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

**Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em perfis de
sedimentos do rio Tietê, Estado de São Paulo**

JOSIANE SIRQUEIRA SOARES

**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
2020**

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

**Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em
perfis de sedimentos do rio Tietê. Estado de São Paulo**

Versão Corrigida

Versão Original Disponível no IPEN

JOSIANE SIRQUEIRA SOARES

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

Orientador:

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

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: FAPESP

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

Como citar:

SIRQUERA SOARES, J. ***Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em perfis de sedimentos do rio Tietê, Estado de São Paulo***. 2020. 205 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)

Sirquera Soares, Josiane

Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em perfis de sedimentos do rio Tietê, Estado de São Paulo / Josiane Sirquera Soares; orientadora Déborah Inês Teixeira Fávaro. -- São Paulo, 2020.
205 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. perfis sedimentares. 2. metais tóxicos. 3. elementos traço. 4. contaminação ambiental. 5. INAA, ICP OES.. I. Teixeira Fávaro, Déborah Inês , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Josiane Sirqueira Soares

Título: Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em perfis de sedimentos do rio Tietê. 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: 27/10/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ **Julgamento:** _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ **Julgamento:** _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ **Julgamento:** _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pela proteção e oportunidade de realizar esta conquista.

A minha orientadora Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro por ter aberto as portas do IPEN, motivar e apoiar nos momentos mais difíceis.

A minha mãe Maria de Lourdes Sirqueira Soares (*in memoriam*) que nunca me abandonou um minuto sequer e que tenho uma admiração enorme pelo carácter, educação e amor.

Ao IPEN e USP pela estrutura e contribuição na minha formação acadêmica.

A FAPESP pelo apoio financeiro no projeto de pesquisa “AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO E DO HISTÓRICO DE POLUIÇÃO POR METAIS E ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS FLUVIAIS – ESTUDO DE CASO, RIO TIETÊ, ESTADO DE SÃO PAULO”, Processo nº 2014/20805-6, sem o qual esse estudo não poderia ter sido realizado.

Ao IPT por apoiar a minha capacitação profissional, disponibilizando a estrutura necessária e parceria com o IPEN, para que o trabalho fosse desenvolvido.

Ao Flávio Roberto Rocha que foi responsável por toda a amostragem realizada durante a execução do projeto FAPESP.

A Dra. Sandra Regina Damatto do Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN, pelo apoio e enriquecimento do trabalho com as datações em 3 testemunhos desse estudo.

E por fim, agradeço a minha filha Júlia que proporciona as maiores alegrias da minha vida, agradeço as minhas irmãs Júnia e Jeane que estão sempre me apoiando e ajudando no que for preciso.

Ao meu esposo Eduardo pela parceria e companheirismo.

Aos meus amigos do LAQ Alice Midori, Kelly Cristina e Renan por todo o apoio e ajuda, vocês são demais!

Agradeço também aos professores doutores do CERPq, pela contribuição durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do centro de pesquisa do reator (CERPq), Heloíse Henrique, Mauricio Barlera, Matheus Angelini e Regina B. Ticianelli.

RESUMO

SOARES, J.S. **Avaliação da concentração de metais, elementos traço e maiores em perfis de sedimentos do Rio Tietê, Estado de São Paulo.** 2020. 209p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP.

O rio Tietê (RT) é o mais importante rio do estado de São Paulo devido, principalmente, ao seu potencial hidroelétrico. Com extensão de 1.100 km, é considerado um dos rios mais poluídos do mundo, notadamente no trecho da Região Metropolitana de São Paulo. O presente estudo avaliou a concentração e a distribuição de metais tóxicos, elementos maiores e traço em amostras de perfis sedimentares, coletados em: Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2), Pirapora Bom Jesus (T3), entre Salto de Itu e Porto Feliz (T4), Tietê (T5) e entre Laras e Anhembi (T6). As análises químicas foram feitas pelas técnicas de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Foram calculados o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*), para avaliação da presença de fontes de poluição, utilizando-se os valores de referência do NASC e os valores de concentração da última fatia dos perfis, como valores basais. As concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e do As, foram comparadas aos valores orientadores TEL e PEL, para avaliação da qualidade de sedimentos. A partir dos resultados, concluiu-se que: perfil **T1**, Salesópolis, parece estar livre de poluição por contribuição antrópica; **T2**, Santana do Parnaíba, valores de concentração muito inferiores àqueles encontrados em trabalhos realizados na região; **T3**, reservatório Rasgão, apresentou as maiores concentrações para os metais tóxicos, As e outros elementos, confirmando os resultados da literatura. Isso se deve a forte influência urbana da capital paulista, com despejos de efluentes domésticos e industriais no RT; **T4**, Médio Tietê, houve melhora da qualidade dos sedimentos, com classificação entre boa e regular, para os metais tóxicos e ruins para o Zn; **T5**, Tietê, classificação da qualidade dos sedimentos entre boa e regular para todos os metais; **T6**, Anhembi, sedimentos classificados como de péssima qualidade para Cr, Ni e Zn. Em geral, verificou-se poluição de séria a moderada para os metais tóxicos e para outros elementos, ao longo da bacia do rio Tietê, com maior preocupação para Zn e Cr, derivados de efluentes domésticos, agrícolas e industriais.

Palavras-chave: perfis sedimentares, metais tóxicos, elementos traço, contaminação ambiental, INAA, ICP OES

ABSTRACT

SOARES, J.S. **Concentration evaluation of metals, trace and major elements in sediment profiles of Tietê River, State of São Paulo.** 2020. 209p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP.

The Tietê River (RT) is the most important river in the state of SP due, mainly, to its hydroelectric potential. With an extension of 1,100 km, is considered one of the most polluted rivers in the world, notably in the stretch of the Metropolitan Region of SP. The present study evaluated the concentration and distribution of toxic metals, major and trace elements in sedimentary profile samples, collected in: Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2), Pirapora Bom Jesus (T3), between Salto de Itu and Porto Feliz (T4), Tietê (T5) and between Laras and Anhembi (T6). Multielemental analyzes were performed using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). The enrichment factor (FE) and the geoaccumulation index (*I_{Geo}*) were calculated to assess the presence of sources of pollution, using the NASC reference values and also background sediment values for the Alto Tietê region. The concentrations of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and As were compared to the TEL and PEL oriented values, to assess sediment quality. From the results, it was possible to conclude that: profile **T1**, Salesópolis, seems to be free of pollution by anthropogenic contribution; **T2**, Santana do Parnaíba, concentration values much lower than those found in studies carried out in the region; **T3**, Rasgão reservoir, presented the highest concentrations for toxic metals, As and other elements, confirming the results of the literature. This is due to the strong urban influence of the São Paulo capital, with the discharge of domestic and industrial effluents in the RT; **T4**, Médio Tietê, there was an improvement in the quality of the sediments, with a classification between good and regular, for toxic metals and bad for Zn; **T5**, Tietê, sediment quality rating between good and regular for all metals; **T6**, Anhembi, sediments classified as of poor quality for Cr, Ni and Zn. In general, there was serious to moderate pollution for toxic metals and other elements, along the Tietê River basin, with greater concern for Zn and Cr, derived from domestic, agricultural and industrial effluents.

Keywords: sediment profile, toxic metals, major and trace elements, environmental contamination, INAA, ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Classificação das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo	18
Figura 2 - Série de decaimento natural do U	27
Figura 3 - Localização dos pontos de amostragem (T1 A T34), ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê	41
Figura 4 - Localização dos pontos de amostragem dos perfis sedimentares (T1 a T6), ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê	43
Figura 5 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.	53
Figura 6 - Representação esquemática de uma tocha de plasma	59
Figura 7 - Foto aérea da Bacia hidrográfica do Alto Tietê	60
Figura 8 - Localização dos pontos de amostragem (T1 a T6)	61
Figura 9 - Fotos da abertura do testemunho de sedimento	65
Figura 10 - Variação de pH em toda extensão do rio (T1 a T18)	79
Figura 11 - Variação para o parâmetro condutividade, nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T18).	80
Figura 12 - Variação para o parâmetro OD, nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T18).....	80
Figura 13 - Variação para o parâmetro potencial de oxi-redução (Ag/AgCl), nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T15).	81
Figura 14 - Resultados das análises granulométricas dos testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3).....	84
Figura 15 - Resultados das datações pelo método do ^{210}Pb , para os testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3).....	85
Figura 16 - Valores de Z-Score para os materiais de referência Soil-5, BEN e SL-1, pela técnica de INAA	87
Figura 17 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T1	90
Figura 18 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T1	90
Figura 19 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T2	92

Figura 20 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T2	92
Figura 21 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T3	95
Figura 22 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T3	95
Figura 23 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T3	96
Figura 24 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T4	97
Figura 25 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T4	98
Figura 26 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T4	98
Figura 27 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T5	100
Figura 28 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T5	100
Figura 29 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T5	101
Figura 30 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T6	103
Figura 31 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T6	103
Figura 32 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T6	104
Figura 33 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T1	115
Figura 34 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T2.	117
Figura 35 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T3.	120
Figura 36 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T4...	122

Figura 37 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T5...	124
Figura 38 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T6...	127
Figura 39 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T1	134
Figura 40 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T2	139
Figura 41 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T3	144
Figura 42 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T4	149
Figura 43 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T5	154
Figura 44 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T6	159
Figura 45 - Grafico de três eixos para os dados de FE x Profundidade x Datação, para o perfil sedimentar T1.	164
Figura 46 - Grafico de três eixos para os dados de FE x Profundidade x Datação, para o perfil sedimentar T3.	167
Figura 47 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T1 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)	172
Figura 48 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T3 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)	173
Figura 49 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T6 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)	174

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Valores orientadores e classificação de qualidade do sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce)	31
Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem de sedimentos (superficiais e testemunhos) (T1 a T18), data de coleta e coordenadas geográficas, ao longo do Rio Tietê	61
Tabela 3 - Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA.....	68
Tabela 4 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos para os elementos determinados pela técnica de INAA	70
Tabela 5 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de IGeo	73
Tabela 6 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES.....	76
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos obtidos in situ, durante as campanhas de amostragem (pontos T1 a T18)	77
Tabela 8 - Composição granulométrica e conteúdo de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento superficial, coletadas nos respectivos pontos de amostragem dos perfis sedimentares.....	83
Tabela 9 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Usina Parque do Rio Tietê (T1A – PONTO 1), Salesópolis, por INAA e resultados da datação pelo método do ^{210}Pb	105
Tabela 10 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Santana do Parnaíba (T2A – PONTO 2), por INAA resultados da datação pelo método do ^{210}Pb	106
Tabela 11 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Rasgão (T3A – ponto 3), Pirapora do Bom Jesus, por INAA e resultados da datação pelo método do ^{210}Pb	107
Tabela 12 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado em Salto de Itu (Salto de Itu até Porto Feliz) (T4 – ponto 5), por INAA	108
Tabela 13 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado em Tietê (T5 – ponto 11), por INAA.....	109
Tabela 14 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no trecho Laras-Anhembi (T6 – ponto 18), por INAA.....	110

Tabela 15 - Composição granulométrica e % de finos, dos perfis T1, T2 e T3	112
Tabela 16 - Valores de FE (>1,5), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (69 cm de profundidade), como valores basais e valores de $0 < I_{Geo} < 1$, para o perfil sedimentar T1.....	114
Tabela 17 - Valores de FE (>1,5), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (57-59 cm de profundidade), como valores basais, para o perfil sedimentar T2.....	116
Tabela 18 - Valores de FE (>1,5), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (38-41 cm de profundidade), como valores basais, para o perfil sedimentar T3.....	118
Tabela 19 - Valores de I_{Geo} ($0 < I_{Geo} < 2$), utilizando-se os valores de concentração da última fatia do perfil T3 (38-41 cm de profundidade), como valores basais regionais e a correção para a % de finos, perfil T3	119
Tabela 20 - Valores de $FE > 1,5$ utilizando-se os valores do NASC e de concentração da fatia correspondente a 29 cm de profundidade como valores basais, para o perfil sedimentar T4.....	121
Tabela 21 - Valores de $FE > 1,5$, utilizando-se os valores do NASC e da concentração da fatia correspondente a 34 cm de profundidade, como valores basais, para o perfil sedimentar T5.....	123
Tabela 22 - Valores de $FE > 1,5$, utilizando-se os valores do NASC e da concentração da fatia correspondente a 69 cm de profundidade, como valores basais, para o perfil sedimentar T6.....	126
Tabela 23 - Resultados ($mg\ kg^{-1}$) para as análises do MRC Sandy Clay1 – CRM 049 (Trace metal), por ICP OES (n = 6)	129
Tabela 24 - Resultados ($mg\ kg^{-1}$) para as análises do MRC SS-2 (Soil contaminated), por ICP OES (n=6).....	130
Tabela 25 - Resultados ($mg\ kg^{-1}$) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Usina Parque do Rio Tietê (T1A – PONTO 1), Salesópolis, por ICP OES ..	133
Tabela 26 - Resultados ($mg\ kg^{-1}$) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Santana do Parnaíba (T2A – PONTO 2), por ICP OES	138
Tabela 27 - Resultados ($mg\ kg^{-1}$) para as amostras do testemunho do perfil coletado no reservatório Rasgão (T3), Pirapora do Bom Jesus, por ICP OES.....	143

Tabela 28 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras do testemunho do perfil coletado no trecho de Salto de Itú a Porto Feliz (T4), por ICP OES.....	148
Tabela 29 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras do testemunho do perfil coletado Tietê (T5 – ponto T11), por ICP OES.....	153
Tabela 30 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras do testemunho do perfil coletado no trecho de Laras – Anhembi (T6), por ICP OES.....	158
Tabela 31 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a ultima fatia do perfil sedimentar T1.	163
Tabela 32 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da ultima fatia do perfil (69 cm) e a correção para a % de finos, para o perfil sedimentar T1.....	163
Tabela 33 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da fatia correspondente a 53 cm de profundidade como valores basais e a correção para a % de finos, para cada fatia do perfil sedimentar T2.	165
Tabela 34 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a última fatia (40cm) do perfil sedimentar T3.....	166
Tabela 35 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da base do perfil e a correção para a % de finos, para cada fatia do perfil sedimentar T3.....	166
Tabela 36 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 29 cm, do perfil sedimentar T4.....	168
Tabela 37 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 34 cm, do perfil sedimentar T5.....	169
Tabela 38 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 67cm, do perfil sedimentar T6.....	170
Tabela 39 - Valores de concentração encontrados para os metais e semi-metais, em sedimento de fundo, coletados ao longo da bacia do Rio Tietê, em diferentes estudos publicados.	177

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 O Rio Tietê – histórico.....	16
1.2 Bacia Hidrografica do Rio Tietê.....	17
1.3 Barragens e hidrodinâmica do rio Tietê.....	18
1.4 Importância e histórico de contaminação ambiental do rio Tietê.....	20
1.5 Sedimento	23
1.5.1 Datação pelo método do ^{210}Pb	26
1.5.2 Análise de metais em sedimento	28
1.5.3 Monitoramento da qualidade de sedimentos	29
1.6 Descrição das áreas de estudo ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê	41
1.7 Revisão da Literatura - Estudos realizados na bacia do rio Tietê	45
1.8 Objetivo Geral.....	49
1.8.1 Objetivos Específicos.....	49
2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS	50
2.1 Técnicas analíticas para a determinação de metais, elementos traço e maiores em sedimentos.	50
2.2 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).	51
2.2.1 Princípio do método (IAEA, 2001).	52
2.2.2 Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação (IAEA, 2001).....	54
2.2.3 Características da NAA comparada a outras técnicas de análise elementar.....	55
2.3 Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma (ICP-AES).....	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 Áreas de estudo	60
3.2 Amostragem	63
3.2.1 Coleta de sedimento	63

3.2.2	Preparo das amostras de sedimento (perfil).....	63
3.3	Parâmetros físico-químicos.....	66
3.4	Análise granulométrica e determinação do conteúdo de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimentos superficiais	66
3.5	Determinação da granulometria, taxa de sedimentação e datação por ^{210}Pb nos testemunhos T1, T2 e T3	66
3.6	Determinação de metais, elementos maiores e traço por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).....	67
3.6.1	Preparação das amostras e irradiação.....	67
3.6.2	Espectrometria gama	68
3.6.3	Validação da metodologia de INAA	68
3.6.4	Aceitação dos resultados (critério de Z score).....	69
3.6.5	Cálculo do LD e do LQ da técnica de INAA	69
3.7	Fator de Enriquecimento (FE)	70
3.8	Índice de Geoacumulação (<i>IGeo</i>)	71
3.9	Determinação de metais e elemento traço por Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).....	73
3.9.1	Preparação e digestão das amostras e materiais de referência.....	73
3.9.2	Validação da metodologia de ICP-OES	74
3.9.3	Desvio Padrão Relativo e Erro Relativo.....	75
3.9.4	Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1	Resultados da medição dos parâmetros físico-químicos nos pontos de amostragem das águas do rio Tietê.....	77
4.2	Resultados das análises granulométricas e teores de matéria orgânica (MO), das amostras de sedimentos superficiais dos pontos 1 a 18.	83
4.3	Resultados da granulometria, determinação da taxa de sedimentação e datação nos testemunhos T1, T2 e T3.	83
4.3.1	Granulometria.....	83

4.3.2	Taxa de sedimentação e datação por ^{210}Pb	85
4.4	Resultados das análises pela técnica de INAA	86
4.4.1	Validação da metodologia – critério de Z-score.....	86
4.4.2	Resultados das análises de perfis sedimentares pela técnica de INAA e comparação com os valores orientadores TEL e PEL	88
4.4.3	Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo) para os resultados dos elementos determinados por INAA, nos perfis sedimentares	111
4.5	Resultados obtidos nas análises dos perfis sedimentares, técnica de ICP OES ..	128
4.5.1	Validação da metodologia	128
4.5.2	Resultados das análises de perfis sedimentares pela técnica de ICP OES	130
4.6	Comparação dos resultados obtidos pelas técnicas de ICP OES e INAA, para os elementos Ba, Co, Cr, Fe e Zn, nos perfis sedimentares	170
4.7	Comparação dos valores obtidos no presente estudo, para os metais e semi metais, com outros estudos realizados na bacia do rio Tietê, em sedimentos de fundo.	175
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	179
6	CONCLUSÕES FINAIS	188

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Rio Tietê – histórico

Apesar das dificuldades de navegação que apresentava o rio Tietê, ao longo do seu curso, com corredeiras e quedas que forçavam os navegantes, em muitos pontos, a desembarcarem e contornarem os obstáculos, desde o início da colonização, o rio Tietê foi crucial como caminho para desbravar o interior de São Paulo. Nos séculos seguintes, a navegação no Rio Tietê teve aumento significativo como caminho para as minas de ouro do sertão de Goiás e Mato Grosso e com expedições governamentais e de aventureiros pelo sertão de São Paulo, empenhados em alargar e consolidar as fronteiras, povoando as terras além da atual cidade de Itu.

Com a abertura de novos caminhos para o interior por terra, e com a implantação da ferrovia em 1867, que facilitaram o transporte de carga e abertura de rotas alternativas, deu-se início ao processo de declínio da navegação fluvial do Rio Tietê, que contava nessa época com 222 km navegáveis, a montante e a jusante de São Paulo, até praticamente se tornar irrelevante por volta de 1920. Somente com as posteriores construções de barragens e eclusas ao longo de todo seu trajeto, o rio Tietê passou a ser navegável em quase toda a sua extensão, cruzando praticamente todo o estado de São Paulo de leste para oeste, com seus 1100 km de extensão.

Ao contrário da maioria dos rios brasileiros, o Tietê se volta para o interior e não para o oceano, caracterizando, dessa forma, um rio com drenagem endorreica, característica que o tornou um importante instrumento na colonização do Brasil. A sua nascente fica a 1120 metros de altitude, na Serra do Mar, mas apesar de estar a apenas 22 quilômetros do litoral, as escarpas da serra obrigam-no a fluir em sentido inverso, atravessando o estado de sudeste a noroeste até desaguar no lago formado pela barragem de Jupia, no rio Paraná, na divisa com o estado do Mato Grosso do Sul, entre os municípios de Itapura e Castilho, cerca de 50 km a jusante da cidade de Pereira Barreto. (HIDROVIA, 2019)

O Tietê cruza a região metropolitana de São Paulo (RMSP) e percorre 1.100 km ao longo de todo o interior do estado, até o município de Itapura, em sua foz no rio Paraná, na divisa com o Mato Grosso do Sul. No município de São Paulo, é margeado pela Marginal Tietê, que é o principal eixo viário da cidade e estima-se que cerca de 2.000.000 de veículos

passem pela via diariamente, segundo a Companhia de Engenharia de Tráfego (CET). (HIDROVIA, 2019)

1.2 Bacia Hidrográfica do Rio Tietê

A Bacia do rio Tietê pertence à região hidrográfica da Bacia do Paraná, de acordo com a divisão hidrográfica do Brasil, adotada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e pela Agência Nacional de Águas (ANA). O rio Tietê é o rio de maior extensão do Estado de São Paulo (ESP) e sua bacia corresponde a uma área de aproximadamente 73.400 km² (SMA, 2016).

O Estado de São Paulo, para fins de planejamento e gestão de recursos hídricos, foi dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), das quais seis delas fazem parte da Bacia Hidrográfica do rio Tietê: Alto Tietê (UGRHI-6), Sorocaba/Médio Tietê (UGRHI-10), Piracicaba-Capivari-Jundiaí (PCJ) (UGRHI-5), Tietê/Jacaré (UGRHI-13), Tietê/Batalha (UGRHI-16) e Baixo Tietê (UGRHI-19) (SIGRH, 2011) (Figura 1). Essa divisão, realizada pela Lei nº 9.034/1994, levou em consideração para a sua definição, critérios hidrológicos, ambientais, sócio-econômicos, políticos e institucionais (SSRH, 2017).

Cada UGRHI tem a sua peculiaridade em relação ao uso e ocupação do solo, pois eles influenciam fortemente a característica e qualidade dos corpos hídricos, conforme apresentado na figura 1. A bacia hidrográfica do Tietê percorre todo o estado e, conseqüentemente, percorre regiões com diferentes usos do solo. Nas UGRHIs 5, 6 e 10, o Tietê está inserido em uma área altamente industrializada, como também na UGRHI-13, embora em menor intensidade. Já nas UGRHIs 16 e 19, a atividade agropecuária (principalmente cultivo de cana-de-açúcar e pecuária) é a predominante. (ABDALLA, 2019). As UGRHIs 5 e 6, estão localizadas nas regiões mais próximas às nascentes e abrigam cerca de 60% da população do Estado de São Paulo e grande potencial econômico-industrial (SIGRH, 2011; ABDALLA, 2019).

De acordo com o Relatório de Situação dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo de 2011, o eixo rio Tietê concentra uma importante força propulsora para o desenvolvimento econômico do Estado, sendo que algumas UGRHIs se destacam nos setores urbano e industrial e outras, no setor rural (ABDALLA, 2019).

Figura 1- Classificação das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

1.3 Barragens e hidrodinâmica do rio Tietê

Ao longo do curso do rio Tietê foram construídas várias barragens com o intuito de geração de energia elétrica. Entre estas, podemos citar:

- A Barragem da Usina Parque de Salesópolis, em Salesópolis
- A Usina Hidrelétrica Edgard de Sousa, em Santana de Parnaíba
- A Barragem de Pirapora do Bom Jesus, em Pirapora do Bom Jesus
- A Barragem de Rasgão, no município de Pirapora do Bom Jesus
- A Barragem Laras, próxima a Laranjal Paulista
- A Barragem de Anhembi, próxima à cidade de Anhembi.
- A Barragem de Barra Bonita, próxima à cidade de Barra Bonita
- A Barragem Bariri, próxima à cidade de Bariri.
- A Barragem Ibitinga, entre as localidades de Borborema, Ibitinga e Iacanga
- A Usina Hidrelétrica Mário Lopes Leão, próxima às cidades de Promissão e Avanhadava
- A Barragem Três Irmãos - permitiu o aproveitamento de parte da água do Tietê na usina de Ilha Solteira através do desvio pelo Canal Pereira Barreto que interliga os lagos das duas barragens.
- A U.H.E Nova Avanhadava, no município de Buritama, próximo a Araçatuba

Algumas dessas barragens operam com sistema de eclusas, a saber: Barra Bonita, Bariri, Ibitinga, Promissão, Nova Avanhadava e Três Irmãos, viabilizando a navegação

fluvial, facilitando o transporte da produção da região a um custo menor do que o do transporte rodoviário. A hidrovia Tietê-Paraná "permite a navegação numa extensão de 1100 km entre Conchas, no Rio Tietê, em São Paulo e São Simão, em Goiás, no Rio Paranaíba, até Itaipu, atingindo 2400 km de via navegável, movimentando cerca de um milhão de toneladas de grãos/ano, a uma distância média de 700 km". O rio Tietê é navegável em mais de 450 km em seu curso de água. (HIDROVIA, 2019)

Com relação às barragens localizadas na região do Alto Tietê, as mais antigas, serão descritas a seguir, no item de áreas de estudo. No trecho do Médio e Baixo Tietê as barragens foram construídas entre as décadas de 1950 e 1990. O primeiro reservatório a ser construído, foi Barra Bonita (1964), seguido pelos reservatórios de Bariri (1969) e Ibitinga (1969). O reservatório de Promissão foi construído em 1975, Nova Avanhandava em 1985 e o de Três Irmãos, em 1991 (BARBOSA et al, 1999).

Segundo Smith e colaboradores (2014), o represamento do rio levou a mudanças no sistema lótico (do próprio rio) tornando-o um sistema lêntico (lago), o qual favorece a criação de três diferentes zonas: a zona do rio, na cabeceira, com fluxo mais rápido e processos mais intensos no eixo horizontal; a zona de transição intermediária entre o rio e o lago; e a zona lacustrina, próxima a barragem, com fluxo mais lento e a prevalência de processos no eixo vertical. De acordo com Cooke e colaboradores (1993) (apud Smith et al, 2014), a zona do rio tem um fluxo mais rápido de água e alta concentração de sólidos suspensos e nutrientes; a zona de transição apresenta um fluxo mais lento, baixa concentração de sólidos suspensos e nutrientes e altos níveis de fotossíntese; a zona lacustrina, mostra águas muito claras e o menor fluxo e concentração de sólidos em suspensão e nutrientes.

No sistema Tietê, os reservatórios estão dispostos em série de cachoeiras, o que reduz as zonas do rio e de transição. O sistema em cachoeira melhora a qualidade da água, uma vez que partes dos nutrientes e poluentes são retidas nos reservatórios anteriores.

A hidrodinâmica desse complexo sistema é também influenciada pelos tributários e pelos mecanismos operacionais de abertura e fechamento de comportas, com grande oscilação do nível d'água, da vazão e do horário residencial. Outros fatores que também influenciam a hidrodinâmica são a radiação solar, precipitação pluviométrica e ventos, caracterizando a maioria dos reservatórios como polimíticos. (BARBOSA et al, 1999)

Associado a este importante sistema, que configura grande impacto nas condições naturais do rio, ocorre também a intensa perda de mata ciliar devido à expansão urbana e rural, bem como, o lançamento de poluentes das cidades situadas em sua margem e por seus afluentes como os rios Piracicaba e Jaú, entre outros (SMITH et al, 2014).

As principais causas da degradação da qualidade da água são as fontes pontuais de poluição (esgoto e efluentes industriais) e difusas (drenagem urbana e agrícola), além da precipitação atmosférica (LLOYD et al, 1992, apud SMITH et al, 2014).

1.4 Importância e histórico de contaminação ambiental do rio Tietê

Embora seja um dos rios mais importantes economicamente para o estado de São Paulo e para o país, o rio Tietê ficou mais conhecido pelos seus problemas ambientais, especialmente no trecho em que banha a cidade de São Paulo. Não faz muito tempo que o rio Tietê se tornou poluído. Ainda na década de 1960, o rio tinha até peixes no seu trecho da capital. Porém, a degradação ambiental do rio Tietê teve início de maneira sutil na década de 1920, com a construção da represa de Guarapiranga, pela empresa canadense Light, para posterior geração de energia elétrica nas usinas hidrelétricas Edgar de Souza e Rasgão.

Esse processo de degradação a partir dos anos 1940 também afetou seus principais afluentes, como os rios Tamanduateí e Aricanduva, sendo no primeiro particularmente mais perigoso, pois o Tamanduateí trazia da região do ABC os esgotos industriais das grandes fábricas daquela região. A política de permitir uma grande expansão do parque industrial de São Paulo sem contrapartidas ambientais acabou por inviabilizar rapidamente o uso do rio Tietê, para o abastecimento da cidade e inclusive para o lazer.

A partir das décadas de 1960 e 1970, a falta de vontade política dos então governantes, aliada a certa falta de consciência e educação ambiental da população anulou qualquer iniciativa em gastar recursos em sua recuperação, o que aliado à crescente demanda (fruto da expansão econômica e populacional da cidade), degradou o rio a níveis intoleráveis. O rio Tietê sempre foi rio de meandros e, portanto, para a construção das avenidas marginais foi necessária uma retificação de seu curso natural. Tais avenidas foram construídas sobre a várzea do rio, ou seja, locais naturalmente alagadiços, o que facilitou o surgimento de inundações. (SENAC-SP, 2019)

Em 2017, a maior parte dos detritos que iam para o rio Tietê era de origem doméstica, depois que regulações sobre dejetos industriais obrigaram as indústrias a passar

a entregar a água tratada. Mas existe ainda um residual industrial, que vem de empresas que burlam o regulamento ou de pequenas manufaturas, como fábricas de fundo de quintal. Há ainda a chamada "carga difusa", a sujeira que está nas ruas e é levada pela chuva para os córregos ou para a rede pluvial, que desemboca no rio. Tóxicos farmacológicos também são um problema, visto que parte dos remédios consumidos pelas pessoas não é assimilada pelo organismo e vai para o esgoto. (BBC-BRASIL, 2017)

Na década de 1980, o governo do estado contratou os estudos do SANEGRAN (Saneamento da Grande São Paulo), efetuados pela ENGEVIX, sob a coordenação do engenheiro sanitarista Jorge Paes Rios, todavia as obras não foram executadas, devido aos enormes custos e a falta de vontade política. Em 1992, após pressão popular, foi iniciado o Projeto Tietê, coordenado pela SABESP. (BBC-BRASIL, 2017)

Segundo dados da SOS Mata Atlântica, a mancha de poluição (onde a oxigenação da água é de praticamente 0%), diminuiu de 400 quilômetros no início do projeto para 130 km em 2017, entre as cidades de Itaquaquecetuba e Cabreúva. No entanto, em 2014 ela estava contida em 71 km. Em 2015, a SABESP diminuiu o investimento na despoluição do rio e a mancha mais do que dobrou. Em 2016, o investimento caiu novamente. (BBC-BRASIL, 2017)

Em 1992, 70% do esgoto residencial da Região Metropolitana de São Paulo era coletado e apenas 24% disso (17% do total) passava por tratamento. Em 2017, 87% do esgoto era coletado e 59% do total era tratado na Grande São Paulo, segundo a SABESP. No município de São Paulo, 88% do esgoto era coletado e 66% do total era tratado. No entanto, 41% do esgoto doméstico da Grande São Paulo ia parar *in natura* no rio e em seus afluentes, e cerca de 30% do que era coletado não era tratado. No Brasil, 61% do esgoto nas áreas urbanas é coletado e 43% tratado, segundo dados de setembro de 2017 da Agência Nacional de Águas (ANA). (BBC-BRASIL, 2017)

De forma geral, a degradação ambiental do rio Tietê deve-se, principalmente, à atividade industrial na RMSP e arredores de São Paulo, a contaminação com metais pesados/tóxicos e compostos orgânicos tóxicos no trecho do Alto Tietê. No interior do estado, as principais fontes de contaminação são a produção agrícola, principalmente por cana-de-açúcar e laranja, a produção industrial de álcool, açúcar e sucos cítricos e esgotos domésticos sem tratamento (MOZETO & PATELLA, 1997; MARTINELLI et al, 2001).

Como resultado do impacto ambiental causado pela contínua atividade antrópica, os metais pesados/tóxicos se apresentam como um dos principais poluentes podendo estar em diferentes formas químicas nos ambientes aquáticos, terrestres e na atmosfera, sempre associados a fatores de enriquecimento altos e a baixas taxas de remoção (ELDERFIELD et al., 1990; SHOLKOVITZ, 1992; MORTATTI et al., 2002).

Nos estudos e gestão relacionados a recursos hídricos, a análise da qualidade do sedimento é essencial, pois é a fase principal de armazenamento e transformação dos poluentes emitidos por atividades humanas, podendo ser um meio que funciona tanto como absorvente ou fonte de contaminantes, dependendo de fatores físicos, químicos e biológicos (SALOMONS et al., 1987; SANTISCHI et al., 1990; BAUDO & MUNTAU, 1990).

Estudos sobre ecossistemas enfatizam a ação antrópica por ser um fator que promove variações no meio ambiente. Assim, em estudos de ambientes aquáticos, é crucial a avaliação da influência antrópica, devido ao despejo de esgotos não tratados e efluentes industriais e domésticos, do aporte de substâncias químicas provenientes da produção agrícola nos cursos d'água, que podem afetar de forma significativa a dinâmica geral do sistema. (QUINÁGLIA, 2006; MUDROCH & MACKNIGHT, 1991; BOSTELMANN, 2006).

Na avaliação dos impactos causados por atividades antrópicas na contaminação dos meios aquáticos, a avaliação da qualidade do sedimento é imprescindível para o diagnóstico das condições atuais e tomadas de medidas futuras.

Neste contexto, a Companhia Ambiental do estado de São Paulo, CETESB, faz uso de 34 variáveis para avaliação da qualidade de sedimentos, sendo divididas em: Variáveis físicas: granulometria (areia, silte e argila), série de resíduos (fixo, total e volátil) e umidade; - Variáveis químicas: orgânicas e inorgânicas; - Variáveis hidrobiológicas: comunidade bentônica; - Variáveis toxicológicas: deformidade em mento de *Chironomus* sp., ensaio de toxicidade aguda/subletal com o anfípodo *Hyaella azteca*, ensaio de mutação reversa (teste de Ames) e teste de toxicidade aguda com bactéria *Vibrio Fischeri*. (CETESB, 2018)

De acordo com Mozeto et al. (2003), os estudos de avaliação da qualidade de água têm sofrido ao longo dos últimos anos algumas mudanças substanciais, as quais, direta ou indiretamente, afetam a concepção dos programas de monitoramento ambiental. Essas mudanças de paradigma levaram a uma nova abordagem, que inclui a avaliação da qualidade

dos sedimentos de fundo fluviais, na avaliação da qualidade de um corpo hídrico, um compartimento que era até pouco tempo, apenas considerado como um acumulador de nutrientes e de uma variedade de contaminantes.

O estudo de perfis de sedimento quanto à concentração de diferentes metais é muito importante, pois quando o perfil analisado permanece inalterado é possível obter uma reconstrução histórica da deposição de metais em um dado ambiente, permitindo assim interferências sobre as práticas de uso e da ocupação do solo, ao longo do tempo. Além disso, permite o levantamento histórico da ação antrópica no local de estudo, quando utilizado em conjunto com outras análises como a datação usando o método do ^{210}Pb . (ÁLVAREZ-IGLESIAS et al.; 2007; LIU et al., 2013; SANTOS, 2016).

Em vista da importância do Rio Tietê para o Estado de São Paulo e a necessidade de conhecimento da qualidade de seus sedimentos, um projeto de pesquisa intitulado **“Avaliação da Extensão e do Histórico de Poluição por Metais e Elementos Traço em Sedimentos Fluviais – Estudo de Caso, Rio Tietê, Estado de São Paulo”**, foi submetido e aceito para ser desenvolvido com recursos financeiros da Fundação *de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) - Processo nº 2014/ 20805-6. Os pontos de coleta, inseridos nesse projeto, englobaram pontos desde a nascente do Rio Tietê (Salesópolis) até a sua foz no Rio Paraná, na divisa do Mato Grosso do Sul, totalizando 34 pontos de amostragem. Foram coletadas amostras de sedimento de fundo e perfis sedimentares (seis), coletados em pontos estratégicos, abrangendo os trechos do Alto, Médio Tietê/Jacaré, Tietê/Batalha e Baixo Tietê. O presente estudo apresentara os resultados obtidos nas análises das amostras dos seis perfis sedimentares.

1.5 Sedimento

A *European Reserch Sediment Network* (2003) define sedimento como sendo um sólido composto de matéria inorgânica e/ou orgânica, suspensos ou depositados, atuando como o principal componente de uma matriz susceptível de ser transportada pela água.

Assim, sedimento pode ser definido como camada de material particulado encontrado no fundo dos corpos de água natural. Desta forma, o sedimento pode representar uma fonte potencial de contaminação para o meio aquático, comprometendo a biota e a população que utiliza suas águas para abastecimento (QUINÁGLIA, 2006).

O sedimento é resultado de contínuos processos de intemperismo e erosão sobre superfícies minerais e rochosas, das quais materiais particulados são incorporados por meio do vento, gelo e água da superfície terrestre aos corpos d'água. Também é resultado de processos químicos e biológicos naturais do ecossistema aquático e da deposição de matéria orgânica que ocorre nesses ambientes (CAMPAGNOLI, 2002).

Desta forma, o sedimento é formado por uma fração constituída de material inorgânico e uma fração constituída de material orgânico, variando em proporção, tamanho de partículas e em composição, conforme a dinâmica do local de estudo.

Tadini (2012) buscou demonstrar que a biodisponibilidade também está relacionada com o tipo de matéria orgânica disponível no corpo de água. A pesquisa relacionou a capacidade de a matéria orgânica presente nos rios da região noroeste de São Paulo se ligar a metais diminuindo a disponibilidade deles para os organismos aquáticos. Essa capacidade foi menor do que a de cursos de água de outras áreas no mundo. Possivelmente, essa variação pode estar relacionada à mudança do tipo de vegetação no entorno dos rios da região, que nos últimos anos passou a ser composta, em grande parte, pela cultura da cana-de-açúcar.

A propriedade física mais importante dos sedimentos é a sua classificação textural, baseada na análise granulométrica, que determina as dimensões das partículas que compõem as amostras de sedimento, influenciando os fenômenos de adsorção, constante nas frações silte e argila. Determinadas propriedades físicas dos sedimentos são importantes para estudar os depósitos sedimentares e a dinâmica sedimentar que os originou. (CETESB, 2016; DIAS, 2004; SILVA, 2017)

Os metais podem ser encontrados nos sedimentos e podem ser fixados por adsorção sobre a superfície das partículas minerais, por complexação com as partículas orgânicas e por reações de precipitação, e sua fixação no sedimento é diretamente influenciada pelas condições físico químicas do ambiente, tais como, pH, concentração de sulfeto e quantidade de matéria orgânica (BOSTELMAN, 2006; CETESB, 2016; GLINÁGLIA, 2006; SILVA, 2017).

Analisando a gênese do sedimento é possível obter um quadro histórico da evolução do ambiente com o tempo, pois nas diferentes fatias do sedimento pode ser encontrado um registro dos fenômenos naturais e antrópicos que possam ter ocorrido. Nas primeiras camadas (secções) de perfil de sedimento podem-se encontrar dados acerca do

impacto da atividade humana e industrial recentes. Os perfis de sedimento podem ainda serem empregados na análise dos níveis de poluição, como indicador da existência e níveis de metais (BLAHA et al., 2011; GARCIA-ORELLANA et al.; 2011).

O fator histórico do sedimento também tem significativa importância nos processos de avaliação ambiental. Os sedimentos recentes, superficiais, retratam a atualidade do corpo hídrico, ao passo que os sedimentos antigos, mais profundos, indicam um histórico do local. Esta informação é facilmente obtida com os perfis sedimentares, que é uma secção do sedimento coletado na vertical, perpendicular ao leito do reservatório, rio, lago, etc, enfim do local em estudo. (FRANKLIN, 2017).

Em relação à taxa de sedimentação, o procedimento da datação por ^{210}Pb (isótopo radioativo de chumbo, com meia vida de 22,26 anos) é um dos mais aceitos e bem documentados na literatura para estimar tais taxas em sedimentos, sejam estes marinhos ou continentais (FRANKLIN, 2017).

Os perfis sedimentares podem trazer, ainda, outras informações que auxiliem a compreensão dos processos que ocorreram e ocorrem no reservatório, tais como alterações significativas de textura, provocadas pela súbita mudança 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 mesmo alterações mineralógicas provenientes da deposição de uma nova bacia de drenagem no local, que incorpora minerais alóctones (ESTEVES 1998; FRANKLIN et al. 2016). De posse destas informações do perfil sedimentar, torna-se possível reconstruir ou pelo menos entender o ambiente lótico antes de sua conversão para ambiente lêntico 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 ou comprovar estes frente aos procedimentos clássicos de datação. (FRANKLIN, 2017)

Uma das grandes questões na avaliação de ambientes sedimentares diz respeito ao discernimento entre os níveis de contaminação e níveis naturais, e quais concentrações de metais, de fato, podem causar toxicidade. A clara diferença entre concentrações litogênica e antrópica é crucial para uma correta avaliação ambiental, porque, em geral, as fases antrópicas parecem mais susceptíveis à solubilização e incorporação à biota (GOMES et al. 2009; BEVILACQUA et al. 2009; AUDRY et al. 2004; FRANKLIN, 2017).

Em avaliações ambientais de metais, valores-guias de qualidade de sedimentos são utilizados internacionalmente e serão descritos mais adiante.

1.5.1 Datação pelo método do ^{210}Pb

O uso de radionuclídeos para a determinação de taxas de sedimentação e idade dos sedimentos é uma importante ferramenta por se tratar de uma metodologia de datação absoluta, pois o tempo de meia vida destes radionuclídeos é conhecido. Entre os radionuclídeos utilizados estão o ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{240}Pu e ^7Be , que fornecem intervalos de idade de anos até algumas décadas. O uso destes radionuclídeos auxilia a interpretação de dados referentes a processos geoquímicos sedimentários e aquáticos (KOIDE et al., 1973; ROBBINS & EDGINGTON, 1975; NERY, 2009; GOYA, 2011).

A utilização do ^{210}Pb (meia vida de 22,3 anos), membros da série radioativa natural do ^{238}U (Figura 2), com maior frequência se deve ao fato de o mesmo fornecer intervalos de idade de 100 a 150 anos, período em que foram observadas as maiores alterações no meio ambiente devido às atividades humanas. Em ambientes com pouca perturbação da coluna de água o perfil de sedimento pode ser utilizado como um registro cronológico dos eventos que possam ter ocorrido, permitindo uma reconstrução da entrada de poluentes no ecossistema aquático (El-DAOUSHY, 1989; AGUIRRE, 2001; SOMBRITO et al., 2001; ÁLVAREZ-IGLESIAS et al. 2007; DAMATTO, 2009; SANCHEZ-CABEZA et al.; 2012).

A metodologia do ^{210}Pb para a determinação de taxas de sedimentação foi desenvolvida por Goldberg (1963) que a utilizou na datação de geleiras da Groenlândia. Em sedimentos lacustres e marinhos a quantidade de ^{210}Pb reduz exponencialmente com o tempo, de acordo com a lei de decaimento radioativo (APPLEBY e OLDFIELD, 1992).

O ^{210}Pb , filho do ^{226}Ra , $T_{1/2}=1600\text{a}$ e ^{222}Rn , $T_{1/2}=3,8\text{d}$, (ambos radionuclídeos do ^{238}U), decaem na atmosfera proveniente do ^{222}Rn que como gás escapa do solo para a atmosfera em maior volume e, posteriormente, decai para vários radionuclídeos de meia vida curta. O radionuclídeo ^{210}Pb é o primeiro radionuclídeo com meia vida significativa ($T_{1/2}=22,3\text{ a}$), o que explica a importância de sua utilização em estudos geoquímicos e geofísicos (APPLEBY e OLDFIELD, 1992). (SANTOS, 2016).

Figura 2 - Série de decaimento natural do U

Fonte: DAMATTO, 2010

O ^{210}Pb proveniente da atmosfera ($^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$), que teve sua origem no radônio que emana para a atmosfera, é também conhecido como ^{210}Pb em excesso, e é removido da atmosfera por via úmida (chuva ou neve) ou deposição seca; se acumula no sedimento e solo, onde apresenta afinidade principalmente com a matéria orgânica e a fração fina do sedimento (silte e argila) (WANSERLEY, 2013; SANTOS, 2016).

No solo ou sedimento em que o ^{210}Pb em excesso se acumulou, existe ainda uma fração de ^{210}Pb que decaiu do ^{226}Ra , que está em equilíbrio secular com o ^{226}Ra e é conhecida como ^{210}Pb em equilíbrio, que decresce com a profundidade. Então, é possível determinar a idade e taxa de sedimentação, utilizando-se a expressão (1):

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{equilíbrio}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}} \quad (1)$$

O ^{210}Pb é um emissor beta, com energias de 17 keV e 63 keV e intensidade de 80,2% e 17%, respectivamente, e radiação gama com energia de 46,5 keV e intensidade 4,05%. A determinação de ^{210}Pb pode ser realizada utilizando-se diferentes metodologias. A determinação de ^{210}Pb em equilíbrio é feita por meio da medida da atividade do ^{226}Ra , em cada fatia do sedimento. O ^{226}Ra , emissor alfa com energia de 4,8 MeV e intensidade 94,45%, pode ser determinado por outros métodos, como a espectrometria gama pela medida

dos seus filhos de meia vida curta ^{214}Pb , $T_{1/2}=26,8$ min, e ^{214}Bi , $T_{1/2}=19,9$ min (NOLLER, 2000; DAMATTO, 2010, SANCHEZ-CABEZA et al., 2012; SANTOS, 2016).

Com valores de ^{210}Pb em cada fatia do sedimento, deve-se utilizar um modelo matemático para realizar a datação. O modelo utilizado neste trabalho foi o CRS (*Constant Rate of ^{210}Pb Supply*), em que a atividade inicial de ^{210}Pb em excesso varia inversamente com a taxa de acúmulo de massa (APPLEBY e OLDFIELD, 1992). Este modelo, que foi descrito detalhadamente por Ivanovich & Harmon (1992) e Forte (1996), se baseia em dois fatores principais: o ^{210}Pb em excesso é depositado no sedimento de forma constante, e o decaimento do ^{210}Pb é constante, depois da deposição. (SANTOS, 2016).

1.5.2 Análise de metais em sedimento

Os metais pesados e/ou tóxicos são os contaminantes mais prejudiciais e preocupantes presentes no sedimento de fundo. Esses elementos, potencialmente disponíveis para a biota, podem ser liberados pela atividade microbiana e mudanças nos fatores físico-químicos que afetam o meio, como por exemplo, o pH, salinidade e condições de óxido-redução. Isso se deve pelo fato de o sedimento ser um compartimento ativo, que contém não somente material oriundo da coluna d'água, como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível (BEVILACQUA, 1996).

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 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 de sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos. Diferentes variáveis como a gênese dos sedimentos e os processos que controlam o transporte e a redistribuição dos elementos, como adsorção, dessorção, precipitação, solubilização e floculação, determinam o comportamento desse ambiente (SAHUQUILLO, 2002; QUEVAUVILLER, 2020).

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

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

1.5.3 Monitoramento da qualidade de sedimentos

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

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

Valores orientadores de qualidade do sedimento são ferramentas que sintetizam informações sobre a relação entre as concentrações de substâncias químicas no sedimento e qualquer efeito biológico adverso resultante da exposição destas no ambiente aquático. Com vistas à proteção da vida aquática, o *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) - Conselho Canadense dos Ministros do Meio Ambiente estabeleceu valores orientadores baseados na concentração total de arsênio, metais e compostos orgânicos no sedimento, de forma a avaliar possíveis efeitos deletérios sobre a biota aquática. Estes dados são compilados numa base de dados de efeitos biológicos para sedimentos, BEDS (*Biological Effects Database for Sediments*) de modo a calcular dois valores de avaliação: TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). Sendo assim, três faixas de concentrações são consistentemente definidas: abaixo de TEL, ou a faixa de concentração em que raramente são esperados efeitos biológicos adversos (menos de 25% de ocorrência); a faixa entre TEL e PEL, em que ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos; e a

faixa acima de PEL, ou a faixa na qual frequentemente ocorrem efeitos biológicos adversos (mais de 50% de ocorrência). (CCME, 2002)

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

Apesar da variedade de potenciais usos, os valores orientadores de qualidade de sedimento são suscetíveis de serem aplicados como ferramentas úteis na avaliação de risco potencial da exposição de substâncias químicas no sedimento e na formulação inicial de decisões de manejo (aceitabilidade de disposição em águas superficiais, remediação necessária, maior investigação local e priorização de locais). Os ISQG's também se destinam ao uso em conjunto com outras informações complementares, que incluem concentrações basais em determinados locais, concentrações de outras substâncias de ocorrência natural, avaliação biológica, valores orientadores de qualidade ambiental de outros componentes (água, tecidos biológicos e solo) e são desenvolvidos unicamente para fins científicos. (CCME, 2002). A tabela. 1 apresenta os valores de TEL e PEL e a classificação de qualidade dos sedimentos.

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

Fonte: CETESB, 2017

1.5.3.2 Técnicas analíticas aplicadas à análise de sedimentos

Diversas metodologias analíticas podem ser utilizadas para a determinação de metais e outros elementos traço em sedimentos, tais como as técnicas analíticas não destrutivas usadas na caracterização multielementar: espectrometria de raios gama é usada para a determinação de radionuclídeos naturais e/ou artificiais; Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*), fluorescência de raios X (FRX), análise por feixe de íons (IBA), que inclui a técnica PIXE (Emissão de Partículas induzidas por Raios X) e *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS). (IAEA, 2003).

Técnicas analíticas chamadas destrutivas como Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) também são bastante utilizadas na determinação de metais e elementos traço em solos e sedimentos (LANDAJO et al., 2004; NASCIMENTO & MOZETO, 2008; LOPES et al., 2009; FRANKLIN et al, 2016, 2017).

No Brasil as técnicas de INAA, AAS e ICP OES vêm sendo utilizadas em análise de solos, sedimentos e em exercícios de intercomparação, em diferentes estudos e regiões, pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN-CNEN/ SP (AMORIM et al, 2008; FÁVARO et al. 2007, 2014; 2018; FIGUEIREDO et al, 2009; FRANKLIN et al, 2012, 2015; GUIMARÃES et al, 2012; LARIZZATTI et al , 2001; ROCHA et al, 2015; SILVA et al, 2017).

A técnica de ICP OES apresenta larga utilização na análise de metais tóxicos em sedimentos, a começar pela CETESB, que utiliza essa técnica em seu programa de

monitoramento da qualidade de sedimentos, devido as suas excelentes características técnicas de alta sensibilidade e capacidade de determinação, de um grande número de metais. Vários trabalhos têm feito uso dessa técnica de análise e aqui citamos apenas alguns deles, a saber: Bostelmann (2006), Suresh et al, 2015; Franklin (2017), Silva (2017) e Zhang e colaboradores (2018).

No caso da técnica de ICP-MS (espectroscopia de massa por plasma indutivamente acoplado), muitos trabalhos têm usado essa técnica na determinação de vários metais, tanto em sedimentos, quanto solos e principalmente em amostras líquidas, devido ao seu baixíssimo limite de detecção, para muitos elementos. No caso de sedimentos, vários trabalhos têm sido publicados na literatura, fazendo uso dessa técnica na determinação de metais tóxicos em sedimentos. (CUKROV ET AL, 2011; PAPAETHYMIU & PAPATHEODOROU, 2011; YAHNG ET AL, 2015; FRANKLIN, 2017).

1.5.3.3 Toxicidade dos metais e metaloides

Do ponto de vista ambiental, metais tóxicos são micro poluentes químicos inorgânicos que podem ser solúveis em água e que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferecem risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando as atividades de organismos vivos, inclusive daqueles responsáveis pelo tratamento biológico de esgotos. Também podem ser definidos por sua singular propriedade de serem precipitados por sulfetos. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito caros. Dentre os elementos químicos de maior relevância estão o cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, zinco, cromo, arsênio, alumínio, bário, prata e selênio, entre outros. Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou sistemas de tratamento biológico de esgotos, os metais são considerados como parâmetro de potabilidade da água para consumo humano estabelecido na Seção II da Portaria 5/2017, “Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade” e como parâmetro de qualidade das águas naturais e de emissão de efluentes em corpos d’água naturais, definidos tanto na legislação federal quanto na legislação do Estado de São Paulo.

Nos ambientes aquáticos naturais, as concentrações de metais são normalmente pequenas, sendo que vários metais, como o zinco, magnésio, cobalto e ferro, em baixas

concentrações, são essenciais para o crescimento de organismos vivos (micronutrientes). Já os metais chumbo, mercúrio e cádmio não apresentam função nutricional ou bioquímica em microrganismos, plantas e animais podendo ser prejudicial mesmo em baixas concentrações. As fontes de metais em águas naturais estão normalmente relacionadas à disposição de lodos e ao lançamento de efluentes industriais, especialmente as de extração de metais, de tintas e pigmentos, galvanoplastias, químicas, farmacêuticas, de couros, peles e produtos similares, do ferro e do aço, de petróleo e lavanderias. Nas águas naturais, os metais podem se apresentar na forma de íons hidratados de complexos estáveis (como os formados com ácido húmico e fúlvico) e de partículas inorgânicas formando precipitados (como os precipitados de hidróxidos e sulfetos metálicos). Podem ser absorvidos em partículas em suspensão que se mantêm na massa líquida ou se misturam nos sedimentos do fundo e também serem incorporados por organismos vivos. As águas que recebem efluentes contendo metais tóxicos apresentam concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são lançadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas inclusive sob a ação biológica, sendo lançados lentamente na corrente líquida. (CETESB, 2018).

A seguir, uma breve descrição dos efeitos toxicológicos de alguns metais e semi-metais.

Antimônio (Sb):

Descrição e usos

Os compostos de antimônio, principalmente trióxido de antimônio, são usados como retardante de chama para indústrias têxteis, plásticos, adesivos, tintas, papel, borracha. Também são usados em explosivos, pigmentos e vidro rubi. O antimônio forma ligas com outros metais, que são utilizadas em chapas de solda, tubulações, rolamentos, armas. O sulfeto de antimônio é usado em fósforos.

Comportamento no ambiente

O antimônio é encontrado em baixas concentrações no ambiente e a sua emissão ocorre principalmente por atividade antropogênica. A emissão natural ocorre por erupção vulcânica e incêndios florestais, e a antropogênica durante a queima de carvão em usinas de energia elétrica, incineração de resíduos, refino e fundição de minérios contendo Sb.

O metal pode ser transportado em rios e córregos por intemperismo do solo, uma vez que é um constituinte natural do solo, e por fontes antropogênicas. O Sb tem baixa ocorrência em ambientes aquáticos, e as formas e processos químicos e bioquímicos que ocorrem nesses ambientes, não são bem compreendidos. O antimônio pode ser reduzido e metilado por microrganismos de sedimentos anaeróbios, liberando compostos voláteis de antimônio metilado para a água. As formas solúveis de antimônio apresentam pouca mobilidade na água, enquanto as espécies solúveis são adsorvidas na argila e partículas do solo e sedimento. (CETESB, 2017)

Arsênio (As):

Descrição e usos

O arsênio (As) é um semi-metal (metalóide) que ocorre naturalmente na crosta terrestre e está presente em mais de 200 minerais. É obtido como subproduto do tratamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto e ouro. O arsênio metálico é utilizado na produção de ligas não-ferrosas e outros compostos para fabricação de semicondutores, incluindo diodos de emissão de luz, lasers, circuitos integrados e células solares. O ácido arsênico e o trióxido de arsênio são usados como descolorante, clareador e dispersante de bolhas de ar, na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias.

Comportamento no ambiente

O arsênio é liberado ao ambiente por fontes naturais (poeiras e vulcões) e antropogênicas, como mineração de metais não ferrosos e fundição, aplicação de agrotóxicos, combustão de carvão e madeira e incineração de lixo. O transporte e distribuição do arsênio na água dependem da sua forma química e de interações com outros materiais presentes no meio. O arsênio é insolúvel em água, mas muitos compostos de arsênio são solúveis e podem contaminar a água subterrânea. O arsênio é introduzido na água por dissolução de rochas e minérios, efluentes industriais, incluindo resíduos de mineração, e via deposição atmosférica. O arsênio presente no solo forma complexos insolúveis com óxidos de ferro, alumínio e magnésio e, nesta forma, o metal apresenta pouca mobilidade. No entanto, o arsênio pode ser liberado da fase sólida sob condições redutoras, resultando em formas de arsênio com mobilidade, as quais podem lixiviar para a água subterrânea ou escoar para águas superficiais. O arsênio (V) geralmente é a espécie mais comum em águas

superficiais bem oxigenadas; sob condições de redução, como aquelas encontradas em sedimentos de lagos profundos ou água subterrânea, a forma predominante é arsênio (III). Um aumento do pH pode elevar a concentração do arsênio dissolvido na água e grande parte dele, irá se adsorver ao material particulado e sedimentos. O arsênio liberado por processos de combustão geralmente ocorre como óxidos altamente solúveis. Essas partículas são dispersas pelo vento e retornam a terra por deposição seca e úmida. (CETESB, 2017)

Cádmio (Cd):

Descrição e usos

O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado; o sulfeto de cádmio e selenito como pigmentos em plásticos e os compostos de cádmio na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares.

Comportamento no ambiente

As fontes naturais de cádmio na atmosfera são a atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas “inadvertidas” onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. Os níveis de cádmio nesses fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas. O cádmio e seus compostos ocorrem na atmosfera na forma de material particulado suspenso, embora apresentem baixa pressão de vapor. O Cd pode volatilizar e ser emitido como vapor em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como indústria de ferro e aço. A principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais (por exemplo, cloreto de cádmio) possam ocorrer durante processos de incineração. Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água, já as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade. A água potável pode ser

contaminada por cádmio devido à presença do metal como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. O cádmio adsorvido a argila ou material orgânico pode entrar na cadeia alimentar. O pH é fator determinante para a disponibilidade do metal em solos e sedimentos; quanto maior a acidez maior a disponibilidade. O Cd bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Concentrações elevadas, de 2 a 30 mg kg⁻¹ de cádmio por peso úmido, são encontradas em moluscos e crustáceos. (CETESB, 2020)

Chumbo (Pb):

Descrição e usos

O Pb pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está presente em várias ligas.

Comportamento no ambiente

O chumbo (Pb) é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. A concentração de Pb em solo geralmente é baixa, porém maior nas camadas superficiais devido a precipitação atmosférica. A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas. O Pb pode estar presente na água de torneira como resultado de sua dissolução a partir de fontes naturais, principalmente por tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo. A quantidade de Pb dissolvido a partir de encanamentos depende de vários fatores, como presença de cloro e oxigênio dissolvido, pH, temperatura, dureza da água, tempo de permanência da água na tubulação. (CETESB, 2018)

Cobre (Cu):

Descrição e usos

O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza. Trata-se, no seu estado puro, de um metal maleável muito utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente, e em combinação com outros metais para a

produção de ligas e chapas metálicas. Os compostos de cobre são usados na agricultura, no tratamento da água para controle de algas (sulfato de cobre pentahidratado), na preservação de madeira, couro e tecido e como aditivo em alimentos.

Comportamento no ambiente

O cobre é abundante na natureza na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. O cobre elementar não se degrada no ambiente. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais.

As partículas, dependendo do tamanho, sofrem deposição seca ou são arrastadas pela água da chuva. Pequenas partículas contendo óxidos de cobre, cobre elementar e cobre adsorvido são produzidas na combustão e podem permanecer na troposfera por até 30 dias. As principais formas solúveis de cobre encontradas na água são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sendo que a maior parte do cobre (II) dissolvido está na forma complexada e não como íon livre. O teor do metal na água potável está entre 0,005 e acima de 30 mg L^{-1} , dependendo das características da água, como pH e dureza, e corrosão interna de tubulações de cobre. Níveis acima de 1 mg L^{-1} causam manchas em louças sanitárias e acima de 2,5 mg L^{-1} confere gosto amargo. (CETESB, 2020)

Crômio (Cr):

Descrição e usos

O O crômio é usado principalmente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, pois confere resistência à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Os compostos de crômio possuem diversos usos industriais, como tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservante de madeira e galvanoplastia.

Comportamento no ambiente

Os compostos de crômio são encontrados naturalmente em rochas, solo, poeiras, névoas vulcânicas, água, animais e plantas. O minério cromita é o mais abundante composto de crômio encontrado na natureza, contendo de 40 a 50% do metal. As concentrações no solo geralmente são baixas (2-60 mg kg^{-1}). O teor de crômio em ambientes não contaminados

por atividades humanas é de cerca de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ na água e $0,1 \mu\text{g m}^3$ no ar. As fontes de água podem conter teores de cromo superiores aos padrões nacionais e internacionais para água potável em regiões onde ocorrem depósitos significativos de cromo. A maior parte das emissões de cromo para o ambiente é de origem antropogênica, principalmente emissões industriais, como produção da liga ferro-cromo, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% do metal está disponível na forma hexavalente e a maior parte advém das atividades humanas. Ele é derivado da oxidação industrial do cromo obtido da mineração e possivelmente da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel. O cromo hexavalente é relativamente estável no ar, mas reduzido ao estado trivalente em contato com matéria orgânica do solo e água. O metal que atinge as águas dos rios, seja pelo ciclo natural ou por intervenção humana, pode atingir os oceanos e depositar nos sedimentos. O cromo (VI) é acumulado em espécies aquáticas por difusão passiva. (CETESB, 2017)

Mercúrio (Hg):

Descrição e usos

O mercúrio é um elemento metálico encontrado naturalmente no ambiente. Existe em 3 formas, com diferentes propriedades, usos e toxicidades, denominadas: mercúrio elementar (metálico), compostos inorgânicos de mercúrio e compostos orgânicos de mercúrio. O mercúrio metálico é um líquido a temperatura ambiente usado em termômetro, amálgama odontológico, lâmpada fluorescente, interruptor elétrico, mineração e em alguns processos industriais. Os compostos inorgânicos de mercúrio são formados quando o mercúrio se combina com outros elementos, como cloro, enxofre e oxigênio, formando compostos ou sais, e podem ocorrer naturalmente no ambiente. São usados em alguns processos industriais e na produção de outras substâncias químicas. Os compostos orgânicos de mercúrio são formados quando o mercúrio se combina com carbono e são os mais importantes sob o ponto de vista toxicológico, sobretudo os que contêm radicais de cadeia curta metil, etil e propil. Os sais de mercúrio mais importantes são: cloreto de mercúrio (HgCl_2); cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), chamado calomelano, que foi empregado como purgativo e vermífugo; fulminato de mercúrio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, utilizado como detonador em explosivos, e sulfeto de mercúrio (HgS), pigmento vermelho muito utilizado até meados do século XX. O mercúrio pode ser ainda usado como conservante de vacinas, em cosméticos, sabões clareadores e na forma de agrotóxicos. Estes usos estão proibidos no Brasil, sendo

apenas permitido o uso de mercúrio como anti-séptico, na forma de timerosal (etilmercúrio tiosalicilato de sódio) para conservação de algumas vacinas.

Comportamento no ambiente

O mercúrio é relativamente incomum na crosta terrestre e a sua liberação ocorre por processos naturais (erosão e atividade vulcânica) e mineração. As atividades antropogênicas são as principais fontes de contaminação do ambiente. Uma vez liberado, o mercúrio permanece no ambiente, onde assume diversas formas químicas. As emissões para o ar ocorrem principalmente na forma de mercúrio elementar, que é muito estável e pode permanecer na atmosfera por muito tempo, possibilitando seu transporte a longas distâncias. O vapor de mercúrio presente na atmosfera pode se depositar ou ser convertido na forma solúvel retornando à superfície terrestre nas águas da chuva. O metal pode ser convertido novamente em vapor de mercúrio e retornar à atmosfera, ou ser "metilado" por microrganismos presentes nos sedimentos da água, se transformando em metilmercúrio (MeHg), o qual pode ser bioconcentrado em animais e acumular-se na cadeia alimentar. A distribuição do metal no solo depende do potencial redox, pH, drenagem e outros fatores. As formas metálicas e iônicas apresentam baixa mobilidade e, em grande parte, são adsorvidas por diferentes minerais. (CETESB, 2017)

Níquel (Ni):

Descrição e usos

O níquel é utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável, por ser um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, álcalis e sais, na galvanoplastia do cromo para conferir adesão do cromo ao ferro e como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga, a partir de gorduras líquidas. Também é usado na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias.

Comportamento no ambiente

O níquel está presente no solo, água, ar e biosfera em concentrações traço. Os solos agrícolas podem conter entre 3 e 1000 mg kg⁻¹. Os níveis naturais do metal encontrados na água doce variam de 2 a 10 µg L⁻¹ e de 0,2 a 0,7 µg L⁻¹ na água do mar. Níveis

atmosféricos do metal em áreas remotas variam entre menos de 0,1 e 3 ng m³. O níquel emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos.

Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas com material orgânico; nos lagos, a forma iônica é predominante, associada com material orgânico. O metal pode ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota. O níquel não é acumulado por organismos aquáticos em quantidades significativas. (CETESB, 2018)

Zinco (Zn):

Descrição e usos

O zinco e seus compostos têm muitos usos na indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. É usado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço. Os principais compostos de zinco são os óxidos (ZnO), utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha e tintas; o sulfato de zinco (ZnSO₄) com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco; e o cloreto de zinco usado para preservar madeiras e em pilhas secas e tintas. Outros compostos são empregados na indústria farmacêutica para fabricação de bloqueadores solares, desodorantes, preparações para tratamento de micoses, acne e xampu anticaspa.

Comportamento no ambiente

A principal emissão natural de zinco é por erosão. As fontes antropogênicas são: mineração, produção de zinco, produção de ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e outros combustíveis, eliminação e incineração de resíduos e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco.

A concentração de zinco em água superficial geralmente é menor que 10 µg L⁻¹, na água do mar está entre 0,002 e 0,1 µg L⁻¹ e na água subterrânea de 10 a 40 µg L⁻¹. O teor de zinco na água de torneira pode ser elevado devido à dissolução do metal em acessórios e tubulações. Alimentos ricos em proteínas, como carnes e organismos marinhos, contêm altas concentrações de zinco (10 - 50 mg kg⁻¹, peso úmido), já grãos, legumes e frutas possuem teores menores que 5 mg kg⁻¹. (CETESB, 2017)

1.6 Descrição das áreas de estudo ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê

A nascente do rio Tietê localiza-se na região de Salesópolis, numa altitude de 1120 m, e sua calha principal cruza a RMSP, com uma pressão urbana de cerca de 25 milhões de habitantes, recebendo uma enorme quantidade de esgotos domésticos e industriais, sem tratamento prévio. (MORTATTI et al., 2010).

Em sua maior parte, a bacia do rio Tietê, apresenta rochas cristalinas e metamórficas associadas à zona de Depressão Periférica, sendo que somente mais à jusante (após a região das cidades de Anhembi e Barra Bonita), é que se apresentam rochas sedimentares detríticas e pequenas regiões de basalto. De acordo com Oliveira (1999), os principais tipos de solos encontrados ao longo da bacia de drenagem são os ultissolos (54,4%) e oxissolos (28,3%), os quais cobrem uma área intensa de atividade agrícola (principalmente cana-de-açúcar) e industrial (papel, celulose, produtos têxteis e refinarias de petróleo). (MORTATTI et al, 2010).

A bacia do rio é caracterizada pelo tipo climático Cwa, de acordo com a classificação de Koppen, com inverno seco e verão chuvoso quente. (MORTATTI et al, 2010). O presente estudo, conforme já mencionado, fez parte do projeto do rio Tietê, aonde foram coletadas 34 amostras de sedimento superficial. As áreas de 1 a 6 no mapa (Figura 3) apresentam as regiões do rio Tietê e os seus respectivos pontos de amostragem.

Figura 3 - Localização dos pontos de amostragem (T1 A T34), ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê

Fonte: Autor

1. Alto Tietê – desde a nascente em Salesópolis até barragem de Pirapora do Bom Jesus – T1 a T4 – região de maior poluição pela grande São Paulo

2. Médio Tietê – se inicia logo após o reservatório Rasgao, sendo Araçariguama e Cabreúva os primeiros municípios do médio Tietê, se estendendo até a represa de Barra Bonita – T5 a T23 – menor distância entre os pontos de coleta

3. Piracicaba/ Capivari / Jundiaí – bacia de drenagem do Rio Piracicaba

4. Tietê / Jacaré – Represa de Barra Bonita até encontro com Rio Jacaré na cidade de Iacanga – T24 a T27

5. Tietê / Batalha – Iacanga (Rio Jacaré) até barragem de Promissão – T28 e T29

6. Baixo Tietê – barragem de Promissão até cidade de Pereira Barreto – T30 a T34.

A área do presente estudo compreende a bacia de drenagem do rio Tietê, desde a sua nascente em Salesópolis até o trecho de Laras – Anhembi, correspondendo então às regiões do Alto e Médio Tietê (Figura 4). Os testemunhos foram coletados em alguns pontos estratégicos, a saber: Salesópolis, testemunhos pontos 1A e 1B (T1), Santana de Parnaíba, ponto 2A (T2); Pirapora do Bom Jesus, ponto 3 (T3); trecho Salto de Itu até Porto Feliz, ponto 5 (T4), Tietê, ponto 11 (T5) e ponto 18, trecho Laras a Anhembi (T6).

Figura 4 - Localização dos pontos de amostragem dos perfis sedimentares (T1 a T6), ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê

Segundo Oliveira (2014), a poluição não está presente em toda a extensão do rio Tietê. Na nascente em Salesópolis, a água brota limpa e cristalina. O próximo município por onde passa o rio é Biritiba-Mirim. Nesse trecho já é possível ver os primeiros sinais de poluição das águas causados por fertilizantes e agrotóxicos. Na cidade de Mogi das Cruzes, a 45 quilômetros da nascente, inicia-se o lançamento dos esgotos domésticos e industriais (cerca de 60 toneladas por dia) sem nenhum tratamento no rio Tietê. Em Guarulhos, esse número aumenta para 680 toneladas por dia e nesse trecho ocorre a diminuição da vazão e da largura do Rio Tietê. No trecho de São Paulo do rio Tietê, o índice de contaminação atinge o seu maior nível. São cerca de 1.100 toneladas/dia de esgoto despejados no rio. (OLIVEIRA, 2014).

No trecho seguinte à capital, em Pirapora do Bom Jesus, a existência de acidentes naturais como cachoeiras, faz com que os detergentes que são jogados no Rio formem espumas brancas. Mas essa agitação ajuda a oxigenar e movimentar a água, melhorando um pouco a sua qualidade. Após o município de Salto a qualidade da água começa a melhorar novamente. No município de Laranjal Paulista, o Rio Sorocaba deságua no Rio Tietê, trazendo águas com melhor qualidade. No trecho que corta o município de Conchas, o rio já tem oxigênio o que permite a existência de peixes, plantas, algas e micro-organismos na água. Em Barra Bonita o rio se apresenta com melhor qualidade, mas ainda está longe do recomendado. Segundo um relatório publicado pela CETESB em 2012, o esgoto ainda é o principal vilão do rio Tietê. A qualidade da água sai “ótima” de Salesópolis, continua

“ótima” em Biritiba-Mirim em Mogi das Cruzes e em Suzano, passa para “ruim” e em Guarulhos já está “péssima” (KONIG, 2014).

O relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo de 2018 (CETESB, 2019), contém os resultados dos programas de monitoramento de qualidade dos corpos hídricos localizados em todo o Estado de São Paulo. O relatório mostra que, nas regiões Piracicaba/Capivari/Jundiaí, Alto Tietê e Baixada Santista, que são as mais urbanizadas do estado, os esgotos domésticos ainda representam uma contribuição significativa para a degradação dos corpos hídricos, sendo a região do Alto Tietê, onde se encontra a RMSP, responsável por cerca de 60% de toda a carga orgânica remanescente do estado.

Embora a maioria dos rios no estado tenha apresentado uma qualidade Boa, existem rios com qualidade Péssima, dentro das Regiões Metropolitanas de São Paulo e de Campinas. Destacam-se os rios Tiete, Tamanduateí e o trecho do Baixo Pinheiros, entre Traição e Retiro. Tal classificação foi influenciada pela baixa capacidade de diluição desses corpos hídricos e pela elevada carga orgânica remanescente decorrente de problemas históricos em relação a ocupações irregulares, crescimento urbano desordenado, aportes de cargas de esgotos domésticos não tratados e de cargas difusas. (CETESB, 2019)

No entanto, no exutório da bacia do Alto Tiete, localizado em Pirapora, a qualidade passou de Péssima (2014 a 2017) para Ruim, de acordo com a série histórica do IQA dos últimos 5 anos. Esta melhora pode estar associada ao decréscimo de 20% na carga orgânica verificada neste ponto e que é exportada para o Médio Tiete, cuja estimativa foi de 199t de DBO dia⁻¹, em 2018. Os menores índices pluviométricos, verificados nesta bacia em 2018, também podem justificar a redução desta carga, em função da menor contribuição difusa. Em 2018, o estado trofíco comprometeu a qualidade das águas de aproximadamente 26% dos corpos da água monitorados no Estado de São Paulo. Na Bacia do Alto Tiete, os reservatórios Billings, rio Grande e Guarapiranga, utilizados para abastecimento público, apresentaram estado trofíco elevado, assim como nas regiões dos reservatórios de Salto Grande e Barra Bonita, respectivamente. O rio Tiete também mostrou uma piora nas condições trofícas. (CETESB, 2019)

No tocante aos metais tóxicos, que estão associados com o lançamento de efluentes industriais, destaca-se a baixa porcentagem (inferior a 4%) de valores em desacordo com os padrões de qualidade de água da Classe 2, indicando efetividade nas ações

de controle e fiscalização das fontes industriais. Os metais Cr, Ni, Pb e Zn ocorreram em maiores concentrações, principalmente, nos rios Tiete, Tamanduateí e Pinheiros, em cujas bacias se concentram atividades industriais. (CETESB, 2019)

1.7 Revisão da Literatura - Estudos realizados na bacia do rio Tietê

A preocupação com a qualidade da água, especialmente na bacia de drenagem do Rio Tietê e nos reservatórios de abastecimento de São Paulo, tem gerado um grande número de pesquisas diretamente relacionados com a avaliação da qualidade do sedimento.

Patella (1998) estudou a caracterização biogeoquímica dos estoques de metais (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu e Zn) e nutrientes em testemunhos de sedimentos e particulados do Reservatório do Guarapiranga.

Uma pesquisa conduzida por Campagnoli (2002) teve por objetivo utilizar o processo de assoreamento em áreas urbanas como geoindicador ambiental, podendo refletir a existência pretérita ou atual de impactos nessas áreas. O estudo desenvolveu-se na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (BAT), englobando o Reservatório Guarapiranga como um dos pontos de estudo, por apresentar-se como local característico de desequilíbrios e impactos ambientais, devido à existência massiva de ocupações habitacionais irregulares.

Silva e colaboradores (2002) realizaram um estudo de determinação e possíveis associações químicas de Al, Fe, Mn, Ca, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni e Cr em sedimentos do sistema dos rios Tietê-Pinheiros, utilizando um protocolo de extração sequencial de 3 etapas recomendado pelo *Standards, Measurements and Testing Programme* (SM & T, antigo BCR). As amostras foram coletadas em reservatórios da região metropolitana, Billings, Pirapora, e Rasgão e Barra Bonita, localizado no rio Tietê, 270 km a jusante da cidade de São Paulo. A distribuição dos metais indicou características de poluição recente para as amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Nesses sedimentos os metais estão fortemente associados com as formas reativas tais como sulfetos e carbonatos, ou adsorvidos a oxi-hidróxidos de Fe e Mn amorfos. Nas amostras de Barra Bonita os metais pesados estavam, principalmente, associados à fração residual, sugerindo que suas concentrações são controladas, significativamente, por processos de transporte com partículas finas como carregadores de fontes de poluição difusa.

Enfatizando a necessidade de estudos de valores de referência regionais para sedimentos, Nascimento & Mozeto (2008), realizaram estudo da presença de metais e

metalóides ao longo da bacia de drenagem do Rio Tietê em córregos, rios e nascentes próximos ao Rio Tietê, em uma extensão de aproximadamente 800 km. Foram amostrados 84 pontos em 27 municípios, ao longo de toda a bacia do rio Tietê. Para as análises químicas foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: ICP OES (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn e V; GF AAS para Cd e Ag, geração de hidretos para As e Se e vapor frio para Hg. Quatro diferentes conjuntos de concentrações de referência foram propostos, para as diferentes regiões da bacia estudada, como consequência das variações litológicas. Além disso, concentrações de referência obtidas nesse estudo, mostraram significantes desvios dos valores de referência globais para alguns elementos.

O estudo conduzido por Padial (2008) apresentou análises de Cd, Cr, Cu, Ni, Zn e outros parâmetros em um total de onze amostras de sedimento coletadas ao longo do Reservatório Guarapiranga. A técnica utilizada para a quantificação dos metais foi Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos mostraram incremento na concentração dos metais, ao longo dos pontos analisados, no sentido montante-barragem, exceto para as concentrações de Pb, que se encontraram abaixo do limite de detecção do método para todos os pontos. Os valores mostraram concentrações de Cd e Cu acima de PEL para todos os pontos, de Cr em apenas um ponto, de Ni em seis pontos e de Zn, em um ponto. Entretanto, o trabalho de Padial (2008) concluiu que os metais presentes no reservatório Guarapiranga não se encontravam biodisponíveis para assimilação pelos organismos, considerando a quantidade de sulfeto determinado nas amostras de sedimento.

O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2009 (CETESB, 2010), apresentou os resultados dos programas de monitoramento de qualidade dos corpos hídricos localizados em todo o Estado de São Paulo. O relatório mostrou que, em todo o Estado, os corpos hídricos apresentaram desconformidades nas concentrações de alumínio dissolvido, ferro dissolvido e manganês em águas, e explica que estes podem ser indicadores de processos erosivos, responsáveis pela entrada desses metais nos corpos d'água. O relatório também afirmou que a presença de metais como cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco estava associada ao lançamento de efluentes industriais.

Mortatti e colaboradores (2010) estudaram a distribuição de metais pesados (Cr, Cu, Ni, Zn e Pb) nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê e verificaram que na parte alta da bacia de drenagem, a distribuição dos metais ocorreu na seguinte ordem:

decrecente $Zn > Cr > Pb > Ni > Cu$, enquanto a jusante, na parte média da bacia (região sob forte influência antrópica), elevadas concentrações de Zn, Cu e Cr com 648, 200 e 183 mg kg⁻¹, respectivamente, foram encontradas. As elevadas concentrações observadas na parte média da bacia de drenagem, quando comparadas com as concentrações médias do fundo geoquímico natural, se mostraram em termos de FE e *IGeo*, fortemente poluídas para Zn e de moderada para fortemente poluída para Ni, no sentido da foz.

Mortatti e colaboradores (2012), continuando o seu estudo na bacia do rio Tietê, amostraram 12 pontos, em diferentes municipalidades, a saber: reservatório Ponte Nova (Salesópolis), Biritiba, Mogi das Cruzes, Pirapora, Tietê, Anhembi, Barra Bonita, Bariri, Ibitinga, Promissão, Nova Avandava e Três Irmãos. Concluíram que os sedimentos ao longo da bacia estão seriamente poluídos pelos metais pesados de origem antrópica, principalmente Cu, Co, Cr e Zn.

Fávaro e colaboradores (2014) quantificaram elementos maiores e traço em sedimentos coletados em 5 pontos do rio Tietê (Salesópolis (Ponte Nova) - P₀; Biritiba Mirim- P₁ e P₂; Mogi das Cruzes (P₃); Suzano-P₄), em três campanhas de amostragem, desde a sua cabeceira até a cidade de Suzano. Os elementos maiores foram quantificados por FRX e traços por INAA. Os metais foram determinados por GF AAS (Cd e Pb) e CV AAS (Hg) após digestão pelo método US EPA 3051 e comparados com os valores orientadores TEL e PEL. As amostras P₃ (Mogi das Cruzes) e P₄ (Suzano), situadas perto de áreas industrializadas, apresentaram os maiores valores de concentração principalmente para Hg e Pb. Observou-se um forte enriquecimento para As, Br, Sb, Th, U e Zn obtidos por INAA, quando comparados aos valores da crosta. Os resultados evidenciaram contaminação por efluentes industriais e esgotos mesmo relativamente próximos à cabeceira do rio Tietê. Os piores efeitos biológicos (toxicidade aguda) em testes com organismo bentônico *Hyalella azteca*, também foram observados nos pontos P₃ e P₄.

Alguns artigos já foram publicados nos quais foram apresentados os resultados obtidos, preliminarmente, dentro do projeto de pesquisa FAPESP, ao qual o presente estudo está inserido. (ROCHA et al, 2015; HENRIQUE et al, 2015; AMBROSIO et al, 2015; FÁVARO et al, 2018)

Rocha et al. (2015) apresentaram os primeiros resultados de concentração para as amostras de sedimento de fundo, coletadas em 12 pontos de amostragem, desde Salesópolis até a cidade de Porto Feliz, para elementos maiores, alguns metais e elementos

traço, pelas técnicas de FRX e INAA, respectivamente. Os parâmetros físico-químicos de pH, oxigênio dissolvido (OD), potencial de óxido-redução (ORP) e condutividade foram também discutidos, em todos os pontos de amostragem. A análise e discussão dos resultados indicaram a existência de 3 ambientes distintos afetados, possivelmente, por diferentes fontes de poluição, indicando a baixa qualidade dos sedimentos analisados nesse trecho do rio Tietê.

Henrique et al (2015), analisou os metais, semi-metais e alguns elementos traço em sedimentos superficiais, coletados em 12 pontos, na região do médio Tietê, compreendendo desde o município de Porto Feliz até Laras (Anhembi). Para tal, utilizou-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e os elementos determinados foram: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn. Os autores concluíram que, de um modo geral, pode-se dizer que há contribuição antrópica comparando com as ferramentas de avaliação de contaminação utilizadas. Observaram que as concentrações de As, Cr e Zn quando comparados aos valores orientadores TEL e PEL, em alguns pontos excederam os valores de PEL para os três elementos analisados, tendo os seus respectivos sedimentos classificados como de péssima qualidade. Os autores destacaram que nesses pontos tem-se a presença de várias indústrias e tributários que desembocam no rio Tietê, que podem estar contribuindo, significativamente, para o aumento de contaminação dos sedimentos nesse trecho do rio Tietê.

Fávaro et al (2018), determinaram a concentração de metais em 15 amostras de sedimentos do Rio Tietê (pontos de amostragem de 8 a 22), localizadas nas regiões Sorocaba/Médio Tietê. Os autores observaram que as concentrações totais e parciais dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn foram encontrados acima dos valores de referência locais. Esses metais também foram superiores ao valor de TEL em alguns pontos de amostragem e o Zn, foi superior ao valor orientador PEL, em quase todos os pontos de amostragem. Os pontos mais poluídos foram identificados nos municípios de Tietê e Barra Bonita.

Abdalla (2019) estudou a evolução da qualidade das águas do rio Tietê de 1986 a 2017, levando-se em conta os impactos do crescimento populacional e das ações de saneamento nas bacias hidrográficas que compõem esse rio, utilizando-se os parâmetros fornecidos pelo Relatório de Qualidade das Águas do Interior do ESP, da CETESB. A autora verificou uma tendência de estabilização com sinais de melhoria da qualidade das águas na RMSP, apesar do forte crescimento populacional. No sentido do interior, apesar da

contribuição negativa dos rios Jundiaí, Sorocaba e Piracicaba, percebeu-se uma forte tendência de melhoria, principalmente a partir de Barra Bonita. Concluiu então, a partir dos resultados, que a qualidade das águas do rio Tietê tem respondido aos investimentos constantes em obras de saneamento e infraestrutura.

O presente estudo vem complementar os estudos já publicados, dentro dos objetivos do projeto FAPESP, com a avaliação da qualidade de sedimentos coletados em perfis, ao longo da bacia de drenagem do rio Tietê.

1.8 Objetivo Geral

Avaliar a concentração e a distribuição de metais tóxicos, alguns elementos maiores e traço presentes em perfis de sedimentos, coletados em pontos estratégicos, abrangendo os trechos do Alto e Médio Tietê, pelas técnicas de INAA e ICP OES, por meio de ferramentas de avaliação do grau de poluição de metais.

1.8.1 Objetivos Específicos

- Avaliação dos parâmetros físico-químicos (pH, OD, ORP e condutividade) das águas do rio Tietê, nos pontos de amostragem, durante a coleta dos perfis;
- Por meio da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), quantificar os elementos majoritários (Ca, Fe e Na) e alguns traço (As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn), nas amostras de perfis de sedimento;
- Por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), quantificar os metais: Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn, nas amostras de perfis de sedimento;
- Calcular os Fatores de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (*IGeo*), ferramentas usadas para avaliação do grau de contaminação de sedimentos por metais e elementos traço;
- Comparar os valores de concentração obtidos para o semi-metal As e para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, aos valores orientadores TEL e PEL, para avaliação da qualidade dos sedimentos;
- Determinação geocronológica pelo método do ^{210}Pb , dos perfis sedimentares;
- Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com dados já publicados na literatura, para metais tóxicos em sedimentos do rio Tietê

2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

2.1 Técnicas analíticas para a determinação de metais, elementos traço e maiores em sedimentos.

Diversas metodologias analíticas podem ser utilizadas para a determinação multielementar em sedimentos. No caso de técnicas analíticas não destrutivas podemos citar: espectrometria de raios gama, usada para a determinação de radionuclídeos naturais e/ou artificiais; Análise por Ativação com Nêutrons (NAA - Neutron Activation Analysis), Fluorescência de Raios X (FRX), Análise por Feixe de Íons, IBA, que inclui a técnica PIXE (Emissão de partículas induzidas por raios X) e *Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS. (IAEA, 2003).

A técnica de NAA vem sendo largamente utilizada para a análise de solos, sedimentos e em exercícios de intercomparação (BENNET et al, 2012; REZAEI et al, 2010, 2011; CRISTACHE et al, 2009; LLOYD et al, 2005; AL-JUNDI & RANDLE, 2001; DINESCU et al, 1998) e no Brasil, essa técnica vem sendo utilizada em diferentes estudos e regiões pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN – SP (AMORIM et al, 2007, 2008, 2009; FÁVARO et al, 2001, 2007, 2014, 2018; FIGUEIREDO et al, 2009; FRANKLIN et al, 2012, GUIMARÃES et al, 2012; LARIZZATTI et al, 2001; ROCHA et al, 2015).

A espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) vem sendo utilizada no Brasil desde 1976, quando foram instalados os primeiros equipamentos comerciais. A técnica foi muito bem sucedida em função da capacidade de análises multielementares, em diversos tipos de amostras, o que garantiu a sua utilização em laboratórios de química analítica de rotina para as mais diversas aplicações. A espectrometria de emissão com plasma está sendo usada na indústria metalúrgica, mineradora, agrícola, de alimentos, fertilizantes, do petróleo e inúmeros centros de pesquisas. (GUINÉ, 1998).

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

2.2 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).

A ativação neutrônica é um método para determinação qualitativa e quantitativa de elementos baseado na medida da radiação característica de radionuclídeos formados diretamente ou indiretamente pela irradiação com nêutrons do material, sendo a fonte mais adequada de nêutrons, geralmente um reator nuclear de pesquisa. (IAEA, 2001).

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

Os átomos ao sofrerem decaimento, emitem radiação característica para cada elemento. A quantificação é baseada na medida da intensidade da radiação. As principais vantagens dessa técnica são: a amostra não necessitar de pré-tratamento, baixo limite de detecção, além de praticamente não haver riscos de contaminação ou perda do analito. (ALFASSI, 1990; BODE et. al., 1990; GREENBERG et. al., 2011; NORDBERG et. al. 2007; SARKAR, 2002).

Em referência particular à análise ambiental, a INAA tem se mostrado uma técnica analítica bastante precisa e exata na determinação de vários elementos, desde traços (termo referente a teores da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ ou até ng g^{-1}) até macroelementos (teores em %), presentes em sedimentos, solos, plantas, etc. Essa análise é de fundamental importância na avaliação da contribuição antrópica em relação à presença desses elementos (IAEA, 2001).

Uma vez que a INAA requer o acesso a um reator nuclear de pesquisa, o método é menos utilizado do que outras técnicas analíticas para análise elementar, tais como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de raios X. Todas essas técnicas apresentam o equipamento prontamente disponível para uso e por isso, a INAA para análise elementar tem tido o seu uso abrandado. Um fator adicional vem a ser o fechamento de muitos reatores de pesquisa nas últimas décadas, principalmente na Europa.

O decréscimo em interesse na técnica de INAA resulta, parcialmente, do desconhecimento das oportunidades dessa técnica nos diferentes campos de aplicação. Cada técnica analítica tem suas vantagens e desvantagens para torná-la adequada ou não, para uma

dada aplicação. A INAA é única em vários aspectos importantes, tais como: largamente independente dos efeitos de matriz, na análise de materiais de difícil dissolução (por exemplo, silício, cerâmicas, etc), relativamente livre de contaminação da amostra irradiada e por apresentar meios específicos de detecção, baseados em radiações nucleares.

Devido a essas vantagens, sensibilidade e precisão comparativas a outras técnicas analíticas, a INAA tem um papel especial como técnica de referência para outros métodos analíticos (IAEA, 2001).

2.2.1 Princípio do método (IAEA, 2001).

Nêutrons são partículas sem carga elétrica, podendo facilmente se aproximar do núcleo sem sofrerem repulsão. Desse modo, é possível a interação de núcleos de átomos existentes em uma amostra com nêutrons emitidos por uma fonte radioativa. (KELLER, 1988). Além disso, a diminuição da velocidade do nêutron leva a um aumento da probabilidade de se encontrar nêutrons próximos a núcleos. Por essa razão, a secção de choque para a captura de nêutrons (σ_c) é inversamente proporcional à velocidade dos nêutrons.

$$\sigma_c \sim \frac{1}{v} \quad (2.1)$$

Na técnica de ativação neutrônica são utilizados os chamados nêutrons térmicos – os nêutrons térmicos estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador (energia mais provável: 0,025 eV) – pois há um alto fluxo desses nêutrons nos reatores, e a maioria dos nuclídeos estáveis, possui altas secções de choque para esse tipo de nêutron.

A atividade de um radionuclídeo produzido em uma reação nuclear é diretamente proporcional à quantidade do elemento-alvo presente na amostra irradiada. Por essa razão, análises por ativação são as mais importantes das técnicas de análises radioquímicas.

O método de análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento com nêutrons em um dado material, o qual forma os radionuclídeos artificiais, a partir de elementos estáveis (Figura 5).

Figura 5 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.

Fonte: Adaptado de Silva, 2017

O método de NAA pode ser comparativo, absoluto ou quase absoluto (método do K_0). No presente trabalho, utilizou-se o método comparativo.

No caso da NAA comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a massa desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do padrão e da amostra.

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

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

Onde:

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão, respectivamente

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão

No presente estudo esta técnica foi utilizada para a determinação das concentrações de Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Bromo (Br), Cálcio (Ca), Césio (Cs), Cobalto (Co), Crômio (Cr), Escândio (Sc), Ferro (Fe), Háfio (Hf), Potássio (K), Rubídio (Rb), Sódio (Na), Tântalo (Ta), Tório (Th), Urânio (U) e Zinco (Zn), nas amostras de sedimentos.

2.2.2 Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação (IAEA, 2001).

A medida da radiação gama emitida pelos radioisótopos formados é realizada por meio de detectores de radiação. Utilizando-se um detector de alto poder de resolução, como os detectores de Ge (Li) ou Ge hiperpuro, obtém-se um espectro, no qual se pode discriminar picos de absorção total de diferentes energias de raios gama. No espectro de raios gama, a área sob um pico é uma medida diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra que deu origem a este radioisótopo medido.

Para determinações analíticas, podem ser irradiados simultaneamente com as amostras, padrões sintéticos preparados a partir de soluções padrão dos elementos de interesse contendo massas conhecidas, para posterior comparação entre as taxas de contagens obtidas para um mesmo radioisótopo formado na amostra e no padrão.

As principais vantagens da análise por ativação com nêutrons são:

- Requer uma quantidade muito pequena de amostra (100 – 200 mg);
- Não há necessidade de destruição da amostra e pode ser usada para outras investigações, principalmente para amostras submetidas a períodos curtos de irradiação;
- O processo pode ser automatizado quando é necessária uma análise em série, por exemplo, no controle de processos rotineiros;
- A análise é multielementar;
- Não é necessária a determinação do branco analítico.

Quando é possível a identificação do radioisótopo a partir das propriedades de decaimento ($T_{1/2}$ e radiação emitida) utiliza-se a análise por ativação instrumental, também denominada não destrutiva, caso contrário pode se utilizar a NAA com separação radioquímica do elemento ou grupo de elementos de interesse.

A grande desvantagem do método vem a ser a manipulação de amostras irradiadas com exposição do operador à radiação, embora em baixas doses, e consequente geração de lixo radioativo. O tempo requerido para a realização das análises, em comparação com outras técnicas, também é uma desvantagem do método. (IAEA, 2001).

2.2.3 Características da NAA comparada a outras técnicas de análise elementar.

Apresentam-se, a seguir, 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 (isso se aplica também às técnicas de AAS, ICP-MS e mesmo TRFRX (fluorescência de raios X – reflexão total);
- 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 usando INAA (atualmente “*laser ablation ICP*”, AAS de estado sólido e FRX 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 núclídeos 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 onde 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. Como já mencionado anteriormente, a NAA 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 NAA 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) citam que o método de INAA comparativo, apresenta todos os requisitos para ser considerado um método primário dentro dos conceitos do “*Comité Consultatif pour La Quantité de Matière – Metrologie en Chimie*” (CCQM). A tese dos autores é evidenciada nesse artigo em 3 capítulos, aonde foram discutidos todos os requisitos para que um método fosse considerado primário. Os autores discutem que o desempenho da INAA em exercícios de intercomparação do CCQM, no período de 2000 a

2007, é semelhante ao do método de Espectrometria de Massa com Diluição Isotópica (ID-MS), já considerado como método primário pelo CCQM.

2.3 Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma (ICP-AES)

Um espectrômetro de emissão atômica de plasma (ICP-OES) é composto por: sistema de introdução de amostras, tocha e conexões, gerador de radiofrequência, sistema óptico, sistema de detecção e sistema computacional. As soluções são introduzidas em forma de aerossol em um plasma de argônio e os teores dos metais de interesse são determinados por comparação, entre a emissão do elemento presente na solução da amostra e a emissão das soluções da curva analítica, no respectivo comprimento de onda. (CIENFUEGOS, et al, 2000).

Um átomo no estado fundamental tem seus elétrons no menor estado de energia possível. Este estado é aquele como as substâncias normalmente se apresentam na natureza. Entretanto, quando o átomo sofre alteração de energia, por exemplo, através de aquecimento resultante da colisão com outros átomos, seus elétrons são promovidos passando a se mover numa outra órbita, de nível energético mais intenso, denominado “estado excitado”. O estado excitado possui uma condição extremamente instável de energia, e os elétrons retornam ao estado fundamental, mais estável, através da perda de energia por colisão com outras partículas ou pela emissão de uma “partícula” de radiação eletromagnética conhecida como fóton. A diferença energética entre os dois estados é, neste momento, liberada pelos elétrons na forma de radiação que pode ser luminosa. Neste caso, a luz emitida apresenta comprimentos de onda típicos, característicos de cada elemento químico. (CIENFUEGOS, et al., 2000).

Um efeito que pode ocorrer no momento em que um elétron excitado tende a retornar ao estado fundamental é uma remoção orbital deste elétron que acaba sendo removido ao infinito. Este processo é conhecido como ionização. Cada elemento químico possui um único grupo de nível de energia, de modo que se podem identificar elementos, conforme seus comprimentos de onda. Os comprimentos de onda das radiações luminosas emitidas pelos elétrons são inversamente proporcionais ao espaçamento dos níveis de energia, ou seja, quanto maior o caminho para um elétron retornar ao estado fundamental, menor será o comprimento de onda produzido. (CIENFUEGOS, et al., 2000).

A intensidade da emissão de luz produzida está relacionada com a temperatura de aquecimento dos átomos. Na temperatura ambiente, não se constata a emissão de luz, por não haver energia suficiente para a promoção dos elétrons a estados excitados. Mas, à medida que se aumenta a temperatura, pode-se observar que um número crescente de elementos passa a emitir luz. (VOGEL, 1992).

No caso da técnica em questão, a fonte de excitação que possui alta temperatura é o plasma altamente energizado. Sua formação ocorre em função de um fluxo de gás, normalmente argônio, que atravessa uma região onde se encontra uma bobina de indução, alimentada por um sistema gerador de radiofrequência. A bobina de indução pode se apresentar com duas espiras a quatro espiras e refrigerada internamente por um fluxo de água. A alta temperatura produzida pelo ICP possibilita a determinação de modo extremamente sensível de alguns elementos que, normalmente, apresentam grandes dificuldades em outras técnicas analíticas. (CIENFUEGOS, et al., 2000).

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; 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 em três tubos concêntricos com um fluxo de argônio independente para cada um. Dependendo da tocha, a quantidade total de argônio é de 5 a 10 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 radiofrequência com capacidade de produção de 0,5 a 2 kW de potência e aproximadamente 27 a 41 MHz (figura 6) (GUINÉ, 1999; HARRIS, 2005; SKOOG et. al, 1998).

Figura 6 - Representação esquemática de uma tocha de plasma

Fonte: SKOOG ,2007

Após a formação do plasma a amostra é transportada em aerossol durante o processo de nebulização, introduzindo no tubo central da tocha, onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, excitação e/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 ionização. 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).

A quantificação dos elementos de interesse é feita por meio da comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com a curva analítica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Áreas de estudo

As áreas de estudo compreenderam desde a nascente do Rio Tietê até Laras-Anhembi, abrangendo os trechos do Alto e Médio Tietê. A figura 7 apresenta uma foto da bacia do Alto Tietê para melhor visualização da região.

Figura 7 - Foto aérea da Bacia hidrográfica do Alto Tietê

Fonte: Massato, P (SABESP), sem data

Os testemunhos foram coletados em alguns pontos estratégicos, a saber: Salesópolis, testemunhos pontos 1A (T1), Santana de Parnaíba, ponto 2A (T2); Pirapora do Bom Jesus, ponto 3A (T3); trecho Salto de Itu até Porto Feliz, ponto 5 (T4), Tietê, ponto 11 (T5) e ponto 18, trecho Laras a Anhembi (T6).

A figura 8 apresenta a localização e a tabela 2, a descrição dos pontos de amostragem dos perfis sedimentares T1 a T6, respectivamente.

Figura 8 - Localização dos pontos de amostragem (T1 a T6)

Fonte: Autor

Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem de sedimentos (superficiais e testemunhos) (T1 a T18), data de coleta e coordenadas geográficas, ao longo do Rio Tietê

Ponto de Amostragem	Perfil	Local	Data de Coleta	Coordenadas geográficas	DESCRIÇÃO	Tipo de coleta
<u>T1</u> Salesópolis - Usina Parque do Rio Tietê	1A	Entrada do reservatório	16/09/12	23°34' / 45°49"	T1A- superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T1A)
<u>T2</u> Santana do Parnaíba - res. S. Parnaíba	T2A	Entrada do reservatório	22/09/12	23°28'07" // 46°53'04"	T2A - superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T2A)
<u>T3</u> Pirapora Bom Jesus – res. Pirapora do Bom Jesus	T3A	Entrada do reservatório	29/09/12	23° 23' 02" S 46° 57' 61"	T3A- superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T3A)
<u>T5</u> Salto de Itu até Porto Feliz	T4	Condomínio Terras de Santa Rosa – Salto de Itú- Rod. do Açúcar	27/10/12	23° 10' 18" S 47° 22' 37"	Sedimento de superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T4)

T11 Tietê	T5	Após cruzar a cidade de Tietê	01/12/12	23° 07' 089" S 47° 40' 178"	Sedimento superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T5)
T18 Trecho Laras a Anhembi	T6	Laras a Anhembi	23/08/14	22° 49' 55" S 48° 03' 00" O	Sedimento de superfície e testemunho	Van Veen e Perfil (T6)

Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2015

Ao longo do curso do rio Tietê foram construídas várias barragens com o intuito de geração de energia elétrica, já mencionadas no capítulo 1. Os três primeiros pontos de amostragem foram coletados em reservatórios, descritos a seguir:

Poucos quilômetros da nascente do rio Tietê, dentro do município de Salesópolis, foi construída em 1912 a hidrelétrica Usina Parque de Salesópolis, uma das primeiras do Brasil, que retomou sua produção de energia em 2008. Esse foi o local de coleta das amostras de sedimentos superficiais do ponto 1 (pontos 1A, 1B e 1C) do projeto RT e do perfil sedimentar T1.

Após o município de São Paulo, no município de Santana de Parnaíba, encontra-se a Usina Hidrelétrica Edgar de Souza, local de coleta do ponto 2 e do perfil sedimentar T2. Foi inaugurada em 23 de setembro de 1901, sendo a primeira hidrelétrica da Light instalada no Brasil e a primeira do país a contar com barragem com mais de 15 metros de altura. Em 1949 a Usina de Parnaíba passou a ser denominada Usina Edgard de Souza e em 1952, deixou de gerar energia e foi transformada em usina elevatória. A partir de então, a função era bombear as águas da parte inferior (jusante) para a superior (montante) do rio Tietê, para a geração de eletricidade na Usina de Henry Borden, em Cubatão. A usina elevatória foi desativada em 1982 para dar lugar a atual Barragem Edgard de Souza. No local foram construídas três comportas de fundo e uma testada de eclusa, com a finalidade de aumentar a capacidade de escoamento do rio Tietê, e assim ajudar a evitar enchentes na cidade de São Paulo. E é esta a função que exerce hoje no complexo hidroenergético da EMAE (EMAE, 2020).

Mais adiante no município de Pirapora do Bom Jesus, encontra-se a Barragem de Pirapora do Bom Jesus (local de coleta do ponto 3 e do perfil sedimentar T3) e a hidrelétrica de Rasgão. A Barragem de Pirapora do Bom Jesus tem por finalidade acumular as águas do rio Tietê a fim de auxiliar a Barragem de Rasgão na produção de energia elétrica, que foi inaugurada em setembro de 1925.

Devido à elevada altura de seus vertedores, quando a água é liberada, tem-se a produção de elevada quantidade de espuma, devido à poluição do rio Tietê. Essas espumas chegam a atingir as ruas, praças e casas da cidade, atingindo até 4(quatro) metros de altura acima das ruas. Um maior cuidado na abertura de seus vertedores eliminou a elevada formação de espuma, mas ainda grandes flocos de espuma são vistos pelo rio na sua parte urbana de Pirapora do Bom Jesus. (BARRAGEM, 2019)

3.2 Amostragem

3.2.1 Coleta de sedimento

Para a amostragem de sedimentos superficiais, as coletas foram feitas em embarcação motorizada (barco de alumínio) adaptada com um coletor tipo Van Veen, cedido pela empresa DIGIMED Ind. e Comércio. Para as coletas realizadas em pontos de maior profundidade nos reservatórios, houve a necessidade de aluguel de barcos maiores e com maior infraestrutura para tal.

Os testemunhos foram coletados com o auxílio de um amostrador desenvolvido a partir de um modelo “core sample”, ao qual foi acoplado um tubo de PVC de 100 cm de comprimento e de aproximadamente 70 mm de diâmetro. Após a coleta os testemunhos de sedimentos foram mantidos congelados na posição horizontal até o momento de sua abertura.

3.2.2 Preparo das amostras de sedimento (perfil)

Os perfis sedimentares foram descongelados de véspera e mantidos na posição vertical para abertura no dia seguinte. No dia seguinte, no laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) do IPEN, os testemunhos foram fatiados a cada 3 cm, em geral, e transferidos para béqueres previamente pesados (Figura 9). Em seguida, os béqueres contendo as amostras de sedimentos úmidos foram pesados e levados ao Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN). As amostras foram secas, individualmente, em estufa ventilada a 40°C até massa constante, peneiradas para separação da fração inferior a 2 mm, maceradas até granulometria de 115-120 mesh, estando assim preparada para a realização das análises químicas.

Abaixo, seguem também informações a respeito da profundidade e fatias correspondentes, em cada um dos testemunhos coletados, para as respectivas análises:

- T1 – Salesópolis**, 75 cm, 36 amostras. A primeira fatia com 3 cm e depois a cada 2 cm.
- T2 – Santana de Parnaíba**, 62 cm, 30 amostras. A primeira fatia com 3 cm e depois a cada 2 cm.
- T3 – Pirapora do Bom Jesus**, 40 cm, 20 amostras, perfil fatiado a cada 2 cm desde a primeira amostra.
- T4 – Salto de Itú a Porto Feliz**, 76 cm, 38 amostras, perfil fatiado a cada 2 cm desde a primeira amostra.
- T5 – Tietê**, 78 cm, 39 amostras, perfil fatiado a cada 2 cm desde a primeira amostra.
- T6 – Laras – Anhembi**, 71 cm, a primeira fatia com 10 cm, a segunda com 3 cm, e as restantes fatiadas a cada 2 cm, totalizando de 32 amostras.

Durante o período de janeiro a março de 2014, houve a abertura dos três primeiros testemunhos de sedimentos (T1, T2 e T3), coletados no Rio Tietê. Em julho de 2014, os testemunhos quatro e cinco foram abertos e em novembro de 2015, o testemunho seis. Todos eles foram tratados e as frações preparadas, conforme procedimento descrito acima.

Figura 9 - Fotos da abertura do testemunho de sedimento

Fonte: Autor

3.3 Parâmetros físico-químicos

Durante as campanhas de amostragem foram feitas medidas de pH, potencial de óxido redução (ORP), condutividade e oxigênio dissolvido (OD) nas amostras de água e de sedimento superficial, nos locais de amostragem. Os equipamentos que foram utilizados para determinação dos parâmetros de qualidade da água foram: o medidor de pH modelo DM – 2P portátil; o medidor de condutividade modelo DM – 3P portátil com célula de condutividade de $k = 1,0\text{cm}^{-1}$; o medidor de oxigênio dissolvido portátil modelo DM – 4P com cabo de 10m e célula tipo Clark e um medidor de potencial de oxi-redução portátil modelo DM – 2P com eletrodo de oxi-redução com eletrodo de platina e referência de Ag/AgCl, os quais foram cedidos pela empresa de instrumentação analítica Digimed Ind. e Comércio, bem como os materiais de referência certificados para calibrações dos equipamentos.

3.4 Análise granulométrica e determinação do conteúdo de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimentos superficiais

As determinações granulométricas (método da pipeta) foram realizadas no Instituto Agrônomo de Campinas, conforme procedimento experimental descrito por Camargo et al (2009) e de matéria orgânica pelo método fotométrico (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2001; CAMARGO et al, 2009)

3.5 Determinação da granulometria, taxa de sedimentação e datação por ^{210}Pb nos testemunhos T1, T2 e T3

Para os testemunhos T1, T2 e T3, a determinação da granulometria foi realizada a úmido com água superpura passando-se 5 g de amostra pelas peneiras 20 μm , 63 μm e 625 μm , permitindo dessa forma separar as frações areia, silte e argila do sedimento, respectivamente (Damatto, 2010).

Para a determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb , uma alíquota de 1,0 g de cada fatia da amostra de sedimento (testemunho), em duplicata, foi submetida à digestão com ácidos minerais em digestor de microondas. Após a dissolução da amostra, utilizou-se um procedimento radioquímico sequencial para a determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb segundo Franklin et al. (2016), em cada amostra do testemunho.

Os valores obtidos das concentrações de ^{226}Ra e ^{210}Pb foram utilizados para determinar a taxa de sedimentação e a data em que os sedimentos foram depositados no reservatório. Geralmente esse método permite a datação dos sedimentos nos últimos cem anos. Estes dados, junto com a determinação dos metais em cada amostra do testemunho,

permitem que o histórico de sedimentação desta área seja mais bem estudado. Essas análises foram feitas pela Dra Sandra Damatto do Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN, em colaboração.

3.6 Determinação de metais, elementos maiores e traço por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

No presente estudo utilizando-se essa técnica, foram determinadas as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn, nas amostras de sedimentos.

3.6.1 Preparação das amostras e irradiação

Cerca de 150 mg de amostra (duplicata) e materiais de referência foram acondicionados em pequenos invólucros de polietileno, previamente descontaminados com HNO_3 diluído e água ultrapura (Milli-Q). Amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um ciclo diário (cerca de 7 a 8 horas) e duas séries de contagem foram realizadas. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de cinco a sete dias e os radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia vida) intermediária ^{76}As , ^{82}Br e ^{122}Sb e $^{239}(\text{Np})\text{U}$ foram determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem de uma hora. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , $^{232}\text{Pa}(\text{Th})$ e ^{65}Zn foram determinados.

3.6.2 Espectrometria gama

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro da CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV no pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , respectivamente. (FÁVARO et al, 2014).

A partir das atividades obtidas e seus desvios, os cálculos de concentração foram feitos em planilhas Excel®. A incerteza dos resultados foi calculada levando-se em conta a propagação de erros e considerando-se, principalmente, os erros associados à estatística de contagem (maior fonte de erro na técnica de NAA), da pesagem das amostras e dos materiais de referência e as concentrações e incertezas dos MR certificados. A tabela 3 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. (SILVA, 2017).

Tabela 3 - 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	^{86}Rb	1076,6	18,7 dias
^{131}Ba	496,26	11,8 dias	^{122}Sb	564,2	2,7 dias
^{82}Br		35,3 horas	^{124}Sb	1690,9	60,2 dias
^{60}Co	1173,2; 1332,5	5,3 anos	^{46}Sc	889,2; 1120	83,8 dias
^{51}Cr	320,1	27,2 dias	^{182}Ta	1189	141,5 dias
^{134}Cs	795,8	2,1 anos			
^{59}Fe	1099,2; 1291,6	44,5 dias	$^{233}\text{Pa (Th)}$	312,0	27,0 dias
^{181}Hf	133	42,4 dias	$^{139}\text{Np (U)}$	228,2; 277,6	2,4 dias
^{24}Na	1368,6	15,0 horas	^{65}Zn	1115,5	243,9 dias

Fonte: Autor

3.6.3 Validação da metodologia de INAA

A validação de metodologia de INAA, para verificação da precisão e exatidão do método, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência certificados: Soil-5 (IAEA), SL1-Lake Sediment (IAEA), BEN (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados.

3.6.4 Aceitação dos resultados (critério de Z score)

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

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

Em que:

C_i = concentração do elemento i na análise do MR;

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

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

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

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

3.6.5 Cálculo do LD e do LQ da técnica de INAA

O cálculo do Limite de Detecção da técnica de INAA é feito através da Equação 3.2 e da Equação 3.3. A Equação 3.2 apresenta o valor de Limite de Detecção em Contagens por Segundo (cps), enquanto a Equação 3.3 converte este valor para mg kg^{-1}

$$LD_{(cps)} = \frac{3 \sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (3.2)$$

$$LD_{(ppm)} = \frac{conc_{elemento} LD_{(cps)}}{cps_{elemento}} \quad (3.3)$$

Onde:

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

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

$\text{conc}_{\text{elemento}}$ = concentração certificada para um dado elemento no material de referência;

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

O limite de quantificação (LQ) é calculado pela equação 3.4, a partir do valor calculado do LD.

$$LQ = 3 LD \quad (3.4)$$

A tabela 4 apresenta os valores de LD e LQ calculados para os elementos determinados por INAA.

Tabela 4 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos para os elementos determinados pela técnica de INAA

Limites de Detecção (mg kg ⁻¹)		Limites de Quantificação (mg kg ⁻¹)	
As	0,052	As	0,156
Ba	6,0	Ba	17,5
Br	0,040	Br	0,12
Co	0,025	Co	0,075
Cr	0,204	Cr	0,611
Cs	0,094	Cs	0,282
Fe	19,5	Fe	58,4
Rb	0,89	Rb	2,67
Sb	0,011	Sb	0,034
Th	0,004	Th	0,012
U	0,023	U	0,068
Zn	0,058	Zn	0,173

Fonte: Autor

3.7 Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE), definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, é uma ferramenta usada para avaliar a extensão da poluição por metais (AUDRY et. al., 2004). Os metais Fe, Al e Sc são os mais usados para propósitos de normalização (GOMES et. al., 2009) e no presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador. Os valores de referência ou valores basais utilizados no presente estudo foram os valores do NASC (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) e os valores da última camada dos perfis sedimentares.

Para cálculo do FE utiliza-se a Equação 3.5, conforme Dickinson et al (1996), Hornung et al (1989) e Abrahim et al (2005) (apud REZAEI, 2011).

$$FE = \frac{\left(\frac{[elemento]}{[Sc]}\right)_{amostra}}{\left(\frac{[elemento]}{[Sc]}\right)_{referência}} \quad (3.5)$$

Onde:

$\left(\frac{[elemento]}{[Sc]}\right)_{amostra}$ = razão entre a concentração do elemento de interesse e a concentração de Sc na amostra.

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

3.8 Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

O índice de geoacumulação tem sido usado desde a década de 60 e tem sido largamente empregado em estudos de metais traço na Europa (YAQIN et al, 2008). Foi utilizado pela primeira vez para sedimentos de fundo (MÜLLER, 1969) e desde então tem sido aplicado, com sucesso, para medidas de contaminação de solo (LOSKA et al, 2003; YAQIN et al, 2008) e sedimentos (GOMES et al, 2009; REZAEI et al, 2011).

Para o cálculo do *IGeo*, utiliza-se a Equação 3.6, conforme Müller (1969), Stoffers et al (1986) e Abrahim et al (2005) (apud REZAEI, 2011).

$$I_{Geo} = \log_2 \left(\frac{C_{am}}{1,5C_{ref}} \right) \quad (3.6)$$

Onde:

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

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

Entretanto, segundo MÜLLER (1986), os valores de concentração das grandezas de entrada na fórmula acima, devem ser respectivos à fração fina e não ao sedimento total (< 2 mm) 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 (2016). 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 um estudo de avaliação da qualidade de sedimentos da Baixada Santista, Kim e colaboradores (2018), 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, conforme descrito na formula 3.7 abaixo:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{\frac{C_i}{\% finos_i}}{1,5 * \frac{Bg}{\% finos Bg}} \right) \quad (3.7)$$

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 folhelho médio como os valores do NASC, restando apenas amostras de locais prístinos e base de testemunhos, o que resultaria em um dado mais realista, refletindo melhor a área de estudo (KIM, 2016).

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. Entretanto, no presente estudo, esse cálculo só pode ser feito para os perfis sedimentares T1, T2 e T3, dos quais dispunhamos dos valores de $\%$ de areia, silte e argila, para cada uma das fatias dos perfis. Para os perfis T4, T5 e T6 não foram calculados os valores de *IGeo*.

Os valores de *IGeo* são classificados segundo a tabela. 5, quanto ao nível de poluição.

Tabela 5 - Classificação do nível de poluição a partir dos valores de *IGeo*

FE	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 altamente poluído
4 a 5	Muito poluído
> 5	Altamente poluído

3.9 Determinação de metais e elemento traço por Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

No presente estudo utilizando-se essa técnica, foram determinadas as concentrações dos metais Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V e Zn, nas amostras de sedimentos.

3.9.1 Preparação e digestão das amostras e materiais de referência

As amostras e os materiais de referência para análise por ICP OES foram previamente submetidos à digestão ácida assistida, por micro-ondas para solubilização dos elementos de estudo, conforme recomendado pela Agência Americana de Proteção Ambiental – método USEPA SW-846 3051A (USEPA, 2007). Esse método de digestão permite a determinação da concentração dos elementos potencialmente disponíveis presentes nas amostras. O procedimento descrito a seguir para a técnica de ICP OES foi utilizado para as amostras coletadas.

A USEPA aponta que o método não promove a decomposição total da amostra e, portanto, os resultados não refletem a concentração total dos elementos analisados. (USEPA 2007).

No presente estudo, a digestão das amostras e dos materiais de referência foi feita utilizando-se o programa do micro-ondas CEM, modelo MARS-6, de acordo com o método 3051a da US EPA, em recipientes de TEFLON®. Cerca de 500 mg de amostra e 250 mg de cada material de referência foram pesados diretamente nos tubos. Pesaram-se aproximadamente 0,5g de cada amostra de sedimento (triplicata) e foram feitas duas digestões utilizando-se o método 3051 do MARS-6. Em um deles utilizou-se 10mL de

HNO₃ conc (3051) e no outro grupo, 10 mL (7,5 HNO₃:2,5 HCl conc) (3:1) (3051A), para verificar a diferença de eficiência de digestão para os elementos de interesse. Melhores valores de recuperação para os materiais de referência analisados foram obtidos com a mistura 10 mL (7,5 HNO₃: 2,5 HCl conc) e, portanto, esse procedimento foi adotado para a digestão de todas as amostras de sedimento. Segundo o método 3051A, alguns metais requerem a adição de HCl para alcançar resultados equivalentes aqueles obtidos com o Método 3051, a saber: Ag, Al, Ba, Be, Cr, Fe, Mg, Sb e V.

Após a digestão e resfriamento dos tubos, amostras, materiais de referência e branco foram filtrados em papel filtro Vetec (filtração média) com auxílio de funil diretamente em tubos Falcon de 50 mL e o volume completado com água ultrapura Milli-Q. Dessa forma, as amostras estavam prontas para leitura no equipamento de ICP OES.

As amostras de sedimentos digeridas conforme descrito acima foram quantificadas no equipamento ICP OES MPX-Varian do Laboratório Análises Químicas – LAQ /IPT-SP. Devido ao grande número de amostras de sedimento gerados a partir dos testemunhos, foi analisada somente a metade das amostras dentro de cada testemunho.

Para calibração do equipamento, preparou-se uma curva analítica, a partir de três soluções (P1, P2 e P3), preparadas a partir de soluções padrões certificados. As curvas foram preparadas nas mesmas condições que as amostras digeridas. Após a calibração e ajuste das condições do equipamento, foi realizada a leitura das amostras.

3.9.2 Validação da metodologia de ICP-OES

A validação da metodologia analítica, em termos de precisão e exatidão, foi feita por meio das análises do material de referência SS-2 (*Soil contaminated da SCP Science*) e Sandy Clay1 – CRM049 (Trace Metal), que possuem valores certificados de concentração total para todos os elementos de interesse e intervalos de concentração para o procedimento de digestão 3051A da USEPA (USEPA, 2007).

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

3.9.3 Desvio Padrão Relativo e Erro Relativo

A exatidão do método pode ser avaliada por meio do cálculo do erro relativo. No presente estudo a verificação da exatidão dos métodos utilizados foi realizada por meio do cálculo do erro relativo, dado em porcentagem, de acordo com a equação 3.8, para a qual foram aplicados o valor médio determinado e o valor certificado do material de referência utilizado (INMETRO, 2010).

$$E_{rel} (\%) = (X_{lab} - X_v / X_v) \times 100 \quad (3.8)$$

Em que:

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

X_{lab} - valor obtido experimentalmente;

X_v – valor certificado (material de referência).

A precisão dos métodos analíticos pode ser avaliada pela repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade, mas também por meio do cálculo do desvio padrão relativo (DPR). (INMETRO, 2010).

$$DPR (\%) = (DP / CMD) \times 100 \quad (3.9)$$

Em que:

DP – desvio padrão;

CMD – concentração média determinada

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

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

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

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

A tabela 6 apresenta os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), para os elementos determinados no presente estudo, por meio da técnica de ICP OES.

Tabela 6 - Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES

Limites de Detecção (mg L ⁻¹)		Limites de Quantificação (mg L ⁻¹)	
Al	0,07	Al	0,12
Ba	0,001	Ba	0,002
Cd	0,03	Cd	0,06
Cr	0,01	Cr	0,03
Co	0,03	Co	0,06
Cu	0,01	Cu	0,02
Fe	0,03	Fe	0,05
Mn	0,003	Mn	0,005
Ni	0,05	Ni	0,11
Pb	0,2	Pb	0,4
Ti	0,004	Ti	0,01
V	0,014	V	0,03
Zn	0,013	Zn	0,02

Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da medição dos parâmetros físico-químicos nos pontos de amostragem das águas do rio Tietê

A tabela 7 apresenta os parâmetros físico-químicos da água obtidos *in situ*, durante as campanhas de amostragem, para os pontos de 1 a 18, locais que incluem os pontos de coleta dos testemunhos. Essas medidas foram feitas durante a campanha de amostragem dos sedimentos superficiais e estão apresentadas aqui, para uma melhor visualização das condições do rio Tietê, nos pontos de amostragem dos testemunhos.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos obtidos *in situ*, durante as campanhas de amostragem (pontos T1 a T18)

(continua)

Ponto de Amostragem	Profundidade (m)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	ORP (mV)	OD (ppm)
T1A	0	6,51	33,3	18,8	+195	8,47
	0,5	6,51	---	18,3	+216	8,49
	1	6,5	---	18,3	+230	8,52
	1,5	6,5	---	18,3	+218	8,57
	2	6,5	---	---	+285	---
T1B	0	6,63	34,2	22,4	+254	8,87
	0,5	6,48	---	22,4	+259	8,77
	1	6,37	---	22,4	+261	8,68
	2	6,22	---	22,4	+263	8,04
T1C	0	6,67	34,8	22	+224	8,62
	1	6,38	---	22	+230	8,27
	2	6,03	---	22	+226	8,16
T2A	0	7,03	686	20,8	-398	1,23
	1	7,03	---	20,8	-397	1,18
	2	7,03	---	20,8	-394	1,03
	3	7,03	---	20,8	-392	0,73
	4	7,03	---	20,8	-382	0,65
T2A	0	7,01	690	22,7	-333	1,75
	1	7	---	22,7	-330	1,74
	2	7	---	22,7	-327	1,74
	3	6,99	---	22,7	-321	1,77
	4	6,98	---	22,7	-317	1,8
T2C	0	7	691	22,3	-337	1,2
	1	7	---	22,3	-328	1,12
	2	6,99	---	22,3	-324	1,04
	3	6,98	---	22,3	-323	0,94
	4	6,98	---	22,3	-321	0,81

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos obtidos in situ, durante as campanhas de amostragem (pontos T1 a T18)

(continuação)

T3A	0	7,21	640	19,2	-281	0,48
	1	7,2	---	19,2	-279	0,43
	2	7,21	---	19,3	-277	0,4
	3	7,21	---	19,4	-275	0,34
	4	7,21	---	19,4	-272	0,3
T3B	0	7,16	628	19,9	-281,5	0
	1	7,16	---	20	-282,5	0
	2	7,16	---	20,2	-282,3	0
	3	7,15	---	20,4	-282,1	0
	4	7,14	---	20,7	-283	0
T3C	0	7,26	619	20,7	-278,4	0
	1	7,26	---	20,9	-280,8	0
	2	7,26	---	21,1	-279,7	0
	3	7,26	---	21,4	-278,1	0
	4	7,24	---	22,5	-276,5	0
T4	0	7,42	450	25,2	+142,9	6,77
	2	7,42	---	25,2	+145,3	6,76
	3	7,4	---	25,2	+148,7	6,73
T5	0	5,52	441	25,8	+120	3,66
	1	5,48	---	25,8	+123	3,74
T6	0	7,18	432	26,8	+60	2
	2	7,17	---	26,8	+58,9	1,9
T7	0	7,1	430	26,7	+102	1,12
	2	7,19	---	26,8	+108	1,1
T8	1	7,33	514	26	+375	1,16
T9	1	7,31	517	26,2	435	1,27
T10	0	---	502	26,4	502	---
	1	7,33	---	26,4	363	1,61
T11	0	---	494	26,4	486	---
	1	7,3	---	26,4	369	2,02
T12	1	7,05	582	26,8	68	0,4
T13	1	7	574	26	88	0,6
T14	1	7,03	573	27	87,4	0,7
T15	1	7,16	570	28	170	0,9
T16		7,16	570	28		2,12
T17		7,45	563	21,4		1,3
T18		7,24	542	22,4		2,67

Fonte: Aadaptado de Rocha et al, 2015.

As figuras 10, 11, 12 e 13 apresentam os valores de pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD) e potencial de óxido-redução (ORP), respectivamente, medidos *in situ*, ao longo dos pontos amostrados (T1 a T18).

Conforme apresentado na figura. 10, as alterações nos valores de pH, ao longo do trajeto amostrado, mostraram-se mais discretas em relação aos outros parâmetros medidos. Não foi possível justificar o baixo valor de pH encontrado no ponto T5.

Figura 10 - Variação de pH em toda extensão do rio (T1 a T18)

Fonte: Aadaptado de Rocha et al, 2015.

Nos pontos de coleta T1A a T1C, represa de Salesópolis, antes de o rio atravessar a cidade de São Paulo, nota-se que a condutividade é baixa devido à presença de matéria orgânica proveniente, principalmente, da vegetação própria do reservatório e o oxigênio dissolvido está próximo do valor ideal para águas naturais, como mostram as figuras 11 e 12. O potencial de óxido redução (ORP) indica um estado oxidante, para águas não tratadas, como mostra figura 13.

Em T2 e T3, nas represas de Santana do Parnaíba e Pirapora do Bom Jesus, respectivamente, a condutividade atinge seu valor máximo, até agora, chegando a 700 μ S e o ORP atingindo os menores valores -400mV/Ag/AgCl, indicando alto nível de poluição, conforme mostrado na figura 13.

Nestes locais, o oxigênio dissolvido é praticamente zero. Também se eleva o pH, provavelmente pelo excesso de matéria orgânica acumulada nesses reservatórios,

provenientes de esgotos, como mostra figura 12. Estes pontos são os mais poluídos no trecho do presente estudo.

Figura 11 - Variação para o parâmetro condutividade, nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T18).

Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2015.

Figura 12 - Variação para o parâmetro OD, nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T18)

Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2015.

Figura 13 - Variação para o parâmetro potencial de oxi-redução (Ag/AgCl), nos respectivos pontos de amostragem (T1 a T15).

Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2015.

As concentrações de oxigênio dissolvido (Figura 12) apresentaram valores significativamente diferentes em cada trecho, iniciando com altos valores (8 ppm) em Salesópolis ate atingir ausência de oxigênio dissolvido em Pirapora do Bom Jesus (região do Alto Tietê). Na região do Médio Tietê, observou-se variação similar com altos valores de OD em Salto de Itu ate praticamente ausência de oxigênio no trecho Tietê-Laras, pontos T12 a T15. Alguns pontos, em decorrência da presença de quedas de água ou de turbulências devido a corredeiras, apresentaram um aumento na oxigenação do rio, como no caso do ponto T4, ponto de coleta em Salto de Itú. Neste ponto distinto, a oxigenação promove uma pequena recuperação das condições aeróbicas, por um trecho curto do rio, possibilitando a existência de peixes e atividade de pesca.

Contudo, em quase sua totalidade, os trechos do Alto e Médio Tietê ocorre degradação do rio pela introdução de efluentes industriais e domésticos, acarretando empobrecimento na concentração de oxigênio dissolvido e, na maior parte desses trechos, chegando a condições anaeróbicas.

Os resultados das medições apresentadas na tabela 7 estão numa relação aparentemente coerente, ou seja, quando as medições nestes reservatórios de ORP decrescem, as medições de condutividade aumentam e de oxigênio dissolvido (OD) aproximam-se de zero, mostrando um estado completamente redutor, devido à matéria

orgânica presente, ausência de oxigênio e alta condutividade pelo aporte de poluentes no rio, através de efluentes e redes de esgoto. Estes parâmetros encontram-se inversamente proporcionais aos determinados em Salesópolis.

Os pontos de coleta T1 a T3 encontra-se no Alto Tietê, aproximadamente 750 m de altitude e nos pontos T2 e T3 é, sem dúvida, onde se encontra a maior concentração de agentes poluidores no rio, devido aos despejos da RMSF.

A partir desse ponto, o rio apresenta um desnível de mais de 200 m descendo em direção ao interior do estado. Essa diferença de altitude “promove” uma oxigenação parcial do rio, notadamente a partir das medições do ponto T4. Este ponto de amostragem situa-se logo após a queda de água conhecida como Salto de Itú.

No trecho do rio amostrado entre a cidade de Itú e de Porto Feliz (pontos de amostragem T4 a T7) o nível de oxigênio dissolvido sobe até aproximadamente 7 ppm e decresce até 1 ppm, sendo que a oxigenação é mantida ao longo do rio por inúmeras pequenas corredeiras que movimentam fortemente a água. Assim, a vida aquática (peixes), embora nestes pontos seja possível, fica restrita neste trecho. Também, aqui nota-se a elevação do nível de ORP e diminuição do pH.

Nos próximos pontos de amostragem, da cidade de Porto Feliz até a cidade de Tietê (T8 a T11), as corredeiras ao longo do rio mantêm o oxigênio dissolvido em patamares de 1 a 2 ppm e, como consequência, o nível de ORP fica superior ao trecho anteriormente descrito, como mostram as figuras 12 e 13, respectivamente.

Cabe ressaltar que o pH, com a diminuição gradativa do OD, fica em torno de 7,0, como mostra a figuras 10

A partir da cidade de Tietê, provavelmente pelo aporte de esgoto doméstico e efluentes industriais da região, há um consumo do oxigênio dissolvido, aumento na condutividade e consequentemente, diminuição nos níveis de ORP, como mostram as figuras 11 a 13.

Adicionalmente, os pontos de amostragem de T12 a T15 representam o trecho de coleta entre a cidade de Tietê e o distrito de Laras, os quais demonstram níveis baixos de OD e de ORP indicando um estado redutor do rio. Pequena alteração desse estado é notada a partir de T13, onde o Rio Tietê recebe as águas do Rio Sorocaba, de melhor qualidade, possivelmente pela diluição das águas poluídas do Rio Tietê, conforme mostram as figuras 12 e 13.

4.2 Resultados das análises granulométricas e teores de matéria orgânica (MO), das amostras de sedimentos superficiais dos pontos 1 a 18.

A tabela 8 apresenta os resultados das análises granulométricas, e matéria orgânica (MO), conforme descrição feita no item 3.4.

Tabela 8 - Composição granulométrica e conteúdo de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento superficial, coletadas nos respectivos pontos de amostragem dos perfis sedimentares.

Testemunho	Identificação (local – ponto de amostragem)	Unidade	Argila (< 0,002 mm)	Silte (0,053-0,002 mm)	Areia Total (2,00 - 0,053 mm)	Classificação textural	M.O. (colorimétrico g/dm ³)
<u>T1A</u>	Salesópolis (Usina Parque do Rio Tietê) (T1)	%	8,7	4,8	86,5	Areia-franca	29
		g kg ⁻¹	87	48	865		
<u>T2A</u>	Santana do Parnaíba (Represa Edgard de Souza) (T2)	%	5,7	10,4	83,9	Areia-franca	9
		g kg ⁻¹	57,0	104,0	839,0		
<u>T3A</u>	Pirapora do Bom Jesus (Reservatório Rasgão) (T3)	%	22,0	28,0	50,0	Franca ou Franco-argiloarenosa	26
		g kg ⁻¹	220,0	280,0	500,0		
<u>T4</u>	Salto de Itua a Porto Feliz (T5)	%	16,5	19,1	64,4	Franco-arenosa	21
		g kg ⁻¹	165,0	191,0	644,0		
<u>T5</u>	Tietê (T11)	%	17,3	17,9	64,8	Franco-arenosa	n.d.
		g kg ⁻¹	173,0	179,0	648,0		
<u>T6</u>	Laras /Anhembi (T18)	%	41,3	52,8	5,9	Argilo-siltosa	40
		g kg ⁻¹	413	528	59		

Fonte: Adaptado de Rocha et al, 2015; n.d. – não determinado

4.3 Resultados da granulometria, determinação da taxa de sedimentação e datação nos testemunhos T1, T2 e T3.

4.3.1 Granulometria

Conforme já descrito anteriormente no item 3.5, apresentam-se na figura 14, os resultados da análise granulométrica dos testemunhos Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3), respectivamente, realizada no Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN.

Os três testemunhos analisados apresentaram maiores teores de fração grossa (% areia), em relação à fração fina (silte+argila), sendo o testemunho coletado em Santana de Parnaíba, o mais arenoso.

Figura 14 - Resultados das análises granulométricas dos testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3).

(continua)

Figura 14 - Resultados das análises granulométricas dos testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3).

(continuação)

(continuação)

Fonte: Autor

4.3.2 Taxa de sedimentação e datação por ^{210}Pb

Na figura 15 são apresentados os resultados da idade dos testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3), respectivamente.

Figura 15 - Resultados das datações pelo método do ^{210}Pb , para os testemunhos coletados em Salesópolis (T1), Santana do Parnaíba (T2) e Pirapora do Bom Jesus (T3)

Fonte: Autor

A coluna sedimentar coletada em Salesópolis (T1), apresentou uma idade de 42,7 anos e taxa de sedimentação média de 1,52 cm/a, começando em 2012 e alcançando o ano de 1970, aproximadamente. Para o testemunho de Santana de Parnaíba (T2), a coluna sedimentar apresentou idade de 52,4 anos e taxa de sedimentação média de 1,05 cm/a, tendo início em 2012 e atingindo o ano de 1959, aproximadamente. Para o testemunho de Pirapora do Bom Jesus (T3), a coluna sedimentar apresentou uma idade de 63,5 anos e taxa de sedimentação média de 0,63 cm/a, começando em 2012 e alcançando o ano de 1948, aproximadamente.

Conforme mostrado pelos resultados da datação, nenhum dos 3 perfis sedimentares atingiu os valores basais anteriores à formação dos reservatórios, conforme descrito anteriormente: Usina Parque do rio Tietê (Salesópolis), 1912; Represa Edgar de Souza (Santana de Parnaíba) em 1901 e represa de Pirapora (Pirapora do Bom Jesus), 1925.

Por problemas técnicos, não foi possível fazer essas medições nos outros 3 testemunhos.

4.4 Resultados das análises pela técnica de INAA

4.4.1 Validação da metodologia – critério de Z-score

Conforme pode ser visto na figura 16, a maioria dos valores de *Z-score* se encontrou dentro do intervalo de $-2 < Z < 2$, indicando que o método de INAA apresentou-se preciso e exato, para a determinação desses elementos, nos materiais de referência analisados.

Figura 16 - Valores de Z-Score para os materiais de referência Soil-5, BEN e SL-1, pela técnica de INAA

Fonte: Autor

4.4.2 Resultados das análises de perfis sedimentares pela técnica de INAA e comparação com os valores orientadores TEL e PEL

Pela técnica de INAA foram determinadas as seguintes concentrações dos elementos: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn. Os resultados aqui apresentados serão discutidos segundo a ordem: apresentação dos resultados por INAA, comparação com os valores orientadores TEL e PEL, valores de FE e *IGeo*, para cada um dos testemunhos, separadamente. As tabelas foram numeradas, segundo essa ordem de apresentação.

As tabelas 9 a 14 apresentam os resultados obtidos para os testemunhos T1, T2, T3, T4, T5 e T6, respectivamente, pela técnica de INAA. Juntamente com os resultados, estão apresentados os valores orientadores TEL e PEL e também os valores do NASC (*North American Shale Composite*) (TAYLOR & MCLENNAN, 1985).

Os valores obtidos para as amostras de sedimento, dos diferentes pontos de amostragem, foram comparados com os valores orientadores PEL e TEL, usados para avaliação da qualidade dos sedimentos. Esses valores são ferramentas que sintetizam informações sobre a relação entre as concentrações de substâncias químicas no sedimento e qualquer efeito biológico adverso resultante dessa exposição no ambiente aquático, estabelecidos pela CCME (2002) e adotados pela CETESB, para os elementos As, Cr e Zn.

Foram observados os seguintes comportamentos:

Resultados obtidos para o testemunho T1:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T1 (Tabela 9), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade (0 a 17 cm, aproximadamente): Br, Co, Cr, Fe, Sb, Sc e Zn.;

Elementos que apresentaram, em geral, aumento de concentração com a profundidade: Ba, Cs, Hf, Na, Rb, Ta, Th e U.

Elemento que não apresentou variação acentuada de concentração com a profundidade: Ca

As não foi determinado, provavelmente por estar abaixo do valor de LQ para esse elemento ($LQ = 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$).

Num estudo anterior também no Rio Tietê, Fávaro e col (2014), analisaram amostras de sedimento de fundo desde a região de Salesópolis (Reservatório Ponte Nova (P0), Biritiba Mirim (P1 e P2), Mogi das Cruzes (P3) e Suzano (P4). Os resultados obtidos pela técnica de INAA apresentaram altos valores de concentração para Hf, Th, U e elementos terras raras (ETRs), nos pontos P0 e, principalmente, P1 e P2.

Fazendo-se a correlação das concentrações dos elementos analisados com a granulometria das frações do perfil T1, para todos os elementos analisados (Figura 14), encontrou-se que: frações de 0 a 19 cm, com maior teor de silte e argila e, portanto, maior capacidade de adsorção de metais e elementos traço, respondeu positivamente para os elementos Br, Co, Cr, Fe, Sb, Sc e Zn (maior concentração dentro do perfil sedimentar). As frações de 23 cm a 69 cm de profundidade apresentaram maiores teores da fração areia em sua composição granulométrica e, portanto, menor capacidade de adsorção de metais. Porém, nessas frações os elementos Ba, Hf, Na, Rb, Ta, Th e U, apresentaram as maiores concentrações, dentro do perfil T1.

Já é de conhecimento que a fração do sedimento constituída por silte + argila ($< 63\mu\text{m}$) tem mais sítios para adsorção de metais pesados, que irão reter esses metais (FORSTNER & WITMANN, 1981). A fração silte+argila, retém mais os metais pesados por adsorção devido a sua maior área superficial e, portanto, com maior probabilidade de adsorção dos metais (DEVESA-REY et al, 2011).

Ao compararmos os resultados obtidos por INAA com os valores orientadores TEL e PEL, para os elementos As, Cr e Zn (Figuras 17 e 18), pudemos observar os seguintes resultados:

Cr ultrapassou o valor de TEL ($37,6 \text{ mg kg}^{-1}$), em todo o perfil, com maiores valores de concentração na faixa de 0 a 13 cm de profundidade (decréscimo de concentração com a profundidade), (Figura 17).

Zn apresentou valores de concentração abaixo dos valores de TEL, em todo perfil, também com maiores valores de concentração na faixa de 0 a 17 cm de profundidade (decréscimo de concentração com a profundidade), (Figura 18).

Em geral, pode-se concluir que para o semi metal As e o metal Zn, a qualidade de sedimentos está ótima ($<\text{TEL}$) e boa para o metal Cr, ao longo do perfil de sedimentos T1, de acordo com a classificação apresentada na tabela 1.

Figura 17 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T1

Fonte: Autor

Figura 18 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T1

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T2:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T2 (Tabela 10), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade (33 a 59 cm, aproximadamente): Co, Cr, Cs, Fe, Sb, Sc, Th e Zn.

Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Ca, Na e Ta;

Hf apresentou altos valores de concentração, ao longo de todo o perfil.

As não foi determinado, provavelmente por estar abaixo do valor de LQ para esse elemento ($LQ = 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$).

Comparando-se as concentrações dos elementos analisados com a composição granulométrica do perfil sedimentar T2, verificou-se que as frações de 17 a 31 cm de profundidade, foram as que apresentaram maior teor de silte e argila (Figura 14). Observou-se nessas frações, uma maior concentração dos elementos Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn, provavelmente pela maior capacidade de adsorção dessas frações.

Na comparação dos valores de concentração de As, Cr e Zn (Figuras 19 e 4.20) com os valores orientadores TEL e PEL, observou-se que:

As apresentou valores abaixo dos valores de TEL;

Cr ultrapassou o valor de TEL, somente na faixa de 17 a 29 cm de profundidade;

Zn apresentou valores de concentração abaixo de TEL, em todo perfil, com maiores valores de concentração na faixa de 17 a 29 cm de profundidade.

Nessas condições, os sedimentos desse perfil puderam ser classificados como de ótima qualidade ($<TEL$) para As e Zn e de boa qualidade, para o Cr.

Figura 19 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T2

Fonte: Autor

Figura 20 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T2

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T3:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T3 (Tabela 11), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade: Co, Hf e Na;

Elementos que apresentaram, em geral, aumento de concentração com a profundidade a partir da profundidade de 16 cm, até o final do perfil: As, Br, Co, Cs, Fe, Sb e Sc.

Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Ca, Rb, Ta, Th e U.

Os elementos Co, Cr, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn, apresentaram um maior valor de concentração nas fatias iniciais do testemunho (0 a 4 cm de profundidade), período esse que compreende os anos de 2013 a 1992, conforme os dados da datação do perfil (Figura 15).

Comparando-se o comportamento dos elementos, ao longo do perfil sedimentar, com a composição granulométrica (Figura 14), verificou-se que as frações de 20 a 40 cm, foram as que apresentaram maior teor de silte e argila, portanto, com maior capacidade de reter metais e elementos traço. Esse fato foi observado para a maioria dos elementos analisados, a saber: As, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn.

Quando os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn (Figuras 21, 22 e 23) foram comparados aos valores de TEL e PEL, pudemos observar:

As apresentou valores de concentração, na maioria do perfil, entre os valores de TEL e PEL;

Cr apresentou valores de concentração, na maioria do perfil, que excederam o valor de PEL (90 mg kg^{-1});

Zn apresentou valores de concentração que ultrapassaram o valor de PEL (315 mg kg^{-1}), na maioria do perfil sedimentar, alcançando valor tão alto quanto 1117 mg kg^{-1} , na profundidade de 24 cm.

A classificação da qualidade dos sedimentos ficou em boa para o As ($> 5,9 - 11,5 \text{ mg kg}^{-1}$), ruim para Cr ($90 - 135 \text{ mg kg}^{-1}$) e péssima para Zn ($> 473 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Vale ressaltar que os testemunhos T2 e T3 foram coletados em reservatórios localizados após a cidade de São Paulo, com grande influência antrópica de efluentes domésticos não tratados e industriais.

Fávaro e col. (2015) encontraram valores bem mais altos de concentração, para a maioria dos elementos analisados, no sedimento superficial coletado no mesmo ponto de coleta do perfil T2 (ponto 2A): As, $6,3 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr, 145 mg kg^{-1} e Zn, 668 mg kg^{-1} , mesmo

sendo a granulometria desse ponto constituída de 84% de fração areia e 16%, de fração silte+argila (classificação de areia franca). Já os valores encontrados para os sedimentos superficiais do ponto 3A, o mesmo de coleta do T3, foram da mesma ordem de concentração daqueles encontrados no perfil sedimentar, a saber: As, $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr, 158 mg kg^{-1} e Zn, 706 mg kg^{-1} . A composição granulométrica desse sedimento superficial apresentou 50% de areia e 50% da fração silte+argila (classificação de franco argilo arenoso).

Silva e colaboradores (2002), num estudo realizado no rio Tietê, descreveram que o reservatório de Pirapora recebe água do rio Pinheiros, o que aumenta consideravelmente a carga de poluição e conseqüentemente, na péssima qualidade da água do reservatório de Pirapora, indicado pela cor escura ao longo da represa e o intenso cheiro de gases (provavelmente CH_4 e H_2S). Os autores descrevem também a completa ausência de oxigênio dissolvido (OD) e valores de ORP de -583 mV , similar ao encontrado no presente estudo. Os autores concluem que a ausência de OD pode ser explicada pela atividade microbiana que metaboliza os altos níveis de matéria orgânica provenientes dos resíduos domésticos e industriais. Os valores encontrados para os sedimentos de fundo no ponto reservatório Rasgão, que corresponde ao ponto 3 do presente estudo (T3), comuns ao presente estudo, foram: Ca, $3,3 \pm 0,6 \text{ g kg}^{-1}$; Fe, $68 \pm 5 \text{ g kg}^{-1}$; Zn, $0,6 \pm 0,1 \text{ g kg}^{-1}$.

Mortatti e colaboradores (2012), num estudo realizado ao longo do rio Tietê, desde a sua nascente até a sua foz, analisaram 12 amostras de sedimento de fundo e encontraram para o ponto de Pirapora, valores de concentração total para Co de $26,8 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr, $126,8 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn, $421,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e Sc, $8,9 \text{ mg kg}^{-1}$ valores esses da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados no presente estudo, para os mesmos metais (Tabela 11).

Figura 21 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T3

Fonte: Autor

Figura 22 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T3

Fonte: Autor

Figura 23 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T3

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T4:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T4 (Tabela 12), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade: Br, Cr, Sc e Zn

Elementos que apresentaram, em geral, aumento de concentração com a profundidade: As, Cs, Rb, Ta, Th e U;

Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Ca, Co, Fe, Hf, Na e Sb.

Aqui cabe salientar, que todos os elementos analisados, apresentaram um aumento de concentração a partir da profundidade de 31 cm.

Não foi possível fazer a correlação da composição química do perfil com a composição granulométrica, pois não temos esses dados. Temos somente a composição do sedimento superficial, coletado bem próximo a esse testemunho (Ponto 5), que apresentou a seguinte composição granulométrica: argila, 16,5%; silte, 19,1% e areia, 64,4%, com consequente classificação textural de sedimento franco-arenoso.

Quando os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn (Tabela 12) (Figuras 24, 25 e 26), foram comparados aos valores de TEL e PEL, pudemos observar que:

As: valores abaixo do valor TEL, na maioria do perfil, com exceção da base do perfil ($6,3 \text{ mg kg}^{-1}$);

Cr: valores de concentração no intervalo entre TEL e PEL, com valores mais altos no topo e na base do perfil ($> \text{PEL}$);

Zn: valores de concentração no intervalo entre TEL e PEL, com valores mais altos no topo do perfil ($> \text{PEL}$) (0 a 15 cm de profundidade).

A classificação da qualidade dos sedimentos do perfil sedimentar T4 ficou em ótima para o As ($< 5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), regular para Cr ($> 63,7 - < 90 \text{ mg kg}^{-1}$) e ruim para Zn ($315 - 473 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Fávaro e col. (2015), encontraram valores mais baixos, em geral, para a maioria dos elementos analisados, no sedimento superficial coletado no ponto 5, ponto esse de coleta do perfil T4. Os valores encontrados foram: As, $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr, 68 mg kg^{-1} e Zn, 361 mg kg^{-1} . A composição granulométrica desse sedimento foi de 64% de fração areia, 19%, silte e 16,5%, argila (classificação textural de muito arenoso).

Para esse trecho do rio Tietê (Salto de Itu até Porto Feliz), não foi encontrado nenhum outro trabalho publicado na literatura, para comparação de valores de concentração para os elementos determinados no presente estudo.

Figura 24 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T4

Fonte: Autor

Figura 25 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T4

Fonte: Autor

Figura 26 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T4

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T5:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T5 (Tabela 13), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade: Cr, Rb e Zn;

Elementos que apresentaram, em geral, aumento de concentração com a profundidade: As e Cs;

Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Br, Ca, Co, Fe, Hf, Na, Sb, Sc, Ta, Th e U.

Vale salientar que a base do perfil (41 cm de profundidade) apresentou valores de concentração maiores para todos os elementos analisados por ser a fatia final do perfil com 3 cm ao invés de 2 cm, como as demais fatias do perfil. Devido a esse fato, esses valores foram excluídos das considerações acima.

Novamente não foi possível fazer a correlação da composição química do perfil com a composição granulométrica, pois não temos esses dados. Temos somente a composição do sedimento superficial, coletado bem próximo a esse testemunho (Ponto 11), com a seguinte composição granulométrica: argila, 17,3%; silte, 17,9% e areia, 64,8%, com consequente classificação textural de sedimento franco-arenoso.

Quando os resultados obtidos por INAA para o T5 (Tabela 13) para As, Cr e Zn foram comparados aos valores de TEL e PEL (Figuras 27,28 e 29), pudemos observar que:

As: apresentou valores acima de TEL nas frações mais profundas (28-41 cm) do perfil;

Cr: valores de concentração >TEL em todo o perfil e >PEL, somente na fração de 10-12 cm;

Zn: valores de concentração >TEL praticamente em todo o perfil e valores >PEL, principalmente nas frações mais superficiais do testemunho.

A classificação da qualidade dos sedimentos do perfil sedimentar T5 ficou em boa para o As ($> 5,9 - 11,5 \text{ mg kg}^{-1}$), regular para Cr ($> 63,7 - < 90 \text{ mg kg}^{-1}$) e regular para Zn ($> 219 - < 315 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Comparando-se os valores de concentração encontrados para a fatia mais superficial desse perfil (T5 – Ponto 11) (0-2 cm) com os valores publicados para o sedimento superficial do ponto 11 (FAVARO et al, 2018), coletado no mesmo local do perfil T5, observaram-se valores bem próximos, a saber: As, $4,1 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr, 90 mg kg^{-1} e Zn, 439 mg kg^{-1} .

Mortatti e colaboradores (2012), no estudo já mencionado anteriormente, estudaram a distribuição de metais pesados em sedimentos recentes (0 a 5 cm de profundidade) ao longo do rio Tietê e os valores encontrados para concentração total de alguns elementos, no ponto Tietê foi: Co, $20,8 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr, $132,1 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn, $218,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e Sc, $6,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Esses valores foram da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no presente estudo, sendo que os valores de Co ($9,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e o Cr (90 mg kg^{-1}) foram inferiores e os demais, acima dos valores encontrados no estudo de Mortatti e colaboradores (2012).

Figura 27 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T5

Fonte: Autor

Figura 28 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T5

Fonte: Autor

Figura 29 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T5

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T6:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T6 (Tabela 14), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade: As, Co, Fe, Rb, Sb, Sc, Th, U e Zn, mas com aumento de concentração a partir da profundidade 77 cm;

Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Br, Cs e Ta.

Novamente não foi possível fazer a correlação da composição química do perfil com a composição granulométrica, pois não temos esses dados. Temos somente a composição do sedimento superficial, coletado bem próximo a esse testemunho (Ponto 18), com a seguinte composição granulométrica: argila, 41,3%; silte, 52,8% e areia, 5,9%, com consequente classificação textural de sedimento argilo-siltoso.

Quando os resultados obtidos por INAA (Tabela 14) para As, Cr e Zn foram comparados aos valores de TEL e PEL (Figuras 30,31 e 32), pudemos observar:

As, excedeu os valores orientadores TEL, em todo o perfil, com classificação de boa qualidade, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Cr e Zn, os valores de concentração ultrapassaram o valor de TEL (Cr-37,6 mg kg⁻¹ e Zn-123 mg kg⁻¹), em todo perfil. Foram encontrados valores acima de PEL para os elementos Cr (90 mg kg⁻¹) e Zn (315 mg kg⁻¹), em alguns pontos dispersos no perfil, com os

sedimentos sendo classificados como de péssima qualidade, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Comparando-se os valores de concentração encontrados para a fatia mais superficial desse perfil (T6 - 0 a 10 cm), com os valores publicados para o sedimento superficial do ponto 18 (FAVARO et al, 2018), coletado no mesmo local do perfil T6, observaram-se valores maiores de concentração, para a maioria dos elementos analisados, conforme o esperado. Os valores encontrados para As, $8,8 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr, 42 mg kg^{-1} e Zn, 669 mg kg^{-1} , no sedimento superficial do mesmo ponto de coleta, foram mais baixos do que aqueles encontrados na fatia inicial do perfil T5, que continha a fração do perfil de 0 a 10 cm de profundidade.

Mortatti e colaboradores (2012) em estudo mencionado anteriormente, também amostraram sedimentos em Anhembi, e os valores encontrados para concentração total foram: Co, $20,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr, $137,9 \text{ mg kg}^{-1}$; Zn, $390,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e Sc, $5,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Esses valores foram da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no presente estudo, sendo que os valores de Co ($25,5 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr (173 mg kg^{-1}) foram bem similares e os demais (Tabela 14), acima dos valores encontrados no estudo de Mortatti e colaboradores (2012). Vale ressaltar que os dados do presente estudo correspondem a uma fatia superficial de sedimento, de 0 a 10 cm de profundidade.

No trecho Laras a Anhembi (ponto 18), onde as concentrações desses elementos foram as mais discrepantes, ou melhor, as mais altas para As, Cr e Zn, existem a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, fabricação de estruturas metálicas e indústrias químicas, que podem estar contribuindo para o aumento da concentração dos elementos analisados.

Outro fator que pode estar contribuindo, significativamente, para o aumento da poluição nos sedimentos do rio Tietê é o fato de que neste trecho do rio, desagüam quatro rios: Rio do Peixe, Ribeirão das Conchas, Rio Moquéim e Ribeirão da Jiboia. (HENRIQUE et al, 2015)

Os valores de concentração detectados no presente estudo para os elementos Br, Hf, Ta, Th e U foram muito similares aos valores observados em outros estudos realizados com sedimentos, em outros pontos do rio Tietê, tais como da cabeceira do rio até a cidade de Suzano (FAVARO et al, 2014) e da cabeceira até Pirapora do Bom Jesus (região do Alto Tietê) (ROCHA et al, 2015). Para U e Th, os valores foram bastante similares àqueles

reportados por Nascimento & Mozeto (2008), para o nível basal de sedimentos do rio Tietê. 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 contaminação.

Figura 30 - Comparação com os valores de TEL e PEL para As, ao longo do testemunho T6

Fonte: Autor

Figura 31 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Cr, ao longo do testemunho T6

Fonte: Autor

Figura 32 - Comparação com os valores de TEL e PEL para Zn, ao longo do testemunho T6

Fonte: Autor

Tabela 9 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Usina Parque do Rio Tietê (T1A – PONTO 1), Salesópolis, por INAA e resultados da datação pelo método do ²¹⁰Pb

Prof (cm)	Datação	Resultados da análise pelo método do T10																																		
		As	dp	Ba	dp	Br	dp	Ca (%)	dp	Co	dp	Cr	dp	Cs	dp	Fe (%)	dp	Hf	dp	Na	dp	Rb	dp	Sb	dp	Sc	dp	Ta	dp	Th	dp	U	dp	Zn	dp	
0	2013	n.d.		378	27	18	4	0,86	0,06	25,2	0,6	60,0	3,0	5,1	0,5	4,48	0,06	9,5	0,3	997	45	91	6	0,20	0,03	9,0	0,3	1,3	0,1	27,7	1,1	4,8	0,7	79	5	
3	2011	n.d.		408	29	17	4	0,88	0,05	22,6	0,5	58,8	2,8	6,0	0,7	5,17	0,09	8,0	0,3	695	41	91	6	0,32	0,04	9,6	0,3	1,7	0,1	29,2	1,1	5,0	0,7	78	5	
5	2010	n.d.		285	22	19	4	0,72	0,05	31,2	0,7	61,7	2,9	6,2	0,7	5,52	0,07	7,6	0,3	722	50	99	7	0,19	0,03	10,2	0,4	1,8	0,1	33,7	1,3	5,6	0,7	85	6	
9	2010	n.d.		432	30	15	3	0,79	0,06	19,1	0,5	64,1	3,0	7,4	0,8	4,43	0,05	11,0	0,4	n.d.		117	8	0,32	0,05	10,4	0,4	2,2	0,3	33,3	1,3	6,4	0,9	96	6	
13	1999	n.d.		228	21	16	3	0,64	0,05	14,6	0,4	58,5	2,8	6,4	0,7	3,41	0,06	2,3	0,1	188	33	55	4	n.d.		12,5	0,4	1,7	0,4	n.d.		4,9	0,7	78	5	
17	1997	n.d.		324	26	14	3	0,84	0,05	8,9	0,2	48,1	2,3	6,2	0,7	2,37	0,03	8,6	0,3	n.d.		89	6	0,21	0,03	8,8	0,3	1,5	0,1	25,2	1,0	4,4	0,6	67	5	
21	1994	n.d.		563	36	5	1	0,63	0,04	5,4	0,1	42,5	2,0	5,0	0,6	1,60	0,02	25,7	0,9	1920	88	114	7	0,24	0,03	5,5	0,2	1,6	0,1	39,8	1,6	6,4	0,9	44	3	
25	1990	n.d.		555	36	5	1	0,76	0,02	4,7	0,1	39,5	1,9	4,8	0,5	1,32	0,02	27,0	1,0	1716	79	115	8	n.d.		5,5	0,2	1,9	0,1	27,3	1,1	5,8	0,8	35	3	
29	1990	n.d.		878	82	2,8	0,6	0,98	0,04	6,2	0,2	48,1	3,4	7,5	0,6	1,69	0,03	31,8	1,6	2686	112	178	12	0,13	0,02	6,9	0,3	3,5	1,1	36,5	1,8	7,9	0,7	58	3	
33	1991	n.d.		743	63	2,6	0,4	0,89	0,04	6,0	0,2	45,4	2,2	7,2	0,6	1,62	0,03	30,9	1,0	2553	75	161	11	0,05	0,02	6,9	0,2	2,3	0,2	33,8	1,4	9,4	0,8	50	3	
37	1988	0,5	0,1	872	82	3,3	0,5	1,08	0,05	6,7	0,2	54,8	3,9	7,2	0,5	1,77	0,03	34,7	2,9	2725	114	203	13	0,15	0,02	7,5	0,3	4,7	0,8	38,8	1,9	9,7	0,8	63	3	
41	1981	n.d.		772	73	2,9	0,6	0,88	0,04	6,3	0,2	50,1	3,6	7,1	0,5	1,68	0,03	29,2	1,5	2554	106	192	13	0,17	0,02	7,1	0,3	3,9	0,7	35,0	1,7	8,5	0,7	58	3	
45	1985	0,6	0,1	890	84	3,2	0,6	0,98	0,04	6,8	0,2	54,5	3,9	7,6	0,6	1,72	0,03	36,8	1,6	2616	109	191	13	0,18	0,02	7,5	0,3	2,7	0,6	38,9	1,9	8,9	0,7	52	3	
49	1972	n.d.		853	81	2,9	0,6	0,97	0,04	6,9	0,2	53,2	3,8	7,3	0,6	1,65	0,03	37,0	1,9	2742	114	193	13	0,12	0,02	7,3	0,3	3,9	0,9	37,2	1,8	9,3	0,8	54	3	
53	1971	n.d.		876	83	3,5	0,5	0,95	0,05	6,5	0,2	53,0	3,8	7,3	0,6	1,68	0,03	33,8	2,8	2769	115	196	13	0,08	0,01	7,5	0,3	3,4	0,9	40,5	2,0	9,6	0,8	54	3	
57	1970	0,4	0,1	830	78	3,4	0,5	0,88	0,04	6,4	0,2	52,4	3,7	6,7	0,5	1,53	0,03	33,0	1,7	2667	111	193	13	0,11	0,02	6,9	0,3	2,8	0,5	35,6	1,7	8,9	0,8	54	3	
61	1970	n.d.		782	67	3,5	0,5	0,83	0,04	6,5	0,2	47,8	2,3	7,2	0,6	1,60	0,02	28,5	0,9	2731	80	183	12	0,07	0,02	7,1	0,3	2,0	0,2	29,1	1,2	8,9	0,8	54	3	
65	1970	n.d.		773	66	3,2	0,5	0,90	0,04	5,8	0,1	50,6	2,5	6,5	0,5	1,49	0,02	30,9	1,0	2737	80	172	11	0,18	0,02	6,6	0,2	2,4	0,2	31,2	1,2	8,9	0,8	45	3	
69		n.d.		704	59	2,9	0,4	0,91	0,05	5,3	0,1	40,5	2,0	6,5	0,5	1,39	0,02	35,1	1,1	2622	77	180	12	0,10	0,02	6,2	0,2	1,9	0,1	39,7	1,6	9,4	0,7	43	3	
NASC		2,0		636		0,7		2,59		28		125		5,2		4,00		6,3		7500		125		2,09		15		1,1		12		2,7		85		
TEL		5,9										37																							123	
PEL				17								90																							315	

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Fonte: Autor

Tabela 10 - Resultados (mg kg^{-1}) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Santana do Parnaíba (T2A – PONTO 2), por INAA resultados da datação pelo método do ^{210}Pb

Prof (cm)	Datação	Ca							Fe													
		As	Ba	Br	(%)	Co	Cr	Cs	(%)	Hf	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn				
0	2013	n.d.	608	2,5	0,61	4,3	25	3,3	1,17	16,5	1144	100	0,17	3,9	1,3	25,2	3,8	32				
5	2003	n.d.	573	1,1	0,53	4,4	26	4,6	1,21	19,3	833	105	0,14	4,9	1,4	27,7	4,5	35				
9	2003	n.d.	590	1,1	0,49	3,9	27	4,6	1,09	21,7	1823	105	0,12	4,6	1,4	31,7	5,6	29				
13	2002	n.d.	585	1,2	0,50	3,6	26	3,8	0,95	22,6	1786	106	0,22	4,1	1,4	25,7	5,4	37				
17	1997	n.d.	608	2,5	0,63	6,0	37	6,2	1,48	25,3	1662	126	0,15	6,4	4,0	31,5	5,7	50				
21	1997	n.d.	634	4,2	0,80	11,8	70	12,1	3,49	11,4	1545	158	0,49	12,9	2,3	42,1	7,0	107				
25	1995	n.d.	498	2,4	0,77	7,3	44	7,1	1,66	9,5	1404	116	0,24	7,9	1,6	25,4	4,4	58				
29	1993	n.d.	596	3,0	0,72	6,0	41	5,4	1,43	14,9	2253	132	0,18	6,5	2,3	21,3	7,0	60				
33	1990	n.d.	454	2,4	0,37	1,7	13	1,9	0,40	6,5	1874	92	nd	1,9	0,8	8,0	2,0	14				
37	1989	n.d.	593	1,9	0,54	3,7	32	3,6	0,88	14,5	2452	122	0,09	4,0	1,6	15,0	4,6	40				
43	1973	n.d.	289	1,7	0,48	0,9	7	1,2	0,23	5,6	2181	61	0,08	1,1	0,5	3,6	4,1	11				
49	1967	n.d.	483	0,6	0,45	1,9	17	1,9	0,46	12,0	1760	86	nd	2,4	1,3	13,5	2,5	17				
53	1959	n.d.	588	6,3	0,79	2,3	20	2,3	0,57	14,6	2190	104	nd	2,9	1,6	16,4	4,5	21				
59	-	n.d.	555	1,4	0,60	2,6	24	2,2	0,72	26,3	1844	96	0,08	3,1	1,6	26,4	4,5	26				
TEL		5,9					37,3											123				
PEL		17					90											315				
NASC		2,0	636	0,7	2,59	28,0	125	5,2	4,00	6,3	7500	125	2,09	15,0	1,1	12,0	2,7	85				

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Observação – Esse testemunho, devido a pequena quantidade de amostra em cada fatia do mesmo, analisou-se uma única amostra e, portanto, não há valores de desvio padrão da análise.

Fonte: Autor

Tabela 11 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Rasgão (T3A – ponto 3), Pirapora do Bom Jesus, por INAA e resultados da datação pelo método do ²¹⁰Pb

Resultados da datação pelo método do ¹⁴ C																																				
Prof (cm)	Datação	As	dp	Ba	dp	Br	dp	Ca (%)	dp	Co	dp	Cr	dp	Cs	dp	Fe (%)	dp	Hf	dp	Na	dp	Rb	dp	Sb	dp	Sc	dp	Ta	dp	Th	dp	U	dp	Zn	dp	
2	2013	5,6	0,2	549	54	2,3	1,0	1,71	0,15	14,2	2,3	118,4	3,8	3,7	0,3	3,61	0,29	22,6	1,3	3314	260	107	3	1,9	0,1	12,4	1,4	2,71	0,03	21,9	1,3	5,5	0,3	627	155	
4		5,7	0,3	526	23	2,4	1,2	1,74	0,02	12,4	2,6	99,8	19,6	3,4	0,1	3,20	0,05	20,8	2,9	2775	20	97	2	1,8	0,2	11,0	0,6	1,5	0,3	18,1	2,8	5,2	0,5	510	169	
6		1992	6,1	1,7	480	97	n.d.		1,68	0,46	9,8	0,9	84,0	0,1	3,4	0,2	2,99	0,25	17,5	4,3	2772	50	96	8	1,7	0,2	10,6	0,9	1,6	0,6	16,0	2,1	4,6	0,7	390	18
8	5,42		0,04	545	9	2,8	0,2	1,57	0,13	9,6	0,4	95,6	8,3	3,1	0,4	3,26	0,07	18,4	1,1	2928	39	94	15	1,9	1,1	11,6	0,2	3,5	1,7	16,8	1,2	4,8	0,7	383	37	
10	4,4		0,5	610	21	2,1	0,3	1,22	0,00	7,0	0,1	60,7	0,3	2,5	0,4	2,48	0,03	27,7	0,02	2760	1	67	1	0,5	0,0	9,2	0,1	1,8	0,3	18,3	0,7	4,8	0,3	204	6	
12	1991	4,2	0,3	587	142	2,3	0,1	1,42	0,08	10,8	2,5	87,4	4,2	2,8	0,1	2,71	0,02	30,6	0,9	2840	47	43	50	1,1	0,4	9,1	0,1	1,8	0,1	19,9	1,2	5,4	0,1	297	22	
14		4,9	0,6	634	164	5,2	3,3	1,12	0,01	9,11	0,03	88,8	3,6	3,2	0,3	2,90	0,02	17,2	0,8	2843	58	85	6	0,8	0,1	10,0	0,1	2,0	0,1	16,1	0,2	4,3	0,2	320	31	
16		4,0	0,6	678	30	1,8	0,2	0,83	0,08	9,0	1,0	68,8	4,5	2,3	0,2	2,54	0,03	20,8	1,1	2896	119	80	8	0,6	0,1	8,6	0,1	1,58	0,03	16,8	1,3	4,7	0,5	188	5	
18	1990	4,5	0,6	657	17	3,0	0,5	1,15	0,06	8,7	0,5	81,8	0,9	2,8	0,1	2,88	0,01	13,7	0,3	2609	40	78	0	2,2	0,1	9,7	0,2	1,7	0,2	15,6	0,1	4,25	0,02	326	8	
20		4,6	0,7	663	19	3,4	0,1	1,19	0,07	13,6	5,4	88,8	0,8	3,5	0,4	3,06	0,10	12,5	0,7	2703	100	78	8	1,6	0,2	10,2	0,4	2,0	0,1	15,5	1,2	4,2	0,1	415	32	
22		5,7	0,6	760	54	4,0	0,2	1,28	0,09	10,8	1,0	118,8	3,9	3,6	0,4	3,46	0,22	12,0	0,4	2858	15	88	4	2,6	0,4	11,4	0,4	2,1	0,1	17,4	0,2	4,6	0,3	623	13	
24	1989	8,7	1,0	857	135	5,8	0,3	1,57	0,17	13,4	0,6	200,5	7,4	4,9	0,1	5,00	0,05	10,2	0,02	2480	31	102	4	3,8	0,2	16,1	0,2	2,4	0,2	23,0	0,2	5,4	0,6	1117	16	
26		6,97	0,05	708	129	3,8	0,1	1,50	0,13	11,6	0,7	160,8	0,3	4,1	1,4	4,05	0,11	11,0	0,1	2748	20	77	11	2,8	0,1	13,0	0,1	2,1	0,1	18,4	1,2	4,9	0,5	842	100	
28		7,6	0,2	711	70	4,1	0,1	1,42	0,11	12,0	0,7	159,6	0,9	4,8	1,1	4,12	0,00	10,9	0,0	2729	54	93	8	2,9	0,1	13,6	0,1	2,1	0,4	18,6	0,3	5,4	0,5	846	23	
30	1989	6,3	0,1	627	43	3,8	0,5	1,52	0,04	10,7	0,3	138,0	5,6	4,7	0,3	3,96	0,02	11,8	1,1	2926	7	89	2	2,6	0,4	13,1	0,1	2,3	0,4	18,4	0,5	5,1	0,1	641	70	
32		6,1	0,4	604	32	3,2	0,4	1,55	0,15	10,5	0,2	125,1	8,6	3,3	0,3	3,65	0,16	13,7	0,2	2658	37	75	6	2,7	1,2	12,3	0,6	1,80	0,02	17,5	0,5	4,7	0,2	558	13	
34		6,5	0,2	686	62	3,3	0,7	1,42	0,07	11,2	0,2	104,2	0,9	3,7	0,1	3,71	0,03	12,6	0,7	2769	23	100	1	2,0	0,1	12,2	0,1	2,1	0,1	18,1	1,0	4,7	0,2	418	14	
36	1985	7,7	0,5	601	29	5,0	1,9	1,64	0,06	11,7	0,4	118,1	0,5	4,4	0,5	4,13	0,03	12,8	0,5	2571	11	93	18	3,1	1,2	13,5	0,1	2,36	0,01	19,9	0,5	5,1	0,4	558	9	
38		7,6	0,7	649	76	4,0	0,8	1,58	0,21	11,0	0,2	135,2	2,1	3,7	0,7	4,16	0,01	16,1	0,1	2445	94	88	0	3,4	0,8	13,4	0,2	2,1	0,1	22,5	0,6	5,6	0,5	604	25	
41		1948	7,5	0,9	661	39	2,9	0,4	1,39	0,03	11,0	0,4	110,2	3,7	4,3	0,3	4,22	0,05	12,2	0,5	2432	64	100	13	2,9	0,1	13,7	0,1	2,0	0,1	19,9	0,5	5,0	0,8	441	17
	TEL	5,9										37,3																							123	
	PEL	17										90																								315
	NASC	2		636				2,59		28		125		5,2		4		6,3		7500		125		2,09		15		1,1		12		2,7		85		

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Fonte: Autor

Tabela 12 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado em Salto de Itu (Salto de Itu até Porto Feliz) (T4 – ponto 5), por INAA

Prof (cm)	Ca										Fe																							
	As	dp	Ba	dp	Br	dp	(%)	dp	Co	dp	Cr	dp	Cs	dp	(%)	dp	Hf	dp	Na	Rb	Sb	dp	Sc	dp	Ta	dp	Th	dp	U	dp	Zn	dp		
0	3,7	0,2	529	26	4,2	0,4	0,57	0,07	12,8	0,1	120	4	4,3	0,2	3,57	0,03	11,4	0,3	1879	34	92	4	1,45	0,11	10,8	0,2	1,8	0,1	15,3	0,4	4,1	0,2	474	17
3	2,3	0,1	382	20	1,8	0,2	0,43	0,04	8,0	0,1	59	2	2,8	0,2	1,99	0,02	12,7	0,4	1848	33	74	3	0,84	0,07	6,8	0,2	1,2	0,1	14,4	0,4	3,1	0,2	240	9
6	4,0	0,2	504	24	2,6	0,3	0,11	0,05	10,0	0,2	79	3	4,1	0,2	2,46	0,02	14,6	0,5	2368	48	111	7	1,32	0,10	8,4	0,2	2,3	0,5	14,8	0,4	4,0	0,2	319	19
9	4,9	0,3	600	26	2,6	0,3	0,50	0,03	10,1	0,3	95	3	4,3	0,2	3,25	0,03	12,0	0,3	2225	47	98	3	1,43	0,09	9,8	0,2	1,6	0,1	15,2	0,4	4,2	0,2	355	12
12	4,4	0,3	642	32	2,4	0,4	0,50	0,05	10,7	0,3	105	5	5,0	0,4	3,36	0,04	11,7	0,4	2092	62	104	5	1,56	0,14	10,5	0,4	1,7	0,2	16,1	0,6	4,1	0,4	396	19
15	4,1	0,2	581	20	2,0	0,2	0,52	0,02	8,8	0,2	83	3	5,4	0,3	2,74	0,02	13,3	0,4	3132	66	124	4	1,26	0,08	8,5	0,2	2,7	0,1	15,8	0,4	4,9	0,3	314	11
18	4,1	0,2	488	21	1,5	0,2	0,40	0,02	8,1	0,2	61	2	5,0	0,3	2,29	0,02	12,7	0,4	3006	63	124	5	0,98	0,07	7,2	0,2	2,2	0,2	13,1	0,4	4,1	0,2	217	7
21	4,7	0,3	457	19	1,5	0,3	0,41	0,04	9,3	0,2	72	2	6,9	0,4	2,82	0,03	11,4	0,3	3590	75	154	6	1,51	0,10	8,1	0,2	2,1	0,1	14,7	0,4	4,3	0,4	192	11
23	4,5	0,3	468	19	1,3	0,2	0,48	0,04	9,3	0,2	71	2	6,3	0,3	2,94	0,03	11,0	0,3	3101	65	147	6	1,12	0,08	9,0	0,2	2,1	0,1	15,0	0,4	4,6	0,4	178	8
26	3,8	0,3	430	18	1,7	0,3	0,46	0,04	10,1	0,2	78	3	6,3	0,3	3,00	0,03	11,4	0,3	2919	62	146	6	1,33	0,17	9,1	0,2	1,9	0,1	14,9	0,4	4,3	0,3	211	8
29	3,6	0,3	433	17	1,5	0,2	0,42	0,02	7,8	0,1	50	2	4,7	0,5	2,36	0,02	12,8	0,3	3038	68	125	6	1,03	0,10	6,3	0,2	3,0	0,4	10,0	0,3	6,1	0,5	109	4
31	5,0	0,4	519	22	1,7	0,2	0,51	0,03	10,7	0,2	77	3	9,1	0,9	3,17	0,03	11,8	0,2	3797	80	210	9	1,59	0,15	9,9	0,3	3,2	0,1	19,4	0,6	9,5	0,7	133	5
33	6,3	0,5	517	22	2,5	0,3	0,54	0,03	12,5	0,2	101	4	8,1	0,8	3,60	0,04	11,4	0,2	1950	41	183	8	1,94	0,27	11,0	0,3	4,2	0,4	20,8	0,7	9,5	0,7	175	6
TEL	5,9										37,3										123													
PEL	17										90										315													
NASC	2		636		2,59		28		125		5,2		4,0		6,3		7500		125		2,09		15		1,1		12		2,7		85			

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Fonte: Autor

Tabela 13 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado em Tietê (T5 – ponto 11), por INAA.

Prof (cm)	Tabela 15 – Resonâncias (mg Ag ⁺) para as amostras de sedimentos de perfil coletadas em Poço (15 pontos P1), por NALIN																																	
	As	dp	Ba	dp	Br	dp	Ca (%)	dp	Co	dp	Cr	dp	Cs	dp	Fe (%)	dp	Hf	dp	Na	dp	Rb	dp	Sb	dp	Sc	dp	Ta	dp	Th	dp	U	dp	Zn	dp
2	4,4	0,2	501	22	2,7	0,3	0,57	0,06	9,5	0,2	90	3	3,5	0,2	2,69	0,03	12,2	0,3	1882	39	81	12	0,99	0,07	8,4	0,2	1,5	0,1	13,6	0,5	3,3	0,3	425	15
4	3,5	0,2	423	19	2,1	0,2	0,52	0,07	7,5	0,1	75	3	3,3	0,2	2,46	0,02	9,9	0,3	1925	40	74	11	0,74	0,05	7,5	0,2	1,2	0,1	11,3	0,5	2,4	0,2	320	11
6	3,7	0,2	421	19	2,1	0,2	0,43	0,05	7,2	0,1	69	2	3,3	0,2	2,44	0,02	11,5	0,3	1895	39	79	12	0,86	0,06	7,7	0,2	1,2	0,1	36,0	2,0	3,5	0,2	276	10
8	5,1	0,5	502	24	2,4	0,3	0,17	0,07	7,2	0,1	66	2	3,6	0,2	2,47	0,02	13,3	0,4	2147	43	82	4	0,82	0,05	8,1	0,2	1,5	0,1	12,4	0,3	3,7	0,2	229	10
10	3,7	0,2	453	21	2,5	0,3	n.d.		7,2	0,1	68	2	3,9	0,2	2,51	0,02	11,0	0,2	2008	40	93	4	1,27	0,15	8,2	0,2	1,3	0,1	13,3	0,4	3,5	0,2	246	10
12	6,1	0,3	558	27	4,0	0,4	0,31	0,11	9,5	0,2	95	3	3,9	0,2	3,32	0,03	10,6	0,3	1945	39	75	3	1,75	0,11	10,9	0,3	1,5	0,1	15,6	0,4	4,3	0,3	348	14
14	4,3	0,2	452	18	2,4	0,3	0,53	0,06	9,3	0,2	84	3	4,0	0,2	3,06	0,03	12,9	0,4	2325	55	88	4	1,05	0,07	9,8	0,2	1,3	0,1	14,8	0,4	3,5	0,2	309	11
16	7,9	1,3	507	20	2,3	0,3	0,41	0,08	9,1	0,2	84	3	4,6	0,2	3,00	0,03	12,5	0,3	2114	65	92	4	1,19	0,08	10,1	0,2	1,4	0,1	16,5	0,6	4,6	0,3	264	10
18	5,8	0,3	432	18	2,3	0,3	0,44	0,08	8,4	0,1	75	2	4,1	0,2	2,84	0,02	11,2	0,3	1898	41	83	3	1,02	0,07	9,4	0,3	1,4	0,1	14,1	0,4	4,4	0,3	275	14
20	4,8	0,2	497	22	2,4	0,3	0,33	0,07	8,0	0,1	68	2	3,8	0,2	2,58	0,02	12,4	0,4	1839	37	80	3	1,05	0,07	8,6	0,2	1,5	0,1	13,9	0,4	4,4	0,3	196	10
22	6,0	0,3	451	20	1,8	0,2	0,54	0,07	8,7	0,1	73	2	4,2	0,2	2,67	0,02	13,4	0,4	1772	36	79	3	1,17	0,08	9,9	0,2	1,4	0,1	13,4	0,4	4,3	0,3	209	8
24	5,0	0,2	396	18	1,3	0,2	0,21	0,06	7,3	0,1	51	2	3,5	0,2	1,98	0,02	12,7	0,4	1413	28	64	2	0,87	0,06	7,7	0,2	1,3	0,1	13,6	0,4	3,6	0,3	108	4
26	5,5	0,2	451	21	1,0	0,2	0,25	0,02	7,1	0,1	58	2	3,7	0,2	2,18	0,02	14,2	0,4	1478	30	60	3	0,89	0,06	8,1	0,2	1,2	0,1	14,5	0,4	4,7	0,3	139	4
28	9,1	0,2	439	19	1,5	0,2	0,30	0,02	7,9	0,1	58	3	4,1	0,2	2,39	0,02	12,4	0,3	1407	31	55	4	1,07	0,05	9,3	0,2	1,4	0,1	11,8	0,4	4,2	0,2	150	5
30	8,1	0,3	422	17	1,0	0,2	0,31	0,02	9,5	0,1	55	2	5,0	0,2	2,33	0,02	11,2	0,4	1352	33	68	5	0,90	0,06	9,8	0,2	1,4	0,1	11,7	0,4	4,1	0,3	168	4
32	7,2	0,4	391	19	1,3	0,2	0,32	0,02	10,9	0,2	60	2	5,2	0,8	2,54	0,02	12,8	0,4	1302	25	69	3	0,87	0,06	11,0	0,3	1,7	0,2	13,3	0,4	3,3	0,3	146	6
34	6,2	0,3	346	21	1,4	0,2	0,34	0,05	8,5	0,1	48	1	3,4	0,2	1,99	0,02	14,2	0,4	1559	30	65	3	0,90	0,06	8,6	0,2	1,7	0,2	12,3	0,3	3,5	0,3	111	5
36	9,2	0,8	528	32	2,1	0,3	0,54	0,09	8,4	0,1	53	2	4,6	0,2	2,15	0,02	13,7	0,5	1507	32	59	3	0,98	0,07	9,5	0,3	1,4	0,1	11,1	0,4	3,8	0,3	142	7
38	10,3	0,9	495	31	2,7	0,3	0,38	0,12	8,8	0,2	59	2	5,3	0,3	2,23	0,02	12,6	0,5	1285	29	59	3	1,21	0,09	9,7	0,3	1,5	0,1	13,3	0,5	3,7	0,3	174	13
41	13,4	1,1	650	45	4,8	0,6	0,76	0,11	20,3	0,4	84	3	9,7	0,5	3,47	0,03	9,2	0,4	1199	27	108	6	1,31	0,10	16,6	0,6	2,1	0,1	17,4	0,6	5,1	0,4	239	13
TEL	5,937,3123																																	
PEL	1790315																																	
NASC	26362,59281255,24,06,375001252,09151,1122,785																																	

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Fonte: Autor

Tabela 14 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no trecho Laras-Anhembi (T6 – ponto 18), por INAA.

Prof (cm)	As	dp	Ba		Br	dp	Ca (%)	dp	Co	dp	Cr	dp	Cs	dp	Fe (%)	dp	Hf	dp	Na	dp	Rb	dp	Sb	dp	Sc	dp	Ta	dp	Th	dp	U	dp	Zn	dp
0-10	11,5	2,2	678	71	5,9	0,8	1,33	0,11	25,5	0,5	173	9	6,2	0,4	5,50	0,06	8,2	0,1	1458	29	108	10	2,1	0,3	16,1	0,5	1,8	0,2	20,9	0,7	5,3	0,5	913	48
13-15	8,5	0,7	609	65	6,2	0,9	0,94	0,10	21,9	0,4	136	7	5,6	0,4	4,99	0,05	10,4	0,2	1465	29	112	10	1,7	0,3	14,8	0,4	1,5	0,1	18,2	0,6	4,4	0,4	634	33
17-19	24,1	2,0	557	60	18,1	3,0	0,68	0,09	21,3	0,4	120	6	5,2	0,4	5,05	0,05	9,8	0,2	1476	30	100	9	1,6	0,3	15,0	0,4	1,7	0,1	18,0	0,6	5,2	0,6	498	26
21-23	9,6	0,8	535	59	5,2	0,7	0,77	0,09	21,5	0,4	128	7	5,5	0,4	5,42	0,06	7,7	0,2	1306	26	114	10	1,6	0,3	15,4	0,4	1,6	0,2	18,9	0,7	5,2	0,5	513	27
25-27	8,2	0,7	713	74	5,1	0,7	0,89		21,5	0,4	120	6	5,7	0,4	5,17	0,05	7,6	0,1	1174	24	104	10	1,6	0,3	15,0	0,4	1,6	0,2	18,3	0,6	4,5	0,4	436	23
29-31	8,1	1,1	465	31	5,9	0,9	0,61	0,06	12,3	0,2	78	4	n.d.		3,35	0,01	23,9	0,4	1597	16	68	6	1,0	0,3	10,3	0,4	1,6	0,1	16,8	0,6	3,9	0,5	222	13
33-35	11,6	1,6	550	37	8,4	1,2	0,64	0,07	16,9	0,3	117	6	n.d.		4,17	0,02	13,4	0,2	1862	19	89	7	1,7	0,5	12,2	0,4	1,5	0,1	16,0	0,6	3,1	0,4	436	50
37-39	7,7	2,3	514	33	n.d.				13,0	0,2	97	5	n.d.		3,65	0,01	14,0	0,2	1929	20	83	7	1,2	0,4	10,7	0,4	1,5	0,1	14,7	0,5	2,8	0,3	354	40
41-43	13,4	1,8	655	42	9,4	1,4	0,73	0,06	16,0	0,3	123	7	n.d.		4,78	0,02	10,3	0,2	1549	16	97	8	2,1	0,7	15,1	0,5	1,8	0,1	18,8	0,7	n.d.		378	43
45-47	7,5	2,3	634	40	n.d.		0,42	0,09	11,7	0,2	90	5	n.d.		3,38	0,01	13,1	0,2	2117	22	83	7	1,3	0,4	11,0	0,4	1,5	0,1	13,8	0,5	2,9	0,3	269	31
49-51	8,3	1,2	781	56	6,1	0,9	1,10	0,19	14,2	0,3	151	8	6,2	1,0	4,92	0,05	13,3	0,2	1731	34	99	7	1,7	0,3	15,0	0,4	1,8	0,1	21,4	0,7	4,4	0,9	n.d.	
53-55	6,7	1,0	669	48	5,0	0,8	0,81	0,07	11,8	0,2	130	7	5,4	0,9	4,00	0,04	11,9	0,2	2047	40	97	7	1,7	0,3	12,2	0,3	1,3	0,1	18,0	0,6	3,9	0,6	500	26
57-59	7,9	1,2	525	40	3,5	0,5	0,58	0,06	11,1	0,2	103	6	4,7	0,8	3,96	0,04	10,5	0,2	1927	38	88	6	1,3	0,2	12,4	0,4	1,6	0,1	17,5	0,6	4,3	0,8	323	17
61-63	7,4	1,1	460	34	2,9	0,4	0,82	0,15	9,6	0,2	93	5	4,4	0,7	3,49	0,04	17,1	0,3	1728	34	91	6	1,1	0,2	11,1	0,3	1,4	0,1	17,6	0,6	4,1	0,6	270	14
65-67	9,1	1,3	457	34	3,5	0,5	0,92	0,19	11,8	0,2	101	6	4,9	0,8	4,22	0,04	10,9	0,2	1579	31	86	6	1,3	0,2	12,4	0,4	1,3	0,1	18,5	0,6	4,3	0,8	290	15
69-71	2,3	0,2	379	25	1,6	0,2	0,22	0,03	5,3	0,1	43	2	2,6	0,2	1,67	0,02	17,3	0,3	1996	42	75	7	0,5	0,1	5,4	0,2	0,8	0,0	10,1	0,3	2,5	0,3	114	7
73-75	5,0	0,4	594	37	3,1	0,5	0,18	0,05	9,9	0,2	97	5	3,8	0,3	3,25	0,03	10,3	0,2	2231	47	97	9	1,3	0,2	9,2	0,3	1,6	0,1	13,1	0,4	3,6	0,4	341	21
77-79	8,6	0,7	555	35	5,4	0,8	0,78	0,06	13,0	0,2	165	12	5,1	0,3	4,60	0,05	10,2	0,2	1767	37	113	10	2,2	0,3	13,2	0,4	1,5	0,1	17,7	0,6	4,3	0,5	642	39
81-83	8,8	0,7	664	41	5,4	0,8	1,00	0,07	14,0	0,3	150	8	5,7	0,4	5,05	0,05	11,0	0,2	1691	36	122	11	1,8	0,3	15,3	0,4	1,6	0,1	20,6	0,7	5,4	0,7	449	27
85-88	9,9	0,8	577	37	6,9	1,0	0,61	0,06	15,0	0,3	142	7	6,2	0,4	5,41	0,06	9,8	0,2	1472	31	125	12	1,5	0,2	16,6	0,5	1,8	0,1	21,8	0,7	4,7	0,5	390	24
TEL	5,9										37,3																						123	
PEL	17										90																						315	
NASC	2		636				2,59		28		125		5,2		4,0		6,3		7500		125		2,09		15		1,1		12		2,7		85	

n.d. – não determinado; dp – desvio padrão da média (duplicata)

Fonte: Autor

4.4.3 Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo) para os resultados dos elementos determinados por INAA, nos perfis sedimentares

O fator de Enriquecimento (FE) foi calculado conforme descrito no item 3.7 e o índice de geoacumulação (*IGeo*), no item 3.8. Essas ferramentas são utilizadas para avaliação do grau de poluição para metais e outros elementos de interesse, que não possuem valores orientadores como TEL e PEL, para que se possa fazer uma avaliação da presença ou não de contribuição antrópica, em amostras de solos e sedimentos. No presente estudo, eles foram calculados para os demais elementos analisados por INAA. Foram utilizados como valores de referência os valores do NASC para todos os perfis analisados. Foram utilizados também os valores da última fatia dos perfis T1, T2 e T3, embora os valores basais não tenham sido atingidos (valores antes da construção das represas), conforme já descrito no item 4.3.2. Esses valores considerados basais também foram utilizados para o cálculo do *IGeo*, com a correção da % de finos, conforme descrito no item 3.8.

Para os perfis T4, T5 e T6, os menores valores de concentração foram encontrados nas fatias T4-29, T5-34 e T6-69, respectivamente, e esses valores de concentração foram então utilizados como valores basais regionais.

Foram destacados apenas os valores de $FE > 1,5$, indicando que a principal contribuição desses elementos pode ser de origem antrópica. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição de origem antrópica. (ZHANG & LIU, 2002).

No caso de avaliação do nível de poluição pelo *IGeo*, utilizou-se a classificação da tabela 5, para os perfis T1, T2 e T3. Como não dispúnhamos dos dados de granulometria para os perfis T4, T5 e T6, não foi possível calcular os valores de *IGeo*.

A tabela 15 apresenta os dados de granulometria (% de areia, argila e silte) para os perfis sedimentares T1, T2 e T3, determinados conforme mencionado no item 4.3.1.

Tabela 15 - Composição granulométrica e % de finos, dos perfis T1, T2 e T3

TESTEMUNHO T1					TESTEMUNHO T2					TESTEMUNHO T3				
Prof. (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	% Finos (Silte + Argila)	Prof. (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	% Finos (Silte + Argila)	Prof. (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	% Finos (Silte + Argila)
0-3	53,5	21,5	25,0	46,5	0-3	85,0	6,3	8,8	15,0	0-2	48,0	30,0	18,0	48,0
5-7	50,7	26,0	23,3	49,3	5-7	76,3	8,8	13,8	22,5	4-6	50,0	26,0	18,0	44,0
9-11	46,6	24,9	28,5	53,4	9-11	82,5	6,3	11,3	17,5	8-10	60,0	24,0	14,0	38,0
13-15	35,5	28,8	35,8	64,6	13-15	80,0	7,5	10,0	17,5	12-14	70,0	18,0	10,0	28,0
17-19	13,6	20,4	66,0	86,4	17-19	65,0	15,0	20,0	35,0	16-18	60,0	20,0	14,0	34,0
21-23	39,5	27,6	32,9	60,5	21-23	21,3	30,0	47,5	77,5	20-22	46,0	28,0	26,0	54,0
25-27	71,8	12,8	15,5	28,3	25-27	53,8	20,0	26,3	46,3	24-26	36,0	34,0	30,0	64,0
29-31	71,3	13,9	14,9	28,8	29-31	65,0	16,3	18,8	35,0	28-30	32,0	36,0	26,0	62,0
33-35	65,6	16,6	17,8	34,4	33-35	93,8	1,3	3,8	5,0	32-38	48,0	20,0	30,0	50,0
37-39	64,3	14,6	21,1	35,7	37-39	77,5	8,8	11,3	20,0	36-38	34,0	30,0	34,0	64,0
41-43	62,9	13,9	23,3	37,2	41-43	96,3	2,5	1,3	3,8	38-41	24,0	44,0	32,0	76,0
45-47	61,3	14,4	24,4	38,8	45-47	96,3	2,5	1,3	3,8					
49-51	61,6	14,5	23,9	38,4	49-51	90,0	5,0	5,0	10,0					
53-55	63,3	12,5	24,3	36,8	53-55	60,0	17,5	13,8	31,3					
57-59	64,9	13,1	22,0	35,1	57-59	91,3	5,0	3,8	8,8					
61-63	71,6	11,5	16,9	28,4	59-61	85,0	3,8	2,5	6,3					
65-67	66,9	11,8	21,4	33,2										
69-71	70,0	11,9	18,1	30,0										

Resultados obtidos para o perfil T1:

A tabela 16 apresenta os valores de FE e *IGeo*, para as amostras desse testemunho. Quando os valores de FE foram calculados utilizando-se os valores de referência do NASC, foram observados valores de FE muito altos para os elementos Br, Hf, Ta, Th e U. Todos os outros elementos analisados apresentaram valores de $0,5 < FE < 1,5$, indicando que essas concentrações são devidas, provavelmente, a origem crustal ou processo natural de intemperismo.

Quando os valores de concentração da ultima fatia do perfil T1 (69 cm) foram utilizados como valores basais regionais (Tabela 16), os valores de FE encontrados foram bem distintos daqueles obtidos com os valores do NASC como referência. Valores de $FE > 1,5$ foram encontrados somente para Br, Co, Fe, Sb e Ta, principalmente nas fatias mais superficiais (0 a 11 cm de profundidade) e nas mais profundas, para o Ta.

A figura 33 apresenta um gráfico de três eixos: FE x Profundidade x Ano das fatias do perfil, para os elementos que apresentaram $FE > 1,5$, utilizando-se a base do perfil como valores basais. Conforme já dito anteriormente, nas frações de 0 a 21 cm (de 2013 a 1994), tem-se maior teor de finos (Tabela 15) e, portanto, maior capacidade de adsorção de metais e elementos traço, e que respondeu positivamente para os elementos Br, Co, Fe e Sb (maiores concentrações dentro do perfil sedimentar e maiores valores de FE). As frações de 23 cm a 69 cm de profundidade, correspondendo ao período de 1990 a 1970, apresentaram maiores teores da fração areia em sua composição granulométrica e, portanto, menor capacidade de adsorção de metais. Porém, nessas frações o elemento Ta, apresentou as maiores concentrações e valores de FE, dentro do perfil sedimentar T1.

Os valores de $IGeo$ calculados a partir da correção para a % de finos, apresentaram valores de $0 < IGeo < 1$ somente para Br, Co e Fe, nas fatias mais superficiais do perfil. Nesse caso os valores de $IGeo$ confirmaram os valores obtidos para os valores de FE para Br, Co e Fe, com valores de $0 < IGeo < 1$, com classificação de sedimento não poluído.

A partir da análise dos resultados de FE e $IGeo$ obtidos para o perfil sedimentar T1, pudemos concluir que os teores dos elementos encontrados são, provavelmente, devido a litologia da região e a granulometria do perfil sedimentar e não devido a uma contribuição antrópica. Verificou-se também que quando os valores de concentração da última fatia do perfil foram usados como valores basais regionais, foram obtidos valores mais realistas para essas ferramentas de avaliação de presença de contribuição antrópica.

No primeiro artigo publicado com os dados dos sedimentos superficiais na região do Alto Tietê, do mesmo projeto a que esse estudo faz parte (municípios de Salesópolis até Porto Feliz), Favaro e col (2015) discutiram que a região da nascente do rio Tietê, onde foi coletado o testemunho de sedimento T1, se trata de uma região essencialmente agrícola e que os altos valores de FE encontrados para Hf, Th e U, poderiam estar relacionados a presença de fertilizantes.

Nascimento e Mozeto (2008) realizaram um estudo em sedimentos superficiais (fração $< 63 \mu m$ e digestão total) ao longo do rio Tietê, para estabelecimento de valores regionais basais para metais e metalóides, para cada uma das regiões, a saber: Alto Tietê, Médio Tietê, Medio-Baixo Tietê e Baixo Tietê. Para a região do Alto Tietê, na qual Salesópolis está inserida, os valores foram: Co – 19 ± 3 , Cr – 36 ± 7 , Th – 24 ± 8 , U – 12 ± 5 e Zn – $82 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$. Esses valores foram bastante concordantes com os valores obtidos

para a fatia superficial de sedimento do perfil T1, conforme mostrado na tabela 9. Entretanto devemos ressaltar que no presente estudo, analisou-se a fração total do sedimento (< 2 mm) e não a fração fina.

Tabela 16 - Valores de FE (>1,5), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (69 cm de profundidade), como valores basais e valores de $0 < I_{Geo} < 1$, para o perfil sedimentar T1.

	FE (NASC)									FE (Base do perfil)				<i>IGeo</i>		
Prof (cm)	Fe									Fe				Fe		
	Ba	Br	Cs	(%)	Hf	Rb	Ta	Th	U	Br	Co	Sb	Ta	Br	Co	(%)
0		44	1,6	1,9	2,5		2,0	3,8	3,0	4,4	3,2	2,2		0,9	0,5	
3		39	1,8	2,0	2,0		2,4	3,8	2,9	3,8	2,7	2,4	2,1	0,7	0,2	0,1
5		41	1,8	2,0	1,8		2,3	4,1	3,0	4,0	3,5	2,4		0,8	0,6	
9		32	2,1	1,6	2,5		2,8	4,0	3,4	3,2	2,1	1,9	1,9	0,9	0,5	
13		28	1,5				1,8		2,2	2,8						
17		36	2,0		2,3		2,3	3,6	2,8	3,5			1,5			
21	2,4	20	2,6		11,0	2,5	3,9	9,0	6,4	1,9			2,6			
25	2,4	18	2,5		11,6	2,5	4,5	6,2	5,8	1,8						
29	3,0	9	3,1		11,0	3,1	6,8	6,6	6,3					1,6		
33	2,5	8	3,0		10,6	2,8	4,4	6,1	7,6							
37	2,7	9	2,7		11,0	3,2	8,4	6,4	7,2					2,0		
41	2,5	9	2,8		9,7	3,2	7,4	6,1	6,6					1,8		
45	2,8	9	2,9		11,7	3,1	4,8	6,5	6,6							
49	2,7	9	2,9		12,0	3,2	7,1	6,3	7,0					1,7		
53	2,7	10	2,8		10,7	3,1	6,1	6,7	7,1							
57	2,9	11	2,8		11,5	3,4	5,4	6,5	7,2							
61	2,6	11	2,9		9,5	3,1	3,8	5,1	7,0							
65	2,7	10	2,8		11,1	3,1	4,8	5,9	7,5							
69	2,7	10	3,0		13,5	3,5	4,1	8,0	8,4							

Fonte: Autor

Figura 33 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T1

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T2:

A tabela 17 apresenta os valores de FE e *IGeo*, para as amostras do testemunho T2. Valores de $FE > 1,5$ foram observados para Ba, Cs, Rb, Ta, Th e U; $FE > 10$ para Br e Hf e apenas quatro valores de $FE > 1,5$, para o Zn, quando usamos os valores do NASC como valores basais. Todos os outros elementos analisados apresentaram valores de $0,5 < FE < 1,5$, indicando que essas concentrações são devidas, provavelmente, a origem crustal ou processo natural de intemperismo.

Quando os valores de FE foram calculados utilizando-se os valores da base do perfil sedimentar, somente Br e Sb apresentaram alguns valores de $FE > 1,5$, ao longo do perfil. A figura 34 apresenta um gráfico de três eixos: FE x Profundidade x Idade das fatias do perfil, para esses elementos. Verificou-se que os picos nos valores de FE para o Br,

corresponderam aproximadamente aos anos de 1959, 1973 e 1990, com valores de % de areia de 90, 96,3 e 93,8, respectivamente (Tabela 15). Não foi possível discutir o comportamento do Sb, ao longo do perfil sedimentar.

Quando os valores de *IGeo* foram calculados conforme já descrito anteriormente para o perfil sedimentar T1, valores de *IGeo* < 0, para todos os elementos analisados, foram obtidos com classificação de sedimentos não poluídos (nível basal), confirmando as conclusões mencionadas anteriormente para os valores de FE.

Tabela 17 - Valores de FE (>1,5), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (57-59 cm de profundidade), como valores basais, para o perfil sedimentar T2.

Prof (cm)	Datação	FE (NASC)									FE (Base do perfil)	
		Ba	Br	Cs	Hf	Rb	Ta	Th	U	Zn	Br	Sb
0	2013	3,7	13,7	2,4	10,1	3,1	4,5	8,1	5,4		1,4	1,7
5	2003	2,8	4,8	2,7	9,4	2,6	3,9	7,1	5,1			
9	2003	3,0		2,9	11,2	2,7	4,2	8,6	6,8			
13	2002	3,4	6,3	2,7	13,1	3,1	4,7	7,8	7,3	1,6		2,1
17	1997	2,2	8,4	2,8	9,4	2,4	8,5	6,2	4,9			
21	1997		7,0	2,7	2,1	1,5	2,4	4,1	3,0			1,5
25	1995	1,5	6,5	2,6	2,9	1,8	2,8	4,0	3,1			
29	1993	2,2	9,9	2,4	5,5	2,4	4,8	4,1	6,0	1,6		
33	1990	5,6	27,1	2,9	8,1	5,8	5,7	5,3	5,8		2,8	
37	1989	3,5	10,2	2,6	8,6	3,7	5,5	4,7	6,4	1,8		
43	1973	6,2	33,1	3,1	12,1	6,7	6,2	4,1	20,7	1,8	3,4	2,8
49	1967	4,7	5,4	2,3	11,9	4,3	7,4	7,0	5,8			
53	1959	4,8	46,6	2,3	12,0	4,3	7,5	7,1	8,6		4,8	
59		4,2	9,7	2,0	20,2	3,7	7,0	10,6	8,1			

Fonte: Autor

Figura 34 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T2.

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T3:

A tabela 18 apresenta os resultados de FE para os dados de concentração do perfil T3. Foram encontrados valores de FE >1,5 para os elementos As, Cs, Hf, Rb, Ta, Th e U e ainda maiores (FE>4,0) para Br e Zn, indicativo de poluição de origem antrópica, para os valores do NASC como valores basais.

Quando os valores de concentração da ultima fatia do perfil T3 (41 cm) foram utilizados como valores basais regionais (Tabela 18), os valores de FE encontrados foram bem distintos daqueles obtidos com os valores do NASC como referência. Valores de FE>1,5 foram encontrados somente para Br, Hf, Na e Zn, com maiores valores de FE (2<FE<4) para Hf, de 0 a 18 cm de profundidade e o Zn, com alguns valores de FE>1,5, no intervalo de 22 a 28 cm, com % de finos variando de 54 a 62 % (Tabela 15).

A figura 35 apresenta um gráfico de três eixos: FE x Profundidade x Idade das fatias do perfil, com os dados da Tabela 18. Verificou-se que o Br apresentou um pico no

valor de FE em 14 cm, o que corresponde aos anos de 1990-1991, e posterior decréscimo ate a superfície. Para o Hf foram observados dois picos nos valores de FE, em 12 e 16 cm de profundidade, o que corresponde aos anos de 1990-1991, e posteriormente, uma tendência de aumento ate a superfície. Para o Zn, observou-se um pico de FE na profundidade de 24 cm, aproximadamente no ano de 1989, com posterior decrescimento ate a profundidade de 10 cm (1991-1992) e, em seguida, com tendência de aumento ate a superfície. Nesse perfil a presença da % de finos variou de 54 a 76%, de 20 a 41 cm de profundidade, ou seja, na parte mais profunda do perfil e de 34 a 48 %, de 18 cm ate a superfície, respectivamente.

A tabela 19 apresenta os resultados de *IGeo* para os dados de concentração do perfil T3. Valores de $0 < IGeo < 1$ (Classe 1 – não poluído), para os elementos Ba, Br, Co Cr, Na, Rb, Sc, Ta, Th, U e Zn e $1 < IGeo < 2$ (Classe 2 – moderadamente poluído) para Hf, foram encontrados ao longo de todo o perfil sedimentar T3.

Tabela 18 - Valores de FE ($>1,5$), utilizando-se os valores do NASC e da concentração da última fatia (38-41 cm de profundidade), como valores basais, para o perfil sedimentar T3.

Prof (cm)	Datação	FE (NASC)								FE (Base do perfil)			
		As	Br	Hf	Sb	Ta	Th	U	Zn	Br	Hf	Na	Zn
2	2013	3,4	4,0	4,3		3,0	2,2	2,5	8,9		2,0		1,6
4		3,9	4,7	4,5		1,9	2,1	2,6	8,2		2,1		
6	1992	4,3		3,9		2,1	1,9	2,4	6,5		1,9		
8		3,5	5,2	3,8		4,1	1,8	2,3	5,8		1,8		
10		3,6	4,9	7,2		2,7	2,5	2,9	3,9		3,4	1,7	
12	1991	3,5	5,4	8,0		2,7	2,7	3,3	5,8		3,8	1,8	
14		3,7	11,1	4,1		2,7	2,0	2,4	5,6	2,5	1,9	1,6	
16		3,5	4,5	5,8		2,5	2,4	3,0	3,9		2,7	1,9	
18	1990	3,5	6,6	3,4	1,6	2,4	2,0	2,4	5,9		1,6		
20		3,4	7,1	2,9		2,7	1,9	2,3	7,2	1,6			
22		3,8	7,5	2,5	1,6	2,5	1,9	2,2	9,6	1,7			1,7
24	1989	4,1	7,7	1,5	1,7	2,0	1,8	1,9	12,2	1,7			2,2
26		4,0	6,3	2,0		2,2	1,8	2,1	11,4				2,0
28		4,2	6,5	1,9		2,1	1,7	2,2	11,0				1,9
30	1989	3,6	6,2	2,1		2,4	1,8	2,2	8,6				
32		3,7	5,6	2,7	1,6	2,0	1,8	2,1	8,0				
34		4,0	5,8	2,5		2,3	1,9	2,1	6,0				
36	1985	4,3	7,9	2,3	1,6	2,4	1,8	2,1	7,3	1,7			
38		4,3	6,4	2,9	1,8	2,1	2,1	2,3	8,0				
41	1948	4,1	4,5	2,1		2,0	1,8	2,0	5,7				

Fonte: Autor

Figura 35 - Variações do FE (base do perfil) em relação à profundidade e a idade das fatias do perfil T3.

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T4:

A tabela 20 apresenta os resultados de FE para os dados de concentração do perfil T4. Foram encontrados valores de $FE > 1,5$ para os elementos As, Br, Cs, Hf, Rb, Ta, Th e U e ainda maiores ($3,0 < FE < 8,0$) para Br e Zn, com maiores valores para o topo do perfil, quando os valores do NASC foram usados como valores basais. A figura 36 apresenta a variação dos valores de FE em relação à profundidade no perfil sedimentar T4. Foi possível observar um padrão de comportamento muito similar para os elementos Br e Zn, com tendência de decréscimo de concentração com a profundidade, com valores de FE maiores na superfície. Os demais elementos também apresentaram padrão de comportamento bem similar, com pouca variação ao longo do perfil sedimentar.

Quando os valores de concentração da fatia correspondente à profundidade de 29 cm, a de menor valor de concentração dentro do perfil sedimentar, foram utilizados como valores basais regionais (Tabela 20), os valores de FE encontrados foram bem distintos daqueles obtidos com os valores do NASC como referência e somente valores de $1,5 < FE < 3$ foram encontrados para o metal Zn. Esse resultado parece confirmar uma possível presença de contribuição antrópica nesse perfil para o Zn, a partir da profundidade de 18 cm até o topo do perfil T4. Os demais elementos parecem ser característicos da litologia da região.

Como não dispúnhamos dos dados de granulometria para esse perfil, não foi possível calcular os valores de *IGeo*.

Tabela 20 - Valores de $FE > 1,5$ utilizando-se os valores do NASC e de concentração da fatia correspondente a 29 cm de profundidade como valores basais, para o perfil sedimentar T4.

	FE (NASC)									FE (29 cm)
Prof (cm)	As	Br	Cs	Hf	Ta	Rb	Th	U	Zn	Zn
0	2,6	8,4		2,5	2,3		1,8	2,1	7,8	2,5
3	2,5	5,9		4,5	2,3		2,7	2,5	6,3	2,0
6	3,6	6,6		4,1	3,7		2,2	2,7	6,7	2,2
9	3,7	5,8		2,9	2,2		1,9	2,4	6,4	2,1
12	3,1	5,0		2,7	2,1		1,9	2,2	6,7	2,2
15	3,7	5,1	1,8	3,7	4,2	1,8	2,3	3,2	6,5	2,1
18	4,2	4,7	2,0	4,2	4,1	2,1	2,3	3,2	5,3	1,7
21	4,3	4,1	2,4	3,3	3,4	2,3	2,3	2,9	4,2	
23	3,8	3,2	2,0	2,9	3,1	2,0	2,1	2,8	3,5	
26	3,1	3,9	2,0	3,0	2,7	1,9	2,0	2,6	4,1	
29	4,3	5,0	2,1	4,8	6,4	2,4	2,0	5,4	3,0	
31	3,8	3,6	2,7	2,8	4,4	2,5	2,5	5,4	2,4	
33	4,3	5,0	2,1	2,4	5,1	2,0	2,4	4,8	2,8	

Fonte: Autor

Figura 36 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T4

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T5:

Quando os valores de FE foram calculados observou-se valores de $FE > 1,5$ para Hf, Ta, Th e U e valores bem superiores ($3,0 < FE < 9,0$), para As, Br e Zn, ao longo de todo o perfil sedimentar (Tabela 21), quando os valores do NASC foram usados como valores basais.

A figura 37 apresenta a variação dos FE em função da profundidade no perfil T5, apenas para os elementos que apresentaram $FE > 1,5$. Verificou-se que os elementos Hf, Ta, Th e U apresentaram padrão de distribuição similar, ao longo do perfil. Já Br e Zn, apresentaram valores de FE que decresceram com a profundidade e o As, que aumentaram com a profundidade.

Quando os valores de concentração da profundidade 34 cm do perfil T5 foram utilizados como valores basais regionais (Tabela 21), os valores de FE encontrados foram bem distintos daqueles obtidos com os valores do NASC. Valores de $FE > 1,5$ foram encontrados somente para Cr e Zn, nas fatias mais superficiais do perfil, indicativo da presença de contribuição antrópica para esses dois metais.

Tabela 21 - Valores de $FE > 1,5$, utilizando-se os valores do NASC e da concentração da fatia correspondente a 34 cm de profundidade, como valores basais, para o perfil sedimentar T5.

Prof (cm)	FE (NASC)							FE (34 cm)	
	As	Br	Hf	Ta	Th	U	Zn	Cr	Zn
2	3,9	6,9	3,5	2,4	2,0	2,2	8,9	1,9	3,9
4	3,5	6,0	3,1	2,2	1,9	1,8	7,5	1,8	3,3
6	3,6	5,8	3,6	2,1	5,8	2,5	6,3	1,6	2,8
8	4,7	6,3	3,9	2,5	1,9	2,5	5,0	1,5	2,2
10	3,4	6,5	3,2	2,2	2,0	2,4	5,3	1,5	2,3
12	4,2	7,9	2,3	1,9	1,8	2,2	5,6	1,6	2,5
14	3,3	5,2	3,1	1,8	1,9	2,0	5,6		2,4
16	5,9	4,9	2,9	1,9	2,0	2,5	4,6		2,0
18	4,6	5,2	2,8	2,0	1,9	2,6	5,2		2,3
20	4,2	6,0	3,4	2,4	2,0	2,8	4,0		1,8
22	4,5	3,9	3,2	1,9	1,7	2,4	3,7		
24	4,9	3,6	3,9	2,3	2,2	2,6	2,5		
26	5,1	2,6	4,2	2,0	2,2	3,2	3,0		
28	7,3	3,5	3,2	2,1	1,6	2,5			
30	6,2	2,2	2,7	1,9		2,3	3,0		
32	4,9	2,5	2,8	2,0		1,7	2,2		
34	5,4	3,5	3,9	2,7	1,8	2,3	2,3		
36	7,3	4,7	3,4	2,0	1,5	2,2	2,6		
38	8,0	6,0	3,1	2,1	1,7	2,1	3,2		
41	6,1	6,2		1,7		1,7	2,5		

Figura 37 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T5

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T6:

Quando os valores de FE foram calculados (Tabela 22), observaram-se valores de FE $>1,5$ para Hf, Ta, Th e U; valores bem superiores ($4,0 < FE < 12,0$) para As e Zn e $7,0 < FE < 26,0$ para Br, ao longo de todo o perfil sedimentar T6, sendo esses valores indicativos de uma forte poluição de origem antrópica para esses elementos.

A figura 38 apresenta a variação dos valores de FE em função da profundidade no perfil T6, apenas para os elementos que apresentaram $FE > 1,5$. Verificou-se que os elementos Hf, Ta, Th e U apresentaram padrão de distribuição bastante similar ao longo do perfil T6. Já As e Br, apresentaram altos valores de FE na profundidade de 17 a 19 cm e de 29 a 35 cm e o Zn, valores de FE maiores na fração mais superficial do perfil e depois, em geral, valores de FE que diminuíram com a profundidade.

Quando os valores de concentração da fatia correspondente a 69 cm de profundidade foram utilizados como valores basais regionais (Tabela 22), os valores de FE encontrados foram bem distintos daqueles obtidos com os valores do NASC como referência. Valores de $FE > 1,5$ foram encontrados somente para As e Co, principalmente nas fatias mais superficiais do perfil T6 e para Zn, praticamente ao longo de todo o perfil sedimentar, indicativo da presença de contribuição antrópica nesse perfil para esses elementos.

Tabela 22 - Valores de FE>1,5, utilizando-se os valores do NASC e da concentração da fatia correspondente a 69 cm de profundidade, como valores basais, para o perfil sedimentar T6

Prof. (cm)	FE (NASC)							FE (69cm)		
	As	Br	Hf	Ta	Th	U	Zn	As	Co	Zn
0-10	5,4	7,9	1,2	1,5	1,6	1,8	10,0	1,7	1,6	2,7
13-15	4,3	9,1	1,7	1,3	1,5	1,6	7,6		1,5	2,0
17-19	12,0	26,2	1,6	1,5	1,5	1,9	5,8	3,8		1,6
21-23	4,7	7,3	1,2	1,4	1,5	1,9	5,9			1,6
25-27	4,1	7,3	1,2	1,5	1,5	1,7	5,1			
29-31	5,9	12,4	5,6	2,1	2,0	2,1	3,8	1,8		
33-35	7,1	14,9	2,6	1,6	1,6	1,4	6,3	2,2		1,7
37-39	5,4		3,1	1,8	1,7	1,5	5,8	1,7		1,6
41-43	6,6	13,6	1,6	1,6	1,6		4,4	2,1		
45-47	5,1		2,9	1,8	1,6	1,4	4,3	1,6		
49-51	4,1	8,8	2,1	1,6	1,8	1,6				
53-55	4,1	8,9	2,3	1,5	1,9	1,8	7,2			1,9
57-59	4,8	6,1	2,0	1,7	1,8	1,9	4,6			
61-63	5,0	5,7	3,7	1,7	2,0	2,0	4,3	1,6		
65-67	5,5	6,1	2,1	1,4	1,9	1,9	4,1	1,7		
69-71	3,1	6,2	7,6	2,1	2,3	2,6	3,7			
73-75	4,1	7,4	2,7	2,3	1,8	2,2	6,5			1,8
77-79	4,9	8,9	1,8	1,5	1,7	1,8	8,6			2,3
81-83	4,3	7,6	1,7	1,4	1,7	1,9	5,2	1,6	2,4	1,8
85-88	4,5	9,0	1,4	1,5	1,6	1,6	4,1	1,7	2,7	1,6

Figura 38 - Variação dos valores de FE (NASC) em relação à profundidade, perfil T6

Fonte: Autor

4.5 Resultados obtidos nas análises dos perfis sedimentares, técnica de ICP OES

4.5.1 Validação da metodologia

A validação da metodologia analítica, em termos de precisão e exatidão, foi feita por meio das análises do material de referência SS-2 (Soil contaminated da SCP Science) e Sandy Clay1 – CRM 049 (Trace Metal), que possuem valores certificados de concentração total para todos os elementos de interesse e intervalos de concentração para o procedimento de digestão 3051^a da USEPA (USEPA, 2007).

O material de referência *Sandy Clay1 – CRM 049 (Trace Metal)* apresentou resultados satisfatórios para a maioria dos elementos com uma recuperação entre 70 a 120% (Tabela 23), exceto para o Al, com uma recuperação em torno de 20%.

O material de referência SS-2 (*Soil contaminated da SCP Science*), apresentou resultados satisfatórios para todos os elementos analisados, com uma recuperação entre 70 a 120% (Tabela 24), exceto para o Al com uma recuperação de 57%.

Tabela 23 - Resultados (mg kg⁻¹) para as análises do MRC Sandy Clay1 – CRM 049 (Trace metal), por ICP OES (n = 6)

Sandy Clay- Extração				
VALOR CERTIFICADO			RESULTADO OBTIDO	
Elementos	Unidade	Certificado	Obtido	Taxa Rec.(%)
Al	%	1,01 ± 0,15	0,22 ± 0,03	22
Fe		0,66 ± 0,03	0,58 ± 0,08	88
Ba	mg Kg ⁻¹	549 ± 11	528 ± 85	96
Be		251 ± 5	274 ± 36	109
Ca		4580 ± 131	3630 ± 568	80
Cd		88 ± 2	88 ± 12	100
Co		218 ± 5	219 ± 33	100
Cr		135 ± 2	134 ± 20	99
Cu		134 ± 3	127 ± 17	95
Mg		2610 ± 103	2465 ± 397	95
Mn		1110 ± 36	1212 ± 400	109
Na		1500 ± 48	1154 ± 171	87
Ni		288 ± 6	282 ± 38	98
P		444 ± 35	344 ± 55	87
Pb		340 ± 7	296 ± 49	87
Sn		96,4 ± 3,4	91 ± 15	94
Sr		258 ± 20	202 ± 25	88
Ti		67 ± 6	61 ± 30	92
V		148 ± 2	144 ± 21	97
Zn		433 ± 8	426 ± 58	98

n = numero de determinações

Fonte: Autor

Tabela 24 - Resultados (mg kg⁻¹) para as análises do MRC SS-2 (Soil contaminated), por ICP OES (n=6)

SS2- Extração					
VALOR CERTIFICADO			RESULTADO OBTIDO		
Elementos	Unidade	Certificado		Obtido	Taxa Rec.(%)
Al	%	1,33	± 0,11	0,75 ± 0,09	57
Fe		2,1	± 0,14	1,4 ± 0,5	83
Ba	mg Kg ⁻¹	215	± 13	158 ± 20	84
Be		0,7		-	-
Ca		112861	± 4872	83150 ± 3897	84
Cd		2		2,1 ± 0,2	103
Co		12	± 1	11 ± 1	92
Cr		34	± 4	22 ± 6	66
Cu		191	± 9	172 ± 5	89
Mg		11065	± 606	8663 ± 811	88
Mn		457	± 42	398 ± 33	87
Na		558	± 102	232 ± 37	80
Ni		54	± 4	45 ± 3	84
P		752	± 18	701 ± 41	93
Pb		126	± 10	102 ± 17	81
Sn		-		-	-
Sr		214	± 12	187 ± 9	86
Ti		850	± 108	444 ± 192	82
V		34	± 3	25 ± 4	73
Zn		467	± 23	418 ± 14	89

n = numero de determinações

Fonte: Autor

4.5.2 Resultados das análises de perfis sedimentares pela técnica de ICP OES

Os resultados aqui apresentados serão discutidos segundo a ordem: apresentação dos resultados por ICP OES, comparação com os valores orientadores TEL e PEL, valores de FE, valores de *IGeo*, para os perfis sedimentares T1, T2 e T3, separadamente. Não foi

possível calcular os valores de *IGeo* para os perfis T4, T5 e T6, pela ausência de dados de composição granulométrica dos mesmos.

São apresentados os valores médios de concentração (triplicata) e o desvio padrão da média, para os elementos analisados. Foram determinadas as concentrações dos seguintes elementos: Al e Fe (%) e em mg kg^{-1} , os demais elementos: Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V e Zn.

4.5.2.1 Resultados das concentrações de metais e comparação dos valores orientadores TEL e PEL, nos perfis sedimentares pela técnica de ICP-OES

Os valores obtidos para as amostras de perfis de sedimento, nos diferentes pontos de amostragem, foram comparados com os valores orientadores PEL e TEL para avaliação da qualidade dos sedimentos. Esses valores são ferramentas que sintetizam informações sobre a relação entre as concentrações de substâncias químicas no sedimento e qualquer efeito biológico adverso resultante dessa exposição no ambiente aquático, estabelecidos pela CCME e adotados pela CETESB, para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Resultados obtidos para o testemunho T1:

Analisando-se os resultados da tabela 25 (dados de concentração para as amostras do T1), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos analisados:

Elementos com decréscimo de concentração com a profundidade: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Observou-se um aumento de concentração para esses elementos na superfície do perfil (0 a 17 cm, aproximadamente);

Elemento com comportamento estável ou pouca variação de concentração, ao longo do perfil: Ti.

Cd não foi determinado, provavelmente por estar abaixo do valor de LQ para esse elemento ($\text{LQ} = 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$).

Fazendo-se a correlação das concentrações dos elementos analisados com a granulometria das frações do perfil T1, para todos os elementos analisados (Tabela 25), encontrou-se que: frações de 0 a 19 cm, com maior teor de silte e argila e, portanto, maior capacidade de adsorção de metais e elementos traço, respondeu positivamente para os

elementos Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn (maior concentração dentro do perfil sedimentar).

Quando os valores de concentração para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Figura 39), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que os elementos não ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Pode-se concluir a partir disso, que a qualidade dos sedimentos no perfil T1, pode ser classificada como ótima para esses metais ($<TEL$), em todo o perfil.

Fávaro e colaboradores (2014) analisaram sedimentos de fundo do Rio Tietê, em diferentes pontos, incluindo um no reservatório Ponte Nova, na região de Salesópolis. Foram encontrados valores de Cd de $44 \pm 1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e Pb, $11,1 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, valores esses bem concordantes com os valores encontrados no presente estudo.

No estudo de Mortatti e colaboradores (2012) ao longo do rio Tietê, também foram amostrados sedimentos superficiais do reservatório Ponte Nova. Os valores de concentração totais encontrados para os metais pesados foram: Cd, $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr, $78,3 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu, $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni, $18,4 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb, $101,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e Zn, $52,1 \text{ mg kg}^{-1}$, dados esses de abertura total do perfil sedimentar. Todos os valores encontrados no presente estudo foram inferiores ou da mesma ordem de grandeza, como é o caso do Zn. (Tabela 25). Vale ressaltar que os valores obtidos no presente estudo, não são de concentração total e sim parcial, correspondente a digestão pelo método 3051^a da EPA.

Tabela 25 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Usina Parque do Rio Tietê (T1A – PONTO 1), Salesópolis, por ICP OES

Prof. (cm)	%		mg kg ⁻¹													
	Al	Fe	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
0	2,4 ± 0,4	3,4 ± 0,1	96 ± 4	300 ± 71	20,0 ± 1,0	34 ± 2	7,1 ± 0,2	590 ± 21	36 ± 4	7,1 ± 0,6	651 ± 48	18,1 ± 0,4	7,0 ± 0,5	441 ± 50	48 ± 1	56 ± 5
3	2,5 ± 0,8	3,8 ± 0,2	100 ± 3	281 ± 26	17,0 ± 1,0	34 ± 1	7,2 ± 1,0	792 ± 47	31 ± 8	7,4 ± 0,6	671 ± 74	19,0 ± 1,0	7,0 ± 0,6	425 ± 69	46 ± 5	55 ± 1
5	2,5 ± 0,8	4,0 ± 0,2	100 ± 7	300 ± 17	23,9 ± 0,2	35 ± 2	7,1 ± 1,2	668 ± 19	33 ± 13	8,9 ± 0,4	774 ± 55	27,0 ± 1,0	7,2 ± 0,5	425 ± 108	49 ± 6	59 ± 4
9	2,3 ± 0,8	2,9 ± 0,1	108 ± 10	294 ± 5	13,0 ± 0,2	34 ± 4	6,8 ± 0,4	520 ± 20	32 ± 6	8,0 ± 0,5	544 ± 65	25,1 ± 0,4	7,1 ± 2,0	564 ± 86	45 ± 3	59 ± 4
13	2,2 ± 0,5	2,4 ± 0,2	92 ± 3	471 ± 13	10,0 ± 1,0	36 ± 3	8,3 ± 0,3	420 ± 8	27 ± 4	6,9 ± 0,2	548 ± 42	29,0 ± 0,5	7,4 ± 1,0	449 ± 60	58 ± 4	47 ± 31
17	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,1	91 ± 8	303 ± 12	5,0 ± 1,0	26 ± 1	6,7 ± 0,4	359 ± 30	36 ± 11	5,8 ± 0,7	356 ± 11	11,0 ± 2,0	7,1 ± 0,3	388 ± 23	36 ± 1	40 ± 1
21	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1	71 ± 6	284 ± 39	3,0 ± 1,0	16 ± 2	5,1 ± 1,0	295 ± 25	27 ± 5	5,0 ± 0,5	196 ± 7	4,0 ± 0,5	7,2 ± 1,0	306 ± 37	20 ± 1	26 ± 2
26	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	58 ± 41	225 ± 6	2,5 ± 0,1	16 ± 1	3,3 ± 0,4	181 ± 7	22 ± 2	3,1 ± 0,4	189 ± 16	6,0 ± 0,5	4,6 ± 0,2	277 ± 6	20 ± 1	21 ± 1
29	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	67 ± 1	138 ± 7	3,4 ± 0,2	17 ± 1	1,8 ± 0,4	169 ± 2	22 ± 3	4,0 ± 0,5	151 ± 8	4,0 ± 0,5	4,1 ± 0,1	453 ± 15	21 ± 1	28 ± 1
33	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1	66 ± 3	151 ± 9	3,0 ± 1,0	17 ± 1	1,8 ± 0,1	176 ± 10	21 ± 3	5,3 ± 0,5	146 ± 9	10,0 ± 0,4	4,2 ± 0,2	437 ± 59	21 ± 5	25 ± 5
37	1,6 ± 0,6	1,1 ± 0,1	72 ± 7	133 ± 4	4,1 ± 1,1	23 ± 1	2,3 ± 0,1	159 ± 5	39 ± 3	6,1 ± 0,5	204 ± 44	9,9 ± 0,5	6,0 ± 0,3	601 ± 107	24 ± 2	31 ± 1
41	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1	63 ± 2	104 ± 6	4,4 ± 1,0	22 ± 1	1,7 ± 0,2	131 ± 8	34 ± 8	5,2 ± 0,4	148 ± 6	5,7 ± 0,3	4,0 ± 1,0	511 ± 35	22 ± 1	28 ± 1
45	1,6 ± 0,3	1,0 ± 0,1	70 ± 1	124 ± 11	4,4 ± 0,3	23 ± 1	1,9 ± 0,1	129 ± 4	37 ± 14	5,5 ± 0,4	161 ± 27	7,1 ± 0,4	5,1 ± 1,0	606 ± 71	25 ± 1	31 ± 1
49	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	62 ± 4	117 ± 11	3,9 ± 0,5	20 ± 2	1,7 ± 0,1	113 ± 6	28 ± 4	5,9 ± 0,5	116 ± 9	9,3 ± 0,3	2,6 ± 0,3	510 ± 39	23 ± 1	28 ± 1
53	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	64 ± 3	85 ± 13	4,0 ± 0,5	22 ± 2	1,6 ± 0,1	113 ± 5	27 ± 6	5,4 ± 0,7	110 ± 15	5,4 ± 0,5	2,3 ± 0,5	540 ± 33	24 ± 2	30 ± 1
57	1,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1	60 ± 4	67 ± 3	4,2 ± 0,4	20 ± 2	1,6 ± 0,2	99 ± 2	26 ± 4	4,7 ± 0,1	102 ± 27	5,2 ± 0,6	2,0 ± 1,0	485 ± 40	21 ± 1	28 ± 2
61	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	57 ± 1	84 ± 3	4,1 ± 0,5	19 ± 1	1,5 ± 0,3	94 ± 2	26 ± 1	4,1 ± 0,6	97 ± 16	n.d.	1,6 ± 0,1	459 ± 25	21 ± 1	26 ± 1
65	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	55 ± 1	80 ± 2	3,5 ± 0,4	18 ± 1	1,6 ± 0,2	89 ± 3	28 ± 1	4,3 ± 0,7	98 ± 17	n.d.	1,5 ± 0,3	448 ± 33	20 ± 1	25 ± 1
69	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	53 ± 3	81 ± 19	3,1 ± 0,1	18 ± 1	1,89 ± 0,6	86 ± 4	31 ± 9	4,1 ± 0,1	104 ± 14	8,8 ± 0,3	1,7 ± 0,3	450 ± 48	20 ± 2	25 ± 2

n.d.- não determinado (<LD);

Fonte: Autor

Figura 39 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T1

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T2:

Analisando-se os resultados da tabela 26 (dados de concentração para as amostras do T2), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados.

Em geral, todos os elementos apresentaram decréscimo de concentração com a profundidade: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ti, V e Zn. Observou-se um aumento de concentração para esses elementos no meio do perfil (19 a 31 cm, aproximadamente);

Cd não foi determinado, provavelmente por estar abaixo do valor de LQ para esse elemento (LQ = 0,06 mg kg⁻¹).

Comparando-se as concentrações dos elementos analisados com a composição granulométrica do perfil sedimentar T2, verificou-se que as frações de 17 a 31 cm de profundidade, foram as que apresentaram maior teor de finos (Tabela 15). Observou-se nessas frações, uma maior concentração para todos os elementos analisados por ICP OES (Tabela 26), provavelmente pela maior capacidade de adsorção dessas frações.

Quando os valores de concentração para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Figura 40), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que os metais não ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Pode-se dizer então, que a

qualidade dos sedimentos no perfil T2 pode ser classificada como ótima (<TEL), em todo o perfil, para esses metais.

Mortatti e colaboradores (2010) estudaram a distribuição de metais pesados ao longo do rio Tietê, desde a sua nascente em Salesópolis (ponto T0) até a barragem de Barra Bonita (T7), em sedimentos de fundo. A amostragem foi realizada em 2004. As concentrações médias encontradas em T2 (Santana do Parnaíba) para Zn, Cu e Cr foram de 648, 200 e 183 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto que para Ni e Pb, foram de 92 e 77 mg kg⁻¹, respectivamente. Segundo os autores, tais valores excederam em muito as concentrações observadas para o fundo geoquímico natural e a composição média da crosta terrestre. Os valores encontrados no presente estudo foram: Cr, 10 mg kg⁻¹, Cu, 2,0 mg kg⁻¹; Ni, 1,6 mg kg⁻¹; Pb, 3 mg kg⁻¹ e Zn, 20 mg kg⁻¹, na fatia superficial de 0 a 5 cm de profundidade.

Analisando-se os dados de granulometria (Tabela 15) e os teores de matéria orgânica (MO) do perfil T2 (MO = 9 g cm⁻³ - Tabela 8), verificou-se que a fatia superficial correspondente ao intervalo de 0-5 cm do perfil T2, apresentou 85% de areia e 15% de finos em sua composição granulométrica, explicando assim os baixos valores de concentração encontrados para os metais analisados, muito inferiores àqueles encontrados para os metais pesados no trabalho de Mortatti e colaboradores (2010).

Tabela 26 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras de sedimentos do perfil coletado no reservatório Santana do Parnaíba (T2A – PONTO 2), por ICP OES

Prof. (cm)	%			mg kg ⁻¹												
	Al	Fe	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
0	0,70 ± 0,10	0,90 ± 0,05	46 ± 7	164 ± 128	3,5 ± 0,5	10 ± 1	2,0 ± 0,1	250 ± 27	38 ± 8	1,6 ± 0,2	139 ± 19	3 ± 1	3,0 ± 0,5	291 ± 57	13 ± 2	20 ± 2
5	0,58 ± 0,02	0,63 ± 0,09	36 ± 8	76 ± 12	3,0 ± 0,3	9 ± 1	1,6 ± 0,7	126 ± 18	33 ± 5	2,5 ± 0,2	122 ± 40	4 ± 1	2,0 ± 0,8	277 ± 70	12 ± 3	16 ± 3
7	0,80 ± 0,20	0,81 ± 0,02	43 ± 1	97 ± 23	4,0 ± 1,0	12 ± 1	2,5 ± 0,3	158 ± 6	34 ± 1	2,0 ± 0,5	173 ± 24	8 ± 1	2,2 ± 0,5	339 ± 30	16 ± 1	20 ± 1
9	0,70 ± 0,05	0,70 ± 0,05	37 ± 3	79 ± 16	3,0 ± 0,1	10 ± 2	2,0 ± 0,5	135 ± 11	36 ± 14	1,0 ± 0,5	153 ± 10	4 ± 1	2,0 ± 0,2	300 ± 20	14 ± 2	17 ± 2
11	0,50 ± 0,30	0,60 ± 0,05	36 ± 18	82 ± 42	3,0 ± 0,5	10 ± 6	2,0 ± 0,5	106 ± 40	33 ± 14	3,0 ± 0,5	144 ± 55	n.d.	1,4 ± 0,7	274 ± 11	10 ± 6	20 ± 10
13	0,30 ± 0,05	0,40 ± 0,05	27 ± 4	58 ± 17	2,0 ± 0,5	7 ± 2	1,0 ± 0,4	79 ± 12	30 ± 10	3,0 ± 0,2	93 ± 23	n.d.	0,9 ± 0,2	204 ± 27	6 ± 3	15 ± 2
15	0,40 ± 0,05	0,50 ± 0,05	35 ± 3	77 ± 6	2,0 ± 0,5	8 ± 1	2,0 ± 0,1	86 ± 6	31 ± 10	2,1 ± 0,3	103 ± 17	2 ± 1	1,5 ± 0,1	203 ± 35	10 ± 1	15 ± 2
17	0,70 ± 0,05	0,90 ± 0,50	37 ± 4	82 ± 34	2,0 ± 0,5	9 ± 1	1,5 ± 0,2	88 ± 5	36 ± 11	1,5 ± 0,3	107 ± 16	4 ± 1	1,6 ± 0,4	224 ± 24	12 ± 1	16 ± 2
19	1,00 ± 0,05	0,90 ± 0,05	63 ± 10	116 ± 25	4,0 ± 0,5	17 ± 3	3,0 ± 0,6	140 ± 25	50 ± 27	1,0 ± 0,5	140 ± 28	10 ± 1	2,8 ± 0,6	334 ± 102	20 ± 5	27 ± 5
21	2,00 ± 0,05	2,00 ± 0,80	121 ± 75	187 ± 17	8,0 ± 0,6	34 ± 16	5,0 ± 0,5	240 ± 100	51 ± 5	7,0 ± 0,5	274 ± 85	10 ± 1	5,0 ± 0,5	635 ± 190	43 ± 22	50 ± 5
23	3,10 ± 0,05	2,01 ± 0,02	150 ± 1	214 ± 14	9,0 ± 0,5	40 ± 1	6,0 ± 0,5	261 ± 5	72 ± 14	10,0 ± 1,0	386 ± 10	19 ± 5	8,0 ± 0,5	807 ± 125	51 ± 1	59 ± 1
25	3,00 ± 0,50	2,00 ± 0,05	133 ± 12	197 ± 18	8,0 ± 0,5	32 ± 4	6,0 ± 0,5	225 ± 4	72 ± 10	6,0 ± 2,0	350 ± 91	22 ± 5	7,0 ± 0,3	727 ± 111	43 ± 1	53 ± 2
27	2,00 ± 0,40	1,20 ± 0,20	103 ± 18	147 ± 41	6,0 ± 0,5	26 ± 5	4,2 ± 0,5	173 ± 19	58 ± 3	6,0 ± 0,5	270 ± 53	20 ± 2	5,0 ± 0,5	581 ± 141	32 ± 6	42 ± 9
29	1,04 ± 0,02	0,70 ± 0,05	59 ± 4	76 ± 18	3,3 ± 0,3	15 ± 1	2,3 ± 0,1	97 ± 8	40 ± 15	2,0 ± 0,5	135 ± 16	9 ± 1	2,0 ± 0,3	335 ± 50	17 ± 1	25 ± 1
31	1,10 ± 0,05	1,00 ± 0,05	89 ± 8	128 ± 30	5,0 ± 0,5	21 ± 2	3,3 ± 0,2	150 ± 15	47 ± 19	5,0 ± 0,5	191 ± 17	9 ± 2	3,2 ± 0,2	448 ± 32	25 ± 3	39 ± 3
33	0,40 ± 0,05	0,40 ± 0,05	36 ± 11	55 ± 10	2,0 ± 0,5	8 ± 1	1,0 ± 0,3	59 ± 13	30 ± 5	1,0 ± 0,5	79 ± 23	3 ± 1	0	213 ± 57	10 ± 3	16 ± 3
35	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,05	24 ± 3	35 ± 4	2,0 ± 0,5	6 ± 1	1,0 ± 0,5	36 ± 5	33 ± 5	3,0 ± 0,5	48 ± 6	4 ± 2	0,8 ± 0,2	160 ± 43	6 ± 1	14 ± 3
37	0,20 ± 0,05	0,20 ± 0,05	22 ± 1	29 ± 3	2,0 ± 0,5	5 ± 1	0,8 ± 0,1	33 ± 4	26 ± 4	n.d.	42 ± 2	n.d.	1,0 ± 0,1	139 ± 28	5 ± 2	9 ± 1
39	0,50 ± 0,05	0,50 ± 0,05	49 ± 7	70 ± 5	2,0 ± 0,5	10 ± 1	2,0 ± 0,3	74 ± 10	33 ± 6	1,7 ± 0,4	113 ± 15	3 ± 1	2,0 ± 0,3	266 ± 31	13 ± 2	21 ± 3
41	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,05	28 ± 6	41 ± 18	2,0 ± 0,3	6 ± 1	1,0 ± 0,1	40 ± 10	28 ± 6	0,8 ± 0,6	57 ± 17	n.d.	0,9 ± 0,2	180 ± 46	7 ± 2	12 ± 2
43	0,30 ± 0,05	0,18 ± 0,02	18 ± 4	27 ± 8	n.d.	6 ± 1	n.d.	27 ± 4	22 ± 4	n.d.	46 ± 5	n.d.	0,8 ± 0,3	126 ± 21	4 ± 1	7 ± 2
45	0,20 ± 0,08	0,13 ± 0,05	12 ± 4	25 ± 6	n.d.	4 ± 1	0,7 ± 0,1	20 ± 8	19 ± 4	n.d.	30 ± 8	n.d.	0,6 ± 0,1	93 ± 37	3 ± 1	6 ± 2
47	0,20 ± 0,05	0,12 ± 0,04	11 ± 5	30 ± 17	n.d.	n.d.	n.d.	17 ± 6	20 ± 3	n.d.	32 ± 8	n.d.	0,6 ± 0,3	183 ± 24	3 ± 1	5 ± 2
49	0,20 ± 0,01	0,17 ± 0,01	16 ± 1	42 ± 3	0,7 ± 0,3	5 ± 1	n.d.	23 ± 1	24 ± 11	n.d.	40 ± 6	n.d.	0,7 ± 0,1	108 ± 5	4 ± 1	7 ± 1
51	0,24 ± 0,03	0,24 ± 0,03	24 ± 3	51 ± 14	n.d.	n.d.	n.d.	33 ± 3	24 ± 3	n.d.	61 ± 14	n.d.	0,9 ± 0,1	147 ± 18	6 ± 1	9 ± 1
53	1,10 ± 0,30	1,10 ± 0,05	97 ± 11	23 ± 36	4,0 ± 0,4	20 ± 2	4,0 ± 0,5	127 ± 15	30 ± 12	4,0 ± 2,0	247 ± 87	5 ± 3	4,0 ± 0,5	344 ± 12	18 ± 6	36 ± 12
55	1,10 ± 0,20	0,95 ± 0,07	105 ± 7	225 ± 48	5,0 ± 0,3	22 ± 2	5,0 ± 0,5	141 ± 10	42 ± 15	5,0 ± 2,0	324 ± 30	9 ± 2	6,0 ± 0,5	457 ± 35	24 ± 1	54 ± 2
57	0,40 ± 0,07	0,40 ± 0,03	44 ± 3	89 ± 8	2,0 ± 0,5	10 ± 1	1,0 ± 0,3	60 ± 4	31 ± 1	2,2 ± 0,2	115 ± 12	n.d.	2,0 ± 0,2	234 ± 36	10 ± 1	17 ± 1
59	0,20 ± 0,08	0,19 ± 0,02	19 ± 4	47 ± 10	1,0 ± 0,5	5 ± 1	n.d.	28 ± 5	22 ± 5	1,0 ± 0,4	45 ± 4	n.d.	0,8 ± 0,2	124 ± 35	4 ± 1	7 ± 1
61	0,12 ± 0,04	0,13 ± 0,01	11 ± 1	36 ± 4	n.d.	n.d.	n.d.	21 ± 4	25 ± 7	n.d.	43 ± 7	n.d.	0,5 ± 0,1	67 ± 18	3 ± 1	4 ± 1

n.d.- não determinado (<LD)

Fonte: Autor

Figura 40 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T2

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T3:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T3 (Tabela 27), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

- Cr, Cu, Mn, Pb, Ti, V e Zn, apresentaram altos valores de concentração, ao longo do perfil, e com aumento de concentração a partir de 22 cm de profundidade até o final do perfil;
- Elementos com pouca variação de concentração, ao longo do perfil: Al, Ba, Cd e Fe

Comparando-se o comportamento dos elementos, ao longo do perfil sedimentar, com a composição granulométrica (Tabela 15), verificou-se que as frações de 20 a 40 cm, foram as que apresentaram maior teor de silte e argila (finos), portanto, com maior capacidade de reter metais e elementos traço. Conforme já dito anteriormente, o enriquecimento de contaminantes da fração silte e argila são devido a grande superfície específica desta fração e ao forte poder de sorção das argilas minerais. Esse fato foi observado para a maioria dos elementos analisados.

Quando os valores de concentração para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Figura 41), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os metais ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Verificou-se também que os elementos Ni ($35,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn (315 mg kg^{-1}), ultrapassaram os valores de PEL, principalmente a partir de 20 cm de profundidade até a base do perfil, o que coincide com a maior proporção de finos no perfil sedimentar.

Os elementos Cr (90 mg kg^{-1}) e Cu (197 mg kg^{-1}) ultrapassaram os valores de PEL na superfície do perfil, no meio (20 a 30cm, aproximadamente) e na base do perfil (38 cm), com os sedimentos podendo ser classificados como de qualidade entre ruim e péssima, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Para o Pb, observou-se concentrações maiores nas profundidades de 20 a 30 cm, correspondente aos anos de 1970 a 1985, período no qual houve a expansão da frota automotiva na RMSP e o Pb ainda era usado como aditivo na gasolina. Após o ano de 1989, o Pb foi retirado da gasolina e foram observados valores de concentração menores até o topo do perfil sedimentar.

Os resultados de concentração para os metais analisados no perfil T3 foram bem piores do que o T1 e o T2, devido a sua localização, com grande influência antrópica de efluentes domésticos não tratados e industriais.

Rocha e col. (2015), encontraram valores para os sedimentos superficiais do ponto 3A, o mesmo de coleta do perfil T3 para Cr, 158 mg kg⁻¹ e Zn, 706 mg kg⁻¹, valores esses um pouco maiores do que aqueles encontrados na fatia superficial do perfil sedimentar: Cr, 94 mg kg⁻¹ e Zn, 632 mg kg⁻¹.

Bevilacqua e colaboradores (2009) estudaram a extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê e encontraram valores de concentração total para esses metais, no reservatório de Pirapora de: Cd, 7,4 mg kg⁻¹; Cr, 206,0 mg kg⁻¹; Cu, 167,0 mg kg⁻¹; Fe, 6,3 (%); Mn, 167,0 mg kg⁻¹; Ni, 130,0 mg kg⁻¹; Pb, 259,0 mg kg⁻¹ e Zn, 573,0 mg kg⁻¹. Todos os valores encontrados no presente estudo foram inferiores a esses valores encontrados por Bevilacqua e colaboradores (2009), considerando que esses são valores de concentração total.

Mortatti e colaboradores (2012), conforme já descrito anteriormente, encontraram para o ponto de amostragem de Pirapora, valores de concentração totais para os metais pesados de: Cd, 5,6 mg kg⁻¹; Cr, 126,8 mg kg⁻¹; Cu, 202,1 mg kg⁻¹; Ni, 72,0 mg kg⁻¹; Pb, 67,3 mg kg⁻¹ e Zn, 421,3 mg kg⁻¹. Todos os valores encontrados no presente estudo foram inferiores ou da mesma ordem de grandeza, como é o caso do Cu e Ni e superiores para Zn. (Tabela 27).

Novamente para o perfil T3, se analisarmos os dados de composição granulométrica da fatia mais superficial (0 a 3 cm) (Tabela 15), observamos que é constituída por 48 % de areia e 48% de finos, explicando as menores concentrações encontradas para os metais no presente estudo, em geral, quando comparadas às concentrações encontradas nos estudos citados acima de sedimentos superficiais.

Tabela 27 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras do testemunho do perfil coletado no reservatório Rasgão (T3), Pirapora do Bom Jesus, por ICP OES

Prof. (cm)	%				mg kg ⁻¹														
	Al	Fe	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
0	1,5 ± 0,3	2,3 ± 0,2	156 ± 16	0,7 ± 0,1	3450 ± 260	2,0 ± 0,1	12 ± 2	94 ± 9	185 ± 6	253 ± 7	179 ± 8	85 ± 1	1782 ± 30	45 ± 4	32 ± 2	29 ± 1	287 ± 48	42 ± 9	632 ± 20
4	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1	115 ± 11	0,6 ± 0,1	2376 ± 169	2,0 ± 0,3	8 ± 1	54 ± 1	124 ± 13	222 ± 4	118 ± 15	37 ± 2	1029 ± 55	37 ± 2	11 ± 1	18 ± 2	285 ± 14	41 ± 6	316 ± 16
6	1,4 ± 0,2	2,5 ± 0,7	109 ± 20	0,6 ± 0,1	2749 ± 61	2,0 ± 0,1	7 ± 1	62 ± 6	145 ± 8	222 ± 22	129 ± 2	45 ± 2	1120 ± 82	34 ± 2	10 ± 6	20 ± 3	285 ± 79	42 ± 9	355 ± 19
8	1,6 ± 0,3	2,5 ± 0,8	117 ± 16	0,7 ± 0,1	2632 ± 269	2,0 ± 0,1	7 ± 1	64 ± 4	145 ± 18	254 ± 18	140 ± 26	44 ± 5	1194 ± 322	48 ± 3	17 ± 1	20 ± 5	345 ± 63	50 ± 9	325 ± 24
10	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,2	60 ± 2	0,4 ± 0,1	1645 ± 345	1,0 ± 0,1	5 ± 1	37 ± 3	72 ± 7	155 ± 50	84 ± 37	24 ± 3	666 ± 157	25 ± 3	1,7 ± 0,1	10 ± 3	216 ± 36	30 ± 3	169 ± 25
12	1,0 ± 0,2	1,7 ± 0,2	91 ± 15	0,4 ± 0,1	2112 ± 132	2,0 ± 0,3	7 ± 1	54 ± 8	102 ± 9	185 ± 35	87 ± 20	34 ± 1	1036 ± 176	35 ± 5	13 ± 1	16 ± 3	202 ± 35	33 ± 5	309 ± 20
14	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,2	88 ± 2	0,4 ± 0,1	2125 ± 202	2,0 ± 0,1	7 ± 1	55 ± 3	100 ± 8	180 ± 31	86 ± 17	37 ± 6	1097 ± 151	31 ± 5	14 ± 2	16 ± 2	186 ± 47	30 ± 7	308 ± 13
16	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,2	61 ± 6	0,4 ± 0,1	1476 ± 178	1,1 ± 0,4	6 ± 1	38 ± 2	63 ± 5	151 ± 31	70 ± 10	26 ± 2	676 ± 22	29 ± 2	2,0 ± 0,5	10 ± 2	188 ± 60	27 ± 2	185 ± 10
18	1,0 ± 0,3	1,9 ± 0,5	95 ± 14	0,5 ± 0,1	2345 ± 225	1,4 ± 0,1	7 ± 1	61 ± 4	101 ± 6	197 ± 32	110 ± 26	37 ± 3	987 ± 111	41 ± 1	12 ± 6	16 ± 2	237 ± 85	38 ± 10	278 ± 41
20	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,4	135 ± 10	0,6 ± 0,1	2720 ± 173	2,0 ± 0,1	7 ± 1	71 ± 5	130 ± 3	217 ± 24	107 ± 6	45 ± 2	1292 ± 85	42 ± 3	20 ± 2	21 ± 2	252 ± 30	44 ± 6	386 ± 25
22	1,8 ± 0,4	2,6 ± 0,3	184 ± 9	0,7 ± 0,1	3482 ± 169	2,0 ± 0,3	9 ± 1	100 ± 4	183 ± 5	263 ± 17	138 ± 26	54 ± 1	1756 ± 76	47 ± 1	38 ± 3	29 ± 3	287 ± 48	52 ± 4	568 ± 31
24	2,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	222 ± 3	0,9 ± 0,1	4619 ± 79	3,5 ± 0,2	10 ± 1	148 ± 2	269 ± 5	333 ± 3	172 ± 2	75 ± 3	2629 ± 50	64 ± 9	57 ± 5	40 ± 1	362 ± 12	70 ± 1	877 ± 15
26	2,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1	198 ± 5	0,8 ± 0,1	4258 ± 417	2,5 ± 0,5	9 ± 1	128 ± 8	222 ± 27	300 ± 9	154 ± 9	71 ± 8	2267 ± 188	54 ± 2	49 ± 6	35 ± 2	340 ± 42	58 ± 2	718 ± 64
28	2,0 ± 0,2	3,0 ± 0,3	163 ± 11	0,8 ± 0,1	3949 ± 67	3,0 ± 0,5	9 ± 1	118 ± 6	226 ± 9	288 ± 16	136 ± 7	67 ± 6	2009 ± 62	60 ± 6	41 ± 8	32 ± 2	295 ± 17	55 ± 4	643 ± 18
30	2,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	147 ± 13	0,7 ± 0,1	3839 ± 176	3,0 ± 0,5	9 ± 1	102 ± 9	200 ± 15	283 ± 25	143 ± 28	59 ± 2	1829 ± 193	54 ± 7	36 ± 5	29 ± 2	281 ± 84	55 ± 4	545 ± 50
32	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	113 ± 16	0,7 ± 0,1	2823 ± 181	2,0 ± 0,5	8 ± 1	83 ± 6	156 ± 16	237 ± 23	100 ± 23	50 ± 4	1453 ± 154	47 ± 3	28 ± 7	22 ± 2	289 ± 154	46 ± 7	461 ± 12
34	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	99 ± 3	0,6 ± 0,1	2597 ± 70	2,0 ± 0,4	8 ± 1	66 ± 4	122 ± 1	231 ± 6	95 ± 16	45 ± 1	1188 ± 62	44 ± 7	18 ± 2	19 ± 1	228 ± 20	44 ± 1	339 ± 10
36	1,6 ± 0,2	3,0 ± 0,4	127 ± 6	0,7 ± 0,1	3343 ± 101	2,3 ± 0,3	9 ± 2	86 ± 6	167 ± 5	271 ± 14	121 ± 5	54 ± 4	1609 ± 69	56 ± 8	27 ± 5	26 ± 1	262 ± 33	53 ± 6	513 ± 13
38	1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,2	148 ± 8	0,8 ± 0,1	3302 ± 56	3,0 ± 0,5	8 ± 1	101 ± 5	198 ± 10	266 ± 10	128 ± 8	58 ± 5	1885 ± 124	65 ± 4	38 ± 7	29 ± 1	234 ± 72	54 ± 4	574 ± 54
41	1,6 ± 0,1	3,0 ± 0,2	124 ± 5	0,8 ± 0,1	2814 ± 60	3,0 ± 0,1	8 ± 1	80 ± 4	146 ± 4	283 ± 9	107 ± 6	48 ± 2	1454 ± 47	59 ± 4	25 ± 7	23 ± 1	240 ± 46	56 ± 2	414 ± 5

Fonte: Autor

Figura 41 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T3

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T4:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T4 (Tabela 28), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

- Diminuição de concentração com a profundidade: Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mn, Na, Ni, P, Sn, Sr, Ti e Zn. Observou-se um ligeiro acréscimo de concentração nas duas últimas camadas do perfil (31 a 33 cm).
- Elementos com pouca variação de concentração, ao longo do perfil: Al, Fe, Cd e V.

Quando os valores de concentração para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Figura 42), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os elementos ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil, porém nenhum desses metais ultrapassou o valor PEL, exceto o Ni e o Zn, na fração mais superficial e nas profundidades de 9 a 12 cm. A classificação da qualidade dos sedimentos no perfil sedimentar T4, ficou entre boa e regular, para esses metais.

Verificou-se que no ponto do perfil T4 (ponto 5 – Salto de Itu a Porto Feliz), a melhora da qualidade das águas do rio Tietê, em termos de níveis de OD e ORP (Figuras 12 e 13, respectivamente), parece ter acompanhado também na melhora da qualidade dos sedimentos.

Rocha e col. (2015), encontraram valores para os sedimentos superficiais do ponto 5, o mesmo de coleta do perfil T4, de: Cr, 68 mg kg⁻¹ e Zn, 361 mg kg⁻¹, valores esses bem próximos a aqueles encontrados na fatia superficial do perfil sedimentar T4: Cr, 83 mg kg⁻¹ e Zn, 432 mg kg⁻¹ (Tabela 28).

Tabela 28 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras do testemunho do perfil coletado no trecho de Salto de Itú a Porto Feliz (T4), por ICP OES

Unidade	%		mg kg ⁻¹																
Prof (cm)	Al	Fe	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
0	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,2	180 ± 7	2034 ± 139	1,9 ± 0,2	10 ± 1	83 ± 6	104 ± 8	1210 ± 37	630 ± 35	134 ± 15	39 ± 3	3279 ± 210	33 ± 4	29 ± 8	24 ± 2	123 ± 3	34 ± 2	432 ± 31
3	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1	119 ± 10	1063 ± 28	0,9 ± 0,3	6 ± 1	53 ± 1	75 ± 5	928 ± 64	423 ± 7	111 ± 75	29 ± 1	2276 ± 114	22 ± 5	14 ± 7	15 ± 1	100 ± 24	23 ± 1	297 ± 11
6	0,8 ± 0,1	1,9 ± 0,3	123 ± 19	996 ± 135	1,6 ± 0,8	7 ± 1	54 ± 6	78 ± 12	1025 ± 144	460 ± 66	81 ± 11	26 ± 5	2212 ± 327	28 ± 2	19 ± 3	14 ± 1	117 ± 12	26 ± 3	299 ± 41
9	1,1 ± 0,3	2,3 ± 0,4	150 ± 27	886 ± 114	1,9 ± 0,4	6 ± 1	67 ± 9	95 ± 12	1044 ± 191	483 ± 62	93 ± 33	26 ± 3	2609 ± 338	36 ± 8	20 ± 4	15 ± 2	122 ± 36	34 ± 7	324 ± 45
12	1,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	182 ± 1	1037 ± 15	2,2 ± 0,7	7 ± 1	74 ± 3	109 ± 2	1008 ± 69	430 ± 12	81 ± 20	31 ± 4	2748 ± 64	39 ± 11	27 ± 3	19 ± 1	113 ± 30	33 ± 1	351 ± 6
15	0,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	133 ± 5	811 ± 39	1,8 ± 0,4	6 ± 1	58 ± 1	84 ± 5	872 ± 31	387 ± 17	74 ± 9	28 ± 1	2170 ± 90	32 ± 6	17 ± 8	14 ± 1	107 ± 3	26 ± 1	280 ± 14
18	0,6 ± 0,3	1,4 ± 0,3	94 ± 7	652 ± 15	1,3 ± 0,4	6 ± 1	41 ± 3	50 ± 2	686 ± 20	386 ± 14	60 ± 15	24 ± 6	1289 ± 50	26 ± 5	11 ± 7	9 ± 1	79 ± 18	20 ± 4	189 ± 9
21	0,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	95 ± 8	695 ± 25	1,5 ± 0,4	7 ± 1	54 ± 2	48 ± 1	745 ± 71	522 ± 12	62 ± 7	20 ± 1	1519 ± 26	33 ± 3	13 ± 5	8 ± 1	88 ± 31	26 ± 2	157 ± 4
23	0,8 ± 0,2	1,9 ± 0,2	95 ± 12	698 ± 78	1,2 ± 0,4	7 ± 1	50 ± 6	41 ± 5	788 ± 108	585 ± 52	57 ± 2	20 ± 2	1249 ± 140	34 ± 6	13 ± 4	9 ± 1	91 ± 9	28 ± 4	143 ± 16
26	0,9 ± 0,2	2,1 ± 0,1	105 ± 10	787 ± 33	1,7 ± 0,9	7 ± 1	55 ± 4	46 ± 3	822 ± 94	700 ± 36	74 ± 30	23 ± 1	1462 ± 80	34 ± 2	14 ± 6	10 ± 1	93 ± 16	29 ± 2	178 ± 13
29	0,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	72 ± 3	613 ± 18	1,1 ± 0,1	7 ± 1	37 ± 1	32 ± 1	639 ± 37	585 ± 5	68 ± 30	18 ± 1	950 ± 50	23 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	70 ± 16	22 ± 1	166 ± 2
31	0,9 ± 0,6	2,0 ± 0,3	108 ± 14	600 ± 29	1,6 ± 0,8	7 ± 1	49 ± 5	30 ± 2	818 ± 60	685 ± 11	76 ± 16	18 ± 2	950 ± 71	43 ± 2	11 ± 6	8 ± 2	77 ± 7	27 ± 5	113 ± 13
33	1,1 ± 0,3	2,3 ± 0,6	124 ± 33	750 ± 22	3,0 ± 0,7	9 ± 2	66 ± 7	38 ± 1	950 ± 60	775 ± 34	66 ± 18	23 ± 4	1165 ± 75	50 ± 12	15 ± 4	10 ± 1	96 ± 4	32 ± 5	151 ± 14

Figura 42 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T4

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T5:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T5 (Tabela 29), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

- Em geral, todos os elementos analisados apresentaram decréscimo de concentração com a profundidade.

Quando os valores de concentração para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Figura 43), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os metais ultrapassaram os valores orientadores TEL, em alguma parte do perfil, exceto o Pb. Entretanto, nenhum desses metais ultrapassou o valor PEL. A classificação da qualidade dos sedimentos no perfil T5 ficou entre boa e regular.

Fávaro e col. (2018) encontraram valores para os sedimentos superficiais do ponto 11, o mesmo de coleta do T5, de: Cr, 90 mg kg⁻¹ e Zn, 439 mg kg⁻¹, valores esses próximos dos valores encontrados na fatia superficial do perfil sedimentar: Cr, 64 mg kg⁻¹ e Zn, 324 mg kg⁻¹.

Mortatti e colaboradores (2012), conforme já descrito anteriormente, encontraram para o ponto de amostragem da cidade de Tietê, valores de concentração totais para os metais pesados de: Cd, 7,5 mg kg⁻¹; Cr, 132,1 mg kg⁻¹; Cu, 73,1 mg kg⁻¹; Ni, 47,9 mg kg⁻¹; Pb, 92,1 mg kg⁻¹ e Zn, 218,6 mg kg⁻¹. Todos os valores encontrados no presente estudo apresentaram valores inferiores de concentração, com exceção do Cu (90 mg kg⁻¹) e Zn (324 mg kg⁻¹) (Tabela 29).

Na região da cidade de Tietê, o rio Tietê recebe contribuições de descargas de resíduos de indústrias têxteis, principalmente para os metais Cd, Cr, Cu e Ni. Essas descargas incluem corantes, pigmentos e efluentes de esgotos não tratados (FÁVARO et al, 2018).

Tabela 29 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras do testemunho do perfil coletado Tietê (T5 – ponto T11), por ICP OES

Unidade Prof (cm)	%		mg kg ⁻¹																
	Al	Fe	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
12	1,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	130 ± 6	970 ± 60	2,1 ± 0,5	7 ± 1	67 ± 4	90 ± 6	1152 ± 44	404 ± 30	78 ± 8	26 ± 1	1540 ± 109	31 ± 4	19 ± 1	15 ± 1	164 ± 23	41 ± 2	324 ± 16
14	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	114 ± 5	740 ± 24	2,1 ± 0,5	6 ± 1	57 ± 2	72 ± 2	915 ± 33	457 ± 21	70 ± 8	24 ± 1	1633 ± 11	25 ± 9	15 ± 5	11 ± 1	98 ± 20	31 ± 1	256 ± 9
16	1,0 ± 0,3	2,1 ± 0,2	113 ± 16	608 ± 60	2,1 ± 0,5	6 ± 1	61 ± 4	71 ± 6	897 ± 98	521 ± 38	66 ± 8	26 ± 1	1567 ± 156	30 ± 8	18 ± 5	10 ± 3	115 ± 43	32 ± 4	246 ± 15
18	1,0 ± 0,3	2,1 ± 0,6	100 ± 14	469 ± 24	2,1 ± 0,5	5 ± 1	52 ± 8	60 ± 5	803 ± 100	404 ± 25	58 ± 6	23 ± 1	1285 ± 101	30 ± 3	12 ± 5	8 ± 1	86 ± 5	30 ± 4	220 ± 26
20	0,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	91 ± 3	373 ± 14	1,7 ± 0,2	5 ± 1	43 ± 2	49 ± 3	699 ± 21	351 ± 11	55 ± 3	18 ± 5	974 ± 52	25 ± 8	11 ± 2	6 ± 1	75 ± 10	30 ± 1	169 ± 9
22	0,8 ± 0,4	1,6 ± 0,4	106 ± 23	343 ± 38	1,3 ± 0,5	5 ± 1	43 ± 8	55 ± 8	757 ± 21	297 ± 4	64 ± 2	18 ± 1	846 ± 52	34 ± 8	13 ± 3	6 ± 1	76 ± 10	33 ± 8	191 ± 32
24	0,6 ± 0,2	1,2 ± 0,1	83 ± 3	162 ± 4	1,0 ± 0,5	4 ± 1	29 ± 1	27 ± 1	456 ± 45	217 ± 1	56 ± 8	7 ± 1	825 ± 21	24 ± 6	4 ± 1	3 ± 1	36 ± 10	25 ± 1	92 ± 6
26	0,5 ± 0,2	1,2 ± 0,2	82 ± 15	133 ± 9	1,0 ± 0,5	3 ± 1	27 ± 5	27 ± 1	402 ± 100	284 ± 6	49 ± 4	5 ± 1	562 ± 19	25 ± 5	4 ± 1	3 ± 1	37 ± 10	24 ± 4	96 ± 6
28	0,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	109 ± 1	170 ± 12	1,2 ± 0,6	4 ± 1	29 ± 1	29 ± 1	534 ± 18	311 ± 2	59 ± 7	6 ± 1	537 ± 19	23 ± 6	5 ± 1	4 ± 1	44 ± 9	31 ± 1	117 ± 4
32	0,8 ± 0,4	1,5 ± 0,2	122 ± 22	223 ± 26	1,0 ± 0,1	7 ± 1	26 ± 3	25 ± 1	570 ± 100	376 ± 9	65 ± 6	8 ± 1	600 ± 44	20 ± 4	2 ± 1	5 ± 1	40 ± 15	35 ± 3	122 ± 14
34	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	118 ± 3	195 ± 4	1,0 ± 0,4	5 ± 1	24 ± 1	23 ± 1	490 ± 14	300 ± 9	58 ± 6	7 ± 1	424 ± 8	20 ± 2	3 ± 1	5 ± 1	42 ± 4	28 ± 1	92 ± 2
36	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	153 ± 12	230 ± 11	1,0 ± 0,5	5 ± 1	25 ± 1	26 ± 1	483 ± 14	335 ± 10	65 ± 6	7 ± 2	415 ± 8	16 ± 6	3 ± 1	6 ± 1	45 ± 2	29 ± 2	103 ± 6
38	0,8 ± 0,3	1,3 ± 0,1	186 ± 24	268 ± 20	1,0 ± 0,3	5 ± 1	31 ± 4	30 ± 1	597 ± 9	286 ± 13	71 ± 14	7 ± 1	680 ± 53	24 ± 3	4 ± 1	7 ± 1	53 ± 6	33 ± 3	133 ± 13
40	1,0 ± 0,4	1,7 ± 0,3	196 ± 27	400 ± 20	1,5 ± 0,4	12 ± 1	31 ± 5	33 ± 3	812 ± 100	393 ± 31	85 ± 21	13 ± 3	598 ± 89	22 ± 4	4 ± 1	9 ± 1	55 ± 9	46 ± 7	160 ± 18

Figura 43 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T5

Fonte: Autor

Resultados obtidos para o testemunho T6:

Analisando-se os valores de concentração para o testemunho T6 (Tabela 30), observaram-se os seguintes comportamentos, para os elementos determinados:

- Decréscimo de concentração com a profundidade para todos os elementos analisados, principalmente para os metais Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V e Zn. Em geral, observou-se uma maior concentração dos metais no intervalo de 0 a 43 cm de profundidade e com considerável decréscimo de concentração até a base do perfil, para todos esses metais.

Quando os valores de concentração para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Figura 44), foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os metais ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil.

Para Cr, Ni e Zn, os valores de concentração ultrapassaram o valor de TEL (Cr- 37,6 mg kg⁻¹, Ni- 18 mg kg⁻¹ e Zn-123 mg kg⁻¹), em todo perfil e ultrapassaram o valor de PEL, para Cr (90 mg kg⁻¹), Ni (35 mg kg⁻¹) e Zn (315 mg kg⁻¹), nos pontos superficiais (0 a 43 cm). Nesse caso, os sedimentos puderam ser classificados como de péssima qualidade para esses metais, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Finalizando as conclusões para os resultados obtidos por ICP OES, quando os valores de concentração de Cd, Cr, Cu Ni, Pb e Zn foram comparados aos valores TEL e PEL, observaram-se valores acima de TEL para a maioria dos testemunhos, exceto T1 e T2. Os demais testemunhos apresentaram valores acima de TEL para a maioria dos metais tóxicos e o T6, ultrapassou os valores de PEL, para Cr, Ni e Zn (classificação de péssima qualidade para o sedimento).

Fávaro e col. (2018) encontraram valores para os sedimentos superficiais do ponto 18, o mesmo de coleta do perfil T6, de: Cr, 42 mg kg⁻¹ e Zn, 669 mg kg⁻¹, valores esses inferiores àqueles encontrados na fatia superficial do perfil sedimentar T6: Cr, 139 mg kg⁻¹ e Zn, 878 mg kg⁻¹, salientando-se que essa fatia corresponde ao intervalo de 0 a 10 cm de profundidade.

Mortatti e colaboradores (2012), conforme já descrito anteriormente, encontraram para o ponto de amostragem da cidade de Anhembi, valores de concentração totais para os metais pesados de: Cd, 8,5 mg kg⁻¹; Cr, 137, 9 mg kg⁻¹; Cu, 115,6 mg kg⁻¹; Ni, 50,3 mg kg⁻¹; Pb, 67,5 mg kg⁻¹ e Zn, 390,9 mg kg⁻¹. Os valores encontrados no presente estudo apresentaram, em geral, valores inferiores de concentração. Para o metal Cr foi encontrado um valor similar (139 mg kg⁻¹) e bem superior, para o metal Zn (878 mg kg⁻¹).

No trecho Laras a Anhembi (ponto 18), local de coleta do perfil sedimentar T6, onde as concentrações dos metais foram as mais altas, conforme já dito anteriormente, existe a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, fabricação de estruturas metálicas e indústrias químicas, que podem estar contribuindo para o aumento da concentração dos elementos analisados.

Outro fator que pode estar contribuindo, significativamente, para o aumento da poluição nos sedimentos do rio Tietê é o fato de que neste trecho do rio, desagüam quatro outros rios: Rio do Peixe, Ribeirão das Conchas, Rio Moquéim e Ribeirão da Jiboia e, conseqüentemente, suas cargas poluidoras. (HENRIQUE et al, 2015)

Tabela 30 - Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras do testemunho do perfil coletado no trecho de Laras – Anhembi (T6), por ICP OES

Unidade	mg kg ⁻¹																		
Prof (cm)	Al	Fe	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
10	2,0 ± 1,0	4,0 ± 0,1	269 ± 30	3022 ± 30	3,0 ± 0,5	19 ± 1	139 ± 5	190 ± 2	1871 ± 163	714 ± 15	190 ± 66	62 ± 3	4416 ± 82	47 ± 4	43 ± 5	37 ± 5	157 ± 39	60 ± 4	878 ± 8
19	1,6 ± 0,3	4,0 ± 0,1	211 ± 12	2338 ± 12	2,0 ± 0,5	17 ± 1	100 ± 1	139 ± 2	1644 ± 91	717 ± 15	144 ± 7	48 ± 3	3791 ± 37	38 ± 4	27 ± 5	30 ± 1	134 ± 19	55 ± 1	621 ± 5
27	2,0 ± 0,5	4,0 ± 0,4	208 ± 43	2299 ± 181	2,0 ± 0,5	17 ± 1	89 ± 10	118 ± 10	1744 ± 100	831 ± 73	147 ± 43	43 ± 9	3286 ± 100	34 ± 2	25 ± 5	30 ± 8	164 ± 74	51 ± 8	486 ± 4
35	1,6 ± 0,5	4,0 ± 0,4	218 ± 19	2727 ± 85	2,0 ± 0,1	17 ± 1	95 ± 6	138 ± 6	1708 ± 100	830 ± 35	142 ± 18	50 ± 5	3272 ± 118	38 ± 5	27 ± 9	31 ± 2	139 ± 7	60 ± 8	529 ± 19
43	1,6 ± 0,5	4,0 ± 0,3	234 ± 9	2859 ± 29	2,0 ± 0,1	17 ± 1	89 ± 4	114 ± 1	1740 ± 100	1253 ± 29	164 ± 33	42 ± 3	3175 ± 14	35 ± 3	23 ± 6	31 ± 1	137 ± 17	60 ± 7	449 ± 5
51	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	120 ± 13	1455 ± 157	1,0 ± 0,1	9 ± 1	44 ± 3	56 ± 7	990 ± 105	560 ± 67	95 ± 34	23 ± 3	1604 ± 27	17 ± 7	n.d.	15 ± 2	82 ± 7	31 ± 2	233 ± 26
59	1,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	189 ± 16	2125 ± 147	2,0 ± 0,4	13 ± 1	81 ± 7	121 ± 12	1519 ± 134	731 ± 19	110 ± 26	47 ± 5	3331 ± 103	32 ± 6	23 ± 2	22 ± 2	115 ± 14	40 ± 5	493 ± 26
67	0,9 ± 0,3	2,2 ± 0,1	145 ± 5	1568 ± 155	2,0 ± 0,4	9 ± 1	65 ± 3	97 ± 9	1188 ± 107	545 ± 100	91 ± 2	37 ± 1	2665 ± 102	36 ± 1	15 ± 9	18 ± 1	106 ± 19	33 ± 4	391 ± 36
75	1,2 ± 0,4	2,4 ± 0,1	153 ± 41	1632 ± 297	2,0 ± 0,6	10 ± 1	67 ± 16	97 ± 21	1305 ± 361	460 ± 78	99 ± 2	36 ± 7	1931 ± 344	31 ± 10	16 ± 1	19 ± 4	116 ± 45	43 ± 14	367 ± 7,7
83	1,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	135 ± 9	1419 ± 141	1,0 ± 0,4	8 ± 1	55 ± 5	82 ± 7	1300 ± 71	405 ± 32	88 ± 15	27 ± 1	1632 ± 129	25 ± 4	16 ± 3	18 ± 1	120 ± 28	36 ± 2	289 ± 19

Fonte: Autor

Figura 44 - Comparação dos valores de concentração para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar T6

Fonte: Autor

4.5.2.2 Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (*IGeo*) calculados para os resultados das análises de perfis sedimentares, pela técnica de ICP-OES

O fator de Enriquecimento (FE) foi calculado conforme descrito no item 3.7 e o índice de geoacumulação (*IGeo*), no item 3.8. Foram utilizados como valores de referência para cálculo dos FE os valores da última camada do perfil ou de menor concentração, para cada um dos perfis analisados. Utilizou-se o Sc obtido pela técnica de INAA, como elemento normalizador. Esses valores considerados basais também foram utilizados para o cálculo do *IGeo*, com a correção da % de finos, conforme descrito no item 3.5. Os valores de *IGeo* so

foram calculados para os perfis T1, T2 e T3, que dispunhamos de valores de % de finos, necessarios para o referido calculo (Tabela 15). No caso de avaliação do nível de poluição pelo *IGeo*, utilizou-se a classificação da tabela 5.

A tabela 31 apresenta os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da ultima camada do perfil sedimentar T1 (69 cm). Os elementos que apresentaram valores de $FE > 1,5$ foram: Al, Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr. Observaram-se valores de FE bastante elevados para Co, Mn e P, indicativos de presença de contribuição antrópica. Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de contribuição antrópica, segundo Zhang & Liu (2002).

Quando se colocou graficamente os dados apresentadas na tabela 31 (Figura 45), observou-se um pico de concentração para todos os elementos, exceto o Al, aproximadamente no ano de 1994. A partir desse ano houve um decréscimo de concentração, bastante acentuado para Cu, Mn e Sr e com subsequente aumento de concentração, por volta do ano 2000. Para os demais elementos, observou-se também um aumento de concentração desse ano ate o inicio do perfil (2013). A partir da concentração de 21-23 cm, correspondente ao ano de 1994, houve um aumento substancial da % de finos (Tabela 15), dentro desse perfil sedimentar, o que explicaria pelo menos em parte, esse aumento de concentração.

A tabela 32 apresenta os valores de *IGeo* calculados para o perfil T1, utilizando-se os valores de concentração da ultima fatia do perfil (69 cm) como valores basais regionais e a correção da % de finos, conforme dados da tabela 15. Valores de $0 < IGeo < 1$ (classificação de não poluído) foram obtidos para os elementos Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr para as profundidades de 0 a 9 cm. Os demais elementos analisados apresentaram valores de $IGeo < 0$ (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, para esse perfil sedimentar.

Analizando-se os dados de FE e *IGeo* obtidos para o perfil sedimentar T1, verificou-se que os valores de *IGeo* calculados considerando-se a contribuição da granulometria, proporcionaram resultados com classificação de sedimentos não poluídos para esses elementos (Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr).

Tabela 31 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a ultima fatia do perfil sedimentar T1.

Datação	Prof (cm)	FE > 1,5						
		Al	Fe	Co	Cu	Mn	P	Sr
2013	0	1,8	2,8	4,6	2,6	4,7	4,3	2,8
2011	3	1,8	2,9	3,6	2,4	5,9	4,1	2,6
2010	5	1,7	2,8	4,8	2,2	4,7	4,5	2,6
2010	9		2,0	2,6	2,1	3,6	3,1	2,5
1999	13			1,7	2,2	2,4	2,6	2,2
1997	17				2,5	2,9	2,4	2,9
1994	21				2,9	3,8	2,1	4,7
1990	26				1,9	2,3	2,0	3,0
1990	29					1,8		2,2
1991	33					1,8		2,2
1988	37							2,9
1981	41							2,0
1985	45							2,4

Tabela 32 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da ultima fatia do perfil (69 cm) e a correção para a % de finos, para o perfil sedimentar T1.

Prof (cm)	<i>I_{Geo}</i>					
	Fe	Co	Cu	Mn	P	Sr
0	0,3	0,9	0,1	1,0	0,9	0,3
3	0,4	0,6	0,1	1,4	0,8	0,2
5	0,4	1,0		1,0	0,9	0,1
9				0,4	0,2	

Figura 45 - Grafico de três eixos para os dados de FE x Profundidade x Datação, para o perfil sedimentar T1.

Quando os valores de concentração da camada de 53 cm de profundidade foram usados para o cálculo do FE para o perfil sedimentar T2, todos os valores obtidos apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de ausência de contribuição antrópica, para os elementos analisados.

A tabela 33 apresenta os valores de *IGeo* calculados para o perfil T2, utilizando-se os valores de concentração da fatia de 53 cm de profundidade do perfil, como valores basais regionais e a correção da % de finos (Tabela 15). A fatia de 53 cm de profundidade foi selecionada, pois das últimas fatias do perfil era a única que apresentava % finos $> 20\%$, condição essa necessária para a aplicação da fórmula de cálculo do *IGeo*. Valores de $0 < IGeo < 1$ (classificação de não poluído) foram obtidos somente para Mn (superfície) e Pb (de 25 a 29 cm de profundidade). Os demais elementos analisados apresentaram valores de $IGeo < 0$ (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, no perfil sedimentar T2.

Tabela 33 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da fatia correspondente a 53 cm de profundidade como valores basais e a correção para a % de finos, para cada fatia do perfil sedimentar T2.

Prof (cm)	<i>I_{Geo}</i>	
	Mn	Pb
0	0,9	
5		
17		
21		
25		1,0
29		0,1
37		
53		

A tabela 34 apresenta os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da última camada do perfil sedimentar T3 (40 cm). Os elementos que apresentaram valores de $FE > 1,5$ foram: Co, Cr, Cu, Na, Ni, P, Sr e Zn, na superfície (ano de 2013) e em algumas fatias do perfil sedimentar T3, correspondentes ao ano de 1989, aproximadamente. Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais.

A tabela 35 apresenta os valores de *I_{Geo}* calculados para o perfil T3, utilizando-se os valores de concentração da última fatia do perfil (41 cm), como valores basais regionais, e a correção da % de finos (Tabela 15). Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ (classificação de não poluído) para os elementos Ba, Co, Cr, Cu, Na, Ni, P, Sr, Ti e Zn, foram encontrados. Os demais elementos analisados apresentaram valores de $I_{Geo} < 0$ (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, para esse perfil sedimentar.

A figura 46 apresenta o gráfico de 3 eixos, para os dados da (Tabela 34). Observou-se um pico de concentração nos anos de 1989 - 1990, correspondente também a um aumento da % de finos nesse perfil (Tabela 15), para a maioria dos elementos. Após esse pico de concentração, houve um decréscimo e novamente uma tendência de aumento, de 2002 até 2013 (superfície do perfil). O Co se apresentou de forma diferente dos demais elementos analisados, com padrão de distribuição mais ou menos constante, ao longo do perfil sedimentar T3.

Tabela 34 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a última fatia (40cm) do perfil sedimentar T3.

Datação	Prof. (cm)	FE > 1,5							
		Co	Cr	Cu	Na	Ni	P	Sr	Zn
2013	0	1,7			1,8	2,0			1,7
	4								
1992	6				1,6				
	22								1,6
1989	24		1,6	1,6					1,8
	26		1,7	1,6		1,6	1,6	1,6	1,8
	28								1,6
1989	30								
1948	40								

Tabela 35 - Valores de $0 < I_{Geo} < 1$ calculados com os valores de concentração da base do perfil e a correção para a % de finos, para cada fatia do perfil sedimentar T3.

Prof (cm)										
	Ba	Co	Cr	Cu	Na	Ni	P	Sr	Ti	Zn
0	0,4	0,7	0,3	0,4	0,8	0,9	0,4	0,4	0,3	0,7
4	0,1	0,2			0,3				0,5	
6	0,0	0,0		0,2	0,5	0,1			0,5	
8	0,3	0,2	0,1	0,4	0,8	0,3	0,1	0,2	0,9	0,1
10					0,1				0,3	
12	0,4	0,7	0,3	0,3	0,6	0,4	0,4	0,3	0,6	0,4
14	0,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4
16		0,2			0,0				0,2	
18	0,2	0,4	0,2		0,6	0,2		0,1	0,6	
20	0,0									
22	0,5	0,1	0,2	0,2		0,1	0,2	0,2	0,2	0,4
24	0,5		0,6	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,7
26	0,3		0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5
28	0,1		0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2		0,3
30			0,1	0,2	0,1					0,1
32			0,1	0,1		0,1			0,3	0,2

Figura 46 - Gráfico de três eixos para os dados de FE x Profundidade x Datação, para o perfil sedimentar T3.

A tabela 36 apresenta os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente a profundidade de 29 cm, com as menores concentrações dentro do perfil sedimentar T4. Os elementos que apresentaram valores de $FE > 1,5$ foram Cu, P, Sr e Zn, no intervalo de 0 a 15 cm de profundidade, principalmente para Cu e P. Os valores de $1,5 < FE < 3$ encontrados para o P são indicativos do nível de eutrofização do rio nesse trecho amostrado (trecho entre Salto de Itu e Porto Feliz).

Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais ou ausência de contribuição antrópica dentro do perfil sedimentar T4.

Tabela 36 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 29 cm, do perfil sedimentar T4.

Prof. (cm)	FE > 1,5			
	Cu	P	Sr	Zn
0	1,9	2,0	1,8	
3	2,2	2,2	1,7	1,7
6	1,8	1,7		
9	1,9	1,8		
12	2,0	1,7		
15	1,9	1,7		

A tabela 37 Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 29 cm, do perfil sedimentar T4. A tabela 37 apresenta os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente à profundidade de 34 cm, do perfil sedimentar T5. Os elementos que apresentaram valores de FE > 1,5 foram Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, P, Sr, Ti e Zn. Os maiores valores de FE ($2 < FE < 3$) foram obtidos para os metais tóxicos Cr, Cu, Ni, Ti e Zn, indicativo de contribuição antrópica nas fatias mais superficiais que correspondem aos sedimentos mais recentes, a partir da coleta do perfil em 2013. Os valores de $2 < FE < 4$ obtidos para P indicam o aumento da eutrofização do rio Tietê nesse local de coleta (Tietê), também nos sedimentos mais recentes.

Conforme discutido anteriormente, nesse trecho do rio (arredores da cidade de Tietê), o rio Tietê recebe contribuições de descargas de resíduos de indústrias têxteis, principalmente para os metais Cd, Cr, Cu e Ni. Essas descargas incluem corantes, pigmentos e efluentes de esgotos não tratados (FÁVARO et al, 2018).

Tabela 37 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 34 cm, do perfil sedimentar T5.

Prof. (cm)	FE > 1,5									
	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	P	Sr	Ti	Zn
12	1,7	1,6	1,7	2,2	3,1	2,9	2,9	2,4	3,1	2,8
14			1,8	2,1	2,7	3,0	3,4	1,9	2,0	2,4
16			1,8	2,2	2,6	3,2	3,1	1,7	2,3	2,3
18		1,6	1,9	2,0	2,4	3,0	2,8		1,9	2,2
20			1,7	1,8	2,1	2,6	2,3		1,8	1,8
22				1,6	2,1	2,2	1,7		1,6	1,8
24							2,2			

A tabela 38 apresenta os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente a profundidade de 67-69 cm, perfil sedimentar T6. Os maiores valores de FE foram obtidos para os metais Al, Fe, Co, Cr, Sr e Zn, nos sedimentos mais recentes, de 0 a 35 cm de profundidade.

Conforme já descrito anteriormente, no trecho Laras a Anhembi (ponto 18), local de coleta do perfil sedimentar T6, onde as concentrações dos metais foram as mais altas, existe a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, fabricação de estruturas metálicas e indústrias químicas, que podem estar contribuindo para o aumento da concentração dos elementos analisados.

Outro fator que pode estar contribuindo, significativamente, para o aumento da poluição nos sedimentos do rio Tietê é o fato de que neste trecho do rio, desaguam quatro outros rios: Rio do Peixe, Ribeirão das Conchas, Rio Moqué e Ribeirão da Jiboia e, conseqüentemente, suas cargas poluidoras. (HENRIQUE et al, 2015)

Tabela 38 - Valores de FE calculados utilizando-se como níveis basais a fatia de 67cm, do perfil sedimentar T6.

Prof. (cm)	FE > 1,5					
	Al	Fe	Co	Cr	Sr	Zn
10	1,7	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7
19	1,5	1,5	1,6			
27	1,8	1,5	1,6			
35	1,8	1,8	1,9		1,8	
43			1,6			
83						

4.6 Comparação dos resultados obtidos pelas técnicas de ICP OES e INAA, para os elementos Ba, Co, Cr, Fe e Zn, nos perfis sedimentares

Os elementos Ba, Co, Cr, Fe e Zn foram determinados por ambas as técnicas analíticas utilizadas nesse estudo, ICP OES e INAA. Optou-se por apresentar essa comparação somente para os perfis T1 (sem presença de contribuição antrópica) e T3 e T6, com presença de contribuição antrópica, para muitos elementos.

Para uma melhor visualização, os resultados obtidos por ambas as técnicas, estão apresentados na forma de gráficos (concentração x profundidade (cm)): Figura 47, para o perfil sedimentar T1; Figura 48, para o perfil T3 e Figura 49, para o perfil T6.

Embora haja uma diferença entre as técnicas analíticas utilizadas, INAA fornece a concentração total dos elementos e ICP OES, concentração disponível após digestão pelo método 3051a da US EPA, podemos observar valores similares de concentração e o mesmo padrão de distribuição, exceto para o Ba, com menores valores de concentração e padrão de distribuição diferente. Nos perfis sedimentares T1 e T3, todos os elementos apresentaram concentrações mais altas por meio da técnica de INAA, o que era esperado.

Os elementos Co, Fe e Zn apresentaram valores de concentração bem próximos, por ambas as técnicas e perfil de distribuição bem similar, nos perfis T1 e T3.

Já os resultados obtidos para o T6 apresentaram comportamento completamente diferente. Para o metal Co, o perfil de distribuição não foi similar para ambas as técnicas e a partir da metade do testemunho, alguns valores obtidos por ICP OES foram maiores do que os da técnica de INAA. Para o Zn, os valores obtidos pela técnica de ICP OES foram, em geral, sempre maiores do que aqueles obtidos por INAA.

Para os metais Cr e Fe, os valores de concentração obtidos por INAA foram sempre maiores do que os obtidos por ICP OES, porém não houve concordância no perfil de distribuição, ao longo do perfil.

Em vista dos resultados, acreditamos que a presença desses metais pode ter sofrido contaminação por influência antrópica e por consequência, apresentaram comportamento diferente perante a digestão ácida das amostras, com consequente aumento da concentração dos mesmos, na determinação pela técnica de ICP OES. Pudemos constatar que esse fato não ocorreu com as amostras do testemunho T1, sem influencia antrópica e T3, com influência antrópica, para esses metais. No perfil T3, os valores de ICP para Cr e Zn, foram bem mais próximos dos valores de INAA do que para o perfil T1.

Figura 47 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T1 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)

Figura 48 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T3 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)

Fonte: Auto

Figura 49 - Comparação das concentrações obtidas pelas técnicas de ICP OES e INAA, nas amostras de sedimento do perfil T6 (Ba, Co, Cr, Fe e Zn)

Fonte: Autor

4.7 Comparação dos valores obtidos no presente estudo, para os metais e semi metais, com outros estudos realizados na bacia do rio Tietê, em sedimentos de fundo.

A tabela 39 apresenta uma comparação dos dados de concentração para os metais e semi-metal As, realizados ao longo da bacia do rio Tietê, em sedimentos de fundo, publicados desde 2002.

Todos os artigos citados já foram discutidos anteriormente ao longo da dissertação, tanto para os resultados de INAA quanto para os resultados de ICP OES, obtidos no presente estudo.

Almeida e Rocha (2006), apresentaram os resultados obtidos para os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos, durante o projeto QUALISED (2002), desenvolvido em conjunto com CETESB, UFSCAR e UNICAMP. Os valores apresentados na tabela 39, nas duas campanhas, foram superiores aos valores encontrados no presente estudo.

Nascimento e Mozeto (2008) propuseram e estabeleceram concentrações de referência regionais de metais e metalóides em sedimentos de fundo de água doce. O local de estudo selecionado foi a bacia do rio Tietê. As concentrações de referência determinadas por este estudo mostraram desvios significativos da referência geológica global assumida para alguns elementos. Também foram detectadas diferenças entre as concentrações do mesmo elemento nas diferentes regiões da bacia. Quatro conjuntos diferentes de valores de concentração de referência foram propostos para diferentes regiões da bacia estudada como consequência de variações litológicas, a saber: Alto Tietê, Médio Tietê, Médio-baixo Tietê e Baixo Tietê. Na tabela 39 estão apresentados os resultados para os valores basais da região do Alto e Médio Tietê.

Mortatti e colaboradores (2010) em seu primeiro estudo com sedimentos de fundo na bacia do rio Tietê, concluíram que os pontos P2 (Santana de Parnaíba) e P3 (Tietê), regiões à jusante da região metropolitana de São Paulo (RMSP), são receptoras de grande carga de efluentes urbanos sem tratamento prévio. Apresentaram altos valores de concentração para todos os metais pesados analisados e altos valores de *IGeo*, calculados usando o fundo geoquímico natural da bacia de drenagem do rio Tiete e também em relação à composição média da crosta terrestre. Para o ponto P0, os valores de *IGeo* variaram de 1 a 1,5, indicativo de ausência de contribuição antrópica. Para o ponto P2, foram encontrados valores de *IGeo* variando de 2,2 (Pb) a 5,2, para o Zn, sendo esses valores os mais altos comparativamente aos obtidos para os pontos T3 (1,5 (Pb) < *IGeo* < 5,3 (Zn)) e T4 (1,4 (Pb) <

$IGeo < 4,1$ (Zn)), Tietê e Anhembi, respectivamente, usando-se o valor da crosta terrestre como valores de referência. Para P2 e P3, as contribuições antrópicas foram classificadas como forte para Zn, moderada para Cr, Cu e Ni, e ausente para Pb. Os autores concluíram que os resultados revelam poluição moderada para a maioria dos metais pesados ao longo da bacia do rio Tietê, com maior preocupação para Cr e Zn, provenientes de contaminações derivadas de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, principalmente para os pontos que sofrem a influência dos efluentes urbanos da cidade de São Paulo.

Mortatti e colaboradores (2012), em continuação ao estudo da distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo, ao longo da bacia do rio Tietê, apresentaram dados para 4 pontos de amostragem, concordantes com o presente estudo: Salesópolis, Pirapora, Tietê e Anhembi. Por meio do cálculo do *IGeo*, utilizando os valores da crosta terrestre para horizontes superficiais como valores de referência e os valores de background regional (Alto, Médio e Baixo Tietê), concluíram que em Pirapora, os sedimentos se encontraram classificados como fortemente ou muito fortemente poluídos para Cu e Zn. No ponto de Anhembi, a classificação foi de médio a fortemente poluído para Cu e Zn e menos intenso para Cr. Os autores comentam que a contribuição antropogênica nos pontos mencionados acima é muito séria, principalmente para o Cu. O sulfato de cobre ($CuSO_4$) é usado para controle da produção de algas nos reservatórios, em geral, ou provém de efluentes industriais enquanto agrotóxicos são as maiores fontes de Cr.

Fávaro e colaboradores (2014), num estudo inicial no Rio Tietê, estudaram a distribuição de metais pesados e outros elementos de interesse, em sedimentos de fundo em 5 pontos de amostragem, sendo eles: no reservatório de Ponte Nova (P0), Salesópolis, Biritiba Mirim (P1 e P2), Mogi das Cruzes (P3) até Suzano (P4), sendo todos os pontos localizados antes da RMSP. Os valores de concentração para As, Co, Cr, Ti, Th, U, V e Zn foram comparados aos valores de referência regionais (RRV) para sedimentos, para a região do Alto Tietê, determinados por Nascimento & Mozeto (2008). Os valores de concentração obtidos nesse estudo foram: U e Zn inferiores; As e Co, superiores e Cr, Ti e Th, muito similares aos valores de RRV.

Os artigos de Rocha e colaboradores (2015) e Fávaro e colaboradores (2018), apresentam resultados obtidos na vigência do Projeto FAPESP, ao qual o presente estudo está inserido e já foram exhaustivamente discutidos.

Tabela 39 - Valores de concentração encontrados para os metais e semi-metais, em sedimento de fundo, coletados ao longo da bacia do Rio Tietê, em diferentes estudos publicados.

Referencias	Ano de Amostragem	Abertura	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	Zn	Sc
Silva et al, 2002 (1) Reservatório Rasgão	1998	total		4,0 ± 0,4			140 ± 19	107 ± 16	410 ± 40	119 ± 17	600 ± 100	
Almeida & Rocha, 2006	10/2000	total		2,4			261	75		89	359	
Res. Rasgão	10/2001			2,7			286	86		128	1002	
Nascimento & Mozeto (2008) Alto Tietê (1)		total	23 ± 17	0,22 ± 0,08	19 ± 3	36 ± 7	18 ± 6	23 ± 6		61 ± 7	82 ± 14	
Médio Tietê (1)		total	24 ± 11	0,15 ± 0,04	24 ± 9	44 ± 14	61 ± 13	41 ± 8		30 ± 6	104 ± 10	
Bevilacqua et al, 2009 Reservatório de Pirapora	1993	total		7,4		206	167	130	167	259	573	
Mortatti et al, 2010	2004	total										
Salesópolis (T ₀)						60 ± 3	41 ± 2	43 ± 3		46 ± 3	88 ± 4	16 ± 1
S. Parnaíba (T ₂)						183 ± 8	200 ± 8	92 ± 8		77 ± 4	648 ± 28	19 ± 1
Tietê (T ₃)						133 ± 4	79 ± 4	60 ± 3		44 ± 3	560 ± 32	16 ± 1
Anhembi (T ₄)						127 ± 2	97 ± 4	67 ± 1		36 ± 4	381 ± 14	14 ± 1
Mortatti et al, 2012 P. Nova, Salesopolis	2009	total	-	1,2	17,6	78,3	15,2	18,4		101,8	52,1	2,7
Pirapora				5,6	26,8	126,8	202,1	72		67,3	421,3	8,9
Tietê				7,5	20,8	132,1	73,2	47,9		92,1	218,6	6,1
Anhembi				8,5	20,2	137,9	115,6	50,3		67,5	390,9	5,3
Favaro et al, 2014 (2) Ponte Nova, Salesopolis Cd, Ni e Pb (GF e CV AAS)	2008	3051 ^a EPA	n.d.	0,044 ± 0,001	1,97 ± 0,03	31,2 ± 0,4			174 ± 4	11,9 ± 0,3	33 ± 1	5, 0 ± 0,1

(continuação)

Referencias	Ano de Amostragem	Abertura	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	Zn	Sc
Rocha et al, 2015 (2)	2012											
ponto 1 A (Salesópolis) - T1			0,2		3,1	21					29	3,1
ponto 2A (S. Parnaíba) – T2			9,4		13,3	215					1017	13,6
ponto 3A (Pirapora do Bom Jesus) - T3	2012		7,6		14,3	158					706	13,4
ponto 5 (Salto de Itu e P. Feliz) - T4			1,7		7,3	68					361	5,0
Favaro et al, 2018 (2)												
ponto 11 (Tietê) - T5 (INAA)	2012	3051A EPA	4,1 ± 0,2		8,5 ± 0,1	90 ± 3					439 ± 15	8,0 ± 0,2
ICP OES + GF AAS (Cd, Pb)				0,88 ± 0,01	5,6 ± 0,4	60 ± 4	85 ± 4	24,7 ± 0,8	385 ± 19	19,3 ± 0,8	442 ± 27	
ponto 18 (Laras a Anhembi) - T6 (INAA)	2014	3051A EPA	8,8 ± 0,4		22,6 ± 0,3	42 ± 4					669 ± 17	15,3 ± 0,3
ICP OES + GF AAS (Cd, Pb)				1,13 ± 0,01	15 ± 3	89 ± 17	123 ± 25	43 ± 10	672 ± 145	32,3 ± 1,2	612 ± 142	

n.d. – não determinado;

(1) - concentração total de metal expressa em termos de fração de massa na fração < 63 µm (base livre de areia);

(2) - resultados obtidos pela técnica de INAA correspondem a concentração total do metal ou do semi-metal As analisados

Fonte: Autor

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com relação aos parâmetros físico-químicos de oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade e potencial de oxido-redução, medidos nas amostras de sedimentos superficiais e de água, em todos os pontos de amostragem, indicaram uma degradação da qualidade da água ao longo desses pontos. Os pontos 2 e 3, locais de amostragem dos perfis T2 e T3, mostraram um ambiente altamente redutor, com alto conteúdo de matéria orgânica, ausência de oxigênio e alta condutividade, devido a entrada de poluentes por meio de efluentes e esgotos não tratados no rio, oriundos da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

No trecho do rio entre a cidade de Itú e de Porto Feliz (pontos T4 a T7) a oxigenação é mantida ao longo do rio, por inúmeras pequenas corredeiras que movimentam fortemente a água. Também, aqui nota-se a elevação do nível de ORP e diminuição do pH.

Nos pontos de amostragem, da cidade de Porto Feliz até a cidade de Tietê (T8 a T11), as corredeiras ao longo do rio mantêm o oxigênio dissolvido em patamares de 1 a 2 ppm e, como consequência, o nível de ORP fica superior ao trecho anteriormente descrito.

A partir da cidade de Tietê, provavelmente pelo aporte de esgoto doméstico e efluentes industriais da região, há um consumo do oxigênio dissolvido, aumento na condutividade e conseqüentemente, diminuição nos níveis de ORP. Em geral, notou-se na cidade de Tietê uma maior atividade industrial e agrícola nas margens do Rio Tietê.

Adicionalmente, os pontos de amostragem de T12 a T15 representam o trecho de coleta entre a cidade de Tietê e o distrito de Laras, os quais demonstram níveis baixos de OD e de ORP, indicando um estado redutor do rio. Pequena alteração desse estado é notada a partir de T13, onde o Rio Tietê recebe as águas do Rio Sorocaba, possivelmente pela diluição das águas poluídas do Rio Tietê.

Com relação aos valores de taxa de sedimentação e datação por ^{210}Pb , encontrados para os perfis T1, T2 e T3, observou-se que a coluna sedimentar coletada em Salesópolis (T1), apresentou uma idade de 42,7 anos e taxa de sedimentação média de 1,52 cm a⁻¹; para o testemunho de Santana de Parnaíba (T2), a coluna sedimentar apresentou idade de 52,4 anos e taxa de sedimentação média de 1,05 cm a⁻¹ e para o testemunho de Pirapora do Bom Jesus (T3), a coluna sedimentar apresentou uma idade de 63,5 anos e taxa de sedimentação média de 0,63 cm a⁻¹.

Com relação à técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), se mostrou bastante adequada, apresentando sensibilidade, precisão e exatidão para a determinação de elementos maiores, traço e metais, em amostras de sedimentos.

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

Aos resultados obtidos para caracterização multielementar dos perfis sedimentares pela técnica de INAA e também para os resultados de ICP OES, foram aplicadas as ferramentas de FE e *IGeo*, para avaliação da presença de contaminação de origem antrópica, para os 6 perfis sedimentares analisados.

Os resultados obtidos por INAA para os elementos As, Cr e Zn e aqueles obtidos por ICP OES (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), foram comparados com os valores orientadores TEL e PEL.

Apresentam-se a seguir, as principais conclusões a partir dos resultados obtidos por ambas as técnicas analíticas, para cada testemunho separadamente.

Testemunho T1 (Salesópolis):

Na comparação com os valores orientadores, para os resultados obtidos por INAA, pudemos observar que Cr ultrapassou o valor de TEL, em todo o perfil, com maiores valores de concentração na faixa de 0 a 13 cm de profundidade. O Zn apresentou valores de concentração abaixo de TEL, em todo perfil, também com maiores valores de concentração na faixa de 0 a 17 cm de profundidade. Em geral, pode-se concluir que para o semi metal As e o metal Zn, a classificação da qualidade de sedimentos esteve ótima (<TEL) e boa para o metal Cr, ao longo do perfil de sedimentos T1, de acordo com a classificação adotada pela CETESB.

Quando os valores de concentração para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, obtidos pela técnica de ICP OES, foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que os metais não ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Pode-se concluir a partir disso, que a qualidade dos sedimentos no perfil T1, pode ser classificada como ótima para esses metais (<TEL), em todo o perfil.

Quando os valores de FE foram calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da ultima camada do perfil sedimentar T1 (69 cm), valores de $FE > 1,5$ foram encontrados para Al, Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr. Observaram-se valores de FE bastante elevados para Co, Mn e P, indicativos de presença de contribuição antrópica. Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de contribuição antrópica, segundo Zhang & Liu (2002).

Os valores de *IGeo* calculados para o perfil T1, utilizando-se os valores de concentração da ultima fatia do perfil (69 cm) como valores basais regionais e a correção da % de finos apresentou valores de $0 < IGeo < 1$ (classificação de não poluído) para os elementos Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr para as profundidades de 0 a 9 cm. Os demais elementos analisados apresentaram valores de $IGeo < 0$ (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, para esse perfil sedimentar.

Analisando-se os dados de FE e *IGeo* obtidos para o perfil sedimentar T1, verificou-se que os valores de *IGeo* calculados considerando-se a contribuição da granulometria, proporcionaram resultados com classificação de sedimentos não poluídos para esses elementos (Fe, Co, Cu, Mn, P e Sr).

Quando os valores de concentração da ultima fatia do perfil T1 (69 cm) foram utilizados como valores basais regionais para os dados de INAA, valores de $FE > 1,5$ foram encontrados para Br, Co, Fe, Sb e Ta, principalmente nas fatias mais superficiais (0 a 11 cm de profundidade) e nas mais profundas, para o Ta.

Os valores de *IGeo* calculados a partir da correção para a % de finos, apresentaram valores de $0 < IGeo < 1$ somente para Br, Co e Fe, nas fatias mais superficiais do perfil. Nesse caso os valores de *IGeo* confirmaram os valores obtidos para os valores de FE para Br, Co e Fe, com valores de $0 < IGeo < 1$, com classificação de sedimento não poluído.

A partir da análise dos resultados de FE e *IGeo* obtidos para o perfil sedimentar T1, pudemos concluir que os teores dos elementos encontrados são, provavelmente, devido a litologia da região e a granulometria do perfil sedimentar e não devido a uma contribuição antrópica. Verificou-se também que quando os valores de concentração da ultima fatia do perfil foram usados como valores basais regionais, ao invés dos valores do NASC, foram obtidos valores mais realistas para essas ferramentas de avaliação de presença de contribuição antrópica.

Com relação à parte mais a montante da bacia de drenagem, próximo a nascente do rio Tietê, as classes de poluição estiveram ausentes, para a maioria dos metais analisados, confirmando que a região de Salesópolis, parece estar livre de poluição por contribuição antrópica, embora a análise do perfil sedimentar tenha mostrado algumas diferenças ao longo dos últimos 40 anos (2013 a 1970).

Testemunho T2 (Santana de Parnaíba)

Na comparação com os valores orientadores para os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn, pudemos observar que As apresentou valores abaixo de TEL; Cr ultrapassou o valor de TEL, somente na faixa de 17 a 29 cm de profundidade e Zn, apresentou valores de concentração abaixo de TEL, em todo o perfil, com maiores valores de concentração na faixa de 17 a 29 cm de profundidade. Nessas condições, os sedimentos desse perfil puderam ser classificados como de ótima qualidade ($<TEL$) para As e Zn e de boa qualidade, para o Cr.

Quando os valores de concentração para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, obtidos pela técnica de ICP OES, foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que os metais não ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Pode-se dizer então, que a qualidade dos sedimentos no perfil T2 pode ser classificada como ótima ($<TEL$), em todo o perfil, para esses metais.

Quando os valores de concentração da camada de 53 cm de profundidade foram usados para o cálculo do FE para o perfil sedimentar T2, todos os valores obtidos apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de ausência de contribuição antrópica, para os elementos analisados.

Os valores de $IGeo$ calculados para o perfil T2, utilizando-se os valores de concentração da fatia de 53 cm de profundidade do perfil, como valores basais regionais e a correção da % de finos, valores de $0 < IGeo < 1$ (classificação de não poluído) foram obtidos somente para Mn (superfície) e Pb (de 25 a 29 cm de profundidade). Os demais elementos analisados apresentaram valores de $IGeo < 0$ (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, no perfil sedimentar T2.

Quando os valores de FE para os dados de INAA, foram calculados utilizando-se os valores da base do perfil sedimentar, somente Br e Sb apresentaram alguns valores de $FE > 1,5$, ao longo do perfil.

Quando os valores de $IGeo$ foram calculados, valores de $IGeo < 0$, para todos os elementos analisados, foram obtidos com classificação de sedimentos não poluídos (nível basal), confirmando as conclusões mencionadas anteriormente para os valores de FE.

Os valores de concentração do testemunho T2, foram muito inferiores àqueles encontrados para todos os elementos analisados no presente estudo, aos resultados dos sedimentos superficiais coletados no mesmo ponto do perfil T2 (PONTO 2A) (ROCHA et al, 2015) e de outros trabalhos da literatura, coletados na região. Esperavam-se valores de concentração mais altos, para todos os metais analisados, devido a forte influencia urbana da capital paulista, com despejos de efluentes domésticos e industriais no rio Tietê. Vale salientar que o perfil sedimentar T2 apresentou em sua composição granulométrica ao longo do perfil, altos teores de areia ($>60\%$) e baixos teores de finos (silte e argila) e também baixo teor de MO, o que poderia explicar os valores de concentração tao baixos encontrados no presente estudo, para esse perfil sedimentar.

Testemunho T3 (Reservatório Rasgão – Pirapora do Bom Jesus)

Na comparação com os valores orientadores para os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn, pudemos observar que As apresentou valores de concentração, na maioria do perfil, entre os valores de TEL e PEL; Cr valores de concentração, na maioria do perfil, que excederam o valor de PEL e Zn, valores de concentração que ultrapassaram o valor de PEL, na maioria do perfil sedimentar, alcançando valor tão alto quanto 1117 mg kg^{-1} , na profundidade de 24 cm. Nessas condições, pode se dizer que a classificação da qualidade dos sedimentos ficou em boa para o As ($> 5,9 - 11,5 \text{ mg kg}^{-1}$), ruim para Cr ($90 - 135 \text{ mg kg}^{-1}$) e péssima para Zn ($>473 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Quando os valores de concentração para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, obtidos pela técnica de ICP OES, foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se todos os metais ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Verificou-se também que os elementos Ni e Zn, ultrapassaram os valores de PEL, principalmente a partir de 20 cm de profundidade até a base do perfil. Os elementos Cr e Cu ultrapassaram os valores de PEL na superfície do perfil, no meio (20 a 30 cm, aproximadamente) e na base (38 cm), com os sedimentos podendo ser classificados como de qualidade entre ruim e péssima, de acordo com critérios adotados pela CETESB, para os metais tóxicos analisados.

Valores de FE calculados utilizando-se como valores basais os valores de concentração da ultima camada do perfil sedimentar T3 (40 cm), apresentaram valores de

FE > 1,5 para: Co, Cr, Cu, Na, Ni, P, Sr e Zn, na superfície (ano de 2013) e em algumas fatias do perfil sedimentar T3, correspondentes ao ano de 1989, aproximadamente. Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais.

Já os valores de *IGeo* calculados para o perfil T3, utilizando-se os valores de concentração da última fatia do perfil (41 cm), como valores basais regionais, e a correção da % de finos, apresentaram valores de $0 < IGeo < 1$ (classificação de não poluído) para os elementos Ba, Co, Cr, Cu, Na, Ni, P, Sr, Ti e Zn. Os demais elementos analisados apresentaram valores de *IGeo* < 0 (valores basais), ou seja, ausência de contribuição antrópica, para esse perfil sedimentar.

Quando os valores de concentração da última fatia do perfil T3 (41 cm) foram utilizados como valores basais, para os resultados de INAA, valores de FE > 1,5 foram encontrados para Br, Hf, Na e Zn, $2 < FE < 4$ para Hf, de 0 a 18 cm de profundidade e o Zn, com alguns valores de FE > 1,5, no intervalo de 22 a 28 cm, com % de finos variando de 54 a 62 %.

Foram encontrados valores de $0 < IGeo < 1$ (Classe 1 – não poluído), para os elementos Ba, Br, Co, Cr, Na, Rb, Sc, Ta, Th, U e Zn e $1 < IGeo < 2$ (Classe 2 – moderadamente poluído) para Hf, ao longo de todo o perfil sedimentar T3.

O perfil sedimentar T3, coletado na região de Pirapora, logo após o rio Tietê cruzar a RMSP, apresentou as maiores concentrações para os metais tóxicos, semi metal As e outros elementos, além de altos teores de P, indicando elevado grau de eutrofização do rio. Os parâmetros físico-químicos medidos nas águas nesse ponto do rio mostraram um ambiente altamente redutor, com alto conteúdo de matéria orgânica, ausência de oxigênio e alta condutividade, confirmando que nessa região o rio Tietê pode ser considerado como altamente poluído. Essas evidências são, principalmente, devidas a intensos processos de urbanização e industrialização, que contribuem com grandes quantidades de poluentes orgânicos e inorgânicos, acima da capacidade de assimilação do rio.

Testemunho T4 (Salto de Itu a Porto Feliz)

Na comparação com os valores orientadores para os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn, observou-se que As, com valores abaixo de TEL, na maioria do perfil, com exceção da base do perfil; Cr, valores de concentração no intervalo entre TEL e PEL, com valores mais altos no topo e na base do perfil (>PEL) e Zn, valores de

concentração no intervalo entre TEL e PEL, com valores mais altos no topo do perfil (>PEL). A classificação da qualidade dos sedimentos do perfil sedimentar T4 ficou em ótima para o As ($< 5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), regular para Cr ($> 63,7 - < 90 \text{ mg kg}^{-1}$) e ruim para Zn ($315 - 473 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Quando os valores de concentração para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os elementos ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil, porém nenhum desses metais ultrapassou o valor PEL, exceto o Ni, e o Zn, na fração mais superficial e o Zn também, nas profundidades de 9 a 12 cm. A classificação da qualidade dos sedimentos no perfil sedimentar T4, ficou entre boa e regular, para esses metais.

Os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente a profundidade de 29 cm, com as menores concentrações dentro do perfil sedimentar T4, apresentaram valores de $FE > 1,5$ para Cu, P, Sr e Zn, no intervalo de 0 a 15 cm de profundidade, principalmente para Cu e P. Os valores de $1,5 < FE < 3$ encontrados para o P são indicativos do nível de eutrofização do rio nesse trecho amostrado (trecho entre Salto de Itu e Porto Feliz). Os demais elementos analisados apresentaram $0 < FE < 1,5$, indicativo de níveis basais ou ausência de contribuição antrópica dentro do perfil sedimentar T4.

Quando os valores de concentração da fatia correspondente à profundidade de 29 cm foram utilizados como valores basais regionais, para os dados de INAA, valores de $1,5 < FE < 3$ foram encontrados para o metal Zn. Esse resultado parece confirmar uma possível presença de contribuição antrópica nesse perfil para o Zn, a partir da profundidade de 18 cm até o topo do perfil T4. Os demais elementos parecem ser característicos da litologia da região.

Como não dispúnhamos dos dados de granulometria para esse perfil, não foi possível calcular os valores de *IGeo*.

Verificou-se que no ponto do perfil T4, a melhora da qualidade das águas do rio Tietê, em termos de níveis de OD e ORP, parece ter acompanhado também na melhora da qualidade dos sedimentos, com classificação entre boa e regular, para os metais tóxicos (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) e ruim, somente para o Zn. Em outros estudos no rio Tietê, também se observou que os ambientes a jusante são menos eutrofizados do que a montante e, portanto, a qualidade dos ecossistemas melhora com o aumento da distância da RMSP, confirmando a origem da maioria das substâncias poluidoras.

Testemunho T5 (Tietê)

Na comparação com os valores orientadores para os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn, pudemos observar que As, apresentou valores acima de TEL nas frações mais profundas (28-41 cm) do perfil; Cr, valores de concentração >TEL em todo o perfil e >PEL, somente na fração de 10-12 cm e Zn, valores de concentração >TEL praticamente em todo o perfil e valores >PEL, principalmente nas frações mais superficiais do testemunho. A classificação da qualidade dos sedimentos do perfil sedimentar T5 ficou em boa para o As ($> 5,9 - 11,5 \text{ mg kg}^{-1}$), regular para Cr ($> 63,7 - < 90 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($> 219 - < 315 \text{ mg kg}^{-1}$), na maioria do perfil.

Quando os valores de concentração para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os metais ultrapassaram os valores orientadores TEL, em alguma parte do perfil, exceto o Pb. Entretanto, nenhum desses metais ultrapassou o valor PEL. A classificação da qualidade dos sedimentos no perfil T5 ficou entre boa e regular para esses metais.

Os valores de FE calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente a profundidade de 34 cm, do perfil sedimentar T5, apresentaram valores de $FE > 1,5$ para Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, P, Sr, Ti e Zn. Os maiores valores de FE ($2 < FE < 3$) foram obtidos para os metais tóxicos Cr, Cu, Ni, Ti e Zn, indicativo de contribuição antrópica nas fatias mais superficiais que correspondem aos sedimentos mais recentes, a partir da coleta do perfil em 2013. Os valores de $2 < FE < 4$ obtidos para P indicam o aumento da eutrofização do rio Tietê nesse local de coleta (Tietê), também nos sedimentos mais recentes.

Quando os valores de concentração da profundidade 34 cm do perfil T5 foram utilizados como valores basais regionais para os dados de INAA, valores de $FE > 1,5$ foram encontrados somente para Cr e Zn, nas fatias mais superficiais do perfil, indicativo da presença de contribuição antrópica para esses dois metais.

Na região da cidade de Tietê, o rio Tietê recebe contribuições de descargas de resíduos de indústrias têxteis, principalmente para os metais Cd, Cr, Cu e Ni. Essas descargas incluem corantes, pigmentos e efluentes de esgotos não tratados.

Testemunho T6 (Laras a Anhembí)

Na comparação com os valores orientadores para os resultados obtidos por INAA para As, Cr e Zn, pudemos observar que As, excedeu os valores orientadores TEL, em todo o perfil; Cr e Zn ultrapassaram o valor de TEL em todo perfil. Foram encontrados valores acima de PEL para os elementos Cr e Zn, em alguns pontos dispersos no perfil, com os sedimentos sendo classificados como de péssima qualidade e para o As, o sedimento pode ser classificado como de boa qualidade, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Quando os valores de concentração para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, verificou-se que todos os metais ultrapassaram os valores orientadores de TEL, em todo o perfil. Para Cr, Ni e Zn, os valores de concentração ultrapassaram o valor de TEL, em todo perfil e ultrapassaram o valor de PEL, nos pontos superficiais (0 a 43 cm). Nesse caso, os sedimentos puderam ser classificados como de péssima qualidade para esses metais, de acordo com critérios adotados pela CETESB.

Quando os valores de FE foram calculados utilizando-se como valores basais, os valores de concentração da fatia correspondente a profundidade de 67-69 cm, os maiores valores de FE foram obtidos para os metais Al, Fe, Co, Cr, Sr e Zn, nos sedimentos mais recentes, de 0 a 35 cm de profundidade, indicativo de contribuição antrópica para esses metais.

Quando os valores de concentração da fatia correspondente a 69 cm de profundidade foram utilizados como valores basais regionais para os dados de INAA, valores de $FE > 1,5$ foram encontrados somente para As e Co, principalmente nas fatias mais superficiais do perfil T6 e para Zn, praticamente ao longo de todo o perfil sedimentar, indicativo da presença de contribuição antrópica nesse perfil para esses elementos.

No trecho Laras a Anhembi (ponto 18), local de coleta do perfil sedimentar T6, onde as concentrações dos metais foram as mais altas, conforme já dito anteriormente, existe a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, fabricação de estruturas metálicas e indústrias químicas, que podem estar contribuindo para o aumento da concentração dos elementos analisados.

Outro fator que pode estar contribuindo, significativamente, para o aumento da poluição nos sedimentos do rio Tietê é o fato de que neste trecho do rio, deságuam quatro outros rios: Rio do Peixe, Ribeirão das Conchas, Rio Moquém e Ribeirão da Jiboia.

6 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados apresentados no presente estudo com relação à distribuição de metais tóxicos e outros elementos de interesse em perfis de sedimentos confirmaram a importância desse tipo de estudo.

Considerando-se os perfis T1, T2 e T3, para os quais foi possível a obtenção da composição granulométrica, das taxas de sedimentação e a datação, foi possível observar a distribuição da poluição por metais, nos últimos 50 anos. O perfil T1, coletado na região da nascente do RT, se mostrou praticamente livre de contribuição antrópica para metais tóxicos, embora a análise do perfil sedimentar tenha mostrado algumas diferenças ao longo dos últimos 40 anos (2013 a 1970).

A qualidade dos sedimentos no perfil T2 (Santana de Parnaíba) pode ser classificada como ótima, em todo o perfil, para os metais tóxicos, contrariando os resultados encontrados na literatura. Devido a forte influência urbana da capital paulista, com despejos de efluentes domésticos e industriais no rio Tietê, esperavam-se valores de concentração mais altos, para todos os metais analisados.

O perfil sedimentar T3, coletado na região de Pirapora, logo após o rio Tietê cruzar a RMSP, apresentou as maiores concentrações para os metais tóxicos, semi metal As e outros elementos, além de altos teores de P, indicando elevado grau de eutrofização do rio. Os sedimentos foram classificados como de qualidade ruim e péssima para os metais Cr, Cu, Ni e Zn, nos sedimentos mais recentes e também nos sedimentos correspondentes aos anos de 1985 até 1940 (base do perfil).

Os resultados nesses perfis confirmaram as influências antrópicas da RMSP, principalmente relacionadas a despejos de esgotos não tratados e efluentes industriais e agrícolas. Os resultados do perfil T3 foram os que apresentaram os piores resultados em termos da qualidade de sedimentos para os metais tóxicos e o T1, coletado próximo à região da cabeceira do rio, o menos impactado, ou seja, de melhor qualidade.

A partir dos resultados mencionados acima, foi importante observar uma grande capacidade de regeneração do rio Tietê com relação ao conteúdo de metais nos sedimentos e parâmetros físico-químicos medidos *in situ* nas águas do rio, durante as campanhas de amostragem, para os perfis T4 e T5.

No perfil sedimentar T6, os metais Cd, Cu, P e Zn foram classificados como de poluído a altamente poluído. No trecho Laras a Anhembi (T6), local de coleta do perfil sedimentar T6, onde as concentrações dos metais foram muito elevadas, conforme já dito

anteriormente, existe a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, fabricação de estruturas metálicas e indústrias químicas, que podem estar contribuindo para o aumento da concentração dos elementos analisados.

Com relação à ferramenta de avaliação de contaminação por metais FE, observou-se uma grande diferença nos resultados quando são usados os valores de referência do NASC e os valores da última fatia do perfil sedimentar, como valores basais. O uso de valores geoquímicos locais para avaliação de contaminação por enriquecimento antrópico é crucial para avaliações ambientais corretas. A clara diferença entre concentrações litogênicas e antrópicas é crucial para uma correta avaliação ambiental, porque, em geral, as fases antrópicas parecem mais susceptíveis à solubilização e incorporação à biota.

Em geral, todas as fontes de metais tóxicos podem ser encontradas no rio Tietê, devido ao grande número de tributários que contribuem com grandes quantidades de poluentes. Adicionalmente a essas contribuições, para Cu, Pb e Zn, partículas de solos das estradas são também uma fonte que podem ser erodidas ou mobilizadas pelo vento, depositadas na paisagem e lavadas em corpos d'água próximos, levando a impactos aquáticos e terrestres adversos.

Atualmente, os automóveis são considerados uma das principais fontes de Cu e Zn para o meio ambiente. O escoamento urbano também pode ser considerado uma das principais causas de poluição que pode afetar, seriamente, a qualidade da água e a ecologia das águas receptoras.

Em geral, os resultados obtidos revelam poluição de séria a moderada para a maioria dos metais tóxicos ao longo da bacia do rio Tietê, com maior preocupação para Zn e Cr, a partir das contaminações derivadas de efluentes domésticos, agrícolas e industriais.

É importante observar também que em relação à qualidade dos sedimentos, este rio ainda está poluído e são necessárias ações para minimizar os problemas ambientais causados por metais tóxicos à biota e à saúde humana.

Finalizando, os tributários do rio Tietê desempenham um importante papel na poluição observada, uma vez que transportam consideráveis quantidades de poluentes, tais como metais pesados. Todos os afluentes se juntam ao rio e drenam sua carga de poluentes, aumentando a do já poluído rio Tietê.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, S.A. **Evolução da Qualidade das Águas do Rio Tietê e os fatores que a influenciam**. 2019, 114p. Dissertação (Mestrado em Saude Pública), Faculdade Saude Publica – Universidade de São Paulo, São Paulo.

AGUIRRE, E.S.M. *Aplicación del método de fechado por ^{210}Pb em sistemas acuáticos de Andalucia Occidental*. 2001. Tese (Doutorado) – Universidade de Huelva, Espanha.

ALFASSI, Z.B. ACTIVATION ANALYSIS. IN: ALFASSI, Z.B (ED.) *Instrumental Multi –Element Chemical Analysis*. Florida, FL.: CRC Press INC, 1990 v. 1 e 2.

AL-JUNDI, J.; RANDLE, K. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v.249, n.2, p. 361-367, 2001.

ALMEIDA, C.A., ROCHA, O. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos reservatórios do rio Tietê (SP). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v.1,n.2, p. 141-145, 2006.

ÁLVAREZ- IGLESIAS, P.; QUINTANA, B.; RUBIO, B.; PÉREZ-ARLUCEA, M. *Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology*. *J. Environ. Radioact.*, v.98, p. 229-250, 2007.

AMBROSIO, A.P.; IGARI, T.M.; ROCHA, F.R.; FAVARO, D.I.T. “Avaliação da concentração de metais e elementos traço em perfil de sedimento do rio Tietê, pela técnica de Ativação Neutrônica”. Proceedings of the INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC), October 4 - 9, 2015, CD ROM, São Paulo.

AMORIM, E.P, FÁVARO, D.I.T., BERBEL, G.B.B., BRAGA, E.S. Metal and trace elements assessment of estuary sediments from Santos, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *Proceedings of the INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC), September 30 - October 5, 2017, CD Rom, Santos, São Paulo*.

AMORIM, E.P, FÁVARO, D.I.T., BERBEL, G.B.B., BRAGA, E.S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.278, n 2, p. 485–489, 2008.

AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Santos estuarine sediments, Brazil - metal and trace element assessment by neutron activation analysis.

Proceeding of the INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE.
September 27 to October 2, 2009, Rio de Janeiro, RJ, Brazil,

APPLEBY, P. G. e OLDFIELD, F. *Applications of lead-210 to sedimentation studies*. In: IVANOVICH, m. e HARMON, R S Uranium-series disequilibrium: applications to **Earth, Marine and Environment Science**, cap.21. Claredon Press- Oxford, England, 1992.

AUDRY, S.; SCHAFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J.M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* v.132, p. 413–426, 2004.

BARBOSA, F.A.R, PADISAK, J, ESPINDOLA, E.L.G, BORICS, G., ROCHA, O. The cascading reservoir continuum concept (CRCC) and its application to the River Tietê-basin, São Paulo State, BRAZIL. In TUNDISI, J.G. and STRASKRABA, M. ed. Theoretical reservoir ecology and its application. Leiden: Backhuys Publishers, p. 425-437, 1999.

BARRAGEM DE PIRAPORA DO BOM JESUS. In: Wikipédia: a enciclopédia livre. Wikimedia, 2019.
Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Barragem_de_Pirapora_do_Bom_Jesus, 2019. Acesso em 30 outubro 2020.

BAUDO, R.; H. MUNTAU. *Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems. Sediments chemistry and toxicity for in-place pollutants*. Lewis Publishers, Inc., p.1-14, 1990.

BENNET, J. W.; EBIHARA, M.; TANAKA, T.; ARMISHAW, P.; IAVETZ, R.; CAO V. D.; HOSSAIN S. M.; HUANG, D.; NAZARATUL, S.; SALIM, A. A. A trial proficiency test of eight NAA laboratories in Asia using stream sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v.291, p. 535-541, 2012.

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

BEVILACQUA, J.E.; SILVA, I.S., LICHTIG, J., MASINI, J.C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. *Quim. Nova*, v.32, n.1, p. 26-33, 2009.

BLAHA, U. BASAVIAIAH, N.; DEENADAYALAN, K.; BOROLE, D.V.; MOHITE, R.D. *Onset of Industrial Pollution Recorded in Mumbai Mudflat Sediments, Using Integrated Magnetic, Chemical, 210Pb Dating, and Microscopic Methods*. *Environ. Sci. Technol.*, v. 45, p. 686-6, 2011.

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

BOSS, Chales B.; FREDEEN, Kenneth J. Concepts, *Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, 2004.
Disponível em: http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf. Acesso set. 2017.

BOSTELMANN, E. “**Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande**”, 2006. Dissertação (Mestrado em tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.

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

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.

CAMARGO, A.O., MONIZ, A.C., JORGE, J.A., VALADARES, J.M.A.S. 2009. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC**, Boletim Técnico, 106, Campinas, 77p.

CAMPAGNOLI, F. A. **Aplicação do assoreamento na definição de Geoindicadores Ambientais em áreas urbanas: exemplo da Bacia do Alto Tietê**. 2002. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica- Universidade de São Paulo, São Paulo.

CARVALHO. T. M.; TAVARES, F. M. Avaliação de Exposição de Poluições Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, *Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, 1999.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, *Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, (1999).

Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/317>. Acesso em julho 2017.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Summary Tables*. 2002.

Disponível em: <http://st-ts.ccme.ca/>. Acesso em julho 2019.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. **Relatórios/Publicações. Águas Superficiais**. Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2009. São Paulo, 2010.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório da qualidade das Águas 2010/11**. Disponível em: <http://aguainteriores.cetesb.sp.gov.br/publicações -e-relatorios/>. Acesso em: abr. 2019.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2014.
Disponíveis em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>. Acesso em: fev. 2020.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório da Qualidade das Águas**. 2015/16. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>. Acesso em fev. 2019.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório da qualidade das Águas.2018/19**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relatório-de-Qualidade-das-águas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf>. Acesso em jun. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2017.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mercurio.pdf>. Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2018.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2019/01/Níquel.pdf>. Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2020.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/05/Cádmio.pdf>. Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2017.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2017. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Antimonio.pdf>
Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2018. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>
Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2017. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>
Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2020. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>
Acesso em nov. 2020.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental- Atualizado em maio de 2017. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Arsenio.pdf>
Acesso em nov. 2020.

CHAPMAN, P. M.; F. WANG; W. J. ADAMS; A. GREEN. Appropriate applications of Sediment Quality values for metals and metalloids. **Environmental Science and Technology**, v.33, n.22, p.3937-3941, 1999.

CIENFUEGOS, F. *Análise instrumental* / Freddy Cienfuegos, Delmo Vaitsman – Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente.

Resolução CONAMA nº357, de 7 de março de 2005. Publicada no DOU nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente.
Resolução CONAMA nº 454, de 01 de Novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, DF, 01 nov. 2012.

CRISTACHE, C.; GMÉLING, K.; CULICOV, O.; FRONTASYEVA, M. V.; TOMA, M.; DULIU, O. G. An ENAA and PGAA comparative study of anoxic black sea sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.279, n.1, p. 7-12, 2009.

CUKROV, N., FRANCISKOVIC-BILINSKI, S., HLACA, B., BARISIC, D. 2001. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Mar Poll Bull*, v.62, p.154-167, 2001.

DAMATTO S.R. *Dating Lacustrie and marine sediments using ^{210}Pb : some Braziliam exemplos.* **PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL TOPICAL CONFERENCE ON Po AND RADIOACTIVE Pb ISOTOPES**, Seville, Spain, 2009.

DAMATTO S.R. **Radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimentos da Baixada santista para avaliação de áreas impactadas.** 2010. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, São Paulo.

DEVESA-REY, R., DIAS-FIERROS, F. BARRAL, M.T. 2011 *Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllons River, NW Spain)*. *Environ.Monit. Assess* v.179, p.371-388, 2011.

DIAS. J. M. A. **Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**, Universidade do Algarve, Faro, 2004. Disponível em:
http://www.oceanografia.ufba.br/ftp/Sedimentologia/Bibliografia/Alverino_Dias_Analise%20Sedimentar%20Sistemas%20Marinhos_2004.pdf. Acesso em set. 2015.

DINESCU, L. C.; DULIU, O. G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N. G.; VANGHEIE, I. M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem, Letters*, v.238 n.1-2), p. 75-81, 1998.

EL-DAOUSHY, F. *A summary on the lead-210 cycle in nature and relates applications in Scandinavia.* *Environment International*, v. 14, p. 305-319, 1989.

ELDERFIELD et al, 1990; ELDERFIELD, H.; UPSTILL-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E. R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their

significance to the composition of ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 971-991, 1990.

EMAE, 2020. Empresa Metropolitana de Águas e Energia. Governo do Estado de São Paulo. Disponível: <http://www.emae.sp.gov.br/chromo/barragens/edgardsouza.htm>. Acesso em 30 de outubro 2020.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2º ed. Rio de Janeiro, RJ.: Interciência, 1998.

EUROPEAN SEDIMENT RESEARCH NETWORK – SedNet – The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management. Pag. 8, 2003.

FAVARO D.I.T., MOREIRA S.R.D, CAMPOS, V.A., MAZZILLI, B. P., CAMPAGNOLLI, F. Determinação Multielementar Por Ativação Neutrônica De Sedimentos Do Reservatório Billings. Braço Rio Grande, São Paulo, Anais do V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, ENAN, 15 a 20 Outubro, 2000, CD-Rom, Rio de Janeiro.

FAVARO, D. I. T., MOREIRA, S R D, MOREIRA, Edson G, MAZZILLI, B P, CAMPAGNOLLI, F. Chemical Characterization and Recent Sedimentation Rates in Sediment Cores from Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.273, p.451 – 463, 2007.

FAVARO, D.I.T., ALEGRE, G.F., BORRELY, S.I., VUKAN, W., VIEIRA, A.S., OLIVEIRA, S.M.O. “Metal, major and trace elements assessment of Tietê River sediments, São Paulo, Brazil”. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 299, p. 797-805, 2014.

FAVARO, D.I.T.; ROCHA, F.R.; ANGELINI, M.; HENRIQUES, H.R.A.; SILVA, P.S.C.; OLIVEIRA, S.M.B. Metal and trace elemnt assessments of bottom sediments from 196cienc Tietê River basin, São Paulo State, Brazil: part II. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.316, p. 805-818, 2018.

FERREIRA, D. H. L., ENEREIRO, J. C., FONTOLAN, M.R. Análises Estatísticas de tendências das séries Hidro-Climáticas e de Ações Antrópicas ao longo das Sub-Bacias do Rio Tietê. *HOLOS*, v.31,n.2 , p.50-68, 2015, DOI: 10.15628/holos.2015.1455.

FERREIRA, P.A.L., CARDOSO-SILVA, S., POMPÊO, M., FIGUEIRA, R.C.L. **Geocronologia e datação, um estudo de caso: represa Paiva Castro** (Sistema Cantareira- Mairiporã – São Paulo) In: Pompêo, M, Mochini-Carlos, V., Nishimura, P.Y.,

Cardoso-Silva, S., Doval, J.C.L. (orgs) *Ecologia de Reservatórios e interfaces*. São Paulo. Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, p. 109-119, 2015.

FIGUEIRA, R.C.L., SILVA, L.R.N., FIGUEIREDO, A.M.G., CUNHA, I.I.L. Instrumental analysis by gamma spectrometry of low-level Cesium ^{137}Cs in marine samples. Goiania, ten years later, PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL CONFERENCE, Goiania, Brazil, p 329 – 337, 1997.

FIGUEIREDO, A. M. G., ENZWEILER, J., CAMARGO, S.P., SÍGOLO, J. B., GUMIERO, F. C., PAVESE, A. C., MILIAN, F. M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.280, n.2, p. 423-429, 2009.

FORTE, C.M.S **Determinação das taxas de sedimentação na porção nordeste da Baía de Sepetiba utilizando datação com o radioisotopo ^{210}Pb em excesso.** 1996. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

FORTNER & WITMANN, 1981, Metal pollution in the aquatic environment. Springer, New York, 1981.

FRANKLIN, R.L., FERREIRA, F.J., BEVILACQUA, J.E., FAVARO, 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.

FRANKLIN, R.L., FERREIRA, F.J., BEVILACQUA, J.E., FAVARO, D.I.T. 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, 2016.

FRANKLIN, Robson Leocádio. *Geoquímica e sedimentação em represas no Estado de São Paulo*, 201.442p. Tese (Doutorado em Ciências - Área de Geologia e Recursos Naturais), Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas.

GARCIA-ORELLANA, J.; CAÑAS, L.; MASQUÉ, P.; OBRADOR, B.; OLINDA, C.; PRETUS, J. Chronological reconstruction of metal contamination in the Porto of Maó (Minorca, Spain). *Mar. Pollut. Bull.* v. 62, p. 163-1640, 2011).

GODOY, J.M., OLIVEIRA, A.V., ALMEIDA, A.C. GODOY, M.L.D.P., MOREIRA, I., WAGENER, A.R. AND ALBERTO G. DE FIGUEIREDO, A.G. Guanabara Bay Sedimentation Rates based on ^{210}Pb Dating: Reviewing the Existing Data and Adding New Data. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, n.7, p.1265-1273, 2012.

GOMES, F.C., GODOY, J.M., GODOY, M.L.D.P., CARVALHO, Z.L., LOPES, R.T., SANCHEZ-CABEZA, J.A.S., LACERDA, L.D., WASSERMAN, J.L. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v.59, p. 123-133, 2009.

GOVINDARAJU, K. Compilation of Working Values and Sample Description for 272 Geostandards, *Geostandards Newsletter*, v. 13, p.1-113, 1989.

GOYA, S.C. **Taxa de sedimentação atual na plataforma continental centro-norte do Embaixamento de São Paulo**. 2011. Tese (Doutorado) , Universidade de São Paulo, São Paulo.

GREENBERG, R.R.; BODE, P.; FERNANDESE, A.N. Neutron Activation Analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta*. Parte B, v. 66, p. 193-241. 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/198science/article/pii/S0584854711000024>. Acesso set. 2017.

GUINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (icp-oes)**. Piracicaba: CGP/CENA, 1999.

GUIMARÃES, G.M., ZAHN, G.S., FRANKLIN, R.L., SILVA, P.C.S., FÁVARO, D.I.T. Neutron Activation Analysis applied in sediment samples from the Guarapiranga Reservoir for metals and trace elements assessment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.291, p. 155-161, 2012.

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

HENRIQUE, H. R. A., TURUSHIMA, L.L., ROCHA, F.R., FÁVARO, D.I.T. “Avaliação da Concentração de Elementos Traço e Metais em Sedimentos Superficiais do Rio Tietê, Estado de São Paulo, Por INAA”. **PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC)**, Outubro 4-9, 2015, CR-Rom, São Paulo, Brazil.

HIDROVIA_TIETÊ-PARANÁ. In: Wikipédia: a enciclopédia livre. Wikimedia, 2019. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Hidrovia_Tietê-Paraná. Acesso em 13 novembro 2020.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Use of research reactors for neutron activation analysis*, IAEA-TECDOC-1215, Viena, Àustria, 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).

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Coordenação Geral de Acreditação, DOC-CGCRE-008, revisão 3. 2010.

IVANOVICH M. e HARMON R.S. **Uranium-series disequilibrium: applications to Earth, Marine and Environmental Sciences**, Claredon Press- Oxford, 1992.

KIM, B.S.M. **Índices de Qualidade Ambiental para Avaliação de Metais e Semimetais em Sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente, (SP-Brasil)**. 2016. 174p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química), Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo, São Paulo.

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.
Doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.049

KOIDE, M.; BRULAND, K.W.; GOLDBERG, E.D.. *Th-228//Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments*. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 37, p. 1171-1187, 1973.

LAGE, J. WOLTERBEEK, H, ALMEIDA, S.M. Contamination of surface soils from a heavy industrial area in the North of Spain. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** V.309, p. 429-437, 2016.

LANDAJO, A., ARANA, G., DIEGO, D., ETXEBARRIA, N., ZULOAGA, Z., AMOUREUX, D. *Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES*. **Chemosphere**, v.56, p. 1033-1041, 2004.

LARIZZATTI, F. E.; FAVARO, D. I. T.; MOREIRA, S. R. D.; MAZZILLI, B. P.; PIOVANO, E. L. – *Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using 210 Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina*. **J. Radioanal. Nucl. Chem**, v. 249, n.1, p.263-268, 2001.

LIN, C., HE, M., ZHOU, Y., GUO, W., YANG, Z. *Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. Environ. Monit. Assess.* v.137, p.329-342, 2008

LLOYD, A.; PARRY, S. J.; LYNN, N. M.; GILES, I. S. Development of an elemental tracer using neutron activation analysis for application in an estuarine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.264, n.1, p. 83-90, 2005.

LOKAS, E.; WACHNIEW, P.; CISZEWSKI, D.; OWCZAREK, P.; CHAU, N.D. Simultaneous Use of Trace Metals, Pb-210 and Cs-137 in Floodplain Sediments of a Lowland River as Indicators of Anthropogenic Impacts. *Water Air and Soil Pollution.* v.207, n.1, p. 57-71, 2010.

LIU, Z.; PAN, S.; YIN, Y.; MA, R.; GAO, J.; XIA, F.; YANG, X. Reconstruction of the historical deposition environment from ^{210}Pb and ^{137}Cs records at two tidal flats in China. *Ecological Engineering*, v. 61, p. 303-315, 2013.

LIN, C., HE, M., ZHOU, Y., GUO, W., YANG, Z. 2008. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environ. Monit. Assess.*, v. 137, p.329-342,2008.

LOKAS, E.; WACHNIEW, P.; CISZEWSKI, D.; OWCZAREK, P.; CHAU, N.D. *Simultaneous Use of Trace Metals, Pb-210 and Cs-137 in Floodplain Sediments of a Lowland River as Indicators of Anthropogenic Impacts. Water Air and Soil Pollution*, v.207, n.1, p. 57-71, 2010.

LOSKA, K., WIECHULA, D., BARSKA, B., CEBULA, E. CHOJNECKA, A. *Poll. J. Environ. Studs*, v.12, n.2, p. 187-193, 2003.

LOPES, W.L, SANTELLI, R.E., OLIVEIRA, E.P., CARVALHO, M.F.B., BEZERRA, M.A. Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP PES using a Concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Talanta* v.79, p. 1276-1282, 2009.

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.

MARTINELLI, L.A. et al, **A biogeoquímica dos rios da bacia do Piracicaba – profundas alterações já ocorreram** In: Coletânea de notícias PiraCena – A bacia do Rio

Piracicaba. Editado por E. S. B. Ferraz, L. A. Martinelli e R. L. Victória, USP, Centro da Energia Nuclear da Agricultura, pg 85, 2001.

MORI, P.E., REEVES, S., CORREIA C.T., HAUKKA, M. *Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. **Rer. Bras. Geocienc**, v.29, n.3, p. 441-446, 1999.*

MORTATTI, J.; BERNARDES, M. C.; PROBST, J. L.; LELEYTER-REINERT, L. Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. ***Geochimica Brasiliensis***, v.16, n.2, p. 123-141, 2002.

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, Geologia USP. Série Científica***, v. 10, n.2, p. 3-11, 2010.

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

MOZETO, A., PATELLA E. Como avaliar a qualidade da água de mananciais. ***Ciência Hoje***, v.22, n.127, p.16-19, 1997.

MOZETO, A. et al, 2003. Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (cqs): experimentos de campo e laboratório. Relatório Final Projeto QualiSed - \proc. N0 98/ 12177-0, 2003.

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**. CRC, U.S., 1991.

MÜLLER, V.G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins – Veränderungen seit. Umschau 79, 778-783. 1969.

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

NASCIMENTO, M. R. L. **Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em Sedimentos Límnicos e Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP**, 2003. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

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 and Sediment Contamination***, v.17, p.269-278, 2008.

NERY, J.R.C. Determinação da Taxa de Sedimentação na Foz do Rio Amazonas usando o ^{210}Pb como Geocronômetro, 2009. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

NOLLER J. S. *Lead-210 Geochronology*. In NOLLER J.S.; SOWERS J.M & LETTIS W. (Ed.) ***Quaternary Geochronology: Methods and Applications***. American Geophysical Union, Washington, DC, 2000, p. 115-120.

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

OLIVEIRA, J.B. **Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico**. Instituto Agrônomo de Campinas, IAC, Boletim Científico, 45, 112p, 1999.

OLIVEIRA, A. B. K. O rio Tietê: O processo histórico e sua importância para São Paulo. 1º **Simpósio Mineiro de Geografia, Alfenas. Anais. Alfenas: UFA**, p. 271-285, 2014.

PADIAL, P. R. **“Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)”**. 2008. Dissertação (Mestrado), Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.

PAPAEFTHYMIU, H & PAPATHEODOROU, G. A comparison between INAA and ICP-MS for the determination of element concentrations in marine sediments. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 289, p. 679-688, 2011.

PATELLA, E. **Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga, São Paulo**. 1998. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo.

REZAEI, Kh.; A.; ABDI, M.R.; SAION, E.B., Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 287, n.3, p.733-740, 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-010-0950-5>. Acesso em set. 2019.

REZAEI, Kh.; SAION, E.B.; KHALIK WOOD, A.; ABDI, M.R. Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 283, n.3, p.823-829, DOI 10.1007/s10967-009-0421-z, 2010.

ROBBINS & EDGINGTON, D.N. *Determination of recente sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, p. 285-304, 1975.

ROCHA, F.R.; SILVA, P.S.C.; CASTRO, L. M.; BORDON, I.C.C.L.; OLIVEIRA, S.M.B.; FAVARO, D.I.T. NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, Sao Paulo State, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.306, p. 655-665, 2015.

RUDNICK, R.L. & GAO, S. *Composition of the Continental Crust. Treatise Geochem.*, 3 p. 1-64, 2003.

SALOMONS, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation environmental impact. *Environmental Technology Letters*, v.1, p.506-517, 1980.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SANCHES, J. F.; RAURET, G.; URE, A. M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, Ph. Em *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*; ed.; RSC: Cambridge, 2002, cap. 2.

SANTOS, Levi Francisco dos. **Caracterização química inorgânica de perfis de sedimento do Pantanal da Nhecolândia-MS, dados pelo método do ^{210}Pb** . 2016 Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.

SANCHEZ-CABEZA J.A.; RUIZ-FERNANDES, A. C. ^{210}Pb sediment radiochronology: Na integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.82, p 183-200, 2012.

SANTISCHI, P. H.; P. HOHENER; G. BERNOIT; M. B. BRINK. *Chemical processes at the sediment-water interface. Marine Chemistry*, v.30, p.269-315. 1990.
SARKAR, B. (Ed.) *Heavy Metals in the Environment*. New York: M. Dekker, 2002. 725p.

SHOLKOVITZ, E. R. *Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. Earth and Planetary Science Letters*, v. 114, p. 77-84, 1992.

SIGRH – Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. Plano Estadual de Recursos Hídricos: relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo, 2011.

SILVA, I. S., ABATE, G., LICHTTIG, J., MASINI, J. C. Heavy Metal Distribution in Recent Sediments of The Tietê-Pinheiros River System in São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry* v. 17, n. 2, p. 105-116, 2002.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292701000865>.

Acesso em set. 2017.

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), Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental. 5a Ed. Saunders College Publishing*, EUA. 0-03-00278-6, 1998.SMA, 2016. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental. **Meio Ambiente Paulista: Relatório de Qualidade Ambiental 2016.** 1ª ed, São Paulo, 2016.

SMITH, W.S., ESPINDOLA, E.L.G, ROCHA, O. Environmental gradient in reservoirs of the medium and low Tietê River: Limnological differences through the habitat sequence. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 26, n.1, p. 73-88, 2014

SOMBRITO, E.Z.; BULOS, A.D.M.; STA. MARIA, E.J; HORANDO, C.V.; Olivares, R.U.; Enriquez, E.B.; Siringan, F.P. *Sedimentation rates in Manila bay from ²¹⁰Pb profiles. Philippines Nucl. J.*, v. 13, p. 1-10, 2001.

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.

SSRH – Secretaria Estadual de Saneamento e Recursos Hídricos (SP). Plano Estadual de Recursos Hídricos [recurso eletrônico]: PERH 2016 – 2019, São Paulo, SSRH, 2017.

SURESH G., RAMASAMY, V., SUNDARRAJAN, M., PARAMASIVAM, K. *Spatial and vertical distribution of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach*

sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. Marine Poll. Bull. v.91, p.389-400, 2015.

TADINI, A. M. Agência FAPESP, <http://agencia.fapesp.br/15978>, 2012.

TAYLOR, S.R & MC LENNAN, S.M. The continental Crust: its composition and evolution. Oxford, London: **Blackwell Scientific**, ISBN 0 632 011483, 1985.

TESSIER, A. & CAMPBELL P. G. C. Partitioning of trace metals in sediments. Relationship with bioavailability. *Hidrobiologia*, v.149, n.43-52, 1987.
U.S. EPA - U.S. Environmental Protection Agency, SW-846 3051a: **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**, Revision 1. U.S.: U.S EPA, February 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso set. 2017

VOGEL, A.I. *Análise Química Quantitativa*, 5.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1992.

WANSERLEY, C.V.A. **Variação das Taxas de Sedimentação na Foz do Rio Paraíba do Sul**. 2013. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

YAHNG., J., WANG., W., ZHAO, M., CHEN, B., DADA, O.A., CHU, Z. *Spatial distribution and historical trends of heavy metals in the sediments of petroleum producing regions of the Beibu Gulf, China. Marine Poll. Bull.*, v.91, p. 87-95, 2015.

YAQIN, J. I.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z., DUAN, C., Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *J. Environmental Sciences*. Vol. 20, issue 5, p. 571-578, 2008.

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, p. 1051-1070, 2002.

ZHANG, Y., TIAN, Y., SHEN, M., ZENG, G. Heavy metals in soils and sediments from Dongting Lake in China: occurrence, sources, and spatial distribution by multivariate statistical analysis. *Environ. Science Pollut. Research*, v.25, p. 13687-13696, 2018. Doi: 10.1007/s11356-018-1590-5, 2018.

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.