



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

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E ARTIFICIAIS  
EM SEDIMENTOS FLUVIAIS DO RIO TIETÊ, ESTADO DE SÃO PAULO**

**LETICIA GOMES SANTANA LAVIERI**

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

Orientadora:  
Profa. Dra. **BARBARA PACI MAZZILLI**

**São Paulo**  
**2021**

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

**Determinação de metais e radionuclídeos naturais e artificiais  
em sedimentos fluviais do rio Tietê, estado de São Paulo**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**LETICIA GOMES SANTANA LAVIERI**

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

**Orientadora:  
Profa. Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**São Paulo  
2021**

Fonte de Financiamento: Programa de excelência acadêmica (CAPES)

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

Como citar:

GOMES SANTANA LAVIERI, L. ***Determinação de metais e radionuclídeos naturais e artificiais em sedimentos fluviais do rio Tietê, estado de São Paulo***. 2022. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Gomes Santana Lavieri, Leticia  
Determinação de metais e radionuclídeos naturais e artificiais em sedimentos fluviais do rio Tietê, estado de São Paulo / Leticia Gomes Santana Lavieri; orientadora Barbara Paci Mazzilli. -- São Paulo, 2022.  
88 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Elementos traços. 2. Metais. 3. Radionuclídeos. 4. Sedimentos de rio.. I. Paci Mazzilli, Barbara, orient. II. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

LETICIA GOMES SANTANA LAVIERI

DETERMINAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E ARTIFICIAIS  
EM SEDIMENTOS FLUVIAIS 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: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

Prof. Dra.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dra.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dra.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, pela orientação e por ter me guiado no desafio de escrever um trabalho deste porte, no qual eu pude aprender muito através de sua visão adquirida em anos de experiência. Sou grata por toda a paciência e dedicação para comigo e com este trabalho e por me ajudar a me manter focada mesmo com as dificuldades que a comunicação à distância nos trouxeram.

À Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro pela oportunidade em estar realizando este trabalho, pelos ensinamentos práticos e teóricos acerca do que foi estudado e por todos conselhos e referências passadas estando sempre disposta a me ajudar.

À Dra. Cátia Heloisa Rosignoli Saueia, não tenho palavras suficientes para agradecer toda ajuda e confiança que me foram dadas, obrigada por acreditar no meu potencial e pela oportunidade de ter feito parte do IPEN podendo trabalhar com uma profissional como você, obrigada pelos ensinamentos e por toda a orientação.

Ao Dr. Marcelo Bessa Nisti, agradeço por todo o conhecimento que me foi passado, pelas histórias e trocas de ideia, pela dedicação em me ensinar e disposição de sempre esclarecer as minhas dúvidas, agradeço por acreditar em mim como profissional, pela confiança e pela amizade.

À minha família, em especial minha mãe Maranuze G. Santana, sou grata por tudo que tenho e sou na vida, provavelmente sem uma mãe como você eu não teria conseguido encarar a jornada que enfrentei até essa altura da minha vida. Obrigada por estar sempre do meu lado nos momentos árduos, por acreditar em mim e no meu potencial mesmo quando não sou capaz disso, obrigada por me ensinar sobre a vida e pelo seu olhar de orgulho porque sei que enquanto ele estiver ali eu estou no caminho certo.

Ao Sr. Roberto Helou, agradeço por acreditar no meu potencial e ser um dos maiores incentivadores da minha formação acadêmica, agradeço o profissional que é, e por ser um mentor para a minha mãe, pois todos os ensinamentos que o senhor passa para ela chegam à mim e eu os levarei pra o resto da vida. Agradeço pela amizade com a minha família e por esta amizade ter refletido em mim, pelo senhor estar sempre perguntando sobre como estou e pela preocupação comigo e com o bem estar da minha família.

À Dra. Bruna Giannini pelo profissionalismo, por ter me acolhido quando precisei ser ouvida, por toda a ajuda psicológica e conselhos que me foram dados e pelo incentivo de me fazer continuar mesmo nos momentos em que pensei em desistir.

As amizades que conquistei nesta jornada no Ipen: à Heleine G. De Almeida (Hell) pela paciência e empatia que tem comigo, por ser um ótimo ombro amigo, por ter estado do meu lado em momentos de ansiedade, por ser como uma guia espiritual que o universo colocou na minha vida e que mesmo estando distante é uma amizade que quero manter pra vida; À Graziela Mendonça (Grazi) por ter uma didática incrível e por todas as nossas conversas nerds e acadêmica, obrigada por discutir e apreciar o conhecimento comigo e por toda ajuda dada durante as aulas da pós; À melhor colega de trabalho que eu já tive, Andressa D. Nery, você foi um achado, agradeço por ter me ensinado que dá sim pra gostar de fazer algo em grupo, obrigada por animar todos os meus dias de trabalho, pelo companheirismo, pelas risadas, pelas conversas de vida, por reclamar comigo e por me fazer sentir parte de um time, obrigada pelos prêmios “Nobel” que ganhamos em nossas mentes descobrindo coisas novas na rotina laboratorial, trabalhar com você me faz muita falta, obrigada por tudo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela oportunidade e infraestrutura para realização desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

Obrigada a todos que de uma forma ou de outra enriqueceram com a companhia, convivência, e contribuíram com o meu crescimento profissional e pessoal.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

*Albert Einstein*

## RESUMO

LAVIERI, L. G. S. **Determinação de metais e radionuclídeos naturais e artificiais em sedimentos fluviais do rio Tietê, estado de São Paulo.** 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O rio Tietê drena uma área composta por seis sub-bacias, com extensão de 1100 km e é considerado economicamente um dos rios mais importantes do Brasil. Enormes quantidades de efluentes industriais contaminados e esgoto foram despejados neste rio ao longo dos anos, a ponto de ser considerado um dos rios mais poluídos do mundo. Considerando-se a grande extensão do rio Tietê, suas características litológicas, a ocupação do solo e a utilização de seus recursos hídricos, o rio foi dividido em três regiões denominadas “Alto Tietê”, “Médio Tietê” e “Baixo Tietê”. Este estudo faz parte do projeto intitulado "Avaliação da poluição por metais e oligoelementos em sedimentos fluviais - estudo de caso do Rio Tietê, Estado de São Paulo", que teve como objetivo determinar a concentração e distribuição de elementos maiores e traços, em particular metais, que apresentam altos níveis de toxicidade em sedimentos superficiais do rio Tietê, desde a sua nascente até a foz. Como estudo complementar, esta dissertação tem como objetivo determinar os teores dos radionuclídeos naturais ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$ ) e artificial ( $^{137}\text{Cs}$ ) nos sedimentos ao longo de toda a extensão do rio Tietê; metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e alguns elementos traços (As, Co, Hf e Sc) nos sedimentos coletados na região do “Baixo Tietê”, visando avaliar a linha de base desses elementos e a extensão da contaminação. Para alcançar esses objetivos, os elementos de interesse foram analisados utilizando-se as técnicas apropriadas para a determinação de cada elemento. A determinação de Cu foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado; a determinação dos metais Cd, Ni e Pb foi realizada utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; a determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, U, Th e Zn foi realizada por análise por ativação com nêutrons instrumental; a determinação dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  foi feita utilizando-se a técnica de espectrometria gama de alta resolução. Para avaliar a qualidade dos sedimentos e seu grau de poluição foram utilizadas as ferramentas Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação. Os resultados de Fator de Enriquecimento obtidos para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, utilizando-se como referência os valores médios da crosta, indicam

que a região do “Alto Tietê” e do “Médio Tietê” apresentam influência antrópica, sendo que o maior impacto ocorreu para os elementos Cd, Cu e Zn e em escala menor o Ni. Os resultados do Índice de Geoacumulação obtidos para Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, utilizando como referência os valores de concentração da região, indicaram que a região do Alto Tietê está poluída, seguida da região do Médio Tietê e a região do Baixo Tietê não apresenta indícios de contaminação. Os resultados obtidos para As e Pb mostraram que houve uma melhora na qualidade dos sedimentos, nos últimos 12 anos e que esses elementos apresentam uma linha de base superior aos valores médios da crosta terrestre.

**Palavras-chave: elementos traços, metais, radionuclídeos, sedimentos de rio.**

## ABSTRACT

LAVIERI, L. G. S. “**Determination of metals and natural and artificial radionuclides in sediments of the Tietê River, state of São Paulo**”. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The Tietê River drains an area composed by six sub-basins, with an extension of 1,100 km and is considered economically one of the most important rivers in Brazil. Huge amounts of contaminated industrial effluents and sewage have been dumped into this river over the years, to such an extent that it was considered one of the most polluted rivers in the world. Considering the great extension of the Tietê River, its lithological characteristics, the occupation of the soil and the use of its water resources, the river was divided into three regions called High Tietê River, Middle Tietê River and Low Tietê River. This study is part of a project entitled “Evaluation of pollution by metals and trace elements in river sediments - case study of Tietê River”, State of São Paulo, Brazil”, which aimed at determining the concentration and distribution of major and trace elements in particular metals, which present high levels of toxicity, in sediments of the Tietê River, from its source to its mouth. As a complementary study, this dissertation aims at determining the levels of natural ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{40}\text{K}$ ) and artificial ( $^{137}\text{Cs}$ ) radionuclides in the sediments along the entire length of the Tietê River; heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) and some trace elements (As, Co, Hf and Sc) in the sediments collected in the “Low Tietê River” region, in order to analyze the baseline of these elements and the extent of contamination. To fulfill these objectives, the elements of interest were analyzed using the appropriate techniques. For the determination of Cu, the technique used was inductively coupled plasma optical emission spectrometry; the elements Cd, Ni and Pb were determined by graphite-furnace atomic absorption spectrometry; As, Co, Cr, Hf, Sc, U, Th and Zn were determined by using instrumental neutron activation analysis; the activity concentration of radionuclides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  was determined by using high resolution gamma ray spectrometry. To evaluate the quality of the sediments and their degree of pollution, the Enrichment Factor and Geoaccumulation Index tools were used. The Enrichment Factor results obtained for the elements As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, using as reference the mean values of the crust, indicate that the region of High Tietê River and Middle Tietê River have

anthropogenic influence, with the biggest impact occurring for the elements Cd, Cu and Zn and, on a smaller scale, Ni. The results of the Geoaccumulation Index obtained for Cd, Cr, Cu, Ni and Zn, using as reference the concentration values of the region, indicated that the High Tietê River region is polluted, followed by the Middle Tietê River region and the Low Tietê River region does not present evidence of contamination. The results obtained for As and Pb showed that there was an improvement in the quality of the sediments, in the last 12 years, and that these elements present a baseline above the mean values of the crust.

**Key words:** trace elements, metals, radionuclides, river sediments.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<u>1.1</u>	Área de estudo.....	14
<u>1.2</u>	Represamentos .....	16
<u>1.3</u>	Sedimentos .....	18
<u>1.4</u>	Levantamento de dados de concentração de metais e de radionuclídeos nos sedimentos do rio Tietê.....	23
<u>1.5</u>	Justificativa .....	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
<u>3.1</u>	Coleta e preparo de amostras .....	28
<u>3.2</u>	Determinação da composição granulométrica dos sedimentos .....	32
<u>3.3</u>	Determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, Th, U, e Zn por análise por ativação neutrônica instrumental (AANI) .....	32
<u>3.3.1</u>	Cálculo do Z-Score - Validação da metodologia de AANI.....	35
<u>3.3.2</u>	Cálculo do limite de detecção e do limite de quantificação da técnica de AANI .....	37
<u>3.4</u>	Determinação de Cu por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) .....	39
<u>3.4.1</u>	Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para ICP-OES .....	41
<u>3.5</u>	Determinação de Cd, Ni e Pb por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica por forno de grafite (GF-AAS) .....	41
<u>3.5.1</u>	Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para GF-AAS.....	43
<u>3.6</u>	Determinação de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{210}\text{Pb}$ , $^{40}\text{K}$ e $^{137}\text{Cs}$ por espectrometria gama .....	43
<u>3.7</u>	Cálculo do Fator de Enriquecimento.....	46
<u>3.8</u>	Cálculo do Índice de Geoacumulação (Igeo) .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
<u>4.1</u>	Granulometria .....	50

_4.2 Concentração dos metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e dos elementos traço (As, Co, Hf e Sc) nos sedimentos .....	52
_4.2.1 <i>BoxPlot</i> .....	61
_4.3 Concentração dos radionuclídeos naturais e artificiais nos sedimentos .....	64
_4.4 Análise de correlação de Pearson do conjunto de dados de concentração dos metais, elementos traço e radionuclídeos e dos teores de areia, argila e silte.....	70
_4.5 Avaliação da contaminação utilizando-se os padrões de qualidade de sedimentos .....	73
_4.6 Avaliação da contaminação utilizando-se o Fator de Enriquecimento .....	74
_4.7 Avaliação da contaminação utilizando-se o Índice de Geoacumulação.....	77
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Tietê é um dos mais importantes rios da região sudeste do Brasil e o mais importante de São Paulo possuindo enorme importância econômica no Estado. Sua nascente está localizada no município de Salesópolis, dentro do Parque Nascentes do rio Tietê a 1.027 metros de altitude e 22km do oceano Atlântico, surgindo entre rochas que ladeiam um pequeno lago (GROSSO e col. 2008).

Por não conseguir sobrepor as escarpas da Serra do Mar, corre no sentido contrário à maioria dos rios brasileiros, do litoral rumo ao interior (sudeste a noroeste), e durante muito tempo foi utilizado como principal via para chegar ao interior de São Paulo e ao Mato Grosso do Sul pelos bandeirantes (OLIVEIRA, 2014).

Cruzando praticamente todo o Estado de São Paulo de leste à oeste, com seus 1100km de extensão, banha 62 municípios em seu trajeto desaguardo na barragem de Jupia, no Rio Paraná, entre os municípios de Itapura (São Paulo) e Três Lagoas (Mato Grosso do Sul), cerca de 50 km a jusante da cidade de Pereira Barreto. O rio Tietê drena uma área composta por seis sub-bacias hidrográficas (Alto Tietê, Sorocaba/Médio Tietê, Piracicaba-Capivari-Jundiaí, Tietê/Batalha, Tietê/Jacaré e Baixo Tietê) em uma das regiões mais ricas do hemisfério sul.

No final do século XIX e início do século XX o Rio Tietê era utilizado para o lazer e prática de esportes aquáticos. Na virada do século XX houve a expansão da cidade e com isto a necessidade de geração de energia aumentou, portanto, o rio Tietê passou a ser utilizado também como fonte de produção de energia elétrica (OLIVEIRA, 2014).

Atualmente ainda se explora seu alto potencial elétrico, possuindo represas que abastecem diversas regiões. Dos reservatórios construídos ao longo de seu percurso os principais são: usina hidrelétrica Barra Bonita, usina hidrelétrica Álvaro de Souza Lima (Bariri), usina hidrelétrica de Ibitinga, usina hidrelétrica Mario Lopes Leão (Promissão), usina hidrelétrica Nova Avanhandava e usina hidrelétrica Três Irmãos.

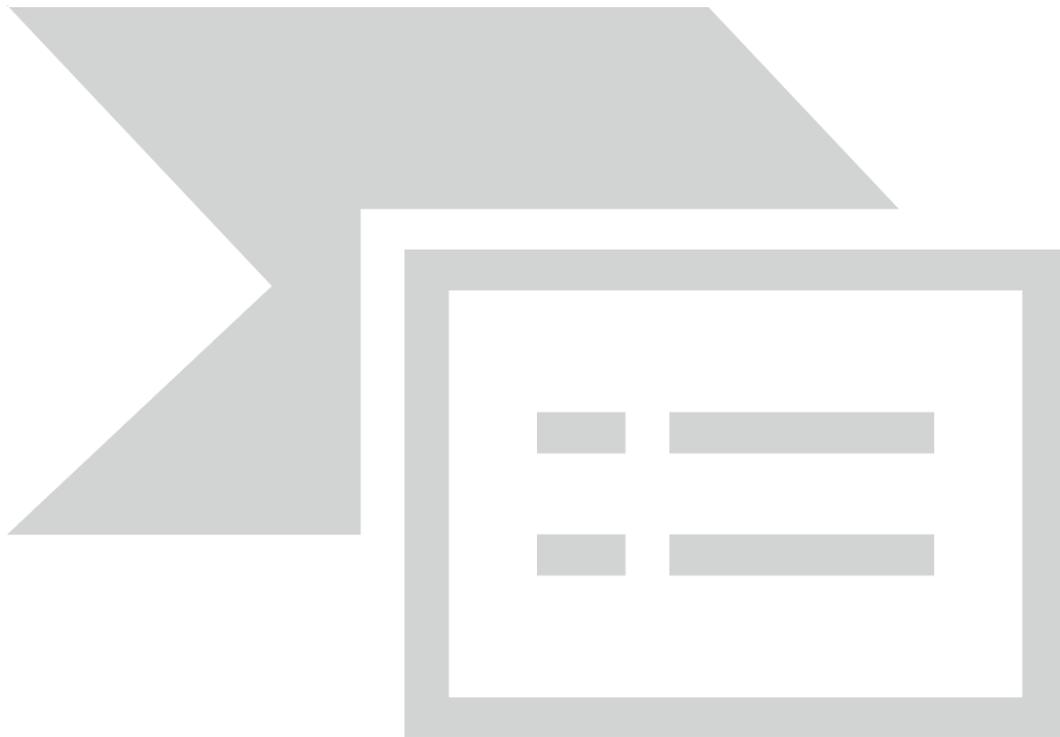
## 1.1 Área de estudo

Ao longo dos anos o Tietê passou por uma série de modificações. Em seu percurso original possuía cachoeiras e corredeiras, porém essa conformação perdeu-se com o passar do tempo devido às transformações manipuladas através das ações humanas, principalmente na região metropolitana do estado, assim como a construção de represas ao longo de seu percurso, resultando em sua descaracterização em uma sequência de grandes lagos (PAGANINI, 2007).

Durante o final da década de 70, devido a problemas causados pela poluição ambiental, houve necessidade da inclusão de pautas ambientais na administração pública do Estado de São Paulo, especificamente para a gestão de corpos hídricos. Dentro deste contexto, surge a Lei nº 7.663/91 que institui o Plano Estadual de Recursos Hídricos no Estado de São Paulo – PERH, elaborado a partir dos planos das bacias hidrográficas nas normas relativas à proteção ambiental (SSRH/CRHi, 2017).

O primeiro Plano de Recursos hídricos foi elaborado em 1990 e encontra-se atualizado para o quadriênio 2016-2019, onde divide o estado de São Paulo em 22 unidades de gerenciamento (UGRHI) representadas na Figura 1.1, o PERH é responsável por definir diretrizes para a gestão de recursos hídricos, visando não só proteção e conservação de suas águas, mas também garantindo sua disponibilidade em quantidade e qualidade adequada para diferentes usos (SSRH/CRHi, 2017).

**Figura 1.1 Mapa da divisão hidrográfica do Estado de São Paulo**



**Fonte: Superintendência de controle de Endemias (SUCEN)**

As UGRHIs (06-AT) Alto Tietê, (05-PCJ) Piracicaba/Capivari/Jundiaí, (10-SMT) Sorocaba/Médio Tietê, (13-TJ) Tietê/Jacaré, (16-TB) Tietê/Batalha e (19-BT) Baixo Tietê correspondem à região da bacia hidrográfica do Tietê, pertencente a Bacia do Paraná, área de estudo em questão do presente trabalho. As UGRHIs que fazem parte da Bacia do Rio Tietê apresentam diferentes características ligadas por um lado, à região metropolitana, que apresenta caráter industrial e, de outro, ligadas a uma dinâmica de caráter agroindustrial (SSRH/CRHi, 2017).

As UGRHIs 06-AT, 05-PCJ e 10-SMT, localizadas mais próximas à nascente, juntas abrigam mais de 90% da população de toda a bacia do Rio Tietê e grande parte do potencial econômico-industrial. Toda essa concentração industrial e populacional é refletida na qualidade da água de cada região. Segundo o relatório mais atual da situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas redigido pelo Comitê da Bacia Hidrográfica do Pardo em 2018 (CBH-Pardo, 2018), a disponibilidade hídrica *per capita* das UGHIs 06-AT e 05-PCJ está classificada como Crítica.

Já as UGRHs 13-TJ, 16-TB e 19-BT, localizadas mais próximas à foz do rio, apresentam um pedido de demanda hídrica menor quando comparadas às sub-bacias próximas à nascente, caracterizam-se como locais voltados à expansão e desenvolvimento da agroindústria, principalmente da cana-de-açúcar e este é o setor de maior demanda hídrica da região.

O Plano Estadual de Recursos Hídricos 2004-2007 classifica 05-PCJ, 06-AT e 10-SMT como UGRHs “Industriais”; 13-TJ como estando “Em processo de Industrialização” tendo enfoque para a agroindústria; 16-TB e 19-BT classificadas como “Agropecuárias” principalmente pelo cultivo de cana e pecuária.

## 1.2 Represamentos

Em virtude da necessidade de geração de energia no século XX, teve início, através de uma empresa canadense conhecida por “Light”, a construção de represas iniciando-se pela construção da represa de Guarapiranga para a geração das usinas hidrelétricas Edgar de Souza e Rasgão, situadas em Santana de Parnaíba. Esta construção desencadeou uma série de impactos ambientais nas águas do rio, deixando o leito na capital menos sinuoso (GROSSO e col. 2008).

Dentre as atividades antrópicas que causam modificações nos ecossistemas naturais, a construção de barragens é uma das que mais causa impacto, uma vez que há alteração no caráter hidrológico do rio, afetando a fauna e a flora da região ao redor. A barragem é a estrutura física responsável pelo represamento de um curso de água enquanto o acúmulo de água que resulta desse represamento é conhecido como reservatório (ANA, 2019).

Algumas barragens alocadas ao longo do percurso do rio, usadas posteriormente para fornecimento de energia como usinas hidroelétricas, passaram por obras de multi- aproveitamento. Essas obras conhecidas como eclusas permitem que embarcações superem desníveis nos cursos d’água, viabilizando o deslocamento em trechos navegáveis (BRASIL, 2018).

O aumento na quantidade de trechos disponíveis para navegação gerou desenvolvimento no transporte hidroviário formando o sistema conhecido como Hidrovia

Tietê-Paraná que possui extensão de aproximadamente 2,4 mil quilômetros navegáveis. Existem oito eclusas em funcionamento e seis delas encontram-se na bacia do rio Tietê, as principais usinas hidrelétricas do percurso possuem eclusas como mostra a Figura 1.2 (BRASIL, 2018).

**Figura 1.2 – Eclusas da hidrovía Tietê-Paraná**



Fonte: Portal Cidades Paulistas, 2008

As águas nos reservatórios provenientes das barragens possuem variações de algumas de suas propriedades físico-químicas, como pH, salinidade, a presença de outros íons metálicos e de agentes quelantes que podem induzir à adsorção de metais tóxicos aos sedimentos dispostos nos corpos hídricos. Comportam-se como uma nova fonte de poluição que pode ser transferida para peixes e plantas presentes no reservatório assim como para o resto do sistema aquático do rio (SOARES e col. 1999; CARDOSO, 2014).

### 1.3 Sedimentos

Sedimento é o termo utilizado para referir-se a detritos minerais provenientes da decomposição de rochas primárias. Sua formação depende de um processo físico-químico natural conhecido como intemperismo que irá alterar a estrutura física da rocha buscando alcançar produtos que estejam em equilíbrio com condições diferentes das que deram origem a ele. A ocorrência do intemperismo libera detritos da rocha que podem ser removidos mecanicamente ou quimicamente e posteriormente transportados a uma área de deposição onde ocorre o fenômeno da sedimentação. Os sedimentos também são compostos por fração orgânica proveniente da deposição de detritos orgânicos acumulados, originários de ações dos seres vivos, animais e vegetais presentes no meio (BAIRD, 2002; SUGUIO, 2003).

A composição dos sedimentos depende tanto da variedade estrutural de sua rocha primária como da presença de matéria orgânica no meio, geralmente originada de matéria vegetal não decomposta e em processo de decomposição disposta na área de sedimentação. Em sedimentos inorgânicos encontra-se principalmente a presença de silicatos, já em sua porção orgânica é possível encontrar proteínas, ligninas e carboidratos poliméricos. Estes componentes em geral são caracterizados por grande capacidade de adsorver diversos cátions metálicos presentes no meio, capacidade que pode ser atenuada dependendo das condições físico-químicas do ambiente (BAIRD, 2002).

Na deposição desses sedimentos é determinada sua textura onde se caracteriza seu espaço intergranular, ou seja, sua porosidade. O tamanho da partícula do sedimento determina a sua propriedade textural onde argila e silte são granulometrias mais finas e a areia é uma granulometria maior, as concentrações de matéria adsorvidas em texturas mais finas como silte e argila tendem a ser elevadas, por conterem maior área superficial (BAIRD, 2002; SUGUIO, 2003).

Os sedimentos desempenham um relevante papel na determinação da qualidade de sistemas aquáticos porque atuam como umas das principais vias de transporte e acúmulo de materiais, devido a sua capacidade de adsorver compostos. Portanto os sedimentos são utilizados para a detecção de contaminantes quando liberados na água, que não se mantém

solúveis e depositam-se ao longo do tempo, além de retratar as condições históricas da influência de atividades antrópicas sobre esses ambientes (AMBROSIO, 2015).

Independentemente de sua via de transferência, a descarga de metais em sedimentos faz com que estes percam sua mobilidade e sofram partição entre água e material particulado que está suspenso. Esta descarga irá se depositar nos sedimentos através de processos de adsorção e co-precipitação com óxidos, sendo estas as principais vias de acesso e acumulação dos elementos traço nesse ambiente.

O termo “metal pesado” ou “elemento-traço” é frequentemente citado na literatura para referir-se a elementos metálicos com alto número atômico e alta densidade. Eles possuem níveis de toxicidade capaz de interferir no crescimento de plantas e na vida animal, mesmo em concentrações relativamente baixas, por possuir tendência acumulativa. Estão presentes no meio ambiente através de ações antrópicas como beneficiamento e extração de minerais, queima de combustíveis fósseis, descarte de rejeitos industriais e domésticos, entre outros, e por processos naturais como o intemperismo das rochas (ART, 1998)

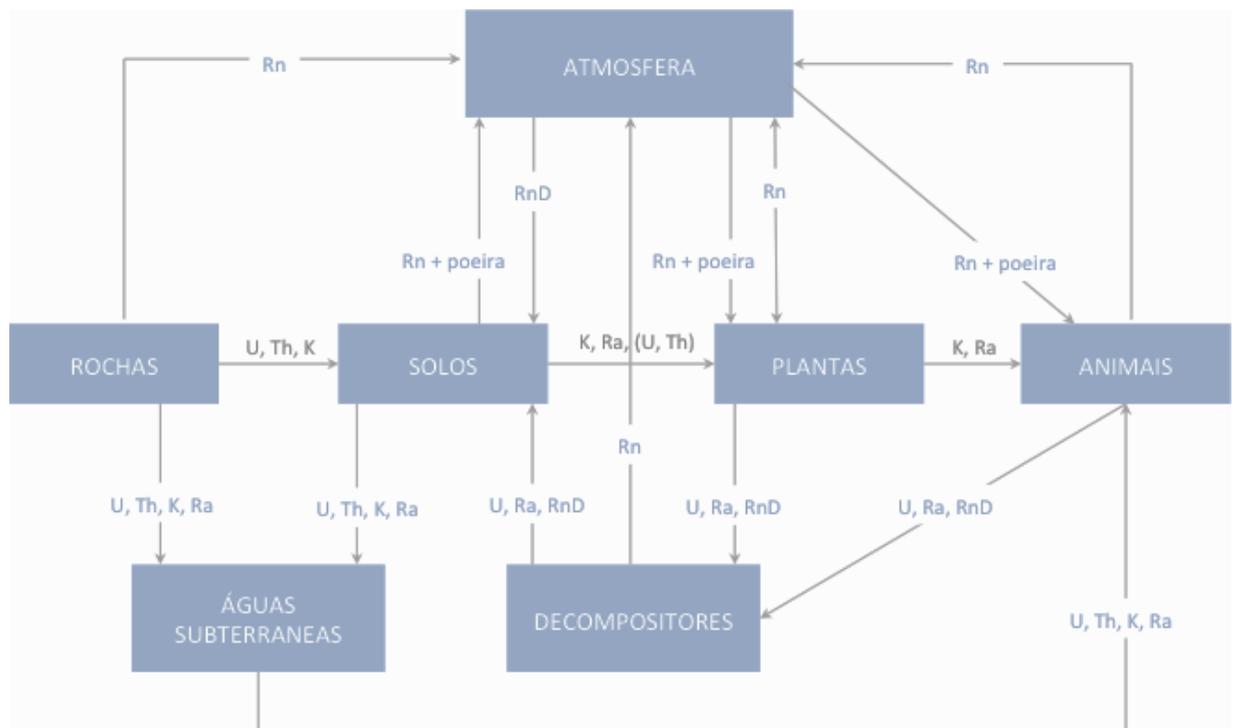
A capacidade intrínseca dos metais de adsorver em solos, sedimentos argilosos e em matéria orgânica favorece sua entrada na cadeia alimentar, sendo esta, umas das vias de ingestão desses elementos no organismo humano.

Os níveis de toxicidade desses elementos dependem diretamente de propriedades físico-químicas, como estado de oxidação e compostos aos quais estão ligados. Estas propriedades podem contribuir para alterar sua biodisponibilidade e níveis de solubilidade. Alguns elementos apresentam maior toxicidade, como por exemplo, o Arsênio, Cádmio e Níquel, que possuem como característica a interação com estruturas orgânicas alterando suas atividades enzimáticas, no caso do Chumbo sua toxicidade pode afetar quase todos os órgãos do corpo humano em especial o sistema nervoso central por se tratar de uma região com alta sensibilidade aos efeitos do elemento no organismo. Já outros, como Zinco, Cobre, Cromo e Cobalto atuam no organismo como microelementos essenciais ao metabolismo, porém se em elevadas concentrações podem causar danos à saúde (CETESB, 2012).

Além dos metais, os radionuclídeos podem ser encontrados em diversos compartimentos da crosta terrestre. Esses radionuclídeos podem ser produzidos artificialmente ou podem ser de ocorrência natural, estando presentes na natureza desde a formação da Terra, sendo denominados elementos primordiais.

Os radionuclídeos primordiais tiveram sua origem nas rochas, mas ao longo do tempo foram se espalhando pelos vários compartimentos do ecossistema até atingir um estado de equilíbrio. Na Figura 1.3, podem-se visualizar as principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais  $^{40}\text{K}$ , urânio, tório,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e o radônio e descendentes (RnD) nos vários compartimentos do ecossistema (MAZZILLI, 2016).

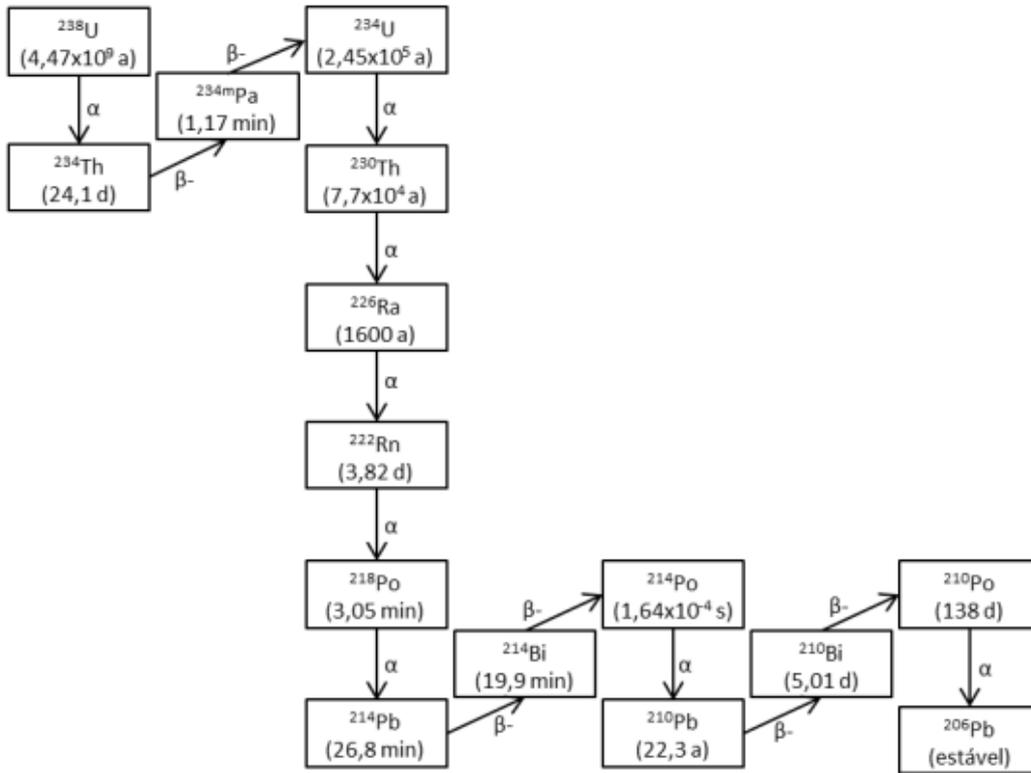
**Figura 1.3 Principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e descendentes nos vários compartimentos do ecossistema**



Fonte: (MAZZILLI, 2016)

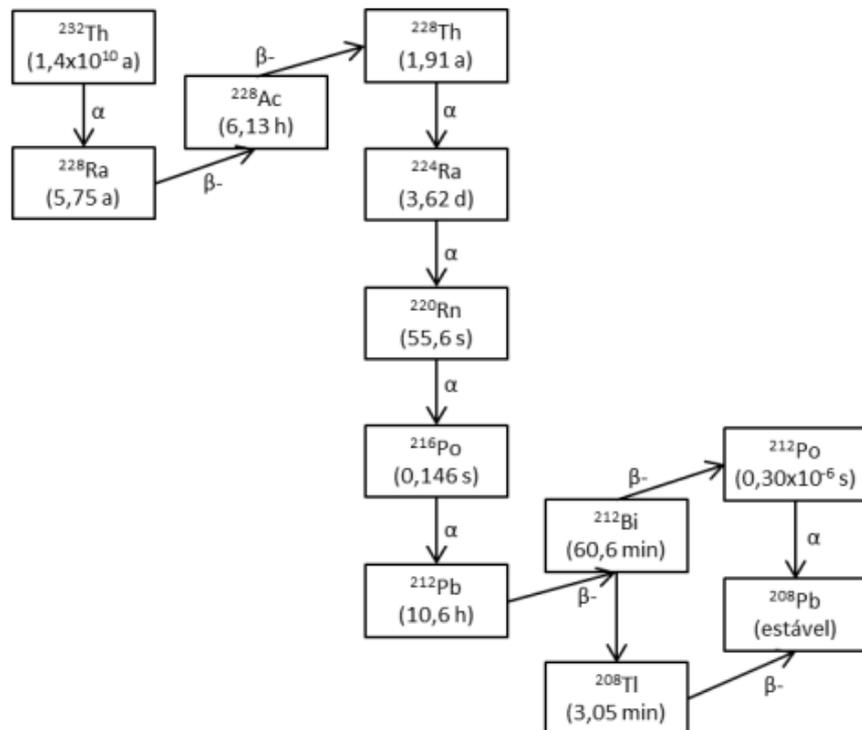
Destaca-se entre os radionuclídeos primordiais, o urânio, tório e potássio, que possuem importância no ponto de vista radiológico, pois estão presentes em abundância na crosta terrestre e possuem tempo de meia-vida longa. O urânio e o tório são responsáveis por séries de decaimento radiativo natural, que emitem diversos radionuclídeos emissores de radiação alfa, beta e gama com meias vidas bastante variáveis. As séries de decaimento mais importantes são a do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , sendo  $^{238}\text{U}$  o isótopo mais abundante, e a do  $^{232}\text{Th}$  que terminam em isótopos estáveis de  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , respectivamente. Dentre os produtos de decaimento da série natural do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  com relevância do ponto de vista radiológico, destacam-se o  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  (Figura 1.4) e o  $^{228}\text{Ra}$  (Figura 1.5).

Figura 1.4 – Série de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$



Fonte: IAEA, 2000

Figura 1.5 – Série de decaimento radioativo do  $^{232}\text{Th}$



Fonte: IAEA, 2000

O  $^{40}\text{K}$  é o isótopo radioativo natural do elemento estável potássio e consequentemente apresenta semelhanças em suas características químicas e ambientais. Nos organismos vivos, o potássio se comporta como elemento essencial e devido a este comportamento tem sua entrada na cadeia alimentar facilitada. Está presente em diversos compartimentos naturais e é largamente utilizado na agricultura, na forma de fertilizantes a base de NPK, podendo-se considerar o uso destes fertilizantes fosfatados na agricultura como uma das principais fontes de incremento de K nos sedimentos, pois esse elemento seria transportado para os rios, através da lixiviação do solo.

Outro radionuclídeo de importância para o estudo de poluição ambiental é o  $^{137}\text{Cs}$  (emissor gama com meia vida de 30,17 anos), que tem origem artificial e foi introduzido no meio ambiente devido a ações antrópicas provenientes de testes com artefatos nucleares, acidentes nucleares e liberação de material radioativo. O  $^{137}\text{Cs}$  é importante do ponto de vista radiológico por ter sido liberado no meio ambiente em larga escala e possuir tempo de meia vida longa, podendo persistir no meio ambiente durante muitos anos e contribuindo para a dose efetiva dos indivíduos. Por apresentar comportamento químico e ambiental semelhante ao cálcio e potássio, o céσιο possui facilidade em entrar na cadeia alimentar e acompanhar esses elementos nos processos biológicos. O céσιο também tende a ser firmemente adsorvido pela fração de argila dos sedimentos.

Várias indústrias não nucleares utilizam matérias primas que podem conter pequenas quantidades de radionuclídeos naturais. Estes radionuclídeos podem eventualmente se concentrar durante o processamento da matéria prima nos produtos, subprodutos ou resíduos alcançando valores mais altos. Tais indústrias são capazes de gerar exposições importantes de grupos críticos ou exposições coletivas à radiação natural; tais exposições podem ser incorridas tanto por trabalhadores, quanto pela população que vive nas circunvizinhanças daquelas indústrias, ou mesmo pela população remota pelo uso de subprodutos

#### **1.4 Levantamento de dados de concentração de metais e de radionuclídeos nos sedimentos 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 muitas pesquisas diretamente relacionadas com a presença de metais e a avaliação da qualidade do sedimento (SILVA e col. 2002; NASCIMENTO, 2003; PADIAL, 2008; MORTATTI e col. 2010; BEVILACQUA e col. 2019).

O trabalho de NASCIMENTO e MOZETO (2008) representa a primeira tentativa no Brasil de propor e estabelecer concentrações de referência regionais de metais em sedimentos de águas superficiais. O estudo selecionado foi a bacia do rio Tietê, um sistema severamente impactado e degradado, desde o início da revolução econômica do Brasil na década de 50. Para consolidar os resultados analíticos, as determinações foram realizadas em 84 pontos de amostragem em 27 municipalidades ao longo de toda a extensão do rio. As amostras foram inicialmente peneiradas para remover partículas >63 µm, secadas e submetidas à extração com uma mistura de ácidos fortes. Foram analisados os seguintes elementos Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Th, Ti, U, Zn e V. As concentrações de referência determinadas neste estudo mostraram variações significativas em relação aos valores médios mundiais da crosta para alguns elementos; diferenças também foram observadas entre as concentrações de um mesmo elemento em diferentes regiões da bacia. Os autores propuseram 4 conjuntos de valores de referência agrupados de acordo as variações litológicas da região, denominadas “Alto Tietê”, “Médio Tietê”, “Médio/Baixo Tietê” e “Baixo Tietê”.

O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo de 2009 (CETESB, 2010) apresenta resultados dos programas de monitoramento de qualidade dos corpos hídricos localizados em todo o Estado de São Paulo e afirma que a presença de metais como cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco está associada ao lançamento de efluentes industriais.

Além dos trabalhos sobre a caracterização dos sedimentos superficiais, vários trabalhos são encontrados na literatura sobre a determinação de elementos ao longo de perfis coletados nos reservatórios do rio Tietê.

ROCHA e col. (2015a) analisaram uma amostra de perfil de 30 cm coletada no reservatório Ponte Nova (Alto Tietê), os metais estudados foram As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn. As maiores concentrações dos elementos As, Br, Co, Cr, Fe, Sc, Th e Zn foram encontradas nas camadas superiores do perfil, diferentemente dos elementos Ba, Hf, K, Na e Rb onde suas maiores concentrações encontram-se nas camadas mais profundas do sedimento. Os elementos As, Hf, Rb, Ta, Th, U e terras raras (Ce, Eu, La, Nd e Sm) apresentaram valores  $<1,5$  para o cálculo de Fator de Enriquecimento (FE) usando-se como referência os valores médios da crosta terrestre (NASC - *North American shale composite*) (TAYLOR E MCLENNAN, 1985); porém, nas concentrações da última camada do perfil, apenas o elemento Br apresentou valor de FE  $> 1,5$ . Resultados semelhantes foram encontrados para estes elementos, segundo o cálculo do Índice de Geoacumulação.

O estudo de AMBROSIO e col. (2015) analisou uma amostra de perfil, localizada na região de Salto de Itú correspondente ao Médio Tietê. Este artigo determinou as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn, sendo que as maiores concentrações foram encontradas para os elementos As, Br e Zn. Segundo os resultados do Fator de Enriquecimento (FE) e do Índice de Geoacumulação (Igeo), usando-se como referência os valores de NASC (TAYLOR E MCLENNAN, 1985), a concentração de As, Br e Zn é proveniente de origem antrópica. ANGELINI e col. (2017) estudaram dois perfis de sedimentos, com 14 e 20 cm respectivamente, correspondentes ao reservatório de Promissão. Foram analisados os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn. Neste estudo, o elemento As apresentou valores de Igeo que classificam os sedimentos como “moderadamente poluído” para as frações superficiais (até 10 cm).

SOARES e col. (2017) analisaram a composição elementar de duas amostras de perfil de sedimento com 33 e 88 centímetros na região do “Médio Tietê”. Os elementos As, Br, Cs, Hf, Rb, Ta, Th, U e Zn apresentaram valores altos para o cálculo de fator de enriquecimento indicando provável contribuição antrópica. O cálculo do Fato de Enriquecimento (FE) foi realizado utilizando-se os valores médios da crosta terrestre (NASC) como referência e a concentração de Sc como elemento normalizador.

Somente um trabalho foi publicado por SILVA e col. (2017), que buscou analisar a presença de radionuclídeos em uma amostra de perfil com 42 cm de profundidade coletada

no meio do reservatório de Salesópolis. Os elementos estudados foram:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$ . Os resultados encontrados mostraram que as concentrações aumentam com a profundidade das camadas de perfil analisado.

O levantamento bibliográfico aponta que diversos autores na literatura encontraram altos valores de FE e Igeo para a maior parte dos elementos traços analisados, utilizando-se como referência os valores de NASC. Os valores encontrados em grande parte dos trabalhos indicam uma possível contaminação nas camadas superficiais de perfis de sedimentos do rio Tietê, até para elementos que normalmente são considerados de contribuição geogênica.

### 1.5 Justificativa

Este trabalho é parte integrante do projeto 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” submetido à FAPESP (Processo FAPESP: nº 2014/20805-6) que contou com recursos financeiros para a sua execução. Este projeto teve como propósito, analisar a concentração de elementos maiores e traços, em particular metais que apresentam altos níveis de toxicidade em sedimentos superficiais do rio Tietê por toda a sua extensão, desde a sua nascente até a foz. As publicações correlacionadas ao projeto são apresentadas a seguir.

Na primeira fase deste projeto, FÁVARO e col. (2014) e ROCHA e col. (2015b) analisaram elementos maiores e traços em amostras de sedimentos coletadas na região do “Alto Tietê”. Os autores observaram uma variação grande na concentração dos elementos, fortemente dependente da ocupação da região. Os resultados obtidos foram comparados com os valores orientadores do *Canadian Council of Minister of the Environment* (CCME, 2001) *Threshold Effect Level* (TEL) e *Probable Effect Level* (PEL) e com os valores de NASC (TAYLOR E MCLENNAN, 1985). O maior impacto foi verificado na região metropolitana de São Paulo, onde foi encontrada contaminação para As, Cr e Zn.

Na segunda fase do projeto, FÁVARO e col. (2018) analisaram elementos maiores e traços em 15 amostras de sedimento coletadas na região do “Médio Tietê”. Os autores concluíram que os elementos As e Zn apresentaram valores altos para o Fator de Enriquecimento e o Índice de Geoacumulação, indicando contribuição antrópica.

Como estudo complementar, esta dissertação tem como objetivo determinar os teores dos radionuclídeos naturais ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$ ) e artificial ( $^{137}\text{Cs}$ ) nos sedimentos ao longo de toda a extensão do rio Tietê, dados escassos na literatura; e metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e alguns elementos traços (As, Co, Hf e Sc) nos sedimentos coletados na região do “Baixo Tietê”, visando avaliar a linha de base desses elementos e a extensão da contaminação. Embora todos esses elementos já tenham sido determinados na literatura, pretende-se neste estudo analisar o comportamento desses elementos de uma forma sistemática e abrangente ao longo de toda a extensão do rio Tietê. Para alcançar esses objetivos, os elementos de interesse serão analisados utilizando-se as técnicas apropriadas para a determinação de cada elemento.

Os resultados obtidos neste trabalho para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Ni, Pb, Sc e Zn na região do Baixo Tietê, em conjunto com os resultados obtidos por FÁVARO e col. (2018) no Médio Tietê e os resultados de ROCHA e col. (2015b) no Alto Tietê e Médio Tietê, permitirão avaliar o comportamento desses elementos nos sedimentos ao longo de toda a extensão do rio, a fim de verificar se há de fato um padrão de concentração ao longo do rio ou se existem pontos com anomalias em suas concentrações e neste caso verificar se a sua origem provém de fontes antrópicas ou de origem natural. Pretende-se também avaliar os valores basais da região bem como evidenciar possíveis contaminações e impactos na região, utilizando-se o Índice de Geoacumulação e o Fator de Enriquecimento, usando como dados de referência valores regionais em vez dos valores médios da crosta terrestre (TAYLOR E MCLENNAN, 1985).

## 2 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo avaliar o histórico de poluição de radionuclídeos ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ), metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e alguns elementos traços (As, Co, Hf e Sc) nos sedimentos superficiais do rio Tietê, por toda a sua extensão, desde a sua nascente até a foz. Para tanto, foram coletadas 40 amostras de sedimento ao longo de seu percurso e os elementos de interesse foram analisados utilizando-se as metodologias indicadas para cada determinação.

Em seguida são apresentados os objetivos específicos do trabalho:

- Determinação da composição granulométrica dos sedimentos coletados pelo método de pipetagem.
- Determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, U, Th e Zn por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI);
- Determinação de Cu, utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- Determinação de Cd, Ni e Pb, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS);
- Determinação dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  utilizando-se a técnica de espectrometria gama de alta resolução;
- Avaliar o comportamento desses elementos nos sedimentos estudados a fim de verificar se há de fato um padrão de concentração ao longo do rio ou se existem pontos com anomalias em suas concentrações e neste caso verificar se a sua origem provém de fontes antrópicas ou de origem natural;
- Avaliar os valores basais bem como evidenciar possíveis contaminações e impactos em regiões específicas, utilizando-se o Índice de Geoacumulação (Igeo) e o Fator de Enriquecimento (FE).

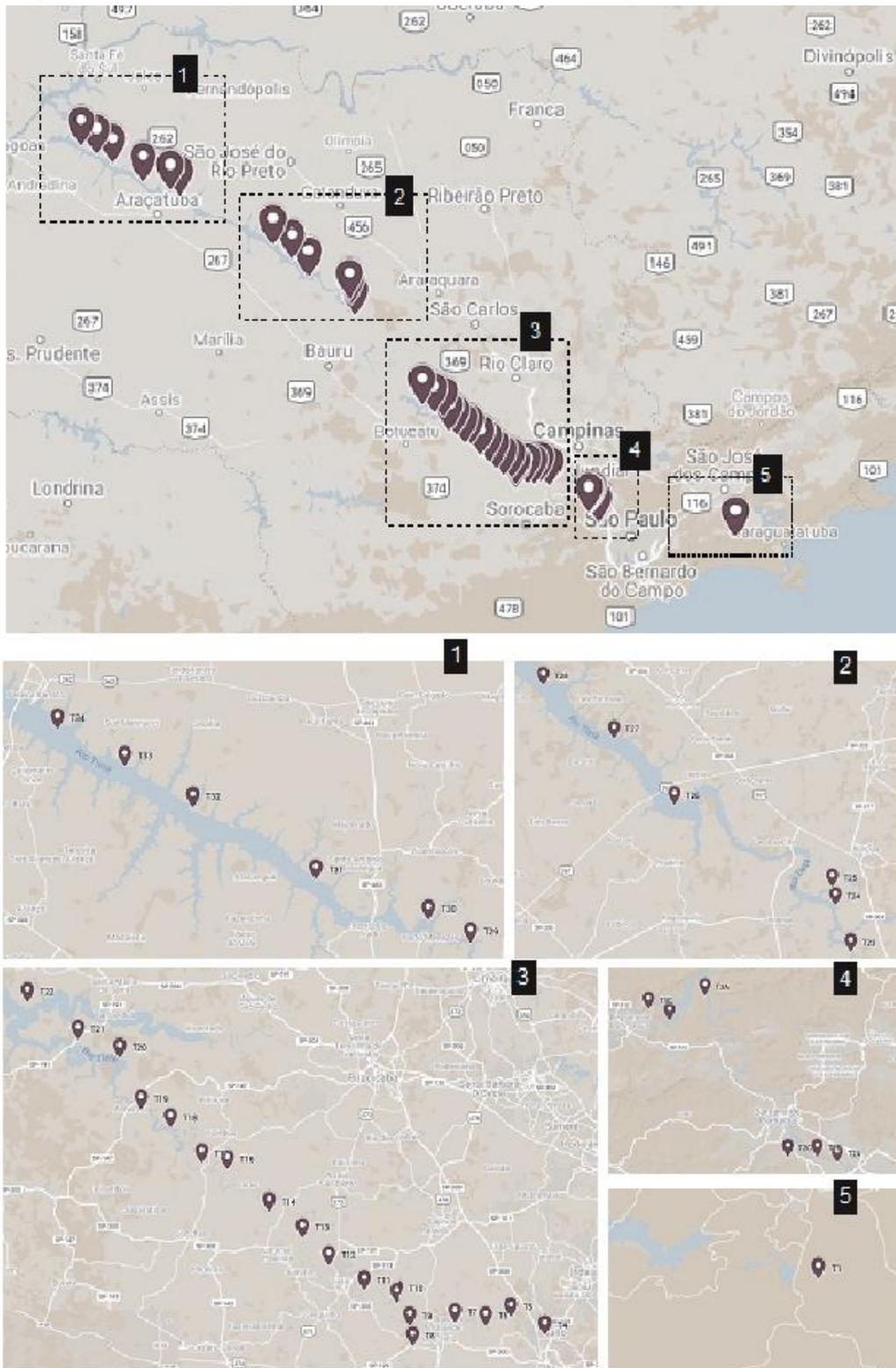
### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Coleta e preparo de amostras**

Foram realizadas coletas em 40 pontos de amostragem ao longo da bacia do rio Tietê. Os primeiros três pontos apresentam 3 subamostras (T1A a T1C; T2A a T2C; T3A a T3C), em função de estarem localizados no trecho mais poluído do rio. Nos demais pontos (números 4 a 34) foram coletadas apenas uma amostra para cada ponto. Os 40 pontos de amostragem de sedimento foram escolhidos de acordo com a contribuição das bacias de drenagem responsáveis por levar a carga poluidora para o rio, como mostra a Figura 3.1.

Devido à grande extensão da área coletada, já havia sido sugerido por CAMPOS (2012) a divisão do rio em três trechos, levando-se em consideração a ocupação do solo e a utilização dos recursos hídricos da região.

Figura 3.1 – Localização dos pontos de amostragem



Fonte: Google Earth, 2021

Adotou-se a nomenclatura “Alto Tietê” para os pontos de amostragem correspondentes a UGRHI (06-AT) indo de T1A até T3C. Este trecho possui concentração de grande massa populacional e sua ocupação é predominantemente industrial.

A nomenclatura “Médio Tietê” foi adotada para o trecho correspondente as UGRHIs (05-PCJ) e (10-SMT), indo de T4 a T23. Este trecho possui grande expansão industrial proveniente da região de Campinas, porém um bom espaço dirigido à agropecuária; aqui, o rio recebe aporte de diversos afluentes como o rio Sorocaba, rio Jundiaí, rio Capivari e rio Piracicaba.

Para o último trecho foi adotada a nomenclatura “Baixo Tietê” que abrange os pontos de T24 a T34 pertencentes as três últimas UGRHIs da bacia do rio Tietê (13-TJ), (16-TB) e (19-BT). Este trecho apresenta ocupação predominantemente voltada à agropecuária no estado de São Paulo.

A TABELA 3.1 apresenta a identificação das amostras coletadas, a data, a localização e o ponto de amostragem ao longo do percurso do rio.

**Tabela 3.1 – Identificações das amostras, localizações dos pontos e datas de coletas**

<b>Amostra</b>	<b>Ponto</b>	<b>Data de coleta</b>	<b>Coordenada</b>
T1A			23°34'S 45°49'W
T1B	Salesópolis - Usina Parque do Rio Tietê	16/09/2012	23°28'07"S 46°53'04"W
T1C			23°27.95'S 46°53.75'W
T2A			23°27.95'S 46°54.75'W
T2B	Reservatório- Santana do Parnaíba	22/09/2012	23°23.02'S 46°57.61'W
T2C			23°23'46"S 46°58'49"W
T3A			23°23'26"S 46°59'32"W
T3B	Reservatório- Pirapora do Bom Jesus	29/09/2012	23°12'18"S 47°18'37"W
T3C			23°10'18"S 47°22'37"W
T4			23°11'18"S 47°25'37"W
T5	Salto de Itu até Porto Feliz	27/10/2012	23°10.9'S 47°29.23'W
T6			23°13.47'S 47°34.27'W
T7	Porto Feliz		23°11.33'S 47°34.54'W
T8			23°08.31'S 47°36.11'W
T9	Trecho Porto Feliz – Tietê	01/12/2012	23°07'S 47°40'W
T10			23°04.31'S 47°44.25'W
T11	Tietê		23°01.37'S 47°47.34'W
T12			23°34'S 45°49'W
T13	Tietê – Laras	16/12/2014	23°28'07"S 46°53'04"W
T14			22°58.59'S 47°51.30'W
T15	Tietê – Laras	16/12/2014	22°58.59'S 47°51.30'W
T16			22°54.01'S 47°56.28'W
T17	Trecho Laras à Anhembi	23/08/2014	22°53.34'S 47°59.28'W
T18			22°49.55'S 48°03.00'W
T19			22°47.54'S 48°06.46'W
T20			22°42'S 48°09'W
T21	Trecho Anhembi à Barra Bonita	26/08/2016	22°40'S 48°14'W
T22			22°36'S 48°20'W
T23			21°57'26"S 48°52'W
T24	Represa de Bariri- Ibitinga	11/02/2017	21°52'S 48°54'W
T25			21°49.89'S 48°54.39'W
T26			21°40.24'S 49°14.57'W
T27	Represa Ibitinga-Promissão	15/04/2017	21°32.45'S 49°22.34'W
T28			21°26.22'S 49°31.38'W
T29		22/04/2017	21°04.6'S 50°16.48'W
T30			21°02.21'S 50°21.34'W
T31			20°58.00'S 50°34.29'W
T32	Promissão- Três Irmãos	29/04/2017	20°50.37'S 50°48.45'W
T33			20°46.04'S 50°56.29'W
T34			20°42.13'S 51°04.07'W

Fonte: Autor da dissertação

As coletas foram realizadas através de embarcação particular motorizada, adaptada com um coletor do tipo Van Veen no local amostrado, cedida pela empresa Digimed Ind. e Comércio. Após a coleta, os sedimentos de superfície foram armazenados em sacos de polipropileno previamente descontaminados e mantidas sob refrigeração até a chegada no laboratório.

A preparação da amostra úmida consistiu na separação de 300g da mesma em duas partes das quais, uma destinou-se para análise granulométrica e determinação do conteúdo de matéria orgânica (MO) realizado no Instituto Agronômico de Campinas; a outra foi peneirada com peneira de aço inoxidável e malha de nylon com 2 mm de abertura, da Granutest, para retirada do material não inerente ao sedimento.

As amostras peneiradas (< 2 mm) foram acondicionadas separadamente em bandejas plásticas e secas a 40°C em estufa até massa constante. Em seguida, foram maceradas em almofariz de ágata com auxílio de pistilo de ágata e novamente peneiradas em peneira de aço inoxidável com malha de nylon de 115-120 mesh de abertura, também da Granutest. Após este procedimento, a fração total dos sedimentos estava pronta para análise.

### **3.2 Determinação da composição granulométrica dos sedimentos**

A determinação granulométrica dos sedimentos foi realizada no Instituto Agronômico de Campinas. Foi adotado o método de pipeta, que consiste na desagregação mecânica da amostra, dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas primárias por sedimentação em meio aquoso. O procedimento experimental adotado encontra-se descrito em CAMARGO e col. (2009).

### **3.3 Determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, Th, U, e Zn por análise por ativação neutrônica instrumental (AANI)**

A técnica analítica para a determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, Th, U e Zn nas amostras de sedimentos foi a análise por ativação neutrônica instrumental (AANI). As

análises foram realizadas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN do Centro do Reator de Pesquisas – CRPQ, sendo as amostras irradiadas no reator nuclear IEA-R1 do IPEN.

A análise por ativação neutrônica é um método de análise multielementar, que permite a determinação de até 40 elementos em uma mesma medida; no presente trabalho foram escolhidos os elementos As, Co, Cr, Hf, Sc, Th, U e Zn por apresentarem níveis de toxicidade e/ou indícios de contaminação pretérita dos sedimentos. Embora os elementos Hf e Sc sejam normalmente de origem geogênica, seus teores também foram determinados para serem utilizados como valores de referência/normalizadores da região.

A análise por ativação neutrônica instrumental baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo, produzindo um núcleo radioativo, que irá decair de acordo com a meia vida do radioisótopo formado.

As determinações dos elementos foram feitas utilizando-se método comparativo, onde a amostra é irradiada por um determinado fluxo de nêutrons juntamente com uma amostra padrão de composição similar, ambos nas mesmas condições de irradiação e medida.

Cerca de 150 mg de amostra e de material de referência foram acondicionados em pequenos invólucros de polietileno, previamente descontaminados. Os materiais de referência sintéticos foram preparados visando os elementos de interesse para a análise, sendo compostos por dois ou mais elementos separados em grupos a fim de evitar interferências espectrais e químicas entre eles.

A amostra padrão foi preparada a partir da pipetagem de 50  $\mu\text{L}$  de soluções-estoque da marca SPEX CERTIPREP e com soluções diluídas em uma tira de papel de filtro Whatman nº40 sendo posteriormente deixadas à temperatura ambiente, em uma capela, para secagem. Após secarem, essas tiras foram acondicionadas em invólucros de polietileno, previamente descontaminados, selados e limpos externamente com álcool etílico P.A.

Amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram submetidos à irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a  $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , por um período de oito horas e duas séries de contagem foram realizadas.

Após a irradiação, as amostras, os materiais de referência e os padrões foram abertos e a medida da radiação gama induzida foi realizada no Laboratório de Análise por

Ativação Neutrônica – LAN, e a partir das taxas de contagem e das massas conhecidas foi possível calcular a concentração dos elementos presentes nas amostras, pela comparação das áreas dos picos de interesse nas amostras e nos padrões.

A primeira contagem foi realizada após tempo de decaimento de cinco a sete dias após o término da irradiação da amostra, sendo determinados os isótopos de  $T_{1/2}$  (tempo de meia vida) intermediária de  $^{76}\text{As}$  para a determinação de As estável e  $^{239}\text{Np}$  para a determinação de  $^{238}\text{U}$ .

A segunda contagem foi realizada de quinze a vinte dias após o término da irradiação da amostra, sendo determinados os radioisótopos de  $T_{1/2}$  longa:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Cr}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{46}\text{Sc}$  e  $^{65}\text{Zn}$ .

A contagem da espectrometria gama foi feita em um espectrômetro da marca CANBERRA com um detector de germânio hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV no pico de 121,97 keV do  $^{57}\text{Co}$  e de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$ , respectivamente. As análises dos espectros gerados foram feitas utilizando-se do programa Winner Gamma na plataforma do InterWinner 2004.

A concentração dos elementos foi obtida através da Equação 3.1

**Equação 3.1:**

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

*Onde:*

$C_a^i$ : Concentração do elemento na amostra

$C_p^i$ : Concentração do elemento no padrão

$A_a^i$ : Atividade do elemento na amostra

$A_p^i$ : Atividade do elemento no padrão

$M_a$  e  $m_p$ : Massas da amostra e do padrão respectivamente

$\lambda$ : Constante de decaimento do radioisótopo

t: Tempo de resfriamento

A concentração dos elementos obtidas por meio da equação 3.1 é dada em  $\text{mg kg}^{-1}$ , no caso dos elementos U e Th foi utilizado um fator de conversão de 12,35 e 4,06, respectivamente, para obter os resultados em  $\text{Bq kg}^{-1}$ .

A incerteza combinada das medidas foi avaliada levando-se em consideração a estatística de contagem (contribuição principal), as incertezas dos materiais de referência certificados e as massas das amostras e dos materiais de referência, usando o fator de abrangência  $k = 2$ . As incertezas expandidas foram menores do que os coeficientes de variação correspondentes, confirmando a adequação do método para a análise desses elementos.

### 3.3.1 Cálculo do Z-Score - Validação da metodologia de AANI

A validação de metodologia de análise por ativação neutrônica instrumental consiste em verificar a precisão e exatidão do método pelo cálculo do Z-score e para isso foram utilizados os valores certificados dos elementos existentes no material de referência. Os materiais de referência usados para o cálculo do Z-score foram o *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e o BE-N (Basalt-IWG-GIT). Considera-se a aprovação dos resultados quando  $|Z| < 3$ , o resultado individual da amostra controle, sendo neste caso o material de referência, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

O cálculo da diferença padronizada ou valor de “Z” de um resultado analítico é dado por:

**Equação 3.2**

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref}}{(\sigma^2 + \sigma_{ref}^2)^{1/2}}$$

*Onde:*

$C_i$ : concentração do elemento na análise do material de referência;

$C_{ref}$ : valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento;

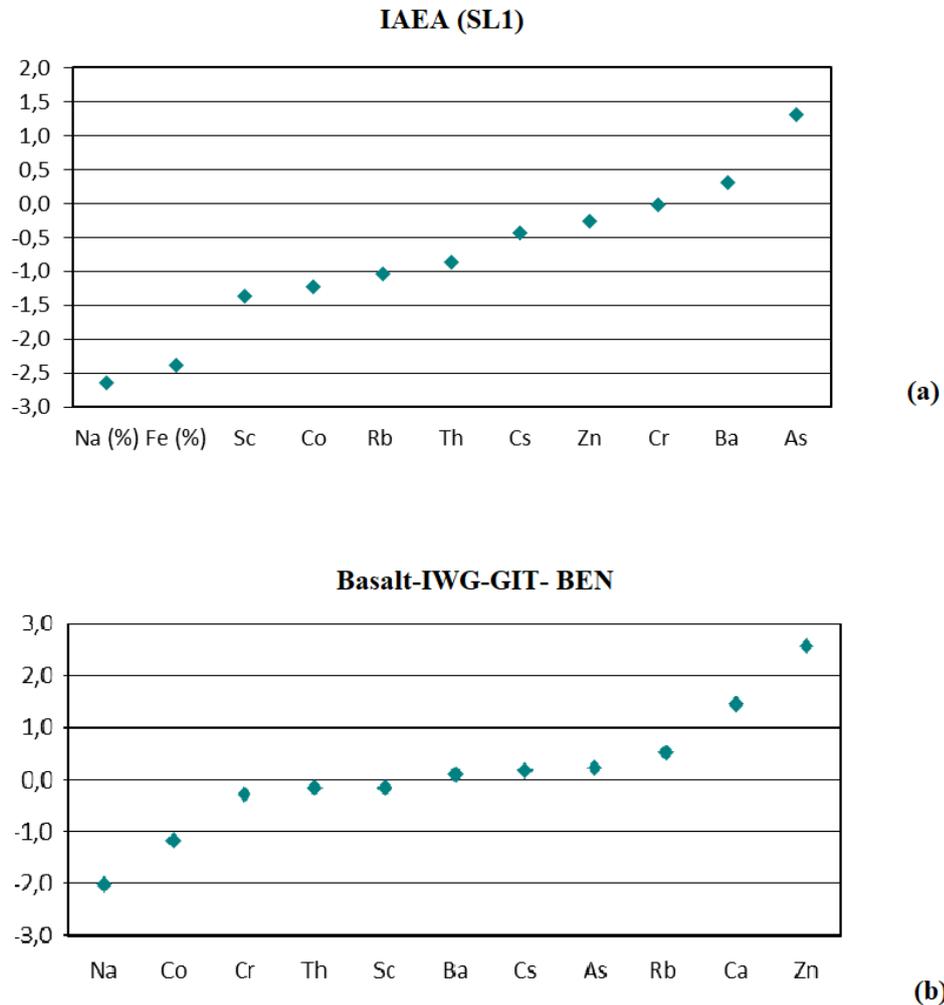
$\sigma^2$ : incerteza da concentração do elemento na análise do material de referência;

$\sigma_{ref}^2$ : incerteza do valor de consenso certificado para o elemento.

O uso do valor de “Z” para aprovação dos resultados na técnica de AANI considera que se  $|Z| < 3$  o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado se encontra dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

Os resultados obtidos para o Z-score se encontram dentro do intervalo de  $-3 < Z < +3$  (Figura 3.2a e 3.2b), indicando que a análise apresentou precisão e exatidão para a determinação dos elementos nos materiais de referência analisados, IAEA (SL1) - Lake Sediment e o Basalt-IWG-GIT- BEM, respectivamente. Os resultados do desvio padrão relativo variaram de 2,2 a 9,2% e os erros relativos variaram de 1,0 a 10,8%, confirmando a precisão e exatidão do método.

**Figura 3.2** Valores de Z-Score utilizando-se como material de referência o IAEA (SL1) (a) e o Basalt-IWG-GIT- BEM (b)



Fonte: Autor da dissertação

### 3.3.2 Cálculo do limite de detecção e do limite de quantificação da técnica de AANI

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM, o limite de detecção é definido como “O valor medido, obtido por um dado procedimento de medição, para o qual a probabilidade de declarar falsamente a ausência de um componente em um material é  $\beta$ , e  $\alpha$  a probabilidade de declarar falsamente a sua presença” (INMETRO, 2012a). Já PRICHARD e BARWICK (2008) definem o limite de detecção como sendo a menor

quantidade de mensurando presente na amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado com um grau de incerteza aceitável, normalmente 95%.

O cálculo do Limite de Detecção foi feito através da Equação 3.3 e Equação 3.4, respectivamente; sendo que a primeira representa o valor de Limite de Detecção em contagens por segundo (cps) e a segunda em mg.kg<sup>-1</sup>.

**Equação 3.3**

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

**Equação 3.4**

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

*Onde:*

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

*t*<sub>vivo</sub>: tempo da medição ou contagem do espectro do material de referência;

conc<sub>elemento</sub>: concentração certificada para um dado elemento no material de referência;

cps<sub>elemento</sub>: atividade, em contagens por segundo, de um dado elemento no espectro do material de referência.

O Limite de Quantificação corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excetuando-se o branco). É considerado como a média do branco mais 5, 6 ou 10 vezes o desvio padrão (INMETRO, 2011). Para calcular os limites para essa técnica, foi utilizado o cálculo mostrado na Equação 3.5.

**Equação 3.5**

$$LQ = 3 LD$$

A Tabela 3.2 apresenta os valores de LD e LQ para os elementos determinados por AANI.

**Tabela 3.2 Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de AANI**

	<b>LD (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
As	0,052	0,156
Co	0,025	0,075
Cr	0,204	0,611
Sc	0,004	0,012
Th	0,023	0,068
U	0,058	0,173
Zn	1,1	3,4

Fonte: Autor da dissertação

### **3.4 Determinação de Cu por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**

As análises pela técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado foram realizadas no Laboratório de Análises - LAQ / IPT-SP com equipamento ICP-OES MPX-Varian da Chemical, para a determinação do elemento cobre nas amostras T1A a T7 e T23 a T34.

A técnica de espectrometria de absorção atômica por plasma induzido baseia-se na atomização e excitação usando como fonte plasma indutivo de argônio em elevadas temperaturas e é capaz de promover a quantificação de uma ampla faixa de analitos. Esta quantificação se dá através da comparação do sinal analítico gerado pela amostra com uma curva de calibração para o elemento a ser analisado.

Foram pesadas em triplicata aproximadamente 0,5 g de amostra de sedimento para análise e 0,25 g dos materiais de referência certificados SS2 (contaminated soil) e Sandy Clay. Após pesagem estas amostras foram digeridas conforme recomendação da Agência

Americana de Proteção Ambiental – método USEPA SW-846 3051A (USEPA, 2007), que consiste na adição de 10 mL de mistura de HNO<sub>3</sub>:HCL (3:1) concentrados, em microondas. Essa digestão é capaz de promover a solubilização dos elementos potencialmente disponíveis presentes nas amostras, em todas as matrizes a serem analisadas incluindo águas, resíduos industriais, extratos orgânicos, lodos, resíduos sólidos, solos e sedimentos (USEPA, 2007).

A digestão das amostras e dos materiais de referência foi feita utilizando-se o programa do micro-ondas CEM, modelo MARS-6 e após este procedimento, as amostras, os materiais de referência e os brancos de preparação foram filtrados em papel filtro de velocidade média para que o material não dissolvido no ácido fosse removido. Posteriormente foram coletados em tubos Falcon de centrífuga cônica de 50 ml sendo avolumados com água ultra-pura a fim de diluir as soluções para um volume final adequado.

As amostras foram injetadas em um nebulizador por um sistema de bombeamento, onde foram convertidas em um aerossol fino que é transportado para a fonte de plasma através do tubo injetor da tocha do instrumento. Ao absorver energia do plasma, os átomos da amostra são promovidos para um estado excitado e geram radiação de emissão específica do elemento ao retornar ao seu estado fundamental. Este espectro de emissão é detectado como um sinal analítico para um comprimento de onda específico que é proporcional à concentração do analito na amostra.

As incertezas expandidas das medidas realizadas por ICP-OES foram calculadas usando-se fator de abrangência  $k=2$  e as incertezas combinadas. As incertezas combinadas foram avaliadas considerando-se a contribuição da incerteza da concentração, do volume, da curva de calibração, do branco da análise, dos fatores de diluição e massas. As incertezas expandidas relativas foram menores do que os coeficientes de variação relativos, confirmando a adequabilidade do método para a análise do Cu. O elemento Cu apresentou no material de referência certificado Sandy Clay, desvio padrão relativo de 9,4% e erro relativo de 5,2%, enquanto no material de referência SS-2, o desvio padrão relativo e o erro relativo para este elemento foram respectivamente 2,9% e 9,9%.

### 3.4.1 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para ICP-OES

Para a técnica de ICP-OES, o limite de detecção foi calculado como “0+3S” levando em conta a análise de replicatas, assim o LD é igual a 3 vezes o desvio padrão amostral, enquanto o limite de quantificação foi determinado como “0+10S” (INMETRO, 2010).

A tabela 3.3 apresenta os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), para o elemento determinado no presente estudo, por meio da técnica de ICP-OES.

**Tabela 3.3 Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP-OES.**

	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
Cu	0,01	0,02

Fonte: Autor da dissertação

### 3.5 Determinação de Cd, Ni e Pb por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica por forno de grafite (GF-AAS)

A técnica de espectrometria de absorção atômica foi realizada no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN do Centro do Reator de Pesquisas – CRPQ, para a medição do elemento Ni e Pb nos pontos T1A à T7 e para a determinação das concentrações dos elementos Cd, Ni e Pb nos pontos T23 à T34.

Esta análise consiste em um conjunto de técnicas capazes de determinar a concentração de uma gama de elementos de maneira quantitativa. Essa quantificação é realizada através da medida da absorção de energia pelos átomos neutros em estado gasoso, presentes na amostra, essa absorção é diretamente proporcional a concentração do elemento que será analisado.

Uma vez que a amostra é injetada no equipamento em estado líquido essa vaporização ocorre através do fornecimento de energia térmica capaz de dissociar os compostos químicos em átomos livres, esse processo é conhecido como atomização e tem uma grande influência na sensibilidade e precisão do método (SKOOG, 2014).

Posteriormente os átomos livres são expostos a radiação eletromagnética gerada por um cátodo oco ou lâmpada EDL que fornece radiação em comprimento de onda específico ao elemento que será analisado.

O uso da chama como atomizador fornece uma rápida execução de medida com uma variedade de elementos metálicos disponíveis para análise podendo detectar concentrações sensíveis na ordem de parte por bilhão a partes por milhão. Uma importante alternativa para a substituição da chama é a utilização de atomizadores eletrotérmicos que geralmente consistem em tubos de grafite aquecidos por resistência elétrica com alta corrente (alternada) e baixa voltagem.

Essa substituição possibilita o uso de pequenos volumes de amostra (microlitro) e detecção em menor escala, na ordem de parte por trilhão a parte por bilhão uma vez que tem facilidade em reter uma porção significativa da amostra por um período suficiente aumentando a sensibilidade da análise.

O procedimento para o preparo das amostras e padrão (MRS SS2 - contaminated soil) para a análise foi o mesmo descrito no item 3.3 para a determinação de Cu por ICP-OES, onde as amostras após passarem pelo processo de digestão e avolumadas para 50 ml também foram utilizadas para determinar os elementos analisados nesse item.

A contagem das amostras foi feita no espectrômetro de GF-AAS da PERKIN ELMER, modelo Analyst 800, calibrado a partir de curvas de calibração construídas para cada elemento a ser analisado. As amostras feitas em triplicata foram colocadas nos recipientes próprios para injeção juntamente com os modificadores químicos, solução diluente de HNO<sub>3</sub> diluído, padrão e brancos analíticos onde a correção de fundo para atomizadores eletrotérmicos foi feita a partir do efeito Zeeman. Os resultados foram comparados em termos de desvio padrão relativo para a precisão e exatidão.

O modificador químico utilizado foi uma mistura de dihidrogenofosfato de amônio, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a 0,5% (m/V) e nitrato de magnésio, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,03% (m/V), para os elementos Cd e Pb. Para o elemento Ni utilizou-se como modificador químico a mistura Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,03% (m/V) (SKOOG, 2014).

As incertezas expandidas para a técnica GF-AAS foram calculadas usando-se fator de abrangência k=2 e as incertezas combinadas. As incertezas combinadas foram avaliadas considerando-se a contribuição dos valores de concentração, da curva de calibração, do branco analítico e dos fatores de diluição. As incertezas expandidas relativas foram menores

do que os coeficientes de variações relativos, confirmando a precisão e a exatidão do método para os elementos analisados. O material de referência Sandy Clay apresentou desvio padrão relativo de 2,4% para o elemento Cd e 1,6% para o Ni. Os erros relativos foram de 6,8% e 8,2% respectivamente para Cd e Ni. Já o material de referência SS-2 apresentou desvio padrão relativo de 1,9% para o elemento Cd, enquanto que, para o elemento Pb, obteve-se desvio padrão relativo de 3,5% e erro relativo de 8,7%.

### 3.5.1 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para GF-AAS

Para esta técnica o LD foi calculado utilizando um terço do valor do limite de quantificação, enquanto que o LQ foi calculado utilizando-se o primeiro ponto da curva analítica. A tabela 3.4 aponta as concentrações de LD e LQ para os elementos Cd, Ni e Pb.

**Tabela 3.4 Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de GF-AAS.**

	LD (ng g <sup>-1</sup> )	LQ (ng g <sup>-1</sup> )
Cd	0,42	1,39
Ni	3,70	11,0
Pb	1,85	6,02

Fonte: Autor da dissertação

### 3.6 Determinação de <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>40</sup>K e <sup>137</sup>Cs por espectrometria gama

Para a determinação dos radionuclídeos de <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>40</sup>K e <sup>137</sup>Cs foi utilizada a técnica da espectrometria gama, utilizando um detector de germânio hiperpuro GX2518 de 25% de eficiência relativa marca CANBERRA, com eletrônica associada, por 86.000 segundos.

O controle de qualidade de medição deste equipamento foi realizado através de participação no Programa Nacional de Intercomparação (PNI) de resultados, oferecido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), três vezes ao ano.

O preparo das amostras consistiu no acondicionamento das mesmas em capsulas para secagem em estufa a 60°C até atingirem peso constante. Em seguida, foram peneiradas em malhas de 60 mesh para a obtenção de um pó finamente dividido sendo então

armazenadas em frascos de polietileno com capacidade de 100ml denominados como F-100, as amostras foram posteriormente seladas hermeticamente com fita isolante e armazenadas pelo período de 30 dias afim de possibilitar o alcance de equilíbrio radioativo entre os produtos de decaimento do elemento  $^{226}\text{Ra}$ .

Na determinação do elemento  $^{226}\text{Ra}$  pressupõe-se que esse radionuclídeo esteja em equilíbrio secular com seus produtos de decaimento, pois estes apresentam maior intensidade gama possibilitando a determinação da atividade do rádio através desse equilíbrio. O  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$  são os elementos correspondentes ao decaimento do rádio e emitem energias gama nas intensidades de 295,2 keV e 351,9 keV para o  $^{214}\text{Pb}$ , e 609,3 keV e 1120,3 keV, para o  $^{214}\text{Bi}$ .

A determinação do  $^{228}\text{Ra}$  foi feita pela medida no pico de 238,6 keV, correspondente à energia gama emitida pelo  $^{212}\text{Pb}$ , e 911,1 keV e 968,9 keV correspondentes ao pico de energia do  $^{228}\text{Ac}$ , pois assim como seu isótopo  $^{226}\text{Ra}$ , seus produtos de decaimento também apresentam maior intensidade na emissão da radiação gama, podendo-se por meio da extrapolação da atividade dos núclídeos filhos determinar a atividade do núclídeo pai.

Já os elementos  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{40}\text{K}$  foram determinados diretamente por meio de suas linhas de emissão 46,5 keV, 661,66 keV e 1460,8 keV respectivamente.

Os espectros gama obtidos na análise foram captados pelo programa emulador de multicanal Maestro (Maestro, 2001) e posteriormente analisados com a utilização do programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner (InterWinner, 2004) a partir da área do pico da transição gama de interesse, da radiação de fundo para a transição gama considerada, da massa da amostra, da eficiência do detector e do tempo de contagem.

Através do espectro gama dos elementos a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  foi obtida por meio do cálculo da equação a seguir:

### Equação 3.6

$$C = \frac{\textit{Área} - BG}{m \cdot t \cdot Ef \cdot I\gamma}$$

Onde:

C: concentração do radionuclídeo na amostra ( $\text{Bq kg}^{-1}$ );

Área: área líquida do pico da transição gama considerada (contagens);

BG: área líquida da radiação de fundo para a transição gama considerada (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência de contagem para a energia da transição gama considerada ( $\text{cps dps}^{-1}$ );

$I_\gamma$  : intensidade absoluta da transição gama considerada (%).

Para o radionuclídeo  $^{210}\text{Pb}$  foi realizado um cálculo de correção de auto-absorção utilizando o método descrito por CUTSHALL e col. (1983), para que fosse possível corrigir a atividade medida pelo detector com a atividade real correspondente ao sedimento, isto porque os fótons de energia gama deste isótopo apresentam baixo poder de penetração podendo interagir conseqüentemente com a própria amostra.

A curva de eficiência de contagem foi obtida por meio da medida de uma solução preparada utilizando-se padrões de referência certificados pela Amersham.

Foi feita a correção a partir da determinação da transmissão atenuada de energia, colocando-se uma fonte de  $^{210}\text{Pb}$  sobre um colimador centralizado, acima do recipiente contendo as amostras, o mesmo foi feito sobre a tampa de um recipiente contendo água ultrapura, material usado para simular a solução padrão para calibragem do equipamento.

O fator de auto-absorção foi calculado de acordo com a equação 3.7

**Equação 3.7**

$$A/O = \frac{\ln\left(\frac{T}{I}\right)}{\left(\frac{T}{I} - 1\right)}$$

*Onde:*

A = atividade corrigida ( $\text{Bq kg}^{-1}$ );

O = atividade medida ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).

Nesta equação, os valores de T e I representam as intensidades de energia gama atenuada através da amostra e de um recipiente contendo água.

A intensidade atenuada (T) é a diferença entre a medida da amostra com uma fonte de  $^{210}\text{Pb}$  centralizada sobre ela através de um colimador e a medida da amostra sem a fonte de  $^{210}\text{Pb}$ , enquanto que a intensidade atenuada (I) é dada pela diferença entre as medidas do recipiente contendo água, com e sem a fonte de chumbo

### **3.7 Cálculo do Fator de Enriquecimento**

O fator de enriquecimento (FE) é um índice usado como uma ferramenta para avaliar a extensão da poluição por metais em sedimentos. Esta avaliação é feita através da razão entre a concentração do elemento de interesse no sedimento e no material de referência, ambas normalizadas por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente (LOSKA e col., 1997). Os elementos Fe, Al e Sc são os mais usados para propósitos de normalização e no presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador.

A fórmula utilizada para cálculo do Fator de Enriquecimento é apresentado na Equação 3.10.

## Equação 3.10

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

Onde:

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

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

Os valores de referência utilizados no cálculo de FE devem representar a concentração basal do elemento para que seja possível a comparação entre o local avaliado com um local não impactado ou considerado natural. Na literatura é possível encontrar autores que utilizam como referência os valores médios da crosta terrestre publicados por WEDEPOHL (1995), mas optou-se por utilizar os valores de referência de NASC (TAYLOR e MCLENNAN, 1985), uma vez em que a matriz de NASC possui mais similaridade com a matriz analisada neste trabalho.

Por convenção, considera-se que os metais são provenientes totalmente de contribuição da crosta se o valor de FE estiver entre 0,5 e 1,5, quando o valor se encontra acima de 1,5 pode ser um indicativo de que a fonte principal da concentração daquele elemento pode ser de origem antrópica. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição de origem antrópica (ZHANG & LIU, 2002). A classificação da contaminação do sedimento em função dos valores de FE é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Classificação da contaminação do sedimento em função dos valores de FE.

Classificação	FE
Não enriquecimento	$\leq 1$
Pouco enriquecimento	$> 1$ a $3$
Moderado enriquecimento	$> 3$ a $5$
Enriquecimento moderadamente severo	$> 5$ a $10$
Enriquecimento severo	$> 10$ a $25$
Enriquecimento muito severo	$> 25$ a $50$
Enriquecimento extremamente severo	$> 50$

Fonte: Autor da dissertação

### 3.8 Cálculo do Índice de Geoacumulação (Igeo)

Outra ferramenta que possibilita a análise da qualidade dos sedimentos é o Índice de Geoacumulação (Igeo), que avalia o grau de poluição de sedimentos fluviais por metais (MÜLLER, 1969). O Índice de Geoacumulação é dado pela Equação 3.11:

Equação 3.11

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

Onde:

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

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

O Igeo estabelece a relação entre os teores dos elementos encontrados na região que está sendo analisada e um valor referencial, neste trabalho foram usados como referência os valores basais de NASCIMENTO e MOZETO (2008). O valor obtido permite a classificação dos níveis de enriquecimento dos metais, em sete classes distintas relacionadas com o grau de contaminação. Na tabela 3.6 encontra-se a classificação dos valores de contaminação segundo o Igeo.

**Tabela 3.6: Classificação dos valores de Igeo segundo Müller (1969)**

<b>Classificação</b>	<b>Classificação Igeo</b>	<b>Igeo</b>
Extremamente poluído	6	> 5
Fortemente à Extremamente poluído	5	> 4 a 5
Fortemente Poluído	4	> 3 a 4
Moderadamente à Fortemente Poluído	3	> 2 a 3
Moderadamente Poluído	2	> 1 a 2
Não Poluído à Moderadamente Poluído	1	> 0 a 1
Praticamente não poluído	0	< 0

**Fonte: Autor da dissertação**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Granulometria

Os sedimentos são provenientes dos processos físico-químicos de intemperismo das rochas e solos, sendo importante salientar a caracterização da litologia da região, uma vez que esta é responsável pela formação dos sedimentos.

A região próxima à nascente do rio Tietê possui em sua formação basicamente granitos e migmatitos e os solos são do tipo podzólico amarelo-avermelhado. Já no “Médio Tietê” arenitos são predominantes, enquanto o solo é do tipo latossolo amarelo-avermelhado e vermelho escuro, e por fim o “Baixo Tietê” é caracterizado por uma uniformidade litológica onde sua composição é principalmente formada por arenitos e os solos são do tipo latossolo vermelho escuro (IPT, 1981).

A composição granulométrica dos sedimentos exerce forte influência na capacidade de retenção dos elementos presentes na água. A função de adsorção e retenção do sedimento é influenciada pelo tamanho de suas partículas formadoras, de maneira que as menores partículas conseguem agregar maiores concentrações de nutrientes e contaminantes, enquanto que a porosidade das partículas maiores propicia maior lixiviação dos sedimentos pela água.

A determinação da granulometria dos sedimentos caracteriza o tamanho das partículas, tendo a argila e silte granulometrias mais finas e a areia granulometria maior. A concentração de matéria adsorvida em silte e argila tende a ser mais elevada, pois o material possui menor porosidade e maior área superficial, aumentando a capacidade de troca iônica e de adsorção dos elementos nessas texturas (BARD, 2002; SUGUIO, 2003).

Os resultados obtidos para a granulometria dos sedimentos são apresentados na Tabela 4.1. A composição granulométrica da maioria das amostras de sedimento coletadas ao longo do rio Tietê apresentou alto teor de areia (> 50%). Apenas as amostras de sedimento

localizadas nos sítios T1C, T2B, T2C, T3C, T13, T17, T18, T20, T23, T24 e T32 apresentaram a maior proporção de silte + argila (> 50%) e menor proporção de areia.

**Tabela 4.1: Composição granulométrica das amostras de sedimento superficial**

	<b>Argila %</b>	<b>Silte %</b>	<b>Areia %</b>	<b>Argila+Silte (%)</b>	<b>Região</b>
<b>T1A</b>	8.70	4.80	86.5	<b>13.5</b>	<b>Alto Tietê</b>
<b>T1B</b>	18.7	5.90	75.4	<b>24.6</b>	
<b>T1C</b>	68.1	28.4	3.50	<b>96.5</b>	
<b>T2A</b>	5.70	10.4	83.9	<b>16.1</b>	
<b>T2B</b>	27.7	49.6	22.7	<b>77.3</b>	
<b>T2C</b>	32.0	34.9	33.1	<b>66.9</b>	
<b>T3A</b>	22.0	28.0	50.0	<b>50.0</b>	
<b>T3B</b>	14.5	23.2	62.3	<b>37.7</b>	
<b>T3C</b>	26.9	44.4	28.7	<b>71.3</b>	
<b>T4</b>	6.90	7.30	85.8	<b>14.2</b>	<b>Médio-Tietê</b>
<b>T5</b>	16.5	19.1	64.4	<b>35.6</b>	
<b>T6</b>	14.9	15.4	69.7	<b>30.3</b>	
<b>T7</b>	10.0	10.2	79.8	<b>20.2</b>	
<b>T8</b>	12.2	10.8	77.0	<b>23.0</b>	
<b>T9</b>	11.0	14.3	74.7	<b>25.3</b>	
<b>T10</b>	5.90	5.00	89.1	<b>10.9</b>	
<b>T11</b>	17.3	17.9	64.8	<b>35.2</b>	
<b>T12</b>	20.4	26.7	52.9	<b>47.1</b>	
<b>T13</b>	34.5	49.1	16.4	<b>83.6</b>	
<b>T14</b>	13.7	16.0	70.3	<b>29.7</b>	
<b>T15</b>	18.0	21.5	60.5	<b>39.5</b>	
<b>T16</b>	19.0	25.2	55.8	<b>44.2</b>	
<b>T17</b>	27.9	45.2	26.9	<b>73.1</b>	
<b>T18</b>	41.3	52.8	5.90	<b>94.1</b>	
<b>T19</b>	15.4	15.7	68.9	<b>31.1</b>	
<b>T20</b>	36.4	49.4	14.2	<b>85.8</b>	
<b>T21</b>	0.40	4.50	95.1	<b>4.9</b>	
<b>T22</b>	24.8	7.50	67.7	<b>32.3</b>	
<b>T23</b>	28.6	28.2	43.2	<b>56.8</b>	
<b>T24</b>	27.7	25.0	47.3	<b>52.7</b>	<b>Baixo-Tietê</b>
<b>T25</b>	5.50	2.30	92.2	<b>7.8</b>	
<b>T26</b>	43.8	6.10	50.1	<b>49.9</b>	
<b>T27</b>	3.80	3.50	92.7	<b>7.3</b>	
<b>T28</b>	3.00	2.50	94.5	<b>5.5</b>	
<b>T29</b>	17.7	16.2	66.1	<b>33.9</b>	

Fonte: Autor da dissertação

Continuação: Tabela 4.1- Composição granulométrica das amostras de sedimento superficial

	Argila %	Silte %	Areia %	Argila+Silte (%)	Região
<b>T30</b>	12.8	5.40	81.8	<b>18.2</b>	<b>Baixo-Tietê</b>
<b>T31</b>	7.70	5.40	86.9	<b>13.1</b>	
<b>T32</b>	35.7	16.8	47.5	<b>52.5</b>	
<b>T33</b>	19.3	4.60	76.1	<b>23.9</b>	
<b>T34</b>	10.6	3.00	86.4	<b>13.6</b>	

Fonte: Autor da dissertação

#### 4.2 Concentração dos metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e dos elementos traço (As, Co, Hf e Sc) nos sedimentos

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados de concentração dos elementos estudados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Ni, Pb, Sc e Zn) ao longo de toda a trajetória do rio, juntamente com seus valores de média, desvio padrão, desvio padrão relativo e intervalos de concentração.

Como já havia sido mencionado no capítulo 3, devido a larga extensão da área de estudo, para que houvesse facilitação na interpretação dos resultados foi adotado a divisão dos pontos do rio em trechos, levando-se em consideração a ocupação do solo e a utilização dos recursos hídricos do rio conforme a região.

Adotou-se a nomenclatura “Alto Tietê” para os pontos de amostragem de T1A até T3C, “Médio Tietê” para o trecho correspondente aos pontos de T4 a T23, e “Baixo Tietê” que abrange os pontos de T24 a T34.

Dos resultados apresentados, foram determinados neste trabalho os pontos T1C e T23 a T34 para todos os elementos, assim como os pontos T1A a T7 para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb; os demais pontos já haviam sido analisados dentro do escopo do Projeto FAPESP “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” (ROCHA e col. 2015b; FÁVARO e col. 2018). Os dados que não foram determinados neste trabalho também foram inseridos na Tabela 4.2 (expressos em destaque colorido), para se estudar, de forma abrangente, o comportamento desses elementos ao longo de toda a extensão do rio,

permitindo avaliar a extensão de contaminação e definir, quando possível, as linhas de base da região. Todas as metodologias utilizadas encontram-se descritas no capítulo 3.

Tabela 4.2: Concentrações dos metais e elementos traço em amostras de sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ao longo do rio Tietê, determinados neste trabalho e em ROCHA e col. (2015b) e FÁVARO e col. (2018).

Amostra	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hf	Ni	Pb	Sc	Zn
T1A	$0,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,1$	$21 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,7$	$25 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,6$	$10 \pm 2,0$	$3,1 \pm 0,1$	$29 \pm 1,0$
T1B	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$30 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,7$	$18 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,9$	$14 \pm 4,0$	$4,9 \pm 0,1$	$38 \pm 1,0$
T1C	$2,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$12 \pm 0,2$	$79 \pm 3,0$	$11 \pm 2,5$	$3,2 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,7$	$29 \pm 5,0$	$13 \pm 0,3$	$104 \pm 4$
T2A	$6,3 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$	$29 \pm 0,5$	$145 \pm 5$	$185 \pm 11$	$20 \pm 0,6$	$165 \pm 13$	$57 \pm 13$	$11 \pm 0,3$	$668 \pm 23$
T2B	$9,4 \pm 0,5$	$4,0 \pm 1,4$	$13 \pm 0,2$	$215 \pm 7$	$345 \pm 14$	$10 \pm 0,3$	$98 \pm 7,0$	$67 \pm 10$	$14 \pm 0,3$	$1017 \pm 36$
T2C	$5,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,7$	$10 \pm 0,2$	$130 \pm 4$	$189 \pm 13$	$14 \pm 0,4$	$68 \pm 5,0$	$57 \pm 8,0$	$11 \pm 0,3$	$551 \pm 19$
T3A	$7,6 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,7$	$14 \pm 0,1$	$158 \pm 5$	$194 \pm 14$	$13 \pm 0,3$	$71 \pm 5,0$	$58 \pm 12$	$13 \pm 0,3$	$706 \pm 24$
T3B	$4,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	$11 \pm 0,2$	$99 \pm 3$	$151 \pm 12$	$24 \pm 0,6$	$49 \pm 4,0$	$37 \pm 5,0$	$11 \pm 0,3$	$377 \pm 13$
T3C	$7,0 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,5$	$16 \pm 0,2$	$142 \pm 5$	$218 \pm 4$	$10 \pm 0,3$	$81 \pm 3,0$	$61 \pm 10$	$14 \pm 0,3$	$727 \pm 25$
T4	$1,5 \pm 0,1$	$0,32 \pm 0,01$	$6,7 \pm 0,1$	$46 \pm 1,0$	$41 \pm 1,9$	$12 \pm 0,3$	$19 \pm 1,8$	$10 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,1$	$218 \pm 9$
T5	$1,7 \pm 0,1$	$0,52 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,1$	$69 \pm 1,7$	$72 \pm 0,8$	$9,5 \pm 0,2$	$23 \pm 4,0$	$13 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,1$	$361 \pm 10$
T6	$2,4 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,01$	$7,5 \pm 0,1$	$56 \pm 2,0$	$58 \pm 2,9$	$16 \pm 0,6$	$20 \pm 7,0$	$16 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,1$	$244 \pm 7$
T7	$2,5 \pm 0,1$	$0,32 \pm 0,01$	$6,1 \pm 0,1$	$47 \pm 1,7$	$43 \pm 2,2$	$14 \pm 0,4$	$14 \pm 0,1$	$13 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,1$	$209 \pm 7$
T8	$2,2 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,01$	$7,2 \pm 0,1$	$49 \pm 2,0$	$47 \pm 2,0$	$11 \pm 0,2$	$20 \pm 1,4$	$13 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$	$248 \pm 10$
T9	$2,9 \pm 0,2$	$0,45 \pm 0,01$	$8,5 \pm 0,1$	$56 \pm 2,0$	$57 \pm 0,7$	$12 \pm 0,3$	$25 \pm 1,9$	$16 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,1$	$272 \pm 9$
T10	$1,6 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,02$	$5,4 \pm 0,1$	$35 \pm 1,0$	$26 \pm 4,0$	$12 \pm 0,4$	$14 \pm 2,0$	$7,85 \pm 0,04$	$3,8 \pm 0,1$	$161 \pm 5$
T11	$4,1 \pm 0,2$	$0,88 \pm 0,01$	$8,5 \pm 0,1$	$90 \pm 3,0$	$85 \pm 4,0$	$12 \pm 0,3$	$25 \pm 0,8$	$19 \pm 0,8$	$8,0 \pm 0,2$	$439 \pm 15$
T12	$4,0 \pm 0,2$	$0,58 \pm 0,02$	$13 \pm 0,2$	$79 \pm 5,0$	$76 \pm 2,0$	$14 \pm 0,4$	$28 \pm 1,9$	$17 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,2$	$410 \pm 14$
T13	$7,3 \pm 0,4$	$1,26 \pm 0,04$	$18 \pm 0,3$	$146 \pm 5$	$146 \pm 4$	$9,0 \pm 0,3$	$44 \pm 4,0$	$34 \pm 0,7$	$13 \pm 0,3$	$685 \pm 24$
T14	$4,0 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,2$	$46 \pm 2,0$	$32 \pm 1,4$	$22 \pm 0,5$	$13 \pm 0,4$	$13 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,2$	$122 \pm 4$
T15	$3,8 \pm 0,2$	$0,46 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,2$	$57 \pm 2,0$	$41 \pm 0,6$	$20 \pm 0,5$	$14 \pm 1,6$	$15 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,2$	$187 \pm 6$
T16	$4,1 \pm 0,5$	$0,60 \pm 0,01$	$13 \pm 0,2$	$77 \pm 2,0$	$71 \pm 1,0$	$18 \pm 0,4$	$33 \pm 3,0$	$17 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,1$	$412 \pm 11$
T17	$5,1 \pm 0,2$	$0,967 \pm 0,002$	$18 \pm 0,2$	$17 \pm 3,0$	$121 \pm 1$	$13 \pm 0,3$	$45 \pm 3,0$	$27 \pm 0,8$	$11 \pm 0,2$	$629 \pm 16$
T18	$8,8 \pm 0,4$	$1,13 \pm 0,01$	$23 \pm 0,3$	$42 \pm 4,0$	$123 \pm 25$	$9,7 \pm 0,3$	$43 \pm 10$	$32 \pm 1,2$	$15 \pm 0,3$	$669 \pm 17$
T19	$2,4 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,01$	$6,9 \pm 0,1$	$42 \pm 1,0$	$32 \pm 6,0$	$11 \pm 0,3$	$12 \pm 1,0$	$11 \pm 0,9$	$5,5 \pm 0,1$	$154 \pm 4$
T20	$6,9 \pm 1,0$	$0,95 \pm 0,02$	$17 \pm 0,6$	$101 \pm 6$	$114 \pm 3$	$12 \pm 1,5$	$41 \pm 2,0$	$26 \pm 0,6$	$12 \pm 0,4$	$518 \pm 22$

Fonte: Autor da dissertação

Continuação: Tabela 4.2 – Concentrações dos metais e elementos traço em amostras de sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ao longo do rio Tietê, determinados neste trabalho e em ROCHA e col. (2015b) e FÁVARO e col. (2018).

Amostra	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hf	Ni	Pb	Sc	Zn
T21	$0,3 \pm 0,1$	$0,009 \pm 0,001$	$0,9 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,8$	$14 \pm 1,3$	$7 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$0,77 \pm 0,05$	$5,8 \pm 1,8$
T22	$3,9 \pm 0,6$	$0,084 \pm 0,002$	$8,5 \pm 0,3$	$31 \pm 1,8$	$17 \pm 2,0$	$8,6 \pm 1,1$	$20 \pm 3,0$	$10 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,2$	$66 \pm 4,0$
T23	$3,6 \pm 0,5$	$0,084 \pm 0,001$	$50 \pm 1,7$	$68 \pm 3,8$	$93 \pm 13$	$6,7 \pm 0,7$	$32 \pm 1,5$	$10 \pm 0,7$	$31 \pm 2,3$	$185 \pm 9$
T24	$2,5 \pm 0,4$	$0,099 \pm 0,013$	$74 \pm 2,5$	$85 \pm 4,8$	$108 \pm 16$	$8,9 \pm 0,3$	$23 \pm 2,3$	$8,1 \pm 0,7$	$37 \pm 2,8$	$232 \pm 11$
T25	$3,2 \pm 0,4$	$0,040 \pm 0,003$	$9,7 \pm 0,3$	$55 \pm 3,0$	$15 \pm 2,0$	$13 \pm 0,9$	$6,6 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,6$	$9,1 \pm 0,7$	$34 \pm 3,0$
T26	$5,4 \pm 0,6$	$0,019 \pm 0,003$	$12 \pm 0,4$	$130 \pm 13$	$28 \pm 13$	$22 \pm 1,6$	$7,2 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,2$	$19 \pm 1,4$	$46 \pm 4,0$
T27	$2,1 \pm 0,2$	$0,006 \pm 0,001$	$1,9 \pm 0,2$	$62 \pm 3,6$	$5,9 \pm 0,3$	$27 \pm 1,8$	$4,8 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$
T28	$0,6 \pm 0,1$	$0,004 \pm 0,001$	$5,1 \pm 0,4$	$99 \pm 5,6$	$3,1 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,5$
T29	$1,5 \pm 0,3$	$0,049 \pm 0,001$	$24 \pm 1,8$	$97 \pm 5,5$	$40 \pm 2,0$	$16 \pm 1,5$	$1,2 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,6$	$13 \pm 0,8$	$16 \pm 0,6$
T30	$0,9 \pm 0,3$	$0,094 \pm 0,004$	$25 \pm 2,0$	$75 \pm 4,4$	$66 \pm 17$	$11 \pm 0,8$	$9,3 \pm 2,1$	$9,2 \pm 0,5$	$20 \pm 1,2$	$34 \pm 5,0$
T31	$0,7 \pm 0,1$	$0,011 \pm 0,001$	$11 \pm 1,1$	$116 \pm 7$	$7,3 \pm 0,4$	$6,8 \pm 1,7$	$2,9 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,6$	$13 \pm 0,6$
T32	$4,2 \pm 0,3$	$0,003 \pm 0,001$	$27 \pm 2,8$	$93 \pm 5,5$	$78 \pm 5,0$	$10 \pm 2,8$	$5,2 \pm 0,2$	$11 \pm 0,2$	$24 \pm 2,0$	$33 \pm 2,0$
T33	$1,7 \pm 0,2$	$0,017 \pm 0,008$	$3,1 \pm 0,4$	$101 \pm 6$	$5,3 \pm 0,3$	$9,5 \pm 2,0$	$3,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$10 \pm 0,9$	$5,6 \pm 0,3$
T34	$0,9 \pm 0,1$	$0,005 \pm 0,001$	$3,5 \pm 0,4$	$89 \pm 5,1$	$4,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,3$
<b>Intervalo</b>	0,2 – 9,4	0,003 – 4	0,9 – 74	7,2 – 215	1,8 – 345	3,2 – 27	1,2 – 165	1,4 – 67	0,8 – 37	2 – 1017
Média e desvio padrão	$3,5 \pm 2,4$	$0,7 \pm 0,9$	$14 \pm 13$	$80 \pm 44$	$74 \pm 75$	$13 \pm 5,4$	$28 \pm 32$	$19 \pm 18$	$10 \pm 7,4$	$271 \pm 266$
<b>DPR (%)*</b>	69	128	98	55	101	41	117	91	72	98

Fonte: Autor da dissertação

\* DPR = desvio padrão relativo

Devido a larga extensão da área analisada com diferentes litologias e ocupação/ uso do solo no entorno do rio, os resultados de concentração apresentaram altos valores de desvio padrão relativo para a maioria dos elementos estudados. Os resultados com desvios padrão relativos mais baixos (<75%) foram obtidos para os elementos As, Cr, Hf e Sc, enquanto os demais elementos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn) apresentaram grande dispersão em torno do valor médio (mais de 90%).

Para se analisar os resultados obtidos de uma forma mais sistemática, a distribuição da concentração dos elementos nas amostras de sedimentos foi dividida de acordo com a região do rio Tietê (Alto, Médio e Baixo). Essa distribuição é apresentada na Tabela 4.3, juntamente com dados da literatura de NASCIMENTO e MOZETO (2008), e os valores de NASC (TAYLOR & MCLENANN, 1985). Como os valores de referência de NASCIMENTO e MOZETO (2008) se referem a amostras de sedimento do próprio rio Tietê, esses valores foram usados, sempre que possível, como referência neste estudo.

É importante salientar que para algumas técnicas analíticas, as amostras de sedimento requerem um processo de digestão antes da análise, essa digestão não promove a decomposição total da amostra e, portanto, os resultados não refletem a composição total da amostra. No estudo de NASCIMENTO e MOZETO (2008), os resultados correspondem à concentração biodisponível dos elementos na fração <63µm totalmente solubilizada com uma mistura de ácidos fortes HClO<sub>4</sub>, HF, HNO<sub>3</sub> e HCl e analisadas por ICP-OES. No presente estudo, os resultados obtidos por AANI correspondem à concentração total dos elementos na fração <121 µm, enquanto que os resultados obtidos por ICP-OES e GF-AAS correspondem à concentração biodisponível, após a digestão da fração <121 µm pelo método 3051A da USEPA.

Tabela 4.3 Valores médios e desvio padrão, valores mínimos e máximos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e coeficiente de variação (%) da concentração dos elementos obtidos neste trabalho e em NASCIMENTO e MOZETO (2008), por região: Alto, Médio e Baixo; Valores NASC de TAYLOR & MCLENANN (1985).

		As <sup>a</sup>	Cd <sup>c</sup>	Co <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Cu <sup>b</sup>	Hf <sup>a</sup>	Ni <sup>b</sup>	Pb <sup>c</sup>	Sc <sup>a</sup>	Zn <sup>a</sup>
Alto Tietê	<b>Este trabalho</b>	<b>4.6 ± 3.2</b> (0.2 – 9.4) 70%	<b>1.9 ± 1.2</b> (0.3 – 4.0) 62%	<b>12 ± 7</b> (3 – 29) 61%	<b>107 ± 63</b> (21 – 215) 59%	<b>134 ± 115</b> (1.8 – 345) 86%	<b>15 ± 7</b> (3 – 25) 46%	<b>56 ± 52</b> (2 – 165) 92%	<b>40 ± 23</b> (10 – 67) 57%	<b>10 ± 4</b> (3 – 14) 42%	<b>444 ± 341</b> (29 – 1017) 77%
	(NASCIMENTO E MOZETO, 2008)	<b>23 ± 17</b>	<b>0.22 ± 0.08</b>	<b>19 ± 3</b>	<b>36 ± 7</b>	<b>18 ± 6</b>	-	<b>23 ± 6</b>	<b>61 ± 7</b>	-	<b>82 ± 14</b>
	<b>Este trabalho</b>	<b>3.8 ± 2.1</b> (0.3 – 8.8) 56%	<b>0.53 ± 0.36</b> (0.01 – 1.26) 68%	<b>12 ± 11</b> (1 – 50) 86%	<b>59 ± 32</b> (7 – 146) 54%	<b>66 ± 40</b> (2 – 46) 60%	<b>13 ± 4</b> (7 – 22) 30%	<b>25 ± 12</b> (7 – 45) 48%	<b>16 ± 8</b> (1 – 34) 50%	<b>8 ± 6</b> (1 – 31) 76%	<b>315 ± 203</b> (6 – 685) 64%
Médio Tietê	(NASCIMENTO E MOZETO, 2008) (Médio Tietê)	<b>24 ± 11</b>	<b>0.15 ± 0.04</b>	<b>24 ± 9</b>	<b>44 ± 14</b>	<b>61 ± 13</b>	-	<b>41 ± 8</b>	<b>30 ± 6</b>	-	<b>104 ± 10</b>
	(NASCIMENTO E MOZETO, 2008) (Médio/Baixo Tietê)	<b>16 ± 12</b>	<b>0.21 ± 0.09</b>	<b>29 ± 8</b>	<b>117 ± 42</b>	<b>135 ± 43</b>	-	<b>65 ± 10</b>	<b>36 ± 6</b>	-	<b>126 ± 31</b>
Baixo Tietê	<b>Este trabalho</b>	<b>2.2 ± 1.6</b> (0.6 – 5.4) 72%	<b>0.03 ± 0.04</b> (0.003 – 0.099) 112%	<b>18 ± 21</b> (2 – 74) 116%	<b>91 ± 22</b> (55 – 130) 24%	<b>33 ± 36</b> (3 – 108) 110%	<b>13 ± 7</b> (7 – 27) 51%	<b>6 ± 6</b> (1 – 23) 100%	<b>6 ± 3</b> (2 – 11) 42%	<b>14 ± 10</b> (3 – 37) 73%	<b>39 ± 66</b> (2 – 232) 169%
	(NASCIMENTO E MOZETO, 2008)	<b>18 ± 8</b>	<b>0.26 ± 0.06</b>	<b>24 ± 6</b>	<b>189 ± 49</b>	<b>33 ± 8</b>	-	<b>52 ± 10</b>	<b>39 ± 4</b>	-	<b>63 ± 9</b>
NASC (TAYLOR & MC LENANN, 1985)		<b>2.0</b>	<b>0.098</b>	<b>28</b>	<b>125</b>	<b>25</b>	<b>1.5</b>	<b>44</b>	<b>17</b>	<b>15</b>	<b>71</b>

Fonte: Autor da dissertação

<sup>a</sup> - Resultados obtidos pela técnica AANI

<sup>b</sup> - Resultados obtidos pela técnica ICP-OES

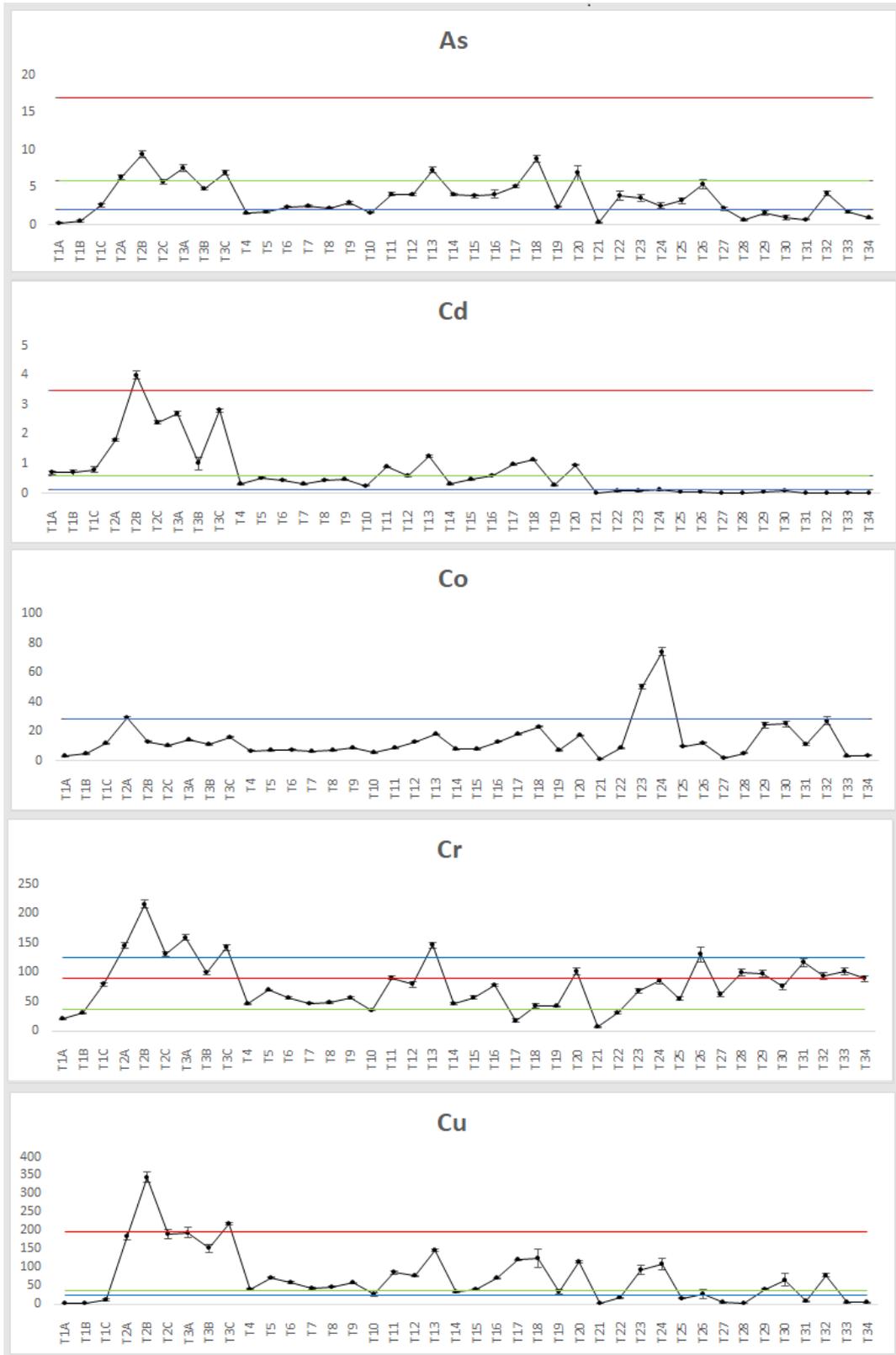
<sup>c</sup> - Resultados obtidos pela técnica GF-AAS

As concentrações obtidas neste trabalho para os elementos As, Co e Pb, são inferiores aos resultados de NASCIMENTO e MOZETO (2008), para todas as regiões analisadas. Por outro lado, os resultados obtidos para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Zn no presente estudo são superiores aos encontrados por NASCIMENTO e MOZETO (2008), na região do Alto Tietê; na região do Médio Tietê são da mesma ordem de grandeza; e são menores para a região do Baixo Tietê.

Os valores mais altos encontrados para esses elementos na região do Alto Tietê podem ser parcialmente explicados pela diferença entre as campanhas de amostragem dos dois estudos: NASCIMENTO e MOZETO (2008) coletaram as amostras em 2000-2001 e no estudo presente as campanhas de amostragem ocorreram em 2012-2014, ou seja 11 a 13 anos mais tarde. Os resultados mostram que a qualidade dos sedimentos para os metais tóxicos está se deteriorando no Alto Tietê. Por outro lado, as concentrações das regiões do Médio e Baixo Tietê mostram que houve uma melhoria na qualidade dos sedimentos para os elementos analisados.

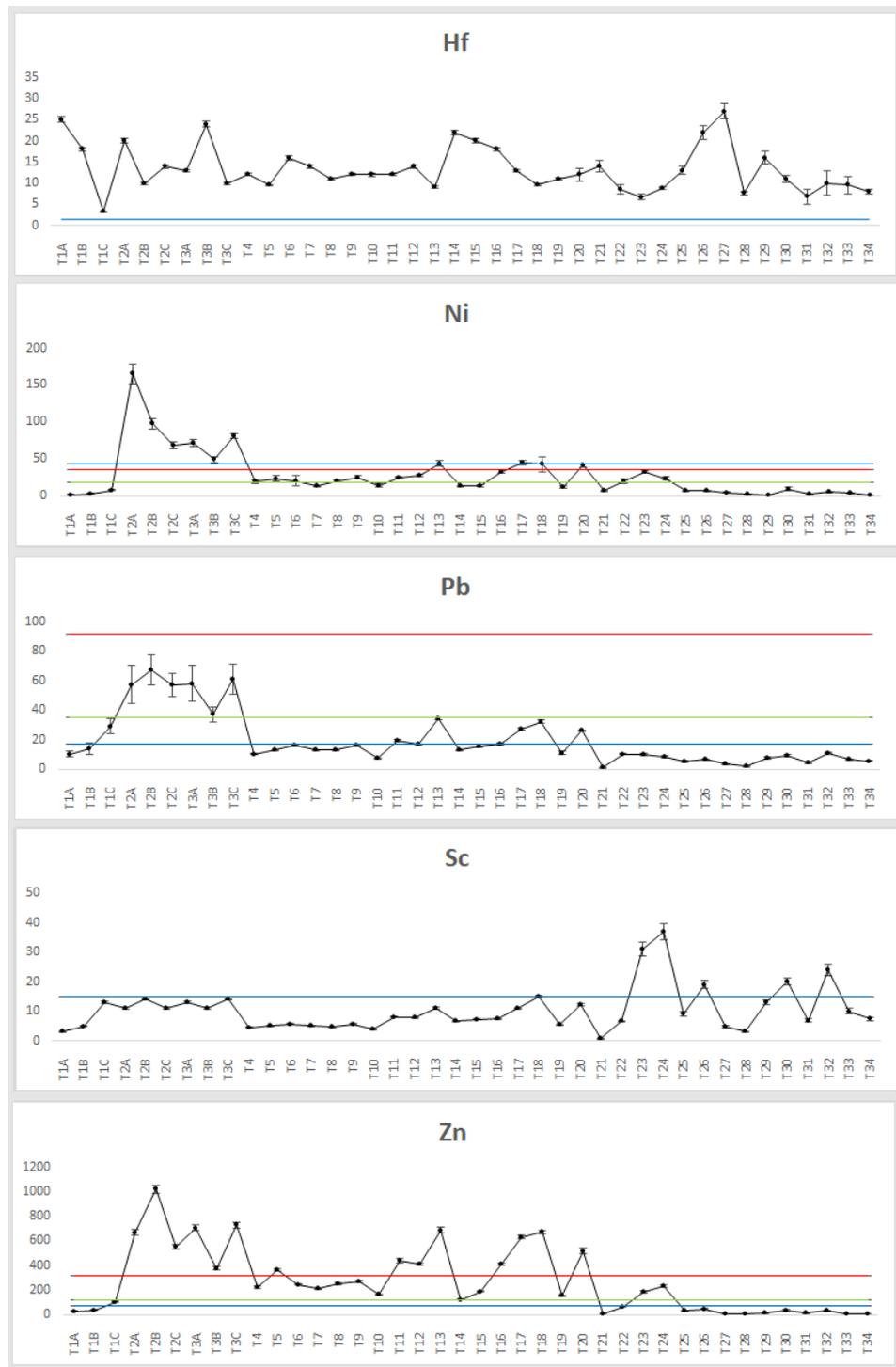
A variação da concentração dos elementos nos sedimentos ao longo do Alto, Médio e Baixo Rio Tietê é ilustrada na Figura 4.1

**Figura 4.1** Distribuição da concentração dos elementos nos sedimentos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ao longo do Alto, Médio e Baixo Tietê, valores de NASC (linha azul), valores de PEL - *Probable Effect Level* (linha vermelha) e valores de TEL - *Threshold Effect Level* (linha verde)



Fonte: Autor da dissertação

**Figura 4.1 (Continuação) Distribuição da concentração dos elementos nos sedimentos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ao longo do Alto, Médio e Baixo Tietê, valores de NASC (linha azul), valores de PEL - *Probable Effect Level* (linha vermelha) e valores de TEL - *Threshold Effect Level* (linha verde)**



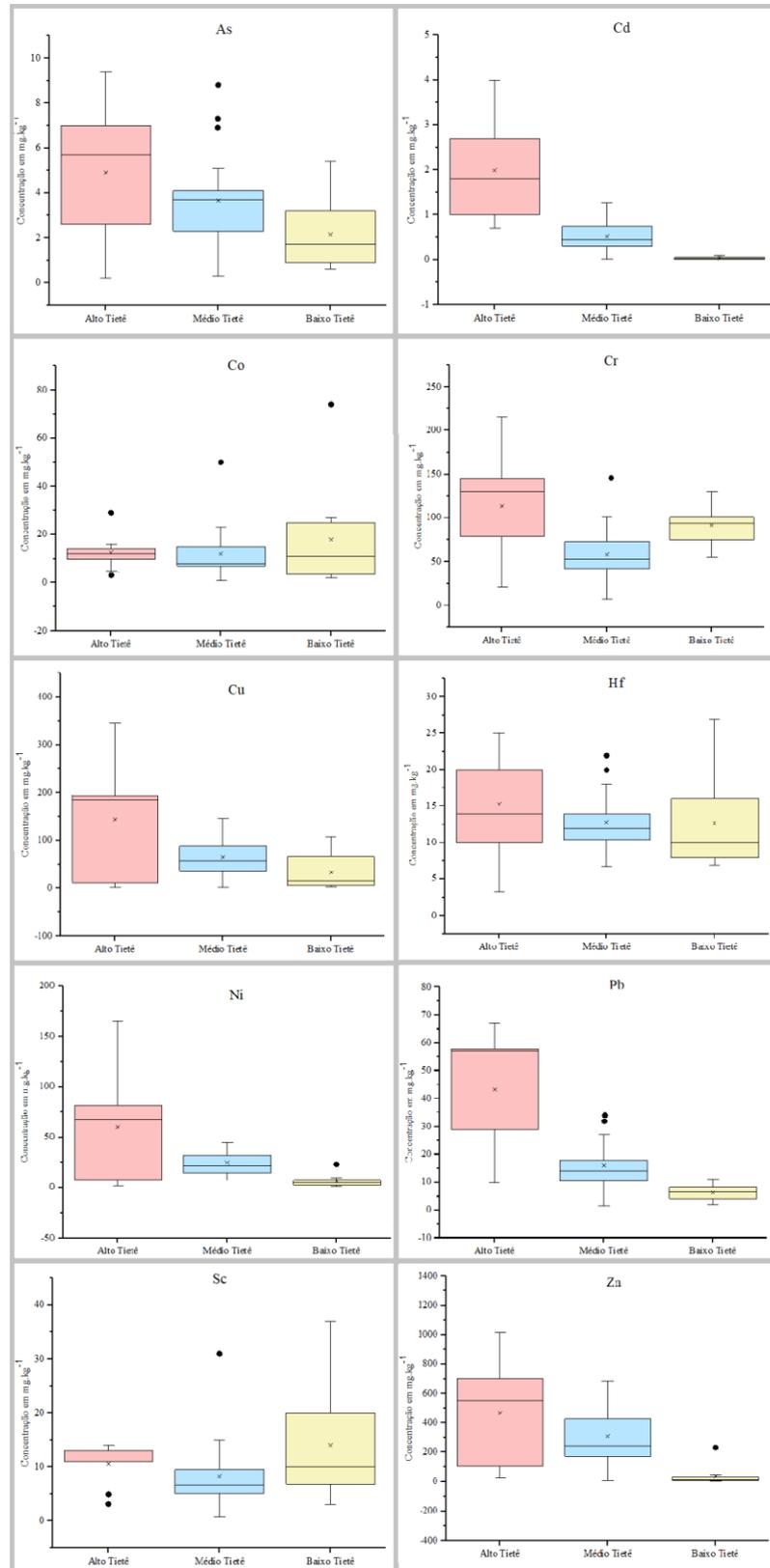
Fonte: Autor da dissertação

A concentração obtida neste estudo para a maioria dos elementos apresentou variações significativas em relação aos valores de referência do NASC e apresentou também diferenças entre as concentrações do mesmo elemento em diferentes regiões da bacia, conforme as variações litológicas de cada região e composição granulométrica das amostras de sedimento. A bacia hidrográfica do Alto Tietê é densamente habitada e apresenta a maior concentração de indústrias ao longo do rio, recebendo lançamentos contínuos de efluentes dessa população, além de mudanças em seu leito ao longo dos anos (ROCHA e col. 2015b). Os pontos localizados em Salesópolis (T1A a T1C) apresentam as menores concentrações, devido à sua proximidade com a nascente do rio e ao fato de na região não haver grandes concentrações de população e lançamento de efluente no rio. Os pontos T2 (T2A, 2B, 2C) e T3 (T3A, 3B, 3C) estão localizados logo após o rio cruzar a cidade de São Paulo, recebendo grande parte do material proveniente do descarte inadequado de esgoto não tratado e da contribuição da poluição de afluentes como o rio Pinheiros, por exemplo. É possível observar, na região do Médio Tietê (pontos de T4 a T23), que ainda existe uma grande variação na concentração dos elementos estudados, indicando que ainda existem fatores impactantes na região. Este trecho é caracterizado não só pela ocupação populacional, mas também pela forte influência da ocupação industrial e agrícola. Além disso, essa região recebe importantes afluentes, os rios Jundiaí, Capivari, Piracicaba e Sorocaba, que contribuem para o aumento da deposição de sedimentos. Por fim, a região do Baixo Tietê, pontos T24 a T34, predominantemente voltada para a agricultura, apresentou os menores valores de concentração para todos os elementos estudados.

#### **4.2.1 *BoxPlot***

Para complementar a análise da distribuição das concentrações dos elementos utilizou-se a ferramenta gráfica *BoxPlot*, que permite a visualização da dispersão de resultados analíticos através de medianas, desvio padrão e médias aritméticas, possibilitando também a comparação visual entre as concentrações dos elementos presentes nas amostras de sedimentos através da variabilidade de seus quartis (REIS, 2002). O *BoxPlot* dos elementos analisados divididos por região, ilustrado na Figura 4.2, confirma que a região do Alto Tietê apresenta as maiores concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, seguida da região do Médio Tietê e a região do Baixo Tietê apresenta os menores valores.

**Figura 4.2** *Box Plot* da concentração dos elementos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) dividido por região: Alto (T1 a T3), Médio (T4 a T23) e Baixo (T24 a T34)



Fonte: Autor da dissertação

O *Boxplot* da região do Alto Tietê apresentou as maiores variações entre o primeiro e o terceiro quartil para todos os elementos analisados (exceto Co), mostrando uma grande dispersão nas concentrações dos elementos. Este comportamento já era esperado, uma vez que o Alto Tietê é a região mais industrializada e populosa do rio e, portanto, possui o maior incremento de contaminação. Na região do Médio Tietê, houve uma diminuição acentuada entre o primeiro e o terceiro quartil, indicando uma menor dispersão dos resultados ao longo deste trecho do rio. Uma variação mais acentuada foi observada apenas para o elemento As. Na região do Baixo Tietê, um comportamento diferente foi observado: variações maiores entre o primeiro e o terceiro quartil para As e Co; variação menor para Cr, Cu e Pb e quase nenhuma variação nas concentrações de Ni, Pb e Zn. Considerando o valor da mediana da concentração dos elementos, As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram um decréscimo na concentração do Alto Tietê para o Médio e Baixo Tietê. No caso dos elementos Cr e Co a ordem foi inversa, com concentrações decrescentes do Baixo Tietê para o Alto Tietê. Com exceção dos elementos Co e Cr, o Baixo Tietê apresentou as menores concentrações e variações, portanto, esses valores podem estar associados à ocorrência natural desses elementos, em contraste com os valores do Médio Tietê e principalmente do Alto Tietê, onde os impactos antrópicos são mais acentuados.

Quanto aos *outliers*, observou-se que:

- As apresentou 3 pontos de *outliers* na região do Médio Tietê: T13, T18 e T20;
- Cr apresentou um *outlier* (T13) na mesma região;
- Pb apresentou 2 *outliers* na mesma região, T13 e T18;
- Zn e Ni apresentaram um *outlier* na região do Baixo Tietê: T24.

A composição granulométrica de todos esses pontos apresentou elevados teores de sedimentos finos (silte + argila), T13 (83,6%), T18 (94,1%), T20 (85,8%), T24 (52,7%) os quais possuem maior capacidade de reter os elementos, conforme discutido anteriormente (Tabela 4.1).

Um padrão diferente foi observado para o *Box Plot* dos elementos Co, Hf e Sc no “Baixo Tietê”, que apresentou a maior variação na concentração dos sedimentos. Esses elementos apresentaram *outliers* superiores que estão associados ao alto teor de areia: Co apresentou *outliers* superiores em três regiões, pontos T2A (Alto Tietê, 83,9% de areia); T23

(Médio Tietê, 43,2% de areia) e T24 (Baixo Tietê 47,3% de areia); Hf dois *outliers* na Médio Tietê (T14, 70,3% de areia e T15, 60,5% de areia); Sc um *outlier* no ponto T23 (43,2% de areia). Nenhuma explicação foi encontrada para os *outliers* inferiores que foram observados para Co no ponto T1A (86,5% de areia) e para Sc nos pontos T1A e T1B (86,5% de areia e 75,4% de areia, respectivamente).

### 4.3 Concentração dos radionuclídeos naturais e artificiais nos sedimentos

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de concentração dos radionuclídeos naturais e artificiais estudados ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ) ao longo de toda a trajetória do rio, enquanto as concentrações de valores médios, desvios padrões e os desvios padrões relativos dos elementos separados de acordo com a região do rio Tietê: “Alto Tietê”, Médio Tietê” e “Baixo Tietê” são apresentados na Tabela 4.5.

Os valores médios dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  são da mesma ordem de magnitude que as concentrações observadas no relatório UNSCEAR (UNSCEAR, 2000). As concentrações obtidas para os radionuclídeos  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  também são da mesma ordem de grandeza que os valores médios desses elementos na crosta terrestre (TAYLOR E MCLENNAN, 1985).

**Tabela 4.4: Concentração de radionuclídeos em sedimentos do Rio Tietê em Bq kg<sup>-1</sup>**

Amostra	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
T1A	64,5 ± 2,5	57,7 ± 1,9	49,8 ± 5,9	94,1 ± 2,0	92,5 ± 3,3	764 ± 34	< 1,00
T1B	60,8 ± 2,5	45,5 ± 1,6	49,7 ± 5,8	81,9 ± 1,6	76,1 ± 2,9	638 ± 28	<1,00
T1C	93,0 ± 7,4	84,3 ± 3,4	100 ± 11	134 ± 3,7	121 ± 6,4	207 ± 31	<1,90
T2A	55,8 ± 7,4	21,7 ± 0,7	18,0 ± 3,7	83,9 ± 2,9	34,1 ± 1,5	640 ± 28	<0,70
T2B	53,3 ± 5,0	79,0 ± 2,7	105 ± 9	79,0 ± 2,4	110 ± 4	502 ± 24	<1,40
T2C	48,4 ± 5,0	61,4 ± 2,1	69,1 ± 7,3	73,3 ± 2,4	92,4 ± 3,4	565 ± 26	<1,10
T3A	69,4 ± 3,7	66,5 ± 2,2	78,6 ± 7,8	89,6 ± 2,4	98,2 ± 3,5	544 ± 25	<1,10
T3B	71,9 ± 5,0	63,1 ± 2,4	82,1 ± 8,9	81,1 ± 2,0	75,9 ± 3,9	538 ± 76	<1,10
T3C	63,2 ± 3,7	64,9 ± 2,1	88,6 ± 8,4	80,2 ± 2,0	99,1 ± 3,6	553 ± 25	<1,20
T4	38,4 ± 1,2	40,5 ± 1,6	44,9 ± 6,0	56,2 ± 1,2	59,3 ± 3,1	497 ± 70	<1,00
T5	31,0 ± 1,2	37,5 ± 1,4	37,7 ± 4,9	38,3 ± 0,8	47,2 ± 2,0	317 ± 15	<1,00
T6	42,2 ± 2,5	45,7 ± 1,5	41,8 ± 5,5	104 ± 2,4	69,0 ± 2,6	432 ± 20	<0,90
T7	32,2 ± 1,2	33,8 ± 1,2	34,7 ± 4,5	48,5 ± 0,8	47,7 ± 1,9	445 ± 20	<0,80

Fonte: Autor da dissertação

Tabela 4.4: Concentração de radionuclídeos em sedimentos do Rio Tietê em Bq kg<sup>-1</sup>

Amostra	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ra	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs
T8	36,0 ± 2,5	33,8 ± 1,3	44,8 ± 5,6	47,7 ± 1,2	45,5 ± 2,5	344 ± 49	<0,90
T9	38,4 ± 2,5	36,3 ± 1,3	43,7 ± 5,1	43,6 ± 1,2	49,8 ± 2,0	463 ± 21	<0,90
T10	27,3 ± 1,2	21,9 ± 0,7	19,6 ± 3,8	35,0 ± 0,8	30,1 ± 1,4	347 ± 16	<0,70
T11	40,9 ± 3,7	43,5 ± 1,5	49,0 ± 5,7	50,9 ± 1,2	59,1 ± 2,3	441 ± 20	<0,90
T12	49,6 ± 3,7	41,4 ± 1,4	56,8 ± 6,2	67,6 ± 2,0	57,4 ± 2,3	410 ± 19	<0,90
T13	65,7 ± 3,7	65,8 ± 2,2	82,8 ± 8,0	70,5 ± 2,0	88,6 ± 3,2	463 ± 21	<1,10
T14	47,1 ± 2,5	35,5 ± 1,2	38,2 ± 4,5	59,9 ± 1,2	43,8 ± 1,8	317 ± 15	<0,80
T15	48,4 ± 2,5	35,6 ± 1,2	36,1 ± 4,9	57,0 ± 1,2	45,3 ± 1,9	380 ± 17	<0,70
T16	38,4 ± 2,5	44,8 ± 1,6	42,0 ± 5,1	50,5 ± 1,2	58,5 ± 2,3	414 ± 19	<1,00
T17	53,3 ± 3,7	61,7 ± 2,1	80,0 ± 7,9	63,1 ± 1,2	77,6 ± 2,9	433 ± 20	<1,20
T18	58,3 ± 3,7	65,2 ± 2,2	106 ± 10	79,0 ± 1,6	86,6 ± 3,3	432 ± 20	<1,20
T19	33,5 ± 2,5	34,8 ± 1,2	37,3 ± 4,2	37,1 ± 0,8	40,4 ± 1,8	395 ± 18	<0,80
T20	55,8 ± 9,9	58,2 ± 1,9	88,4 ± 8,6	64,4 ± 5,7	75,8 ± 2,8	446 ± 20	0,51 ± 0,19
T21	12,4 ± 2,5	9,1 ± 0,4	< 5,5	11,8 ± 1,2	8,1 ± 0,6	128 ± 6,6	<0,50
T22	27,3 ± 3,7	37,1 ± 1,3	64,9 ± 6,2	42,0 ± 3,7	45,8 ± 1,9	108 ± 6,6	<1,00
T23	18,6 ± 3,7	24,6 ± 0,9	58,4 ± 5,3	21,6 ± 3,3	31,7 ± 1,6	212 ± 9	0,95 ± 0,12
T24	13,6 ± 3,7	19,0 ± 0,8	34,9 ± 5,9	19,1 ± 3,3	21,9 ± 1,4	114 ± 5	0,96 ± 0,12
T25	14,9 ± 2,5	8,3 ± 0,4	3,5 ± 1,2	17,9 ± 2,9	8,5 ± 0,7	7,2 ± 1,4	< 0,30
T26	40,9 ± 12,4	28,4 ± 1,2	31,7 ± 3,5	64,8 ± 7,7	48,9 ± 2,6	198 ± 28	< 0,45
T27	21,1 ± 6,2	9,5 ± 0,4	13,7 ± 1,9	30,1 ± 2,9	11,0 ± 0,8	< 6,5	< 0,36
T28	9,9 ± 5,0	5,3 ± 0,3	5,2 ± 1,6	22,4 ± 1,6	8,3 ± 0,6	180 ± 8	< 0,34
T29	22,3 ± 6,2	17,8 ± 0,8	59,2 ± 4,7	31,8 ± 2,9	24,5 ± 1,5	53,8 ± 3,2	0,42 ± 0,12
T30	14,9 ± 2,5	10,3 ± 0,5	26,5 ± 2,9	15,5 ± 1,2	10,1 ± 0,9	13,1 ± 1,6	0,22 ± 0,08
T31	11,2 ± 1,2	7,5 ± 0,4	19,1 ± 2,1	11,4 ± 1,2	10,0 ± 0,7	31,1 ± 2,0	0,21 ± 0,07
T32	23,6 ± 2,5	16,6 ± 0,7	63,3 ± 5,1	24,8 ± 2,9	25,3 ± 1,3	23,5 ± 2,2	0,34 ± 0,09
T33	12,4 ± 1,2	12,6 ± 0,6	14,8 ± 2,1	22,0 ± 2,4	20,7 ± 1,3	13,1 ± 1,6	< 0,39
T34	9,9 ± 2,5	16,0 ± 0,7	77,7 ± 7,8	15,5 ± 1,6	21,2 ± 1,5	17,4 ± 3,4	< 0,50

Fonte: Autor da dissertação

**Tabela 4.5** Concentração média de radionuclídeos ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ), intervalo de concentração e coeficiente de variação CV (%) segundo as regiões Alto, Médio e Baixo Tietê.

	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
<b>Alto Tietê</b>	<b><math>62 \pm 15</math></b>	<b><math>59 \pm 19</math></b>	<b><math>69 \pm 28</math></b>	<b><math>85 \pm 20</math></b>	<b><math>86 \pm 25</math></b>	<b><math>545 \pm 143</math></b>	-
	38 – 93	22 – 84	18 – 105	56 – 134	34 – 121	207 – 764	<1.90
	24%	32%	40%	23%	30%	26%	-
<b>Médio Tietê</b>	<b><math>40 \pm 14</math></b>	<b><math>40 \pm 15</math></b>	<b><math>51 \pm 25</math></b>	<b><math>52 \pm 21</math></b>	<b><math>53 \pm 20</math></b>	<b><math>365 \pm 108</math></b>	<b><math>0.73 \pm 0.31</math></b>
	12 – 66	9 – 66	6 – 106	12 – 104	8 – 89	108 – 463	0.51 - <1.20
	34%	36%	48%	40%	38%	29%	43%
<b>Baixo Tietê</b>	<b><math>17.7 \pm 9.1</math></b>	<b><math>13.8 \pm 6.7</math></b>	<b><math>32 \pm 25</math></b>	<b><math>25 \pm 15</math></b>	<b><math>19 \pm 12</math></b>	<b><math>60 \pm 71</math></b>	<b><math>0.43 \pm 0.31</math></b>
	10 – 41	5 – 28	3 – 78	11 – 65	8 – 49	6 – 198	0.21 - 0.96
	51%	48%	78%	58%	62%	119%	72%
<b>NASC*</b>	<b>35</b>	-	-	<b>44</b>	-	-	
<b>UNSCEAR**</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	-	<b>30</b>	-	<b>400</b>	

Fonte: Autor da dissertação

\*(TAYLOR E MCLENNAN, 1985).

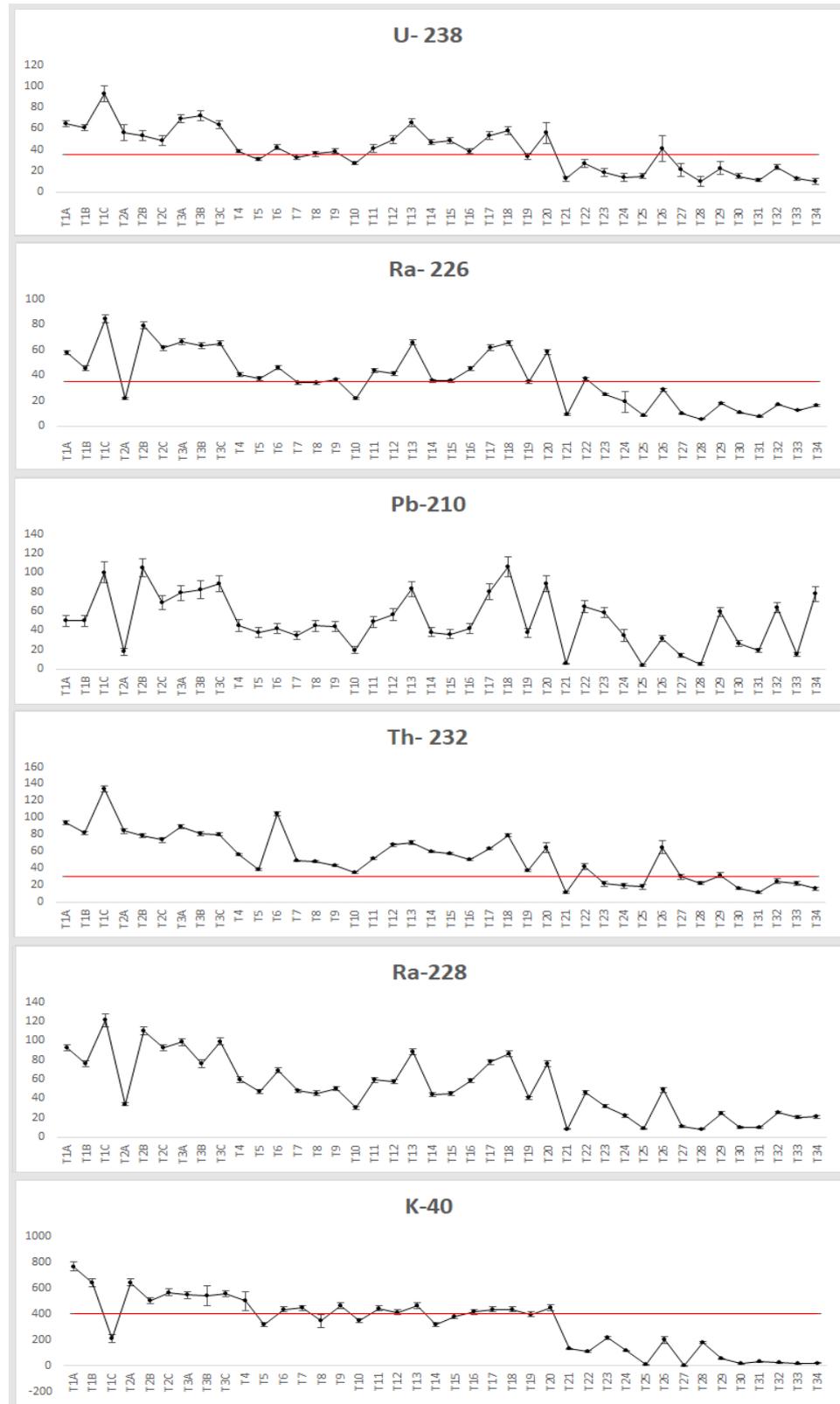
\*\* (UNSCEAR, 2000).

O valor médio encontrado para  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , indica que esses radionuclídeos da mesma série de decaimento radioativo estão em equilíbrio secular nos sedimentos. O mesmo comportamento é observado para os radionuclídeos  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$  confirmando o equilíbrio radioativo na cadeia de decaimento do Th. O radionuclídeo  $^{210}\text{Pb}$  apresenta valor médio superior ao seu pai na cadeia de decaimento, indicando uma possível contribuição antrópica do decaimento do gás  $^{222}\text{Rn}$  presente no ar e proveniente da deposição nos sedimentos através dos produtos de decaimento de meia-vida longa.

O radionuclídeo artificial  $^{137}\text{Cs}$  apresentou 82% dos resultados abaixo do limite de detecção do espectrômetro gama utilizado. Os resultados de  $^{137}\text{Cs}$ , variando de  $0,22 \pm 0,08 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $0,96 \pm 0,12 \text{ Bq kg}^{-1}$ , representam a linha de base desse radionuclídeo nos sedimentos do rio Tietê.

A variação na concentração desses radionuclídeos pode ser observada na Figura 4.3.

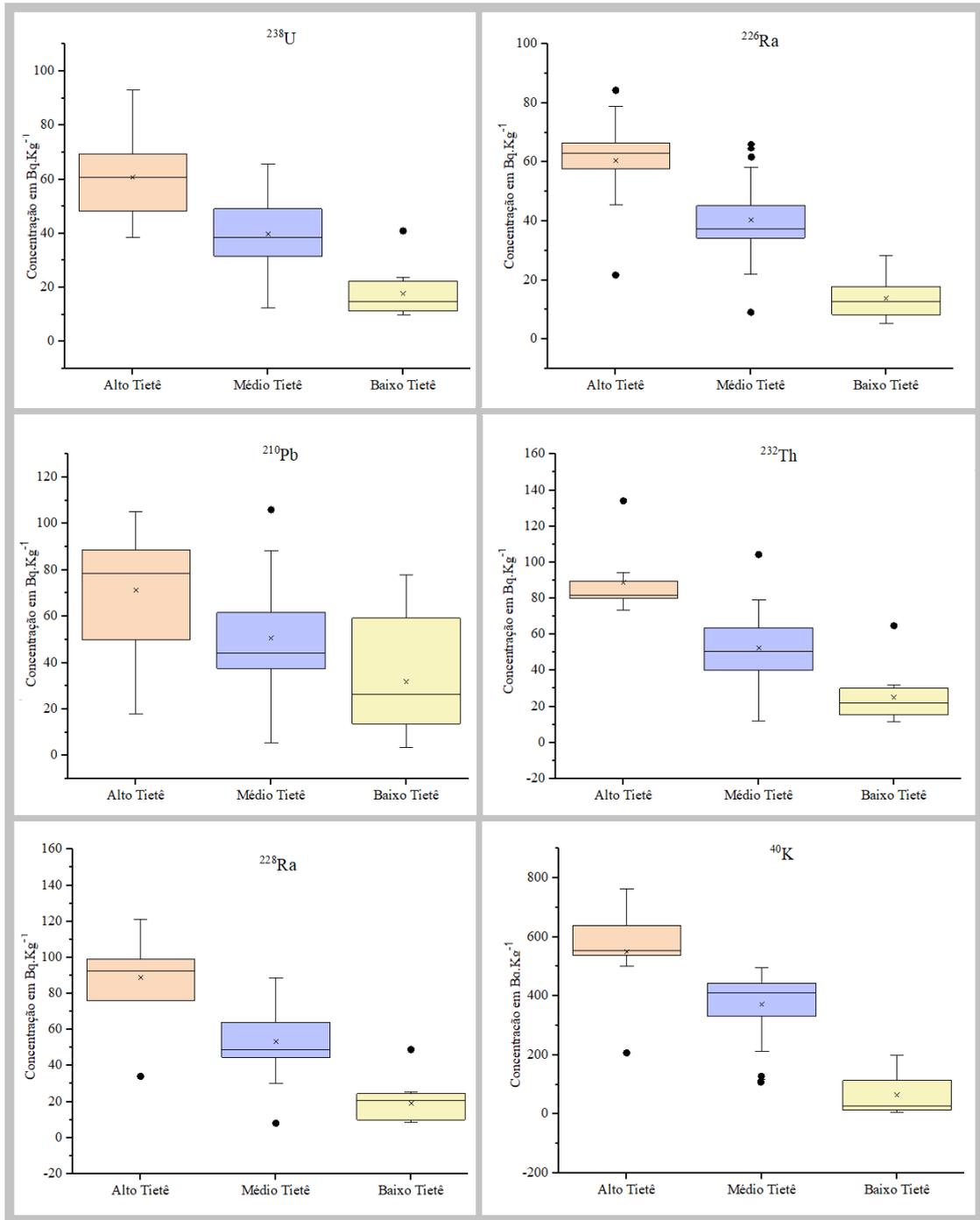
**Figura 4.3** Distribuição da concentração dos radionuclédeos nos sedimentos ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) ao longo do rio Tietê e valores da UNSCEAR (linha vermelha)



Fonte: Autor da dissertação

O *Box Plot* para os radionuclídeos naturais analisados, separados de acordo com a região do rio Tietê: Alto Tietê, Médio Tietê e Baixo Tietê, é apresentado na Figura 4.4. Pode-se observar na Figura 4.3 e na Figura 4.4 que a concentração dos radionuclídeos diminui do “Alto Tietê” para “Baixo Tietê”, indicando variação na litologia local ao longo do rio. Os sedimentos com concentração mais alta, *outliers* T1C, T6 e T26 para  $^{232}\text{Th}$ ; T26 para ambos  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{238}\text{U}$ ; T1C, T13, T17 e T18 para  $^{226}\text{Ra}$ ; e T18 para o  $^{210}\text{Pb}$  são constituídos predominantemente por silte e argila. Por outro lado, os sedimentos com concentração mais baixa, *outliers* T2A e T21 para  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ ; T1C, T21 e T22 para  $^{40}\text{K}$ ; são predominantemente constituídos por areia.

Figura 4.4 BoxPlot para a concentração de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$



Fonte: Autor da dissertação

Existem poucas referências na literatura a respeito da concentração de radionuclídeos nos sedimentos do rio Tietê. SILVA e col. (2017) determinaram as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em perfis de sedimentos coletados em Salesópolis (região do Alto Tietê). Segundo os autores as variações observadas ao longo do perfil foram

devidas às diferenças na composição do sedimento de cada fatia, porém não apresentaram a composição granulométrica dos sedimentos. No presente estudo, os pontos T1A, T1B e T1C coletados na mesma barragem em Salesópolis apresentaram respectivamente 13,5%, 24,6% e 96,5% de silte e argila. Os resultados obtidos para a primeira fatia do perfil, que corresponde ao sedimento de fundo, são  $74 \pm 13 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $126 \pm 31 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $300 \pm 19 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $5 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ , para  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente. Os valores de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$  são da mesma ordem de magnitude dos resultados obtidos no presente estudo, porém as concentrações de  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  são superiores aos maiores valores obtidos no presente estudo.

SOUZA e col. (2017) analisaram perfis de sedimentos coletados na barragem de Taiapuê, região do Alto Tietê, entre Mogi das Cruzes e Suzano. Os resultados obtidos na primeira fatia do núcleo para a concentração de  $^{238}\text{U}$  variaram de  $23,7 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $70,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ , o  $^{226}\text{Ra}$  variou de  $28,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $62,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  variou de  $27,3 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $330 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $^{232}\text{Th}$  variou de  $56,5 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $72,8 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $^{228}\text{Ra}$  variou de  $33,1 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $65,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Esses valores são da mesma ordem de magnitude que os resultados obtidos no presente estudo, exceto para  $^{210}\text{Pb}$  que apresentou valores três vezes superior ao valor máximo obtido neste estudo.

#### **4.4 Análise de correlação de Pearson do conjunto de dados de concentração dos metais, elementos traço e radionuclídeos e dos teores de areia, argila e silte**

A Tabela 4.6 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson para a concentração dos elementos e dos radionuclídeos analisados neste trabalho juntamente com a granulometria dos sedimentos apresentados na Tabela 4.1.

Observou-se que os elementos As, Cu, Pb, Zn,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$  apresentaram boa correlação ( $p > 0,60$ ) com argila e silte, enquanto que o único elemento que apresentou correlação positiva com areia, embora fraca (0,31), foi o Hf. O ponto T27 apresentou a maior concentração de Hf e também a maior porcentagem de areia (93%). Além disso, todos os elementos que apresentam alta toxicidade e contribuição antrópica, como As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn apresentaram correlação significativa entre si e baixa correlação com Co, Hf e Sc, que geralmente são de origem geogênica. Os elementos Co e Sc apresentaram alta correlação (0,90), apenas entre si. Os radionuclídeos U e Th apresentaram alta correlação

entre si (0,94) e com seus produtos de decaimento  $^{226}\text{Ra}$  (0,90) e  $^{228}\text{Ra}$  (0,90), evidenciando que esses radionuclídeos estão em equilíbrio secular. Já o chumbo-210 apresentou alta correlação positiva (0,83) apenas com  $^{226}\text{Ra}$  (seu precursor na cadeia de decaimento do U) e com argila e silte (0,82). O  $^{210}\text{Pb}$  pode se originar não apenas do decaimento de  $^{226}\text{Ra}$ , mas também do decaimento de  $^{222}\text{Rn}$ .

O radionuclídeo  $^{40}\text{K}$  é um isótopo radioativo natural do elemento estável K e, portanto, apresenta o mesmo comportamento químico e ambiental. O potássio é um nutriente essencial para as plantas, amplamente utilizado na agricultura como fertilizante (NPK). O uso de fertilizantes fosfatados na agricultura poderia ser uma das principais fontes de K nos sedimentos, pois esse elemento seria transportado para os rios, através da lixiviação do solo. A pequena variação da concentração de  $^{40}\text{K}$  observada ao longo do rio é um indicativo de que não houve uma entrada significativa de K nos sedimentos, devido ao uso extensivo de fertilizantes na agricultura. A concentração de  $^{40}\text{K}$  nos sedimentos não apresentou correlação com os demais elementos analisados nem com a composição dos sedimentos, sua concentração reflete as características litológicas da região.  $^{40}\text{K}$  apresentou forte correlação com  $^{238}\text{U}$  (0,74),  $^{226}\text{Ra}$  (0,70),  $^{232}\text{Th}$  (0,72) e  $^{228}\text{Ra}$  (0,73).

Tabela 4.6: Matriz de correlação de Pearson

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hf	Ni	Pb	Sc	Zn	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ra	<sup>40</sup> K	Argila + Silte %	Areia (%)
As	<b>1,00</b>																	
Cd	0,69	<b>1,00</b>																
Co	0,22	-0,01	<b>1,00</b>															
Cr	0,59	0,61	0,20	<b>1,00</b>														
Cu	0,82	0,86	0,32	0,70	<b>1,00</b>													
Hf	-0,02	0,04	-0,25	-0,14	-0,08	<b>1,00</b>												
Ni	0,72	0,75	0,25	0,58	0,84	0,06	<b>1,00</b>											
Pb	0,79	0,93	0,10	0,66	0,90	-0,01	0,87	<b>1,00</b>										
Sc	0,32	0,04	0,90	0,34	0,36	-0,26	0,17	0,15	<b>1,00</b>									
Zn	0,85	0,83	0,17	0,55	0,91	-0,09	0,82	0,88	0,14	<b>1,00</b>								
<sup>238</sup> U	0,55	0,64	-0,11	0,21	0,45	0,21	0,45	0,67	-0,07	0,58	<b>1,00</b>							
<sup>226</sup> Ra	0,63	0,73	-0,07	0,25	0,58	-0,02	0,42	0,71	0,00	0,70	0,90	<b>1,00</b>						
<sup>210</sup> Pb	0,64	0,58	0,15	0,32	0,58	-0,24	0,34	0,62	0,26	0,61	0,66	0,83	<b>1,00</b>					
<sup>232</sup> Th	0,47	0,61	-0,14	0,20	0,39	0,22	0,43	0,63	-0,10	0,50	0,94	0,85	0,58	<b>1,00</b>				
<sup>228</sup> Ra	0,59	0,76	-0,09	0,28	0,56	0,00	0,42	0,72	-0,01	0,67	0,90	0,98	0,79	0,88	<b>1,00</b>			
<sup>40</sup> K	0,40	0,67	-0,14	0,09	0,48	0,31	0,55	0,61	-0,24	0,62	0,74	0,70	0,37	0,72	0,73	<b>1,00</b>		
Argila + Silte %	0,74	0,49	0,36	0,38	0,59	-0,31	0,35	0,58	0,48	0,64	0,61	0,75	0,82	0,52	0,71	0,26	<b>1,00</b>	
Areia (%)	-0,74	-0,49	-0,36	-0,38	-0,59	0,31	-0,35	-0,58	-0,48	-0,64	-0,61	-0,75	-0,82	-0,52	-0,71	-0,26	-1,00	<b>1,00</b>

Fonte: Autor da dissertação

#### 4.5 Avaliação da contaminação utilizando-se os padrões de qualidade de sedimentos

Uma forma de se avaliar a qualidade dos sedimentos é comparar a sua concentração com valores orientadores estabelecidos por órgãos ambientais. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), responsável pelo estabelecimento de diretrizes gerais e classificação da qualidade dos sedimentos coletados no estado de São Paulo, utiliza os valores orientadores estabelecidos pela CCME (2001). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), responsável pelo estabelecimento de diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional, também utiliza, na resolução número 454 (CONAMA, 2012), os valores orientadores estabelecidos pela CCME (2001).

Os valores orientadores da CCME são denominados TEL (*Threshold Effect Level*), que correspondem às concentrações em que raramente efeitos adversos são esperados, e PEL (*Probable Effect Level*), que correspondem às concentrações nas quais frequentemente ocorrem efeitos biológicos adversos na biota.

A CETESB classifica a qualidade do sedimentos como “ótima”, quando as substâncias químicas presentes na amostra tem suas concentrações inferiores ao valor de TEL, qualidade “boa” quando a concentração está acima de TEL porém este valor ainda é inferior a 50% da distância entre TEL e PEL, qualidade “regular” quando a concentração está acima de TEL mas este valor é superior a 50% da distância entre TEL e PEL, qualidade “ruim” quando as concentrações são até 1,5 vezes superior ao valor de PEL e “péssima” quando as concentrações excedem 1,5 vezes o valor de PEL.

Para se avaliar a qualidade dos sedimentos, suas concentrações foram comparadas com os valores de TEL e PEL. A Figura 4.1 representa a distribuição das concentrações dos elementos nos sedimentos ao longo do rio Tietê e os valores de TEL e PEL. Os elementos As e Pb não apresentaram valores acima de PEL e a maior parte das concentrações de As e Pb estão abaixo dos valores de TEL, com exceção da região do Alto Tietê; nesses pontos os sedimentos são classificados como “ótima” e “boa”. SILVA e col. (2011) reportaram valores basais de As variando de 6,3 a 12 mg kg<sup>-1</sup>, na Baixada Santista, no litoral do Estado de São Paulo, dependendo da granulometria dos sedimentos. Esses

resultados indicam que o elemento As pode estar enriquecido no solo, com valores acima dos valores médios mundiais e de TEL ( $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os metais Cr, Ni e Zn, excederam os valores de PEL nos pontos T2 (2A, 2B, 2C) e T3 (3A, 3B, 3C), na região do Alto Tietê, nessas locais a qualidade dos sedimentos é classificada como “Péssima”, sendo a pior classificação para esses elementos. Para o Cd e Cu, a qualidade dos sedimentos pode ser classificada como “regular” na região do Alto Tietê e “boa” e “ótima” no Médio Tietê e Baixo Tietê, respectivamente.

A linha de base para os metais Cd, Cu, Ni e Zn pode ser considerada como sendo a concentração encontrada na região do Baixo Tietê. Os resultados de Cr revelam que a poluição dos sedimentos ocorre ao longo de toda a extensão do rio, sendo o uso de agroquímicos a principal fonte de contaminação. O aporte antrópico de Cu é principalmente devido ao uso de  $\text{CuSO}_4$ , que é usado para controlar a produção de algas em reservatórios hidrelétricos. O elemento Zn apresentou valores que excederam o valor de PEL ( $315 \text{ mg kg}^{-1}$ ), nos pontos T2 (2A, 2B, 2C), T3 (3A, 3B, 3C), T5, T11, T12, T13, T16, T17, T18 e T20, com classificação dos sedimentos “ruim” ou “péssima”.

Levando-se em consideração que os valores acima de PEL são uma indicação de impacto na região, pode-se concluir que a região do Alto Tietê está contaminada pelos elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, seguida da região do Médio Tietê em menor extensão, confirmando a necessidade de medidas mitigadoras nestas regiões.

#### **4.6 Avaliação da contaminação utilizando-se o Fator de Enriquecimento**

O fator de enriquecimento (FE) é o índice que avalia o impacto antrópico dos elementos em sedimentos. As concentrações de referência adotadas para este trabalho foram os valores do NASC (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) e o Sc foi utilizado como elemento normalizador. Por convenção, considera-se que os elementos são provenientes totalmente de contribuição da crosta se o valor de FE estiver entre 0,5 e 1,5, quando o valor se encontra acima de 1,5 pode ser um indicativo de que a fonte principal da concentração daquele elemento possa ser de origem antrópica.

Na Figura 4.5 são apresentados os Fatores de Enriquecimento dos elementos As, Cd, Cr, Co, Cu, Hf, Ni, Pb e Zn

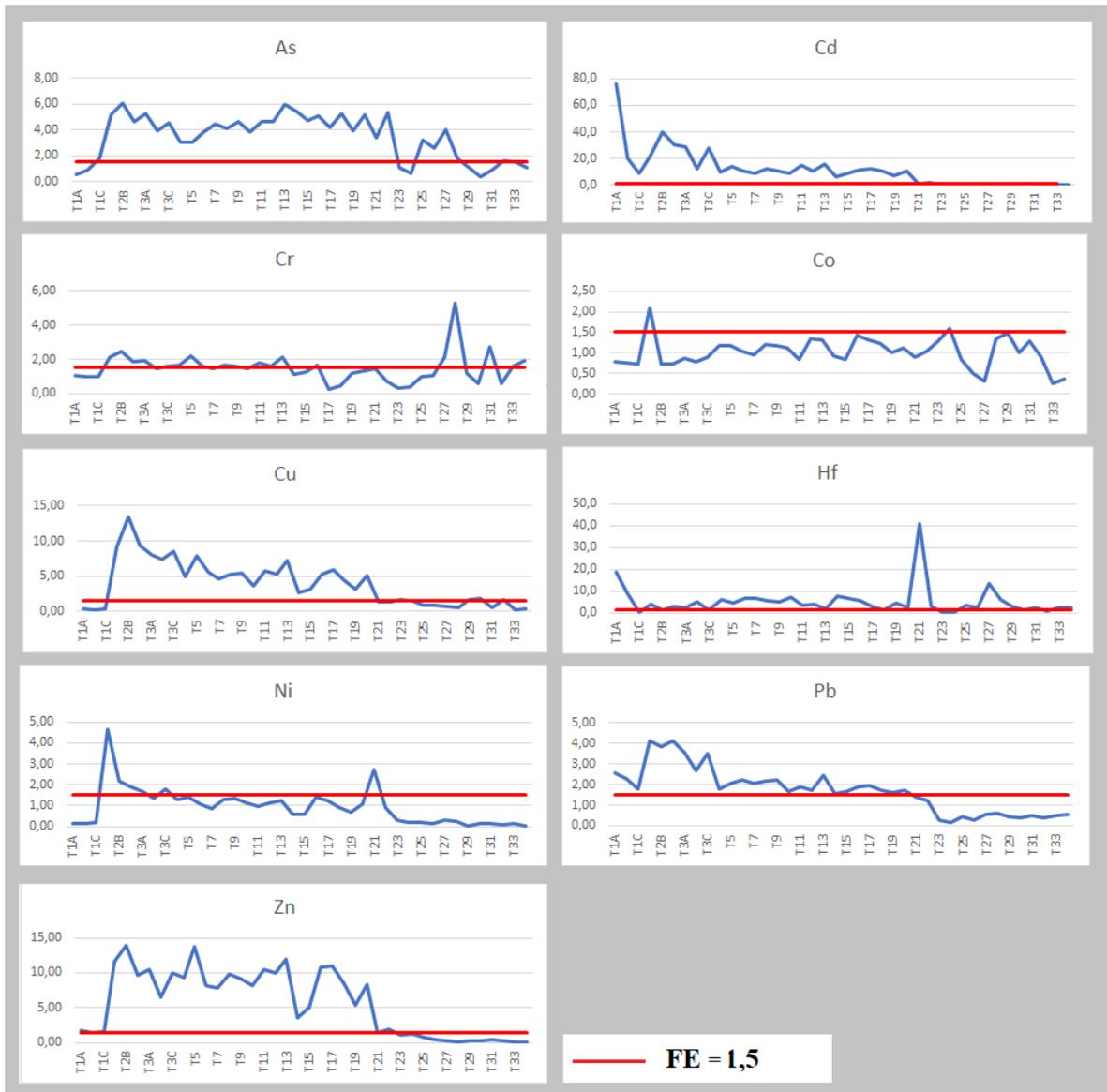
De maneira geral, a região do “Alto Tietê” e do “Médio Tietê” apresentaram FEs acima de 1,5, indicando origem antrópica, sendo que o maior impacto ocorreu para os elementos Cd, Cu e Zn e em escala menor o Ni. FÁVARO e col. (2018) apresentam como principais fontes poluidoras para estes elementos as indústrias de galvanoplastia, agrotóxicos, fertilizantes e baterias, além da fabricação de latão e chapeamento de metal. A circulação de automóveis também pode ser uma fonte para o incremento de Cu e Zn.

O As apresentou praticamente todos os valores de FE acima de 1,5, o que seria uma indicação de influência antrópica distribuída de forma bastante homogênea ao longo de toda a extensão do rio Tietê, o que é bastante improvável. É importante ressaltar que o FE foi calculado comparando-se as concentrações do elemento com valores médios da crosta terrestre e o As apresentou somente sete pontos com valores menores que o valor médio do NASC ( $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 4.1), ou seja, sua linha de base é maior do que esse valor. Por outro lado, o As não apresentou valores acima de PEL, sendo que todos os pontos se encontram abaixo de 50% da distância entre TEL e PEL; nesses pontos os sedimentos são classificados na categoria “ótima” e “boa”, o que seria uma indicação de que a origem do As é litológica.

O Hf também apresentou praticamente todos os valores de FE acima de 1,5, sendo que os maiores valores foram encontrados nas amostras que apresentaram alto teor de areia em sua composição (por volta de 90%). Por outro lado, todos os valores encontrados para o Hf foram maiores do que o valor de NASC ( $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 4.1), indicando que a sua linha de base é maior do que o valor médio mundial e que a sua origem é geogênica.

O Co apresentou somente dois pontos com valores de FE acima de 1,5, sendo que nestes casos as amostras apresentaram também alto teor de areia. Os valores de Co em praticamente todos os pontos foram maiores do que o valor de NASC ( $17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 4.1), indicando que não houve enriquecimento e que a sua linha de base é maior do que o NASC.

**Figura 4.5: Representação gráfica do fator de enriquecimento dos elementos As, Cd, Cr, Co, Cu, Hf, Ni, Pb e Zn.**



Fonte: Autor da dissertação

O Cr apresentou um comportamento anômalo, com valores de FE próximos de 1,5 ao longo de toda a extensão do rio, com os maiores valores de FE na região do “Baixo Tietê”. Esta região possui grande influência do setor agropecuário que pode ser uma das principais fontes de Cr no meio ambiente, porém nota-se que os valores elevados de FE ocorreram em sedimentos que são constituídos predominantemente de areia (acima de 86%), indicando que essas concentrações são provavelmente de origem litológica e dependem da composição do solo da região. Vale a pena lembrar que o FE é avaliado preferencialmente

para a fração fina dos sedimentos, que é a fração mais disponível para o meio ambiente, e neste estudo foi utilizada a fração total.

O elemento Pb, apresentou valores de FE >1,5, na região do Alto e Médio Tietê, o que seria uma indicação de origem antrópica. Entretanto, o Pb não apresentou nenhum valor acima de PEL e 39 pontos encontram-se abaixo de 50% da distância entre TEL e PEL; que classifica os sedimentos nesses pontos na categoria “ótima” e “boa”, o que seria uma indicação de que a origem do Pb é predominantemente litológica.

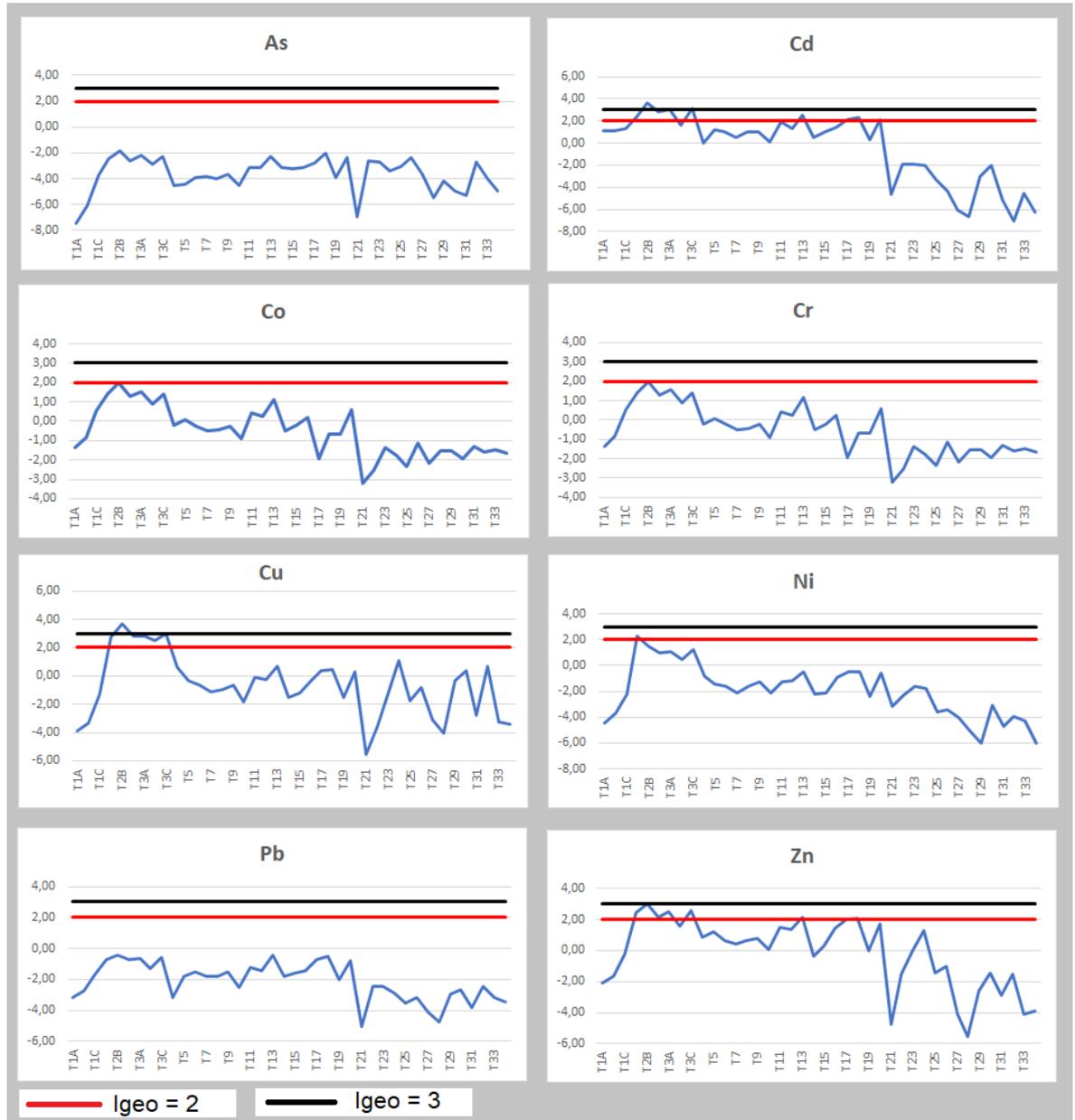
Em conclusão, pode-se afirmar que os resultados de FE obtidos para todos os elementos, utilizando-se como referência os valores do NASC, indicam que a região do “Alto Tietê” e do “Médio Tietê” apresentam influência antrópica, sendo que o maior impacto ocorreu para os elementos Cd, Cu e Zn e em escala menor o Ni.

#### **4.7 Avaliação da contaminação utilizando-se o Índice de Geoacumulação**

Outra ferramenta utilizada para avaliar o grau de contaminação de sedimentos é o Índice de Geoacumulação (Igeo), que estabelece a relação entre os teores dos elementos encontrados na região que está sendo analisada e um valor referencial. Vários autores utilizam valores de referência NASC e outros até preferem valores locais, por acreditar que estes poderiam ser mais representativos; neste trabalho foram usados como referência os valores basais da região estabelecidos por e NASCIMENTO e MOZETO (2008), que são mais representativos do que os valores do NASC.

A Figura 4.6 apresenta os resultados de Igeo para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidos utilizando-se os valores de NASCIMENTO e MOZETO (2008) como referência.

Figura 4.6: Representação gráfica do Índice de Geoacumulação dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn



Fonte: Autor da dissertação

De acordo com os resultados obtidos, os únicos elementos que apresentaram  $I_{geo} > 1$ , indicando algum grau de poluição, são Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, principalmente no Alto Tietê. Os elementos Cd e Zn apresentaram valores  $2 < I_{geo} < 3$ , classificando esses pontos como “Moderadamente à Fortemente Poluído” e apenas um ponto para Cd apresentou  $I_{geo} > 3$ , classificando este ponto como “Fortemente Poluído” (Alto Tietê). É importante ressaltar que a utilização de valores de referência da região em vez da média mundial proporcionou

resultados que indicaram menor grau de poluição. Os elementos As e Pb apresentaram Igeo <1 ao longo da bacia hidrográfica, indicando ausência de contaminação, ou talvez evidências de que houve melhora na qualidade dos sedimentos, em relação a esses elementos, nos últimos 12 anos. De qualquer forma, é importante ressaltar que esses elementos apresentaram valores de referência bem acima da média mundial.

## 5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o histórico de poluição de radionuclídeos, metais e elementos traço nos sedimentos superficiais do rio Tietê, por toda a sua extensão, desde a sua nascente até a foz. Para tanto, foram coletadas 40 amostras de sedimento ao longo seu percurso e os elementos de interesse foram analisados utilizando-se as metodologias indicadas para cada determinação. Foram determinados os níveis de concentração dos elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Ni, Pb, Sc e Zn) e radionuclídeos ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ).

A determinação de Cu foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado; a determinação dos metais Cd, Ni e Pb foi realizada utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; a determinação de As, Co, Cr, Hf, Sc, U, Th e Zn foi realizada por análise por ativação com nêutrons instrumental; a determinação dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  foi feita utilizando-se a técnica de espectrometria gama de alta resolução.

As metodologias utilizadas para a determinação dos elementos e dos radionuclídeos mostraram-se satisfatórias, uma vez que apresentaram sensibilidade suficiente para mensurar os elementos de interesse dentro do intervalo de concentração encontradas nos sedimentos do rio Tietê.

Os resultados obtidos para As, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Ni, Pb, Sc e Zn permitiram avaliar os níveis basais da região e apontar os pontos que apresentam contaminações elevadas dos elementos analisados, que podem causar efeitos biológicos adversos na biota, que não podem ser dragados e necessitam de medidas mitigadoras.

Para avaliar o comportamento desses elementos nos sedimentos estudados a fim de verificar se há de fato um padrão de concentração ao longo do rio ou se existem pontos com anomalias em suas concentrações e neste caso verificar se a sua origem provém de fontes antrópicas ou de origem natural, foram utilizados o Índice de Geoacumulação (Igeo) e o Fator de Enriquecimento (FE).

Pode-se afirmar que os resultados de FE obtidos para todos os elementos, utilizando-se como referência os valores do NASC, indicam que a região do “Alto Tietê” e do “Médio Tietê” apresentam influência antrópica, sendo que o maior impacto ocorreu para os elementos Cd, Cu e Zn e em escala menor o Ni. Já os resultados de Igeo, obtidos para Cd, o Cr, o Cu, o Ni e o Zn, utilizando-se como referência valores basais da própria região, indicam que a região do Alto Tietê apresenta alto grau de contaminação, seguida da região do Médio Tietê e a região do Baixo Tietê não apresenta indícios de contaminação. Os resultados para os elementos As e Pb evidenciam que houve uma melhoria na qualidade dos sedimentos, ao longo dos últimos 12 anos e que esses elementos apresentam uma linha de base bem acima dos valores médios mundiais.

Foram determinados pela primeira vez os níveis de concentração de radionuclídeos naturais,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$ , e Cs-137 nas amostras de sedimentos ao longo do rio Tietê; não foram verificadas concentrações de radionuclídeos naturais mais altos que os valores de média mundial, portanto, os valores podem ser definidos como níveis basais da região. Embora o  $^{137}\text{Cs}$  tenha apresentado grande parte dos resultados abaixo do limite de sensibilidade do sistema de contagem, os dados apresentados neste trabalho são inéditos e podem servir de base para o levantamento da linha de base deste radionuclídeo em sedimentos, que são escassos no Brasil. Os resultados de  $^{137}\text{Cs}$ , variando de  $0,22\pm 0,08 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $0,96\pm 0,12 \text{ Bq kg}^{-1}$ , representam a linha de base desse radionuclídeo nos sedimentos do rio Tietê.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Barragens e Reservatórios**. Acesso em: out. 2019. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/regulacao/saiba-quem-regula/reservatórios>>.

AMBROSIO, A. P.; IGARI, T. M.; ROCHA, F. R.; FÁVARO, D. I. T. **Avaliação da concentração de metais e elementos traço em perfil de sedimento do rio Tietê, pela técnica de ativação neutrônica**. INAC, International Nuclear Atlantic Conference. (2015)

ART, W. H. **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. São Paulo: UNESP/Melhoramentos. (1998)

BARBOSA, F. A. R.; PADISÁK, 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**. Theoretical reservoir ecology and its applications. p 425-437. (1999)

BAIRD. C. **Química Ambiental**. 2º Ed. Porto Alegre. Bookman. (2002)

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 4ºed. Resoluções do CONAMA 1984-1991 Brasília: IBAMA. (1992)

BRASIL. PRESIDÊNCIA da República. Secretaria de Governo. **Sistema Intermodal de Transporte Tietê-Paraná: panorama e perspectivas** / Subchefia de Assuntos Federativos. – Brasília: Presidência da República. (2018)

Brasil. Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo (CRFSP). Departamento de Apoio Técnico e Educação Permanente. Comissão Assessora de Radiofarmácia. Radiofarmácia/ Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo. – São Paulo: Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo (2019)

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**. Química Nova. v. 32, n.1, p. 26-33. (2009)

CALIJURI, M. C.; SANTOS A. C. A. **Short-term changes in Barra Bonita reservoir (São Paulo, Brazil): emphasis on the phytoplankton communities**. Hydrobiologia. v. 300, p. 163-175. (1996)

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico. (2009)

CAMPOS, A. P. S. **A presença de metais e compostos químicos orgânicos nas águas superficiais e nos sedimentos do rio Tietê.** Tese (Doutorado em Saúde pública) Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo. (2012)

CARDOSO, A. M. T. **Verificação da qualidade da água e dos sedimentos no rio Tietê entre as barragens de Promissão e Ibitinga.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru. (2014)

CARVALHO, Y. M. C. **Desafios da agricultura em áreas fortemente urbanizadas: A Região do Alto Tietê-Cabeceiras.** Informações Econômicas, SP. v. 45. n. 6. (2015)

CBH-AT, Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. **Plano da bacia hidrográfica do alto Tietê, Relatório final.** Volume ¼- Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo. (2009)

CBH-PARDO, Comitê da Bacia Hidrográfica do Pardo. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica 2018 (ano-base 2017).** Grupo de Trabalho Permanente do Relatório Anual de Situação dos Recursos Hídricos e Plano de Bacia/UGRHI-4 Pardo - Ribeirão Preto (2018)

CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. **Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs).** Ottawa: CCME, 2001. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/245>. Acesso em: Ago. 2020.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 1996.** São Paulo: p. 267. (1998)

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios. (2017)

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – Apêndice P, Perfis sedimentares.** São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios. (2020)

CHASIN, A. A. M.; AZEVEDO, F. A. **Intoxicação e avaliação da toxicidade. As bases toxicológicas da ecotoxicologia.** São Carlos. (2003)

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n- 454. (2012)

CUTSHALL, N.; LARSEN, I. L.; OLSEN, C. R. **Direct analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment samples: absorption corrections.** Nuclear Instruments Methods. v. 206, p. 309- 312. (1983)

Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais. Henry W. Art. Editor-Geral; Prefácio de F. Herbert Borlmann; tradução Mary Amazonas Leite de Barros. Título Original The Dictionary of Ecology and Environmental Science. São Paulo: Companhia Melhoramentos. (1998)

FAVARO, D.I. T.; ALEGRE, G. F.; BORRELY, S.I.; VUKAN, W.; VIEIRA, A.S.; OLIVEIRA, S. M. O. **Metal, major and trace element assessment of Tietê river sediments, São Paulo, Brazil.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 299, p. 797-805. (2014)

FAVARO, D. I. T.; ROCHA, F. R.; ANGELINI, M.; HENRIQUES, H. R. A.; SOARES, J. S.; SILVA, P. S. C.; OLIVEIRA, S. M. B. **Metal and trace element assessments of bottom sediments from medium Tiet River basin, Sao Paulo State, Brazil: part II.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 316. n. 2. p. 805-818. (2018)

GOMES, G. S. **Exposição a urânio natural em águas subterrâneas e efeitos renais: uma revisão de literatura.** Universidade Federal da Bahia. Salvador. (2013)

GROSSO, F. G; MOURA, R. P; RAYMUNDO, W. D.; BARNARDI, M. M. **Toxicidade das águas do rio Tietê coletadas na grande São Paulo em peixes Danio rerio.** Revista do Instituto de Ciências da Saúde, v. 26. n. 4. p. 387-391. São Paulo. (2008)

IAEA, International Atomic Energy Agency. **Isotopes table,** Vienna. (2000)

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos – DOQ-CGCRE-008, Revisão 04.** (2011)

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados.** 1º ed Luso-brasileira. Rio de Janeiro. (2012)

IPT— Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo.** São Paulo, Brasil, V1 (IPT – Monografias). (1981)

LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; KWAPULISKI, J. **Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland.** Water, Air and Soil Pollution. p. 347-365. (1997)

MANNING, T.J.; GROW, W.R. **Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.** Springer-V Erla G, v.2, n.1. New York. (1997)

MAZZILLI, B. P. **Comportamento dos radionuclídeos no ecossistema; Mineração de fosfato e produção de ácido fosfórico.** In: Rócio G dos Reis. (Org.). NORM: Guia Prático. 1º ed. SAO PAULO: Gráfica PoloPrinter, 2016, v. 1, p. 61-72. São Paulo. (2016)

MCLENN, S. M. **Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust.** *Geochemistry, Geophysics. Geosystems.* v. 2. p. 1021. (2001)

MENDONÇA, M. L. T. G. **Metodologia para a determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos.** Tese de pós-graduação em Química- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (2006)

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J. **Heavy Metal Distribution in the Bottom Sediments along Tietê River Basin.** *Geol. USP.* v. 10, n. 2, p. 3-11. São Paulo. (2010)

MÜLLER, G. **Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements.** IAEA – TECDOC- 1360. IAEA, International Atomic Energy Agency. v.79, p. 778-783. (2003)

NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. **Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River basin, Southeast of Brazil.** *Soil & Sediment Contamination.* v. 17, n. 3, p. 269 -278. (2008)

NASCIMENTO SOBRINHO, G. A. **Estudo da sorção e da contribuição da troca iônica na dinâmica do Cs-137 em solos altamente intemperizados.** IRD/CNEN, Rio de Janeiro. (2014)

NERY, J. R. C. **Determinação da taxa de sedimentação na foz do rio Amazonas usando o  $^{210}\text{Pb}$  como geocronômetro.** Instituto de Geociências e Ciências Exatas (2009).

NISTI, M. B. **Lixiviação de metais e radionuclídeos em solos tropicais condicionados com fosfogesso.** Tese (Doutorado em Ciências na Área da Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. IPEN. São Paulo. (2016)

OLIVEIRA, A. B. K. **O Rio Tietê: O processo histórico e sua importância para São Paulo.** I Simpósio Mineiro de Geografia (2014)

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP).** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, USP, Inst. de Biociências. 109 p. São Paulo. (2008)

PAGANINI, W. S. **A identidade de um rio de contrastes: o Tietê e seus múltiplos usos.** São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. (2007)

PATELLA, E.; MOZETO, A. A. **Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga, São Paulo.** Universidade de São Paulo, São Carlos. (1998)

PEREZ, V. D.; SALDANHA, M. F. C.; COSTA, M. J.; VAITSMAN, D. S. **Concentração Total de U e Th em alguns solos brasileiros.** Pesquisa Agropecuária Brasileira. v. 33, n. 8, p. 1417-1423. (1998).

PICHARD, E.; BARWICK, V. **Quality assurance in analytical chemistry.** Teddington, Wiley-LGC, (2008)

REZAEI, K.; ABDI, M. R.; SAION, E. B. **Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 287, n. 3, p. 733-740(8). (2011)

REIS, E. A.; REIS, I. A. **Análise descritiva de dados síntese numérica.** Universidade Federal de Minas Gerais, Relatório técnico do Departamento de Estatística (2002).

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, São Paulo State, Brazil.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. v. 306, n. 3, p. 655–665. (2015)

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. **Geochemistry of major ad trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): Assessment of Metal Pollution.** Marine Pollution Bulletin. p. 968-980 (2000).

SAPUCAIA, N. S.; ARGOLLO, R. M.; BARBOSA, J. S. F. **Teores de potássio, urânio, tório e taxa de produção de calor radiogênico no embasamento adjacente às bacias sedimentares de Camamu e Almada, Bahia, Brasil.** Revista Brasileira de Geofísica. v. 23. n. 4. p. 453-475. (2005)

SILVA, I. S.; ABATE, G.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. **Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros River system in São Paulo state, Brazil.** Applied Geochem. v. 17. p. 105-116. (2002)

SILVA, A. P. **Física do solo.** Material extraído do livro “The Nature and Properties of Soils” – Nyle C. Brady, Ray R. Weil. – 13ª ed. Editora Prentice Hall (2010).

SILVA, P. S. C.; DAMATTO, S. R.; MALDONADO, C.; FAVARO, D. I. T.; MAZZILLI, B. P. **Metal distribution in sediment cores from Sao Paulo State Coast, Brazil.** Marine Pollution Bulletin. v. 62. n. 5. p. 1130-1139. (2011)

SILVA, P. S. C.; SEMMLER, R.; ZAHN, G. S.; ROCHA, F. R.; DAMATTO, S. R.; FÁVARO, D. I. T. **Natural and artificial nuclides in Salesópolis reservoir by gamma spectrometry**. INAC, International Nuclear Atlantic Conference. Belo Horizonte, MG, Brazil. (2017)

SOARES, J.; ROCHA, F. R.; FÁVARO, D.I.T. **Metal and trace element concentration evaluation in sediment profiles of the Tietê River, state of São Paulo, by INAA and ICP OES techniques**. INAC, International Nuclear Atlantic Conference. Belo Horizonte, MG. (2017)

SOARES, A. **Qualidade da água e fluxos de nutrientes na interface sedimento-água nas represas do rio Tietê**. Dissertação (Mestrado em Química analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. (2003)

SOARES, H. M. V. M.; BOAVENTURA, R. A.; MACHADO, A. A. S. C.; ESTEVES da Silva, J. C. G. **Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data**. Environmental Pollution. v. 105. (1999)

SOUZA, J. M. **Avaliação da concentração de radionuclídeos naturais das séries U-238 e Th-232, K-40 e caracterização química inorgânica de perfis de solo e testemunho de sedimento da área de influência do reservatório Taiaçupeba, estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear- Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. (2017)

SSRH/CRHi, Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos; Coordenadoria de Recursos Hídricos. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo-São Paulo: 2017**. 208 p. (2018)

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo. (2003)

SUTHERLAND, R. A. **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**. Environmental Geology 39 (6), p. 611-627. (2000)

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. **The continental crust: its composition and evolution**. Blackwell Scientific, London. (1985)

TEIXEIRA, L. F. L. **Determinação de radionuclídeos naturais Urânio e Tório nos sedimentos superficiais do sistema Cananéia-Iguape**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área da Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas de Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. (2017)

TONETTO, E. M; BONOTTO, D. M. **Mobilização de Tório em águas subterrâneas de águas da prata, estado de São Paulo**. Revista brasileira de Geociências. (2002)

UNSCEAR - UNITED SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**. New York, v.1, Annex B: Exposures from natural radiation source, p.116. (2000)

USEPA. **Method 3051a. Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extrats**. (2007). Available in: (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>) Accessed in 03 March 2020

WEDEPOHL, K. H. **The composition of the continental crust**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. p. 1217-1232. (1995)

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; DVORNIK, A. M.; ZHUCHENKO, T. A.; LINKOV, I. **Equilibrium of radiocesium with stable cesium within the biological cycle of contaminated forest ecosystems**. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 75. p.301-313. (2004)

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*. v. 54. p. 1051-1070. (2002)

---

---

**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.**

---

---