Uma análise semelhante foi feita para os elementos determinados por ICP OES e constam dos relatórios da CETESB (2017, 2018). Para os reservatórios Taiaçupeba, Billings-braço Taquacetuba e Marinheirinho foram considerados os resultados para todas as frações dos perfis sedimentares. Para o reservatório do Lobo-Broa, foram considerados somente os resultados a partir da transição sedimentar para essa análise estatística. Dessa forma, no presente estudo foi utilizado o mesmo procedimento para podermos fazer uma comparação dos resultados obtidos por INAA e ICP OES.

A Figura 4.18 apresenta o dendrograma obtido para os dados de concentração dos elementos analisados por INAA para o perfil de sedimentos do reservatório de Taiaçupeba, de granulometria e COT (%).

Figura 4.18 - Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do **reservatório Taiapuêba**

Fonte: autora da dissertação.

Apresentamos o dendrograma similar ao apresentado no relatório CETESB (2017), obtido para os elementos analisados por ICP OES e os dados de granulometria e COT e ausência dos dados de umidade (Figura 4.19).

Figura 4.19 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos do **reservatório Taiacupeba**

Na discussão do dendrograma da Figura 4.19, segundo o relatório CETESB (2017), os elementos Cu, Hg e Zn se apresentaram separados dos demais em função do enriquecimento antrópico observado nesse reservatório e, portanto, apresentando uma maior correlação entre eles. Os demais elementos parecem configurar concentrações geológicas naturais da bacia de drenagem deste reservatório.

A Figura 4.20 apresenta um dendrograma feito a partir das concentrações dos elementos determinados por INAA (exceto Br, Na, K e Rb), os metais determinados por ICP OES e os dados de granulometria (exceto areia) e COT. O número máximo de variáveis permitido pelo programa Statistica é 19 e, por esse motivo, foram excluídos alguns elementos analisados por INAA.

Observou-se um dendrograma com algumas similaridades ao da Figura 4.19, com a divisão em dois grupos sendo um deles formado por Cu, Hg e Zn e o outro grupo maior e dividido em 4 subgrupos, a saber:

- a) 1^o subgrupo: Ni e COT; Silte, Pb, P, Al e Argila
- b) 2^o subgrupo: Hf
- c) 3^o subgrupo: Mn

d) 4^o subgrupo: U e Co; Th, Sc e Cr; Fe e As

Figura 4.20 — Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do **reservatório Taiacupeba**

Fonte: autora da dissertação.

A presença dos elementos determinados por INAA parece não ter acrescentado nenhuma informação adicional à análise estatística feita para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos do reservatório de Taiacupeba, permitindo concluir que as concentrações desses elementos também são naturais da bacia de drenagem desse reservatório. Esse fato pode ser confirmado pelos valores de concentração encontrados para esses elementos, nas análises de solo do entorno do reservatório, realizadas pela técnica de INAA em outro trabalho da literatura (SOUZA, 2017).

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam os dendrogramas com os elementos determinados por INAA, por ICP OES e por ambas as técnicas, respectivamente, no perfil do reservatório Billings, braço Taquacetuba.

Na análise do dendrograma da Figura 4.21, foi observada a separação em 2 grupos de elementos. O 1^o grupo foi subdividido em dois, a saber: a) Silte, Ba, U, Ta e b)

Areia, K, Hf, Na e Cs. O 2º grupo também se dividiu em dois subgrupos: a) Zn, Th e Sc e b) Cr e Co; Br e COT; Argila, Sb, Fe e As.

Figura 4.21 – Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do reservatório Billings braço Taquacetuba

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.22 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos **reservatório Billings braço Taquacetuba**

Figura 4.23 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sb, Sc, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do **reservatório Billings braço Taquacetuba**

Fonte: autora da dissertação.

Segundo o relatório da CETESB (2017), na discussão do dendrograma da Figura 4.22, os elementos Cd, Cr, Hg, Mn, Ni e P se apresentaram separados dos demais em função do enriquecimento antrópico observado nesse reservatório e, portanto, com maior correlação. Os demais elementos As, Cu e Pb se apresentaram mais associados aos elementos Al, Fe e Sc, de características geogênicas da região.

No dendrograma da Figura 4.23, houve a separação de dois grupos. O primeiro grupo se subdividiu em dois subgrupos, a saber: a) U, silte; Hf e areia e b) Th, Sc; Zn e Hg. O segundo grupo se dividiu em dois subgrupos, a saber: a) Cd, Cr e Ni e b) Co, P e Mn. O segundo subgrupo se dividiu da seguinte maneira: a) COT; b) As e Pb; c) Argila; d) Sb, Fe, Cu e Al. Nesse dendrograma os elementos que apresentaram enriquecimento antrópico continuaram separados formando um subgrupo, com exceção do Hg que se uniu ao Zn. Esses dois elementos apresentaram comportamento similar de distribuição da superfície até a transição sedimentar em 27,5 cm. O grupo do Al, Fe, Sc, que tinha incorporado os elementos As, Cu e Pb (Figura 4.22), foi acrescido da argila e do Sb. Os elementos U e Hf apresentaram um comportamento diferente dos demais elementos, se agrupando às frações silte e areia, respectivamente. Esses elementos apresentaram tendência de aumento de concentração após a transição sedimentar em 30 cm. Por sua vez, Th e Sc, se agruparam juntamente com o Zn e o Hg, indicativo de contribuição antrópica.

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam os dendrogramas com os elementos determinados por INAA, por ICP OES e por ambas as técnicas, respectivamente, no perfil do reservatório Marinheirinho.

Na análise do dendrograma da Figura 4.24, foi observada a separação em 2 grupos de elementos, a saber.

1^o grupo: Silte, areia e Hf;

2^o grupo: foi dividido em dois subgrupos. O 1^o subgrupo foi formado por:

a) U e K; b) COT e Na; c) Zn, Cr e Ba

e o segundo subgrupo, se dividiu da seguinte maneira:

a) Ta, Th, Sc e Cs; b) Fe, Argila, Co; c) Br e As.

O elemento Hf foi separado dos demais elementos no primeiro grupo, provavelmente devido à sua diminuição de concentração a partir da transição sedimentar até o topo do perfil, acompanhando sempre a do componente areia.

Segundo o relatório CETESB (2017), na discussão do dendrograma da Figura 4.25, destacou-se apenas o Hg dentre os elementos com enriquecimento antrópico incipiente e o Mn, que apresentou ligeira depleção e oscilação de suas concentrações no

perfil. Os demais elementos apresentaram forte associação com o Fe (Cu, Ni, P e Zn) ou com o Al e argila (As, Cr, Pb e Sc), elementos considerados como sendo de origem geológica.

Analisando-se o dendrograma da Figura 4.26, verificou-se a formação de dois grupos: o primeiro grupo formado por Hf, areia e argila; o segundo se dividiu em quatro subgrupos, a saber:

- 1º subgrupo: Cr e Zn;
- 2º subgrupo em 4 subgrupos: U; o 2º subgrupo em Hg; o 3º subgrupo em Sb e o 4º subgrupo em: Ni e Cu;
- 3º subgrupo foi formado por COT e Mn e o
- 4º subgrupo por:
 - a) As e Fe;
 - b) Co, P, Argila e Pb;
 - c) Al, Sc e Th

Figura 4.24 - Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, para o perfil de sedimentos do reservatório Marinheirinho

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.25- Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, para o perfil de sedimentos do **reservatório Marinheirinho**

Figura 4.26 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Sb, Th, U e Zn) e por ICP OES, para o perfil de sedimentos do **reservatório Marinheirinho**

Fonte: autora da dissertação.

A Figura 4.27 apresenta o dendrograma com os elementos analisados no perfil do reservatório Broa, com os resultados de concentração somente para as frações a partir da transição sedimentar.

Na análise do dendrograma, foi observada a separação em dois grupos. O primeiro grupo formado por 3 subgrupos:

- 1^o subgrupo: Th, Sb, Ta e Cr;
- 2^o subgrupos: U, Sc, Hf; Areia, Fe e Cs;
- 3^o subgrupos: Zn e Br

O segundo grupo formado também foi dividido em 3 subgrupos:

- 1^o subgrupo: Argila, Rb e K;
- 2^o subgrupo: COT e Na;
- 3^o subgrupo: Silte e As

O dendrograma apresentado no relatório da CETESB (2018) (Figura 4.28) foi feito com os resultados obtidos para a concentração dos elementos após a formação da represa (de 15 cm a zero cm de profundidade) e houve a separação dos elementos em alguns grupos. Um grupo formado pelos elementos mais associados à argilominerais (Al, Sc, Cr e outros), outro grupo com tendência de ocorrer mais associados a óxidos e sulfetos (Hg, Cu, Zn e Ni) e um terceiro entre COT e P, que apresentaram correlação (0,95 com $p > 0,05$), muito significativa nos sedimentos após a formação da represa do Broa.

A Figura 4.29 apresenta o dendrograma formado pelos elementos determinados por INAA e ICP OES. Verificou-se a separação em dois grupos.

- O 1^o grupo foi dividido em dois subgrupos: a) P e COT e b) Mn, argila, silte e As.
- O 2^o grupo foi dividido em 3 subgrupos:
 - ✓ 1^o subgrupo: Ni e Cu;
 - ✓ 2^o subgrupo: Zn; U; Hg e areia; Al; Sc e Hf; e Fe;
 - ✓ 3^o subgrupo: Pb, Th e Cr

Figura 4.27 – Dendrograma obtido para os elementos analisados por INAA, a partir da transição sedimentar, para o de sedimentos do perfil do **reservatório Lobo-Broa**

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.28 - Dendrograma obtido para os elementos determinados por ICP OES, a partir da transição sedimentar, para o perfil de sedimentos do **reservatório do Lobo-Broa**

Figura 4.29 – Dendrograma obtido para os elementos determinados por INAA (As, Co, Cr, Fe, Hf, Sc, Sb, Th, U e Zn) e por ICP OES, a partir da transição sedimentar, para o perfil de sedimentos do **reservatório Lobo-Broa**

Fonte: autora da dissertação.

4.4. Padrão de distribuição dos elementos terras raras (ETR), ao longo dos perfis sedimentares

As concentrações de ETR são geralmente normalizadas por um padrão comum de referência. Para rochas ígneas são utilizados valores dos meteoritos condriticos. A escolha é feita devido ao não-fracionamento do sistema solar representando a nucleossíntese original. Com isso, permite-se entender o grau de fracionamento dos ETR. Para os sedimentos e rochas sedimentares é usual a normalização pelas concentrações de folhelhos. Neste estudo optou-se em utilizar as composições dos folhelhos australianos pós-arqueano, PAAS – *Post-Archean Australian Shale*, e os valores sugeridos por MC LENNAN (1989), que estão exibidos na Tabela 4.20 (SOUSA, 2017). Optou-se pela normalização pelo PAAS, uma vez que essa composição tem sido mais frequentemente usada em procedimentos de normalização, facilitando a comparação com outros dados da literatura (KHADIJEHL, et al, 2009; EL—TAHER et al, 2019; BENABDELKADER et al, 2019).

A normalização tem função também de eliminar o efeito Oddo-Harkins (ou efeito serra) comum dos ETR, devido à abundância variável entre os elementos de números

atômicos par ou ímpar - e permitir a identificação de qualquer fracionamento dos ETR. Outra importância da normalização é observar as possíveis anomalias que alguns desses elementos podem desenvolver, como é o caso do Ce e do Eu. (SOUSA, 2017).

Alguns ETR possuem comportamentos distintos no ambiente que podem ser observados graficamente a partir de uma tendência de deslocamento de sua posição em relação aos demais ETR. Essa mudança no padrão dentro de um ETR é definida como anomalia (HENDERSON, 1984). Os elementos que exibem mais de um estado de oxidação estão mais sujeitos às anomalias, que podem ser positivas ou negativas, como é o caso, principalmente, do Ce e do Eu. (SOUSA, 2017; OLIVEIRA et al, 2007).

Tabela 4.19 — Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por MC LENNAN (1989)

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
PAAS	38,2	79,6	33,9	5,55	1,08	0,774	2,82	0,433

A partir dos dados de concentração dos ETR obtidos no presente estudo por INAA, foram calculados os dados de $\sum$ ETRT (total), $\sum$ ETRL (leves) e $\sum$ ETRP (pesadas), para as amostras de sedimentos. Os ETRL foram considerados como sendo os elementos La, Ce, Nd, Sm e Eu e os ETRP, Tb, Yb e Lu. Vários estudos já foram feitos considerando-se apenas esses 8 elementos da família dos ETR, quando determinados pela técnica de INAA (OLIVEIRA et al, 2003, 2007; TURRA et al, 2011; FRANKLIN et al, 2016b).

Considerando-se alguns problemas analíticos na determinação do Nd por INAA no presente estudo, não foi calculada a anomalia de Ce, que leva em consideração os valores de Nd. Calculou-se somente a anomalia de Eu, de acordo com a fórmula abaixo, segundo SHOLKOVITZ (1995):

A anomalia de Eu foi calculada a partir da fórmula abaixo, segundo SHOLKOVITZ (1995):

$$[Eu]/[Eu^*]_{PAAS} = [Eu]_{PAAS} / [(Sm)_{PAAS} \times 0,67 + (Tb)_{PAAS} \times 0,33] \quad (\text{Equação 4.1})$$

Razões entre os elementos terras raras são utilizadas como indicadoras da fonte de sedimento e dos processos dominantes na plataforma continental. A razão (La/Yb) normalizada fornece o fracionamento entre leves e pesados e isso pode ser entendido como

uma leitura da atuação de processos sedimentares sobre o sedimento, como por exemplo, o intemperismo e diagênese (HENDERSON, 1984).

Uma vez que os ETR estão sempre associados aos elementos U e Th (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; EL—TAHER et al, 2019), no presente estudo calculou-se também a relação Th/U, pois segundo HAZEL e colaboradores (2009), a abundância natural de Th é aproximadamente 3 vezes maior do que a de U. A partir dos resultados, pretendeu-se verificar se houve o mesmo tipo de comportamento para esses elementos e os ETR.

A Tabela 4.20 apresenta os valores calculados de $\sum$ ETRT (total), $\sum$ ETRL (leves) e $\sum$ ETRP (pesadas), relações Eu/Eu_N^* , $(La/Yb)_N$ e Th/U, para os resultados obtidos para o perfil sedimentar do reservatório de Taiacupeba. Analisando-se esses dados, observou-se que os sedimentos a partir da transição sedimentar em 32,5 cm de profundidade, apresentaram um ligeiro aumento nos valores de concentração de ETR ($\sum$ ETRT) e na relação ($\sum$ ETRL/ $\sum$ ETRP) até o topo do perfil. A razão $(Eu/Eu)_N$ permaneceu abaixo de 1, indicativo de anomalia negativa de Eu e a razão $(La/Yb)_N$, apresentou um aumento em seus valores a partir da transição sedimentar até o topo do perfil, porém os valores permaneceram $(La/Yb)_N < 1$, indicativo de um enriquecimento nas ETR pesadas.

Com relação a razão Th/U, observou-se também um aumento a partir da transição sedimentar com valores variando entre 4 e 5, até o topo do perfil. Da transição para a base do perfil, os valores oscilaram entre 3 e 4, com exceção da última fatia do perfil (55cm), mantendo-se a relação Th/U em valores próximos a 3, conforme citado por HAZEL (2009). Segundo MC LENNAN e colaboradores (2001), o Th é pouco afetado por processos sedimentares e transferido predominantemente para o registro sedimentar clástico durante a erosão continental sendo então considerado um indicador confiável de entrada terrestre. Em função dessas considerações, pode-se considerar então que houve pequeno aporte terrígeno para esse elemento, após a construção do reservatório.

A Figura 4.30 apresenta o padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, para os sedimentos do reservatório Taiacupeba. Foram construídos dois gráficos com a mesma base de dados, para todos os reservatórios, de modo a permitir uma melhor visualização dos resultados, sendo um deles apresentando a normalização em função dos ETR e o outro, em função da profundidade.

Conforme pode ser visto na Figura 4.30, em geral, o perfil se mostrou mais enriquecido em relação aos valores do PAAS, a partir da transição sedimentar e decresceu

nas fatias mais superficiais. Da transição para a base do perfil houve, primeiramente, decréscimo de concentração até a profundidade de 47,5 cm e, posteriormente, acréscimo de concentração dos ETR novamente.

Pela análise dos resultados do reservatório Taiaçupeba pudemos concluir que não houve entrada antrópica dos ETR e que a mudança na dinâmica hídrica pode ter causado a mudança sedimentar, após a transição rio-reservatório.

Tabela 4.20 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do reservatório Taiacupeba: somatória total (ETRT), dos leves (ETRL), dos pesados (ETRP), anomalias de Ce e Eu e relação entre $(La/Yb)_N$ e Th/U

Prof (cm)	La _N	Ce _N	Nd _N	Sm _N	Eu _N	Tb _N	Yb _N	Lu _N	ΣETRT	ΣETRL	ΣETRP	ΣETRL /ΣETRP	Eu/Eu _N *	(La/Yb) _N	Th/U
2,5	0,97	0,86	0,68	0,88	0,81	0,85	1,03	1,18	138	134	4,1	33,1	0,93	0,94	4,4
5,0	0,87	0,82	0,74	0,76	0,75	0,72	0,95	1,04	133	129	3,7	34,9	1,01	0,91	4,9
7,5	1,15	1,04	0,65	1,11	1,01	1,02	1,46	1,44	161	156	5,5	28,2	0,93	0,79	4,5
10,0	1,30	1,16	0,60	1,23	1,08	1,61	1,52	1,83	176	170	6,3	26,8	0,80	0,85	4,7
12,5	1,27	1,27	0,68	1,84	1,13	1,37	1,55	1,77	191	184	6,2	29,8	0,67	0,82	4,5
15,0	1,17	1,17	0,76	1,13	0,89	1,25	1,65	1,63	177	170	6,3	26,9	0,76	0,71	4,1
17,5	1,42	1,18	0,84	1,36	0,96	1,41	1,49	1,56	191	185	6,0	31,0	0,69	0,95	4,1
22,5	1,10	1,11	1,16	1,14	0,94	1,20	1,31	1,34	182	177	5,2	34,1	0,81	0,84	4,2
25,0	1,12	1,16	1,31	1,08	1,06	1,09	1,45	1,47	192	187	5,6	33,5	0,98	0,77	4,6
27,5	1,02	0,97	0,71	0,96	0,85	0,61	1,22	1,21	151	147	4,4	33,1	1,01	0,84	3,6
30,0	1,02	0,93	1,06	1,15	0,87	1,06	1,31	1,30	161	156	5,1	30,7	0,78	0,78	4,0
32,5	0,89	0,80	1,00	1,15	0,80	1,23	1,42	1,80	144	139	5,7	24,2	0,68	0,63	3,3
35,0	1,13	0,97	1,20	1,48	0,96	1,30	1,39	1,60	176	170	5,6	30,4	0,68	0,82	4,1
37,5	1,10	0,99	1,04	1,41	1,02	1,31	1,60	1,66	171	165	6,2	26,4	0,74	0,68	3,8
40,0	0,97	0,85	0,69	0,95	0,90	1,27	1,41	1,62	140	134	5,6	23,7	0,85	0,69	3,9
42,5	0,79	0,71	0,89	1,05	0,59	1,11	1,30	1,30	129	124	5,1	24,3	0,55	0,61	3,8
45,0	0,83	0,77	0,92	1,09	0,63	1,15	1,29	1,31	136	131	5,1	25,7	0,56	0,64	3,4
47,5	0,50	0,47	0,56	0,63	0,50	1,00	0,85	0,83	81	79	2,6	30,4	0,79	0,77	3,8
50,0	0,59	0,51	0,64	0,71	0,47	1,17	0,91	0,90	93	89	3,9	22,9	0,55	0,64	3,3
52,5	0,73	0,67	0,81	0,77	0,58	1,08	1,03	1,11	118	113	4,2	26,9	0,66	0,71	4,1
55	0,86	0,76	0,80	1,16	0,68	1,80	1,38	1,57	134	128	6,0	21,5	0,50	0,62	6,0
PAAS									162	158	4,0	39,3			

X – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.30 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Taiaçupeba: a) por elemento; b) por profundidade

Fonte: autora da dissertação.

A Tabela 4.21 apresenta os valores calculados de $\sum \text{ETR}_{\text{T}}$ (total), $\sum \text{ETR}_{\text{L}}$ (leves) e $\sum \text{ETR}_{\text{P}}$ (pesadas), relações $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{N}}^*$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ e Th/U , para os resultados obtidos para o perfil sedimentar do reservatório Billings- braço Taquacetuba. A partir

desses dados, observou-se que os sedimentos a partir da transição sedimentar (27,5 cm), apresentaram aumento nos valores de ΣETRT e ΣETRL e diminuição dos valores de ΣETRP , portanto se apresentando mais enriquecidos pelos ETRL ($(\text{La/Yb})_N > 1$) e com aumento da razão $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$, exceto nas duas camadas mais superficiais ($(\text{La/Yb})_N < 1$). Da transição sedimentar para a base do perfil, observou-se um comportamento inverso, com enriquecimento nas ETRP ($(\text{La/Yb})_N < 1$).

A relação Th/U variou substancialmente ao longo do perfil sedimentar. Após a transição rio-reservatório em 27,5 cm houve um aumento significativo da razão Th/U com valores variando de 5 a 7, indicativo da entrada de aporte terrigeno, apos a construção do reservatório (MC LENNAN et al, 2001). Os valores da razão Th/U da transição sedimentar até a base do perfil (sedimentos mais antigos), foram próximos de 3. Segundo HAZEL e colaboradores (2009) a abundância natural de Th é aproximadamente 3 vezes maior do que a de U.

A Figura 4.31 apresenta o padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, para os sedimentos do reservatório Billings- braço Taquacetuba. Conforme pode ser visto nessa figura, a partir da transição sedimentar em 27,5cm, houve um enriquecimento dos ETRL até a profundidade de 10 cm quando então começou a decrescer até chegar à superfície do perfil. Da transição sedimentar até a base do perfil verificou-se um decréscimo considerável nos valores da razão $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$ indicando um predomínio dos elementos pesados nos sedimentos mais antigos (base do perfil).

Com relação a razão Eu/Eu_N, observou-se valores muito próximos de 1, ao longo de todo o perfil sedimentar, indicativo da não existência de anomalia de Eu.

A partir da análise dos resultados, verificou-se que não houve nenhum enriquecimento antrópico para os ETR, nesse perfil sedimentar.

Tabela 4.21 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do **reservatório Billings-braço Taquacetuba**: somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(La/Yb)_N$ e Th/U.

Prof (cm)	La_N	Ce_N	Nd_N	Sm_N	Eu_N	Tb_N	Yb_N	Lu_N	ΣETRL/				Eu/Eu*	(La/Yb)_N	Th/U
									ΣETRT	ΣETRL	ΣETRP	ΣETRP			
2,5	0,75	0,81	0,71	0,63	0,67	0,83	0,82	0,86	125	121	3,3	36,6	0,97	0,92	5,9
5	0,76	0,88	0,88	0,69	0,65	0,87	0,78	0,86	136	133	3,3	40,9	0,86	0,96	5,8
7,5	0,70	0,78	0,94	0,79	0,58	1,12	0,67	0,62	129	126	3,0	41,5	0,64	1,04	5,4
10,0	0,87	1,00	0,62	0,81	0,68	0,72	0,61	0,95	142	139	2,7	51,6	0,88	1,43	6,8
12,5	0,85	1,02	0,59	0,62	0,73	0,71	0,74	0,70	141	138	2,9	47,0	1,12	1,15	6,3
15	1,00	1,15	0,80	0,80	0,85	1,04	0,96	0,99	166	162	3,9	41,1	0,96	1,04	6,2
17,5	0,98	1,15	0,90	0,81	0,79	0,76	0,98	0,96	168	165	3,8	43,7	1,00	1,00	7,2
20	1,08	1,23	1,00	0,88	0,88	0,78	1,00	0,95	183	179	3,8	46,4	1,03	1,07	5,2
22,5	1,10	1,20	1,19	0,88	0,92	0,96	1,05	1,01	188	184	4,1	44,5	1,02	1,05	4,6
25	1,16	1,18	1,27	0,97	1,05	0,83	1,03	0,89	192	188	3,9	47,7	1,13	1,13	4,8
27,5	1,21	1,07	0,94	1,31	1,27	1,33	1,21	1,10	177	172	4,9	35,0	0,96	1,00	4,7
30	1,28	0,96	1,16	1,50	1,41	1,62	1,84	1,55	182	175	7,1	24,6	0,91	0,69	3,1
32,5	1,18	0,87	0,96	1,17	1,26	1,49	1,40	1,77	161	155	5,9	26,4	0,99	0,84	3,9
35	1,27	1,02	0,89	1,34	1,43	1,63	1,69	2,12	176	169	6,9	24,4	0,99	0,75	3,3
37,5	1,25	1,01	0,84	1,23	1,35	1,94	1,54	2,05	172	165	6,7	24,5	0,92	0,81	4,6
40	1,24	0,98	0,88	1,60	1,30	1,59	1,65	2,14	173	166	6,8	24,3	0,82	0,75	3,8
42,5	1,16	0,86	1,12	1,38	1,24	1,22	1,98	1,70	167	160	7,3	22,0	0,94	0,58	2,5
45	1,09	0,82	1,23	1,33	1,21	1,09	2,00	1,66	164	157	7,2	21,8	0,97	0,54	2,8
47,5	1,12	0,85	1,35	1,39	1,24	1,29	2,02	1,86	173	165	7,5	22,0	0,91	0,56	2,5
50	1,13	0,84	1,22	1,40	1,26	1,30	2,07	1,82	168	161	7,6	21,1	0,92	0,55	2,5
52,5	1,16	0,88	1,37	1,44	1,28	1,57	2,24	2,28	179	170	8,5	20,0	0,86	0,52	2,6
PAAS									162	158	4,0	39,3			

X – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.31 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório Billings-braço Taquacetuba: a) por elemento; b) por profundidade

Fonte: autora da dissertação.

A Tabela 4.22 apresenta os valores calculados de ΣETRT (total), ΣETRL (leves) e ΣETRP (pesadas), razões Eu/Eu_N^* , $(\text{La}/\text{Yb})_N$ e Th/U , para os resultados obtidos para o perfil sedimentar do reservatório do Marinheirinho. A partir desses dados, observou-se que os sedimentos se encontram fortemente enriquecidos em todos os ETR nesse perfil sedimentar.

A partir da transição rio-reservatório em 72,5 cm, observou-se um aumento na razão $(\text{La}/\text{Yb})_N$ e também da razão $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$, indicativos de um enriquecimento acentuado em ETR leves e também um aumento da razão Th/U . Essa razão a partir da

transição sedimentar variou de 5 a 16, enquanto que da transição para a base do perfil, variou de 5 a 10, mostrando um aumento de entrada terrestre a partir da formação do reservatório.

Da transição sedimentar (72,5 cm) até a base do perfil (sedimentos mais antigos) também foram encontrados altos valores para as razões $(La/Yb)_N$ e $\Sigma ETRL/\Sigma ETRP$, porém menores do que aquelas encontradas a partir da formação do reservatório, indicando que a região já se encontrava enriquecida nos ETR antes da construção do reservatório em 1972, podendo ser decorrência da presença de contribuição antrópica ou características próprias da geologia da região.

Observaram-se também anomalias positivas de Eu com valores de $Eu/Eu^* > 1$, ao longo de todo o perfil sedimentar.

A Figura 4.32 apresenta o padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, para os sedimentos do reservatório Marinheirinho. Conforme mostrado nessa figura, a linha em 72,5 cm, apresentada na cor vermelha (Figura 4.32 a), corresponde ao ano de início do reservatório (1972), ou seja, da transição sedimentar. As linhas abaixo (75 a 97,5 cm) pertencem ao período da transição até a base do perfil (sedimentos mais antigos) e com valores menores de concentração para todos os ETR determinados, sempre com maior concentração dos ETRL. A partir da transição, observou-se um aumento de concentração, tanto para as ETRL quanto para as ETRP, até a superfície do perfil, mas mantendo-se o padrão de comportamento apresentado antes da transição sedimentar ($\Sigma ETRL > \Sigma ETRP$) (Figura 4.32 b). Os ETR se apresentaram em concentrações muito acima dos valores do PAAS ao longo desse perfil sedimentar, com exceção das fatias da base do perfil para os ETRP.

A sub-bacia do Turvo Grande (UGRHI-13), na qual se insere o reservatório do Marinheirinho, tem como atividades predominantes a agropecuária com a cana-de-açúcar, café, milho, laranja, pastagem e fruticultura, e atividades industriais como usinas de açúcar e álcool, moveleira, laticínios e frigoríficos. Dessa maneira, o reservatório pode ter sofrido influência da presença de fertilizantes devido às atividades agrícolas acima mencionadas.

Segundo KABATA-PENDIAS (2011), os teores de ETR no solo tem aumentado em função da introdução de resíduos urbanos e indústrias nos sistemas produtivos, além do crescente uso de corretivos, fertilizantes e defensivos agrícolas. Dentre os insumos agrícolas, os adubos fosfatados merecem destaque quanto a presença de ETR como contaminantes. No Brasil as rochas fosfatadas são de origem ígneas (SABIHA et al, 2008). Os fosfatos ígneos como a apatita, principal mineral componente dos depósitos

fosfáticos no Brasil (SOUZA; FONSECA, 2009; SOUZA, 2017b) apresenta, naturalmente, maior concentração de ETR e Th em relação aos sedimentares (SOUZA, 2017b; BORGES et al, 2016).

O fosfogesso, um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, comumente usado como condicionador de solo e fonte de Ca e S, apresenta altos teores de ETR e Th (TANURE, 2016; BORGES et al, 2016; SANTOS et al, 2006).

TURRA e colaboradores (2011) avaliaram a concentração de ETR em suprimentos agrícolas mais usados no Brasil, por meio da técnica de INAA. As maiores concentrações de ETR foram encontradas em fertilizantes do tipo NPK e fosfatos, ou seja, fertilizantes contendo fosforo em sua composição. Verificaram também, uma maior concentração dos ETRL nesses fertilizantes, sendo a concentração de Ce maior do que a de La.

Em virtude das considerações feitas acima e comparando-se os resultados da distribuição dos ETR ao longo do perfil sedimentar do reservatório Marinheirinho, verificou-se uma grande semelhança com o padrão de distribuição dos ETR nos fertilizantes. Observou-se uma maior concentração dos ETRL, maior concentração de Ce em relação ao La e aumento da concentração de Th (aumento da relação Th/U), após a construção do reservatório.

Entretanto, conforme já descrito anteriormente, as unidades geológicas que afloram na área da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande, no qual está inserido o reservatório do Marinheirinho, são as rochas ígneas basálticas da Formação Serra Geral (depositadas no Cretáceo Inferior), as rochas sedimentares dos grupos Caiuá e Bauru (depositadas no Cretáceo Superior), pertencente à Bacia Bauru, e os sedimentos quaternários, associados à rede de drenagem. Segundo um estudo desenvolvido por SQUISATO e colaboradores (2009) em lito geoquímica de basaltos da província magmática do Paraná, na porção Centro-Norte do Estado de São Paulo, onde esse reservatório está inserido, apresentou dados de composição química de elementos maiores e traço incluindo os ETR, para esses basaltos. Os intervalos de concentração encontrados foram: La, 18 a 42 mg kg⁻¹; Ce, 39 a 93 mg kg⁻¹; Nd, 22 a 55 mg kg⁻¹; Sm, 4,9 a 10,8 mg kg⁻¹; Eu, 1,7 a 3,2 mg kg⁻¹; Yb, 2,0 a 3,5 mg kg⁻¹ e Lu, 0,41 a 0,50 mg kg⁻¹, nas 4 regiões estudadas. Os autores concluíram que os basaltos da região norte do ESP são basaltos da Formação Serra Geral. Essas rochas basálticas também se apresentaram mais enriquecidas nos ETRL, comportamento observado no presente estudo. Comparando-se com valores de concentração de ETR em outras rochas, conforme apresentado no estudo de FORMOSO e

colaboradores (1989), os basaltos apresentam-se enriquecidos em relação a esses elementos. Em vista dessas considerações, pode-se sugerir que os altos teores dos ETR sejam decorrentes da própria litologia da região e não de contribuição antrópica pela presença de fertilizantes, devido às atividades agrícolas na região do reservatório do Marinheirinho.

As concentrações dos ETR quando se compara com a base do perfil, apresentaram oscilações devido ao regime fluvial do rio e após a construção da barragem, as concentrações dos ETR no perfil sedimentar permaneceram estáveis ao longo dos últimos 40 anos, indicando uma relação com as rochas da bacia de drenagem da região, ou seja, sem contribuição antrópica para esses elementos.

Tabela 4.22 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do **reservatório Marinheirinho**: somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(\text{La}/\text{Yb})_N$ e Th/U.

Prof (cm)	La_N	Ce_N	Nd_N	Sm_N	Eu_N	Tb_N	Yb_N	Lu_N	ΣETRT	ΣETRL	ΣETRP	ΣETRL/ ΣETRP	Eu/Eu*	(La/Yb)_N	Th/U
2,5	4,24	4,79	0,62	4,44	4,45	1,93	1,40	1,18	599	593	5,9	100	1,23	3,04	10,2
5	3,98	4,56	0,62	4,08	3,91	2,20	1,33	1,12	569	563	6,0	95	1,13	2,98	11,4
7,5	4,06	4,43	0,62	4,42	4,08	2,07	1,30	1,26	563	557	5,8	96	1,12	3,13	9,1
10	3,93	4,44	1,21	2,94	4,02	1,98	1,30	1,31	571	565	5,8	98	1,53	3,02	11,0
12,5	4,33	4,59	3,19	3,71	4,62	2,91	1,69	1,62	672	665	7,7	86	1,34	2,56	9,3
15	4,09	4,35	3,45	3,56	4,38	2,47	1,53	1,45	651	644	6,9	94	1,37	2,67	9,9
17,5	3,90	4,12	3,04	3,36	4,21	2,16	1,45	1,43	610	603	6,4	94	1,42	2,68	8,8
20	3,84	4,21	3,24	3,29	4,17	2,47	1,49	1,35	621	615	6,7	92	1,38	2,57	8,8
22,5	3,80	4,55	2,33	2,86	4,43	1,96	1,29	1,21	613	607	5,7	107	1,73	2,95	10,7
25	3,87	4,69	2,18	2,95	4,74	1,60	1,34	1,28	622	617	5,6	111	1,89	2,88	9,5
27,5	3,93	2,57	2,21	3,03	4,81	1,33	1,31	1,26	457	452	5,3	86	1,95	3,01	4,4
30	3,93	2,56	2,89	3,07	4,88	1,33	1,34	1,26	479	474	5,4	88	1,95	2,93	4,8
32,5	3,90	4,46	0,65	3,63	4,19	2,25	1,34	1,19	557	551	6,0	91	1,32	2,92	12,2
35	3,95	4,53	0,74	3,22	4,28	2,46	1,35	1,21	565	559	6,2	90	1,44	2,93	14,0
37,5	4,19	4,94	2,83	4,58	4,82	2,17	1,54	1,33	687	680	6,6	103	1,27	2,71	16,2
40	4,29	4,84	3,64	3,97	4,49	2,72	1,43	1,28	706	699	6,7	104	1,26	2,99	13,8
42,5	4,96	5,64	4,11	4,45	5,51	2,70	1,55	1,33	816	809	7,0	115	1,42	3,21	8,2
45	4,91	5,29	4,27	4,32	5,32	2,71	1,50	1,30	790	783	6,9	114	1,40	3,27	7,1
47,5	5,15	5,63	4,31	4,46	5,20	3,30	1,50	1,36	829	822	7,4	112	1,28	3,44	7,3
50	4,60	4,95	3,71	3,98	4,90	3,31	1,51	1,23	730	723	7,3	98	1,30	3,06	8,8
52,5	4,57	4,62	3,44	4,02	4,89	2,47	1,51	1,45	693	687	6,8	101	1,39	3,03	11,2
55	4,47	4,52	3,48	3,82	4,74	2,47	1,44	1,24	681	674	6,5	103	1,40	3,10	10,8
57,5	4,02	4,03	3,42	3,41	3,94	2,02	1,33	1,05	619	614	5,8	106	1,33	3,02	10,0
60	3,97	4,26	3,54	3,36	3,98	1,94	1,31	1,06	639	634	5,7	112	1,38	3,03	11,6
62,5	4,15	4,75	0,35	3,13	4,47	2,78	1,53	1,28	577	570	7,0	81	1,48	2,71	19,3
65	4,92	5,24	0,38	4,64	5,22	2,80	1,65	1,45	657	650	7,4	87	1,29	2,98	10,4

67,5	4,50	4,90	0,44	4,08	4,74	2,97	1,61	1,26	612	605	7,4	82	1,28	2,80	14,0
70	4,47	4,66	0,38	4,14	4,69	3,10	1,59	1,27	590	582	7,4	78	1,24	2,81	12,3
72,5	2,63	2,96	2,56	2,55	2,53	1,85	1,05	1,00	445	440	4,8	91	1,09	2,52	10,8
75	2,69	3,09	2,87	2,45	2,78	1,82	1,12	1,06	468	463	5,0	92	1,24	2,41	9,6
77,5	2,35	2,66	2,18	1,97	2,62	1,46	1,11	1,01	394	390	4,7	83	1,46	2,12	8,8
80	1,87	1,96	1,80	1,82	1,92	1,51	0,98	0,93	305	301	4,3	70	1,12	1,91	7,1
82,5	2,00	2,23	1,94	1,41	2,34	1,25	1,01	1,17	334	330	4,3	76	1,73	1,99	8,2
85	2,18	2,50	2,37	1,90	2,55	1,02	1,17	1,27	380	376	4,7	81	1,58	1,85	8,0
87,5	1,17	1,25	0,69	0,87	1,30	0,82	0,76	0,89	177	174	3,2	55	1,53	1,53	6,2
90	1,35	1,48	0,93	0,92	1,55	1,02	0,84	0,95	211	207	3,6	58	1,62	1,60	5,2
92,5	1,77	1,90	1,56	1,76	1,98	1,03	0,98	0,94	288	284	4,0	71	1,30	1,80	7,6
95	1,81	1,86	1,56	1,73	2,01	0,75	1,02	0,99	286	282	3,9	73	1,43	1,78	7,6
97,5	1,95	2,11	1,43	1,72	2,11	1,79	1,06	0,98	308	303	4,8	63	1,21	1,84	7,0
PAAS									162	158	4,0	39			

X – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.32 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório do Marinheirinho; a) por elemento; b) por profundidade

Fonte: autora da dissertação.

A Tabela 4.23 apresenta os valores calculados de $\sum$ ETRT (total), $\sum$ ETRL (leves) e $\sum$ ETRP (pesadas), relações $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{N}^*}$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ e Th/U , para os resultados obtidos para o perfil sedimentar do reservatório do Lobo-Broa. A partir desses dados, observou-se que a partir da transição sedimentar em 17,5 cm, houve um aumento de $\sum$ ETRT e também dos valores da razão $(\sum \text{ETRL}/\sum \text{ETRP})$ e consequentemente, da razão

$(\text{La/Yb})_N$, indicando um aumento dos ETR leves em relação aos pesados. A razão Th/U também aumentou para valores entre 4 e 6, enquanto no resto do perfil esses valores variaram de 2 a 3, indicando possivelmente um input terrígeno no reservatório. Observou-se também decréscimo da razão Eu/Eu_N^* , indicativo de anomalia de Eu, porém ficando em torno de 1 (ausência de anomalia). Da transição para a base do perfil, observou-se uma anomalia positiva de Eu ($\text{Eu/Eu}_N^* > 1$).

A Figura 4.33 apresenta o padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, para os sedimentos do reservatório do Lobo-Broa, excluídos os valores de Nd por problemas analíticos. Conforme mostrado na Figura 4.33, a partir da transição sedimentar (17,5 cm) notou-se um enriquecimento em relação aos valores do PAAS, porém com pouca variação de concentração para os ETR, após a formação do reservatório. Da transição até a base do perfil (sedimentos mais antigos), todos os ETR se apresentaram empobrecidos em relação aos valores do PAAS e se mantiveram praticamente constantes.

A partir dos resultados obtidos da normalização dos ETR pelo PAAS, não foi possível concluir se o aumento de concentração observado a partir da construção do reservatório teve contribuição de atividades antrópicas, uma vez que essas concentrações permaneceram mais ou menos constantes, da transição até o topo do perfil.

Tabela 4.23 — Valores de ETR normalizados pelo PAAS nas amostras de sedimentos do **reservatório Lobo/Broa**: somatória total (ETRT), dos leves (ETRL- La a Eu), dos pesados (ETRP – Tb a Lu), razões Eu/Eu_N^* , $(\text{La}/\text{Yb})_N$ e Th/U .

Prof (cm)								$\Sigma\text{ETRL}/$						
	La_N	Ce_N	Sm_N	Eu_N	Tb_N	Yb_N	Lu_N	ΣETRT	ΣETRL	ΣETRP	ΣETRP	Eu/Eu^*	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	Th/U
2,5	1,15	1,29	1,65	1,69	1,38	1,00	0,72	174	170	4,2	40	1,08	1,15	4,4
5,0	1,20	1,14	1,13	1,72	1,43	0,92	0,83	152	148	4,1	37	1,39	1,30	6,0
7,5	1,13	1,06	2,29	1,57	1,25	0,80	0,71	156	152	3,5	43	0,80	1,41	5,2
10,0	1,24	1,16	1,58	1,72	1,44	0,96	0,76	159	155	4,1	37	1,12	1,30	4,0
12,5	1,53	1,40	2,79	2,22	2,16	1,07	0,87	197	192	5,1	38	0,86	1,43	5,0
15,0	1,24	1,34	1,30	2,19	1,57	1,19	0,93	175	170	5,0	34	1,58	1,04	3,6
17,5	0,85	0,77	1,03	1,39	1,01	0,69	0,72	112	109	3,0	36	1,35	1,23	2,9
20,0	0,56	0,38	0,55	0,71	0,50	0,41	0,52	103	101	1,8	57	1,34	1,37	2,2
22,5	0,55	0,35	0,53	0,69	0,54	0,53	0,55	66	64	2,2	30	1,29	1,04	3,0
25,0	0,57	0,37	0,56	0,74	0,71	0,55	0,57	74	72	2,4	31	1,21	1,03	2,6
27,5	0,60	0,38	0,56	0,75	0,68	0,54	0,61	71	69	2,3	30	1,25	1,11	2,4
30,0	0,62	0,39	0,61	0,76	0,59	0,56	0,54	77	75	2,3	33	1,26	1,11	2,7
32,5	0,62	0,36	0,55	0,76	0,66	0,52	0,51	73	70	2,2	32	1,29	1,19	2,8
35,0	0,62	0,36	0,45	0,71	0,50	0,68	0,57	67	64	2,6	25	1,53	0,90	2,4
37,5	0,58	0,36	0,38	0,64	0,43	0,61	0,56	74	71	2,3	31	1,60	0,95	2,8
40,0	0,65	0,37	0,44	0,69	0,48	0,65	0,56	72	69	2,4	28	1,53	0,99	2,5
42,5	0,66	0,43	0,52	0,73	0,58	0,54	0,67	80	78	2,3	34	1,35	1,22	2,8
45,0	0,64	0,40	0,57	0,75	0,77	0,53	0,58	80	77	2,3	33	1,19	1,21	3,6
47,5	0,77	0,44	0,62	0,75	0,43	0,55	0,66	81	78	2,2	36	1,34	1,41	3,0
50,0	0,65	0,40	0,56	0,76	0,34	0,52	0,58	71	69	2,0	35	1,57	1,24	2,1
PAAS								162	158	4,0	39			

X – transição sedimentar

Fonte: autora da dissertação.

Figura 4.33 — Padrão de distribuição dos ETR normalizados pelo PAAS, ao longo do perfil de sedimentos do reservatório do Lobo-Broa (valores de Nd foram excluídos): a) por elemento; b) por profundidade

Fonte: autora da dissertação.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente estudo com relação à distribuição de metais tóxicos, elementos maiores e traço em perfis sedimentares verticais, utilizando-se duas técnicas analíticas complementares para as suas respectivas determinações, confirmaram a importância desse tipo de estudo. A partir dessas informações foi possível comparar as concentrações dos elementos presentes nos sedimentos superficiais, mais recentes, com suas concentrações em sedimentos mais antigos e, também, distinguir entre as concentrações geogênicas (ou naturais) e as antrópicas, a partir da construção dos reservatórios.

Os resultados da composição granulométrica e os valores de COT foram de fundamental importância, pois permitiram correlacionar para cada fração do perfil sedimentar, as alterações nos teores de areia e de finos e por meio desses dados, chegar à transição sedimentar, referentes ao ano de construção ou início do reservatório.

O perfil sedimentar coletado no reservatório do **Taiacupeba** apresentou uma transição granulométrica na profundidade de 32,5 cm, sendo considerada a formação do reservatório. Observaram-se valores de $1,0 < FE < 2,0$ (baixo enriquecimento) para os elementos As, Br, Co e Fe e para os demais elementos determinados por INAA ($FE < 0$), considerados níveis basais. Na profundidade de 5 cm foram observados valores de $2 \leq FE < 5$ (enriquecimento moderado) para os elementos As, Br e Fe e para Zn, $20 < FE < 40$ (enriquecimento muito alto). Para os metais determinados por ICP OES, foram encontrados para as camadas mais superficiais do perfil sedimentar, valores de $2 < FE < 5$ (enriquecimento moderado) para Hg e Mn; $5 < FE < 20$ (enriquecimento significativo) para Cu e $5 < FE < 40$ (enriquecimento significativo a muito alto), para Zn. Os valores de $IGeo$ calculados considerando-se a correção para %de finos confirmaram os resultados obtidos para o FE. Os elementos Cu, Hg e Zn foram considerados de origem antrópica e os metais Cr e Pb e o semimetal As, de origem geogênica. Os demais elementos analisados se apresentaram em concentrações geológicas naturais da bacia de drenagem neste reservatório.

Para o perfil sedimentar coletado no reservatório **Billings-braço Taquacetuba**, a partir da transição sedimentar em 27,5 cm observaram-se valores de $1 < FE < 2$ (baixo enriquecimento) para As, Fe, Hf, Sb e Zn; $2 \leq FE < 3$ (enriquecimento moderado) para os

elementos Br, Co e Cr e para todos os demais elementos determinados por INAA ($FE < 0$), considerados como níveis basais. Os valores de $0 < IGe < 1$ (não poluído) foram encontrados somente para os elementos Br e Cr e para todos os demais elementos, foram obtidos valores de $IGeo < 0$ (nível basal). Para os metais determinados por ICP OES, foram encontrados: $1 < FE < 2$ (depleção ou baixo enriquecimento) para os metais Fe, Cu, Pb, Zn e o semi metal As; $2 < FE < 5$ (enriquecimento moderado) para Cd, Cr, Hg e Ni e $5 < FE < 20$ (enriquecimento significativo) para P e Mn. Já os valores de $IGeo$ obtidos foram: $0 < IGeo < 1$ (não poluído), para As, Cd e Cr; $1 < IGeo < 3$ (moderadamente a poluído) para Hg, Mn, Ni e P. Os valores de $IGeo$ confirmaram os dados de FE, indicando contribuição antrópica para os metais Cd, Cr, Hg, Ni, Mn e P e os elementos As, Cu e Pb, de características geogênicas da região.

Para o perfil sedimentar coletado no reservatório **Marinheirinho**, valores de $1 < FE < 2$ (depleção ou baixo enriquecimento) foram encontrados somente para os elementos As, Cs, K, Sb, Ta e U em algumas fatias do perfil, a partir da transição sedimentar. Para os demais elementos determinados por INAA, valores de $FE < 0$ foram encontrados sendo considerados então como valores basais da região. Valor de $0 < IGeo < 1$ foi encontrado somente para o elemento U, entre as profundidades de 42,5 e 47,5 cm, com classificação de sedimento não poluído. Concluiu-se então a partir das ferramentas de FE e $IGeo$, que não há contaminação para nenhum elemento determinado por INAA no reservatório Marinheirinho, ao longo do perfil sedimentar analisado. Para os metais determinados por ICP OES, Al, Cu, Hg e Zn apresentaram valores de $1 < FE < 2$, com classificação de depleção ou baixo enriquecimento. Valores de $0 < IGeo < 1$ foram obtidos para os mesmos metais e com classificação de sedimento não poluído. Os demais metais apresentaram valores de $IGeo < 0$, com classificação de nível basal. Os resultados para as ferramentas de avaliação de poluição em sedimentos FE e o $IGeo$ para os metais foram concordantes, sedimento não poluído e para os mesmos metais. As concentrações desses metais quando se compara com a base do perfil, apresentaram oscilações devido ao regime fluvial do rio e após a construção da barragem, as concentrações dos elementos no sedimento permaneceram estáveis ao longo dos últimos 50 anos, indicando uma relação com as rochas da bacia de drenagem da região, sem contribuição antrópica.

Para o perfil sedimentar coletado no reservatório **Lobo-Broa** valores de $2,0 < FE < 1,0$ (baixo enriquecimento) foram encontrados somente para os elementos As, K e Na, a partir da transição sedimentar. Os valores de $IGeo$ obtidos utilizando-se os valores basais os valores da fatia de 15 cm e a correção para a % de finos, somente o Ba

apresentou valores de $0 < I_{Geo} < 1$, classificando o sedimento como não poluído. Os demais elementos analisados, apresentaram valores de $I_{Geo} < 0$, com classificação de nível basal. Para os metais determinados por ICP OES, valores de $1 < FE < 2$ (baixo enriquecimento) foram obtidos para Cd e P na superfície e $2 < FE < 3$ (enriquecimento moderado) para Mn, de 7,5 cm de profundidade até a superfície. Para os valores de I_{Geo} , foram obtidos os seguintes valores: $0 < I_{Geo} < 1$ (não poluído) para **Al, Fe, Cr, Cu, Ni, P e Pb** e valores de $1 < I_{Geo} < 2$ (moderadamente poluído) para **Sc** e **Zn**. Os demais metais analisados, apresentaram valores de $I_{Geo} < 0$, com classificação de nível basal. Observou-se uma grande discrepância entre os valores de FE e I_{Geo} tanto para os dados de INAA quanto de ICP, provavelmente, devido aos valores crescentes de concentração de Sc usado para o cálculo do FE, a partir da transição sedimentar.

Com relação ao padrão de distribuição dos ETR e normalização pelo PAAS nos reservatórios do presente estudo, pudemos observar que cada um deles apresentou um padrão diferente de distribuição. O perfil sedimentar do reservatório **Taiacupeba**, em geral, se mostrou mais enriquecido em relação aos valores do PAAS, a partir da transição sedimentar e decresceu nas fatias mais superficiais. O reservatório **Billings-braço Taquacetuba** a partir da transição sedimentar apresentou um enriquecimento nas ETRL. Da transição sedimentar para a base do perfil, observou-se um comportamento inverso, com enriquecimento nas ETRP ((La/Yb)_N < 1). Pudemos concluir a partir dos resultados, que não houve entrada antrópica dos ETR e que as mudanças na dinâmica hídrica após a construção dos reservatórios, podem ter causado a mudança sedimentar dos ETR.

Já o reservatório **Marinheirinho** apresentou leve enriquecimento nos ETR principalmente nos ETRL, a partir da transição rio-reservatório. Entretanto comparando-se os teores de ETR nos quatro reservatórios estudados, esse reservatório foi aquele que apresentou as maiores concentrações dos ETR analisados, mesmo antes da construção do reservatório, ou seja, nos sedimentos mais antigos. As rochas da região, basálticas, são naturalmente enriquecidas nos ETR e, principalmente, nos ETRL sugerindo então que esses valores de concentração mais altos são característicos da própria litologia da região.

Já para o reservatório **Lobo-Broa**, a partir da transição sedimentar notou-se um enriquecimento em relação aos valores do PAAS, principalmente para os ETRL, porém com pouca variação de concentração para esses elementos. Os valores de concentração dos ETR nos sedimentos desse perfil antes da formação foram menores do que após a formação do reservatório e também se apresentaram como as menores concentrações para todos os ETR analisados, em comparação aos demais reservatórios estudados. Não foi

possível concluir se esse ligeiro aumento de concentração nos ETR foi devido a atividades antrópicas, pois essas concentrações permaneceram mais ou menos constantes, a partir da transição rio-reservatório até o topo do perfil, cerca de 80 anos.

Finalizando, o presente estudo mostrou a importância ambiental do sedimento como compartimento capaz de acumular os contaminantes As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e outros elementos importantes presentes no meio aquático e o uso da análise de perfis sedimentares verticais.

De maneira geral, os resultados obtidos nesse estudo evidenciaram a problemática de contaminação dos reservatórios estudados, uma vez que altas concentrações desses contaminantes, em níveis de concentração acima dos valores orientadores de TEL e PEL, podem causar efeitos adversos à biota.

Os reservatórios do sistema Alto Tietê (Taiaçupeba e Taquacetuba), próximos a RMSP, sofrem com o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento, causando o processo de eutrofização nos reservatórios. Outro agravante da qualidade de suas águas, e o avanço da urbanização e de outras atividades antrópicas que levaram ao desmatamento acelerado do entorno e ocupação intensa de seus arredores por atividades irregulares, além dos despejos das indústrias presentes no entorno. Os reservatórios do Marinheirinho e Lobo-Broa se encontraram mais preservados, com coleta e tratamento de esgotos no seu entorno e apresentaram menores contribuições antrópicas.

A determinação da concentração dos elementos por INAA, dos elementos terras raras (ETR), além dos metais e semimetais analisados por ICP OES, trazem uma contribuição importante para a construção de um banco de dados sobre a composição química de sedimentos de reservatórios de abastecimento do estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Conjuntura. Recursos Hídricos no Brasil. 202 pp. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Conjuntura. Recursos Hídricos no Brasil. 205 pp. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS – ANA. **A gestão de recursos hídricos em São Paulo**. Disponível em: <https://progestao.ana.gov.br/panorama-dos-estados/sp>. Acesso em: 30/04/2021.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. **Situação da Água no mundo**. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/agua-no-mundo/agua-no-mundo>. Acesso em: 20/04/2021.

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.

ARRUDA, R. O. M., SANTOS, M. A., VIPPER, H. P. A. F. Avaliação da qualidade do reservatório de Taiaçupeba, Mogi das Cruzes-SP, sob o aspecto da saúde, entre 2009 e 2013. *Revista UnG –Geociências*, v.13, n. 1, p. 38 –49, 2014.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22^a Ed.. Washington, DC, january 2012.

ASTM – American Society for Testing and Materials, 1997. Total digestion of sediment samples for chemical analysis of various metals. Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.02, D 4698, pp.570-574.

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://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15325457/>. Acesso em: 28/02/2021.

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

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.

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: 30/04/2021.

BENABDELKADER, A., TALEB, A. PROBST, J. L., BELAIDI, N., PROBST, A. Origin, distribution and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Applied. Geochem.*, v. 106, p. 96-111, 2019.

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

BIDONE, E. D.; SILVA-FILHO, E. V. In Metals in Coastal Environments of Latin America Seeliger, U.; Lacerda, L. D.; Patchineelam, S. R., eds.; Springer-Verlag:Berlin, 1995, p. 215.

BODE, P. Opportunities for innovation in neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.271, n.1, p. 291-275, 2012.

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

BORGES, R.C., FAVARO, D.I.T., CALDAS, V.G., LAURIA, D.C., BERNEDO, A.V.B. Instrumental neutron activation analysis, gamma spectrometry and geographic information system techniques in the determination and mapping of Rare Earth Elements in phosphogypsum stacks. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, p.705-720, 2016.

BORREGO, J. LOPES-GONZALEZ, N., CARRO, B., LOZANO-SORIA, O., Origin of the anomalies in Light and Middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (South-western Spain). *Mar. Pollut. Bull.*, v. 49, p. 1045-1053, 2004.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, 2004.

BOSTELMANN, E. *Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil*. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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.

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. Secretaria de Infra-Estrutura Hídrica. Unidade de Gerenciamento do Proágua/Semi-árido. Diretrizes ambientais para projeto e construção de barragens e operação de reservatórios. / Ministério da Integração Nacional, Secretaria de Infra-Estrutura Hídrica, Unidade de Gerenciamento do Proágua/Semi-árido. – Brasília: Bárbara Bela Editora Gráfica e Papelaria Ltda., 2005.

BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012

CAMACHO, M., BOADA, L.D., OROS, J., LOPES, P., ZUMBADO, M., ALMEIDA-GONZALEZ, M., LUZARDO, O. P. Monitoring organic and inorganic pollutants in

juvenile live sea turtles: results from a study of *Chelonia mydas* and *Eretmochelys imbricata* in Cape Verde. *Sci. Total Environm.*, v. 481C, p. 303-310, 2014

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, Anais. Rio de Janeiro: ABEN, 2001. CD Rom.

CAMPREGHER, R. *Um ambiente, tantas verdades: estudo sociológico dos discursos científicos sobre a represa do Lobo/Broa.* 2016. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos.

CAPOBIANCO, J. P. R.; WHATELY, M. Billings 2000: ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da região metropolitana de São Paulo: relatório do diagnóstico socioambiental participativo da bacia hidrográfica da Billings no período 1989-99. São Paulo: Instituto Socioambiental, 2002.

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: 28/02/ 2021.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. 2012. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Protocol for derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. 2012

CDC, 2019. ATSDR'S Substance Priority List. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, USA.

CERVI, E.C. et al. Geochemical speciation and risk assessment of metals in sediments of the Lobo-Broa Reservoir, Brazil. *Management of Environmental Quality*, v.28, n. 3, p. 430-443, 2016. <http://dx.doi.org/10.1108/MEQ-09-2015-0171>.

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. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes/>. Acesso em: 07/05/2021.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2003.

CETESB - Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2014. São Paulo, 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015. São Paulo, 2016 (562p.)

CETESB- Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016. São Paulo, 2017 (281p.)

CETESB - Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2017. São Paulo, 2018 (301p.)

CETESB- Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2018. São Paulo, 2019 (288p.)

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012 - 2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013. (2012).

CHAKHMOURADIAN, A. R. WALL, F. 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8 (5): 333-340.

COELHO, K. S.; ROCHA, O. Avaliação ecotoxicológica da água e sedimento do reservatório do Lobo (Itirapina, SP) e lagoa Dourada (Brotas, SP). III Workshop de ecotoxicologia, *Holos Environment*, Rio Claro, v. 8, n. 2, 2008. Suplemento.

COHEN, A. S. **Paleolimnology. The history and evolution of lakes systems**. Oxford, New York, 525 pp, 2003.

COMITÊ ALTO TIETÊ. **Caracterização Geral**. 2021. Disponível em: <https://comiteat.sp.gov.br/a-bacia/caracterizacao-geral/>. Acesso em: 25/04/2021.

CORRAR, L. J.; PAULO, E.; DIAS FILHO, J. M. (Coords.). **Análise multivariada: para os cursos de administração, ciências contábeis e economia**. São Paulo: Atlas, 2007. 541 p.

COUTINHO, S. N. **Estudo de bioacumulação de metais tóxicos e elementos traço em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do Reservatório Guarapiranga, São Paulo - SP, Brasil**. 2018. 173p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CPTI - Cooperativa de Serviços e Pesquisas Tecnológicas e Industriais. **Plano de Bacia da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos da Bacia do Turvo/Grande (UGRHI 15)**. São José do Rio Preto, 2008.

CPTI – Cooperativa de Serviços e Pesquisas Tecnológicas e Industriais. **Relatório Técnico - nº. 402/08**. 2008. Disponível em: http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/7354/c_revisao-do-plano-de-bacia-ugrhi-13.pdf. Acesso em: 25/04/2021.

CPTI – Cooperativa de Serviços e Pesquisas Tecnológicas e Industriais. **Fundamentos da Cobrança pelo Uso dos Recursos Hídricos dos Usuários Urbanos e Industriais**. 2012. Disponível em: http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/7406/fundamentacao-cobranca_cbhtg-versao-final.pdf. Acesso em: 25/04/2021.

DAEE - Departamento de águas e energia elétrica 2020. Disponível em: <http://www.daee.sp.gov.br/site/sistema-produtor-alto-tiete/>. Acesso em: 20 out. 2020.

DAEE - Departamento de águas e energia elétrica 2021. **Sistema Produtor Alto Tietê e as Barragens do DAEE**. Disponível em: <https://memoriadodae.wordpress.com/2012/11/07/sistema-produtor-alto-tiete-e-as-barragens-do-dae/>. Acesso em: 25/04/2021.

DAVUTLUOGLU, O. I.; SECKIN, G.; ERSU, C. B.; YILMAZ, T.; SARI, B. Heavy metal content and distribution IN: surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *J. Environ. Management.*, v.92, p.2250-2259, 2011.

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.

DEVESA-REY, R., et al. (2011). Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Management*, v.31, p. 2327-2335, 2011.

EL-TAHER, A., BADAWY, W.M., KHATER, A.E.M., HASHEM, A. M. Distribution patterns of natural radionuclides and rare earth elements in marine sediments from the Red Sea, Egypt. *Applied Rad. Isotopes*, v.151, p. 171-181, 2019.

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª ed. Rio de Janeiro, R.J.: Interciência, 1998.

ESTEVEES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª ed. Rio de Janeiro, R.J.: Interciência, 2011.

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.

FAVARO, D. I. T., ROCHA, F. R., ANGELINI, M., HENRIQUES, H. A. R., SOARES J. S., SILVA, P. S. C., OLIVEIRA S. M. B. Metal and trace element assessments of bottom sediments from Medium Tietê River Basin, São Paulo State, Brazil: Part-II. *J Radioanal Nucl Chem.*, v.316, n. 2, p. 805-818, 2018.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras raras: aplicações atuais e reciclagem. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

FORMOSO, M.L.L.; NARDY, L.V.S., HARTMANN, L.A. **Geoquímica dos ETR no Brasil**. CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989, 152p.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment* – New York: Springer Verlag, 3-17, 1981. 486 p.

FOSTNER, U., **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments**; Salomons, W., Sigliani, W.M., eds; Springer: Berlim, 1995, chap. 11.

FOSTNER, U. Traceability of sediment analysis. *Trends Anal. Chem.*, v. 23, p.217- 236, 2004.

FRANKLIN, R. L. **Geoquímica e sedimentação em represas no Estado de São Paulo, Brasil**. 2017. 425p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Geologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP.

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. 307, n.1, p. 99-110, 2016a.

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, 2016b.

FRANKLIN, R. L., SILVA, S. A., FAVARO, D. I. T., LUIZ-SILVA, W. 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, n.1, p. 439-451, 2016c. [https://doi.org/ 10.1007/s10967-016-4785-6](https://doi.org/10.1007/s10967-016-4785-6).

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. 291, p.147-153, 2012.

FRASCARELI, D. **Distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais de reservatórios do Estado de São Paulo**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, SP.

FROEHNER, S., MACENO, M., MARTINS, R. F. Sediments as a potential tool for assessment of sewage pollution in Barigüi River, Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, v.170, n.1-4, p.261–272, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1230-0>

GAUDETTE H. E., FLIGHT, W. R. an inexpressive method for determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, v.44, n.1, p.249-253, 1974.

GLASCOCK, M. D. An Overview of Neutron Activation Analysis. *Archaeometry Laboratory*, University of Missouri Research Reactor, Columbia. 2010.

GONZALEZ, V., VIGNATI, D. A. L., LEYVAL, C., GIAMBERINI, I. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environ. Int.*, v.71, p. 148-157, 2014.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. D. N. Neutron activation analysis. A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 66, n. 3-4, p. 193-241, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854711000024>. Acesso em: 28/02/2021.

GUIMARÃES, G. M., ZAHN, G. S., FRANKLIN, R. L., SILVA, P. S. C., FAVARO, 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 OES*. Piracicaba: CGP/CENA, 1999.

HAMIDATOU, L; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. Concepts, instrumentation and techniques of neutron activation analysis. In: KHARFI, E (Ed). *Imaging and Radioanalytical Techniques in Interdisciplinary Research - Fundamentals and Cutting-Edge Applications*. Rijeka: [s.n.], 2013.

HANNIGAN, P. SHOLKOVITZ, E.R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chem. Geol.* , v. 175, p. 495-508, 2001.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6 ed. New York. U.S. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 876p, 2005.

HAZEN, R.M., EWING, R.C., SVERJENSKY, D.A. Evolution of uranium and thorium minerals. *American Mineralogist*, v.94, p.1293–1311, 2009.

HENRIQUES-HERNANDEZ, L.A., BOADA, L.D. CARRANZA, C., PEREZ-ARELLANO, J.L., GONZALEZ-ANTUNA, A., CAMACHO, M., ALMEIDA-GONZALEZ, M., ZUMBADO, M., LUZARDO, O.P. Blood levels of toxic metals and rare Earth elements found in e-waste may exert subtle effects on hemoglobina concentration in sub- Saharan immigrants. *Environment International*, v.109, p. 20-28, 2017.

HERNANDES, et al. Uso da Água na Bacia Hidrográfica do Turvo Grande – SP. XVI Congresso Nacional de Irrigação e Drenagem – Goiânia – 25 a 30/07/2006.

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.

HOU, X. , JONES, B.T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, In: R.A. Myers (Ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications*, John Wiley and Sons, Ltd., 2008, pp. 9468-9485.

HU, Z. Y., HANEKLAUS, S., SPAROVEK, G., SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v. 37, p. 1381-1420, 2006

HUSSAIN, M., MUMTAZ, S. E-waste: impacts issues and management strategies. *Rev. Environ. Health*, v. 29, p. 53-58, 2014.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Use of research reactors for neutron activation analysis, IAEA-TECDOC-1215, Vienna, Austria, p. 1- 6, 2001.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements*. Jul 2003. (IAEA – TECDOC-1360).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. População de Brotas, São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/brotas/panorama>>. Acesso em: 20 out. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. População de Itirapina, São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/itirapina/panorama>>. Acesso em: 20/10/2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. População de São Carlos, São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>>. Acesso em: 20 out. 2020.

JACKSON, J. Metais pesados e outras substâncias tóxicas inorgânicas. In: MATSUI, S et al. *Gerenciamento de substâncias tóxicas em lagos e reservatórios*. São Carlos: ILEC/IEE, 2002. p.71-88.

JING-XI, L. I., LI, Z., CHENG-JUN, S. U. N, FENG-HUA, J., XIAO-FEI, Y. I. N., JUN-HUI, C. BIN, H. A. N., XIAO-RU, W. Study on ecological and chemical properties of rare earth elements in tropical marine organisms. *Chin. J. Anal. Chem.*, v.44, p.1539-1546, 2016.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KHADIJEHL, R.E.S., ELIAS, S.B., WOOD, A.K., REZA, A.M. Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. *J. Rare Earths*, v.27, p.1066-1071, 2009.

KIM, B. S. M. *Índice de Qualidade Ambiental para avaliação de metais e semimetais em sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente (SP, Brasil)*. 2017. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

KIM, B. S. M., ANGELI, J. L. F, FERREIRA, P. A. L., MAHIQUES, M. M., FIGUEIRA, R. C. L. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.127, p. 548-552, 2018.

KIM, B. S. M.; ANGELI, J. L. F. FERREIRA, P. A. L.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L., A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, v.143, June, p.72-80, 2019.

LICHT, O. A. B. *Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos*. CPRM, Rio de Janeiro. 1998, 236 p.

LIMA, R. S. *Qualidade da água dos reservatórios situados na bacia hidrográfica dos rios Piauí – Real: uma avaliação com base em técnicas estatísticas multivariadas e razões iônicas*. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe.

LUCIF, N. G. *Estudos na represa do Lobo (Itirapina/Brotas-SP): Revisão de algumas teses e dissertações produzidas pelo PPG-SEA, São Carlos*. 2011. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAHU, E. et al. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. *Marine Pollution Bulletin*, v.98, n. 1–2, p. 301–307, 2015.

MARCENIUK, A. P.; HILSDORF, A. W. S.; LANGEANI, F. A ictiofauna de cabeceiras do rio Tietê, São Paulo, Brasil. *Biota Neotrop.*, Campinas, v. 11, n. 3, p. 217-236, Set. 2011.

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005.

MATSUMURA-TUNDISI, T; TUNDISI, J. G., LUZIA, A. P., DEGANI, R. M. Occurrence of *Ceratium furcoides* (Levander) Langhans 1925 bloom at the Billings reservoir, São Paulo State, Brazil. *Braz. J. Biol.*, v.70, n.3, p. 825-829, 2010.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B. R., MCKAY, G.A. (Eds.). **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1989, v. 21, p. 169–200.

MEHMOOD, M. Rare Earth Elements – A Review. *Journal of Ecology and Natural Resources*, v.2, n.2, p. 1-5, 2018. DOI: 10.23880/jenr-16000128.

MILANI, G. M. *A contaminação por Al, As, Cr, Cu, Pb, Cd, e Zn na bacia do Taiaçupeba Açu, SP – estudo da biomagnificação dos elementos*. 2004. Tese (Doutorado). Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MILANI, G. M. *Estudo da contaminação pelos metais Cu, Pb, Cd, e Zn na rede trófica dos reservatórios de Taiaçupeba e do parque ecológico do Tiê, SP*. 2000. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MOREIRA, E. G. *Aplicação da análise por ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos*. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá - DF. *Quím. Nova*, v. 26, n. 6, p. 812-820, Dec. 2003.

MORTATTI, J., MENEGHEL, G.M., PROBST, J.L. Heavy metal distribution in recent sediments along the Tiete River basin (Sao Paulo, Brazil). *Geochem. J.*, v.46, n.13, p.13-19, 2012.

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.
MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. *Handbook of aquatic sediments sample*. 1991. Techniques, 1991

MÜLLER, V. G. Schadstoffe in sedimenten -Sedimente als Schadstoffe. *Mitt. österr. geol. Ges.*, v. 79, p.107–126, 1986.

NASCIMENTO M. R. L. MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v. 17, p. 269–278, 2008.

NAVARRO, A. L. S. *Contexto local e educação ambiental - um programa de ensino para gestão de recursos hídricos em Votuporanga*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, 2017.

NAVARRO, A. L. S.; PIRANHA, J. M. Conservação e gestão das águas: conhecer para participar – Orientações para o desenvolvimento de processos formativos voltados à conservação dos recursos hídricos em Votuporanga, SP. [On line] S. J. do Rio Preto – SP, 2017. Disponível em: https://arquivos.ana.gov.br/premioana/inscricao//20170629045329_Ap%C3%AAndice%20OG.pdf. Acesso em: 28/02/2021.

NISHIMURA, P. Y. *Ecologia da comunidade fitoplactônica em dois braços da Represa Billings (São Paulo, SP) com diferentes graus de trofia*. 2008. Dissertação (Mestrado em Ecologia: Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NISHIMURA, P. Y., MOSCHINI-CARLOS, V., POMPEO, M. Qualidade da água nos pontos de captação da represa Billings: em acordo com a resolução CONAMA no. 357 In: II Congresso Estadual de Comitês de Bacia Hidrográfica, 2010, São Pedro. Anais. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, 2010. Disponível em: http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=163&Itemid=462>. Acesso em: 20/11/2020.

NISHIMURA, P. Y.; MOSCHINI-CARLOS, V.; POMPEO, M. L. M. A Represa Billings e as captações de Água Bruta. *II Congresso Estadual de Comitês de Bacias Hidrográficas*, 2010, São Pedro. Disponível em:

<http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=163&Itemid=462>. Acesso em: 20/11/2020.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.). *Handbook on the toxicology of metals*. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 995p.

OGURA, L. L.; ARAUJO, R. P. A; BARBOSA, M. R. F.; ET AL. *Sediment quality Triad in a Monitoring Network – 15 years' experience*. 12 SETAC- Latina America, 7-10 September, 2017, Santos, Sao Paulo, Brazil.

OLIVEIRA, S.M.B., SILVA, P.S.C., 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 Geochemistry*, v. 22, p. 837-850, 2007.

OLIVEIRA, S.M.B., LARIZZATTI, F., FAVARO, D.I.T, MOREIRA, S.R.D., PIOVANO, E.L. Rare earth element patterns in lake sediments as studied by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.258, p. 531-535, 2003.

PAGANO, G., ALIBERTI, F., GUIDA, M., ORAL, R., SICILIANO, A., TRIFUOGGI, M., TOMMASI, F. Rare Earth Elements in human and animal health: state of art and research priorities. *Environment Research*, v. 142, p. 215-220, 2015.

PAGANO, G., THOMAS, P.J., DI NUNZIO, A., TRIFUOGGI, M. Human exposures to rare earth elements: present knowledge and research prospects. *Environment Research*, v. 171, p. 493-500, 2019.

PARIZOTTO, D., SANTOS, A. R., NEVES, G. L., ANJINHO, P. S., BARBOSA, M. A. G. A., GUIMARÃES, T. T. M., MAUAD, F. F. *Análise da Qualidade da água considerando o uso e ocupação da bacia hidrográfica do ribeirão do Lobo, Itirapina (SP)*. XXIII Simpósio Brasileiro De Recursos Hídricos. 2019.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V; MELO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, n. 3, p. 1031-1041, 2012.

PEREIRA, J. C., GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JR., H. A.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1249 -1255, Oct. 2007.

PERIOTTO, N. A. *Serviços ecossistêmicos do reservatório da UHE Carlos Botelho (Lobo-Broa): uma nova abordagem para o gerenciamento e planejamento dos múltiplos usos de represas*. 2011. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – UFSCar, São Carlos.

PERIOTTO, N. A., TUNDISI, J. G. Ecosystem services of UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa): a new approach for management and planning of dams multiple-uses. *Brazilian Journal of Biology = Revista Brasileira de Biologia*, v.73, n.3, 471-482, 2013.

POMPEO, M., MOSCHINI-CARLOS, V. **Reservatórios que abastecem São Paulo: problemas e perspectivas**. Instituto de Biociências – IB/USP, São Paulo, 2020, 137p.

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.

REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação**. 2º ed. Escrituras Editora. São Paulo: 748 pp. 2002.

ROCHA, A. A. Algae as biological indicators of water pollution. In: CORDEIRO-MARINO, M., AZEVEDO, M. T., SANT'ANNA, C. L., TOMITA, N. Y. & PLASTINO, E. M. (Ed.). **Algae and environment: a general approach**. São Paulo: SBFic/CETESB, 1992. p.34-52

ROCHA, F. R., SILVA, P. S. C., CASTRO, L. M., BORDON, I. C. C. L., OLIVEIRA, S. M. B.; FÁVARO, D. I. T. NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. **J. Radioanal. Nuclear Chem.**, v. 306, n.3, 655–665, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4261-8>

RODELLA, S. N.; ALVES, T. G. Programa vida ao Marinheirinho recuperação de áreas degradadas Votuporanga-SP. In: **Exposição de Experiências Municipais em Saneamento**, 19ª, 2015. Anais. Poços de Caldas: ASSEMAE, Brasília, 2015.

RODRIGUES, M. L. K. IN: **PNMA II DI Subcomponente Monitoramento da Qualidade da água**. Ministério do Meio Ambiente: Brasília, 2001.

ROGERS P. P., LHAMAS, M. R., MARTÍNEZ-CORTINA, L. **Water Crisis: myth or reality?** Foundation Marcelino Botin. Taylor & Francis. 330 pp. 2006.

ROGOWSKA, J., OLKOWSKA, E., WOLSKA, L. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 37, n.6, p. 1523-1534, 2018.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on geochemistry**. [S. l.]: Elsevier, 2003, v. 3, p. 1- 64.

SABIHA, J., WAHEED, S., SIDDIQUE, N., TUFAIL, M., CHAUDHRY, M., IRFAN, N. Elemental analysis of phosphate rocks: for sustainable agriculture in Pakistan. **J. Radioanal. Nuclear Chem.**, v. 278, n.1, p. 17-24, 2008.

SAEV Ambiental - Serviço de Águas e Esgotos de Votuporanga 2019. Disponível em: <https://www.saev.com.br/agua>. Acesso em: 20/11/2020.

SALMINEN, R, TARVAINEN, T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. **J Geochem Explorat.**, v.60, p.91–98, 1997.

SANTOS, A.J.G., MAZZILLI, B.P., FAVARO, D.I.T., SILVA, P.S.C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on extraction sequential methods. *J. Environ. Radioactivity*, v.87, p.52-61, 2006.

SERAFIM JÚNIOR, M., et al. Zooplâncton. In: CUNHA, C.L.N., CARNEIRO, C. GOBBI, E.F., ANDREOLI, C.V. **Eutrofização em Reservatórios: Gestão Preventiva**. Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, PR. Editora: UFPR, Curitiba, PR, 2011. Cap. 14, p. 307-322.

SARKAR, B. (Ed.). *Heavy Metals in the Environment*. New York: M. Dekker, 2002. 725p.

SHAKIR, S.K., AZIZULLAH, A., MURAD, W., DAUD, M.K., NABEELA, F., RAHMAN, H., UR REHMAN, S., HADER, D.P. Toxic metal pollution in Pakistan and its possible risks to public health. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 241, p. 1-60, 2017.

SHOLKOVITZ, E.R. Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta and East China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the ocean. *Am. J. Sci.*, v.288, p.236-281, 1995.

SIGRH – Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. UGRHI 06 Alto Tietê. 2004. Disponível em:
http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/6962/ugrhi_06_10.pdf.
Acesso em: 25/04/2021.

SIGRH – Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. UGRHI 13 Tietê - Jacaré. Disponível em:
<http://www.sigrh.sp.gov.br/cbhtj/apresentacao>. Acesso em: 18/05/2021.

SIGRH – Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. UGRHI 15 Turvo Grande. 2004. Disponível em:
http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/6962/ugrhi_15_22.pdf.
Acesso em: 25/04/2021.

SILVA, A. E. P. et al. Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. *Acta Amazônica*, v.38, n.4, p.733-742, 2008.

SILVA, L. S. *Avaliação da concentração de metais e elementos terras raras em amostras de sedimentos dos reservatórios dos sistemas Billings e Guarapiranga*. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, L. S., FERREIRA, F. J., FAVARO, D. I. T. Distribution and Concentration Evaluation of Trace and Rare Earth Elements in Sediment Samples of the Billings and Guarapiranga Reservoir Systems. INAC 2017, Belo Horizonte, MG, Brazil. 2017 International Nuclear Atlantic Conference -INAC 2017 Belo Horizonte, MG, Brazil, 22–27 October, 2017a ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR –ABEN, CD Rom.

SILVA, L. S., FERREIRA, F. J., FAVARO, D. I. T. Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis*, v.31, n.1, p. 37-56, 2017b. DOI:10.21715/GB2358-2812.2017301037.

SILVA, P. R. N. *Efeitos da poluição pontual e difusa na qualidade de água em reservatórios do semiárido*. 2015. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande.

SILVA, R. T.; PORTO, M. F. A. Gestão urbana e gestão das águas: caminhos da integração. *Estudos Avançados*, v.17, n.47, p. 129-145, 2003.

SILVA, S. A. *Avaliação da concentração de micro e macroconstituintes do sedimento do reservatório Itupararanga/Sorocaba-SP*. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. 5a Ed. *Saunders College Publishing*, EUA. 0-03-002078-6, 1998.

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 em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SMUC, N. R. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the passy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kocani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma*, Amsterdam, v. 183-184, p. 1-11, Aug. 2012.

SONG, Y., CHOI, M.S., LEE, J.Y., JANG, D.J. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Sci. Total Environ.*, v. 482–483, p. 80–91, 2014.

SOUSA, T. *Elementos terras raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, bacia de Santos – Brasil*. 2017. 128p. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

SOUZA, A.E., FONSECA, D.S. *Mineração para o Agronegócio*. In (Ed): Brasília, 2009. p.531-596.

SOUZA, J. M. *Avaliação da concentração de radionuclídeos naturais das séries ^{238}U e ^{232}Th , ^{40}K e caracterização química inorgânica de perfis de solo e testemunhos de sedimento da área de influência do Reservatório Taiaçupeba, estado de São Paulo*. 2017.123p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SOUZA, P.R.L *Elementos Terras Raras nas raízes de cafeeiro em solos com aplicação de fosfogesso*. 2017b. 53p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de plantas), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

SQUISATO, E., NARDY, A.J.R. MACHADO, F.B., MARQUES, L.S., ROCHA JUNIOR, E.R.V., OLIVEIRA, M.A.F. Litogeoquímica e aspectos petrogenéticos dos basaltos da província magmática do Paraná, na porção Centro-Norte do estado de São Paulo. *Geociências (UNESP-SP)*, v. 28(1), p. 27-41, 2009.

STRASKRABA, M. TUNDISI, J. G. *Guidelines of lake management: reservoir water quality management*. International lake environment Committee Foundation (ILEC), Kusatsu, 229p. 1999.

STRASKRABA, M. TUNDISI, J.G. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, v.60, n.1, p. 91-98, 1999.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. Reservoir ecosystem functioning: theory and application. 565-597 p. In: TUNDISI, J. G. STRASKRABA, M. *Theoretical reservoir ecology and its applications*, São Carlos: ABC, IIE, Backhuys Publishers, 1999.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, v. 39, n.6, p. 611-627, 2000.

SYROVETNIK, K., MALMSTROM, M.E., NERETNIEKS, I. Modelling retention of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: comparison of predicted and observed results. *Appl. Geochem.*, v.23, pp. 1498-1512, 2008.

TANSEL, B. From electronic consumer products to e-wastes: global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environ. Int.*, v.98, p.35-45, 2017.

TANURE, L.P.P. *Elementos terras raras, U e Th em solos tropicais com uso de fosfogesso*. 2016. 112p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

TAYLOR, S.R., MC LENNAN, S. M. *The continental Crust: its composition and evolution*. Oxford, London: Blackwell Scientific, ISBN 0 632 011483, 1985.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C.G., PATLOLLA, A.K., SUTTON, D.J. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, v. 101, p. 133-164, 2012. doi: [10.1007/978-3-7643-8340-4_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. BISSOM, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Heavy Metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p. 844-850, 1979.

THORNTON, K. W. Perspectives on reservoir limnology. In: THORNTON, K. W.; KIMMEL, B. L. & PAYNE, F. E. (Ed.). *Reservoir Limnology: ecological perspectives*. New York: John Wiley & Sons, p. 1-13. 1990.

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.; BORBA, R. P. FIGUEIREDO, B. R. A Geoquímica dos Sedimentos e Solos. *Quaternário do Brasil*, cap. 14, p. 1-24, 2005.

TRAMONTE, K. M. *Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do Sistema Cananéia-Iguape*. 2014. Tese (Doutorado em Oceanografia Química) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

TUNDISI, J. G. MATSUMURA-TUNDISI, T. I ; ARANTES JUNIOR, J.D. I ; TUNDISI, J. E. M. I ; MANZINI, N. F. I. ; DUCROT, R. The response of Carlos Botelho (Lobo, Broa) reservoir to the passage of cold fronts as reflected by physical, chemical, and biological variables. *Braz. J. Biol.*, São Carlos , v. 64, n. 1, p. 177-186, Feb. 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-69842004000100020. Acesso em: 29/04/2021.

TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para o gerenciamento hídrico. *REVISTA USP*, São Paulo, n.70, p. 24-35, junho/agosto 2006.

TUNDISI, J. G. *Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro*. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2014.

TUNDISI, J. G., MATSUMURA-TUNDISI, T. RODRIGUES, S. *Gerenciamento e recuperação das bacias hidrográficas dos Rios Itaqueri e do Lobo e da Represa da UHE Carlos Botelho (Lobo-Broa)*. São Carlos: IIE, IIEGA, 2003, 72 p.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, M. Integration of research and management in optimizing multiple uses of reservoirs: the experience in South America and Brazilian case studies. *Hydrobiologia*, v. 500, p. 231-242, 2003.

TUNDISI, J.G. A bacia hidrográfica do Tietê/Jacaré: estudo de caso em pesquisa e gerenciamento. *Estud. Av. São Paulo*, v. 22, n. 63, p. 159-172, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142008000200010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 20/11/2020.

TUNDISI, J.G., TUNDISI, T.M. Integrating ecohydrology, water management, and watershed economy: case studies from Brazil. *Ecohydrology & Hydrobiology*, v.16, n.2, p. 83-91, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecohyd.2016.03.006>.

TURRA, C., FERNANDES, E.A.N., BACCHI, M.A. Evaluation on rare earth elements in Brazilian AGRICULTURAL SUPPLIES. *J. Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, v. 3, n.4, p. 86-92, 2011.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, v. 267, p. 191-206, 2004.

US EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2000. *Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates*. 2 Edition.

USSIER, L. F. *Efeitos do uso e ocupação do solo na qualidade das águas dos mananciais de abastecimento público: Estudo de caso no reservatório Taiaçupeba e seu entorno, municípios de Mogi das Cruzes e Suzano, SP*. 2007. 321 p. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Ambiental), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo.

USSIER, L.F. Efeitos do uso e ocupação do solo na qualidade das águas dos mananciais de abastecimento público: estudo de caso na microbacia da represa Taiaçupeba – Mogi das Cruzes e Suzano/SP. In: XVIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. Campo Grande, MS, 2009.

VARGAS, R.R.; ROCHA, M.S.; DALMAS, F.B.; SAAD, A.R.; ARRUDA, R.O.M. Qualidade das águas do rio Tietê, nos municípios de Biritiba Mirim, Mogi das Cruzes e Suzano (SP), relativo ao período de 1985 a 2013. In: XXI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, de 22 a 27 de novembro, 2015, Brasília.

VIANA, F. J. ***Disponibilidade dos metais Cd e Pb e do metalóide As na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e afluentes: uma avaliação da contaminação ambiental***. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

WANG, L. LIANG, T. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou. ***China Sci. Rep.***, v.5, p. 12483, 2015.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. ***Geochim. Cosmochim. Acta***. v. 59, p.1217 –1232, 1995.

WENGRAT, S., CAMPOS BICUDO, D. Spatial evaluation of water quality. ***Acta Limnologica Braziliensia***, v. 23, n.2, p. 200-216, 2011.

WHATELY, M. ***Seminário Billings 2002: avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings***. São Paulo, Instituto Socioambiental, 2003.

WISNIESKI, E.; CESCHIM, L. M. M.; MARTINS, C.C. Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos. ***Quím. Nova***, São Paulo, v. 39, n. 8, p. 1007-1014, Sept. 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.

ANEXO 1 – Resultados de concentrações de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Taiaçupeba** (PEBA 00900), analisados e publicados pela CETESB (2017)

Prof. (cm)			Metais e semimetais (mg kg ⁻¹)											COT (%)	Granulometria			
	Al (%)	Fe (%)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Zn	Sc		Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	Silte + argila (%) finos
2,5	3,88	5,23	5,4	0,5	39,7	248	0,36	734	14,0	957	36,6	811	6,2	7,2	10,8	51,0	38,2	89,2
5	4,36	6,00	6,6	0,6	40,6	235	0,28	678	20,7	997	43,0	2023	6,3	8,6	7,6	58,4	34,0	92,4
7,5	3,55	2,85	6,0	0,5	37,9	44,2	0,16	353	14,5	778	36,6	379	6,1	7,1	16,7	47,8	35,5	83,3
10	3,41	2,98	3,6	0,5	37,5	22,6	0,14	321	11,2	816	32,7	83	5,8	5,7	14,2	49,7	36,2	85,8
12,5	3,74	3,39	4,6	0,5	39,5	22,6	0,15	423	12,4	876	34,9	91	6,4	5,9	16,5	48,7	34,9	83,5
15	3,47	2,93	3,2	0,5	43,6	18,5	0,10	600	9,6	731	27,8	74	5,4	5,0	19,0	45,9	35,2	81,1
17,5	3,46	3,73	4,0	0,5	37,7	21,1	0,12	1347	11,8	796	31,9	74	5,6	6,2	17,8	45,9	36,3	82,2
20	3,41	4,69	4,4	0,5	36,2	20,6	0,13	1753	11,5	863	31,1	72	5,8	6,0	14,5	47,1	38,3	85,5
22,5	3,30	4,57	3,7	0,5	37,3	21,2	0,10	2296	10,0	853	29,6	67	6,0	5,7	15,1	53,5	31,4	84,9
25	3,80	3,68	4,5	0,5	39,4	23,1	0,15	509	11,7	878	32,7	73	6,4	5,4	14,3	52,7	33,0	85,7
27,5	3,64	2,90	8,0	0,5	36,8	24,6	0,13	354	12,3	815	31,9	69	5,8	5,4	20,8	45,4	33,7	79,2
30	3,22	2,44	2,9	0,5	31,9	17,5	0,11	276	8,8	615	25,8	54	4,9	5,5	24,4	42,3	33,3	75,6
32,5	2,20	1,34	2,6	0,5	42,9	13,4	0,10	204	7,6	401	19,4	41	3,4	4,2	48,7	27,2	24,1	51,3
35	2,84	1,82	2,5	0,5	30,3	17,9	0,10	297	8,9	581	25,0	57	4,3	5,2	30,0	36,8	33,2	70,0
37,5	2,46	1,63	3,1	0,5	27,6	18,6	0,11	301	9,9	560	26,1	59	6,9	5,3	34,4	33,6	32,0	65,6
40	2,78	1,54	3,0	0,5	30,9	18,1	0,13	309	10,3	526	24,8	54	4,1	5,5	31,6	36,0	32,4	68,4
42,5	1,67	0,78	2,0	0,5	15,9	10,7	0,10	167	4,9	259	12,6	28	2,4	3,4	61,9	17,5	20,6	38,1
45	1,55	0,79	2,0	0,5	15,4	11,0	0,10	196	5,1	274	13,2	30	2,4	3,8	70,1	13,3	16,6	29,9
47,5	0,95	0,47	2,0	0,5	13,5	7,4	0,10	134	3,0	162	7,8	17	1,6	2,9	75,6	10,0	14,4	24,4
50	1,09	0,57	2,0	0,5	12,3	7,2	0,10	156	4,0	206	10,1	23	2,0	2,5	68,4	14,5	17,1	31,6
52,5	1,38	0,62	2,0	0,5	21,6	8,5	0,10	182	4,6	227	11,2	24	2,1	3,4	71,3	11,9	16,8	28,7
55	1,45	0,73	2,0	0,5	14,7	11,0	0,10	257	5,3	298	13,8	32	2,3	4,2	68,3	13,1	18,5	31,7

X – transição sedimentar

ANEXO 2 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Taiaçupeba** (PEBA 00900) obtidos pela técnica de ICP OES (CETESB, 2017), em comparação com os valores orientadores TEL e PEL

ANEXO 3 - Resultados de FE (**FE>1,5**), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 30 cm do perfil sedimentar do **reservatório Taiaçupeba**, para os resultados de ICP OES

	FE > 1,5					
Prof (cm)	Fe	As	Cu	Hg	Mn	Zn
2,5	1,7		11,1	2,6	2,1	11,7
5	1,9	1,7	10,4	2,0	1,9	28,9
7,5		1,6	2,0			5,6
10						
12,5						
15					2,0	
17,5					4,2	
20	1,6				5,4	
22,5	1,5				6,7	
25					2,1	
27,5		2,3				

ANEXO 4 - Valores de *IGeo*>0 calculados considerando-se a fatia correspondente a 30,0 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, **reservatório Taiaçupeba** (PEBA 00900)

Prof (cm)	Fe	Cu	Hg	Mn	Zn
2,5	0,3	3,0	0,9	0,6	3,1
5	0,4	2,9	0,5	0,4	4,3
7,5	0,2	0,2			2,1
10	0,3				
12,5	0,5				
15	0,3				
17,5	0,7			1,6	
20	0,9			1,9	
22,5	0,9			2,3	

ANEXO 5 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Billings – braço Taquacetuba (BITQ 00100) (CETESB (2017))**

	Metais e semimetais (mg kg ⁻¹)														Granulometria			
Prof. (cm)	Al (%)	Fe (%)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Zn	Sc	COT (%)	Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	silte+argila (%) Finos
2,5	5,14	5,16	14,2	0,5	71,8	40,6	0,20	318	48	1900	49,5	85	7,9	8,5	2,9	71,4	25,8	97,1
5	4,45	4,82	18,1	0,7	92,4	47,8	0,22	709	63	3934	53,5	107	7,4	9,3	3,8	68,7	27,5	96,2
7,5	3,91	5,04	19,9	1,0	124,0	53,5	0,24	1569	68	6491	51,2	124	6,4	9,5	6,9	67,2	26,0	93,2
10	3,74	5,10	17,9	1,1	141,0	53,6	0,10	828	70	4356	52,7	142	7,2	8,3	1,5	71,0	27,5	98,5
12,5	3,61	5,55	26,5	0,9	151,0	46,1	0,31	476	67	2951	65,5	145	6,8	9,2	2,3	66,2	31,5	97,7
15	3,44	4,39	24,8	0,5	78,7	38,5	0,24	258	32	2204	59,0	87	7,4	7,3	9,2	63,3	27,6	90,9
17,5	3,50	4,55	18,8	0,5	75,4	42,8	0,67	195	23	1706	55,0	75	8,3	5,6	3,7	69,0	27,3	96,3
20	3,94	4,49	22,1	0,5	76,2	51,7	0,96	192	26	1638	59,1	134	8,2	6,8	5,9	70,6	23,6	94,2
22,5	3,60	4,12	18,2	0,5	65,5	44,8	0,75	161	22	1289	55,8	99	8,2	6,6	3,6	68,5	27,9	96,4
25	3,55	3,97	13,9	0,5	49,9	37,3	0,10	163	16	966	43,2	86	8,2	9,7	8,2	64,1	27,8	91,8
27,5	3,09	2,28	13,8	0,5	35,9	20,7	0,10	172	17	1050	49,0	100	4,6	10,9	23,3	48,7	28,0	76,7
30	2,00	1,08	7,8	0,5	29,3	10,6	0,13	102	14	680	41,4	52	3,1	6,5	19,3	51,4	29,3	80,7
32,5	2,36	0,96	5,3	0,5	32,8	9,3	0,13	77	11	491	33,6	32	3,4	4,8	20,9	50,6	28,5	79,1
35	2,07	0,92	5,2	0,5	30,4	10,3	0,14	67	10	440	32,6	29	3,0	4,7	15,6	55,4	29,0	84,4
37,5	1,97	0,86	4,9	0,5	31,3	9,8	0,12	56	12	387	33,9	28	3,2	3,1	21,3	51,4	27,3	78,7
40	2,36	0,87	5,1	0,5	33,2	10,1	0,13	53	12	391	34,2	28	3,3	3,3	19,4	52,4	28,1	80,6
42,5	2,63	0,92	4,9	0,5	36,2	10,4	0,14	49	12	370	34,3	28	3,7	3,3	18,7	52,9	28,5	81,3
45	1,96	0,69	2,8	0,5	30,6	8,9	0,10	38	9	279	29,4	22	2,9	2,7	17,1	53,3	29,7	82,9
47,5	1,67	0,65	3,6	0,5	26,6	9,9	0,10	40	10	308	31,3	26	2,5	2,6	19,8	51,6	28,6	80,2
50	1,82	0,63	4,0	0,5	30,6	9,6	0,12	40	11	307	32,8	27	2,9	2,5	17,4	53,4	29,2	82,6
53	1,63	0,59	4,1	0,5	30,2	9,9	0,12	39	11	313	33,6	27	2,4	1,9	15,2	54,6	30,3	84,9

X – transição sedimentar

ANEXO 6 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Billings – braço Taquacetuba**, obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2017)

ANEXO 7 - Resultados de FE (**FE>1,5**), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 25 cm do perfil sedimentar do **reservatório Billings – braço Taquacetuba** (BITQ 00100), para os resultados de ICP OES

	FE > 1,5										
Prof (cm)	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Zn
2,5						2,1	2,0	3,1	2,0		
5				2,1		2,4	4,8	4,3	4,5		
7,5	1,6	1,8	2,5	3,2	1,8	3,1	12,2	5,4	8,5		1,8
10			2,4	3,2	1,6		5,8	5,0	5,1		1,9
12,5	1,7	2,3	2,2	3,6		3,7	3,5	5,0	3,7	1,8	2,0
15		2,0		1,7		2,7	1,8	2,2	2,5		
17,5						6,6			1,7		
20		1,6				9,5		1,6	1,7		1,6
22,5						7,5					

ANEXO 8 - Valores de *IGeo*>0 calculados considerando-se a fatia correspondente a 25,0 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, **reservatório Billings – braço Taquacetuba** (BITQ 00100), para os resultados de ICP OES

	<i>IGeo</i> >0						
Prof. (cm)	As	Cd	Cr	Hg	Mn	Ni	P
2,5				0,3	0,3	0,9	0,3
5			0,2	0,5	1,5	1,3	1,4
7,5		0,4	0,7	0,7	2,7	1,5	2,1
10		0,4	0,8		1,7	1,5	1,5
12,5	0,3	0,2	0,9	1,0	0,9	1,4	0,9
15	0,3		0,1	0,7	0,1	0,4	0,6
17,5				2,1			0,2
20				2,6			0,1
22,5				2,3			

ANEXO 9 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Marinheirinho** (RMAR02900), analisados e publicados pela CETESB (2017)

	Metais e semimetais (mg kg ⁻¹)														Granulometria			
Prof (cm)	Al (%)	Fe (%)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Zn	Sc	COT (%)	Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	silte+argila % finos
2,5	3,5	8,3	8,6	0,5	210	81	0,18	507	75	1074	60	105	30	2,2	1,7	87,3	11,1	98,4
5	3,2	7,9	8,8	0,5	203	92	0,14	494	89	969	62	102	30	2,0	0,2	91,4	8,5	99,9
7,5	3,6	7,6	8,6	0,5	223	97	0,20	479	96	1025	63	101	30	2,2	1,1	88,8	10,2	99,0
10	3,4	8,3	8,1	0,5	192	75	0,17	513	75	1022	61	98	30	2,1	0,2	92,9	7,0	99,8
12,5	4,0	8,3	8,7	0,5	210	56	0,13	533	75	997	64	98	32	1,9	0,0	95,6	4,4	100,0
15	3,6	7,6	8,7	0,5	199	54	0,19	470	76	939	63	89	30	1,8	0,0	96,9	3,2	100,0
17,5	3,2	7,6	8,5	0,5	197	54	0,22	756	76	873	65	84	30	1,7	0,0	97,0	3,0	100,0
20	3,1	7,0	8,2	0,5	198	51	0,15	513	74	812	63	70	31	1,6	0,0	97,7	2,3	100,0
22,5	3,8	8,0	8,4	0,5	219	54	0,14	851	76	933	65	88	30	1,9	0,0	97,7	2,3	100,0
25	3,8	8,6	8,0	0,5	207	49	0,10	837	65	987	60	83	31	2,0	0,0	95,9	4,1	100,0
27,5	3,2	7,1	8,7	0,5	203	50	0,17	801	73	994	64	77	30	1,9	0,1	95,8	4,1	99,9
30	4,3	7,2	8,0	0,5	237	48	0,10	522	66	947	61	68	34	1,8	0,0	98,1	1,9	100,0
32,5	5,4	9,0	7,9	0,5	235	47	0,11	975	65	996	61	73	34	1,9	0,0	97,2	2,8	100,0
35	5,1	8,1	9,1	0,5	238	52	0,15	749	75	982	65	76	33	1,9	0,0	97,2	2,8	100,0
37,5	5,5	8,3	7,7	0,5	225	48	0,12	820	58	934	57	67	34	1,9	0,0	97,4	2,6	100,0
40	4,4	7,7	7,9	0,5	234	47	0,10	743	65	983	59	71	32	2,2	0,0	96,8	3,2	100,0
42,5	5,2	7,2	8,6	0,5	255	48	0,13	640	68	989	60	65	34	2,1	0,0	94,4	5,6	100,0
45	5,0	5,8	8,4	0,5	272	49	0,10	624	67	897	57	62	33	1,9	0,0	96,9	3,1	100,0
47,5	4,0	5,7	9,2	0,5	264	51	0,10	550	66	960	61	62	34	1,9	0,0	97,4	2,7	100,0
50	4,6	6,2	9,4	0,5	262	48	0,10	716	68	921	61	63	32	2,0	0,0	93,3	6,7	100,0
52,5	4,1	3,4	8,2	0,5	297	53	0,10	323	71	625	57	51	32	1,6	0,9	85,1	14,0	99,1

55	3,6	5,4	8,7	0,5	250	52	0,10	577	74	901	59	58	32	2,2	0,0	93,9	6,1	100,0
57,5	4,2	7,5	8,6	0,5	218	51	0,11	792	71	984	59	61	31	2,3	1,1	89,4	9,6	99,0
60	4,1	7,4	8,6	0,5	212	50	0,10	968	67	950	58	56	31	2,2	0,2	93,2	6,7	99,9
62,5	4,1	7,6	9,2	0,5	223	51	0,11	870	77	933	61	60	30	2,4	0,3	92,1	7,5	99,7
65	3,7	5,5	9,9	0,5	238	52	0,11	396	74	947	62	55	33	2,1	0,0	96,7	3,3	100,0
67,5	4,4	6,4	9,3	0,5	232	53	0,11	450	79	1012	66	59	32	2,1	0,0	94,0	6,0	100,0
70	3,1	6,8	8,8	0,5	198	48	0,11	626	74	939	59	55	30	2,3	6,3	75,9	17,8	93,8
72,5	2,5	5,2	5,5	0,5	153	33	0,10	516	49	624	40	37	21	1,9	21,9	50,9	27,2	78,1
75	2,1	4,5	5,3	0,5	165	34	0,10	523	52	614	41	37	22	2,2	20,1	49,2	30,8	79,9
77,5	1,4	2,6	5,3	0,5	147	34	0,10	409	53	540	38	36	18	2,0	22,9	41,4	35,8	77,2
80	1,3	2,3	3,5	0,5	113	26	0,10	294	40	403	29	26	14	1,2	44,2	26,6	29,1	55,8
82,5	1,8	3,7	4,5	0,5	133	31	0,10	469	44	626	34	36	17	2,1	28,7	35,8	35,5	71,3
85	1,4	4,1	4,7	0,5	126	30	0,10	478	45	580	35	34	16	2,2	26,7	37,4	35,9	73,3
87,5	0,7	1,3	2,3	0,5	66,9	15	0,10	151	24	262	18	16	8	1,0	74,3	8,6	17,1	25,7
90	0,9	1,8	2,3	0,5	80,6	17	0,10	202	25	266	20	16	9	1,0	48,4	16,7	34,9	51,6
92,5	1,2	2,8	3,8	0,5	107	24	0,10	241	38	394	29	24	14	1,5	28,6	42,9	28,5	71,4
95	1,2	2,6	4,0	0,5	109	24	0,10	207	38	428	30	25	14	1,4	38,3	26,6	35,1	61,7
97,5	1,1	2,3	4,1	0,5	104	28	0,10	177	41	410	31	27	13	1,4	30,1	45,1	24,8	69,9

X – transição sedimentar

ANEXO 10 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Marinheirinho**, obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2017)

ANEXO 11 - Resultados de FE (**FE>1,5**), calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 70 cm do perfil sedimentar do **reservatório Marinheirinho** (RMAR02900), para os resultados de ICP OES

Prof (cm)	FE >1,5			
	Al (%)	Cu	Hg	Zn
2,5		1,7	1,6	1,9
5,0		1,9		1,9
7,5		2,0	1,8	1,8
10,0		1,5	1,5	1,8
12,5				1,7
15,0			1,7	1,6
17,5			2,0	1,5
20,0				
22,5				1,6
32,5	1,5			
35,0	1,5			
37,5	1,5			
40,0				
42,5	1,5			
45,0	1,5			

ANEXO 12 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ obtidos considerando-se a fatia correspondente a 70 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, **reservatório Marinheirinho** (RMAR02900), para os resultados de ICP OES

Prof (cm)	$0 < I_{Geo} < 1$			
	Al	Cu	Hg	Zn
2,5		0,1	0,1	0,3
5		0,3		0,2
7,5		0,4	0,2	0,2
10				0,2
12,5				0,2
15			0,1	
17,5			0,3	
32,5	0,1			
35				
37,5	0,1			
40				
42,5	0,1			

ANEXO 13 - Resultados de metais e semimetais pela técnica de ICP OES, carbono orgânico total (COT) e composição granulométrica das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Lobo-Broa** (BROA02800), analisados e publicados pela CETESB (2018)

Prof. (cm)	Metais e semimetais (mg kg ⁻¹)													COT (%)	Granulometria			
	Al (%)	Fe (%)	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Zn	Sc		Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	Silte + Argila (% finos)
2,5	3,54	4,44	3,6	0,5	26,5	32,6	0,08	254	8,6	1197	28,4	35,2	14,5	11,3	1,6	60,7	37,7	98,4
5	4,19	4,68	3,5	0,5	29,0	30,3	0,08	250	7,7	1053	28,1	36,1	15,8	10,4	4,0	61,9	34,1	96,0
7,5	4,13	4,66	3,6	0,5	28,5	28,1	0,08	216	7,4	871	27,2	33,1	16,0	9,7	1,8	58,2	40,0	98,2
10	4,19	4,89	4,0	0,5	29,3	29,1	0,08	181	7,2	764	30,1	34,6	19,8	8,2	2,4	56,7	40,9	97,6
12,5	5,03	5,28	3,9	0,5	34,0	31,8	0,10	174	8,8	793	37,3	42,1	21,8	8,5	6,6	62,0	31,5	93,4
15	5,36	4,87	3,8	0,5	31,0	34,7	0,12	167	9,8	1098	33,9	61,6	22,7	11,6	15,8	49,0	35,2	84,2
17,5	1,35	1,25	2,0	0,5	12,0	10,9	0,10	129	4,0	520	11,3	11,0	3,2	15,2	32,5	35,1	32,5	67,5
20	1,04	1,09	2,0	0,5	11,2	9,1	0,05	128	3,2	494	9,3	7,1	2,7	11,5	47,7	27,7	24,6	52,3
22,5	0,82	0,93	2,0	0,5	10,0	7,2	0,06	107	2,5	359	6,3	4,0	2,3	11,0	34,3	36,2	29,5	65,7
25	0,86	0,88	2,0	0,5	9,8	7,9	0,06	103	2,6	337	6,4	4,2	2,3	11,1	46,1	29,3	24,7	53,9
27,5	0,76	0,86	2,0	0,5	9,3	8,5	0,06	107	3,3	355	8,2	4,5	1,8	13,2	30,6	35,4	33,9	69,4
30	0,91	0,98	2,0	0,5	10,4	11,1	0,08	139	3,4	389	7,7	4,5	2,1	17,7	38,8	23,9	37,3	61,2
32,5	1,19	0,80	2,0	0,5	18,5	15,7	0,15	124	3,8	410	10,3	5,2	2,2	22,9	43,2	16,4	40,4	56,8
35	1,31	0,58	2,0	0,5	24,7	18,3	0,15	95	3,8	344	14,3	4,9	2,8	15,6	38,7	21,6	39,7	61,3
37,5	1,64	0,52	2,0	0,5	29,8	23,3	0,14	83	4,6	374	18,2	5,5	3,8	14,4	40,3	21,2	38,5	59,7
40	1,88	0,49	2,0	0,5	33,9	25,7	0,13	80	5,5	433	20,6	6,4	4,6	16,0	53,5	15,7	30,8	46,5
42,5	1,80	0,43	2,0	0,5	31,8	24,9	0,14	71	4,7	398	18,4	8,2	4,3	20,6	51,4	17,8	30,8	48,6
45	1,91	0,35	2,0	0,5	28,8	24,0	0,15	55	4,8	403	17,9	5,5	4,3	22,3	51,8	15,4	32,8	48,2
47,5	1,96	0,32	2,0	0,5	27,5	23,4	0,14	50	5,2	437	18,7	6,0	3,5	21,6	60,6	12,9	26,5	39,4
50	1,90	0,22	2,0	0,5	28,4	19,2	0,14	33	5,4	465	19,4	5,3	3,7	24,7	68,0	10,2	21,9	32,0

X – transição sedimentar

ANEXO 14 - Concentração de metais e semimetais das amostras do perfil de sedimentos do **reservatório Lobo-Broa**, obtidos pela técnica de ICP OES, analisados pela CETESB (2018)

ANEXO 15 - Resultados de **FE>1,5** calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da profundidade de 15 cm do perfil sedimentar do **reservatório Lobo-Broa** (BROA02800), para os resultados de ICP OES

	FE >1,5		
prof (cm)	Cd	Mn	P
2,5	1,6	2,4	1,7
5,0		2,2	
7,5		1,8	

ANEXO 16 - Valores de *IGeo*>0 calculados considerando-se a fatia correspondente a 15 cm como valores basais e com a correção para a % de finos, **reservatório Lobo-Broa** (BROA02800)

	<i>IGeo</i> >0									
Prof (cm)	Al	Fe	Cr	Cu	Ni	P	Pb	Zn	Sc	
2,5	0,7	0,9	0,1	0,3	0,1	0,4	0,6	1,7	1,5	
5,0	1,0	1,0	0,2	0,2		0,2	0,6	1,8	1,7	
7,5	0,9	1,0	0,2	0,1			0,6	1,6	1,7	
10,0	0,9	1,1	0,2	0,1			0,7	1,7	2,0	
12,5	1,3	1,2	0,5	0,3			1,1	2,0	2,2	

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.