Autarquia associada à Universidade de São Paulo

METAIS PRESENTES NAS ÁGUAS E EM TECIDOS DE PEIXES DA REPRESA BILLINGS: UMA AVALIAÇÃO TEMPORAL

TALITA APARECIDA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador (a):
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

SÃO PAULO
2012

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Metais Presentes nas Águas e em Tecidos de Peixes da Represa Billings: Uma Avaliação Temporal

TALITA APARECIDA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo
2012

Dedicatória

Dedico este trabalho aos grandes amores da minha vida: meus pais, Nadir e Sebastião, minha irmã Simony e meu grande companheiro Alício, pelo incentivo, paciência, amizade e amor por mim dedicados.

Agradecimentos

Agradeço,

Ao maravilhoso Deus que instruiu os grandes mestres que sempre estiveram ao meu lado me guiando com grande sabedoria, paciência, coragem, proteção e determinação.

Ao *Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis,* pela orientação intelectual e científica, pela amizade, por acreditar em mim, por sua lealdade, por me ensinar como funciona a vida científica, por permanecer horas além de suas obrigações ao meu lado. Agradeço ainda pela paciência, companheirismo, por todas as histórias compartilhadas e pela inesquecível oportunidade de conhecer novos países.

Aos meus amados pais, *Sebastião Carvalho de Oliveira e Nadir Pelicer de Oliveira,* por todo amor e dedicação, por toda força e confiança, por serem o que possuo de maior valor nesta vida e por tudo que sou.

A minha amada irmã *Simony Pelicer de Oliveira,* por estar sempre presente, por ser um grande exemplo de mulher, irmã, amiga e mãe, por acreditar e investir tanto em mim.

Ao amor da minha vida, *Alício Ricardo dos Santos*, por todo o companheirismo e paciência nas inúmeras madrugadas e finais de semana que passamos estudando e trabalhando juntos.

À *FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo,* pelo fundamental apoio financeiro.

À minha grande amiga *Patrícia Cunha Oliveira* pela excelente companhia nas conversas, baladas, risadas, pizzas e momentos no laboratório durante o preparo das minhas infinitas amostras.

Ao *Dr. João Cristiano Ulrich*, por toda paciência e confiança dedicados a mim e ao meu trabalho, por todas as horas de discussões e grandes idéias, agradeço por todos os treinamentos ministrados e pelo exemplo como qualidade e pessoa.

À *Malu Cocato*, por ser tão divertida e compreensiva, e claro, por fazer o Jorge mais feliz.

À *Guacyara Tenório Cavalcante*, por compartilhar experiências e pela ajuda com as traduções.

Ao *Msc. Marcos Antonio Hortellani*, por compartilhar seus conhecimentos em Absorção Atômica e em estatística. Agradeço também por cada carona.

Ao *IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,* pela oportunidade de realização deste trabalho e por toda infra-estrutura disponibilizada.

Ao *Instituto de Pesca,* por acreditar neste projeto e contribuir com as coletas das amostras.

Ao meu amado irmão *Paulo Cesar de Oliveira* por toda colaboração nas impressões dos artigos e da dissertação.

À Dra. Mitiko do CRPq por dedicar parte do seu tempo e de seu equipamento para liofilização das amostras.

À *Dra. Juliana Souza Azevedo,* por sua especial amizade, por toda ajuda com as amostras, por toda paciência e orientação, agradeço também por todo comprometimento.

Às *Dra. Luciana Carvalho Bezerra de Menezes e Dra. Paula Maria Gênova de Castro,* por toda a confiança e organização das coletas das amostras.

Aos meus colegas de trabalho *Daniele Scapin Rosa, Gustavo Maluf Gobatto, Rafael Pestana, Maria Cristina Tessari, Suene Bernardes dos Santos e Karen Roberta Oliveira* por todas as conversas construtivas e divertidas e por todos os desabafos que compartilhamos.

Aos demais funcionários do *CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente e CLA – Centro de Lasers e Aplicações,* por toda colaboração e divertidas conversas.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho para que pudesse ser idealizado, realizado e defendido.

Epígrafe

"*Qualquer coisa que seja esforço perdido representa tempo perdido. O melhor gerenciamento do nosso tempo, portanto se torna ligado inseparavelmente com a melhor utilização dos nossos esforços.*"

Ted W. Engstrom

RESUMO

A represa Billings é o maior reservatório de água que abastece o estado de São Paulo. Está localizada na bacia do Alto Tietê na região metropolitana de São Paulo, em uma área de proteção ambiental. Contudo, desde o início da sua inundação, vem sofrendo sérias agressões ambientais. Entre elas, o fluxo de entrada de água do rio Pinheiros, usado para controle de enchentes na região metropolitana de São Paulo. A constante entrada de contaminantes na represa se torna preocupante, considerando que, no seu entorno, há diferentes tipos de assentamentos, entre os quais de famílias de pescadores, que usam estas águas sem tratamentos convencionais para consumo doméstico e pesca artesanal para subsistência. Portanto, este estudo teve como objetivo realizar uma avaliação temporal dos níveis de metais presentes na água e em tecidos dos peixes da represa, correlacionando estes valores com o fluxo de entrada de água do rio Pinheiros e do índice pluviométrico na região. Durante o período de um ano, cerca de 800 indivíduos, dentre as principais espécies de peixes consumidas na região *Geophagus brasiliensis* (acará), *Hoplias malabaricus* (traíra), *Tilapia rendalli* (tilápia) e *Astyanax ssp* (lambari), de sete pontos de pesca, foram coletadas e analisados. Amostras de águas foram coletadas em 13 pontos sugeridos pelos pescadores locais. Considerando cada espécie de peixe analisada, os níveis de metais estão na mesma ordem de magnitude, independentemente da região de captura. Os níveis de Cr, em cerca de 60% dos acarás, 98% dos lambaris, 67% dos traíras e 100% de tilápia não atenderam ao limite estabelecido pela ANVISA. Cu e Hg, em todas as amostras atenderam aos limites estabelecidos pela legislação nacional. A inserção das águas do rio Pinheiros claramente afeta a qualidade da água da represa. As regiões mais contaminadas são: Pedreira, Margem do Bororé, Alvarenga, Barragem Taquacetuba, Casa Caída e Ilha do Biguá. Observou-se também que 100% de amostras não atendem ao limite estabelecido pelo CONAMA; para Cu, Mn, Ni, cerca de 50% não cumprem o limite estipulado para Cd e 20% para Zn. Em linhas gerais, observou-se que esta inserção altera todo o regime natural da represa, mas que ainda assim é possível absorver a contaminação recebida.

Palavras chave: Represa Billings, metais, metilmercúrio, avaliação temporal, HR-ICPMS, FIA-CV-AAS, peixes, água.

ABSTRACT

The Billings Dam is the largest reservoir of water that supplies in the state of São Paulo. It is part of the Alto Tiete basin, which is located in the metropolitan region of São Paulo in an environmentally protected area. In spite of that, since the beginning of its flooding, several environmental aggressions were observed. Among them the inflow of water from Pinheiros river, used to control floods in the metropolitan region of Sao Paulo .The constant input of contaminants in the dam becomes worrisome, considering that, in its surroundings, there are different kinds of settlements, among them families of fishermen, who use these waters without conventional treatments for domestic consumption and artisanal fishing for livelihood. Therefore, this study aimed to carry out a temporal evaluation of metal levels present in dam's water and fish tissue, correlating these values with the water input flow of Pinheiros River and pluviometric index in the region. During a period of one year, circa of 800 individuals among the main consumed fish species in the region *Geophagus brasiliensis* (acará), *Hoplias malabaricus* (traíra), *Tilapia rendalli* (tilápia) e *Astyanax ssp* (lambari), from seven fishing places were collected and analysed. It was also collected water from thirteen places chosen by local fishermen. Considering each fish specimen analyzed, the levels of metals are in the same order of magnitude regardless of the region of capture. The levels of Cr in circa of 62% of acarás, 98% of lambaris, 67% of traíras and 100% of tilapia do not meet the limit stipulated by ANVISA. Cu and Hg, in all samples meet the limits set by national legislation. The Pinheiros river water clearly affects the quality of dam's water. The most contaminated regions were: Pedreira, Margem do Bororé, Alvarenga, Barragem Taquacetuba, Casa Caída and Ilha do Biguá. It was observed that 100% of samples do not meet the limits established for water quality by CONAMA for Cu, Mn and Ni, 50% do not meet the limit for Cd and 20% for Zn . In general, we can observe the entry of to the waters of Pinheiros River during operation of the flotation system and even during the flood control changes the whole natural scheme of the dam, although the dam still manages to absorb the contamination that is received.

Keywords: Billings dam, metals, methylmercury, timepoint, HR-ICPMS, FIA-CV-AAS, fish, water.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 21
2. OBJETIVO 25
2.1 Objetivos específicos 25
3. RELEVÂNCIAS E JUSTIFICATIVAS 26
4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS 27
4.1 Riscos da exposição ambiental 29
4.1.1 Exposição ao alumínio 29
4.1.2 Exposição ao cádmio 30
4.1.3 Exposição ao chumbo 30
4.1.4 Exposição ao cobre 30
4.1.5 Exposição ao cromo 31
4.1.6 Exposição ao ferro 31
4.1.7 Exposição ao mercúrio 31
4.1.8 Exposição ao magnésio 33
4.1.9 Exposição ao manganês 33
4.1.10 Exposição ao níquel 33
4.1.11 Exposição ao zinco 33
4.2 Contaminação da água 34
4.3 Contaminação dos peixes 38
5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA 40
5.1 Geração de vapor frio acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica (CVAAS) 41
6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS 43
6.1 Fonte de plasma 44
6.2 Radiofreqüência (RF) 46
6.3 Extração de íons 47
6.4 O Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS) 48
7. MATERIAIS E MÉTODOS 49
7.1 Caracterização da área 49
7.2 Amostragem 51
7.1.1 Amostragem de Água 52
7.1.2 Amostragem de Pescados 55
7.3 Equipamentos 58
7.4 Análise de variância e de componentes principais dos dados obtidos 58
7.5 Materiais de laboratório 59

7.6 Reagentes 60
7.7 Preparo das amostras para análise de THg em tecido de peixe..... 60
7.8 Preparo das amostras para análise de MeHg em tecido de peixe..... 62
7.9 Preparo das amostras para análise de Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Pb e Zn em tecido de peixe 64
7.10 Preparo das amostras de água para análise de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn..... 65
8. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS 66
8.1 Limite de detecção e quantificação..... 66
8.2 Exatidão..... 67
8.3 Precisão..... 72
8.4 Linearidade 72
8.5 Incerteza de Medição..... 74
9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EM TECIDO DE PEIXES..... 83
9.1 Presença do alumínio 84
9.2 Presença do cromo..... 87
9.3 Presença do cobre..... 91
9.4 Presença de mercúrio total 95
9.5 Presença do metilmercúrio 99
9.6 Presença do magnésio 101
9.7 Presença do zinco 105
10. AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS NÍVEIS DE METAIS EM TECIDO DE PEIXES DO RESERVATÓRIO BILLINGS 110
10.1 Presença do alumínio 111
10.2 Presença de cromo..... 113
10.3 Presença de cobre..... 116
10.4 Presença de mercúrio total..... 118
10.5 Presença de magnésio 121
10.6 Presença de zinco 123
11. AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA REPRESA BILLINGS..... 127
11.1 Presença do alumínio 127
11.2 Presença do cádmio 131
11.3 Presença do cromo..... 135
11.4 Presença do chumbo..... 138
11.5 Presença do cobre..... 141
11.6 Presença do ferro 144
11.7 Presença do magnésio 148
11.8 Presença do manganês..... 151
11.9 Presença do níquel..... 153
11.10 Presença do zinco 155
12. CONCLUSÕES 159

APÊNDICE A 161
APÊNDICE B 163
APÊNDICE C 170
APÊNDICE D 174
APÊNDICE E 176
APÊNDICE F 178
APÊNDICE G 181
APÊNDICE H 184
APÊNDICE I 187
APÊNDICE J 189
APÊNDICE K 192
APENDICE L 195
APÊNDICE M 198
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 200

LISTA DE ABREVIATURAS

ABC	Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IDA	Ingestão Diária Admissível
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Área de Proteção Ambiental
BA	Barragem
BG	Ilha do Biguá
BO	Bororé
CE	Comunidade Européia
CEAGESP	Companhia Entreposto de Armazéns Gerais do Estado de São Paulo
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNRC	*Conseil National de Recherches Canada*
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVAAS	Geração de vapor frio acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica
DOLT-2	Material de referência certificado em fígado de peixe
DORM-2	Material de referência certificado em tecido de peixe
EMAE	Empresa Metropolitana de Águas e Energia
EPA	*Environmental Protection Agency*
F	Fundo
FAO	*Food and Agriculture Organization of the United Nations*
FCTH	Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica
FIA-CV-AAS	Espectrofotometria de absorção atômica com sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio
GCI	Grupo de Caracterização Química e Isotópica
GDWQ	*Guidelines for Drink Water Quality*

GPS	*Global Positioning System*
HR-ICPMS	Espectrometria de massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado
HSDB	*Hazardous Substance Data Bank*
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEC	*International Electrotechnical Commission*
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IP	Instituto de Pesca
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ISO	*International Organization for Standardization*
JECFA	*The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*
LCQ	Laboratório de Caracterização Química e Isotópica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de referência certificado
MS	Ministério da Saúde
NBR	Normas Brasileiras
NIST	*National Institute of Standards & Technology*
NRC	*National Research Council Canada*
PE	Pedreira
PEL	*Probable Effect Level*
PTWI	*Provisional tolerable weekly intake*
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
RF	Radio frequência
RG	Riacho Grande
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RP	Rio dos Porcos

SAA	Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SBC	São Bernardo do Campo
SEAP	Secretaria Especial de Aqüicultura e Pesca
SEE	Secretaria de Estado de Educação
SMA	Secretaria do Meio Ambiente
TEL	*Threshold Effect Level*
U.V.	Luz ultravioleta
UGRH	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UHE	Usina Hidrelétrica
USEPA	*United States Environmental Protection Agency*
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia
WHO	*World Health Organization*

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Esquema simplificado de um espectrofotômetro de Absorção Atômica	41
Figura 2	Representação dos principais constituintes do ICPMS	44
Figura 3	Representação da tocha do ICPMS	45
Figura 4	Interface de extração do ICPMS	48
Figura 5	Represa Billings	50
Figura 6	Sub-regiões da represa Billings	50
Figura 7	Localização da Bacia da represa Billings e seus principais rios formadores na Região do Estado de São Paulo (Brasil)	51
Figura 8	Representação dos pontos de coleta de água no Reservatório Billings	54
Figura 9	Representação dos pontos de amostragem de peixes no reservatório Billings	57
Figura 10	Representação do processo para análise de Hg Total em tecido de peixe por FIA-CV-AAS	62
Figura 11	Representação do processo para análise de MeHg em tecido de peixe por FIA-CV-AAS	63
Figura 12	Representação do processo realizado para a determinação de metais em tecido de peixes por HR-ICPMS	64
Figura 13	Representação do processo realizado para a determinação de metais em águas da represa Billings por HR-ICPMS	65
Figura 14	Gráfico controle da concentração do material de referência utilizado na análise de Hg Total.	70
Figura 15	Recuperação dos elementos analisados nos materiais de referência DORM-2, DOLT-2, *Oyster Tissue* e *Riverine Water* utilizados para validação pelas técnicas FIA-CV-AAS e HR-ICPMS para análise de peixes e águas do reservatório Billings, São Paulo	71
Figura 16	Diagrama de causa e efeito na determinação de Hg Total por FIA-CV-AAS	75
Figura 17	Representação mediana dos valores obtidos para Al em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	86
Figura 18	Correlação entre as concentrações de Al total e peso das espécies de peixes coletadas no reservatório Billings	87

Figura 19	Representação mediana dos valores obtidos para Cr em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	90
Figura 20	Correlação entre as concentrações de Cr total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis*, *Tilapia rendalli*, *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings	91
Figura 21	Representação mediana dos valores obtidos para Cu em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	94
Figura 22	Correlação entre as concentrações de Cu total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis*, *Tilapia rendalli*, *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings	95
Figura 23	Representação mediana dos valores obtidos para Hg em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	98
Figura 24	Correlação entre as concentrações de Hg total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis*, *Tilapia rendalli*, *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings	99
Figura 25	Representação mediana dos valores obtidos para Mg em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	104
Figura 26	Correlação entre as concentrações de Mg total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis*, *Tilapia rendalli*, *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings	105
Figura 27	Representação mediana dos valores obtidos para Zn em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*	108
Figura 28	Correlação entre as concentrações de Zn total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis*, *Tilapia rendalli*, *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings	109
Figura 29	Variação das vazões do rio Pinheiros e indicie pluviométrico do período junho/09 a maio/10	110
Figura 30	Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10	111
Figura 31	Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10	112
Figura 32	Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período	112

junho/09 a maio/10

Figura 33 Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10 113

Figura 34 Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10 114

Figura 35 Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10 114

Figura 36 Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10 115

Figura 37 Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10 116

Figura 38 Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10 116

Figura 39 Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10 117

Figura 40 Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10 117

Figura 41 Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10 118

Figura 42 Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10 119

Figura 43 Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10 119

Figura 44 Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10 120

Figura 45 Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10 121

Figura 46 Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10 121

Figura 47	Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10	122
Figura 48	Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10	122
Figura 49	Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10	123
Figura 50	Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10	124
Figura 51	Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10	124
Figura 52	Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10	125
Figura 53	Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10	125
Figura 54	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Al	129
Figura 55	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Braço do Bororé em relação ao analito Al	130
Figura 56	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Al	130
Figura 57	Avaliação temporal das águas da represa Billings nas margens de Bororé, Capivari I e Capivari 2 em relação ao analito Al	**131**
Figura 58	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Cd	133
Figura 59	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 4 em relação ao analito Cd	134
Figura 60	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 10 em relação ao analito Cd	134
Figura 61	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Cr	137
Figura 62	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Cr	138
Figura 63	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Pb	140

Figura 64	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Pb	141
Figura 65	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Cu	143
Figura 66	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 10 em relação ao analito Cu	144
Figura 67	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Fe	146
Figura 68	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 2 em relação ao analito Fe	147
Figura 69	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 3 em relação ao analito Fe	147
Figura 70	Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Fe	148
Figura 71	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Mg	150
Figura 72	Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Mg	150
Figura 73	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 2 em relação ao analito Mn	153
Figura 74	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Ni	155
Figura 75	Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Zn	157
Figura 76	Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Zn	158

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Valores estipulados pelo CONAMA nas resoluções 20/86 e 357/05 para padrão de qualidade da água e portaria 2914/11 para consumo de água	27
Tabela 2	Limite de concentração máxima permissível de metais em peixes, de acordo com as agências nacionais e internacionais (mg kg-1)	28
Tabela 3	Resumo das análises de metais traço, macronutrientes e micrutrientes em amostras de água da Represa Billings, 1997-2004	36
Tabela 4	Resumo das análises de metais em amostras de água da Represa Billings, 1995-2008	37
Tabela 5	Concentração de metais presentes na musculatura dos pescados capturados na represa Billings (ROCHA, 1986)	39
Tabela 6	Locais de amostragem de água	53
Tabela 7	Relação dos LD e LQ obtidos nas análises de peixes com intervalo de confiança de 95%	66
Tabela 8	Relação dos LD e LQ obtidos nas análises de água com intervalo de confiança de 95%	67
Tabela 9	Concentrações dos elementos nos materiais de referência certificados e sua incerteza indicada	69
Tabela 10	Resultados obtidos da precisão nas soluções de Hg analisadas por FIA-CV-AAS	72
Tabela 11	Equações da reta obtidas com cálculo da concentração dos analitos	73
Tabela 12	Concentrações dos analitos e suas respectivas incertezas associadas	82
Tabela 13	Dados biométricos das espécies coletadas no reservatório Billings, São Paulo, durante junho/2009 a maio/2010	83
Tabela 14	Concentrações de alumínio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	85
Tabela 15	Concentrações de cromo nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	89
Tabela 16	Concentrações de cobre nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	92
Tabela 17	Concentrações de mercúrio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	97
Tabela 18	Concentração de mercúrio total e metilmercúrio em	100

	amostras de peixes capturados na represa Billings	
Tabela 19	Concentrações de magnésio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	103
Tabela 20	Concentrações de zinco nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings	107
Tabela 21	Concentrações de Al presentes nas águas da represa Billings	128
Tabela 22	Concentrações de Cd presentes nas águas da represa Billings	132
Tabela 23	Concentrações de Cr presentes nas águas da represa Billings	136
Tabela 24	Concentração de Pb presente nas águas da represa Billings	139
Tabela 25	Concentração de Cu presente nas águas da represa Billings	142
Tabela 26	Concentração de Fe presente nas águas da represa Billings	145
Tabela 27	Concentração de Mg presente nas águas da represa Billings	149
Tabela 28	Concentração de Mn presente nas águas da represa Billings	152
Tabela 29	Concentração de Ni presente nas águas da represa Billings	154
Tabela 30	Concentração de Zn presente nas águas da represa Billings	156

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje uma das principais preocupações da sociedade consiste na poluição dos recursos hídricos. A água é de fundamental importância para todo ecossistema terrestre. Para o homem, em particular, está diretamente associada às atividades fundamentais tais como: abastecimento público e industrial, sanitarismo, irrigação agrícola, produção de energia elétrica, transporte, lazer, entre outras (MILANI, 2005, FORAN, 1990).

O histórico crescimento desordenado da metrópole paulistana reflete hoje diretamente na qualidade da água de seus mananciais. O passivo decorrente de uma intensa industrialização sem o devido controle ambiental, a ocupação de áreas de proteção e a insuficiência da infra-estrutura de saneamento foram alguns dos fatores que levaram ao quadro de degradação dos mananciais disponíveis ao abastecimento dos mais de 18 milhões de habitantes da Região Metropolitana de São Paulo (OZÓRIO, 2004).

A represa Billings é o maior reservatório de água que abastece o Estado de São Paulo, faz parte da bacia do Alto Tietê e do sistema de monitoramento da qualidade das águas, caracterizada como a 6ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH), caracterizada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB).

O reservatório Billings foi inundado por volta de 1925, com a construção da Barragem de Pedreira, no curso do Rio Grande, também denominado Rio Jurubatuba. O projeto foi implementado pela antiga Light – "*The São Paulo Tramway, Light and Power Company, Limited*", hoje Eletropaulo, com o intuito de aproveitar as águas da Bacia do Alto Tietê para gerar energia elétrica na Usina Hidrelétrica (UHE) de Henry Borden, em Cubatão, aproveitando-se do desnível da Serra do Mar (MANANCIAIS, 2011).

O complexo Henry Borden, localizado em Cubatão, é composto por duas usinas que aproveitam a energia produzida pela queda de aproximadamente 720 m existente entre o reservatório, situado no planalto, e o sopé da Serra do Mar (FCTH, 2010).

No início dos anos 40, iniciou-se o desvio de parte da água do Rio Tietê e seus afluentes para o reservatório Billings, a fim de aumentar a vazão da represa e,

conseqüentemente, ampliar a capacidade de geração de energia elétrica na UHE. Este processo foi viabilizado em 1930 graças à reversão do curso do rio Pinheiros, através da construção das Usinas Elevatórias de Pedreira e Traição, ambas em seu leito (CETESB, 2001).

Esta operação também foi adotada para as ações de controle das enchentes e de afastamento dos efluentes industriais e esgoto gerado pela cidade em crescimento (MANANCIAIS 2011). Este procedimento foi mantido por mais de 50 anos (CETESB, 2001).

Por volta de 1948, a represa foi povoada por diversas espécies de peixes e contribuía com 215,7 ton ano^{-1} de pescado, abastecendo muitos mercados, como a Companhia Entreposto de Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP), antigo CEASA (MENDES-SOBRINHO, 1969; ROCHA, 1986).

O povoamento de peixes era realizado em três estações de piscicultura, entretanto, a partir da década de 70, esta atividade cessou devido à desativação de uma das estações de piscicultura. As demais continuaram funcionando no atendimento particular (ROCHA, *et al.*, 1986).

Nesta mesma época, diversos impactos ambientais começaram a ser observados devido ao crescente processo desordenado de urbanização em áreas circunvizinhas à represa, como a substituição das áreas rurais por áreas urbanas que é considerado um problema sócio-ambiental (PROAM, 2009; ROCHA, 1986).

Em 2000, a população ao redor da represa era aproximadamente 863 mil, distribuídos nos seis municípios: São Paulo, São Bernardo do Campo, Diadema, Ribeirão Pires, Santo André e Rio Grande da Serra (SMA, 2001). O índice de crescimento local manteve uma média de 7% ao ano, com exceção de Diadema, que crescia 10% (PROAM, 2009). Atualmente, de acordo com o relatório do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a população ao redor da Billings tem um crescimento de 9% ao ano (IBGE, 2010).

Devido ao crescimento populacional e à necessidade de abastecimento de água em São Paulo, após 18 anos do funcionamento das usinas Traição e Pedreira, fez se necessário utilizar a água da represa Billings também para o abastecimento público (FURLAN, 2011). Como consequência da grande quantidade de esgotos recebidos diariamente pela represa ocorreram sérios problemas de contaminação comprometendo a qualidade das águas para o abastecimento público,

além de propiciar o excesso de algas cianofíceas, algumas potencialmente tóxicas (MANANCIAIS, 2011).

Por esta razão em 1982, foi realizada a interceptação total do Braço do Rio Grande, através da construção da Barragem Anchieta, para garantir o abastecimento de água no complexo Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano (ABC), iniciado em 1958 (FCTH, 2010; MAIER et al., 1997; CAPOBIANCO, 2002).

O ponto de captação de água da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) localizado no rio Grande fornecia 4,2 mil litros de água por segundo, abastecendo 1,2 milhões de pessoas. As demais cidades da RMSP eram abastecidas no ponto de captação da SABESP localizado na represa Guarapiranga (SABESP, 2008).

Com o objetivo de aumentar o volume de água na captação realizada na represa Guarapiranga, foi estabelecido o sistema produtor Taquacetuba-Gurarapiranga que consiste na transposição das águas do Braço Taquacetuba da represa Billings (Rio Taquacetuba) para a represa Guarapiranga (RODRIGUES, 2010). A represa Guarapiranga é o segundo maior sistema de água da Região Metropolitana, localizado nas proximidades da Serra do Mar. Sua água é proveniente principalmente da represa Billings (Rio Taquacetuba). Tem a capacidade de produção de 13,1 mil litros de água por segundo e abastece 3,7 milhões de pessoas das Zonas Sul e Sudoeste da Capital (SABESP, 2012).

Com a finalidade de atender à Resolução Conjunta SMA/SES 03/92, atualizada pela Resolução da Secretaria de Estado de Educação (SEE) / Secretaria do Meio Ambiente (SMA) SRHSO-I de 13/03/96, a partir do ano 2000, tornaram-se necessárias medidas para a adequação do sistema de abastecimento público (SEE, 2011). A principal medida foi a suspensão do bombeamento contínuo das águas do rio Pinheiros para a represa Billings, cujo intuito era obter maior volume de água e consequentemente maior geração de energia na usina Henry Borden. Desta forma, o bombeamento do Rio Pinheiros para o reservatório, realizado pela Estação Elevatória de Pedreira, pode ser realizado somente para o controle de cheias e, com essa medida, a capacidade de produção da usina de Henry Bordem foi reduzida em aproximadamente 75 % (FCHT, 2010).

Então, em 2000, visando aumentar novamente o volume de água na represa Billings para maior produção de energia elétrica na usina Henry Borden, foi

proposto o Protótipo de Flotação próximo à usina de Pedreira. De acordo com relatório da Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica (FCTH) intitulado “Avaliação da Qualidade das Águas do Sistema Pinheiros-Billings com o Protótipo do Sistema de Flotação – Serviços de Apoio Técnico para os Testes do Protótipo da Flotação no ano 2009”, a implantação do sistema de tratamento por flotação parte do princípio de que, despoluindo-se as águas do Rio Pinheiros, seria possível voltar a bombeá-las para o reservatório Billings e, assim, aumentar a disponibilidade hídrica para a produção de energia hidrelétrica no complexo Henry Borden. O esquema do processo de flotação é descrito no APÊNDICE A.

De acordo com a Empresa Metropolitana de Águas e Energia (EMAE), a meta era garantir que as águas do rio Pinheiros atingissem o reservatório Billings com padrões de qualidade compatíveis a classe 2, definidas conforme a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 357/05 (EMAE, 2008).

No entanto, após 10 anos em operação, em dezembro de 2009, o Sistema Pinheiros-Billings foi desativado pelo não cumprimento das disposições constitucionais da Resolução SEE-SMA-SRHSO-I de 13/03/96. Ficou determinado que o bombeamento do Rio Pinheiros apenas seria realizado para o controle de cheias (FCTH, 2010).

Estes dados são especialmente preocupantes, uma vez que foi identificada a presença de metais potencialmente tóxicos acima dos limites estipulados para o consumo de água (CETESB, 2001 a 2008). A presença destes metais torna-se ainda mais crítica considerando que a população no entorno da represa utiliza esta água sem tratamentos convencionais (MUNIZ, 2004). Este quadro se torna mais agravante considerando que a população ribeirinha é ainda exposta à contaminação presente nos peixes, que é considerado o principal alimento consumido pelos pescadores e familiares (PETRERE JR *et al.* 2006; e CASTRO, 2008).

Dessa forma fez-se necessário uma avaliação temporal detalhada dos níveis de metais tóxicos presentes nas águas e nos tecidos de peixes capturados na Billings, relacionado os níveis de concentrações dos metais com o índice pluviométrico e com os volumes das vazões de água do controle das cheias e do sistema de flotação.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho consiste em realizar uma avaliação temporal com relação à presença de elementos metálicos em amostras de água coletadas em 13 pontos do reservatório e em tecidos de peixes das espécies mais consumidas pelos pescadores na represa Billings, relacionando a compatibilidade das respostas dos níveis dos metais com os índices pluviométricos e o bombeamento das águas dos Rios Pinheiros para a represa durante o sistema de flotação e controle de cheias.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Interpretar a relação dos níveis de metais presente na água e no tecido dos peixes com os índices pluviométricos e com o volume de águas bombeadas do rio Pinheiros para a represa.
- ✓ Identificar na água os elementos metálicos monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), SABESP e outros considerados relevantes. Dentre estes foram selecionados Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn.
- ✓ Identificar no tecido de peixe os elementos metálicos mais relevantes monitorados em estudo anteriores das águas e sedimentos da represa. Dentre estes foram selecionados Al, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Pb e Zn, pois possuem potencial de causar efeitos adversos ao organismo humano**.**
- ✓ Determinar os elementos potencialmente tóxicos e essenciais em tecidos de peixes das principais espécies capturadas na represa, são elas: *Geophagus brasiliensis* (acará), *Tilapia rendalli* (tilápia), *Astyanax ssp* (lambari) e *Hoplias malabaricus* (traíra).
- ✓ Gerar subsídios para futuras ações de gerenciamento e remediação do ambiente aquático da represa Billings.

3. RELEVÂNCIAS E JUSTIFICATIVAS

Os problemas ambientais presentes na represa Billings são descritos em estudos e relatórios governamentais, as principais causas são: desmatamento, aterramento de nascentes, impermeabilização do solo por loteamentos irregulares, assoreamentos, adensamento populacional, caça e pesca em excesso, má destinação dos lixos: domésticos, químicos e industriais, chorume de aterros sanitários e ainda o recebimento das águas poluídas do rio Pinheiros tanto para controle de cheias quanto durante os 10 anos de funcionamento do Protótipo de Flotação (FCTH, 2010; CETESB, 2001 a 2008; MUNIZ, 2004).

Monitoramentos periódicos têm sido realizados neste reservatório, tendo já sido detectadas elevadas concentrações dos elementos zinco e cobre pela CETESB na coluna d'água (CETESB, 2005). Para o elemento mercúrio, os níveis de concentração nas águas ficaram abaixo do limite de quantificação no período de 1989 a 2007 (CETESB, 2007), porém, estudos recentes mostram que no sedimento os valores de concentração de Hg e outras espécies metálicas apresentam-se acima dos valores de TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) (CETESB, 2007; CCME, 1995).

Em relação ao pescado do reservatório, o ultimo estudo data de 1986, foi um estudo realizado por ROCHA (1986) que mostrou a presença de metais em amostras de peixes coletados na represa Billings, tais como chumbo, mercúrio e cádmio, distribuídos nas partes da musculatura e víscera de determinadas espécies. Outro estudo demonstrado por Pedreira-Filho et al., (2003), constatou a contaminação por metais em tilápias comercializadas na CEAGESP, mercado que recebe peixes de diversas fontes, inclusive do reservatório Billings.

Considerando que não há dados atuais sobre o nível de metais potencialmente tóxicos presentes em tecido de peixes na represa Billings e que a influência dos danos causados pela entrada das águas do rio Pinheiros na represa nunca haviam sido estudados, assim como nunca foi realizado uma avaliação temporal com as respostas dos elementos metálicos em relação à vazão das águas do Sistema Pinheiros-Billings, controle das cheias e com o índice pluviométrico, este trabalho contribui com dados inéditos em relação ao atual estado da represa Billings.

4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

No Brasil, as legislações que estabelecem os limites aceitáveis para os metais em água, bem como a potabilidade para o homem estão definidos pela portaria 2914/11 do Ministério da Saúde e em relação à qualidade das águas em rios e reservatórios a resolução de número 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) quem estabelece os parâmetros. As amostras de água obtidas anterior ao ano 2005 deveriam atender ao CONAMA 20/86, as amostras dos anos seguintes devem atender à resolução CONAMA 357/05, com novos valores estipulados. Estes são discriminados na TAB. 1.

TABELA 1. Valores estipulados pelo CONAMA nas resoluções 20/86 e 357/05 para padrão de qualidade da água e portaria 2914/11 para consumo de água

Elementos	Limites máximos permissíveis (mg L^{-1})		
	CONAMA 20/86	**CONAMA 357/05**	**Portaria 2914/11**
Al (Total)	----	----	0,2
Al (Dissolvido)	----	0,1	----
Cd (Total)	0,001	0,001	0,005
Cr (Total)	0,05	0,05	0,05
Cu (Total)	0,02	----	2
Cu (Dissolvido)	----	0,009	----
Fe (Total)	----	----	0,3
Fe (Dissolvido)	----	0,3	----
Hg (Total)	0,0002	0,0002	0,001
Mg	----	----	----
Mn (Total)	0,1	0,1	0,1
Mn (Dissolvido)	----	----	----
Ni (Total)	0,025	0,025	0,07
Pb (Total)	0,03	0,01	0,01
Zn (Total)	0,18	0,18	5

(----) não há limites estipulados.

Conforme descrito anteriormente, estudos revelam a presença de metais nas águas e em tecidos dos peixes da represa Billings. Existem acompanhamentos periódicos realizados pela CETESB e alguns estudos realizados por SAMPAIO (2007), em que foram encontrados níveis metálicos presentes nas amostras de água acima dos limites estipulados.

A avaliação dos níveis de metais potencialmente tóxicos em peixes consumidos localmente é o primeiro passo para avaliação de riscos à população humana exposta à contaminação ambiental (TRIEBSKORN et al., 2008; NIENCHESKI, et al., 2001).

De acordo com a portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão pertencente ao Ministério da Saúde (MS) no. 685/98 e a norma 78/05 (substituição da 466/01) da Comunidade Européia (CE) 465/2001 foram estabelecidos limites máximos permissíveis de metais presentes em tecido de peixe para consumo humano. Na TAB. 2 são discriminados os limites permissíveis para a ingestão dos metais considerados tóxicos e essenciais presentes em tecido de peixes estabelecidos pelas agências nacionais e internacionais.

TABELA 2. Limite de concentração máxima permissível de metais em peixes, de acordo com as agências nacionais e internacionais (mg kg^{-1})

Agências	**ANVISA[1]**	**CE[2]**	**USEPA[3]**	**FAO[4]**	**WHO[5]**	**JECFA[6]**
Alumínio	-	-	-	-	-	7
Arsênio	1	-	-	-	-	-
Cádmio	1	0,5	-	0,5	-	-
Chumbo	2	0,2	4	0,5	2	-
Mercúrio	0,5 / 1,0*	0,5	-	-	-	-
Metais Essenciais						
Agências	**ANVISA[1]**	**CE[2]**	**USEPA[3]**	**FAO[4]**	**WHO[5]**	**JECFA[6]**
Cobre	-	-	120	30	30	-
Cromo	0,1	-	8	-	-	-
Magnésio	1300	-	-	-	-	-
Zinco	75	-	-	-	-	-

*De acordo com a norma do Ministério da Saúde, para peixes predadores a concentração máxima para mercúrio é igual a 1,0 mg kg^{-1}, para os demais é 0,5 mg kg^{-1}.

[1]ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde, Brasil (1998);

[2]CE, Comunidade Européia, (2001);

[3]EPA, *Environmental Protection Agency /Health Criteria*, EUA (1983);

[4]FAO, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (1983);
[5]WHO, *World Health Organization* (1996);
[6]JECFA, *The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives;*

4.1 Riscos da exposição ambiental

Os metais essenciais atuam como componentes estruturais de proteínas, síntese de lipídeos, participação no metabolismo do colesterol e ácidos nucléicos e muitas outras importantes funções no organismo humano (FAO, 1990). Porém, em altas concentrações podem tornar-se tóxicos danificando os sistemas biológicos já que os metais apresentam características bioacumulativas no organismo (NAGASHIMA, 2009).

Existem ainda os metais potencialmente tóxicos, sem funções ao organismo, os quais podem causar mesmo em quantidades mínimas já podem causar danos irreversíveis ao organismo humano (CELERE, 2007).

Desta forma, os níveis dos metais essenciais ou tóxicos necessitam ser acompanhados, uma vez que podem causar danos irreversíveis ao corpo humano (COZZOLINO, 2005).

4.1.1 Exposição ao alumínio

O alumínio não faz parte da lista de elementos classificados como elementos essenciais, pelo contrário, não há nenhuma evidência confirmada de que o alumínio possui alguma função essencial em animais ou seres humanos (TUZEN, 2009; COZZOLINO, 2005).

Sabe-se que o sulfato de alumínio participa da etapa de coagulação no tratamento de água para o abastecimento público, com base nesta informação, sugere a presença do metal em altas concentrações na água da represa (FCTH, 2010).

Poucos estudos são realizados com relação à ingestão de alimentos contaminados por alumínio. O limite para a ingestão desse metal na água tem valor de concentração máxima de 0,1 mg L^{-1}, existem estudos que relacionam a doença de Alzheimer com o aumento da concentração de alumínio (COZZOLINO, 2005).

O Comitê Misto de Especialistas FAO/WHO (JECFA) sobre alimentos estabeleceu a ingestão semanal tolerável de Al de 7 mg kg^{-1} de peso corpóreo, que equivale a 420 mg $semana^{-1}$, para um homem adulto de 60 kg. Considerando que a dieta da população ribeirinha é baseada principalmente na ingestão de peixes,

independente da faixa etária, é importante estimar a quantidade ingerida, pois é diretamente proporcional ao peso humano.

4.1.2 Exposição ao cádmio

O risco para a saúde ocasionado pela ingestão de alimentos e/ou água contaminados por Cd merece grande atenção, já que este elemento possui uma alta carga tóxica sobre o rim e o esqueleto. A retenção de Cd nos tecidos corpóreos está relacionada com a formação de cádmio-metalotioneína, um complexo de cádmio-proteína de baixo peso molecular. A síntese de metalotioneína é induzida pelos metais essenciais cobre e zinco no fígado e nos rins, mas também pode ser induzida, patogenicamente, pelo cádmio, já que este pode substituir os metais fisiologicamente corretos ou compartilhar com eles as proteínas (BARROS, 2010; MORGANO, 2005). Existe também certa correlação entre a contaminação por cádmio e a hipertensão (COZZOLINO, 2005). Também possui uma poderosa ação como agente mutagênico (CURCHO, 2009).

4.1.3 Exposição ao chumbo

A toxidez do chumbo sobre os seres humanos, decorrente de diversas ações em nível bioquímico, resultando em manifestações clínicas ou em efeitos bioquímicos. O sistema nervoso é particularmente sensível à intoxicação por chumbo. Uma intoxicação que causa encefalopatias em crianças expostas a altas concentrações deste metal, tendo como sintomas iniciais letargia, vômito, irritabilidade, perda de apetite e tontura, progredindo para a ataxia e perda de consciência, que pode levar ao coma e à morte (COZZOLINO, 2005; MORGANO, 2005).

Também pode causar anemia por redução de tempo de vida do eritrócito, além de dificultar a síntese de heme, já que força a substituição do ferro na pressão arterial em adultos, além de ser considerado cancerígeno (CURCHO, 2009). Adultos podem desenvolver aumento da pressão arterial, resultando em doenças cardiovasculares (USEPA, 1983).

4.1.4 Exposição ao cobre

O cobre também é um elemento essencial, quando há deficiência de cobre no organismo pode ocorrer a Síndrome de Menkes na qual há uma alteração na absorção intestinal. Quando em excesso pode ocorre a doença de Wilson, na

qual há uma deficiência na excreção de Cu pela bile, levando a um acúmulo nos tecidos (COZZOLINO, 2005). Ao exceder o nível de tolerância, 3,0 mg por dia para um adulto de 60 kg, podem causar danos aos rins e ao fígado (USEPA, 1983). Normalmente 30% do cobre alimentar ingerido são absorvidos no fígado para então ser liberado para a circulação.

4.1.5 Exposição ao cromo

A toxicidade do cromo é bastante variável conforme seu estado de valência. Geralmente apenas a forma trivalente está presente em alimentos e em suplementos alimentares. O cromo hexavalente é considerado a forma mais tóxica ao ser humano, no entanto geralmente não é encontrado em alimentos (COZZOLINO, 2005; BURGER, 2001; TAVARES, 1992; ABBASI, 1984). O limite estipulado pelo CONAMA 20/86 se manteve na nova resolução 357/05 permanecendo 0,05 mg L^{-1} Cr na água, já para a ingestão em tecido de peixe o valor é 0,1 mg kg^{-1}.

4.1.6 Exposição ao ferro

O ferro é um dos metais essenciais, participa de diversas reações celulares. A quantidade ideal de ingestão de Fe para um adulto 0,3 mg L^{-1}, segundo *Hazardous Substance Data Bank* (HSDB) (2000) e *Guidelines for Drink Water Quality* (GDWQ) da WHO (2011).

Em exposição alta e prolongada pode ocorrer lesão pancreática e diabetes, além de haver incidência elevada carcinoma. Ao nível celular há o aumento peroxidação lipídica como consequente dano à membrana mitocondrial, microssomal e outras organelas celulares (LIMA, 2003).

4.1.7 Exposição ao mercúrio

O mercúrio é um metal presente naturalmente na crosta terrestre, mas muitos casos de contaminação ocorrem devido aos descartes humanos. O mercúrio causa risco às populações por meio da via respiratória, como nos garimpos, ou alimentar, como no pescado, que por ser a principal fonte de proteínas das comunidades ribeirinhas, transformou-se no principal veículo para o aumento do risco da exposição ao metilmercúrio nestas populações (MARUSCZAK, 2011; CORREIA, 2010; MOREL, 1998; WATANABE, 1996)

Segundo *kasper* (2010) e *Stemberger* (1998) o mercúrio é considerado um poluente de alto risco, sendo regulado pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA). Uma vez presente no meio ambiente, o Hg pode ser acumulado no organismo humano por meio da cadeia alimentar (BARGAGLI et al., 1998; MCINTYRE & BEAUCHAMP, 2007; PINHEIRO, 2007; DESROSIERS, 2006).

Segundo *Morgano* (2005), *Schetagne* et al. (2000) e *Santos* (2000) a alimentação é a principal via de contaminação de metilmercúrio presente nos peixes. Concentrações de metilmercúrio no peixe podem ser de até 100.000 vezes maior que a concentração em água (WHO, 1990; SILVA, 2006).

Scheuhammer (2007) e *Boening* (2000) afirmam que os organismos dos peixes, aves e mamíferos apresentam maior risco de contaminação e intoxicação por MeHg através de sua dieta. Sabe-se que o MeHg apresenta maior toxicidade em menores concentrações que o Hg inorgânico.

Concentrações de mercúrio dos peixes tendem a aumentar depois do represamento de um reservatório. O alagamento do solo libera matéria orgânica e nutrientes, fornecendo alimento para as comunidades de bactérias que metilam o mercúrio inorgânico. Metilação e bioacumulação são as principais vias de acumulação de mercúrio em peixes (THERRIAULT, 1998).

Existem evidências que as macrófitas aquáticas flutuantes, comuns em ambientes tropicais, possuam ampla capacidade de metilação do mercúrio. Suas raízes retêm partículas em suspensão na água e outros detritos. Estes são colonizadas por microalgas e bactérias. Organismos aquáticos passam boa parte da vida nestas raízes, ocorrendo a bioacumulação do composto, que fica mais disponível nesse ambiente que no sedimento de fundo (COELHO-SOUZA, 2007; MIRANDA, 2007).

As macrófitas são facilmente encontradas na represa Billings em épocas de baixo índice pluviométrico. Em 1982 e 2004 houve um crescimento anormal das plantas aquáticas durante as épocas de seca (CETESB, 2005).

De acordo com *World Health Organization* (WHO, 1990), diversas doenças neurológicas são diagnosticadas pela quantidade de mercúrio no organismo. Os principais sintomas são parestesia, ataxia, neurastenia, disartria, espasmos e tremores, podendo chegar, nos casos mais graves, ao coma e à morte.

4.1.8 Exposição ao magnésio

O magnésio (Mg) é o principal cátion intracelular, têm sido estudado em situações clínicas como alcoolismo, eclampsia, hipertensão, ateroscleroses, doenças cardíacas e asma. Seu interesse tem crescido bastante devido a grande ação do elemento no corpo humano. Uma de suas funções no organismo é transportar os íons de potássio e cálcio nas reações intracelulares. A ingestão do magnésio está entre 120–500 mg dia^{-1}, sendo que 30-50% são absorvidos. O aumento moderado dos níveis de magnésio no plasma causa sintomas como náuseas, vômitos, hipotensão, sonolência, dupla visão e fraqueza (COZZOLINO, 2005). Não há limites estipulados pelas legislações para este metal.

4.1.9 Exposição ao manganês

A contaminação por Mn pode ocorrer por ingestão, pesquisas revelaram que pessoas que consomem água com níveis de manganês acima da média apresentam sintomas como rigidez muscular, tremores das mãos e fraqueza. Estudos em animais constataram que o excesso de manganês no organismo provoca alterações no cérebro, e ainda pode levar à impotência, pois danifica os testículos (MARTINS, 2003).

Segundo *United States Environmental Prtotection Agency (*USEPA: 2000) e HICKEY (1995) a ingestão diária recomendada para um adulto é de 10 mg de Mn para um indivíduo com 70 kg. E de acordo com a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde os níveis de Mn na água para consumo não deve ultrapassar 0,1 mg L^{-1}.

4.1.10 Exposição ao níquel

O excesso de níquel no organismo humano pode causar alergia, rinite, sinusite, câncer das cavidades nasais e também do pulmão e outros órgãos, nefro toxidade e alterações hormonais (OLIVEIRA, 2003). De acordo com a WHO (1991) recomenda-se que a ingestão diária de alimentos com níquel seja de aproximadamente 0,5 mg, ou 7 µg kg^{-1} corpóreo para um adulto de 70 kg.

4.1.11 Exposição ao zinco

O zinco está presente na dieta associado às moléculas orgânicas (por exemplo, proteínas e carboidratos) ou na forma de sais inorgânicos (como suplementos alimentares ou em alimentos fortificados). Durante a digestão as

moléculas são quebradas liberando o Zn em seu composto original. O zinco absorvido é levado ao fígado e segue para outros tecidos (COZZOLINO, 2005).

Na Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 269, de 22 de setembro de 2005 é recomendado pela ANVISA a ingestão diária 7 mg Zn e de acordo com a Portaria do Ministério da Saúde 2914/11, 5 mg L^{-1} é o limite máximo para a ingestão de Zn em água para consumo (MS, 11; ANVISA, 2005).

4.2 Contaminação da água

Dados sobre a contaminação por metais presentes na água da represa Billings foram relatados por alguns autores e também por órgãos fiscalizadores ambientais (MUNIZ, 2004; SAMPAIO, 2007; CETESB, 2000 a 2008; SABESP, 2008). Estes dados são apresentados nas TAB. 3 e 4, onde foram detectadas concentrações dos elementos Cr, Mn, Ni, Pb e Zn (SAMPAIO, 2007; CETESB, 2000 a 2008; SABESP, 2008).

Nesses estudos foram identificadas amostras acima dos limites estipulados pelo CONAMA 20/86 no período de 1997 a 2004 para os metais Cd, Pb, Cu, Mn e Hg (TAB. 3). Foram obtidas amostras com níveis de concentrações dos metais Cd, Cu, Hg, Mn e Pb acima do limite estabelecido, sendo Cd no período de 1997 a 2001 e no ano de 2004. A presença elevada de Pb pode ser observada durante o ano 2000. Em relação ao Mn e Hg as maiores concentrações foram obtidas no período de 2002 a 2004 (TAB. 3).

Observando a TAB. 3, verifica-se que os pontos Bororé, Taquacetuba, Pedreira e Alvarenga foram os que apresentaram amostras com os maiores níveis de metais potencialmente tóxicos presentes na água. Em relação ao metal Pb, foram obtidas amostras com valores cerca de 90 vezes acima do limite estipulado pelo CONAMA 357/05 (0,3 mg L^{-1}), no ponto Pedreira (SAMPAIO, 2007). A situação em relação ao Cr é também em Pedreira preocupante, pois foram obtidas amostras com concentração cerca de 190 vezes acima do limite estabelecido pelo CONAMA 20/86 que é 0,05 mg L^{-1} (SAMPAIO, 2007). No ponto Bororé, a concentração de Cr obtida foi cerca de 50 vezes acima do valor estipulado pelo CONAMA 357/05. Os pontos Alvarenga e Taquacetuba apresentaram as menores concentrações de Cr, no entanto, também com níveis acima do limite estabelecido.

Observando a TAB. 4, o cobre dissolvido apresentou 50% dos resultados acima do limite de 0,01 mg L^{-1} estabelecido pelo CONAMA 357/05. Em relação ao

Pb e Mn aproximadamente 35% dos resultados estavam acima do limite (0,01 e 0,1 mg L^{-1} respectivamente) estabelecido pelo CONAMA 357/05. Quanto ao Hg e o Ni cerca de 20 e 30% estão acima dos os limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05, estes são respectivamente 0,0002 e 0,025 mg L^{-1}. Os elementos Cd, Cr, e Zn também apresentaram cerca de 20% dos valores acima dos limites 0,001, 0,05 e 0,18 mg L^{-1} respectivamente.

Estes dados são preocupantes, pois as pessoas que residem no entorno da represa captam água das margens para consumo doméstico sem tratamentos convencionais (MUNIZ, 2004).

Comparando as TAB. 3 e 4 verifica-se que os níveis metálicos presentes na água do reservatório aumentaram significativamente no ano de 2006 para os metais Pb, Cr, Ni e Zn, indicando a contínua entrada de contaminantes na represa.

Durante o período de funcionamento do sistema de flotação a CETESB realizou monitoramentos periódicos nas águas do reservatório. Nas TAB. 3 e 4 são apresentados os níveis de concentrações dos metais e os valores estipulados pelo CONAMA. Os resultados foram colocados em tabelas separadas, pois os limites estabelecidos pelo CONAMA foram alterados em 2005 (SABESP; 2008; SAMPAIO, 2007; CETESB, 2001 a 2008; MUNIZ, 2004).

A contaminação presente na água afeta diretamente a população do entorno uma vez que existem famílias que utilizam a água captada na represa para consumo direto sem tratamentos convencionais (ALVES DA SILVA, 2008; SAMPAIO, 2007).

TABELA 3. Resumo das análises de metais traço, macronutrientes e micrutrientes em amostras de água da Represa Billings, 1997-2004

Coletas	Cd**	Pb**	Cu**	Cr**	Fe**	Fe*	Mn**	Hg**	Ni**	Zn**	Fonte
1997-2001	0,0014	0,04114	0,00543	0,04773	-	-	-	0,00033	0,0117	0,01143	MUNIZ (2004)
2000	0,005	0,08	0,02	< 0,050	0,39	-	0,06	< 0,001	< 0,01	0,01	CETESB (2001)
2001	0,001	0,04	0,01	< 0,050	0,43	-	0,06	0,0005	0,02	0,01	CETESB (2002)
2002	< 0,001	i < 0,1	< 0,01	< 0,050	1,15	-	0,11	0,007	< 0,01	0,02	CETESB (2003)
2003	i < 0,01	i < 0,1	< 0,01	< 0,050	0,31	-	0,1	0,0002	< 0,02	0,09	CETESB (2004)
2004	i < 0,005	i < 0,1	< 0,01	< 0,010	0,29	-	0,1	< 0,0001	< 0,02	0,08	CETESB (2005)
Padrão de qualidade (mg L^{-1})	**0,001**	**0,03**	**0,02**	**0,05**	**-**	**0,3**	**0,1**	**0,0002**	**0,025**	**0,18**	**CONAMA 20/86**

Legenda:
Observação: Valores máximos durante o ano em mg.L-1;
i - Conformidade indefinida quanto ao limite da classe, devido à análise laboratorial não ter atingido os limites legais;
*Dissolvido;
** Total.

TABELA 4. Resumo das análises de metais em amostras de água da Represa Billings, 1995-2008

Local	Coleta	AL	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Zn	Fonte
Bororé	2005	0,37	i < 0,005	< 0,1	n.d.	< 0,01	0,37	0,08	< 0,0001	< 0,02	0,03	CETESB (2006)
	2006	0,25	< 0,0001	0,01	n.d.	0,01	0,35	0,1	< 0,0002	< 0,02	0,08	CETESB (2007)
Bororé[ds]	2006	n.d.	n.d.	0,418	0,308	2,307	n.d.	0,137	n.d.	0,027	0,297	SAMPAIO (2007)
Bororé[as]		0,243	n.d.	0,334	0,314	1,403	n.d.	0,337	n.d.	0,369	0,21	
Taquacetuba	2006	0,18	i < 0,005	i < 0,1	< 0,01	0,02	0,43	0,06	< 0,0002	0,03	0,08	CETESB (2007)
Taquacetuba[ds]	2006	n.d.	n.d.	0,329	0,016	0,142	n.d.	0,109	n.d.	0,014	0,674	SAMPAIO (2007)
Taquacetuba[as]		1,316	n.d.	0,428	0,059	0,282	n.d.	0,151	n.d.	0,031	0,083	
Pedreira[s]	2006	n.d.	n.d.	0,969	0,142	9,774	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,00004	24,765	SAMPAIO (2007)
Alvarenga[s]	2006	n.d.	n.d.	0,331	0,0048	0,214	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	0,184	
Bororé	2007	n.d.	0,0002	0,008	n.d.	< 0,02	n.d.	0,13	< 0,0002	< 0,02	< 0,04	CETESB (2008)
Bororé	2007	n.d.	0,0015	< 0,005	<0,02	< 0,003	0,15	0,02	< 0,0005	< 0,0057	< 0,05	SABESP (2008)
VMP (mg L^{-1})		**--**	**0,001**	**0,01**	**--**	**0,05**	**--**	**0,1**	**0,0002**	**0,025**	**0,18**	**CONAMA 357/05**

i – Conformidade definida quanto ao limite da classe, devido à análise laboratorial não ter atingido os limites legais;

[a] e [d] – Códigos relativos à travessia das balsas no sentido SBC à São Paulo, a = “antes” e d = “depois”; [s] Período seco.

4.3 Contaminação dos peixes

Um dos casos conhecidos por contaminação de metais na represa foi o despejo dos efluentes, atribuídos à empresa Solvay-Indupa, contendo Hg. Em dezembro de 1998, o *Greenpeace* revelou a contaminação do Rio Grande por mercúrio, ocasionados pelo dejetos dos efluentes da empresa Solvay-Indupa. A entidade ambientalista coletou amostras de sedimento no leito do rio antes e depois deste passar pela instalações da Solvay. Estas amostras foram analisadas pelo laboratório da Universidade de *Exeter*, no Reino Unido.

De acordo com a reportagem do GREENPEACE de 16 de dezembro de 1998, a CETESB (1996) também aponta a Solvay-Indupa como responsável pela contaminação por mercúrio do reservatório do Rio Grande. Segundo relatório do órgão ambiental publicado em 1996, o Braço do Rio Grande é o que apresenta os maiores índices de contaminação de toda a represa, devido ao recebimento do efluente gerado pelo Complexo Solvay do Brasil.

A avaliação dos níveis de metais potencialmente tóxicos em peixes consumidos localmente é o primeiro passo para avaliação de riscos à população humana devido à contaminação ambiental (NIENCHESKI, et al., 2001).

Este é um dado preocupante, pois segundo PETRERE JR *et al.,* (2006) e CASTRO (2008) o peixe capturado na Billings é considerado o principal alimento consumido pelos pescadores e familiares.

ALVES DA SILVA, 2008 e RANZANI DE PAIVA, *et al*., (2006) afirmam que existe um contingente de mais de 100 famílias que vivem exclusivamente da atividade pesqueira artesanal de pequena escala. Segundo os autores, entre as comunidades de pescadores, destacam-se cinco regiões pesqueiras: Rio dos Porcos (Capivari), Ilha dos Biguás (Casa Caída), Taquacetuba Fundo, Bororé e Pedreira (CASTRO *et al*., 2004). De certa forma, essas famílias são vistas como grupos de potencial exposição a possíveis metais contaminantes presentes no pescado. Os principais peixes capturados na represa Billings são: acará, tilápia, lambaris e traíra (CASTRO, 2004; PETRERE JR, 2006).

ALVES DA SILVA (2008) descreve alguns aspectos sociais e econômicos, como os problemas enfrentados pelos pescadores da Billings, tais como a redução da quantidade e qualidade do pescado, extinção de muitas espécies de peixes, devido à poluição no reservatório, tendendo, inclusive a

possibilidade da eliminação definitiva da atividade de pesca artesanal e profissional na região.

Na TAB. 5 são apresentados os limites dos metais em tecido de peixes na legislação nacional ANVISA, Portaria 685/98 e internacional Comunidade Européia (CE) n° 465/01, bem como os resultados dos estudos de metais em peixes capturados na represa Billings realizados por ROCHA (1986).

TABELA 5. Concentração de metais presentes na musculatura dos pescados capturados na represa Billings (ROCHA, 1986)

Espécie	Local da coleta	Cádmio total	Chumbo total	Cobre total	Cromo total	Mercúrio total	Zinco total	Fontes
Valores máximos de peso de peixe fresco		1 mg Kg^{-1}	2 mg Kg^{-1}	-----	-----	0,5 mg Kg^{-1}* 1,0 mg Kg^{-1}**	-----	Portaria 685/98
		0,05 mg Kg^{-1}	0,2 mg Kg^{-1}	-----	-----	0,5 mg Kg^{-1}***	-----	Reg. (CE) Nº 465/01
Traíra	Captação Sabesp	<0,01-0,05	>0,24-0,32	0,34-0,86	<0,12-<0,13	0,24-2,77	3,5-5,51	Rocha (1986)
Traíra	Riacho Grande	0,07	<026	0,27	<0,13	0,20	3,25	
Tilápia	Riacho Grande	0,06-0,06	<0,24-0,28	0,33-0,38	<0,10-<0,12	0,07-0,71	5,35-5,75	
Acará	Captação Sabesp	<0,01-0,10	<0,27-0,97	1,27-1,63	<0,14-0,54	0,06-0,44	4,42-8,91	

(----) – não informado;
(*) peixes não predadores;
(**) peixes predadores;
(***) peixes predadores e não predadores.

Nas amostras de peixes analisadas por Rocha, os metais Cd, Pb e Hg (tanto para predadores ou não predadores) encontravam-se em níveis superiores aos limites estabelecidos pela CE, como pode ser observado na TAB. 5. Em relação à Portaria 685/98 o único elemento dentro dos padrões foi o Cd e para os metais Cu, Cr, Zn, e Ni não havia limites estipulados pelas legislações nacional e internacional.

5. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Em espectrometria de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*) mede-se a absorção (variação de intensidade) de uma radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte especifica, por átomos gasosos no estado fundamental da amostra. O principio fundamental da AAS foi enunciado em 1860 por Kirchhoff: “Em condições especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles próprios emitem”. Em 1900, Max Planck estabeleceu a lei quântica de absorção e emissão de radiação de um átomo em comprimento de onda definido. Somente em 1955, o físico Alan Walsh propôs o conceito da AAS e o primeiro protótipo do equipamento.

A base do conceito é que a maior parte dos átomos em uma chama permanece em seu estado fundamental. Assim, um elemento metálico no estado atômico e de vapor, pela transição de seus elétrons para um nível mais energético, absorve a radiação de certo comprimento de onda específico. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração de átomos do elemento no estado fundamental (ULRICH, 2011).

Na espectrometria de absorção atômica, a correlação entre o sinal analítico, registrado pelo aparelho, e a quantidade do analito na amostra é obtida com poucos estágios intermediários: atomização, transporte, absorção e registro da leitura. Durante a atomização térmica, o analito é convertido à fase gasosa e então é transportado para dentro e para fora do atomizador (FIG. 1). Nesse processo, forma-se uma camada de absorção transiente com certo número de átomos (SARKIS, 2006).

A exposição dessa nuvem de átomos a uma radiação de comprimento de onda específico, proveniente de uma fonte primária (lâmpada de cátodo oco), produz a absorção que, na saída do atomizador, irá se transformar em um sinal elétrico no sistema de leitura. Um monocromador separa as linhas espectrais produzidas pela fonte e as que saem do atomizador, e, geralmente, uma fotomultiplicadora (mais recentemente detectores no estado sólido), transforma a radiação não absorvida em corrente elétrica que é amplificada e medida por um amperímetro. Assim, a forma resultante da curva de calibração (curva analítica) dependerá das características particulares de todos esses processos.

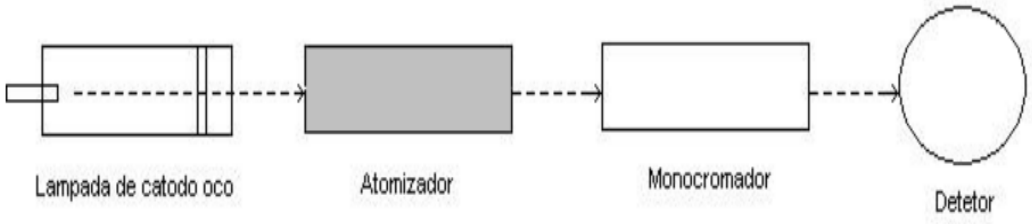


FIGURA 1. Esquema simplificado de um espectrofotômetro de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica é uma das técnicas mais usadas para controle de processos devido a sua rapidez, reprodutibilidade, sensibilidade e exatidão, para determinações de metais em amostras principalmente na forma de solução. Emprega-se absorção atômica com atomização em por vapor frio para elementos ao nível de µg L^{-1} ou mg L^{-1}.

Em ambas há interferência espectral (emissão e absorção) entre os elementos e, também, da matriz, como ocorre em todas as outras técnicas espectrométricas. As interferências, quando se utiliza forno de grafite, podem ser mais criticas devido às altas temperaturas de trabalho. Assim, muitas vezes necessita-se uma separação prévia dos elementos traços da matriz (ULRICH, 2011).

5.1 Geração de vapor frio acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica (CVAAS)

O método CVAAS, que foi usado neste trabalho para determinação de mercúrio total é simples, apresenta boa sensibilidade. A determinação de mercúrio por CVAAS dispensa o uso da chama para a atomização do metal, porque no produto final a ser submetido à operação, o Hg inorgânico é reduzido a seu vapor monoatômico por meio de um agente redutor. Por tanto, o método consiste na redução de íons Hg^{+2} a Hg^{0} (estado fundamental), com posterior transporte, através de um fluxo de gás argônio, para uma célula de quartzo colocada na posição do atomizador.

Na célula, o vapor de mercúrio absorve parte da radiação emitida por uma lâmpada de catodo oco do elemento mercúrio e assim, através de interpolação em uma curva analítica obtém-se a concentração de mercúrio na amostra. Para reduzir o analito ao seu estado metálico pode-se utilizar o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) ou cloreto estanoso ($SnCl_2$).

Para a determinação de metilmercúrio (MeHg), contudo, há a necessidade de se distinguir o Hg total do MeHg em uma determinada amostra, antes da medida no espectrofotômetro. A metodologia foi baseada nos trabalho de ULRICH (2006).

6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPMS), desde sua introdução em 1961, tomou frente no campo da espectroscopia atômica analítica, tornando-se uma importante ferramenta tanto na pesquisa fundamental quanto aplicada. O ICPMS é rotineiramente aplicado na determinação quantitativa da composição de elementos de uma diversidade de materiais, em muitos laboratórios ao redor do mundo. O rápido desenvolvimento e aceitação do ICPMS são atribuídos à sua incomparável característica analítica na determinação qualitativa e quantitativa na composição dos elementos traço em uma amostra (ROSA, 2011).

A técnica ICPMS mostrou-se eficiente na análise multielementar na determinação de uma ampla faixa de concentração na mesma amostra, ampliando as possibilidades analíticas. Pode-se ainda aplicar esta técnica em diversas áreas do conhecimento, como na indústria nuclear e alimentícias, no monitoramento ambiental e saúde com a realização de análises de elementos traço em diversas matrizes (URICH, 2001).

O ICPMS é constituído por cinco partes principais, a saber: sistema de introdução de amostras, fonte de ionização, sistema de focalização, analisador de massas e detector de íons (FIG. 2).

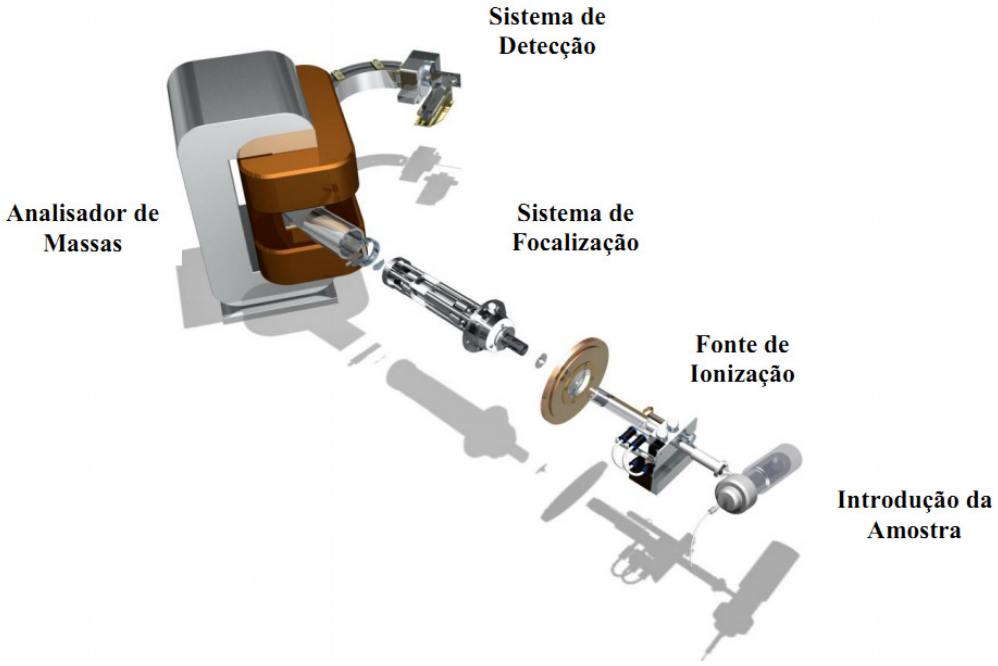


FIGURA 2. Representação os principais constituintes do ICPMS
Fonte: Sarkis, J. E. S., 2007

Um nebulizador direcionado a fonte de plasma é utilizado para introdução de amostras, sendo finamente dispersas em um plasma de argônio a uma temperatura de 6000 a 8000 K. A esta temperatura 99% dos elementos são ionizados oferecendo 100% de eficiência. O plasma é formado por um gerador de radiofreqüência aplicado sob um fluxo de argônio.

6.1 Fonte de plasma

A fonte de plasma de um ICPMS é composta por uma tocha de quartzo, uma espiral de cobre, o gerador de radiofreqüência e fluxo de gás argônio.

O acoplamento ou a carga da espiral de 2 a 4 voltas de um fino tubo de cobre, resfriado por água ou um fluxo de gás, é localizada na parte exterior a alguns milímetros abaixo da entrada da tocha. A corrente de radiofreqüência suprida pelo gerador produz um campo magnético usualmente de 27 ou 40 MHz no sistema usado, dentro da tocha o campo encontra-se ao longo do eixo. A descarga é iniciada na tocha fria por uma faísca a partir de um espiral Tesla, a qual fornece elétrons livres para unir-se com o campo magnético. Os elétrons no plasma, em torno do campo magnético, formam linhas em órbita circular e a

energia elétrica fornecida pela espiral é convertida em energia cinética dos elétrons. Em pressão atmosférica, os elétrons livres colidem com os átomos de argônio, os quais têm sua energia transferida e então o plasma é formado, representando uma descarga brilhante. Nas freqüências usadas, o aparecimento de um efeito pelo aquecimento na indução por radiofreqüência assegura que a maior parte da energia é acoplada da parte externa para parte interna, ou na região de indução do plasma. A FIG. 3 demonstra a formação da tocha (ULRICH, 2001).

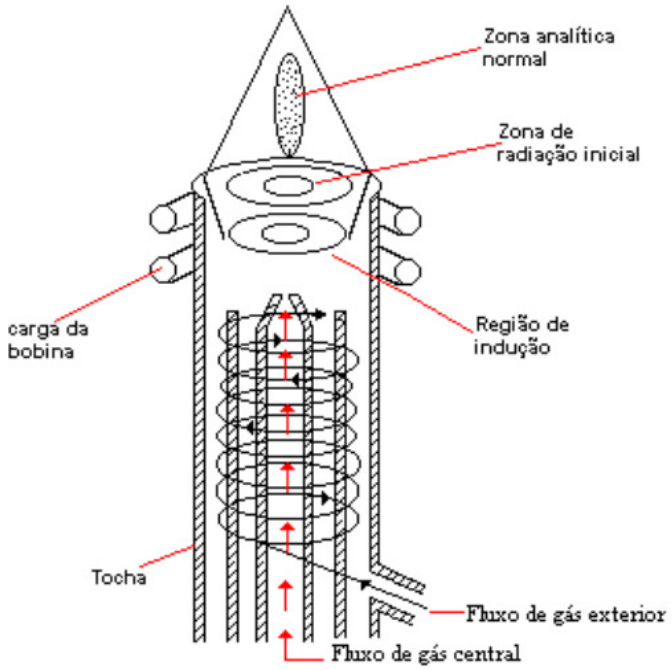


FIGURA 3. Representação da tocha do ICPMS

Fonte: Ulrich, J. C., 2001

A tocha de quartzo comumente utilizada contém três tubos concêntricos pelos quais circulam o fluxo de gás refrigerante, o fluxo auxiliar e o fluxo de gás central.

O fluxo de gás exterior, designado de fluxo refrigerante, protege as paredes do tubo e atua como um gás suporte do plasma principal. O segundo fluxo de gás o qual é introduzido por um espaço próximo do primeiro, designado como fluxo auxiliar é principalmente usado para assegurar-se de que o plasma quente é mantido claro e limpo na ponta do tubo injetor do capilar central, para prevenir que ele se desfaça, sendo utilizado, portanto para estabilizar o plasma

durante a introdução da amostra. O fluxo usado depende do tipo da tocha e geometria da carga da espiral e os valores comuns estão entre O e 1,5 L min^{-1}. O fluxo de gás central, muitas vezes chamado de injetor, nebulizador ou fluxo carregador, transporta o aerossol a partir do sistema de introdução da amostra, e é usualmente cerca de 1 L min^{-1}. Este é suficiente, no pequeno diâmetro do tubo injetor, para produzir uma alta velocidade do jato de gás o qual faz um resfriamento através do centro do plasma, designado de canal central ou eixo (ROSA, 2011).

O fluxo injetor de gás perfura um canal através do centro do plasma, carregando a maior parte da amostra em aerossol. O gás no centro do canal é aquecido principalmente pela radiação e condução, enquanto a temperatura na região de indução do plasma pode ser tão alta quanto 10000 K, no canal central a temperatura cinética do gás é provavelmente entre 5000 K e 7000 K na extremidade da tocha (ULRICH, 2001).

A energia é acoplada principalmente de dentro da região externa, a qual é fisicamente distinta do canal central através do qual a amostra em aerossol viaja. Esta separação física entre a região onde a energia elétrica é adicionada e a região contendo a amostra é uma razão para a suavidade das interferências físicas e químicas no ICP se comparado com as outras fontes espectroquímicas (ROSA, 2011).

6.2 Radiofreqüência (RF)

A unidade de radiofreqüência (RF) é responsável pela geração do sinal de alta frequência e alta tensão (sinal de RF) necessária à criação do plasma no dispositivo do ICP-MS denominado de tocha.

O sinal de RF possui frequência de 27 ou 40 MH z e é emitido com uma potência de cerca de 2 KW. Este sinal é aplicado a uma bobina de RF localizada ao redor da tocha, cujo interior é submetido a um fluxo de gás argônio. O intenso campo eletromagnético criado pela bobina acelera os elétrons, provocando colisões entre os átomos de argônio e, portanto, ionização. Dessa forma, cria um plasma de alta energia, com uma temperatura interna maior que 6000 K. A amostra sob análise é introduzida, na forma de aerosol, no interior deste plasma e é simultaneamente ionizada. Os íons produzidos são extraídos do

plasma e direcionados ao sistema analisador do ICP-MS que, posteriormente, gerará o espectro correspondente (ROSA, 2011).

O circuito do oscilador de RF utilizado no ICP-MS é composto por um circuito eletrônico tanque (capacitor em paralelo com um indutor) que provoca ressonância na frequência desejada. Os valores de 27 ou 40 MHz foram escolhidos de modo a casar as impedâncias da bobina de RF com a do plasma e proporcionar máxima eficiência na transmissão de energia (ULRICH, 2001).

Usualmente, além do sinal de RF, são aplicados pulsos de alta tensão que fornecem elétrons livres ao campo eletromagnético. Isto favorece a abertura do arco que origina o plasma (ignição). Toda a rotina de ignição e extinção do plasma é controlada através do programa de computador que gerencia toda operação do ICP-MS, inclusive em caso de falhas (ROSA, 2011).

6.3 Extração de íons

O feixe de íons formado na região da fonte do plasma é extraído desta região por diferença de pressão indo direto para a região de focalização. Primeiramente os íons fluem através de um orifício amostrador (aproximadamente 1 mm de diâmetro em um cone frio) para dentro de um sistema de vácuo. Forma-se um jato sendo que a sua seção central caminha em direção a um orifício de um *skimmer* (outro cone amostrador), o qual também tem aproximadamente 1 mm de diâmetro. O gás extraído contendo os íons atinge velocidades supersônicas, expandem-se na câmara de vácuo e alcançam o orifício do *skimmer* em apenas alguns micro segundos (ULRICH, 2001). Uma interface de extração é mostrada na FIG. 4.

Nesta região o feixe é acelerado, colimado e arremessado violentamente em um campo magnético onde os íons são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Nesse processo ocorrem colisões entre os íons e as paredes do magneto. Ocorre também repulsão eletrostática entre eles, dessa forma alguns íons perdem energia cinética. Essa perda é compensada por nova aceleração e arremesso contra um campo elétrico (voltagem de aceleração no máximo de 8kV) normalizando as energias individuais (ROSA, 2011).

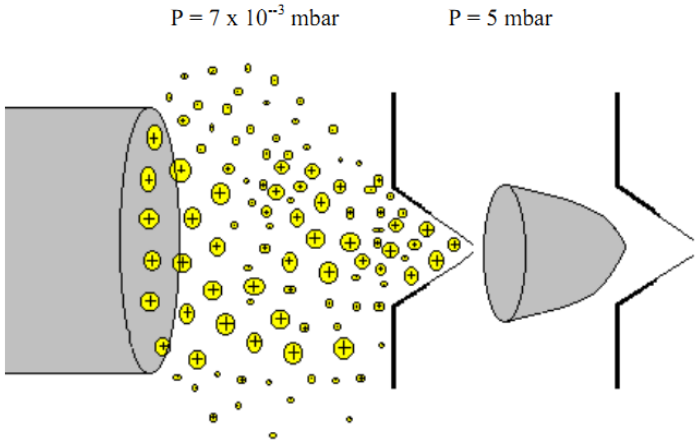


FIGURA 4. Interface de extração do ICPMS

Fonte: Ulrich, J. C., 2001

Finalmente o feixe homogêneo chega ao sistema analisador que é dotado de detectores tipo copo de *Faraday* ou multiplicador de elétrons. A denominação deste último é devida ao fato que os íons com a mesma razão massa/carga quando atingem a superfície do detector arrancam os elétrons, que são acelerados devido à diferença de potencial e, no choque com a superfície do detector, são multiplicados (ROSA, 2011).

6.4 O Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma Indutivo (HR-ICPMS)

Um HR-ICPMS se difere de um ICPMS por possuir dois analisadores de massa, sendo um eletrostático e um magnético, possibilitando a resolução de milésimos de unidades de massa atômica. O feixe iônico formado passa por duas separações sucessivas, a primeira em função da razão massa/carga e a segunda em função de sua energia, fornecendo alta resolução (ROSA, 2011).

7. MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme mencionado anteriormente, o objetivo deste trabalho consiste em realizar uma avaliação temporal correlacionando os metais potencialmente tóxicos presentes nas amostras de água e peixe coletadas na represa Billings e correlacionar estes dados com os valores de vazão da entrada das águas do rio Pinheiros no reservatório.

7.1 Caracterização da área

A bacia do Alto Tietê é dividida em cinco sub-bacias, sendo que a sub-bacia Billings-Tamanduateí possui uma área de drenagem de 1.025 Km², tem como principais corpos d'água os reservatórios: Billings, Rio Grande e Rio das Pedras, formados a partir do represamento dos rios Grande ou Jurubatuba, Pequeno, Pedra Branca, Taquacetuba, ribeirões Pires, Bororé, Cocaia, Guacuri e córregos Grota Funda e Alvarenga (CAPOBIANCO, 2002; JESUS, 2006).

A represa Billings é o principal reservatório de abastecimento de água da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) que junto com seus braços formadores, o braço Rio Grande Rio Pequeno, Bororé, Taquacetuba, Capivari e Pedra Branca, formam o Complexo Billings (FURLAN, 2011).

A represa Billings possui 10.814,20 hectares de espelho d'água, correspondendo a 18% da área total de sua bacia hidrográfica, que ocupa um território de 58.280,32 ha (582,8 km²). Faz limite, a oeste, com a Bacia Hidrográfica da Guarapiranga e, ao sul, com a Serra do Mar (SABESP, 2009; MANANCIAIS 1999). A FIG. 5 a situação atual da represa Billings. É rica em biodiversidade, o que propiciou múltiplas atividades, como a instalação de colônias de pescadores, estaleiros e atividades agrícolas (FURLAN, 2011; CETESB, 1992).

FIGURA 5. Represa Billings. Fonte: EMAE (2009)

O reservatório é subdividido em cinco regiões (FIG. 6), denominadas braços, os quais correspondem às sub-bacias hidrográficas Braço do Rio Grande ou Jurubatuba, separado do corpo central pela barragem da Rodovia Anchieta (SP – 150) desde 1981, Braço do Rio Pequeno, Braço do Rio Capivari, Braço do Rio Pedra Branca, Braço do Taquacetuba, Braço do Bororé, Braço do Cocaia e Braço do Alvarenga (JESUS, 2006).

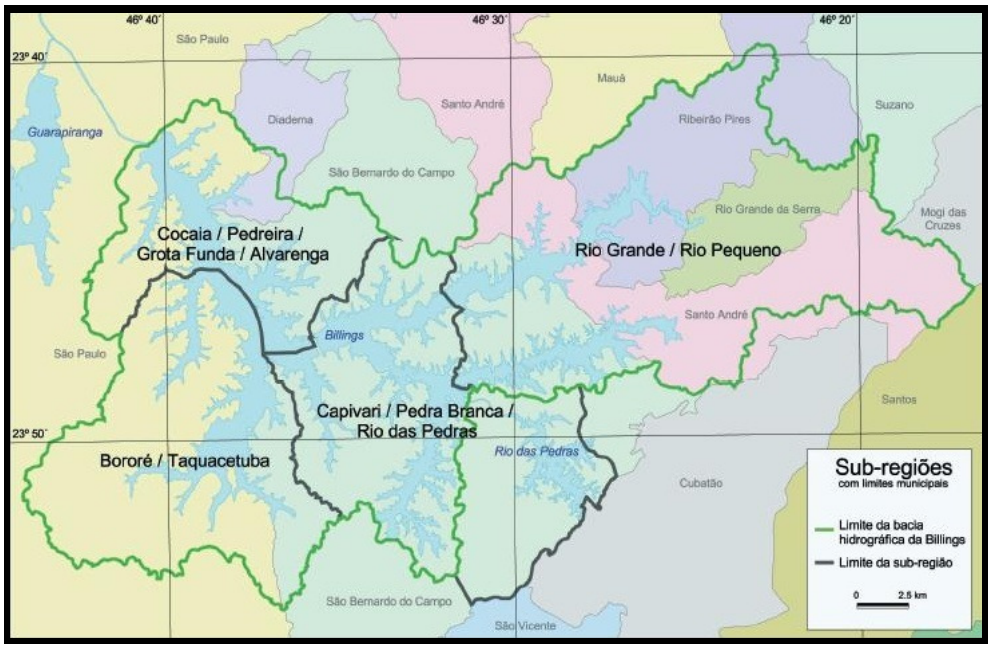


FIGURA 6. Sub-regiões da represa Billings (WHATELY, 2003)

O reservatório está localizado no aglomerado mais extenso e populoso da América do Sul (FIG. 7), com um dos maiores complexos industriais do mundo (FAVARO, 2007). Dentro deste contexto, a represa Billings está localizada em uma Área de Proteção Ambiental (APA), onde se encontram muitas propriedades irregulares e/ou de risco. Além destes problemas nos períodos de elevados índices pluviométricos a represa recebe as águas do rio Pinheiros e Tietê sem qualquer tratamento prévio (FURLAN, 2011).

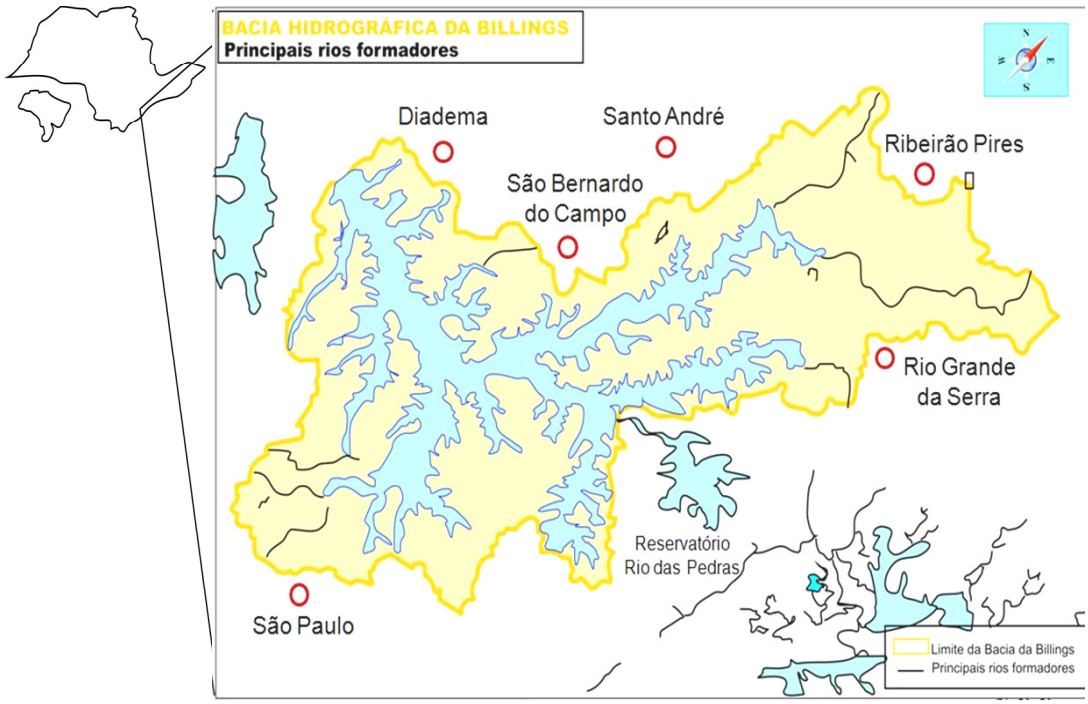


FIGURA 7. Localização da Bacia da represa Billings e seus principais rios formadores na Região do Estado de São Paulo (Brasil)

Esta região apresenta áreas degradadas causadas não apenas pela erosão, mas também pela poluição de cargas difusas, como recente sedimentação. Uma quantidade expressiva de sedimentos é carregada ao reservatório desde o início de sua operação em 1935. Tentando minimizar a poluição, no fim da década de 80 no reservatório Rio Grande foi separado da represa Billings (FAVARO, 2007).

7.2 Amostragem

As amostragens foram realizadas no âmbito do projeto “Qualidade Ambiental na Represa Billings e Seus Reflexos na Atividade Pesqueira e na

Saúde do Pescador" em desenvolvimento como parte da colaboração Grupo de Caracterização Química e Isotópica (GCI) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo (SAA), pelo Instituto de Pesca (IP).

7.1.1 Amostragem de Água

As regiões estudadas foram previamente estabelecidas, de acordo com os dados levantados em RANZANI DE PAIVA *et al*., (2006); ALVES DA SILVA, (2008); CASTRO *et al.,* (2008), sobre as principais concentrações e áreas de pesca profissional na represa Billings, contemplando as seguintes regiões:

- ✓ Região de Sete Praias,
- ✓ Alvarenga,
- ✓ Braço Bororé (início, meio e fim),
- ✓ Braço Taquacetuba (meio e fim),
- ✓ Braço do rio Pequeno (início, meio e fim) e
- ✓ Braço Capivari.

Os locais de coleta de água no reservatório Billings foram selecionados em função dos principais pontos de atividades pesqueiras e captação de água para consumo. Na TAB. 6 e na FIG. 8 estão representados os 13 pontos de coleta do respectivo estudo.

TABELA 6. Locais de amostragem de água

Ponto	Local
Ponto 1	Rio dos Porcos - Braço Capivari
Ponto 2	Summit Control - Capivari/Rio Pequeno
Ponto 3	Ilha do Biguá - Corpo central da represa
Ponto 4	Casa Caída - Corpo central da represa
Ponto 5	Barragem – Taquacetuba
Ponto 6	Foz de Taquacetuba
Ponto 7	Braço Bororé
Ponto 8	Foz de Bororé
Ponto 9	Alvarenga
Ponto 10	Pedreira
Ponto 11	Margem Bororé
Ponto 12	Margem Capivari 1
Ponto 13	Margem Capivari 2

Foram realizadas viagens de barco com a colaboração de pescadores da região de São Bernardo do Campo e São Paulo, coletando amostras nos locais específicos da atividade pesqueira, com auxílio de um *Global Positioning System* (GPS). Todos os pontos foram georeferênciados em mapas, através do aplicativo ArcGIS versão 9.0, empregando a base cartográfica digital do IBGE em escala 1:1.000.000 (Folha SF-23 Rio de Janeiro).

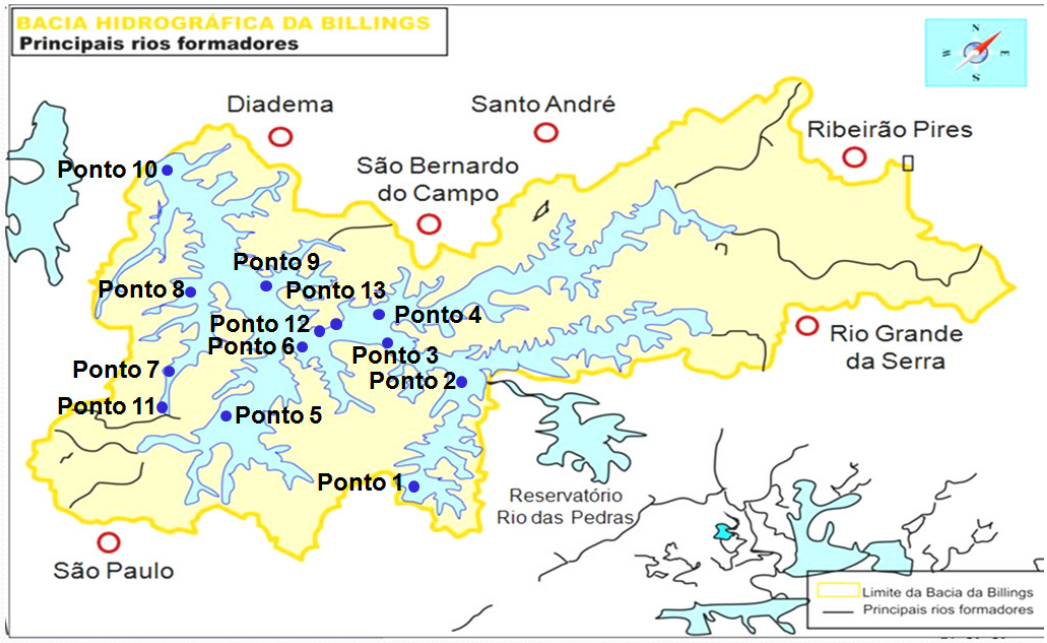


FIGURA 8. Representação dos pontos de coleta de água no Reservatório Billings

As amostras de água foram coletadas em três profundidades: superfície (S), meio (M) e fundo (F). Foram analisados os analitos comumente acompanhados pela CETESB e encontrados em maiores concentrações nos peixes, estes correspondem: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn, que foram determinados e quantificados pela técnica HR-ICPMS.

O Ponto 1 refere-se ao ponto de controle da represa, é considerado o ponto com menor concentração de contaminantes. De acordo Jesus (2006), o Ponto 2 na FIG. 8 representa à localização próxima a barragem reguladora Canal das Pedras, cuja função é o transporte das águas do reservatório Billings ao reservatório Rio das Pedras, do qual são destinadas à Usina Henry Borden para geração de energia elétrica, em Cubatão. Os Pontos 3 e 4 são pontos em que os pescadores da região costumam realizar as coletas.

No Ponto 5, está representado o sistema produtor Taquacetuba-Guarapiranga, que segundo Matsuzaki (2007), consiste na transposição das águas do Braço Taquacetuba à represa Guarapiranga com a finalidade de suprimento de água à população da Região Metropolitana de São Paulo.

O Ponto 6 foi escolhido por representar a entrada das águas no braço Barragem do reservatório. Os Pontos 7 e 8 representam as coletas do núcleo Bororé sendo ponto 7 a parte interna e ponto 8 a principal entrada de água. O

Ponto 9 corresponde ao ponto Alvarenga, este ponto foi selecionado por estar próximo a entrada das águas do rios Pinheiros e Tietê.

Outro ponto no que diz respeito aos locais de captação de água, no Ponto 10 está representado a Usina Elevatória de Pedreira. Conforme a EMAE (2008), neste local ocorre o bombeamento do Rio Pinheiros ao reservatório Billings.

As coletas de água foram realizadas trimestralmente no período julho/2009 a maio/2010. Para cada ponto de amostragem, foram coletadas amostras ao longo da coluna d'água, subdividindo-a em duas profundidades: água superficial, meio e água de fundo, as quais foram definidas em função do local em estudo.

Todo o procedimento de coleta, armazenamento e análises químicas das amostras de água, foram de acordo com os métodos 1638 e 200.8 de *United States Environmental Agency* - USEPA (1994 e 1995), o protocolo 3000 de *American Public Health Association* - APHA (1999) e estudos realizados por Milani *et al.* (2005) e Vicente-Martorell *et al.* (2009).

O equipamento utilizado para coleta de água foi uma garrafa *Van-Dorn*, e o volume de amostra coletado foi 5 litros. Em seguida, as amostras foram transferidas para recipientes de plástico polietileno com capacidade de 5 litros e devidamente identificadas com os respectivos pontos de amostragem. Os recipientes foram armazenados em caixas térmicas com gelo reutilizável e levados ao Laboratório de Caracterização Química e Isotópica – LCQ.

Imediatamente após as coletas, as amostras foram submetidas ao tratamento preliminar que constituiu em acidificação com ácido nítrico de um volume de amostra, não filtrada, e armazenado sob refrigeração até o momento das análises. Somam-se um total de 132 amostras. Sob os mesmos procedimentos aplicados às amostras, foram realizados controles utilizando água Milli-Q (Millipore, 18,2 MOhm) para verificação de possíveis interferências vindas de reagentes ou descontaminação inadequada de recipientes.

7.1.2 Amostragem de Pescados

Considerando que os recursos hídricos são o habitat natural de uma infinidade de espécies de peixes que podem ser usados como bioindicadores de contaminação ambiental (TRIEBSKORN et al., 2008; STEIN et al., 1992). Foram selecionadas as quatro principais espécies capturadas e consumidas pelos pescadores no entorno da represa Billings. No ultimo levantamento realizado por

ALVES DA SILVA (2009), os peixes mais consumidos são traíra, tilápia, lambari e acara.

As espécies selecionas pertencem a diferentes níveis tróficos, foram capturadas de forma passiva, são elas:

- ✓ *Hoplias malabaricus* (Traíra) é uma espécie piscívora, alimentando-se de uma combinação de peixes, corresponde a 20% do total de amostras.
- ✓ *Astyanax ssp* (Lambari) é uma espécie onívora, alimentando-se principalmente de detritos, material vegetal, mucilagens diatomáceas e invertebrados que ocorrem no sedimento, 17% do total de amostras representam o lambari.
- ✓ *Tilapia rendalli* possui uma dieta plânctons, sendo classificada como planctívoros. Cerca de 10% do número total de amostras são tilápias.
- ✓ *Geophagus brasiliensis* (bentófagos) se alimenta principalmente de material vegetal, algas filamentosas e particularmente macrófitas. Seu número amostral corresponde a 51% do total de amostras.

As coletas foram realizadas mensalmente, durante 12 meses, no período compreendido entre junho de 2009 até maio de 2010. Foram realizadas em 7 regiões de pesca (pontos de pesca ou pesqueiros) – FIG. 9. Desta forma, a avaliação do teor de metais nos pescados contou com um número amostral de 389 acarás, 130 lambaris, 89 tilápias e 148 traíras, totalizando 756 indivíduos.

A parte experimental deste projeto, incluso experimentos em campo, coleta e processamento dos indivíduos, foi realizada sob a coordenação de profissionais do Instituto de Pesca do Estado de São Paulo.

FIGURA 9. Representação dos pontos de amostragem de peixes no reservatório Billings

Os indivíduos foram obtidos junto à comunidade pesqueira da região que dispõem de licença de pesca obtida junto à Secretaria Especial de Aqüicultura e Pesca (SEAP). Uma vez coletados, cada indivíduo teve sua biometria identificada (peso total e eviscerado, comprimento total e padrão e quando possível identificação do sexo) no laboratório do IP.

O tecido remanescente foi congelado e cerca de 20 gramas foram enviados ao laboratório GCI no IPEN, para análise dos metais. Todo o protocolo adotado neste projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Experimentação Animal do Instituto de Pesca.

Todas as análises foram realizadas no laboratório de Caracterização Química e Isotópica (LCQ) que possui a *International Organization for Standardization (I*SO) *International Electrotechnical Commission* (IEC) 17025:2005 de acordo com as Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). O ensaio para análise de Hg total (THg) é acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) que está codificado com número 0903.001-010.

Os procedimentos para análise de THg e MeHg determinados e quantificados pela técnica FIA-CV-AAS foram baseados em trabalhos

desenvolvidos no laboratório (LIMA, 2005; ULRICH, 2003). A determinação dos demais metais foi realizada pela técnica HR-ICP-MS, sendo validada com o uso de materiais de referência certificados.

7.3 Equipamentos

Nas análises destrutivas para a determinação de metais potencialmente tóxicos presentes em tecido de peixes e nas águas da represa Billings utilizou-se o HR-ICP-MS *Element Finnigan* MAT, (Bremen, Germany, 1996). Este equipamento possui um sistema analisador de dupla focalização de íons com geometria reversa (Nier-Johnson), sendo um analisador magnético seguido de um analisador eletrostático. Pode operar em três modos nominais de resolução: baixa, média e alta.

Para a análise de THg e MeHg utilizou-se a técnica AAS-CV-FIA, com o equipamento Varian AA-220 FS Espectrofotômetro de absorção atômica, a 253,7 nm. Este espectrofotômetro foi acoplado a um sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio (FIA).

Utilizaram-se ainda:

- ✓ Balança digital Marte, modelo AL500;
- ✓ Balança semi-analítica Gehaka modelo BG 2000;
- ✓ Micropipetas Labmate volumes, 200 µL, 1 mL, 5 mL e 10 mL;
- ✓ Sistema de água Milli-Q-Plus (2000);
- ✓ Liofilizador Thermo Electron Corporation, Modulyod Freeze Dryer.
- ✓ *Ultrasonic Nebulizer*, CETAC *Technologies* INC. Modelo U-5000AT^{+}.

7.4 Análise de variância e de componentes principais dos dados obtidos

Os testes estatísticos foram aplicados aos dados obtidos nas análises quantitativas para avaliar o efeito dos analitos Al, Cr, Cu, Hg, Mg e Zn presentes nos tecidos de peixes nos diferentes pontos de coletas da represa Billings.

Foi realizada a análise de componentes principais (PCA), com o intuito da separação de grupos entre as variáveis, locais, metais, espécies e período. O teste foi realizado pelo programa Estatística.

Para se interpretar os dados obtidos nos materiais biológicos devem ser consideradas as mínimas diferenças significativas entre as variáveis (AYRES et al., 2005; PASSARI, 2011) e para o tratamento dos resultados foi utilizado o programa estatístico BioEstat 5.0.

O teste da análise de variância (ANOVA) compara a magnitude das variações entre as amostras, decompondo a variância total em duas partes:

- ✓ Entre as amostras, constituindo o chamado quadrado médio dos tratamentos;
- ✓ Dentre cada tratamento, comparando o denominado quadrado médio do erro experimental.

O teste da análise de variância consiste em analisar a razão entre esses quadrados médios (AYRES et al., 2005).

Aos dados obtidos nas análises quantitativas foram aplicados teste estatístico da ANOVA seguido pelo teste *t Student*. Os testes estatísticos foram aplicados ao nível de confiança de 95% ou seja $p < 0,05$.

As representações gráficas em boxplot também foram realizadas com o programa BioEstat.

As concentrações dos elementos analisados neste trabalho não foram distribuídas normalmente com base no teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov ($p < 0,05$). Desta forma, o teste de correlação não paramétrica *Spearman* foi utilizado para comparar a concentração dos elementos analisados versos peso total individualmente entre as espécies. Um $p < 0,05$ foi considerado como estatisticamente significativo. Estes testes estatísticos e os gráficos foram realizados utilizando o software de análise OriginPro (v.6.0) da Microcal™ Orging®.

As representações gráficas das avaliações temporais foram realizadas com o Excel 2007.

7.5 Materiais de laboratório

- ✓ Béquer de vidro;
- ✓ Chapa aquecedora Quimis (R);
- ✓ Colunas e tubos de quartzo;

- ✓ Dessecador de vidro borosilicato;
- ✓ Balões volumétricos de 100 mL;
- ✓ Estante suporte para colunas de quartzo;
- ✓ Lã de quartzo;
- ✓ Mesa agitadora tipo Shaker, Q-225.21, Quimis Ltda.;
- ✓ Tubos de polipropileno de 15 mL, 30 mL e 50 mL;
- ✓ Resina aniônica Dowex 1 x 8 100-200 Mesh;
- ✓ Lâmpada U.V.;
- ✓ Espátulas plásticas descartáveis;
- ✓ Pipetas Pasteur;
- ✓ Papel manteiga

7.6 Reagentes

- ✓ Ácido clorídrico P.A. destilado (HCl);
- ✓ Ácido nítrico P.A. destilado (HNO_3);
- ✓ Ácido perclórico P.A. ($HClO_4$);
- ✓ Ácido sulfúrico suprapur (H_2SO_4);
- ✓ Cloreto estanoso ($SnCl_2$);
- ✓ Cloreto de bromo (BrCl);
- ✓ Água obtida por sistema de purificação Milli-Q(R) com resistividade de 18,2MΩ.cm a 25°C;
- ✓ Gás argônio.

7.7 Preparo das amostras para análise de THg em tecido de peixe

A metodologia foi baseada nos trabalhos de *Lima* (2005), *Lima* (2000) e *Akagi* (1995), no entanto foi necessário modificá-los, pois os peixes coletados possuíam teor elevado de gordura, formando placas em meio à solução. Então, foi necessário realizar testes de robustez envolvendo os seguintes parâmetros: tempo e temperatura de digestão, massa da amostra e volume dos ácidos.

Um dos métodos utilizados foi descrito por *Akagi* (1995) de forma que eram necessários para cada amostra 5 mL de ácido nítrico (HNO_3), 10 mL ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 5 mL de ácido perclórico ($HClO_4$), todos concentrados, com massa final igual a 10 g e, embora totalmente digerida, a quantidade de ácido necessária por amostra foi considerada excessiva.

Aperfeiçoando a qualidade no preparo das amostras e buscando diminuir a quantidade de rejeitos gerados, novos testes foram realizados de acordo com ULRICH (2003), utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio (FIA-CV-AAS).

Ainda nestas condições a digestão da amostra foi testada em diferentes temperaturas, sendo 100˚ C, 200˚ C e 250˚ C, foi observado que não houve alterações significativas na solução. As massas das amostras variaram entre 0,5 g a 1,5 g, de forma que com 0,5 g os valores obtidos eram inferiores ao limite de detecção, com 1,5 g a quantidade de sólidos dissolvidos e em suspensão foram considerados superiores aos valores máximos para análise por FIA-CV-AAS, sendo assim foi adotada a massa aproximada de 1 g.

Novo teste foi realizado, de forma que a temperatura foi mantida a 100˚ C, foi mantida a proporção 1:2:1:1, sendo respectivamente ácido nítrico, sulfúrico, perclórico e água Milli-Q, com esta mistura as placas de gordura provenientes do tecido do peixe permaneceram, sendo necessário filtrar (Filtro 12 Micras). A FIG. 10, representa o fluxograma da metodologia final, que foi realizado após o seguinte teste, desta vez, alterou-se a retirada de 1 mL de água deionizada, aumentando a concentração ácida da solução enquanto digerida. Neste caso, amenizou-se a quantidade de placas. Para as amostras que não foram suficientes utilizou-se filtro de papel com 12 micras.

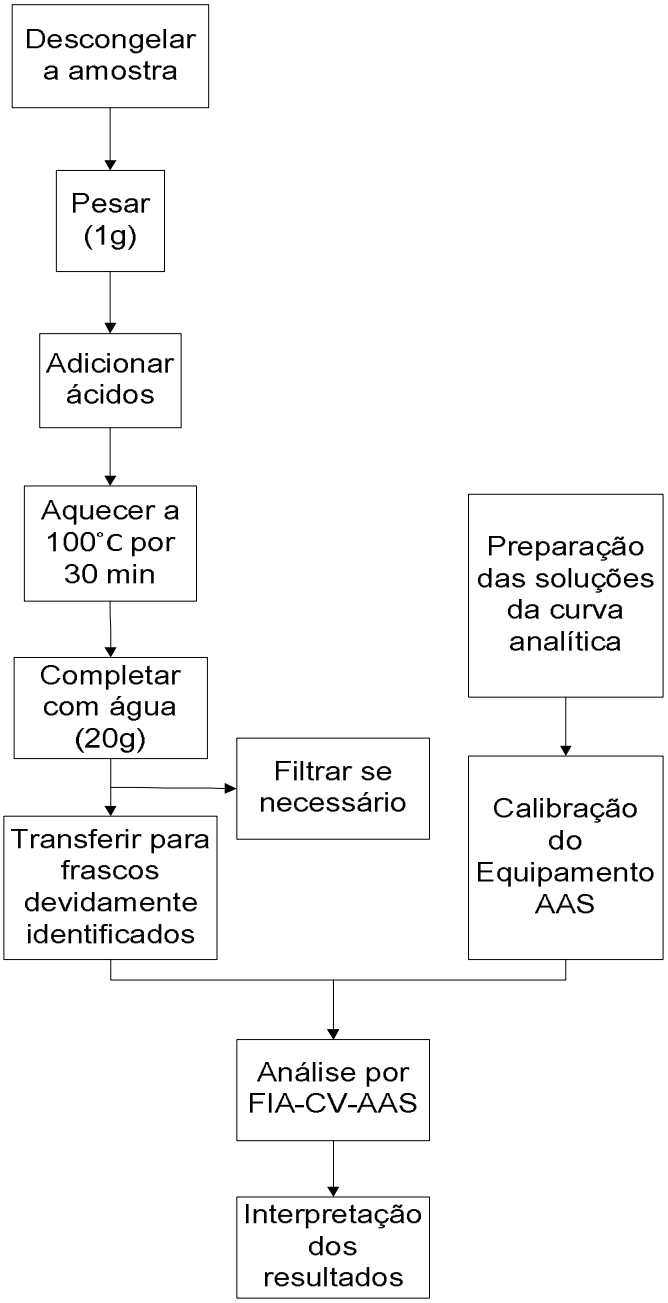


FIGURA 10. Representação do processo para análise de Hg Total em tecido de peixe por FIA-CV-AAS

7.8 Preparo das amostras para análise de MeHg em tecido de peixe

A técnica utilizada para análise de MeHg é a mesma utilizada para Hg Total, altera-se a preparação da amostra. A FIG. 11 representa o fluxograma para análise de MeHg. A amostra é pesada, e agitada em ácido clorídrico (HCl) 10 mol L^{-1}, em seguida é percolada por colunas com resinas de troca iônica

Dowex 8x - 200 x 400 Mesh. Passa-se uma noite em banho de luz ultravioleta (U. V.) e segue para a análise no aparelho.

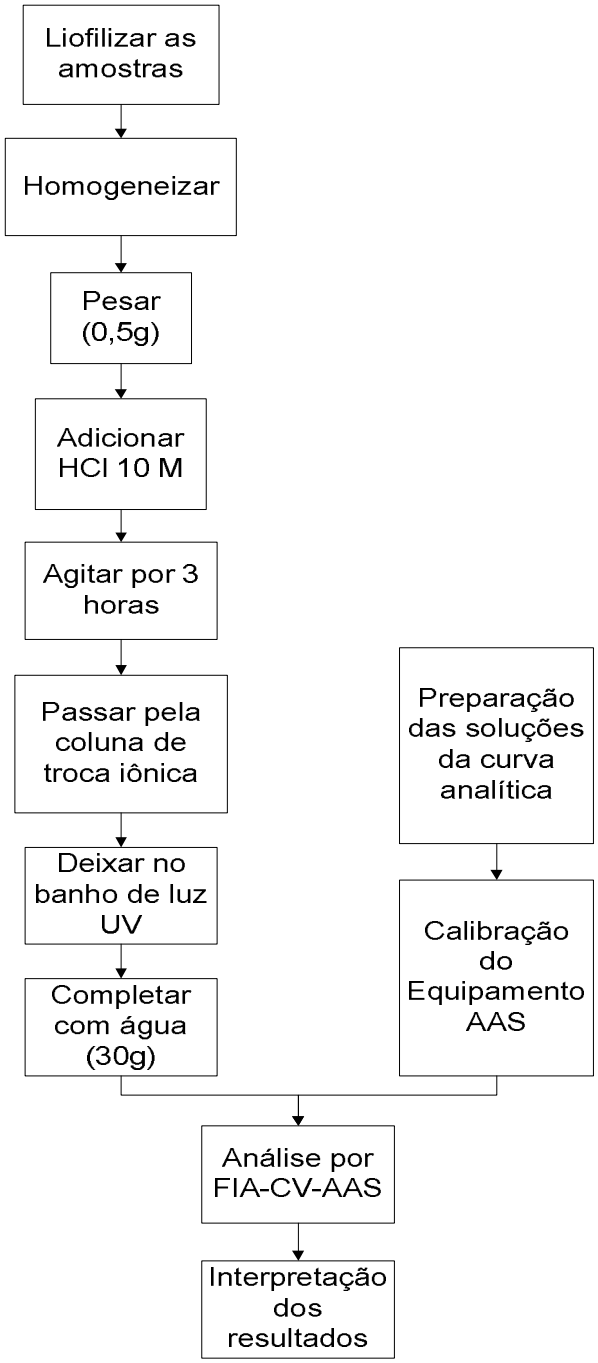


FIGURA 11. Representação do processo para análise de MeHg em tecido de peixe por FIA-CV-AAS

7.9 Preparo das amostras para análise de Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Pb e Zn em tecido de peixe

Os demais metais Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Pb e Zn foram analisados, pela técnica espectrometria de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (HR-ICPMS) diluindo a solução remanescente utilizada para análise de Hg total.

Esta metodologia reduziu o consumo da quantidade de ácidos, pois não foi necessário realizar nova digestão das amostras e consequentemente houve redução na produção de resíduos. Conforme FIG. 12, a metodologia baseia-se na: retirada de uma alíquota de 1 g da solução digerida para análise de Hg Total, adicionar padrões internos In para Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, para Al e Mg utilizou-se o Sc, completa-se o volume até o 10 g. Desta forma a solução torna-se praticamente aquosa e os sólidos dissolvidos não ultrapassam 1%.

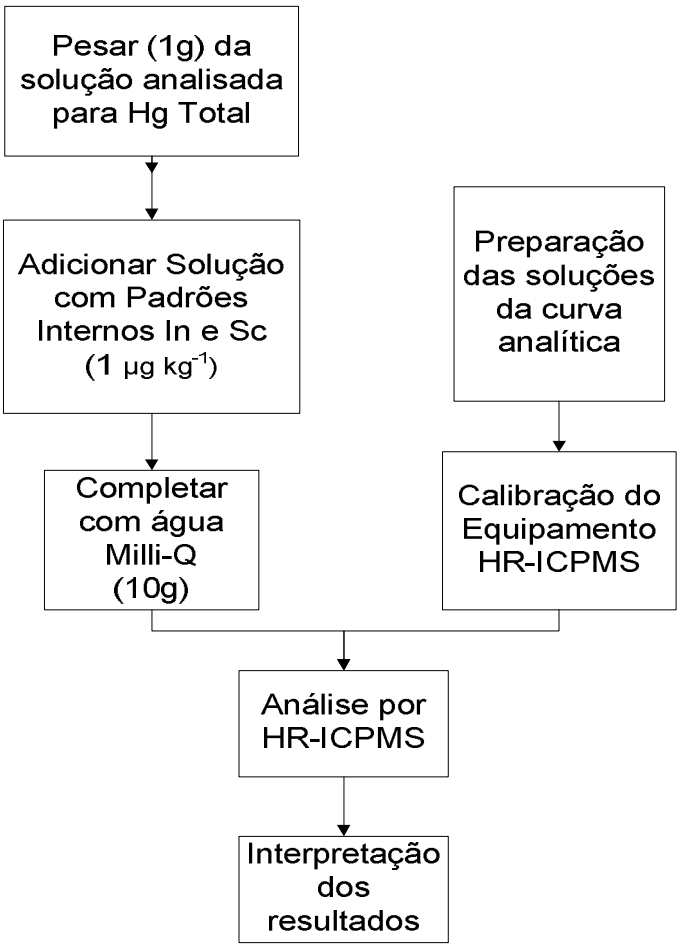


FIGURA12. Representação do processo realizado para a determinação de metais em tecido de peixes por HR-ICPMS

As amostras tiveram uma diluição média de aproximadamente 185 vezes, e para aumentar a sensibilidade de sinal no aparelho (principalmente para as amostras com baixas concentrações) acoplou-se ao ICPMS o sistema de ultrason *Ultrasonic Nebulizer*, que intensifica o sinal em 10 vezes.

7.10 Preparo das amostras de água para análise de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn

O procedimento para a análise dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn presentes na água do reservatório Billings consistiu em retirar aproximadamente 9 g da água acidificada mantida sob refrigeração e adição de 1 g do padrão interno In a 10 µg kg^{-1}, como pode ser observado na FIG. 13.

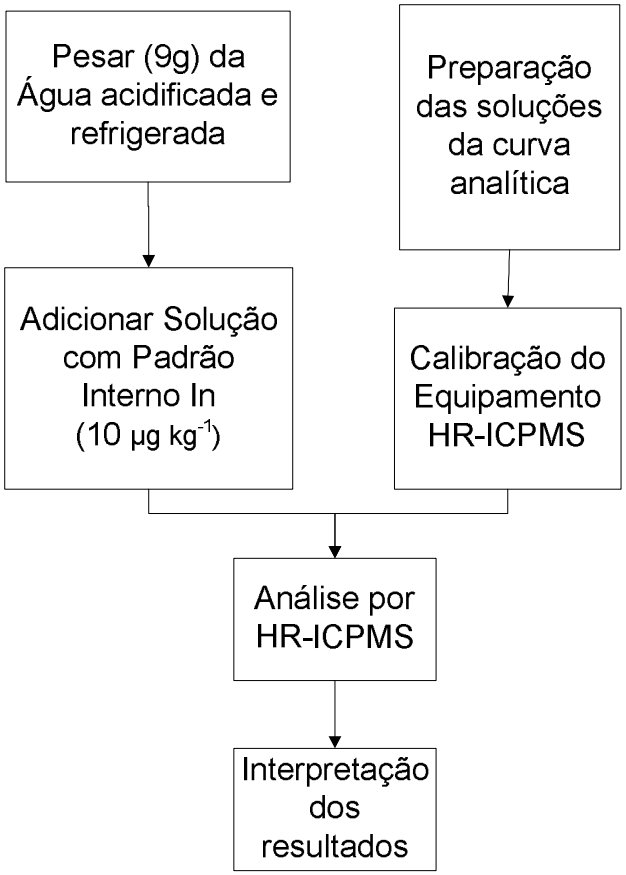


FIGURA 13. Representação do processo realizado para a determinação de metais em águas da represa Billings por HR-ICPMS

8. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS

Para a avaliação foram consultados o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma assistência a Acreditação e também Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos (DOQ-CGRE-008). Foram avaliados: limite de detecção, exatidão, precisão, repetitividade, linearidade e incerteza de medição.

8.1 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como valor mínimo aferido pela técnica ou pelo menor valor de concentração do analito. O Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade (INMETRO, 2003). Os limites de detecção e de quantificação do método foram calculados empregando-se o método baseado em parâmetros da curva analítica descrito em *Ribeiro* (2008).

Nas TAB. 7 e 8 são apresentados os LD e LQ obtidos durante as análises pelas técnicas FIA-CV- AAS e HR-ICP-MS para a análise de peixes e água.

TABELA 7. Relação dos LD e LQ obtidos nas análises de peixes com intervalo de confiança de 95%

Elementos	LD ($\mu g\ kg^{-1}$)	LQ ($\mu g\ kg^{-1}$)
Al	14,0	20,0
Cd	0,01	0,02
Cr	0,6	1,0
Cu	2,4	3,5
Hg	1,0	1,5
MeHg	3,5	5,2
Mg	56,5	85,0
Pb	0,2	0,4
Zn	12,4	18,2

TABELA 8. Relação dos LD e LQ obtidos nas análises de água com intervalo de confiança de 95%

Elementos	LD ($\mu g\ L^{-1}$)	LQ ($\mu g\ L^{-1}$)
Al	6,3	9,0
Cd	0,001	0,003
Cr	0,3	0,8
Cu	2,0	3,5
Fe	49,0	73,0
Mg	18,8	27,5
Mn	7,5	10,8
Ni	12,0	17,0
Pb	0,1	0,3
Zn	10,0	15,0

Observa-se que em alguns casos, por exemplo Al, Fe, Mg e Zn, os limites possuem valores elevados quando comparados com os demais analitos. Este fato se deve ao fato de haver maior presença destes metais nos reagentes utilizados.

8.2 Exatidão

No caso da exatidão, existe a correlação entre um ensaio realizado e o valor de referência aceito como verdadeiro. Aplicada aos resultados é possível detectar erros aleatórios ou sistemáticos, utilizando material certificado como valor verdadeiro dentro da incerteza.

Para a análise de mercúrio e metilmercúrio presente nos tecidos de peixe utilizou-se a técnica de FIA-CV-AAS, sendo o material de referência certificado (MRC): DORM-2 (*dogfish muscle*) produzido e certificado pela *National Research Council Canada* (NRC) / *Conseil National de Recherches Canada* (CNRC). Na TAB. 9 são apresentas as concentrações certificadas e suas respectivas incertezas de medições de cada elemento analisado.

Para a validação dos analitos Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Pb e Zn presentes em tecido de peixes a determinação fez-se por HR-ICPMS, neste caso foram utilizados três MRC DORM-2, e DOLT-2 (*dogfish liver*) também produzido pela NRC/CNRC e o MRC *Oyster Tissue* produzido por *National Institute of Standards & Technology* (NIST). Foram necessários diferentes MRC devido à grande variedade de concentração presente nos tecidos de peixes da represa Billings. O

MRC *Oyster Tissue* foi considerado necessário, pois é o único MRC no LCQ com matriz aproximada ao tecido de peixe que contém o analito Mg certificado.

TABELA 9. Concentrações dos elementos nos materiais de referência certificados e sua incerteza indicada

Elementos	DORM-2	DORM-2	DOLT-2	DOLT-2	*Oyster Tissue*	*Oyster Tissue*	*Riverine Water*	*Riverine Water*
	(µg g^{-1} ± µg g^{-1})	µ *(%)*	(µg g^{-1} ± µg g^{-1})	µ *(%)*	(µg g^{-1} ± µg g^{-1})	µ *(%)*	(µg ml^{-1} ± µg ml^{-1})	µ *(%)*
Al	10,9 ± 1,7	15,60	25,2 ± 2,4	9,52	202,5 ± 12,5	6,17	31 ± 3	9,68
Cd	0,043 ± 0,008	18,60	20,8 ± 0,5	2,40	4,15 ± 0,38	9,16	0,013 ± 0,002	15,38
Cr	34,7 ± 5,5	15,85	0,37 ± 0,08	21,62	1,43 ± 0,46	32,17	0,3 ± 0,004	1,33
Cu	2,34 ± 0,16	6,84	25,8 ± 1,1	4,26	66,3 ± 4,3	6,49	1,35 ± 0,07	5,19
Fe	142 ± 10	7,04	1103 ± 47	4,26	539 ± 15	2,78	100 ± 2	2,00
Hg	4,64 ± 0,26	5,60	1,99 ± 0,10	5,03	0,0642 ± 0,0067	10,44	----	----
Mg	-----	----	-----	----	1180 ± 170	14,41	1,6 ± 0,2	12,50
Mn	3,66 ± 0,34	9,29	6,88 ± 0,56	8,14	12,3 ± 1,5	12,20	3,9 ± 0,3	7,69
Ni	19,4 ± 3,1	15,98	0,20 ± 0,02	10,00	2,25 ± 0,44	19,56	0,83 ± 0,08	9,64
Pb	0,065 ± 0,007	10,77	0,22 ± 0,02	9,09	0,371 ± 0,014	3,77	0,068 ± 0,007	10,29
Zn	25,6 ± 2,3	8,98	85,8 ± 2,5	2,91	830 ± 57	6,87	1,04 ± 0,09	8,65
MeHg	4,47 ± 0,32	7,16	0,693 ± 0,053	7,65	-----	-----	----	-----

(-----) valores não certificados.

Para a análise dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn presentes nas amostras de água do reservatório Billings, utilizou-se a técnica HR-ICPMS e o MRC utilizado foi *Riverine Water Reference Material for Trace Metals* produzido pela NRC-CNRC.

As soluções dos materiais certificados foram obtidas exatamente iguais aos processos realizado nas amostras, com exceção da massa retirada, que foram 0,5; 0,2; 0,1 e 1,0 g para DORM-2, DOLT-2, *Oyster Tissue* e *Riverine Water* respectivamente.

Para avaliar a exatidão os dados foram apresentados em gráficos controle. Em relação ao analito mercúrio o laboratório possui um histórico de análises realizadas pela técnica FIA-CV-AAS desde 2007 para Hg Total (FIG. 14). A eficácia do método pode ser comprovada analisando a FIG. 14. São apresentadas as incertezas expandidas obtidas no método para Hg Total na (LIC (U) - 0,52 e LSC (U) + 0,52) e as fornecidas no certificado do material de referência (U i expandida MRC – 0,26 e U s expandida MRC + 0,26).

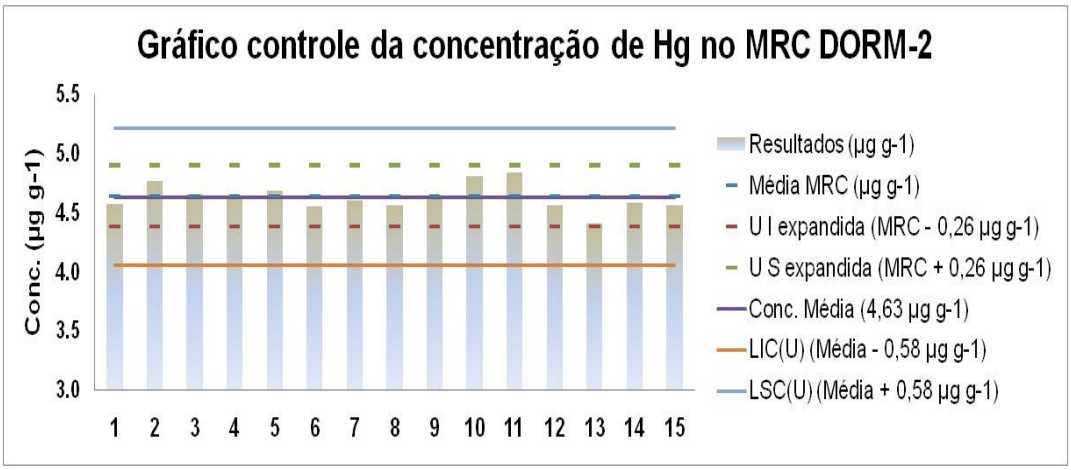


FIGURA 14. Gráfico controle da concentração do material de referência utilizado na análise de Hg Total

Legenda:

- Resultados (µg g^{-1}): resultados obtidos no laboratório.
- Média (4,63 µg g^{-1}): média dos resultados obtidos no laboratório.
- Média MRC (4,64 µg g^{-1}): média do valor certificado, fornecido pelo fabricante.

- LIC (U) (Média - 0,52 µg g^{-1}): limite inferior central, que corresponde à média obtida no laboratório é subtraída da incerteza expandida em concentração.
- LSC (U) (Média + 0,52 µg g^{-1}): limite superior central, que corresponde à média obtida no laboratório é somada à incerteza expandida em concentração.
- U i expandida (MRC – 0,26 µg g^{-1}): incerteza expandida inferior, dados fornecidos pelo fabricante.
- U s expandida (MRC + 0,26 µg g^{-1}): incerteza expandida superior, dados fornecidos pelo fabricante.

Os demais gráficos controle são descritos no APÊNDICE B.

As recuperações foram separadas de acordo com o elemento analisado, demonstrando resultados de 6 soluções com os respectivos padrões. A eficácia dos métodos pode ser comprovada analisando a FIG. 15 que contém a recuperação média dos elementos analisados para cada MRC.

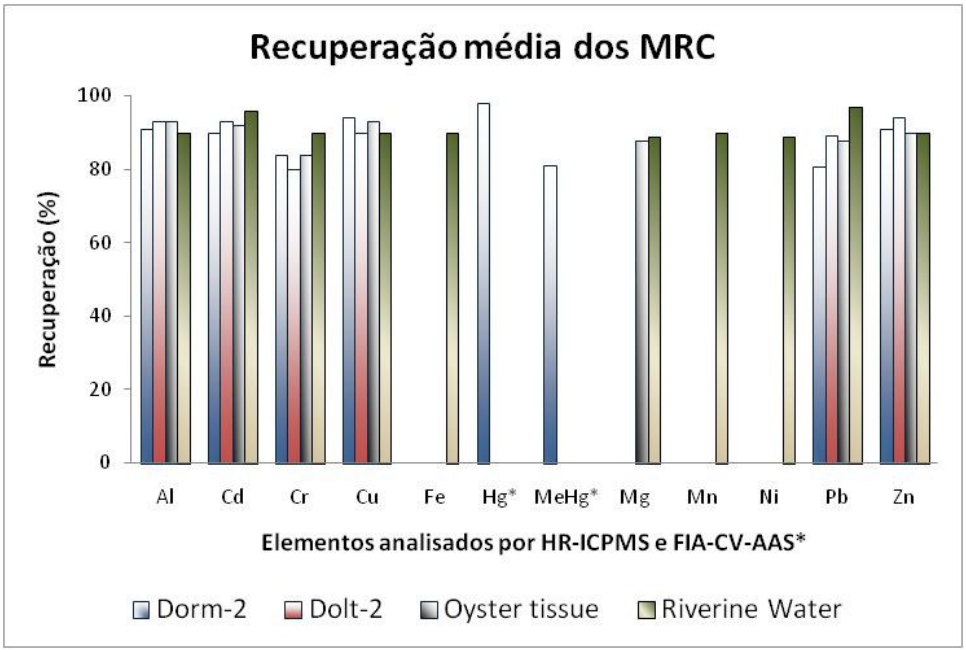


FIGURA 15. Recuperação dos elementos analisados nos materiais de referência DORM-2, DOLT-2, *Oyster Tissue* e *Riverine Water* utilizados para validação pelas técnicas FIA-CV-AAS e HR-ICPMS para análise de peixes e águas do reservatório Billings, São Paulo

Os elementos analisados neste trabalho apresentaram grande variedade de concentração, sendo os mais concentrados nos tecidos de peixes

Mg, Al e Zn, respectivamente. Pode-se observar também que a recuperação de Mg é próxima de 90%. A recuperação do elemento Zn foi a mais próxima entre os três MRC. Os valores obtidos para o elemento Zn com sua recuperação. Em relação aos elementos Cr e Cu as recuperações obtidas também foram satisfatórias.

Assim como nas amostras de peixe, as amostras de água apresentaram variedade de concentração, por este motivo realizou-se 2 soluções com concentrações distintas.

8.3 Precisão

Utilizada para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra. Esta pode ser demonstrada por meio da reprodutibilidade e repetitividade, normalmente expressa pelo desvio padrão.

A repetitividade e a reprodutibilidade devem ser determinadas por diferentes valores de concentrações, ou seja, são dependentes da concentração do analito. A TAB. 10 apresenta um exemplo dos resultados obtidos da precisão nas soluções de Hg analisadas por FIA-CV-AAS, os analitos determinados pela técnica HR-ICPMS são descritos no APÊNDICE C.

TABELA 10. Resultados obtidos da precisão nas soluções de Hg analisadas por FIA-CV-AAS

Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
2	15	5,3
5	15	4,7
10	15	1,9
15	15	1,6
20	15	1,3

8.4 Linearidade

A linearidade tem como definição a habilidade de um método produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito. É

obtida pela padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática, a equação da reta.

$$y = ax + b$$

Onde:

y = Resposta medida (absorbância ou intensidade)

x = Concentração

a = Inclinação da curva de calibração = sensibilidade

b = Interseção com o eixo y, quando x = 0

Observando a TAB. 11, são apresentados os resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculados a partir da equação de regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados.

TABELA 11. Equações da reta obtidas com cálculo da concentração dos analitos

Analito	**Equação da reta**	**Coeficiente de correlação linear (r^2)**
Al	y = 0,3851x + 0,1954	0,9996
Cd	y = 0,9146x + 0,2066	0,9998
Cr	y = 0,4261x + 0,1211	0,9991
Cu	y = 0,3818x + 0,1835	0,9995
Fe	y = 0,8665x + 0,1358	0,9999
Hg	y = 0,0274x - 0,0036	0,9997
Mg	y = 0,3867x + 0,2198	0,9996
Mn	y = 0,8966x + 0,2548	0,9997
Ni	y = 0,8567x + 1,3572	0,9999
Pb	y = 0,9013x + 0,2199	0,9998
Zn	y = 0,8628x + 0,269	0,9998

O coeficiente de correlação linear (r) é utilizado preliminarmente para avaliar a qualidade da curva analítica. Havendo uma resposta linear da curva, este valor deve estar próximo de 1, então 0,9 é considerado um bom valor. No entanto, tão importante quanto à linearidade da curva é faixa de trabalho da amostra. Na TAB. 11 verifica-se que em todas as curvas os coeficientes de correlação calculados foram plenamente atingidos, pois estão acima de 0,9991.

8.5 Incerteza de Medição

O termo incerteza de medição segundo o VIM é “parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”. A palavra “incerteza” significa dúvida e assim, no sentido mais amplo, “incerteza de medição” significa dúvida sobre a qualidade do resultado de uma medição.

O resultado de uma medição é apenas uma aproximação do valor mensurado, sendo necessário cálculo da incerteza de medição. Desta forma tem-se que a incerteza de medição da concentração de um analito em uma determinada matriz, deve ser expressa em desvio padrão, chamada de incerteza padrão. Mas a incerteza total do método ocorre apenas quando são somadas todas as incertezas geradas em cada passo do método.

Os procedimentos adotados, para cada etapa, foram detalhados e estruturados de forma a garantir a abrangência necessária para o entendimento e conhecimento do processo de medição e evitar a duplicidade de fontes de incerteza.

Conhecido como diagrama de *Ishikawa* ou espinha de peixe, o diagrama facilita a resolução de problemas, associando os sintomas e suas causas, até a solução. Na FIG. 16, é mostrado o diagrama causa e efeito, para a metodologia na determinação de mercúrio.

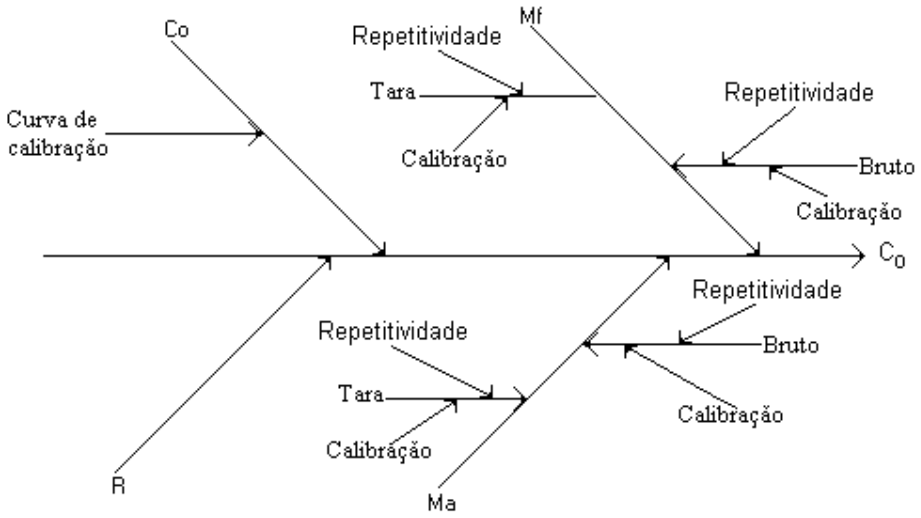


FIGURA 16. Diagrama de causa e efeito na determinação de Hg Total por FIA-CV-AAS

As ramificações da linha principal são as causas que controlam o resultado C_o. Estas causas estão identificadas também na equação utilizada para o cálculo da concentração de mercúrio na amostra.

$$C_{Hg} = \frac{\frac{C_o \times m_f}{R \times m_a}}{1000}$$

Onde:

- ✓ C_{Hg} = Concentração do analito na amostra (em µg g^{-1})
- ✓ C_o = concentração do analito encontrada na alíquota analisada (em µg kg^{-1})
- ✓ m_f = massa final de amostra (diluição final) (em g)
- ✓ R = taxa de recuperação obtida pela análise do padrão
- ✓ m_a= massa de amostra utilizada (em g)

A estimativa da incerteza associada ao resultado da medição foi obtida para várias amostras e também em alíquotas do material de referência.

Cada causa do diagrama de *Ishikawa* foi extensivamente estudada e verificada sua abrangência na contribuição da incerteza global do método,

chamada de incerteza combinada. Assim tem-se a análise das fontes de incerteza:

- ✓ C_o: concentração do analito encontrada na alíquota analisada (em µg kg^{-1})

Na FIG. 16, diagrama causa e efeito, observa-se que a contribuição para a incerteza associada com a concentração do analito na solução representa a aplicação da função calibração, obtida a partir de uma série de soluções padrão analisadas e suas respectivas absorbâncias para FIA-CV-AAS ou contagens por segundo (CPS) para HR-ICPMS, obtendo dessa forma, a partir de interpolação, a resposta da concentração do analito.

É recomendável que este procedimento seja realizado, no mínimo, por três vezes, ou seja, neste trabalho serão obtidos três resultados para cada solução da curva analítica. Este número de repetições é utilizado para o cálculo da incerteza associada.

- ✓ m_f : massa final de amostra (diluição final) (em g)

A amostra depois de dissolvida e resfriada é diluída até a massa aproximada de 20 g. Nesta atividade contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetitividade e da linearidade da balança utilizada.

A variabilidade (repetitividade) do resultado da medição, obtida através de pesagens sucessivas, normalmente é fornecida no catálogo do fabricante do equipamento. Neste trabalho, a contribuição da repetitividade na incerteza dessa medição foi determinada através de um conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação, sendo um de massa próxima ao valor da tara do frasco e outro de massa próxima ao peso bruto (20g).

A seguir, a diferença “D” foi calculada para cada um dos n=10 pares de medida (recipiente com massa bruta menos recipiente vazio). Posteriormente, a média aritmética “D” foi obtida juntamente com o desvio padrão.

A incerteza padrão da repetitividade é obtida através da razão do desvio padrão encontrado (s_D) pela raiz quadrada do número de pares de medida (n), ou seja, através da equação:

$$u(s_D) = \frac{s_D}{\sqrt{n}}$$

A incerteza de calibração da balança utilizada é verificada através dos dados do certificado de calibração da mesma e do gráfico de controle.

Finalmente, as componentes de incerteza de medição da massa são combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada $u_c(m_f)$ da massa final através da equação:

$$u(m_f) = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2 + (u_3)^2}$$

Onde u_1=incerteza da repetitividade, u_2 = incerteza obtida do certificado de calibração da balança e u_3 = desvio padrão obtido do gráfico de controle da balança plotado no laboratório.

- ✓ R : taxa de recuperação obtida pela análise do padrão

Os materiais de referência certificados designados DORM-2, DOLT-2, *Oyster Tissue* e *Riverine Water* foram utilizados para verificar a taxa de recuperação da metodologia.

Um número "n" de experimentos fornece uma recuperação (R), dada em porcentagem, com um desvio padrão (s), também dado em porcentagem.

A incerteza padrão da taxa de recuperação é calculada como o desvio padrão da média, dado por:

$$u(R) = \frac{\frac{s}{100}}{\sqrt{n}}$$

Onde:

- ✓ *u*(R) = incerteza padrão da taxa de recuperação
- ✓ s = desvio padrão obtido dos experimentos realizados
- ✓ n = número de experimentos para obter a taxa de recuperação média (15 neste trabalho)
- ✓ m_a: massa de amostra utilizada (em g)

A amostra é inicialmente pesada sob um substrato de papel e transferida para balão de vidro com capacidade de 100 mL. Nesta atividade contribuíram na avaliação das incertezas associadas o efeito da repetitividade e da linearidade da balança utilizada.

A variabilidade do resultado da medição, obtida através de pesagens sucessivas, normalmente é fornecida no catálogo do fabricante do equipamento. Neste trabalho, a contribuição da repetitividade na incerteza dessa medição foi determinada através de um conjunto de dez pesagens sucessivas de dois pesos padrão de verificação, sendo um de massa próxima ao valor da tara do papel (50 mg) e outro de massa próxima ao peso bruto, ou seja, com amostra.

A seguir, a diferença "D" foi calculada para cada um dos n=10 pares de medida (substrato com massa bruta menos substrato vazio). Posteriormente, a média aritmética "D" foi obtida.

A incerteza de calibração da balança utilizada é verificada através dos dados do certificado de calibração da mesma e do gráfico de controle.

Finalmente, as componentes de incerteza de medição da massa são combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada $u_a(m_a)$ da massa de amostra.

Com todos os resultados obtidos, nas determinações de mercúrio (Hg), inicia-se a quantificação dos componentes de incerteza. A fim de ilustração, os cálculos apresentados representam apenas uma amostra submetida ao processamento e determinação.

- ✓ C_o: concentração do analito encontrada na alíquota analisada (em µg kg^{-1})

A equação, segundo *Eurachem Guide*, para calcular a incerteza na concentração do analito na alíquota analisada é:

$$u(C_o) = \frac{S}{A}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(C_o - \bar{c})^2}{Q_{xx}}}$$

Onde:

- ✓ S = desvio padrão residual, dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m} (Y_j - L - Ac_j)^2}{m-2}}$$

Sendo:

- ✓ Y_j = intensidade da corrente iônica obtida;

- ✓ L = coeficiente linear da função calibração;
- ✓ A = coeficiente angular da função calibração;
- ✓ c_j = concentração real de cada solução utilizada na curva analítica;
- ✓ m = número total de medições realizadas para a calibração do instrumento;

Obs.: todos os dados de Y_j, L, A, c_j, m são para cada analito analisado.

- ✓ n = número de medições realizadas para determinar C_o
- ✓ C_o = concentração elementar estimada do analito nas soluções amostra (em μg kg^{-1})
- ✓ Q_{xx} = somatório dado por:

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^{m} (c_i - \bar{c})^2$$

Onde:

- ✓ c_i = concentração medida de cada solução utilizada na curva analítica. c_i é obtida através da equação da curva analítica
- ✓ $\bar{c}$ = valor médio de concentração das soluções padrão utilizadas na calibração

- ✓ m_f : massa final de amostra (diluição final) (em g)

A média da diferença "D", entre o valor bruto e o valor da tara, foi obtida e tem valor igual a 10,0006 g, enquanto que o valor do desvio padrão é 0,001265 g. Dessa forma, a incerteza padrão da repetitividade é:

$$u(s_D) = \frac{0{,}001265}{\sqrt{10}} = 0{,}0004$$

A incerteza da balança utilizada, obtida através do certificado de calibração é U =0,001 g, para k=2, 95% de confiança. Portanto, a incerteza padrão da contribuição do certificado de calibração é u (Cert) = 0,001/2 g = 0,0005g.

O gráfico de controle, plotado no laboratório, tem um desvio padrão igual a 0,002g, para massas até 20g. Portanto, a incerteza padrão da contribuição do gráfico de controle é u (GC) = 0,002 g.

Então:

$$u(m_f) = \sqrt{(0{,}0004)^2 + (0{,}0005)^2 + (0{,}002)^2} = 0{,}00210g$$

- ✓ R : taxa de recuperação obtida pela análise do padrão

Após a realização de quinze experimentos com os materiais de referência, calcula-se a incerteza padrão para a taxa de recuperação que é calculada através da equação:

$$u(R) = \frac{\frac{s}{100}}{\sqrt{n}}$$

m_a: massa de amostra utilizada (em g)

A média da diferença “D”, entre o valor bruto e o valor da tara do papel, foi obtida e tem valor igual a 0,45 g, enquanto que o valor do desvio padrão é 0,00133 g.

A incerteza padrão da repetitividade é obtida através da razão do desvio padrão encontrado pela raiz quadrada do número de pares de medida, ou seja, através da equação 2.

A incerteza da balança utilizada, obtida através do certificado de calibração é U =0,001 g, para k=2, 95% de confiança. Portanto, a incerteza padrão da contribuição do certificado de calibração é u (Cert) = 0,001/2 g = 0,0005g.

O gráfico de controle, plotado no laboratório, tem um desvio padrão igual a 0,002 g, para massas até 20g. Portanto, a incerteza padrão da contribuição do gráfico de controle é u (GC) = 0,002 g.

A incerteza padrão combinada da massa final é obtida através da equação:

$$u(m_f) = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2 + (u_3)^2}$$

Utilizando-se os dados calculados na seguinte equação, a concentração do analito foi calculada:

$$C_{Hg} = \frac{\frac{C_o \times m_f}{R \times m_a}}{1000}$$

A incerteza combinada para a concentração do analito é estimada através da equação:

$$u_{C_{Hg}} = C_{Hg} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_o)}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u(m_f)}{m_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(m_a)}{m_a}\right)^2}$$

A incerteza expandida (U) é obtida pela multiplicação da incerteza combinada pelo fator k. O valor do fator utilizado é geralmente igual a 2, para um nível de confiança de 95%. Na TAB. 12 são apresentadas as concentrações dos analitos e suas respectivas incertezas associadas.

Observando a TAB. 12, verifica-se que houve casos com altos valores de incerteza, no entanto, a maior contribuição para a incerteza é proveniente do próprio material de referência certificado.

TABELA 12. Concentrações dos analitos e suas respectivas incertezas associadas

Elementos	DORM-2	DOLT-2	*Oyster Tissue*	*Riverine Water*
	($\mu g\ g^{-1} \pm \mu g\ g^{-1}$)	($\mu g\ g^{-1} \pm \mu g\ g^{-1}$)	($\mu g\ g^{-1} \pm \mu g\ g^{-1}$)	($\mu g\ ml^{-1} \pm \mu g\ ml^{-1}$)
Al	9,9 ± 3,1	23,4 ± 4,9	188 ± 23,6	29 ± 5
Cd	0,04 ± 0,01	20,3 ± 0,9	4,11 ± 0,55	0,011 ± 0,009
Cr	29,2 ± 9,2	0,30 ± 0,14	1,2 ± 0,8	0,27 ± 0,01
Cu	2,20 ± 0,39	23,3 ± 2,0	62,4 ± 4,1	1,30 ± 0,1
Fe	----	----	----	97 ± 6
Hg	4,63 ± 0,58	----	----	----
Mg	----	----	1173 ± 309	1,2 ± 0,5
Mn	----	----	----	3,6 ± 0,25
Ni	----	----	----	0,8 ± 0,1
Pb	0,065 ± 0,007	0,22 ± 0,02	0,371 ± 0,014	0,065 ± 0,01
Zn	23,3 ± 4,2	80,3 ± 4,8	744 ± 102	1,0 ± 0,1
MeHg	3,72 ± 0,54	----	----	----

(-----) valores não analisados.

9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EM TECIDO DE PEIXES

Inicialmente foi realizado um estudo biométrico nas amostras coletadas registrando: peso total e eviscerado (peso corporal), comprimento total e padrão. Estes dados estão transcritos na TAB. 13.

TABELA 13. Dados biométricos das espécies coletadas no reservatório Billings, São Paulo, durante junho/2009 a maio/2010

Espécies (Nome popular) Hábitos alimentares (n)	Pontos de coletas	n total	Comprimento total (cm) Média ± SD	Comprimento padrão (cm) Média ± SD	Peso total (g) Média ± SD	Peso corporal (g) Média ± SD
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófagos (n = 389)	BA	99	174 ± 16	136 ± 12	115 ± 26	105 ± 26
	BG	30	187 ± 14	144 ± 11	137 ± 27	129 ± 24
	BO	120	180 ± 18	140 ± 14	130 ± 40	119 ±38
	RG	57	173 ± 35	133 ``± 27	169 ± 76	158 ± 71
	RP	16	179 ± 14	141 ± 12	118 ± 30	108 ± 26
	SBC	67	184 ± 37	143 ± 28	146 ± 50	132 ± 45
Astyanax ssp (Lambari) Onívoro (n = 130)	BG	16	102 ± 6	84 ± 6	14 ± 3	12 ± 2
	BO	15	108 ± 13	73 ± 10	16 ± 4	12 ± 5
	RP	26	100 ± 10	65 ± 9	12 ± 3	10 ± 3
	SBC	73	95 ± 25	64 ± 16	12 ± 7	10 ± 6
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctívoros (n = 89)	BA	7	171 ± 16	131 ± 14	116 ± 25	103 ± 20
	BG	42	184 ± 28	137 ± 26	144 ± 36	128 ± 34
	BO	10	196 ± 24	152 ± 16	167 ± 48	148 ± 44
	RG	10	167 ± 65	129 ± 51	187 ± 50	171 ± 46
	SBC	20	182 ± 69	134 ± 56	200 ± 204	179 ± 183
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros (n = 148)	BA	21	300 ± 21	247 ± 22	385 ± 93	324 ± 63
	BG	23	307 ± 34	243 ± 32	392 ± 133	346 ± 126
	BO	37	294 ± 103	219 ± 96	544 ± 511	472 ± 477
	PE	6	298 ± 22	243 ± 16	323 ± 66	282 ± 37
	RG	18	248 ± 89	204 ± 71	423 ± 98	376 ± 97
	RP	18	259 ± 66	206 ± 55	341 ± 118	303 ± 111
	SBC	25	275 ± 31	232 ± 29	306 ± 96	261 ± 81
Total		756				

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

Como pode ser observado, considerando cada espécie individualmente, não existem grandes diferenças entre os principais parâmetros

avaliados. Isso deve-se , provavelmente, ao tipo de rede utilizada para a captura dos peixes em estudo.

A análise de PCA não atendeu à necessidade de separação de grupos entre as variáveis: concentração dos analitos, espécie, local de amostragem e período de coleta.

9.1 Presença do alumínio

Os resultados obtidos nas análises de alumínio são apresentados na TAB. 14. Observa-se que a espécie carnívora que apresentou concentrações significativamente maiores do que as demais. Observa-se também, não haver grandes variações entre os valores médios, e medianos, considerando cada espécie individualmente assim como o local de captura. No entanto, o teste ANOVA revela que há diferenças ($p > 0,05$) significativas quando comparadas as concentrações obtidas por locais.

Por este teste também é possível observar (TAB. 14) que para a *Astyanax ssp* os pontos Ilha do Biguá e São Bernardo do Campo embora próximos, não apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$). A correlações podem ser observadas nos pontos BG e RP e também entre BO e SBC. Sugere-se que este comportamento seja devido à migração da espécie estudada.

Ainda na TAB. 14, verifica-se que a espécie *Geophagus brasiliensis* os pontos BA, BG e SBC apresentam correlação significativa ($p < 0,05$). A correlação entre os pontos BG e SBC confirma o tipo do pescado na região, pois geograficamente, estes pontos são próximos. A correlação também ocorreu entre as amostras dos pontos RG e RP, indicando que o ponto mais distante de SBC, que é RG, já apresenta características do RP. Em contra partida, no caso da espécie *Tilapia rendalli* observa-se que não houveram diferenças significativas entre as amostras dos pontos BG, RG e SBC.

Com relação à *Hoplias malabaricus* verifica-se, na TAB. 14, que as amostras do ponto PE não se correlacionam com as dos outros pontos. Os pontos BA, RG, RP e SBC apresentaram correlação significativa entre amostras. Os pontos BG e SBC também apresentaram $p < 0,05$. A correlação significativa entre os pontos, se deve, muito provavelmente, pela migração e tempo de permanência nos pontos de coletas.

TABELA 14. Concentrações de alumínio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares	Pontos amostrais	N total	n < LQ	Média ± SD (µg g^{-1})	Mediana (range) (µg g^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófagos	BA	99	0	9,11 ± 4,45a	7,9 (2,0-26,6)
	BG	30	0	8,75 ± 5,32a	7,6 (3,1-25,4)
	BO	120	0	11,3 ± 4,34b	11,4 (1,1-20,6)
	RG	57	0	13,6 ± 5,59c	11,9 (5,6-34,3)
	RP	16	0	14,8 ± 5,98c	13,6 (8,6-32,5)
	SBC	67	0	9,61 ± 3,19a	9,1 (3,5-16,5)
	Todos	389	0	10,7 ± 4,87	10,1 (1,1-34,3)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	0	13,2 ± 3,46a	11,4 (9,52-19,70)
	BO	15	0	5,31 ± 4,36b	4,4 (2,08-20,37)
	RP	26	0	10,6 ± 6,78a	9,6 (2,20-26,11)
	SBC	73	0	4,95 ± 2,40b	4,8 (1,30-11,76)
	Todos	130	0	7,09 ± 5,01	5,4 (1,30-26,11)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	5,48 ± 3,22a	4,6 (1,50-11,31)
	BG	42	0	10,6 ± 3,50b	10,6 (8,76-17,35)
	BO	10	0	8,17 ± 1,14ac	8,1 (6,44-10,61)
	RG	10	0	9,38 ± 1,41bc	9,5 (6,66-11,80)
	SBC	20	0	9,73 ± 2,41bc	10,0 (4,26-13,41)
	Todos	89	0	9,55 ± 3,17	9,5 (1,50-17,35)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	211 ± 51,3a	192 (118-321)
	BG	23	0	250 ± 30,4be	251 (204-299)
	BO	37	0	175 ± 70,4c	197 (3,24-251)
	PE	6	0	35,9 ± 11,0d	30,0 (25,9-51,0)
	RG	18	0	195,1 ± 46,0acf	201 (21,9-247)
	RP	18	0	181 ± 63,9ac	193 (48,7-247)
	SBC	25	0	222 ± 29,3aef	219 (162-276)
	Todos	148	0	197 ± 66,1	206 (3,24-321)
Total		756	0		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* ($p<0,05$) para os parâmetros estudados. LQ = 20 µg kg^{-1}. Não há limite estipulado pela ANVISA.

A presença de alumínio na represa deve-se, provavelmente, ao sistema de flotação instalado próximo a Usina de Pedreira no rio Pinheiros durante o período de 2001 a 2009 com objetivo de limpar e aumentar o volume de

água possibilitando maior geração de energia elétrica na usina Henry Borden. Este sistema usava sulfato de alumínio como coagulante, conforme descrito no APÊNDICE A (FCTH, 2010).

Na FIG. 17 são apresentados os gráficos boxplot para cada espécie estudada em relação aos pontos de amostragem. Todas as amostras com valores dispersos da média foram analisadas em triplicatas e o valor adotado para a interpretação dos dados foi o valor médio.

Observa-se que, em linhas gerais não há uma grande dispersão dos resultados em cada ponto de coleta e, consequentemente, na Billings como um todo. No caso da região de Pedreira, entretanto, os níveis de alumínio ficaram abaixo das demais regiões. Esse dado, entretanto, deve ser visto com cautela uma vez que só foi possível fazer uma coleta na região e o número de indivíduos coletados foi pouco representativo (n=6).

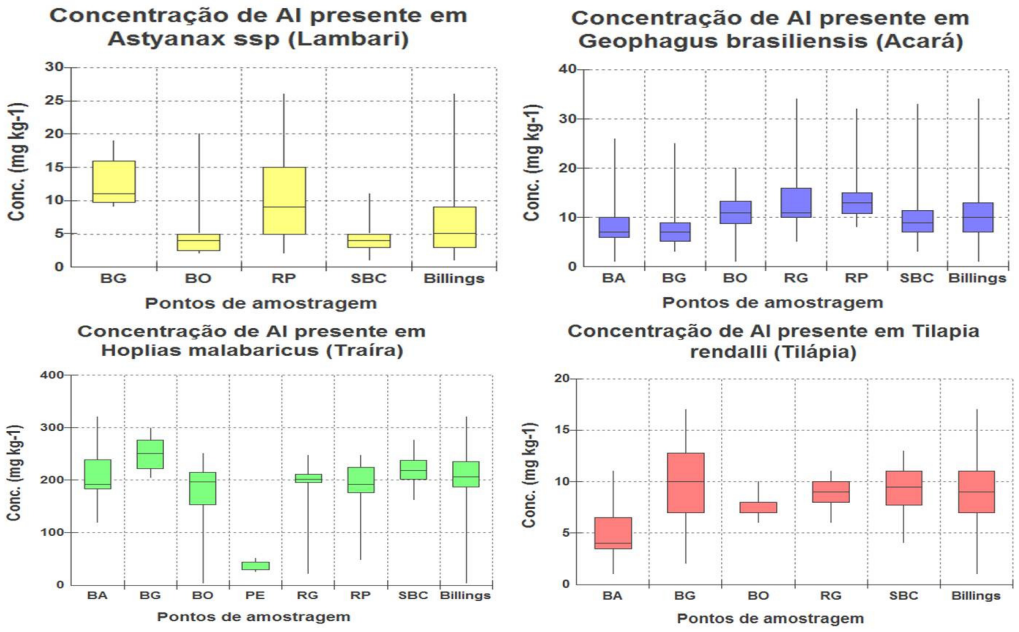


FIGURA 17. Representação mediana dos valores obtidos para Al em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. Não há limite estipulado pela ANVISA.

Como pode ser observado na FIG. 18 não ocorreram correlações significativas ($p < 0,05$) entre os níveis de Al e o peso das espécies *Astyanax ssp* e *Tilapia rendalli*. Nas espécies *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis*,

observou-se elas tendem a apresentar o p > 0,05, no entanto, faz-se necessário olhar os dados como um todo, uma vez este resultado foi obtido devido à presença de 3 amostras com maiores pesos.

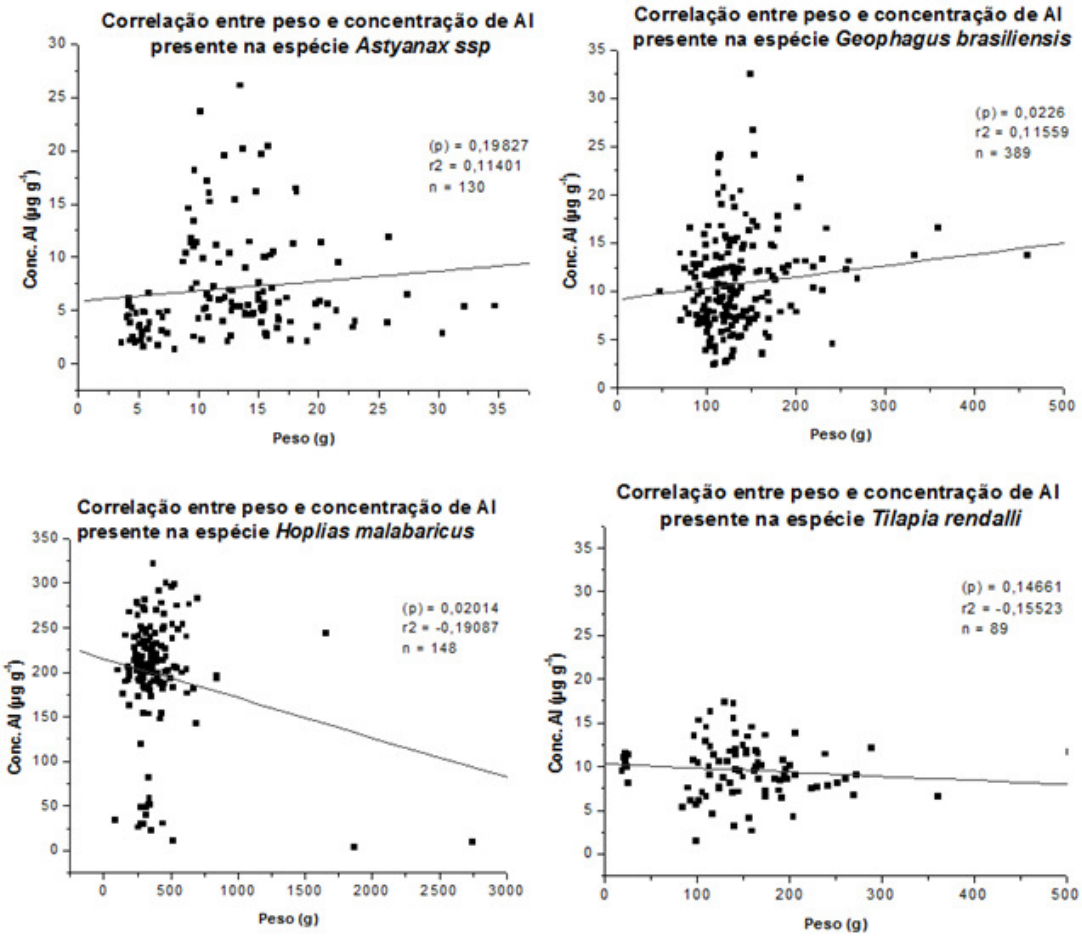


FIGURA 18. Correlação entre as concentrações de Al total e peso das espécies de peixes coletadas no reservatório Billings

9.2 Presença do cromo

Como pode ser observado, os resultados obtidos nas análises de cromo são apresentados na TAB. 15. Observa-se claramente não haver grandes variações entre os valores médios, e medianos, considerando cada espécie individualmente assim como o local de captura. Verifica-se também que cerca de 25% das espécies *Geophagus brasiliensis e Astyanax ssp* apresentaram amostras com valores abaixo do LQ (1,0 µg kg^{-1}).

Com relação ao teste t aplicado aos dados obtidos e transcritos na TAB. 15, observa-se que para a espécie *Astyanax ssp* houve correlação significativa ($p<0,05$) entre as amostras coletadas nos pontos BG, RP e SBC, entre os pontos BG e BO não houve correlação, no entanto, entre os pontos BO e RP a correlação significativa ($p<0,05$) foi observada.

Já para a espécie *Geophagus brasiliensis* os pontos que apresentaram correlação significativa ($p<0,05$) foram BA, RP e SBC, também foi observada entre os pontos BO e RG. As amostras coletadas no ponto BG não apresentaram correlação significativa ($p<0,05$) entre as demais (TAB. 15).

Com relação à *Hoplias malabaricus* todos os pontos (BA, BG, BO, PE, RG e RP) correlação significativa ($p<0,05$), exceto SBC que apresentou dados sem correlações com os demais (TAB.15).

(Nos resultados do teste t obtido para a espécie *Tilapia rendalli* verifica-se, na TAB. 15) que os pontos BA e SBC apresentam correlação significativa ($p<0,05$), o mesmo pode ser observado entre os pontos BG e BO e entre BO e RG.

Esta variação de correlação entre os pontos, analisando individualmente cada espécie, se deve provavelmente pela trajetória de migração das espécies estudadas.

TABELA 15. Concentrações de cromo nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares (n)	Pontos de amostragem	N total	n < LQ	Média ± SD (µg kg^{-1})	Mediana (range) (µg kg^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófagos	BA	99	31	391 ± 240a	411 (<LQ-1436)
	BG	30	0	541 ± 180b	514 (320-909)
	BO	120	8	217 ± 155c	151 (<LQ-630)
	RG	57	29	205 ± 212c	96,0 (<LQ-953)
	RP	16	0	332 ± 374a	182,1 (<LQ-1125)
	SBC	67	18	399 ± 250a	408,9 (<LQ-1093)
	Todos	389	86	322 ± 240	265 (18,5-1436)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	7	337 ± 129ac	318 (<LQ -539)
	BO	15	7	142 ± 69,8b	114 (<LQ -274)
	RP	26	4	276 ± 84,7ab	279 (<LQ-407)
	SBC	73	18	392 ± 256ac	364 (<LQ-889)
	Todos	130	36	340 ± 216	298 (83,9-889)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	405 ± 64,9a	401 (321-501)
	BG	42	0	525 ± 162b	493 (425-1044)
	BO	10	0	548 ± 110bd	524 (401-713)
	RG	10	0	627 ± 63,9cd	642 (470-684)
	SBC	20	0	399 ± 104,8a	365 (304-645)
	Todos	89	0	506 ± 152,1	471 (126-1044)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	147 ± 81,7a	122 (57,4-352)
	BG	23	0	111 ± 55,1a	94,2 (62,6-319)
	BO	37	0	138 ± 61,1a	126 (64,3-283)
	PE	6	0	148 ± 80,9a	132 (75,9-296)
	RG	18	0	104 ± 33,8a	104 (64,0-179)
	RP	18	0	119 ± 76,3a	93,3 (60,2-388)
	SBC	25	0	270 ± 153,2b	255 (71,4-570)
	Todos	148	0	151 ± 100,3	113 (57,4-570)
Total		756	122		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* ($p<0,05$) para os parâmetros estudados. LQ = 1,0 µg kg^{-1}. Valor estabelecido pela ANVISA = 100 µg kg^{-1}.

Na FIG. 19 são apresentados os gráficos boxplot para cada espécie estudada em relação aos pontos de amostragem. Novamente, todas as amostras

com valores dispersos da média foram analisadas em triplicatas e o valor adotado para a interpretação dos dados foi o valor médio.

Observa-se que, em linhas gerais, não há uma grande dispersão dos valores em cada ponto de coleta e, consequentemente, na Billings como um todo. Verifica-se, entretanto, que em todas as espécies de peixe estudadas o nível de cromo nos tecidos foi muito próximo ou superior ao limite máximo de 100 µg kg^{-1} estabelecido pela ANVISA no decreto 55.871 de 26 de março de 1965. Todavia, na região do Bororé, observa-se que em aproximadamente 20% das amostras essas concentrações estão abaixo do limite estabelecido.

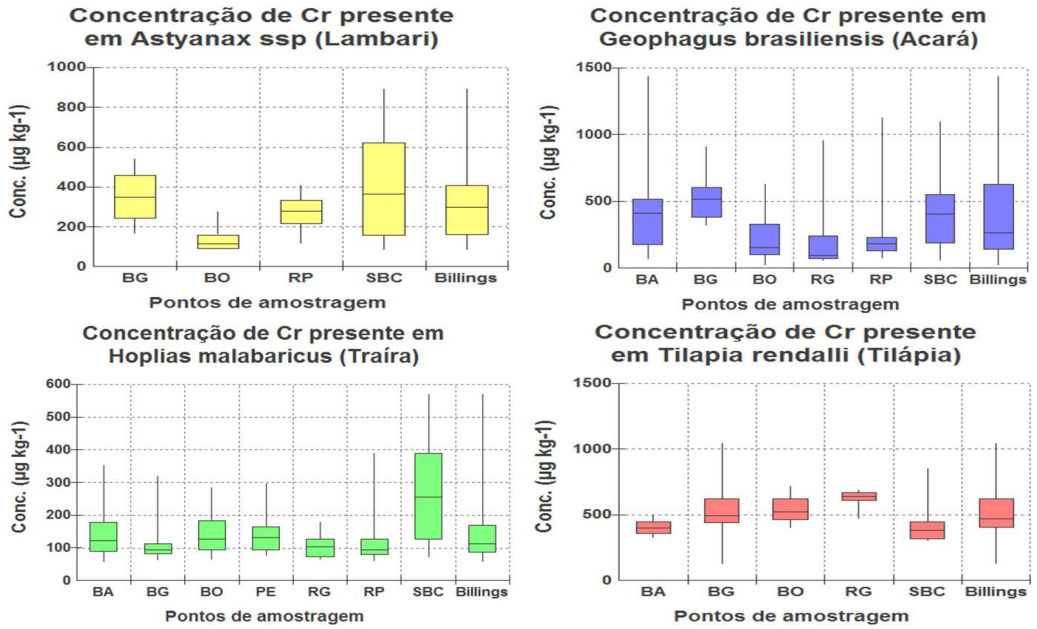


FIGURA 19. Representação mediana dos valores obtidos para Cr em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

Em relação à espécie *Hoplias malabaricus* é possível observar na FIG. 19 e TAB. 15 que cerca de 60% do total de traíras também não atenderam a Decreto da ANVISA nº 55.871/65.

Comparando os dados de ROCHA (1986), TAB. 5, com aqueles obtidos nesse trabalho TAB. 15 e FIG. 19, verifica-se que, em linhas gerais, os valores de Cr aumentaram para todas as espécies estudadas exceto para o lambari.

Analisando a FIG. 21, não foram observadas correlações significativas ($p < 0,05$) entre a concentração de cromo nos tecidos e o peso das espécies coletadas, com exceção para a espécies *Astyanax ssp*, em que, embora, não apresente dados lineares, apresenta $p < 0,05$. Indicando que a absorção cumulativa do cromo para esta espécie ocorre de acordo com o crescimento.

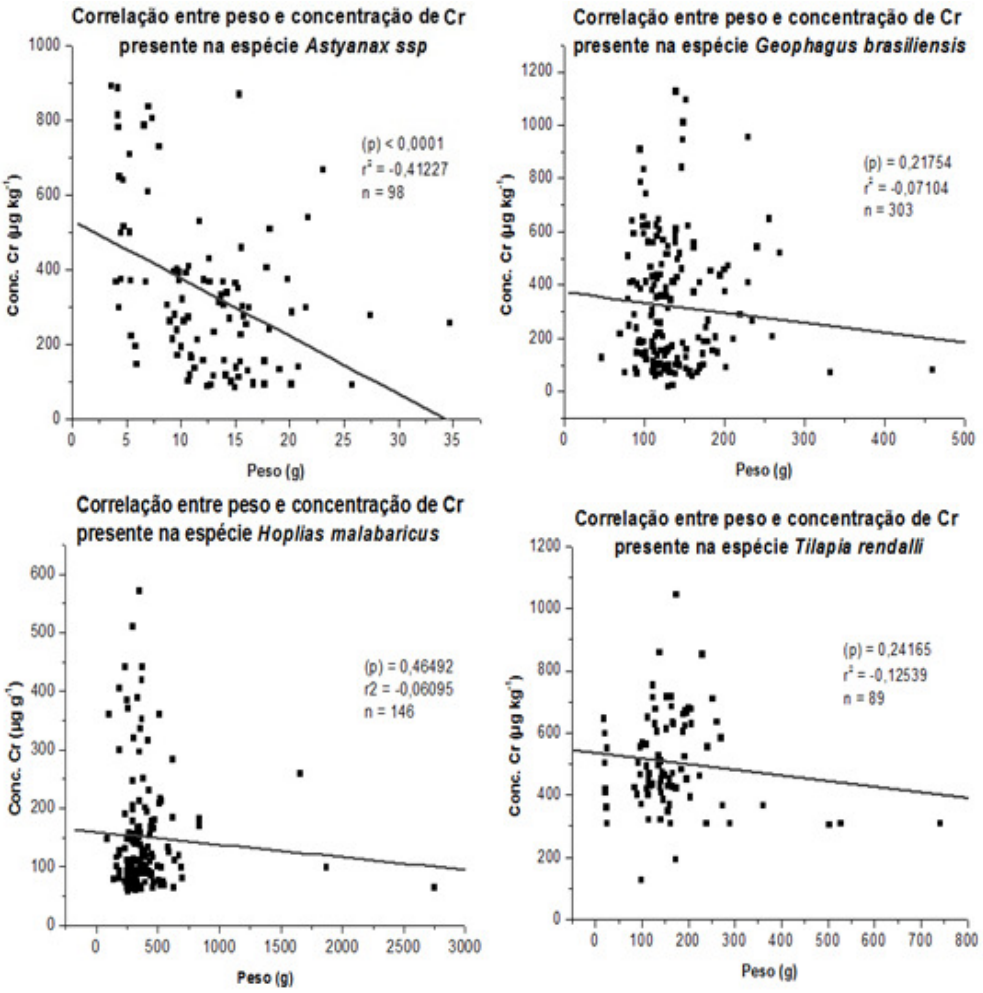


FIGURA 20. Correlação entre as concentrações de Cr total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis, Tilapia rendalli, Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings

9.3 Presença do cobre

Na TAB. 16 são apresentadas as concentrações de Cu obtidas em tecidos de peixes. Como pode ser observado os valores médios e medianos são similares, no entanto, assim como no caso do cromo, o teste t apresentou diferenças significativas entre os pontos amostrais. Como pode ser observado no

caso da espécie *Geophagus brasiliensis* apenas o ponto Barragem não possui correlação significativa (p > 0,05) entre os pontos Ilha do Biguá, Bororé, Riacho Grande, Rio dos Porcos e São Bernardo do Campo.

TABELA 16. Concentrações de cobre nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares	Pontos amostrais	N total	n < LQ	Média ± SD (µg kg^{-1})	Mediana (range) (µg kg^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófagos	BA	99	6	911 ± 463a	856 (165-1760)
	BG	30	1	706 ± 390b	633 (191-1625)
	BO	120	0	639 ± 348b	531 (149-1649)
	RG	57	0	635 ± 286b	546 (230-1612)
	RP	16	0	717 ± 301b	686 (403-1590)
	SBC	67	1	679 ± 306b	607 (248-1724)
	Todos	389	8	720 ± 381	609 (149-1760)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	0	1064± 405ab	1073 (370-1709)
	BO	15	0	942± 304a	871 (508-1581)
	RP	26	0	1307± 467ab	1383 (239-1975)
	SBC	73	0	1170± 301ab	1144 (712-2133)
	Todos	130	0	1162± 364	1144 (239-2133)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	1319 ± 467a	1198 (932-2306)
	BG	42	0	1206 ± 488a	1089 (709-2584)
	BO	10	0	1459 ± 319a	1349 (1105-1934)
	RG	10	0	586 ± 48,1b	602 (502-647)
	SBC	20	0	710 ± 227b	666 (349-1165)
	Todos	89	0	1062 ± 484	979 (349-2584)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	1063 ± 498a	903 (443-2312)
	BG	23	0	947 ± 294a	886 (491-1653)
	BO	37	0	944 ± 374a	876 (271-1793)
	PE	6	0	517 ± 110b	497 (400-691)
	RG	18	0	900 ± 284a	863 (514-1676)
	RP	18	0	914 ± 241a	900 (437-1370)
	SBC	25	0	658 ± 258b	685 (335-1358)
	Todos	148	0	887 ± 358	839 (271-2312)
Total		756	8		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* (p<0,05) para os parâmetros estudados. LQ = 3,5 µg kg^{-1}. Valor estabelecido pela WHO = 30 µg g^{-1}.

Ainda observando a TAB. 16, verifica-se que para a espécie *Astyanax ssp* há correlação significativa ($p<0,05$) apenas entre os pontos Bororé e Ilha do Biguá, entretanto, Ilha do Biguá também se correlaciona com os pontos Rio dos Porcos e São Bernardo do Campo. No caso da *Tilapia rendalli* os pontos Riacho Grande e São Bernardo do Campo apresentaram similaridades entre si ($p < 0,05$), no entanto, para os pontos Barragem, Ilha do Biguá e Bororé as correlações não foram significativas ($p > 0,05$). Os dados obtidos para a *Hoplias malabaricus* apresentaram correlação significativa entre os pontos Pedreira e São Bernardo do Campo e entre Barragem, Ilha do Biguá, Bororé, Riacho Grande e Rio dos Porcos.

Na FIG. 21 são apresentados os gráficos boxplot para cada espécie estudada em relação aos pontos de amostragem. Como dito anteriormente, todas as amostras com valores dispersos da média foram analisadas em triplicatas e o valor adotado para a interpretação dos dados foi o valor médio.

Observa-se que, em linhas gerais, que não há uma grande dispersão dos valores em cada ponto de coleta e, consequentemente, na Billings como um todo. Exceção da região de Riacho Grande, espécie *Tilapia rendalli*. Esse dado, entretanto, deve ser visto com cautela uma vez que número de indivíduos coletados foi pouco representativo ($n=10$).

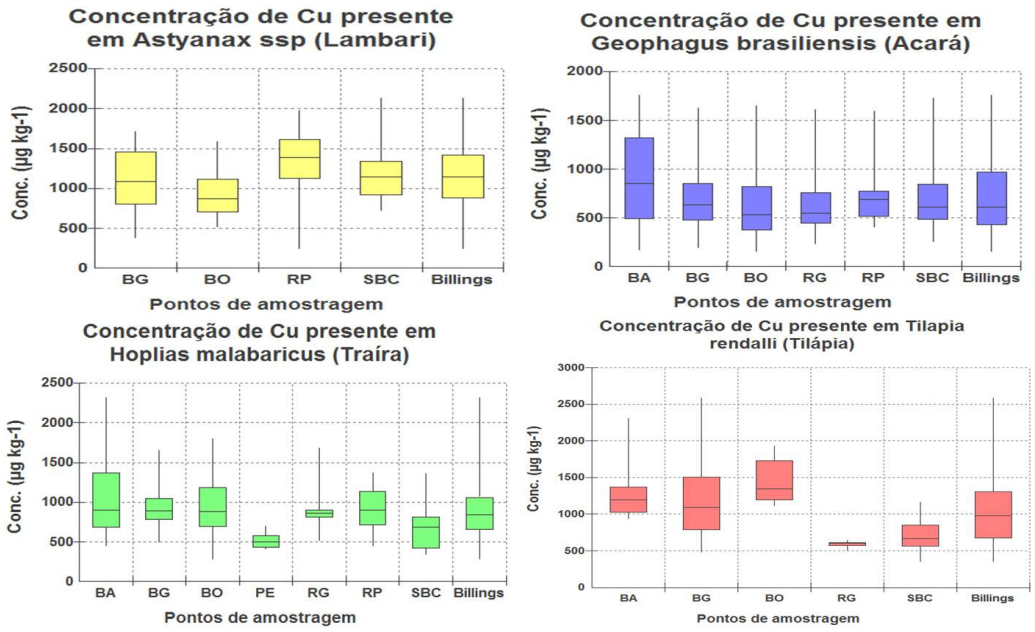


FIGURA 21. Representação mediana dos valores obtidos para Cu em *Astyanax ssp, Geophagus brasiliensis, Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

Comparando os dados de ROCHA (1986), TAB. 5, com aqueles obtidos nesse trabalho TAB. 16 e FIG. 21, verifica-se que, em linhas gerais, os valores de Cu aumentaram para todas as espécies estudadas exceto para o lambari. Ainda assim todos os valores encontrados estão abaixo do limite máximo de 30 mg kg^{-1} recomendado pela FAO e WHO.

Como pode ser observado na FIG. 22 não houveram correlações significativas entre os níveis de Cu com o peso e tamanho das espécies coletadas, exceto para *Astyanax ssp* onde ocorreu uma tendência à redução da concentração de cobre com o aumento da massa corpórea.

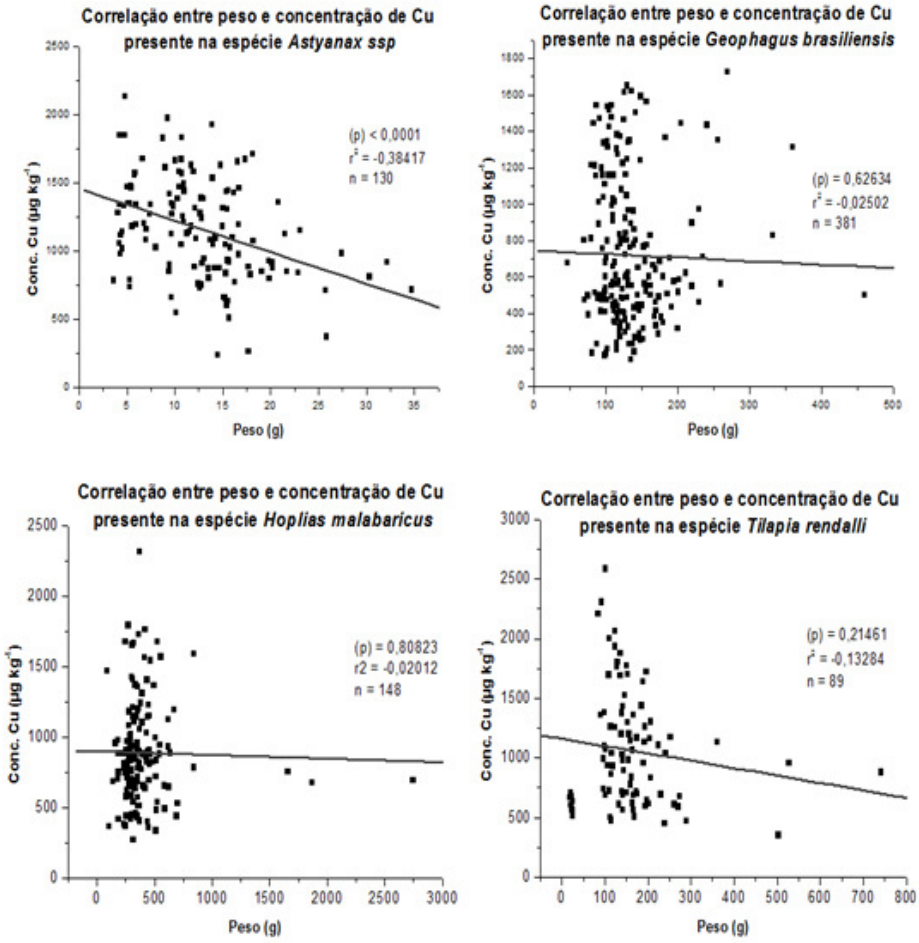


FIGURA 22. Correlação entre as concentrações de Cu total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis, Tilapia rendalli, Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings

9.4 Presença de mercúrio total

Na TAB. 17 são apresentados os valores de concentração de Hg nos indivíduos estudados. Como pode ser observado, mais uma vez, não existem grandes variações no nível desse metal entre os espécies estudados havendo um aumento de acordo com o nível trófico.

O maior valor encontrado foi de 0,47 mg kg^{-1} (TAB. 17) que atende à Portaria 685/98 da ANVISA (máximo de 0,5 mg kg^{-1} para não predador e 1 mg kg^{-1} para predador) e a Comunidade Européia (CE) 465/05 (máximo de 0,5 µg kg^{-1}).

O teste t foi aplicado neste conjunto de dados e como pode ser observado na TAB. 17 a única espécie que apresentou não correlações significativas entre os pontos foi *Geophagus brasiliensis.* Observando os pontos amostrais desta espécie, verifica-se que Barragem, Ilha do Biguá, Riacho Grande e São Bernardo do Campo apresentam correlação significativa ($p < 0,05$), no entanto os pontos Bororé e Rio dos Porcos não apresentaram correlações entre os pontos. Este fato se deve, provavelmente, à posição geográfica de cada ponto (FIG. 8), os pontos BO e RP são mais distantes dos demais pontos. Para as espécies *Astyanax ssp, Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli* todos os pontos amostrais apresentaram correlação significativa entre si.

TABELA 17. Concentrações de mercúrio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares (n)	Pontos de amostragem	N total	n < LQ	Média ± SD (µg kg^{-1})	Mediana (range) (µg kg^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófagos	BA	99	4	38,8 ± 17,5a	36,6 (<LQ-99,1)
	BG	30	0	42,0 ± 28,6a	40,2 (6,8-145,4)
	BO	120	1	27,9 ± 13,5b	23,5 (<LQ-82,4)
	RG	57	0	38,4 ± 24,9a	28,1 (6,20-99,5)
	RP	16	0	17,6 ± 6,0c	17,4 (9,72-29,7)
	SBC	67	0	37,8 ± 24a	35,3 (7,41-108)
	Todos	389	5	34,5 ± 20,9	29,0 (6,21-145)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	0	65,9 ± 28,7a	70,8 (17,0-118)
	BO	15	0	78,3 ± 29,1a	70,4 (26,2-132)
	RP	26	0	67,8 ± 18,9a	69,3 (27,6-99,8)
	SBC	73	0	62,4 ± 31,6a	57,3 (18,7-162)
	Todos	130	0	65,7 ± 29,1	64,2 (17,0-162)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	45,7 ± 23,4a	47,3 (12,1-75,7)
	BG	42	0	34,0 ± 34,7a	14,7 (5,6-115)
	BO	10	1	34,4 ± 7,4a	31,7 (<LQ-49,7)
	RG	10	0	39,4 ± 18,6a	36,0 (17,4-82,8)
	SBC	20	2	34,3 ± 15,6a	33,0 (<LQ-70,4)
	Todos	89	3	35,7 ± 26,9	30,5 (<LQ-114)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	91,6 ± 63,2a	115,6 (12,0-184)
	BG	23	0	113,6 ± 34,7a	110,2 (71,9-215)
	BO	37	0	85,3 ± 78,2a	68,1 (12,3-473)
	PE	6	0	51,7 ± 8,4a	53,2 (37,0-62,5)
	RG	18	0	67,7 ± 19,7a	69,0 (30,5-98)
	RP	18	0	113,4 ± 35,3a	125,8 (39,0-162)
	SBC	25	0	74,9 ± 97,7a	31,4 (5,31-457)
	Todos	148	0	88,7 ± 65,5	84,0 (5,31-473)
Total		756	8		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* ($p<0,05$) para os parâmetros estudados. LQ = 1,5 µg kg^{-1}. Valor estabelecido pela ANVISA = 1 µg kg^{-1} para predadores e 0,5 µg kg^{-1} para não predadores.

Em linhas gerais, observando a FIG. 23, verifica-se que há pouca dispersão dos valores em cada ponto de coleta e, consequentemente, na Billings como um todo.

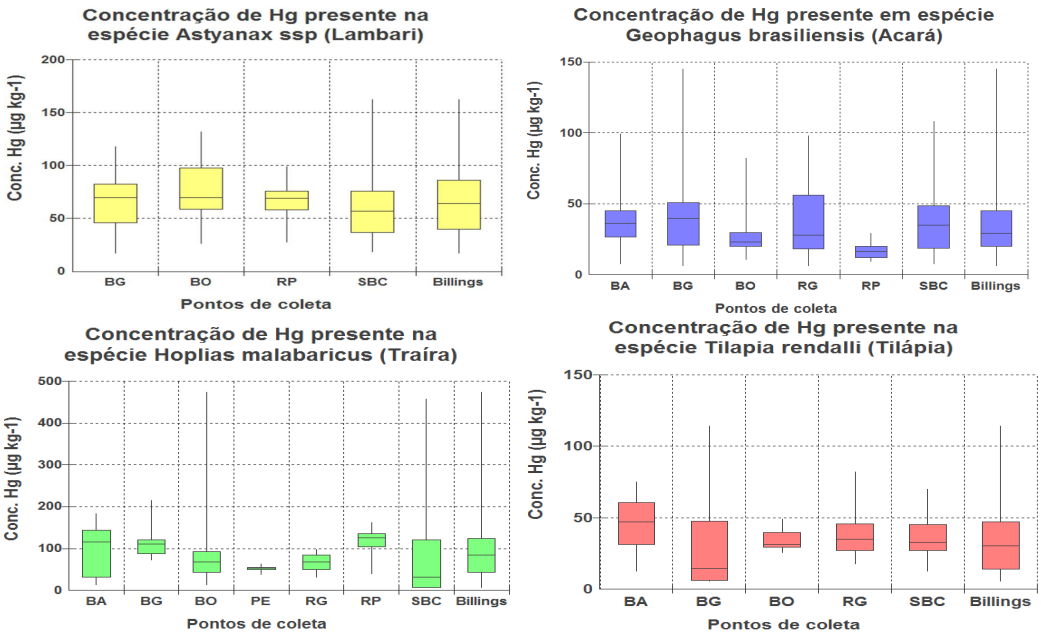


FIGURA 23. Representação mediana dos valores obtidos para Hg em *Astyanax ssp, Geophagus brasiliensis, Hoplias malabaricus e Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

Observando a FIG. 24, verifica-se que não houveram correlações significativas ($p < 0,05$) entre os níveis de Hg tanto para o peso das espécies coletadas quanto para o comprimento total, principalmente para as espécies *Geophagus brasiliensis* e *Tilapia rendalli.* Sugere-se que este aumento seja devido ao hábito alimentar da espécie *Hoplias malabaricus.*

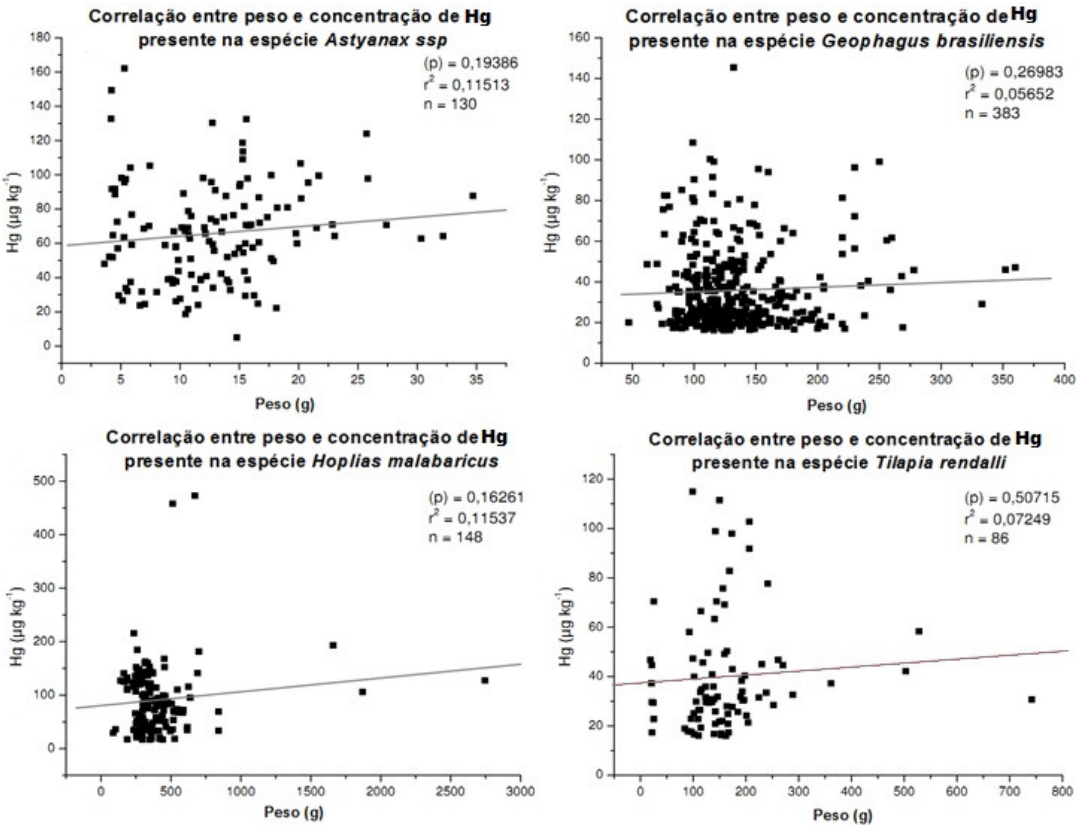


FIGURA 24. Correlação entre as concentrações de Hg total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis, Tilapia rendalli, Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings

9.5 Presença do metilmercúrio

Concentrações de mercúrio presente nos tecidos de peixes tendem a aumentar depois do represamento de um reservatório. O alagamento do solo libera matéria orgânica e nutrientes fornecendo alimentos para as comunidades de bactérias que metilam o mercúrio inorgânico. Metilação e bioacumulação são as principais vias de mercúrio em peixes de acumulação (THERRIAULT, 1998).

As amostras de peixes da Billings não continham níveis relativamente elevados de mercúrio, no entanto a maioria está na forma metilada (TAB. 18). Sugere-se que o fator de metilação na Billings seja intensificado devido à grande presença de plantas aquáticas e excesso de matéria orgânica (CETESB, 2006).

Devido à concentração relativamente baixa de Hg total encontrada em amostras da Billings e maior estabilidade durante a análise por FIA-CV-AAS, a determinação MeHg no tecido do músculo de peixe foi realizada em amostras

liofilizadas. Para comparar os resultados foram analisados as mesmas 16 amostras para Hg total e MeHg (TAB. 18).

Há uma série de incertezas quanto à determinação de níveis de referência para metilmercúrio. O debate sobre a definição de um nível de proteção ainda continua entre os avaliadores de risco. No entanto, pode-se dizer que qualquer risco tende a aumentar com a magnitude, frequência e duração do tempo de exposição (WHO, 2008; CSN, 2004).

TABELA 18. Concentração de mercúrio total e metilmercúrio em amostras de peixes capturados na represa Billings

Pontos de coletas	Amostras	Concentração de Hg total (Amostras liofilizadas) (µg kg^{-1})	Concentração de MeHg (Amostras liofilizadas) (µg kg^{-1})	MeHg (%)
BA	Acará 1	288	268	93
BO	Acará 2	365	347	95
RP	Acará 3	438	403	92
SBC	Acará 4	294	270	92
BO	Lambari 1	395	359	91
RP	Lambari 2	240	225	94
SBC	Lambari 3	450	409	91
SBC	Lambari 4	429	399	93
BA	Tilápia 1	329	297	90
BO	Tilápia 2	315	299	95
SBC	Tilápia 3	610	586	96
SBC	Tilápia 4	264	243	92
BA	Traíra 1	385	350	91
BO	Traíra 2	476	433	91
PE	Traíra 3	422	392	93
SBC	Traíra 4	144	134	93

BA: Barragem / BO: Bororé / PE: Pedreira / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. LQ = 5,2 µg kg^{-1}.

Neste trabalho, cerca de 90% da concentração de Hg total presentes no tecido muscular do *Geophagus brasiliensis* e *Tilapia rendalli* estão na forma de MeHg. O percentual de MeHg obtido no tecido muscular das espécies *Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* foi de 92% a qual, provavelmente, é devida à alta carga orgânica e plantas aquáticas (água pés) presentes no reservatório.

A Amazônia tem uma longa história de contaminação por mercúrio e transformação em metil-mercúrio nos sedimentos. Essa região recebe mercúrio

metálico diariamente por processo de amalgamação (LIMA, 2005). Em média, a metilação do Amazonas é de cerca de 90% a 96% de todo o mercúrio total (AKAGI, 1995).

Em 2006 o Comitê misto FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares recomendou uma Ingestão Semanal Tolerável Provisória (ISTP) de 1,6 µg de MeHg por peso corporal por semana (0,23 µg de MeHg/kg/dia) para mulheres em idade fértil, bebês e crianças até 17 anos. Valor derivado considerado efeito neurológicos em fetos. Porém, para adultos até 2 vezes ISTP, 3,2 µg/kg/semana (0,46 µg/kg/dia) não representa risco de neurotoxicidade (WHO, 2008). Considerando um adulto de 70 kg, a dose diária seria 32,2 µg/dia.

A WHO adotou uma ingestão diária admissível nível (IDA) menos conservadora do que a diretriz canadense. Para a WHO (1991) uma condição segura pode ser obtida pela ingestão diária de no máximo 30 µg de MeHg.

O Comitê de James Bay adotou uma IDA de 90 µg MeHg (WHO, 1991). A *Provisional tolerable weekly intake* (PTWI) foi reconfirmada pelo JECFA na sua 67° reunião em 2006, em que o valor adotado para metilmercúrio foi de 1,6 µg kg-1 por peso corporal para mulheres e crianças (WHO, 2008).

9.6 Presença do magnésio

Os resultados obtidos nas análises de Mg estão transcritos na TAB. 19. Como pode ser observado não há variação entre os valores médios e medianos, tanto por local quanto considerando por espécie estudada. no entanto, como no caso do cromo e cobre, o teste t foi aplicado e as diferenças puderam ser identificadas.

Observando os dados obtidos para a espécie *Geophagus brasiliensis,* na TAB. 19, os pontos amostrais Barragem, Bororé e São Bernardo do Campo apresentaram correlações significativas ($p < 0,05$), os pontos Ilha do Biguá e Rio dos Porcos também apresentaram correlação significativa entre si. E o ponto São Bernardo do Campo apresentou um $p < 0,05$, correlação significativa, com os pontos Barragem e Riacho Grande.

Ainda observando a TAB. 19, com relação à espécies *Astyanax ssp,* os pontos Ilha do Biguá apresentou correlação significativa entre os pontos Bororé, Rio dos Porcos e São Bernardo do Campo, no entanto, estes pontos não apresentam correlação significativa entre si ($p> 0,05$). Um caso similar pode ser

observado para a espécie *Tilapia rendalli*, em que o ponto Barragem se correlaciona com os pontos Bororé e Riacho Grande, Ilha do Biguá se correlaciona com Bororé e São Bernardo do Campo e por fim Bororé se correlaciona com o Riacho Grande.

Com relação à espécie *Hoplias malabaricus*, TAB. 19, os pontos Barragem, Ilha do Biguá, Riacho Grande, Rio dos Porcos e São Bernardo do Campo apresentaram correlação significativa entre si, assim como ocorreu entre os pontos Bororé e Pedreira. Este fato se deve provavelmente ao fato da posição geográfica dos pontos, como pode ser verificado na FIG. 8 em que os pontos PE e BO são mais próximos.

TABELA 19. Concentrações de magnésio nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares (n)	Pontos amostrais	N total	n < LQ	Média ± SD (µg g^{-1})	Mediana (range) (µg g^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófago	BA	99	0	305 ± 97,0ad	299 (102-542)
	BG	30	0	374 ± 74,2b	360 (242-608)
	BO	120	0	301 ± 57,7a	295 (160-521)
	RG	57	0	340 ± 73,9c	350 (162-501)
	RP	16	0	394 ± 50,8b	385 (339-514)
	SBC	67	0	321 ± 66,7acd	313 (195-495)
	Todos	389	0	320 ± 78,3	316 (102-608)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	0	270 ± 66,2abc	235 (195-406)
	BO	15	0	257 ± 60,6a	238 (199-415)
	RP	26	0	304 ± 71,4ab	294 (180-417)
	SBC	73	0	252 ± 52,3ac	244 (179-418)
	Todos	130	0	265 ± 61,5	251 (179-418)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	304 ± 24,6a	308 (260-331)
	BG	42	0	398 ± 86,8b	415 (265-519)
	BO	10	0	361 ± 42,1abc	354 (295-456)
	RG	10	0	302 ± 63,6ac	301 (227-425)
	SBC	20	0	381 ± 65,2b	388 (289-491)
	Todos	89	0	371 ± 79,9	360 (227-519)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	277 ± 53,0a	264 (184-368)
	BG	23	0	317 ± 94,2a	291 (248-647)
	BO	37	0	441 ± 138b	452 (232-841)
	PE	6	0	426 ± 129b	484 (217-555)
	RG	18	0	325 ± 120a	281 (212-630)
	RP	18	0	279 ± 37,2a	273 (226-394)
	SBC	25	0	325 ± 43,25a	332 (243-394)
	Todos	148	0	345 ± 114,6a	301 (184-841)
Total		756	0		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* ($p<0,05$) para os parâmetros estudados. LQ = 85 µg kg^{-1}. Não há valor estabelecido pela WHO, ANVISA ou USEPA.

Na FIG. 25 são apresentados os resultados obtidos na análise de Mg. Como pode ser observado, os dados da espécie lambari foi a que apresentou as

menores concentrações de Mg. *Geophagus brasiliensis* e *Tilapia rendalli,* apresentaram uma flutuação da concentração do analito similar, com pouca variação entre os pontos de coletas.

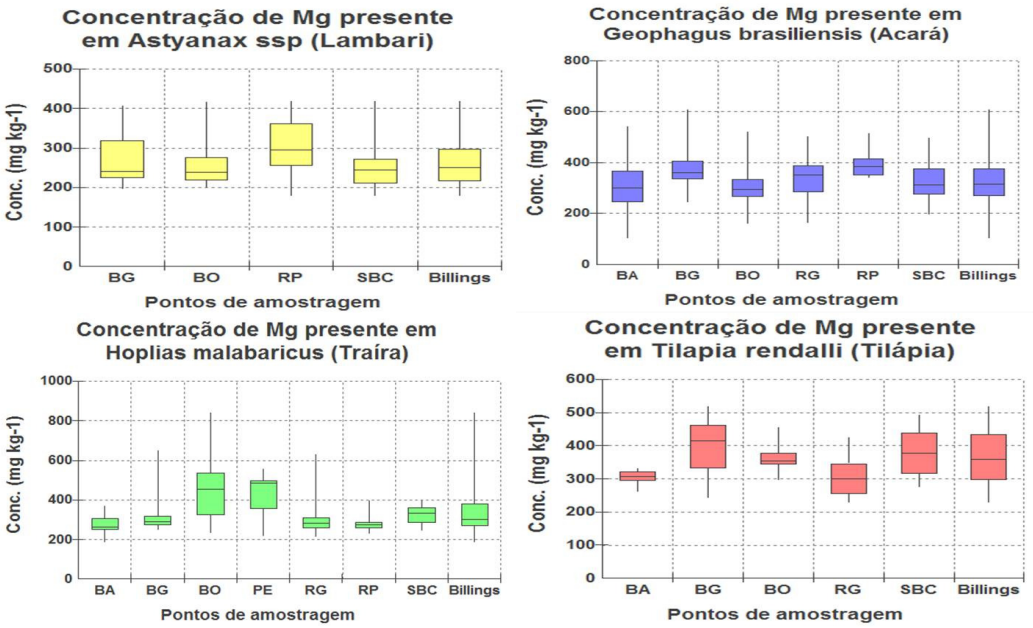


FIGURA 25. Representação mediana dos valores obtidos para Mg em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

A ANVISA estipulou limite máximo de ingestão diária para Mg que é 260 mg dia^{-1} para adultos e 270 mg dia^{-1} para lactantes (COZZOLINO, 2005).

Também foi atribuído o teste estatístico buscando correlacionar a concentração do analito Mg com o peso dos peixes. Como pode ser observado na FIG. 26, novamente não houve correlação significativa para as espécies *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*. No entanto, para as demais espécies observa-se uma tendência de aumento da concentração com o aumento da massa corpórea.

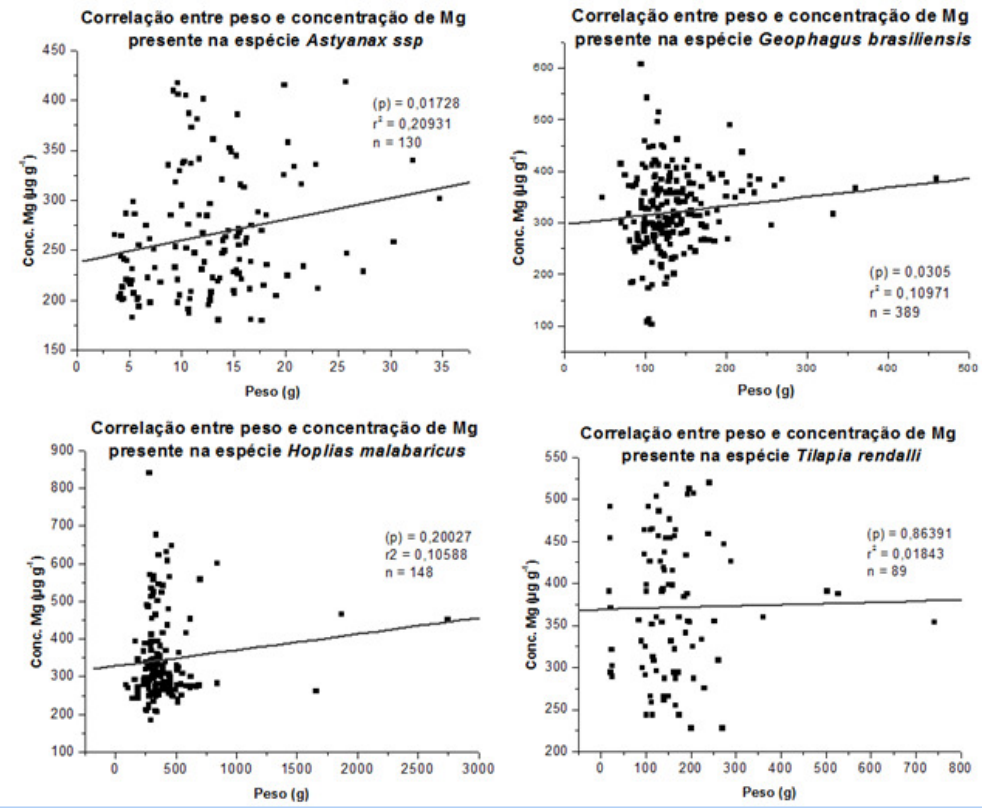


FIGURA 26. Correlação entre as concentrações de Mg total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis, Tilapia rendalli, Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings

9.7 Presença do zinco

Na TAB. 20 são apresentados os resultados obtidos nas análises de Zn. Como nos casos anteriores, não houvera, diferenças entre as médias e medianas. Em relação ao acará, no ponto Bororé foram obtidas as amostras com as menores concentrações desse mineral. Em contrapartida, as tilápias do ponto Riacho Grande foi o que apresentaram as maiores concentrações. Lambari e traíra foram os peixes que apresentaram a menor dispersão entre os resultados obtidos.

Para melhor avaliação dos resultados aplicou-se o teste t, o resultado encontra-se discriminado na TAB. 20. No caso da espécie *Geophagus brasiliensis,* verifica-se que praticamente nenhum dos pontos se correlaciona, com exceção dos pontos Barragem e Riacho Grande e entre Ilha do Biguá com Riacho Grande e São Bernardo do campo. No caso da *Tilapia rendalli,* o ponto

Barragem se correlaciona com os pontos Ilha do Biguá e Bororé, mas não se correlaciona ($p > 0,05$) com os pontos Rio dos Porcos e São Bernardo do Campo. Por fim, observando os dados obtidos para a espécie *Hoplias malabaricus* verifica-se que o ponto Riacho Grande se correlaciona com os pontos Ilha do Biguá e com e Rio dos Porcos ($p < 0,05$), no entanto não possui correlações com os demais pontos. O ponto Barragem apresentou correlação significativa com todos os pontos, exceção do Riacho Grande.

TABELA 20. Concentrações de zinco nas principais espécies de peixes consumidas no reservatório Billings

Espécies (Nome Popular) Hábitos alimentares	Pontos amostrais	N total	n < LQ	Média ± SD (µg kg^{-1})	Mediana (range) (µg kg^{-1})
Geophagus brasiliensis (Acará) Bentófago	BA	99	0	13,4 ± 6,55a	12,5 (3,58-42,6)
	BG	30	0	15,7 ± 7,65b	15,8 (4,55-39,0)
	BO	120	0	10,4 ± 3,64c	9,8 (3,09-19,6)
	RG	57	0	14,7 ± 7,85ab	11,7 (2,81-44,2)
	RP	16	0	19,3 ± 5,37d	18,6 (12,4-30,1)
	SBC	67	0	15,3 ± 5,90b	14,4 (5,65-30,7)
	Todos	389	0	13,4 ± 6,38	12,1 (2,81-44,2)
Astyanax ssp (Lambari) Onívoros	BG	16	0	34,5 ± 9,64a	31,6 (22,7-55,3)
	BO	15	0	34,7 ± 7,56ac	32,2 (26,6-50,8)
	RP	26	0	41,0 ±13,5bc	39,5 (20,2-67,12)
	SBC	73	0	33,6 ± 9,58a	31,9 (9,92-57,4)
	Todos	130	0	35,2 ± 10,5	32,5 (9,92-67,1)
Tilapia rendalli (Tilápia) Planctivoros	BA	7	0	12,5 ± 3,02a	11,8 (8,40-16,4)
	BG	42	0	19,0 ± 6,35a	17,4 (11,3-36,8)
	BO	10	0	18,3 ± 5,78a	18,7 (9,20-26,9)
	RG	10	0	38,4 ± 5,67b	37,9 (29,9-47,8)
	SBC	20	0	29,3 ± 12,8c	34,5 (8,64-50,1)
	Todos	89	0	23,3 ± 11,3	20,0 (8,02-59,5)
Hoplias malabaricus (Traíra) Piscívoros	BA	21	0	24,0 ± 16,1ae	21,8 (7,41-68,7)
	BG	23	0	18,3 ± 8,13ac	17,1 (2,47-37,4)
	BO	37	0	23,0 ± 11,9a	20,1 (6,81-60,1)
	PE	6	0	18,7 ± 11,6a	14,0 (13,1-42,4)
	RG	18	0	13,6 ± 5,20bcd	13,2 (5,37-27,0)
	RP	18	0	18,2 ±7,43ad	17,5 (6,80-36,9)
	SBC	25	0	28,3 ±9,88ae	25,9 (11,9-54,6)
	Todos	148	0	21,4 ± 11,4	18,8 (2,47-68,7)
Total		756	0		

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo. As médias com letras distintas, em coluna e por espécie indicam que há diferença entre si, pelo teste *t* ($p<0,05$) para os parâmetros estudados. LQ = 18,2 µg kg^{-1}. Não há valor estabelecido pela WHO, ANVISA ou USEPA.

Como pode ser observado, na FIG. 27 são apresentados os gráficos boxplot para cada espécie estudada em relação aos pontos de amostragem.

Todas as amostras com valores dispersos da média foram analisadas em triplicatas e o valor adotado para a interpretação dos dados foi o valor médio.

Observa-se que, em linhas gerais, não há uma grande dispersão dos valores em cada ponto de coleta e, consequentemente, na Billings como um todo. Exceção para *Tilapia rendalli* da região de Riacho Grande. Esse dado, entretanto, deve ser visto com cautela uma vez que o número de indivíduos coletados foi pouco representativo (n=10).

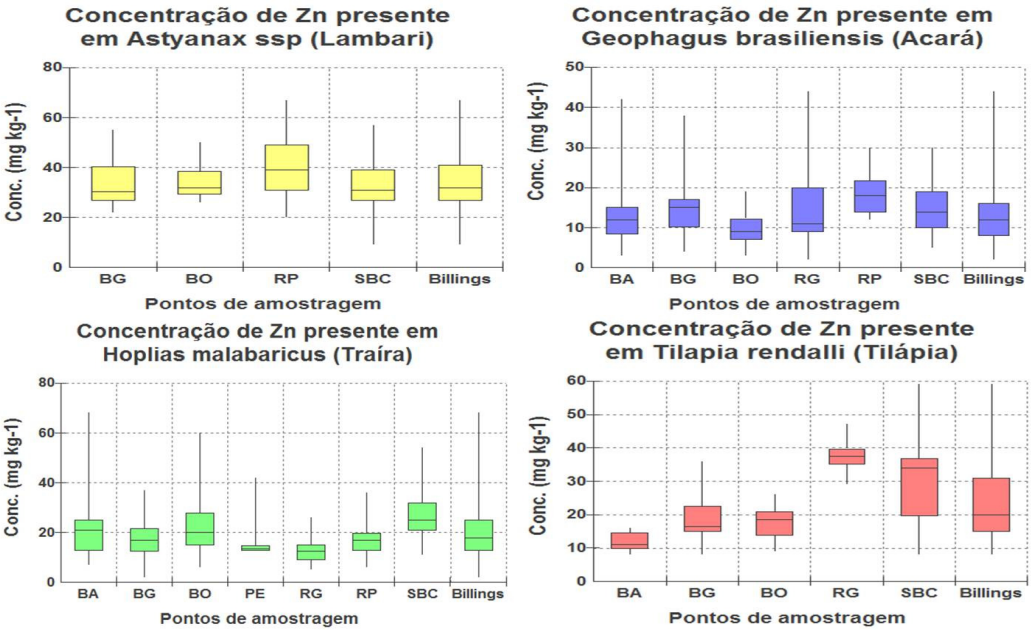


FIGURA 27. Representação mediana dos valores obtidos para Zn em *Astyanax ssp*, *Geophagus brasiliensis*, *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*

BA: Barragem / BG: Ilha do Biguá / BO: Bororé / PE: Pedreira / RG: Riacho Grande / RP: Rio dos Porcos / SBC: São Bernardo do Campo.

Observando a FIG. 28, verifica-se que não houveram correlações significativas entre os níveis de Zn com o peso e comprimento das espécies *Hoplias malabaricus* e *Tilapia rendalli*. A espécie *Astyanax ssp* apresentou correlação significativa negativa, ou seja, a concentração do analito e a massa corpórea possuem comportamento inversos, enquanto uma aumenta a outra reduz. *Já a* espécie *Geophagus brasiliensis* apresentou correlação significativa positiva ($p < 0,05$), indicando que a concentração do analito e a massa corpórea tendem para o mesmo sentido.

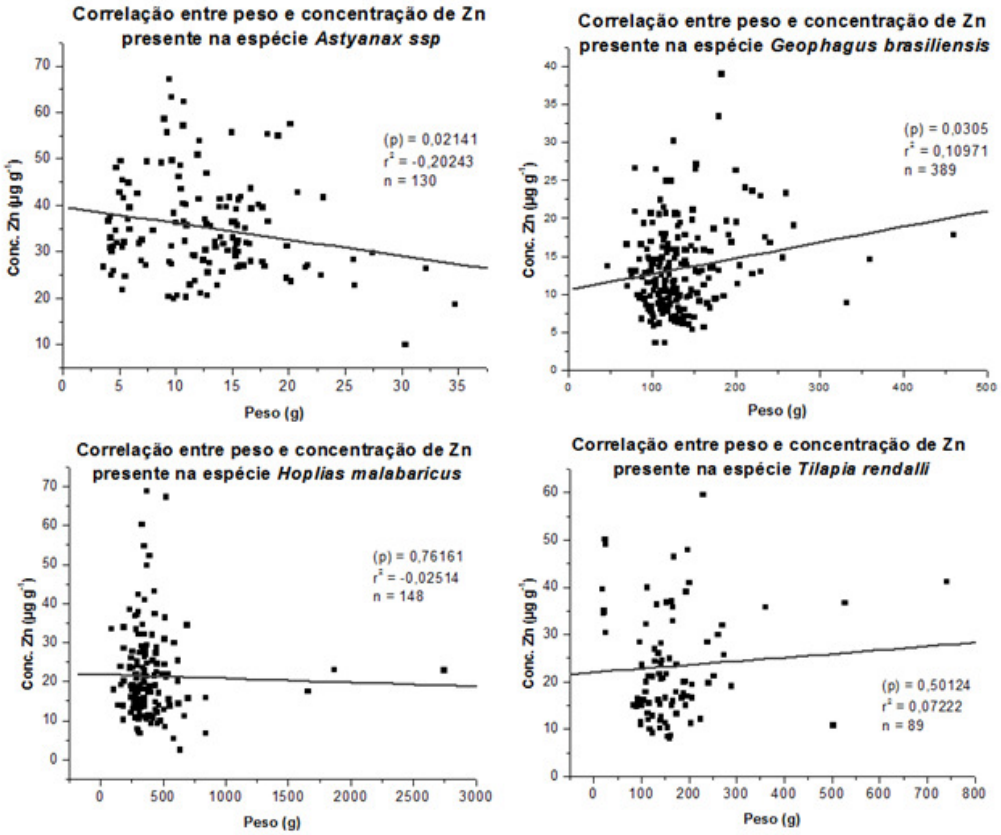


FIGURA 28. Correlação entre as concentrações de Zn total e peso das espécies de peixe *Geophagus brasiliensis, Tilapia rendalli, Astyanax ssp* e *Hoplias malabaricus* coletadas no reservatório Billings

10. AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS NÍVEIS DE METAIS EM TECIDO DE PEIXES DO RESERVATÓRIO BILLINGS

Uma das questões recorrentes no Estado de São Paulo consiste na possível contaminação do pescado da represa Billings em função da captação de águas do rio Pinheiros. De modo a trazer uma contribuição a essa questão, foi feito neste trabalho uma avaliação temporal dos níveis de metais nos tecidos de peixes em relação ao volume de águas inserido na represa e o correspondente índice pluviométrico na região.

Segundo Relatório de 2009 de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo (CETESB, 2010) o ano de 2009 foi um dos anos mais chuvosos em relação aos valores médios históricos já registrados na UGRHI 6, na qual se localiza a represa Billings (Alto Tietê).

A FIG. 29 mostra a variação das vazões de águas provenientes do rio Pinheiro na Billings e o índice pluviométrico para o período junho/09 a maio/10.

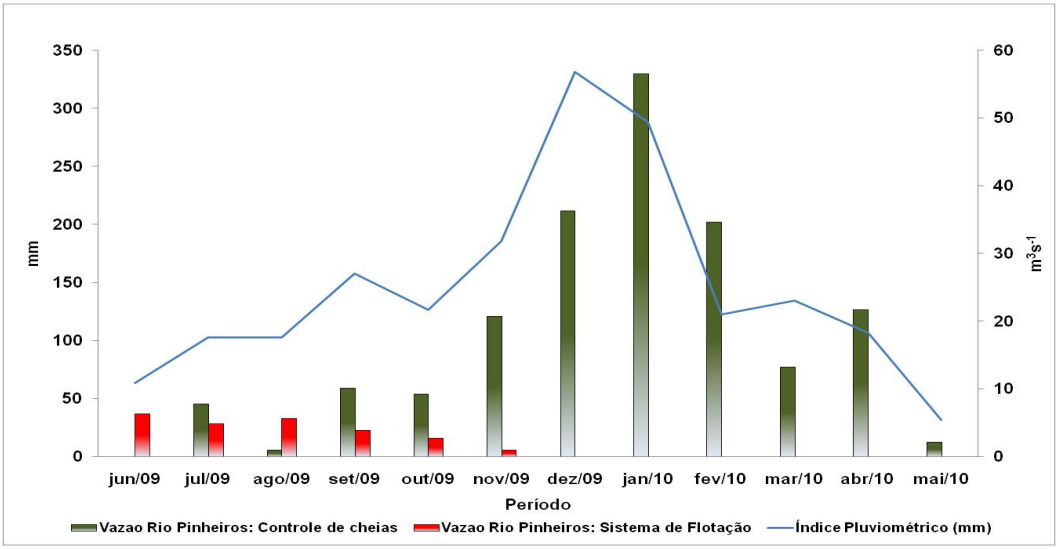


FIGURA 29. Variação das vazões do rio Pinheiros e indicie pluviométrico do período junho/09 a maio/10

Fonte: EMAE: Dados Diários do Reservatório Billings - Compartimento Pedreira. Índice pluviométrico: <http://energia1.cptec.inpe.br/bacias.shtml>

Conforme esperado, o volume de águas introduzidas na represa está diretamente relacionado ao aumento do índice pluviométrico na região.

10.1 Presença do alumínio

No início das coletas em junho/09 a represa ainda recebia diariamente água tratada pelo sistema de flotação, que era realizado com a utilização de sulfato de alumínio. Este sistema funcionou até dezembro/2009 (FCTH, 2010).

Na FIG. 30 são apresentados os resultados obtidos para os indivíduos da espécie *Geophagus brasiliensis*. Como pode ser observado, os níveis de Al nos tecidos dessa espécie vinham decrescendo desde Julho/09 o que nos leva a supor uma pouca influência do sistema de flotação nesses indivíduos. Com o aumento das chuvas e da vazão, janeiro/2010, ocorre um pequeno aumento nesses valores provavelmente devido à ressuspensão do metal no sedimento, uma vez que, em seguida, esses níveis retomam a tendência de queda. Comparando os meses de junho/2009 e maio/2010 observa-se que a concentração praticamente reduziu-se pela metade.

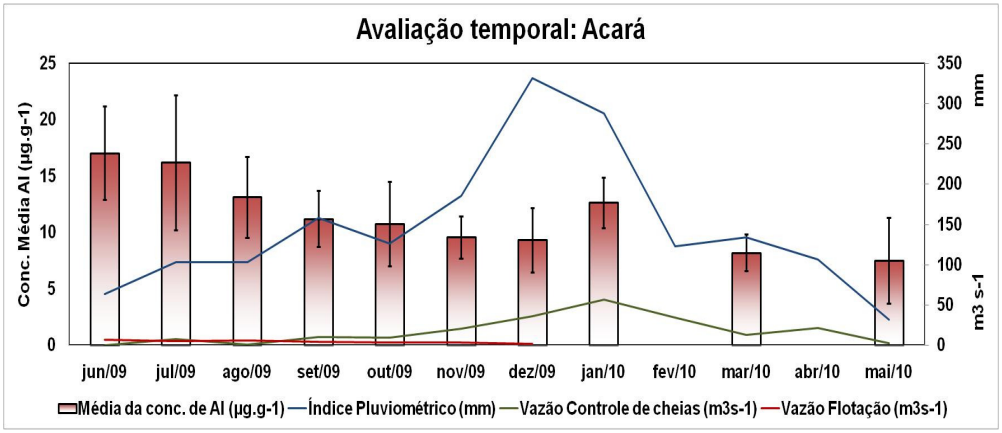


FIGURA 30. Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

No caso da espécie *Astyanax ssp*, FIG. 31, verifica-se que as concentrações do alumínio começaram a sofrer uma redução após o out/2009, sugerindo uma relação com o encerramento das atividades de flotação. No período compreendido entre fev/10 a mai/10 não foram capturados indivíduos desta espécie.

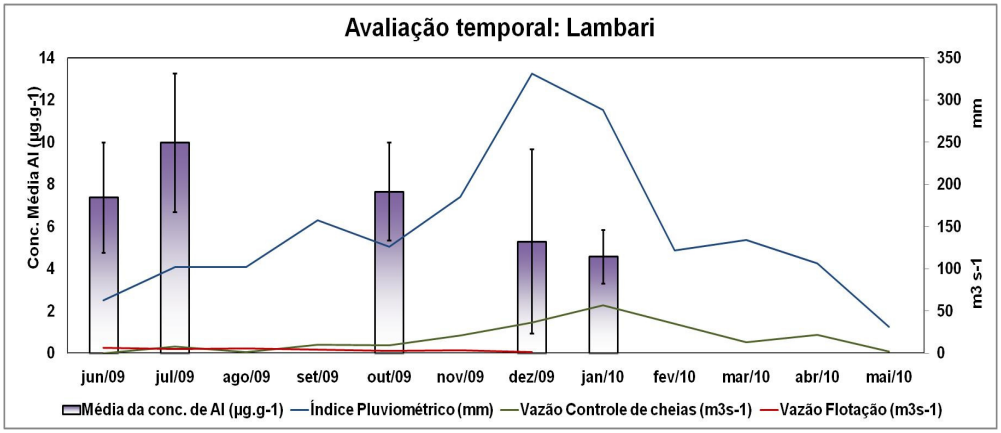


FIGURA 31. Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

No caso da tilápia, FIG. 32, verificou-se que praticamente não há diferença entre a média das concentrações obtidas nas coletas de jun/09 e mai/10, demonstrando que não há tendência de alteração dos níveis de concentração do alumínio.

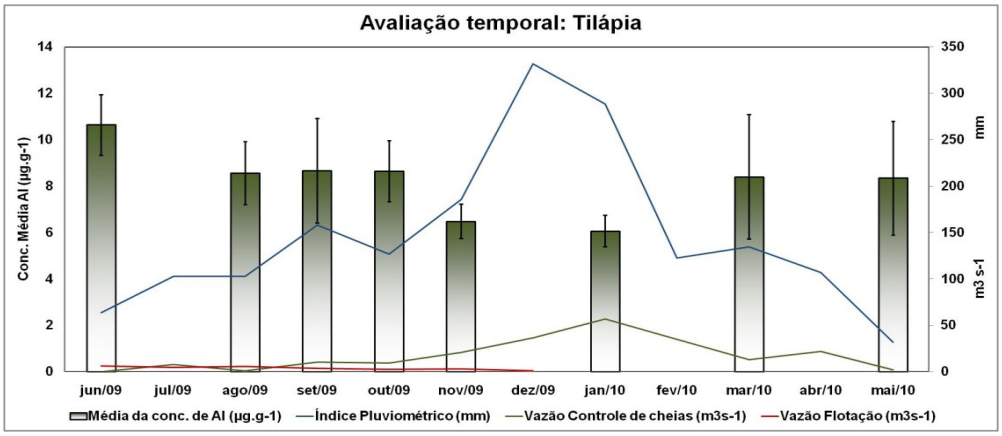


FIGURA 32. Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

Observando a FIG. 33, verifica-se que há uma flutuação significativa nos valores de concentração de alumínio presente no tecido da espécie *Hoplias*

malabaricus no período de coleta até jan/10. Após este período, aparentemente, há uma tendência para redução desses valores.

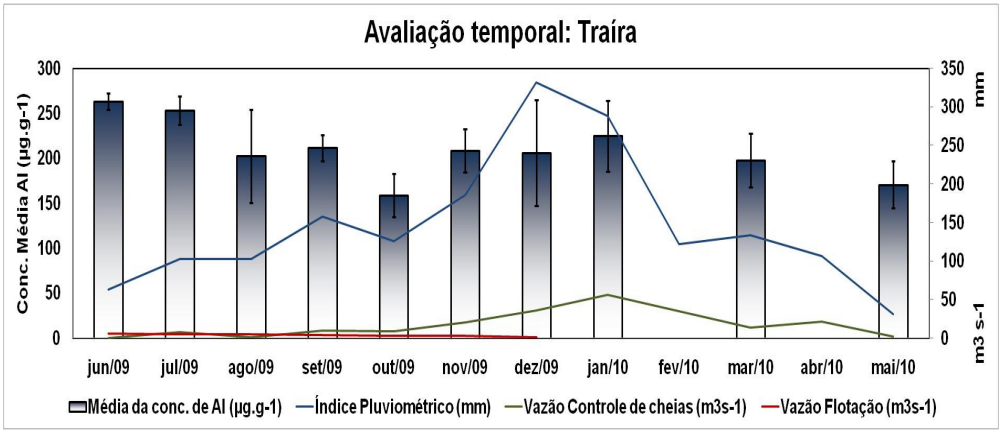


FIGURA 33. Avaliação temporal das concentrações de Al em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

Em linhas gerais pode-se concluir que não houve a influência direta da inserção das águas do rio Pinheiros em relação aos índices do alumínio presente no tecido de peixes.

10.2 Presença de cromo

Os níveis de cromo nos indivíduos da espécie *Geophagus brasiliensis*, FIG. 34, variaram durante o período de observação, entretanto, apresentar uma clara tendência ou correlação com os índices pluviométricos.

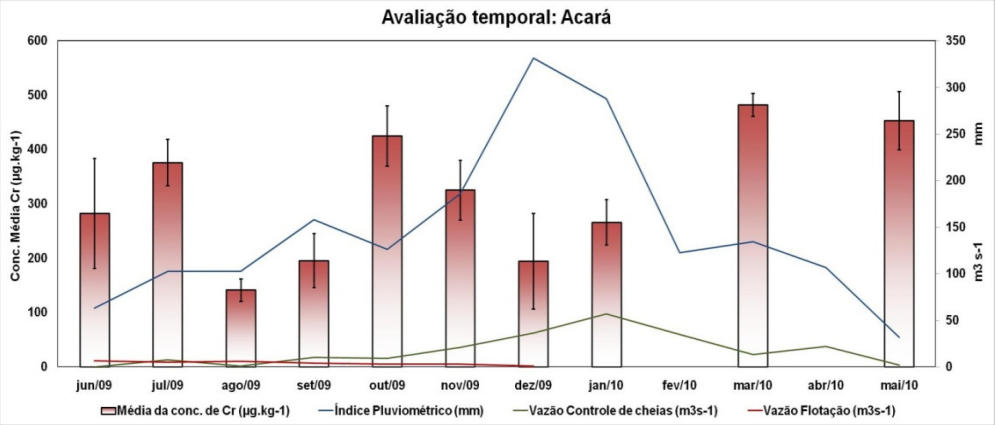


FIGURA 34. Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

No caso do lambari, observa-se que após o inicio das chuvas houve uma tendência de redução dos níveis do Cr, no entanto, novamente, devido à falta de amostras no período de fev/10 a mai/10 não há como afirmar (FIG. 35). Este fato se deve, provavelmente ao fato da maior diluição das águas e consequentemente menor absorção do metal no organismo da espécie estudada.

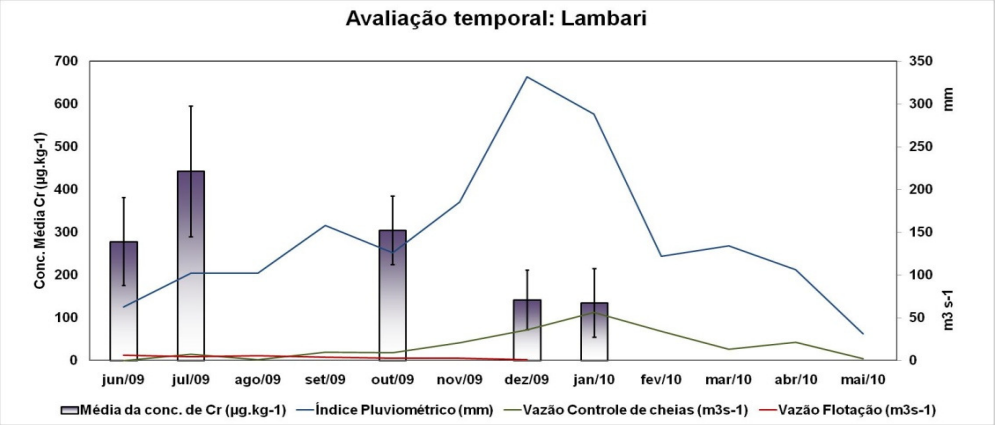


FIGURA 35. Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

Quanto à tilápia, FIG. 36, verificou-se que inicialmente, período jun/09 a jan/10, havia uma tendência para a redução da concentração do metal. Com o aumento das chuvas, aparentemente, há um aumento nesses valores.

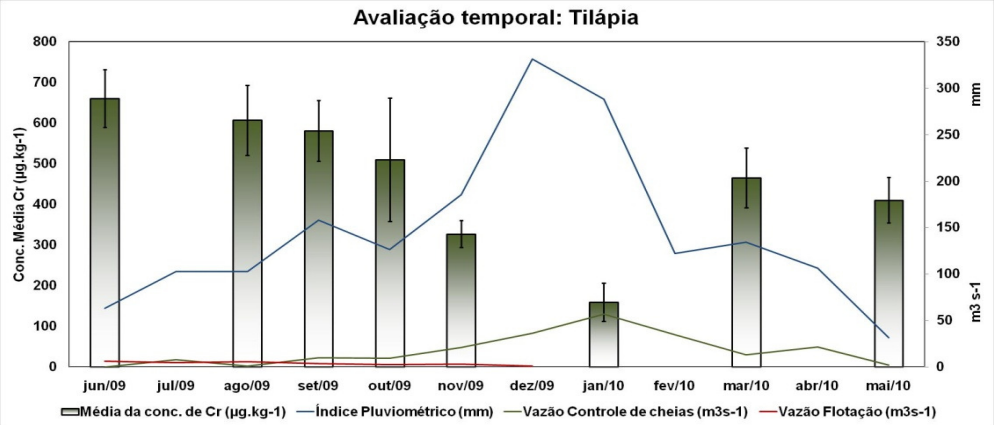


FIGURA 36. Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

Observando a FIG. 37 verifica-se que, para traíra houve uma relação clara entre os níveis do metal e os índices de vazão de controle das cheias. Entretanto observa-se uma redução dos níveis desse metal ao final do período analisado

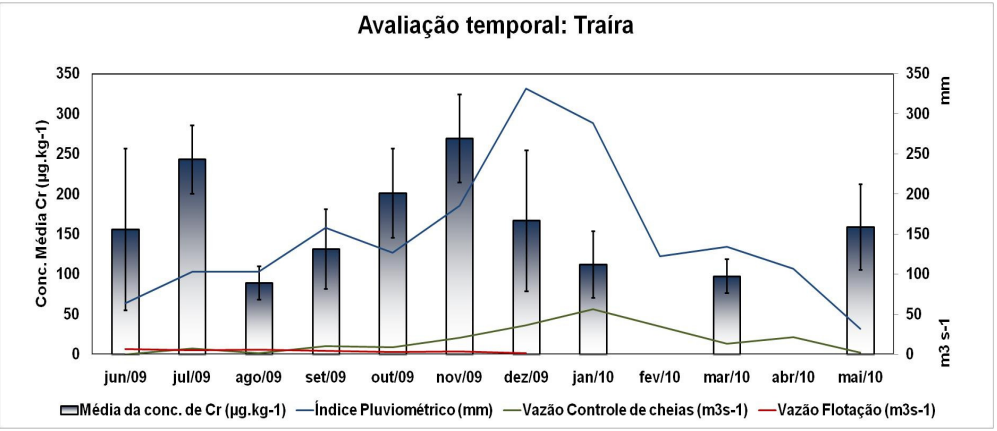


FIGURA 37. Avaliação temporal das concentrações de Cr em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

10.3 Presença de cobre

Observando as FIG. 38, 39, 40 e 41 verifica-se, em linhas gerais, durante o período de observação, não houveram diferenças significativas da concentração deste metal nos tecidos dos peixes analisados.

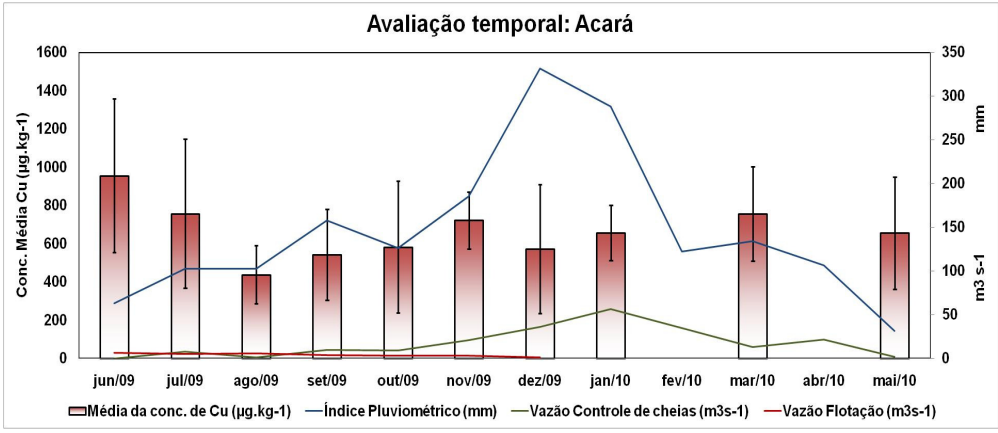


FIGURA 38. Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

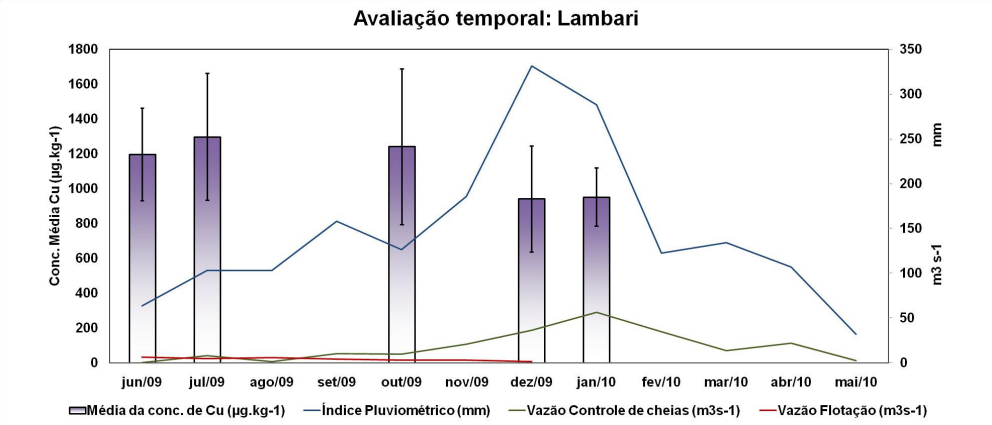


FIGURA 39. Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

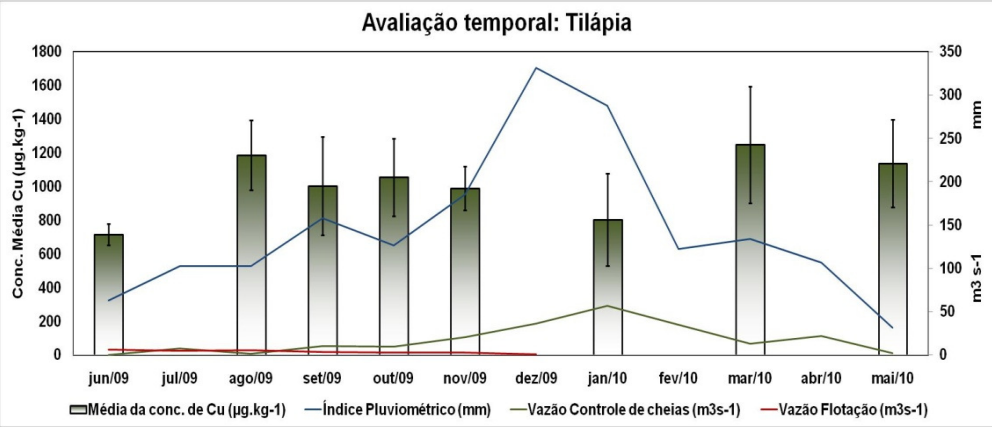


FIGURA 40. Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

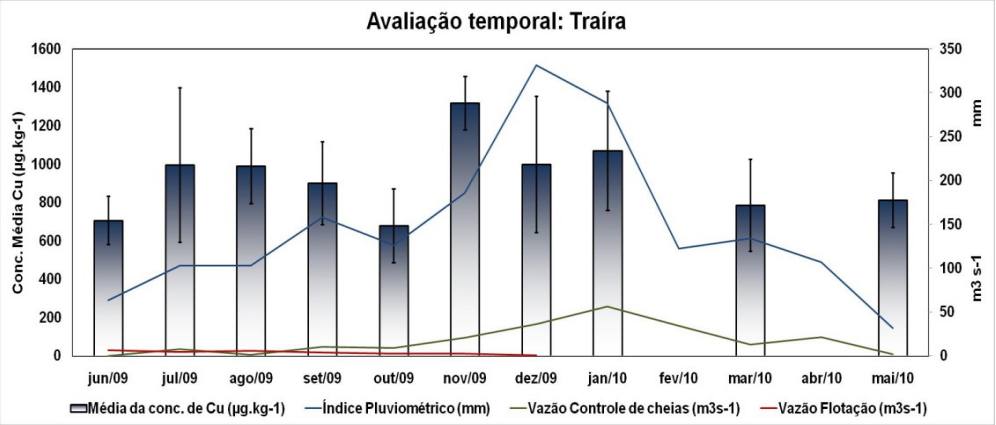


FIGURA 41. Avaliação temporal das concentrações de Cu em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=4), Jul/09 (n=5), Ago/09 (n=12), Set/09 (n=27), Out/09 (n=33), Nov/09 (n=17), Dez/09 (n=17), Jan/10 (n=9), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=18), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=6).

Baseado nos dados obtidos para o analito cobre, não é possível afirmar haver uma influência direta dos níveis de metais nos tecidos dos peixes em função da inserção das águas do rio Pinheiros na represa.

10.4 Presença de mercúrio total

A variação temporal na concentração média do Hg total presente no tecido de acará pode ser observada na FIG. 42. Como nos casos anteriores há uma flutuação da concentração do analito sem ser, entretanto, identificada uma tendência.

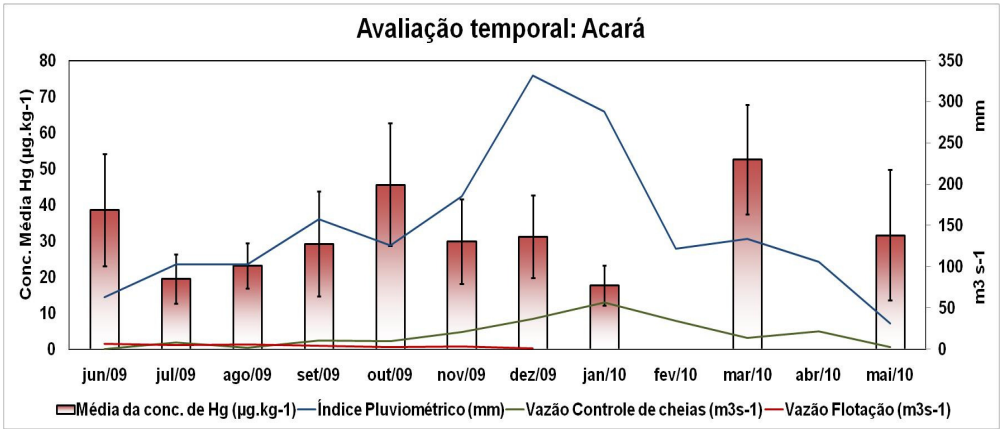


FIGURA 42. Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

Em relação aos indivíduos do espécie *Astyanax ssp*, observa-se uma leve tendência de aumento da concentração de mercúrio em função da vazão de controle das cheias. Entretanto, uma interpretação mais robusta fica dificultada uma vez que não foram capturados indivíduos desta espécie nas campanhas finais do projeto (FIG. 43).

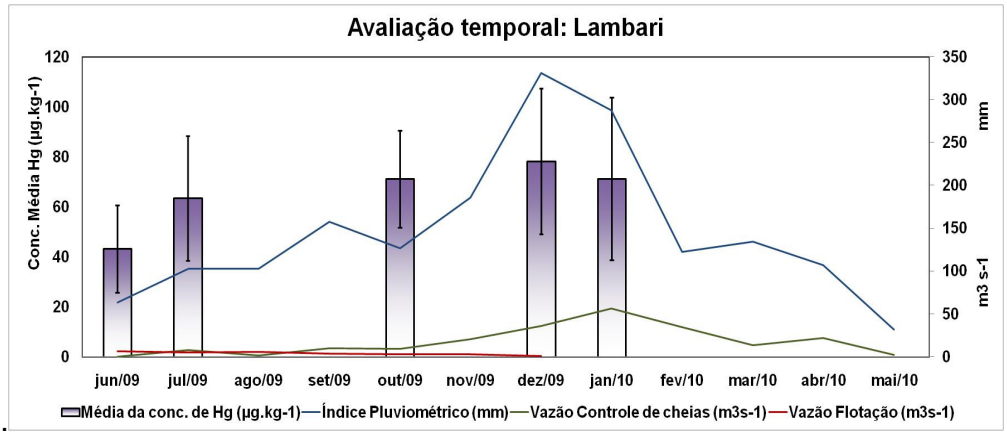


FIGURA 43. Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

Como pode ser observado na FIG. 44, a espécie *Tilapia rendalli* aparentemente foi a espécie que apresentou a concentração de Hg em janeiro/2010.

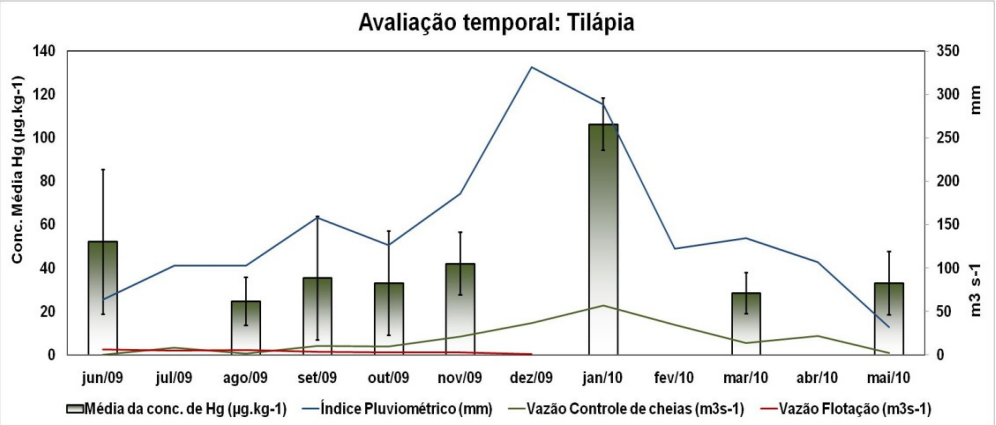


FIGURA 44. Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

Da mesma forma como a anterior, os valores obtidos com indivíduos da espécie *Hoplias malabaricus* apresenta uma leve correlação com os índices de vazão de controle das cheias, FIG. 45. Como poder ser observado nos meses de dezembro/2009. Em maio/2010, foram obtidas as maiores concentrações, no entanto o número amostral foi de apenas 6 indivíduos

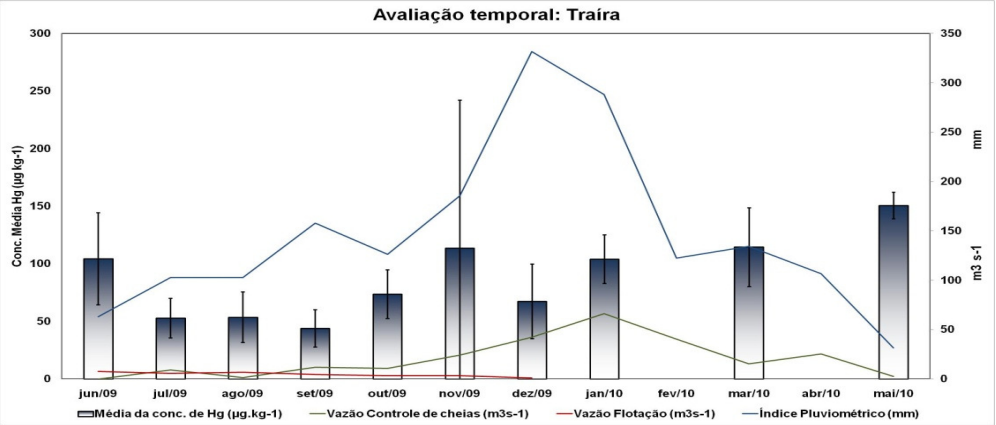


FIGURA 45. Avaliação temporal das concentrações de Hg em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=4), Jul/09 (n=5), Ago/09 (n=12), Set/09 (n=27), Out/09 (n=33), Nov/09 (n=17), Dez/09 (n=17), Jan/10 (n=9), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=18), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=6).

10.5 Presença de magnésio

Observando a FIG. 46, verifica-se que para o acará existe uma tendência para maiores concentrações de Mg durante o período de nov/09 a jan/10, o que coincide com o período de maior índice pluviométrico. Em seguida os níveis do Mg tendem a se reduzir vagarosamente.

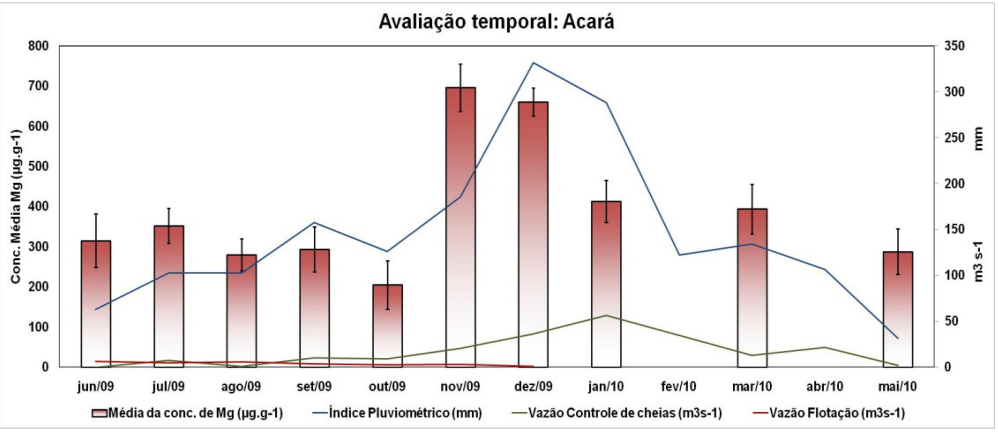


FIGURA 46. Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

Em relação à avaliação temporal do lambari com o magnésio, observou-se que não há diferenças entre os períodos, (FIG. 47).

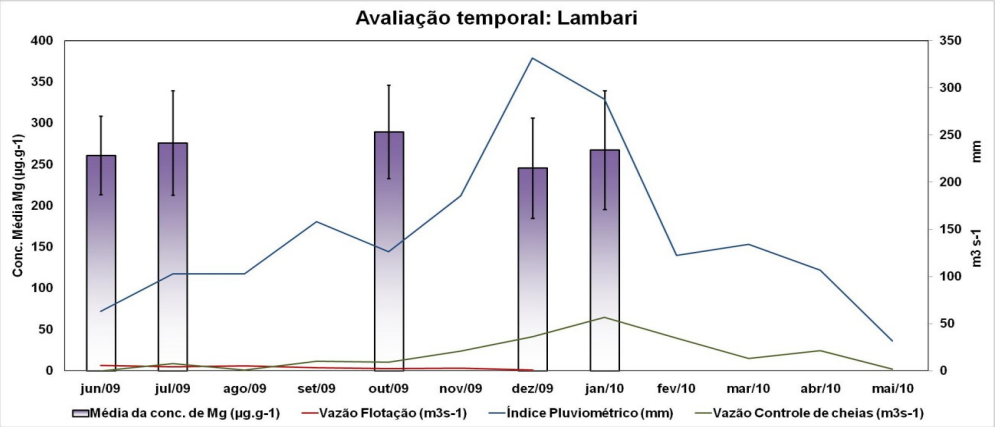


FIGURA 47. Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

Quanto à avaliação temporal da tilápia observou-se que a diferença entre os períodos é pouco significativa, mesmo as maiores concentrações sendo obtidas em junho/2009 e a menor em janeiro/2010 (FIG. 48).

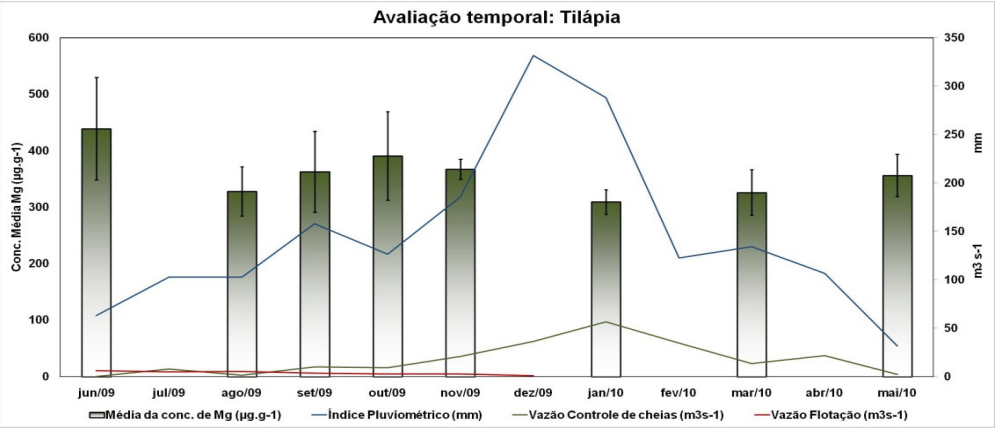


FIGURA 48. Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

No caso da traíra verifica-se que em todo o primeiro período de coleta, jun/09 a dez/09 não há variação significativa dos níveis de Mg nos indivíduos estudados assim como nenhuma correlação aparente com os dados da represa. No segundo período, correspondente ao ano de 2010, há uma clara redução dos níveis de magnésio nos indivíduos estudados (FIG. 49).

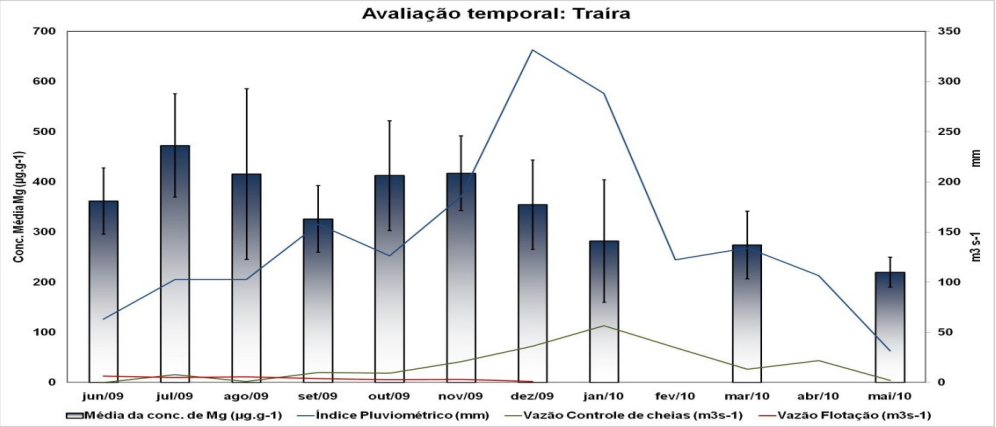


FIGURA 49. Avaliação temporal das concentrações de Mg em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=4), Jul/09 (n=5), Ago/09 (n=12), Set/09 (n=27), Out/09 (n=33), Nov/09 (n=17), Dez/09 (n=17), Jan/10 (n=9), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=18), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=6).

10.6 Presença de zinco

Os acarás apresentaram valores para zinco muito consistentes (em média 14 ± 5 µg g^{-1}) durante todo o período de coleta. As maiores concentrações foram obtidas nos meses de junho/09 e janeiro/2010, enquanto as menores foram obtidas em agosto e dezembro/2009 (FIG. 50), indicando não haver relação de temporalidade.

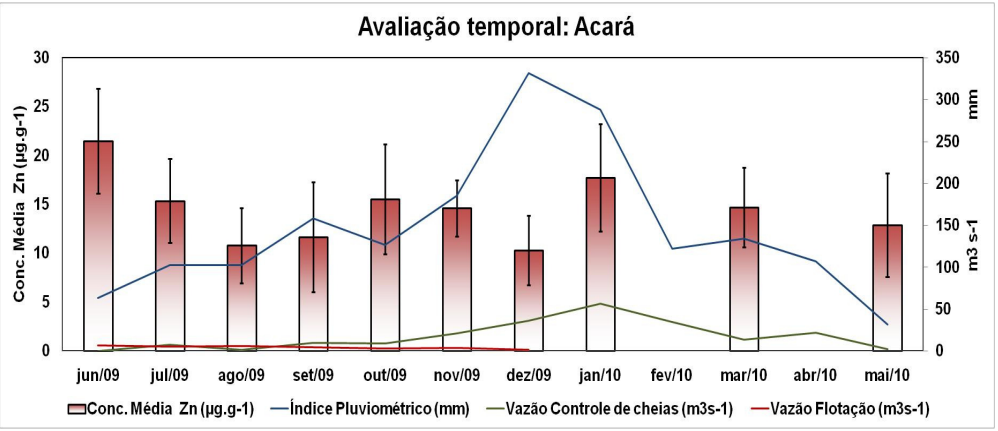


FIGURA 50. Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Geophagus brasiliensis* (Acará) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=44), Jul/09 (n=34), Ago/09 (n=39), Set/09 (n=41), Out/09 (n=71), Nov/09 (n=22), Dez/09 (n=21), Jan/10 (n=10), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=26), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=81).

Observando a FIG. 51, verifica-se o mesmo comportamento para os indivíduos da espécie *Astyanax ssp.*

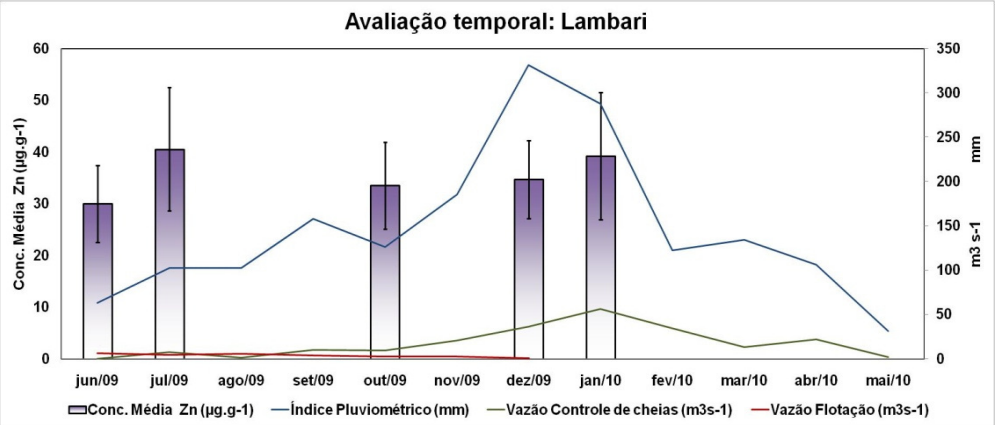


FIGURA 51. Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Astyanax ssp* (Lambari) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=21), Jul/09 (n=45), Ago/09 (n=0), Set/09 (n=0), Out/09 (n=34), Nov/09 (n=0), Dez/09 (n=15), Jan/10 (n=15), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=0), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=0).

Em relação à tilápia, FIG. 52, verifica-se que há uma tendência para de aumento de Zn em função dos dados da represa e, ao final do período de observação, uma clara redução desses níveis.

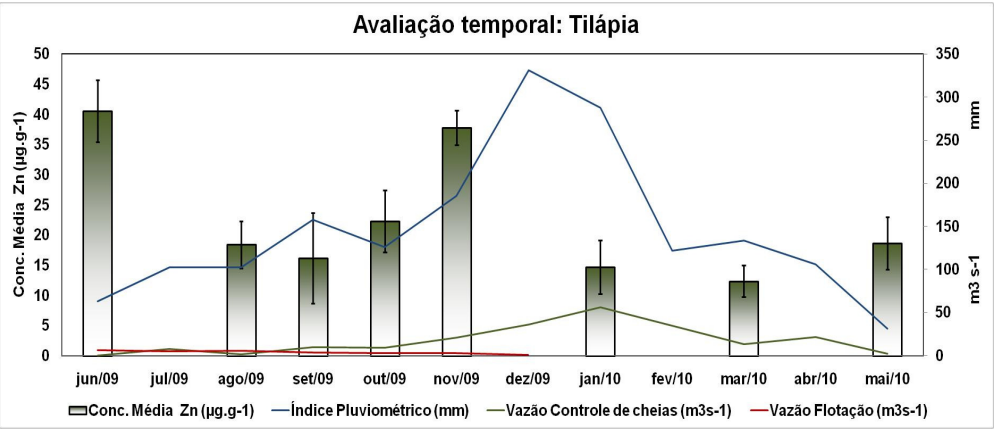


FIGURA 52. Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Tilapia rendalli* (Tilápia) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=11), Jul/09 (n=0), Ago/09 (n=10), Set/09 (n=17), Out/09 (n=22), Nov/09 (n=3), Dez/09 (n=0), Jan/10 (n=2), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=11), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=13).

A espécie *Hoplias malabaricus* não apresentou variação temporal significativa para o zinco, como pode ser observado na FIG. 53, havendo, ao final do período de observação, uma tendência a diminuição dos níveis deste metal.

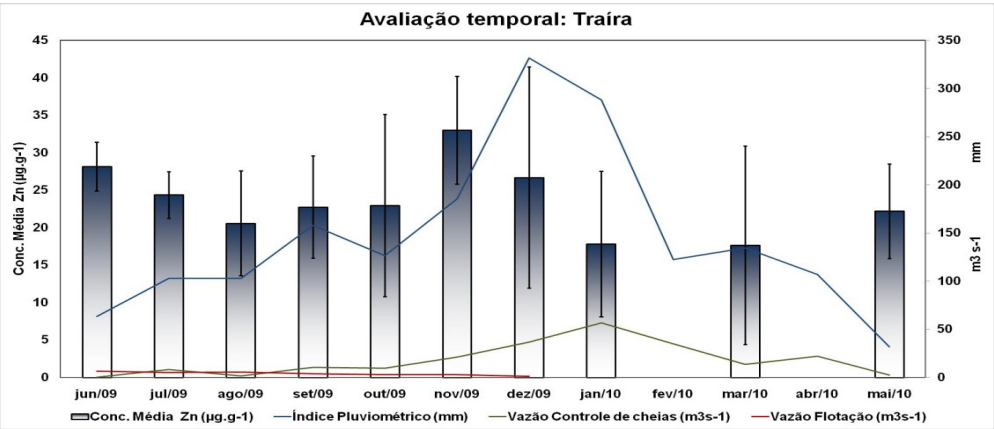


FIGURA 53. Avaliação temporal das concentrações de Zn em tecido muscular de *Hoplias malabaricus* (Traíra) durante o período junho/09 a maio/10

Legenda: Jun/09 (n=4), Jul/09 (n=5), Ago/09 (n=12), Set/09 (n=27), Out/09 (n=33), Nov/09 (n=17), Dez/09 (n=17), Jan/10 (n=9), Fev/10 (n=0), Mar/10 (n=18), Abr/10 (n=0) e Mai/10 (n=6).

Em linhas gerais, nenhuma das quatro espécies estudadas apresentou diferenças nos níveis de concentração dos analitos durante a sazonalidade.

Provavelmente estes impactos devem ser sentidos, se houver, ao longo do tempo.

11. AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA REPRESA BILLINGS

Da mesma forma como ocorre com os tecidos de peixes, a influência da inserção das águas do rio Pinheiros no reservatório Billings nunca foi estudada. Desta forma, de modo a trazer uma contribuição a essa questão, será feito a seguir uma avaliação temporal dos níveis de metais nas águas coletadas no período jun/09 a mai/10.

As amostras foram coletadas em três profundidades diferentes, sendo superfície (~0,5 m), meio (coluna d'água) (~5 m) e fundo (~10 m). Durante as análises verificou-se que devido à baixa profundidade do reservatório, as concentrações das amostras coletadas na coluna d'água foram similares à da superfície, por esta razão optou-se por analisar apenas superfície e fundo. De modo a exemplificar, os pontos Rio dos Porcos e Casa Caída, são apresentados com os valores de superfície, meio e fundo.

Durante o período de coleta, nos pontos 5 e 6 (Barragem de Taquacetuba e Foz de Taquacetuba) não puderam ser coletadas amostras devido ao excesso de chuvas. Na primeira rodada de coleta o mesmo ocorreu no ponto 10 (Pedreira).

11.1 Presença do alumínio

As concentrações de alumínio são apresentadas na TAB. 21. Comparando os dados da TAB. 21 com os dados apresentados por SAMPAIO (2007), TAB. 4, verificamos que os níveis de Al encontrados neste trabalho são significativamente superiores nos pontos Rio dos Porcos e Braço do Bororé.

Em linhas gerais observa-se a diminuição da concentração de Al após flotação, o que não é percebido na biota.

TABELA 21. Concentrações de Al presentes nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Al (mg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 – Rio dos Porcos	Superfície	4,336	5,201	10,979	5,127
	Meio	8,722	7,903	9,979	7,642
	Fundo	38,943	30,463	29,321	16,642
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	3,492	6,548	8,313	3,204
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	32,894	17,113	21,000	3,850
Ponto 3 – Ilha do Biguá	Superfície	11,516	4,912	5,241	4,274
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	26,339	8,079	10,985	7,815
Ponto 4 – Casa Caída	Superfície	8,556	5,674	6,962	1,986
	Meio	20,878	19,000	10,873	2,999
	Fundo	41,721	32,477	25,636	5,366
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	33,064	9,238	8,668	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	47,316	22,153	13,933	--
Ponto 6 – Foz de Taquacetuba	Superfície	13,193	12,858	8,870	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	34,702	33,058	25,020	--
Ponto 7 – Braço Bororé	Superfície	10,885	13,902	22,864	9,042
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	40,411	32,665	39,590	14,156
Ponto 8 – Foz do Bororé	Superfície	18,709	16,457	13,383	5,486
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	45,291	36,110	26,847	7,457
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	28,718	11,078	6,029	3,568
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	35,194	17,735	12,950	6,621
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	16,850	31,121	5,013
	Meio	--	--	--	--
	Fundo	--	19,361	35,688	8,013
Ponto 11 – Bororé	Margem	12,472	21,402	31,466	25,543
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	8,522	9,535	23,859	16,696
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	9,530	10,540	22,017	17,206

(----) não foram analisadas;
(--) não houve coleta.

Na FIG. 54, são apresentados os dados para a avaliação temporal em relação ao alumínio presente na água. Como pode ser observado, as águas de fundo apresentaram concentrações superiores às águas de superfície e meio.

Este comportamento provavelmente é devido ao próprio sistema de flotação, uma vez que, a função do sulfato de alumínio no tratamento das águas do rio Pinheiros era aglomerar partículas e decantar. Também é possível verificar que há uma tendência na redução do alumínio, principalmente após a suspensão do sistema de flotação em dez/09.

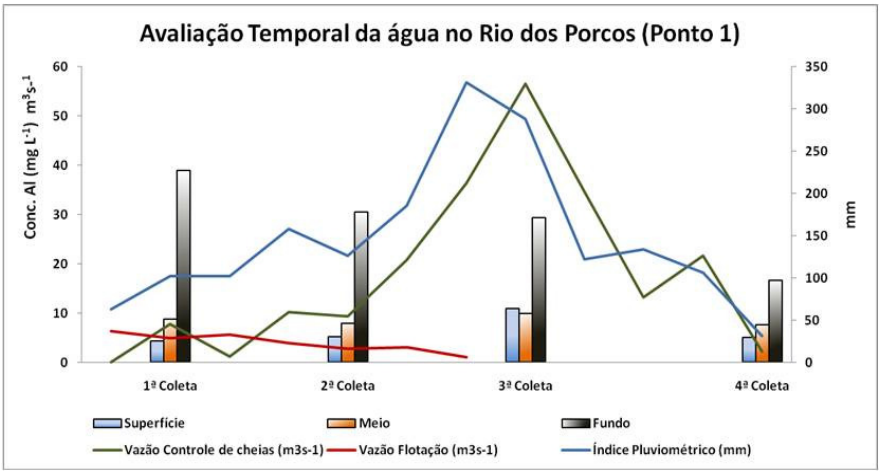


FIGURA 54. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Al

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Como pode ser observado na FIG. 55, no Braço do Bororé, foram obtidos os maiores níveis de concentração de Al na represa, chegando a 40 mg L^{-1} nas águas de fundo da primeira coleta. Contudo, na quarta coleta, novamente após a finalização do projeto de flotação, foi observada uma significativa redução dos níveis de Al.

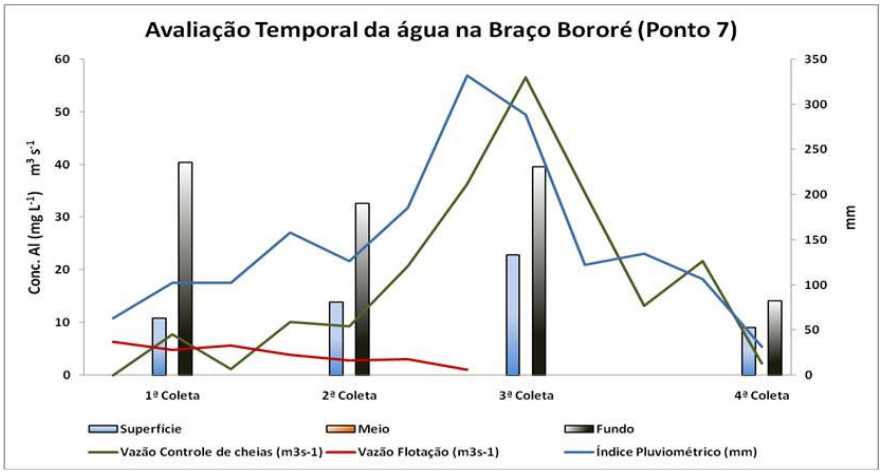


FIGURA 55. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Braço do Bororé em relação ao analito Al

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Na FIG. 56 são apresentados os resultados obtidos em Pedreira, ponto da inserção das águas do Rio Pinheiros. Como pode ser observado, os níveis de concentração do Al nas águas de superfície e fundo, são praticamente iguais. Este fato deve-se provavelmente a forte movimentação de águas no local.

Ainda observando a FIG. 56, verifica-se o aumento da concentração durante a terceira coleta. Importante notar esse o período de maior inserção de águas do rio Pinheiros na represa, ocasionando, maior revolvimento do sedimento principalmente no ponto 10.

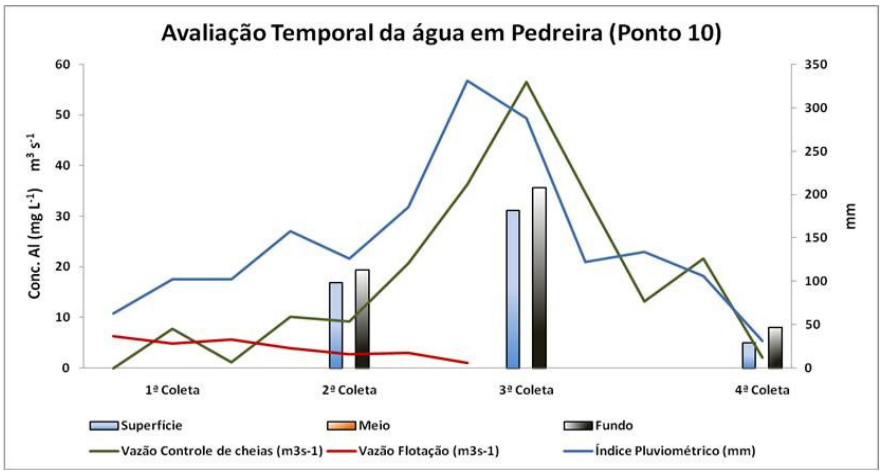


FIGURA 56. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Al

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Como pode ser observado na FIG. 57, as amostras coletadas às margens de Bororé (Ponto 11) apresentaram maior concentração dos níveis de Al, quando comparadas com as amostras obtidas nos pontos Capivari 1 e Capivari 2 (Pontos 12, 13 e 14). Isto provavelmente deve-se ao fato da posição geográfica do ponto Bororé próximo ao ponto Pedreira (FIG. 8). Em ambos os casos existe pouca correlação entre a presença do metal e o aumento de vazão de águas provenientes do rio Pinheiros para controle de cheias.

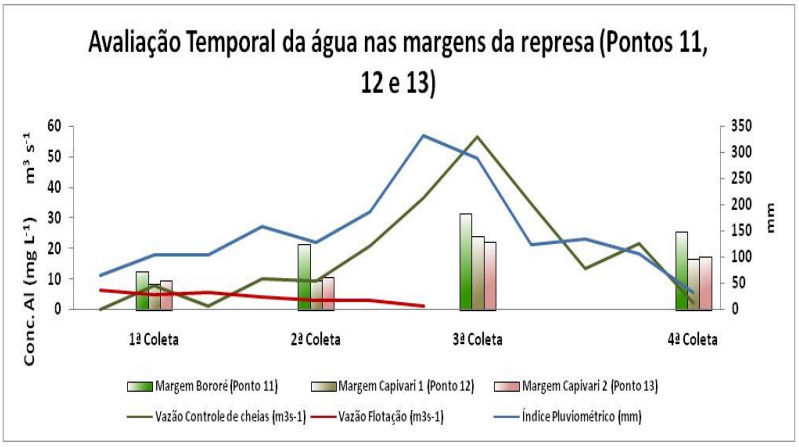


FIGURA 57. Avaliação temporal das águas da represa Billings nas margens de Bororé, Capivari I e Capivari 2 em relação ao analito Al

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Esse quadro se repete nos pontos Summit Control (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz Taquacetuba (ponto 6), Foz de Bororé (ponto 8) e Alvarenga (Ponto 9). Os gráficos referentes a estes pontos estão no APÊNDICE D.

11.2 Presença do cádmio

Os resultados obtidos para o elemento cádmio são apresentados na TAB. 22. Como pode ser observado, cerca de 5% das amostras estão acima do limite estipulado pelo CONAMA 2914/11 (0,005 mg L^{-1}, que é equivalente a 5 µg L^{-1}). Provavelmente a origem deste contaminante seja proveniente das indústrias de pilhas e baterias próximas à região do Bororé.

TABELA 22. Concentrações de Cd presentes nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Cd (µg L^{-1}) 1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	0,461	0,695	1,045	0,834
	Meio	0,621	0,795	1,504	1,544
	Fundo	0,900	0,897	3,005	2,700
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	0,621	0,415	1,032	0,367
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	0,860	0,818	1,665	2,035
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	2,898	2,400	12,363	0,658
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	6,448	5,652	15,099	2,206
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	0,879	0,903	0,633	0,323
	Meio	2,785	3,989	3,538	0,654
	Fundo	6,592	5,566	5,916	1,926
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	0,629	0,557	0,763	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	0,733	0,618	1,003	--
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	0,566	0,356	0,664	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	3,516	6,786	5,012	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	0,651	0,514	1,185	1,695
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	2,022	0,666	1,522	2,798
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	0,655	0,594	1,229	0,338
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	2,070	0,648	1,430	1,990
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	0,707	1,341	0,547	0,235
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	0,619	0,856	1,838	0,506
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	---	1,551	2,590	1,312
	Meio	--	--	--	--
	Fundo	--	2,009	3,473	1,912
Ponto 11 - Bororé	Margem	1,692	0,787	1,490	1,702
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	2,166	0,377	1,779	3,647
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	1,653	0,456	2,738	2,098

(----) não foram analisadas;
(--) não houve coleta.

A FIG. 58 representa a avaliação temporal realizada em Rio dos Porcos (Ponto 1) em relação ao elemento cádmio. Como pode ser observado os

níveis de concentração do metal, tendem a aumentar até a terceira coleta e permanecendo na mesma ordem de grandeza.

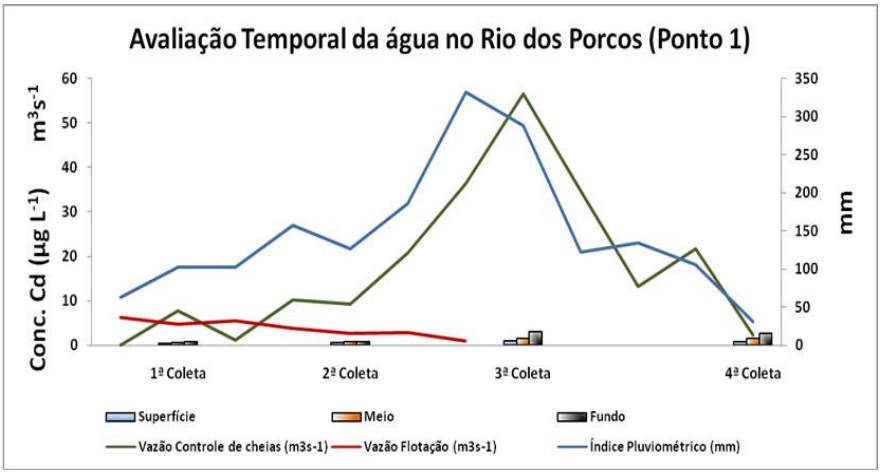


FIGURA 58. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Cd

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Os pontos Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz de Taquacetuba (Ponto 6) e Foz do Bororé (Ponto 8) apresentam dados similares aos do ponto Rio dos Porcos. Estes dados podem ser consultados no APÊNDICE E.

Observa-se na FIG. 59 que no ponto Casa Caída a tendência é a redução do cádmio. Este fato deve-se, provavelmente, pela posição geográfica dos pontos (FIG. 8).

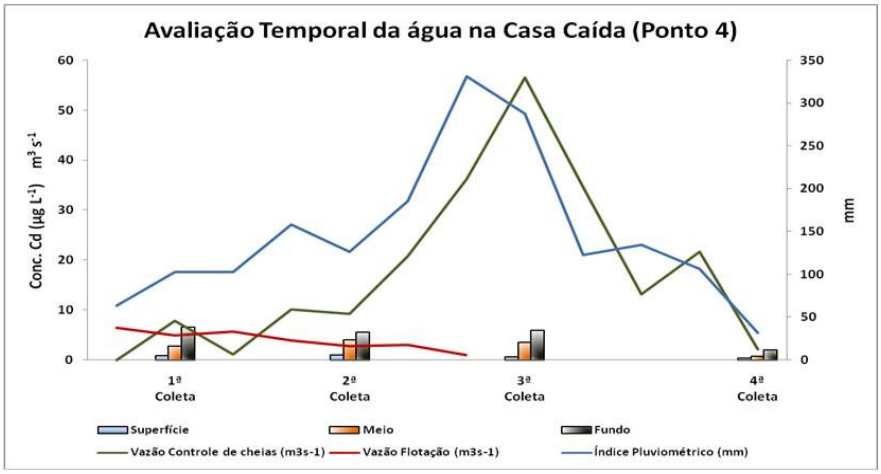


FIGURA 59. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 4 em relação ao analito Cd

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Na FIG. 60 é apresentada a avaliação temporal no ponto Pedreira. Da mesma forma que no ponto anterior há uma tendência de redução na concentração de cádmio na água

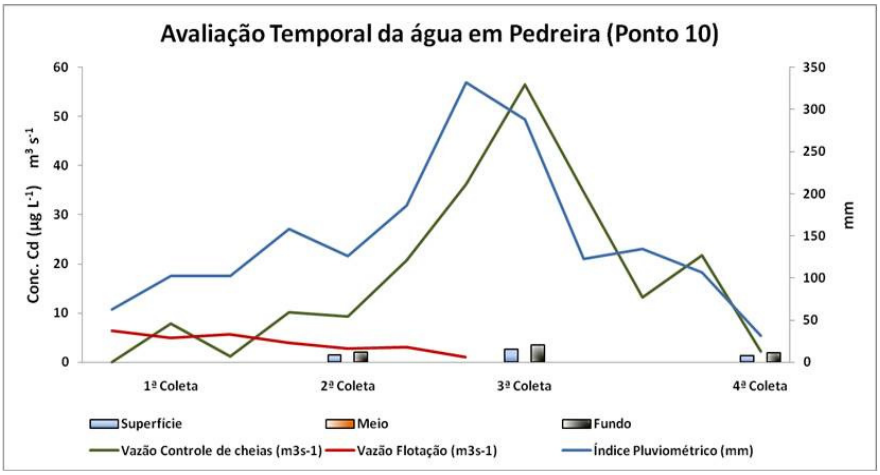


FIGURA 60. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 10 em relação ao analito Cd

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Dados similares aos do ponto Pedreira ocorreram nas amostras obtidas nos pontos Ilha do Biguá (Ponto 3), Alvarenga (Ponto 9) e às margens de Bororé

(Ponto 11), Capivari 1 e Capivari 2 (Pontos 12 e 13). Estes dados podem ser consultados no APÊNDICE E.

11.3 Presença do cromo

A resolução CONAMA 357/05 estabeleceu o limite máximo para Cr total na água igual a 50 µg L^{-1}.

Na TAB. 23, são apresentados os resultados obtidos para nos locais de estudo. Todas as amostras atendem ao limite estabelecido pelo órgão governamental, sendo a maior concentração obtida com cerca de 30 µg L^{-1}.

TABELA 23. Concentrações de Cr presentes nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Cr (µg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	20,637	20,284	20,962	19,559
	Meio	20,498	20,288	21,129	20,559
	Fundo	24,056	21,045	21,701	21,399
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	20,351	20,296	20,543	20,318
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	22,869	21,220	21,091	20,615
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	21,144	20,254	20,510	20,528
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	22,395	21,333	22,491	20,554
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	20,617	19,458	19,944	16,298
	Meio	21,709	20,878	20,601	18,990
	Fundo	24,049	21,170	21,254	20,188
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	20,586	20,413	19,766	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	27,368	22,085	21,678	--
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	20,752	20,588	21,077	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	24,264	22,248	21,414	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	20,913	20,731	22,250	20,599
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	24,070	23,265	26,694	21,317
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	20,634	20,328	20,725	20,484
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	23,039	21,118	20,956	20,812
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	20,513	20,730	21,139	19,856
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	22,335	21,022	20,970	20,492
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	18,802	26,397	17,360
	Meio	--	--	--	--
	Fundo	--	20,931	31,573	21,360
Ponto 11 - Bororé	Margem	22,500	31,856	20,770	20,709
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	21,094	21,304	21,457	21,501
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	20,689	24,011	21,071	20,755

(----) não puderam ser analisadas;
(--) não houve coleta.

Comparando os dados das TAB. 3, 4 e 23, verifica-se que os níveis de Cr nas amostras deste trabalho foram menores em comparação com os dados de Sampaio (2007), e quando comparados com os dados da CETESB (2007 e 200), verifica-se que em linhas gerais as concentrações se mantiveram.

Como pode ser observado na FIG. 61, esses valores não variaram durante o período estudado. Verifica-se também que não a diferença entre os níveis do metal nas águas de superfície, meio e fundo.

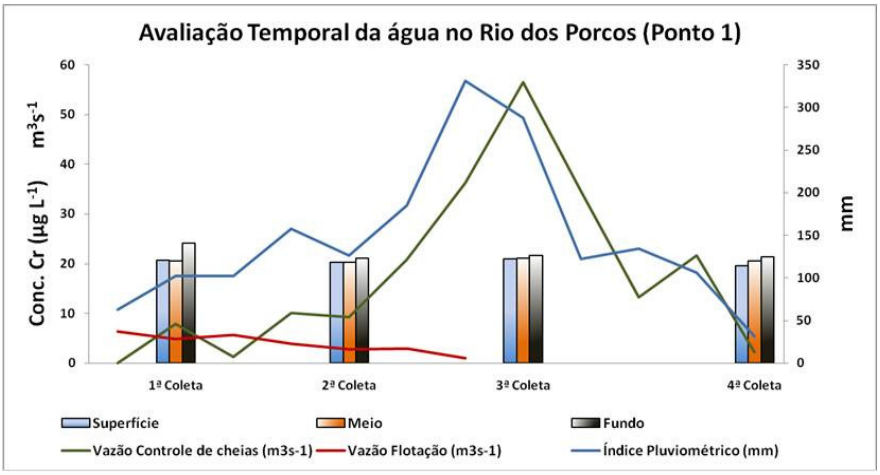


FIGURA 61. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Cr

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Casos similares ao ponto Rio dos Porcos ocorreram nos pontos: Summit Control (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz de Taquacetuba (Ponto 6), Braço Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8) e Alvarenga (Ponto 9). Estes dados são apresentados no APÊNDICE F.

Em Pedreira, FIG. 62, verifica-se que os maiores índices de Cr ocorrem no período da terceira coleta, provavelmente pela quantidade de água inserida na represa e consequentemente movimentação do sedimento. Na quarta coleta, pode ser observado uma tendência a redução do analito.

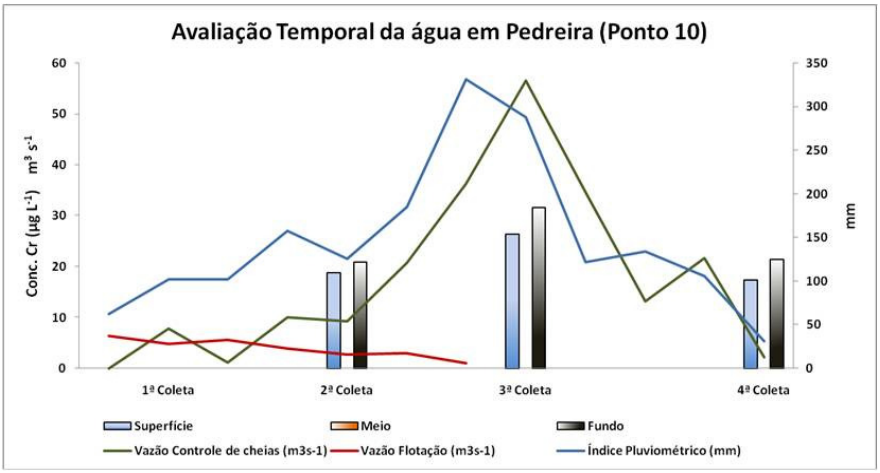


FIGURA 62. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Cr

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

A avaliação temporal das amostras coletadas às margens de Bororé (Ponto 11), Capivari 1 e Capivari 2 (Pontos 12 e 13) foram similares ao ponto Pedreira, podem ser consultados no APÊNDICE F.

11.4 Presença do chumbo

Na TAB. 24, são apresentados os resultados obtidos para chumbo. Como pode ser observado, 100% das amostras atendem ao CONAMA 357/05 (0,01 mg L^{-1} que equivale a 10 µg L^{-1}).

Observa-se que os valores deste trabalho (TAB. 24) apresentaram uma redução quando comparados com os dados da CETESB (2006, 2007 e 2008) e SABESP (2008) (TAB. 3 e 4).

TABELA 24. Concentração de Pb presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Pb (µg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	4,762	4,776	5,122	5,071
	Meio	4,950	4,996	5,854	5,813
	Fundo	5,029	5,241	6,142	6,071
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	4,888	4,884	4,811	4,900
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	4,842	4,950	5,019	5,150
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	5,103	4,700	5,028	4,846
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	5,120	4,850	4,871	5,111
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	4,961	4,695	5,066	4,769
	Meio	4,977	4,712	5,123	4,759
	Fundo	4,995	4,766	4,820	4,835
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	4,887	4,747	3,524	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	5,163	4,797	4,952	----
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	5,308	4,781	5,350	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	4,844	4,986	6,226	----
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	4,001	4,829	5,393	5,831
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	4,921	4,948	5,903	5,918
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	5,004	4,771	5,176	4,812
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	4,800	4,775	5,036	5,000
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	4,795	4,962	5,084	3,866
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	4,736	4,962	5,669	4,890
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	----	3,906	6,857	3,278
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	----	4,994	8,616	5,278
Ponto 11 - Bororé	Margem	5,297	4,935	5,275	5,360
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	6,062	4,695	6,748	6,233
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	5,146	4,739	6,780	4,892

(----) não puderam ser analisadas;
(--) não houve coleta.

Como pode ser observado na FIG. 63, inicialmente houveram diferenças entre os níveis de concentração nas águas de superfície, meio e fundo, no entanto, no final do período estudado, os níveis do metal foram similares em toda a coluna d'água. Este fato se deve, provavelmente, pelo fato de menor volume de água presente o período da coleta.

Ainda observando a FIG. 63, nota-se que a uma tendência a redução do analito após a segunda coleta.

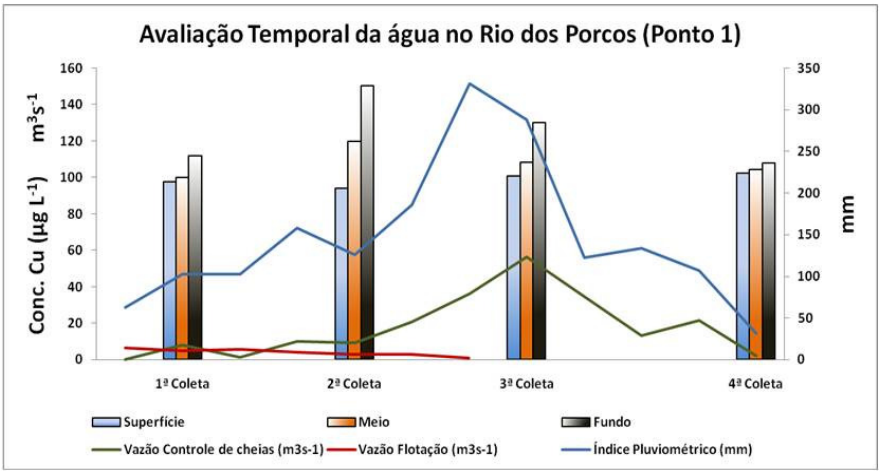


FIGURA 63. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Pb

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Este quadro se repete nos pontos *Summint Control* (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz Taquacetuba (Ponto 6), Braço do Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8), Alvarenga (Ponto 9), Margem Capivari I e 2 (Pontos 11 e 12) e Margem Bororé (Ponto 13) como pode ser verificado no APÊNDICE G.

Na FIG. 64 são apresentados os dados encontrados para o ponto Pedreira. Verifica-se que há diferenças de concentração na coluna d'água. Observa-se também que a maior concentração foi obtida durante a terceira coleta quando ocorreram os maiores aportes de águas na represa. Após o período , no entanto, há uma tendência a redução desses valores.

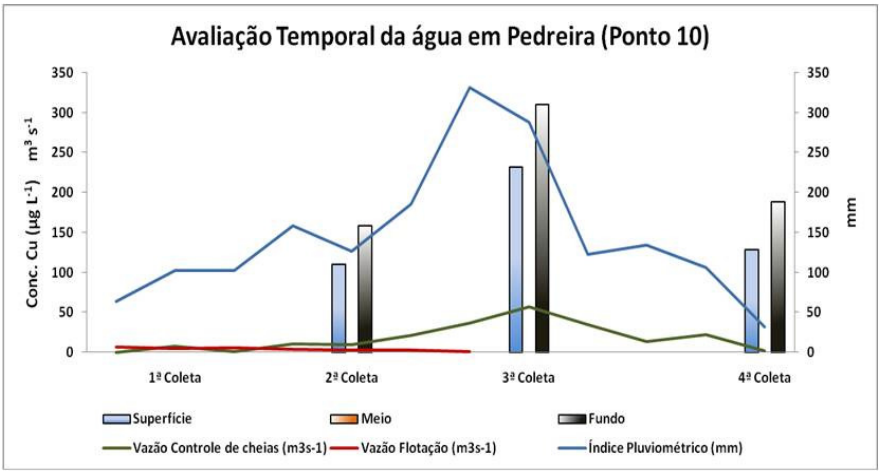


FIGURA 64. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Pedreira em relação ao analito Pb

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

11.5 Presença do cobre

As concentrações de cobre estão discriminadas na TAB. 25. Neste estudo, todas as amostras excederam o limite estabelecido pelo CONAMA 357/05 (0,02 mg L^{-1}, equivalente a 20 µg L^{-1}). As amostras chegam a estar de 4 a 15 vezes mais concentradas que o valor estipulado.

As amostras mais contaminadas foram identificadas durante a terceira coleta e o ponto mais contaminado foi Pedreira, com ~310 µg L^{-1}. Provavelmente estes elevados valores são devidos às várias mecânicas, funilaria e fundição clandestinos ao redor da Billings.

Quando comparado com os dados da SAMPAIO (2007), TAB. 4, observa-se que a concentração praticamente dobrou em relação ao ponto Pedreira. O contrário ocorreu no Bororé (Pontos 7 e 8), pois a concentração obtida nestas amostras é aproximadamente metade (TAB. 25).

Ainda observando a TAB. 25, as amostras coletadas nos pontos Barragem Taquacetuba e Foz de Taquacetuba apresentaram valores superiores aqueles encontrados por Sampaio (2007) e CETESB (2007) (TAB. 4). O mesmo foi observado nas amostras obtidas no ponto Alvarenga (Ponto 9).

TABELA 25. Concentração de Cu presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Cu (µg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	97,443	94,176	100,986	102,275
	Meio	100,127	119,998	108,218	104,275
	Fundo	111,952	150,435	129,986	107,854
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	97,111	97,145	113,912	104,366
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	118,676	130,591	151,652	122,986
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	105,081	96,609	126,924	111,612
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	119,905	138,785	160,779	111,958
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	97,192	97,428	129,828	85,250
	Meio	110,877	107,653	142,273	92,346
	Fundo	146,503	127,388	187,797	110,734
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	107,191	99,387	110,866	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	120,957	111,365	142,815	--
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	99,814	99,424	116,539	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	121,148	135,439	131,728	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	102,606	101,324	135,566	107,215
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	138,098	122,517	146,332	122,837
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	104,324	99,029	112,736	109,446
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	116,369	139,234	120,282	110,303
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	96,850	114,267	117,403	108,346
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	116,563	120,157	140,007	116,175
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	110,075	232,223	128,021
	Meio	--	----	----	----
	Fundo	--	158,385	310,018	188,021
Ponto 11 - Bororé	Margem	159,746	173,658	122,576	126,295
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	107,662	116,931	134,039	124,708
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	96,929	113,332	124,747	101,862

(----) não puderam ser analisadas;
(--) não houve coleta.

A avaliação temporal no ponto Rio dos Porcos está representada na FIG. 65, em que é possível verificar que as maiores concentrações foram obtidas no período da segunda amostragem. Este fato deve-se provavelmente pelo início

da movimentação das águas com o início das chuvas e consequentemente aumento da inserção do rio Pinheiros. Pode-se observar uma tendência a redução dos níveis dos metais após este período.

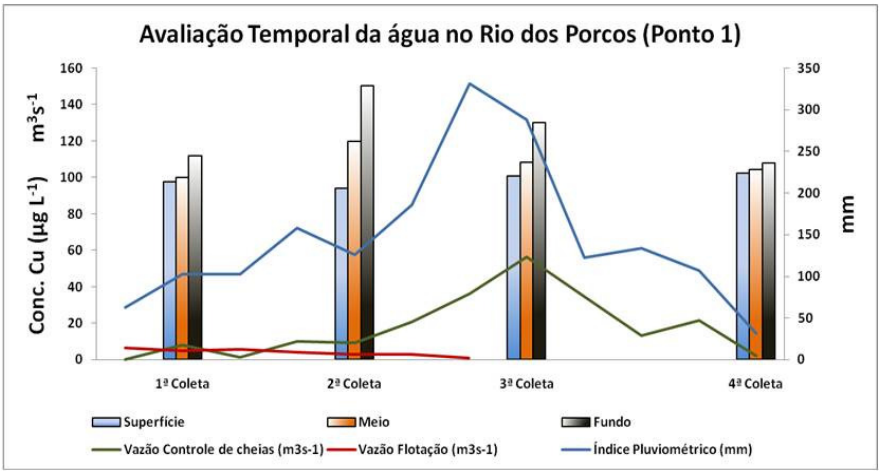


FIGURA 65. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Cu

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Esta mesma situação foi encontrada nos pontos: Summit Control (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz de Taquacetuba (Ponto 6), Braço Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8), Alvarenga (Ponto 9) e nas margens do Bororé, Capivari 1 e 2. APÊNDICE H.

Como pode ser observado na FIG. 66, as maiores concentrações encontradas durante a terceira coleta e novamente há uma tendência para a redução do metal na água, após esse período.

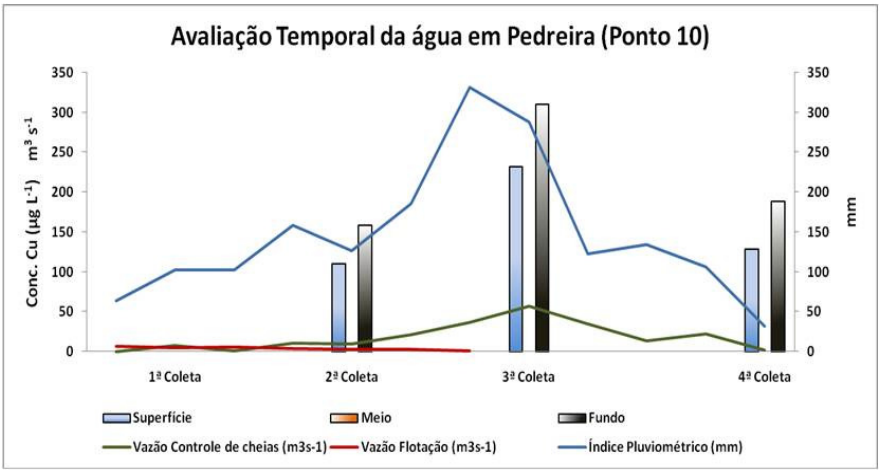


FIGURA 66. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 10 em relação ao analito Cu

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

11.6 Presença do ferro

Na TAB. 26, são apresentadas as concentrações de ferro total analisadas em diferentes profundidades. Como pode ser observado, a amostra com maior nível de concentração foi em Pedreira com cerca de 400 mg L^{-1} muito acima do limite estabelecido pelo CONAMA 357/05 que é de 0,3 mg L^{-1}.

A presença de ferro no reservatório Billings, deve-se provavelmente, pelo uso de cloreto férrico como coagulante durante o processo de flotação no rio Pinheiros.

Quando comparado com aos resultados obtidos pela CETESB (2006, 2007 e 2008) e SABESP (2008) (TAB. 3 e 4), observa-se que os valores deste trabalho (TAB. 26) aumentaram significativamente.

TABELA 26. Concentração de Fe presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Fe (mg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	21,501	29,892	68,345	26,500
	Meio	25,632	33,651	108,345	36,500
	Fundo	64,666	80,242	173,519	57,494
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	11,924	21,163	63,452	23,487
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	89,049	71,251	77,051	24,566
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	74,567	69,879	43,987	28,386
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	110,078	95,214	52,790	50,140
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	28,296	20,989	44,247	6,565
	Meio	62,876	30,986	86,103	15,727
	Fundo	93,819	42,584	109,494	28,197
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	29,563	29,399	18,988	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	72,790	61,236	46,142	--
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	14,271	52,114	57,096	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	54,018	127,985	92,165	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	88,787	58,092	104,322	26,756
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	108,667	132,672	166,645	65,307
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	47,571	46,574	61,872	32,057
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	103,760	101,039	100,065	37,332
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	44,709	54,375	61,233	47,563
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	65,455	79,749	82,266	57,423
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	302,847	235,124	46,710
	Meio	--	----	----	----
	Fundo	--	452,519	423,783	96,710
Ponto 11 - Bororé	Margem	55,819	147,868	48,023	46,108
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	69,928	20,009	137,885	133,922
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	49,050	41,796	149,509	30,350

(----) não foram analisadas;
(--) não houve coleta.

A avaliação temporal realizada em Rio dos Porcos (Ponto 1) em relação ao ferro está representada na FIG. 67. Mesmo este ponto sendo o mais distante de Pedreira as concentrações são elevadas, sendo as mais significativas

na terceira coleta devido à inserção das águas do rio Pinheiros, consequentemente maior suspensão das partículas próximas ao sedimento.

Observa-se também na FIG. 67, que há uma tendência para a redução do analito, principalmente após a finalização do sistema de flotação, que encerrou em dez/09.

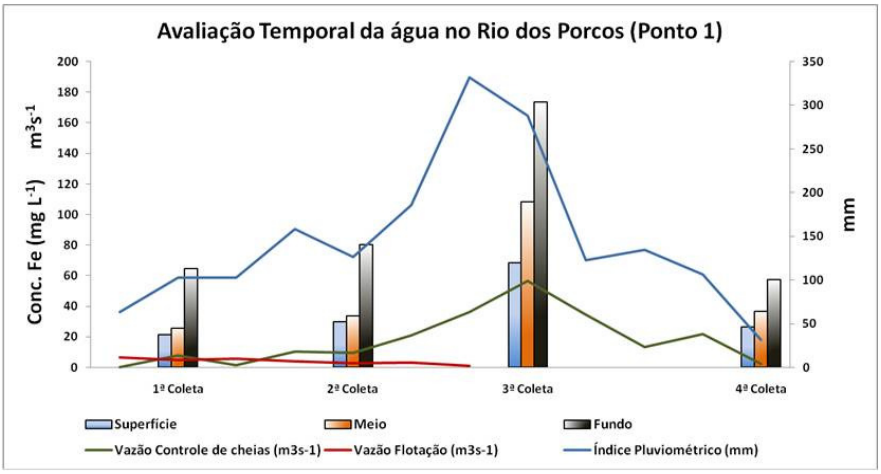


FIGURA 67. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto Rio dos Porcos em relação ao analito Fe

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Na FIG. 68, ponto Summit Control, é possível verificar que durante as duas primeiras coletas, os níveis de metais nas águas de superfície e de fundo apresentaram uma diferença significativa. Observa-se também que as concentrações tendem a reduzir após a finalização do sistema de flotação.

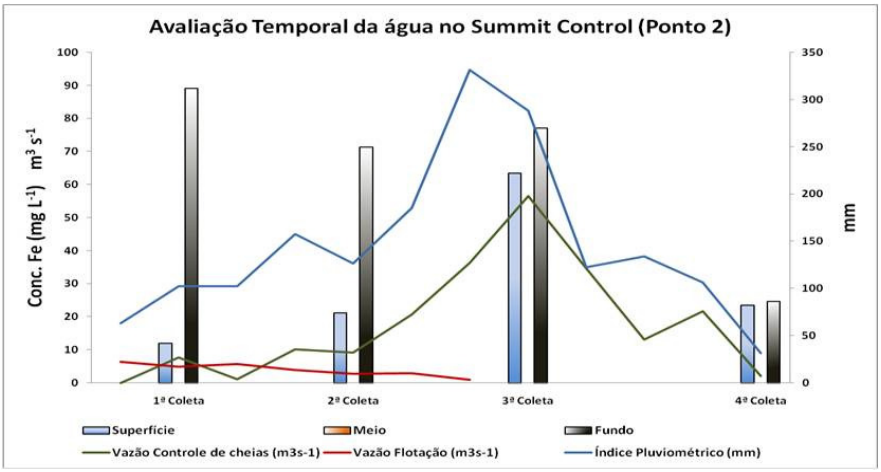


FIGURA 68. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 2 em relação ao analito Fe

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Como pode ser observado na FIG. 69, há uma tendência para a redução do metal durante o período estudado.

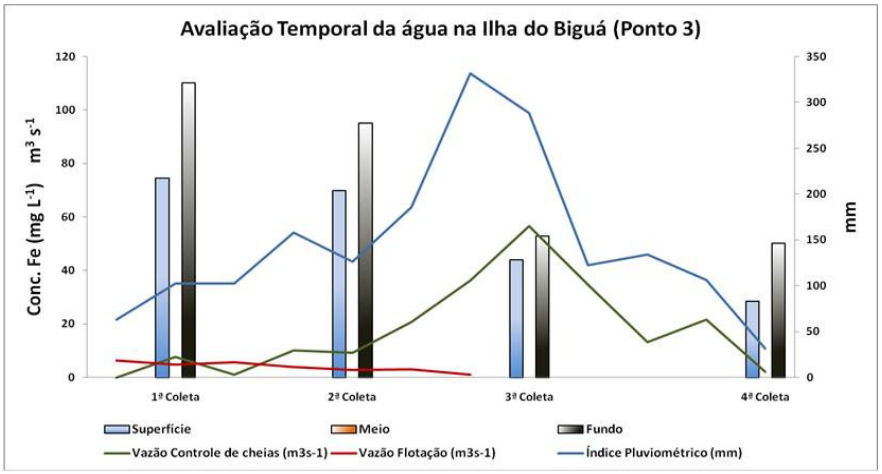


FIGURA 69. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 3 em relação ao analito Fe

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Este quadro se repete nos pontos Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Casa Caída (Ponto 4), Foz de Taquacetuba (Ponto 6), Braço do Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8), Alvarenga (Ponto 9) e Pedreira (Ponto 10). Podem ser consultados no APÊNDICE I.

A presença do ferro é bastante significativa às margens do Bororé, Capivari 1 e 2 (Pontos 11, 12 e 13), chegando a concentrações de 140 mg L^{-1},

como pode ser observado na FIG. 70. No entanto, observa-se uma tendência a redução do metal durante o período estudado.

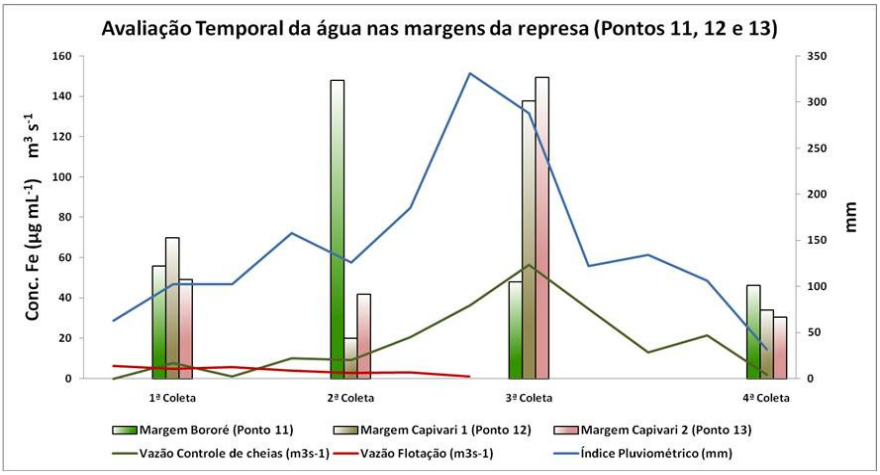


FIGURA 70. Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Fe

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

11.7 Presença do magnésio

Na TAB. 27, são relacionados os resultados obtidos para o analito magnésio em amostras de água. Não há dados na literatura para comparação. Observa-se também que as maiores concentrações foram obtidas na águas de fundo durante a primeira coleta.

TABELA 27. Concentração de Mg presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Mg (mg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	3,611	3,988	2,290	1,587
	Meio	5,608	3,804	3,384	2,587
	Fundo	6,998	7,959	8,290	2,915
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	4,902	4,296	3,654	3,044
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	7,575	10,328	9,841	3,203
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	4,700	4,398	4,017	3,035
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	8,317	10,685	11,424	3,246
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	4,585	4,519	3,792	1,166
	Meio	6,875	5,930	4,412	2,579
	Fundo	9,946	11,292	10,028	3,359
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	4,515	4,555	7,766	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	8,958	12,508	9,781	--
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	3,863	4,701	5,015	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	10,150	12,667	8,939	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	5,315	4,718	4,593	4,332
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	10,215	11,735	8,783	5,991
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	5,837	4,960	3,639	3,641
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	5,999	13,048	4,070	3,189
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	5,714	4,140	4,208	2,753
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	11,423	13,193	9,975	4,893
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	4,966	2,665	1,419
	Meio	--	----	----	----
	Fundo	--	4,781	3,640	3,419
Ponto 11 - Bororé	Margem	13,405	11,984	3,832	4,151
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	4,702	10,082	4,185	3,484
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	4,474	9,709	3,660	3,204

(----) não puderam ser analisadas;
(--) não houve coleta.

Como pode ser observado na FIG. 71, a avaliação temporal no ponto Rio dos Porcos (Ponto 1) apresenta uma tendência a reduzir após a terceira coleta. Não há limites estipulados para a ingestão de água com magnésio.

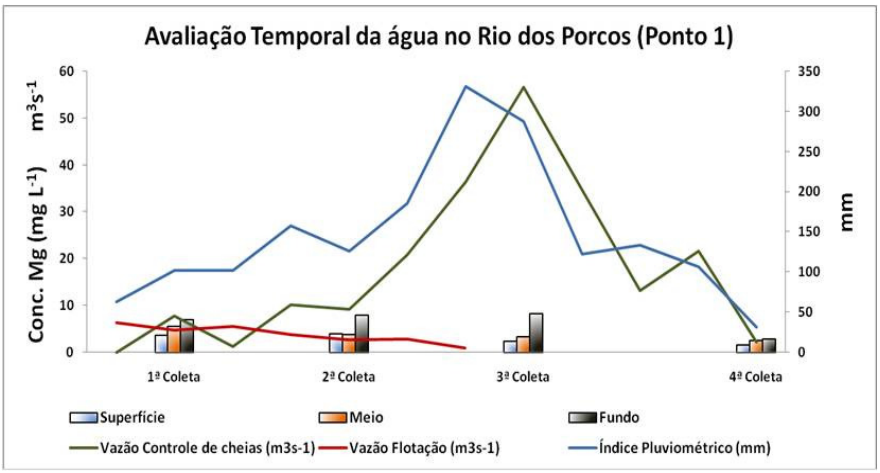


FIGURA 71. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Mg

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Este quadro se manteve nos demais pontos: Summit Control (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz de Taquacetuba (Ponto 6), Braço Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8), Alvarenga (Ponto 9) e Pedreira (Ponto 10) que são apresentados no APÊNDICE J.

As amostras coletadas às margens da represa, Bororé, Capivari 1 e 2, (FIG. 72) apresentaram, contrariamente aos dados anteriores, uma redução na concentração de Mg na terceira coleta. Este fato, deve-se provavelmente, pelo aumento do volume de água na represa.

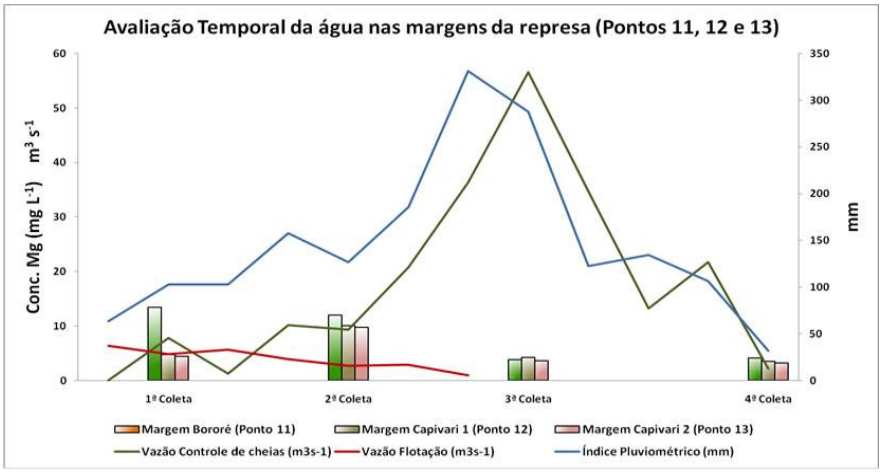


FIGURA 72. Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Mg

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

11.8 Presença do manganês

Os níveis das concentrações de Mn estão discriminados na TAB. 28. As amostras deste estudo não atenderam ao limite estabelecido pelo CONAMA 357/05 (0,1 mg L^{-1}), atingindo em alguns caso 70 vezes acima do valor estipulado.

Ainda observando a TAB. 28, verifica-se que a amostra com menor concentração foi encontrada no ponto Rio dos Porcos, com cerca de 0,3 mg L^{-1}, este é um dado importante, pois no ponto considerado mais limpo da represa e a concentração obtida foi superior ao limite estabelecido.

Esses dados estão de acordo com SAMPAIO (2007), TAB. 3 e 4 e dados fornecidos pela CETESB (2000 a 2008) (TAB. 3 e 4).

TABELA 28. Concentração de Mn presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Mn (mg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	0,302	0,644	0,395	0,310
	Meio	0,610	0,680	0,739	0,610
	Fundo	1,039	1,520	1,004	0,711
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	0,314	0,957	1,878	0,707
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	2,972	3,782	3,319	1,253
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	0,605	1,226	2,469	0,900
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	3,005	2,070	2,830	2,433
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	2,999	1,540	2,948	0,366
	Meio	3,487	2,410	4,806	0,766
	Fundo	3,738	2,965	6,000	1,133
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	0,791	1,406	0,627	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	1,382	1,826	1,127	--
Ponto 6 – Foz de Taquacetuba	Superfície	0,364	1,673	0,889	--
	Meio	----	----	----	--
	Fundo	1,099	6,963	4,228	--
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	1,052	2,878	1,135	0,587
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	1,348	4,047	2,144	1,157
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	1,283	3,672	1,464	1,058
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	3,447	3,844	1,654	1,038
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	1,499	1,155	1,522	1,285
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	3,087	7,778	2,780	1,886
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	--	3,584	3,633	0,667
	Meio	--	----	----	----
	Fundo	--	4,206	4,467	1,767
Ponto 11 - Bororé	Margem	3,279	1,147	1,301	1,073
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	1,365	0,382	1,857	2,118
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	1,046	0,402	1,931	1,132

(----) não foram analisadas;
(--) não houve coleta.

A avaliação temporal no ponto Summit Control (Ponto 2) está representada na FIG. 73, em que é possível verificar que as maiores concentrações foram obtidas nas águas de fundo e nas três primeiras coletas. Observa-se ainda que há uma tendência a redução da concentração do analito no período estudado.

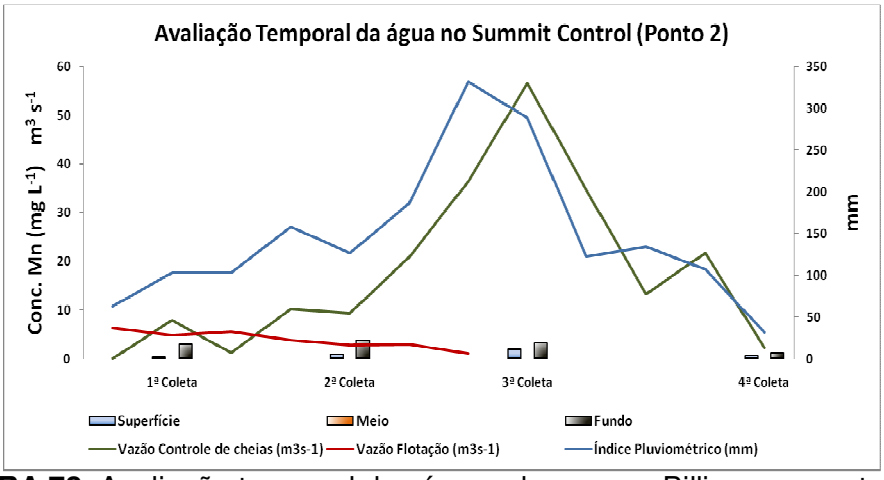


FIGURA 73. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 2 em relação ao analito Mn

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

De forma geral, todos os pontos se comportaram de maneiras semelhantes aos pontos anteriores, podendo ser encontrados no APÊNDICE K.

11.9 Presença do níquel

Como pode ser observado na TAB. 29, 100% das amostras apresentam valores acima do limite estipulado pelo CONAMA 357/05 (0,025 mg L^{-1} que equivale a 25 µg L^{-1}). No ponto 11, foi obtida a maior concentração chegando a 130 µg L^{-1}, sendo 5 vezes maior que o limite estipulado. O segundo ponto com a maior concentração foi o ponto 10, com aproximadamente 110 µg L^{-1}, sendo mais 4 vezes acima do limite estipulado.

Os valores deste trabalho apresentaram um aumento em relação aos resultados obtidos pela CETESB (2006, 2007 e 2008) e SABESP (2008), TAB. 3 e 4.

TABELA 29. Concentração de Ni presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Ni (µg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	58,762	59,484	60,292	50,671
	Meio	65,856	62,807	62,126	55,575
	Fundo	76,453	66,895	68,710	59,710
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	59,617	60,655	62,323	59,912
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	75,492	73,013	73,449	60,151
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	65,177	62,011	64,064	60,995
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	73,762	73,382	74,896	63,674
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	62,487	62,701	65,204	40,622
	Meio	70,765	64,873	70,566	50,988
	Fundo	85,593	74,738	74,840	59,483
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	62,627	67,194	64,946	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	73,986	75,503	72,946	----
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	62,985	64,356	66,178	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	76,973	85,538	73,352	----
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	65,276	66,932	57,073	54,119
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	88,132	82,011	67,810	64,915
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	67,011	67,199	65,472	64,166
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	73,502	84,118	66,168	63,541
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	65,626	66,324	65,595	60,764
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	78,228	83,462	66,972	66,023
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	----	76,331	88,467	37,433
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	----	80,934	110,726	77,433
Ponto 11 - Bororé	Margem	130,667	86,006	67,308	66,480
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	62,945	70,344	66,960	62,048
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	60,606	72,151	63,788	60,648

(----) não foram analisadas;
(--) não houve coleta.

Como pode ser observado na FIG. 74, a avaliação temporal realizada em Rio dos Porcos indica que as concentrações de Ni foram diminuindo durante as coletas de forma sutil.

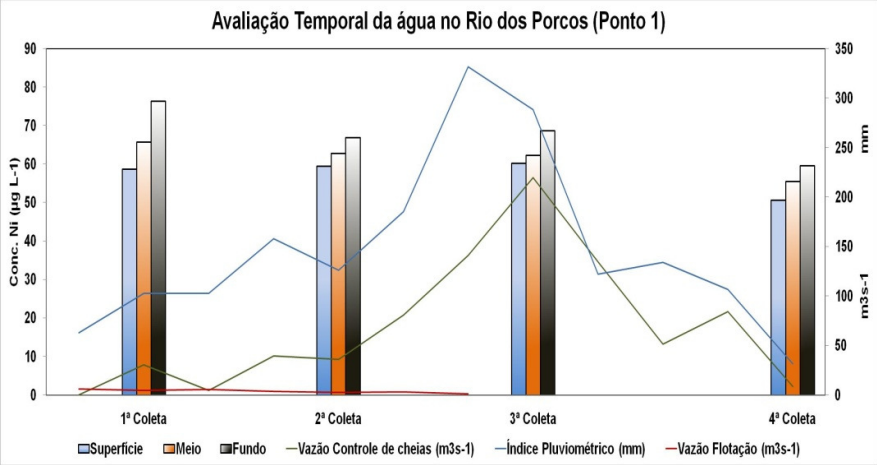


FIGURA 74. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Ni

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Este quadro se repete em todos os demais pontos de coleta. Podem ser conferidos no APÊNDICE L.

11.10 Presença do zinco

Na TAB. 30 são apresentados os resultados obtidos na análise de Zn. Como pode ser observado, cerca de 8% das amostras estão acima do limite estipulado pelo CONAMA 357/05 (0,18 mg L^{-1} que equivale a 180 µg L^{-1}).

Em relação aos resultados obtidos pela CETESB (2006, 2007 e 2008) e SABESP (2008), TAB. 3 e 4, os valores deste trabalho apresentaram uma redução significativa no ponto 5, Barragem Taquacetuba. O ponto 10, Pedreira, também apresentou redução comparando com os dados de SAMPAIO (2007) (TAB. 4).

TABELA 30. Concentração de Zn presente nas águas da represa Billings

Pontos de Coletas	Profundidade das coletas	Concentração de Zn (µg L^{-1})			
		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta
Ponto 1 - Rio dos Porcos	Superfície	86,481	93,509	80,696	84,540
	Meio	87,036	95,202	85,696	94,540
	Fundo	88,036	96,202	91,403	116,120
Ponto 2 - Summit Control	Superfície	83,257	87,316	86,846	236,108
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	86,481	87,316	116,708	336,108
Ponto 3 - Ilha do Biguá	Superfície	89,056	68,889	78,577	83,688
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	92,056	76,985	86,846	93,688
Ponto 4 - Casa Caída	Superfície	82,667	75,681	82,640	55,748
	Meio	96,875	88,669	88,577	67,748
	Fundo	112,513	102,935	96,518	97,748
Ponto 5 - Barragem Taquacetuba	Superfície	82,667	100,922	82,640	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	95,852	110,922	112,640	----
Ponto 6 - Foz de Taquacetuba	Superfície	83,920	103,542	88,359	----
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	95,852	118,542	127,870	----
Ponto 7 - Braço Bororé	Superfície	84,258	106,103	103,749	85,760
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	83,920	106,103	107,140	85,760
Ponto 8 - Foz do Bororé	Superfície	76,478	105,515	94,498	87,297
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	84,258	105,515	94,498	87,297
Ponto 9 - Alvarenga	Superfície	64,243	95,190	74,742	67,767
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	84,243	105,190	94,742	79,378
Ponto 10 - Pedreira	Superfície	----	60,290	80,696	54,540
	Meio	----	----	----	----
	Fundo	----	100,290	116,708	84,540
Ponto 11 - Bororé	Margem	82,667	100,922	82,640	----
Ponto 12 - Capivari 1	Margem	----	----	----	----
Ponto 13 - Capivari 2	Margem	95,852	110,922	112,640	----

(----) não puderam ser analisadas;
(--) não houve coleta.

Como pode ser observado na FIG. 75, em linhas gerais não houve variação durante o período de coletas deste estudo. Exceto pela quarta coleta, também não foram identificadas diferenças significativas entre os níveis de Zn na coluna d'água.

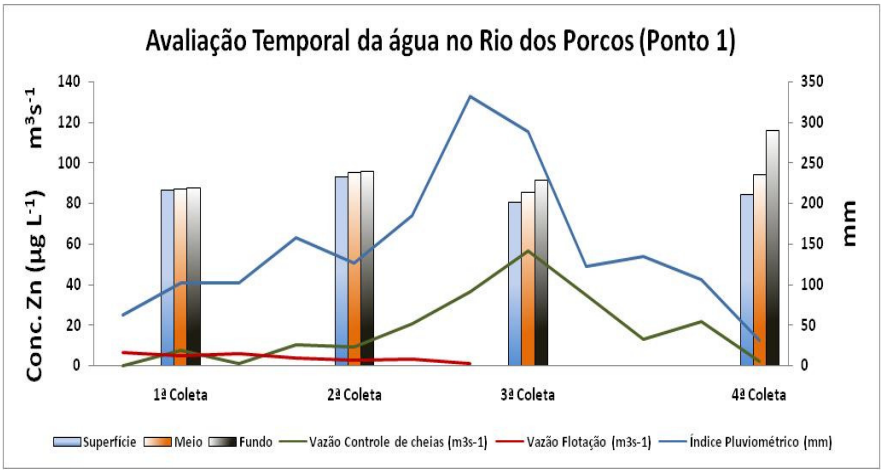


FIGURA 75. Avaliação temporal das águas da represa Billings no ponto 1 em relação ao analito Zn

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

Este quadro se repete nos pontos *Summit Control* (Ponto 2), Ilha do Biguá (Ponto 3), Casa Caída (Ponto 4), Barragem Taquacetuba (Ponto 5), Foz Taquacetuba (Ponto 6), Braço do Bororé (Ponto 7), Foz de Bororé (Ponto 8), Alvarenga (Ponto 9), Margem Capivari I e II (Pontos 11 e 12) e Margem Bororé (Ponto 13) como pode ser verificado no APÊNDICE M.

A avaliação temporal dos pontos 11, 12 e 13 é representada pela FIG. 76. Como é possível observar, os níveis de Zn aumentam durante as duas primeiras coletas na margem de Bororé, no entanto na terceira e quarta coleta o nível é cerca de 4 vezes menor que a coleta anterior. Observa-se ainda que após a terceira coleta os dados tendem a reduzir, obtendo inclusive valores similares nos três pontos.

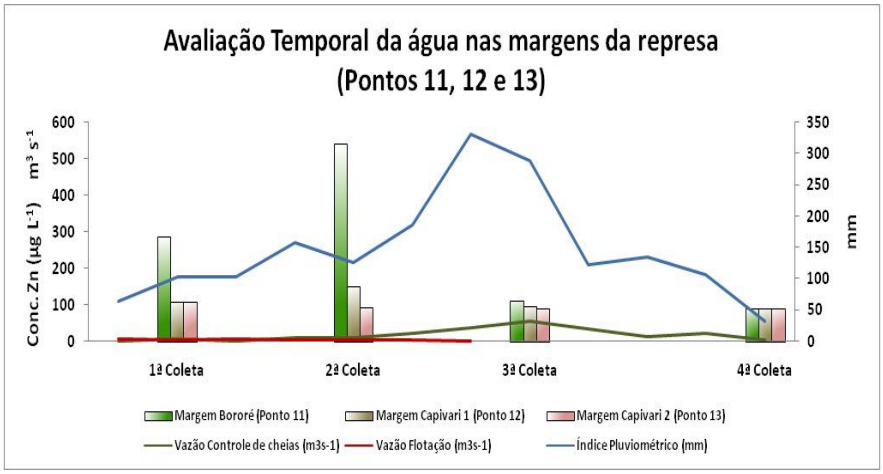


FIGURA 76. Avaliação temporal das águas da represa Billings nos pontos 11, 12 e 13 em relação ao analito Zn

Legenda: 1° Coleta: Jul/09; 2° Coleta: Out/09; 3° Coleta: Jan/10; 4° Coleta: Mai/10.

12. CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho demonstram claramente que apesar de todas as agressões ambientais, e mesmo em um regime de grande inserção de águas provindas do rio Pinheiros, as espécies estudadas da represa Billings não apresentaram grandes perturbações no seu quadro relativo à presença de metais no período estudado.

Com relação aos tecidos dos peixes, comparando-se os dados aqui obtidos com aqueles encontrados na literatura, observa-se que os metais Cr, Cu e Zn apresentaram níveis mais elevados. Entretanto, estes dados parecem estar mais relacionados com a história da represa do que uma influência direta e imediata das águas do rio Pinheiros.

Os dados obtidos neste trabalho demonstram que o nível de mercúrio em todos os pontos analisados estão na mesma ordem de magnitude, não havendo uma área especialmente contaminada. Ao contrário do que ocorre com o mercúrio, para os analitos Al, Cr, Cu, Mg e Zn existem áreas que os valores apresentam-se em diferentes níveis.

Observou-se que 100% dos indivíduos da espécie *Tilapia rendalli* capturados excederam o limite estabelecido pela ANVISA (Decreto nº 55.871) para Cr (1 μg g^{-1}). Para os demais indivíduos analisados verificou-se que cerca de 70% dos *Astyanax ssp*, 77% dos *Geophagus brasiliensis* e 58% das *Hoplias malabaricus* também superam estes limites.

Quanto ao alumínio e o magnésio, observou-se que a espécie carnívora apresentou as maiores concentrações desses minerais. No caso do Al os valores superaram em uma ordem de magnitude em relação às demais espécies, atingindo cerca de 300 mg kg^{-1}. Contudo, não há dados na literatura, nas normas ou legislações vigentes para comparação destes valores.

Embora não exista limite estabelecido para a presença de Zn nos tecidos de peixes, verificou-se que os níveis do metal encontrados neste trabalho apresentaram um aumento bastante significativo, quando comparados com os dados de Rocha (1986), sendo em alguns casos cerca de até 10 vezes acima dos dados históricos na região.

Para todas as espécies estudadas, os níveis de Cd, Cu, Hg e Pb estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação nacional e/ou normas internacionais (Portaria 685/98 da ANVISA, CE 465/2005, FAO (1983) e WHO (1996)).

Pelo teste de *Spearman* não puderam ser verificadas correlações entre o comprimento e/ou massa corpórea das espécies estudadas com os níveis de metais encontrados.

Em relação as águas, ficou claro haver alguma influência da vazão proveniente do rio Pinheiros nos níveis de metais encontrados. Entretanto, passados alguns meses, há uma tendência de redução destes valores demonstrando a capacidade de recuperação da represa.

Os pontos amostrais localizados nas regiões de Pedreira, Margem do Bororé, Alvarenga, Barragem Taquacetuba, Casa Caída e Ilha do Biguá foram os mais contaminados apresentando valores para os metais Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn acima dos limites definidos pelo CONAMA (Norma 357/05).

Todas as amostras apresentaram níveis concentrações de Fe, Cu e Ni mais altos que aqueles reportados na literatura e acima do limite estabelecido pelo CONAMA (Norma 357/05). Cerca de 20% das amostras excedem esses limites para o Zn.

Os valores encontrados para Cr e Pb estão inferiores àqueles dados histórico da represa, atendendo, inclusive, aos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05.

Importante notar que o período de coleta dos testemunhos ocorreu em um ano atípico com níveis pluviométricos muito acima do histórico da região Metropolitana de São Paulo. Dessa forma, tanto para os peixes como para as águas, um estudo envolvendo pelo menos dois períodos de amostragem conduziria maior robustez a essas interpretações.

Assim sendo, sugere-se o estabelecimento de políticas que envolvam a orientação da população local quanto ao uso destas águas sem nenhum tratamento prévio. Sugere-se também um contínuo monitoramento tanto das águas como do pescado, para que esta situação não saia do controle.

APÊNDICE A

Caracterização do sistema de flotação realizado no Protótipo de Flotação na usina de Pedreira.

O Sistema de Flotação pode ser definido como um conjunto de técnicas empregadas em estações de tratamento de água e de esgoto, para a separação físico-química de materiais, incluindo também a remoção e o tratamento adequado do lodo resultante do processo. De acordo com SMA (2012) o desempenho no rio Pinheiros envolve quatro etapas:

- ✓ 1ª etapa - retenção de resíduos sólidos, através de sistemas de grades basculantes e cercas flutuantes. Em regiões onde se verificam problemas de assoreamento dos cursos d'água são utilizadas também caixas de areia.
- ✓ 2ª etapa - aplicação de agentes químicos coagulantes, entre os quais o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, que agregam a sujeira e também promovem uma filtração química da água em tratamento, em processo similar ao utilizado na limpeza de piscinas. Os agentes químicos utilizados no processo são os mesmos empregados nas estações de tratamento de água para abastecimento público.
- ✓ 3ª etapa – micro aeração, através da injeção de água e ar por equipamentos específicos, permitindo a flotação ou elevação dos flocos acima da superfície da água e facilitando sua remoção.
- ✓ 4ª etapa - remoção da sujeira através de um sistema rotativo, que viabiliza a coleta do material flotado. O lodo resultante do processo é destinado para as estações de tratamento de esgoto, incinerado ou aproveitado como adubo, quando a qualidade indicada pelas análises permite. Pode também ser aproveitado na indústria cerâmica ou asfáltica ou ainda para a geração de energia, como indicam experiências que vêm sendo desenvolvidas.

A FIG. A representa o diagrama unifiliar do Sistema Pinheiros-Billings.

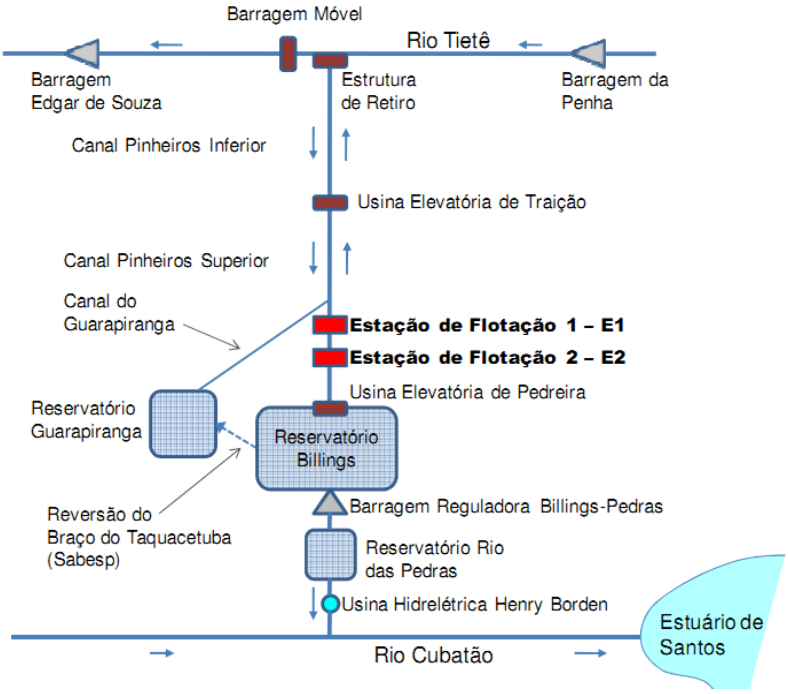
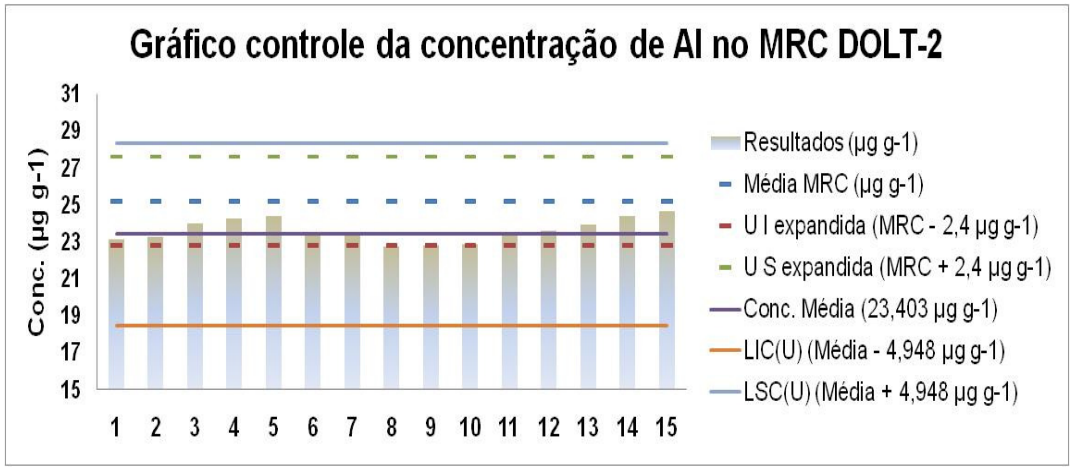
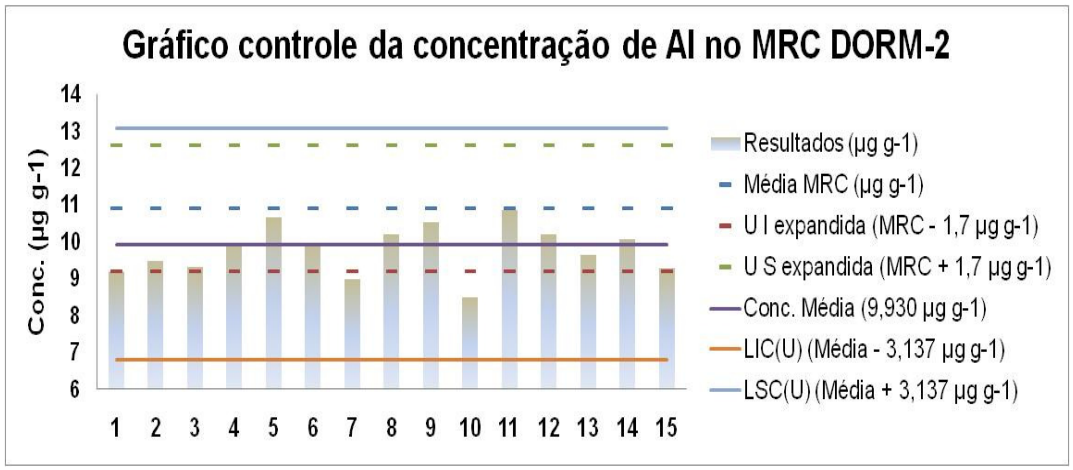


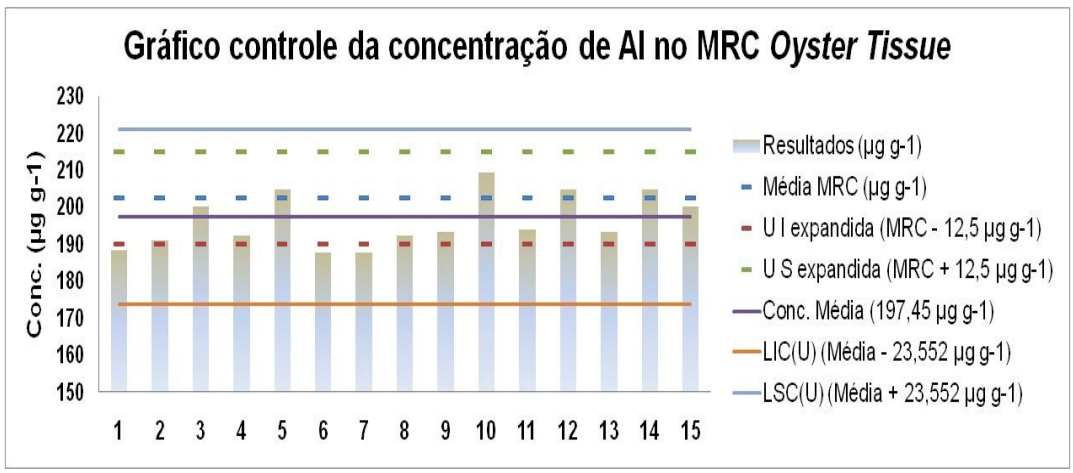
FIGURA A. Esquema Sistema Pinheiros-Billings

APÊNDICE B

Apresentação dos gráficos controle para verificação da exatidão das metodologias.







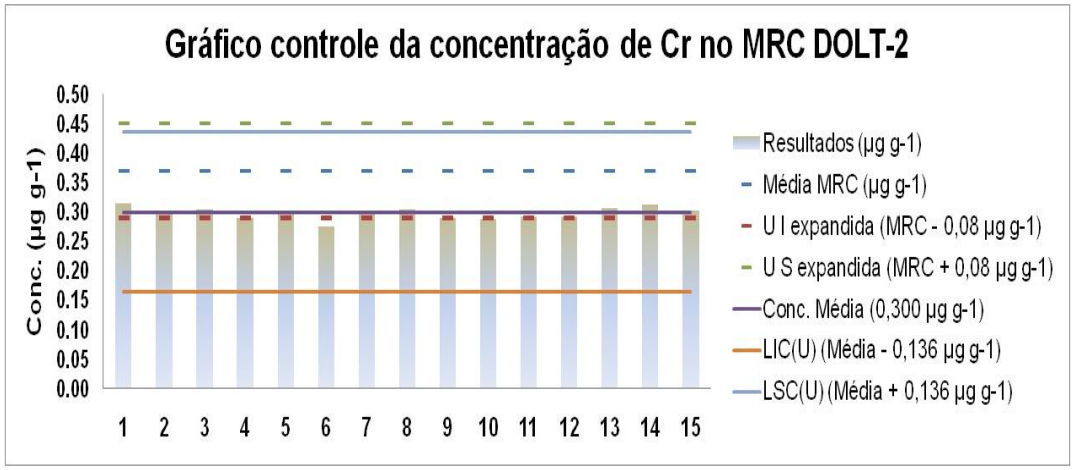


Gráfico controle da concentração de Cr no MRC DOLT-2
Conc. (µg g-1)
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,08 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,08 µg g-1)
Conc. Média (0,300 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,136 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,136 µg g-1)

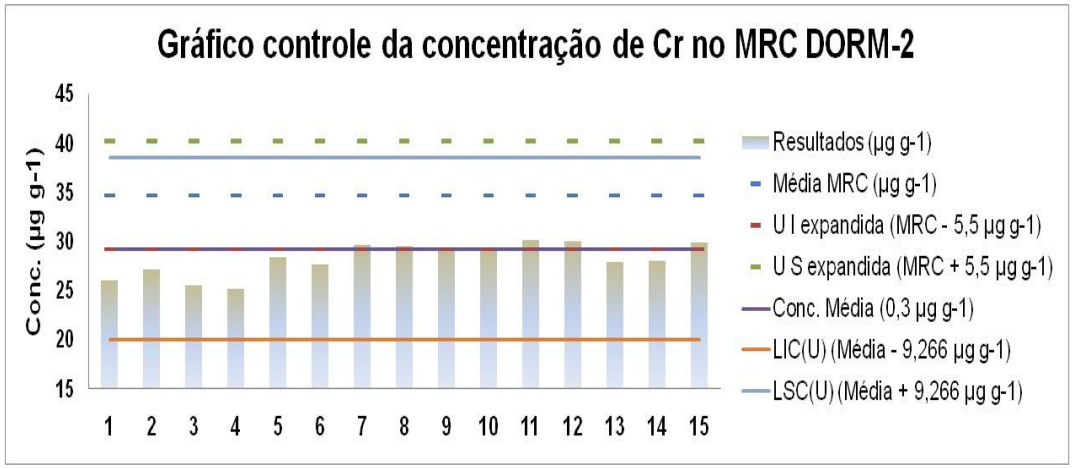


Gráfico controle da concentração de Cr no MRC DORM-2
Conc. (µg g-1)
45
40
35
30
25
20
15
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 5,5 µg g-1)
U S expandida (MRC + 5,5 µg g-1)
Conc. Média (0,3 µg g-1)
LIC(U) (Média - 9,266 µg g-1)
LSC(U) (Média + 9,266 µg g-1)

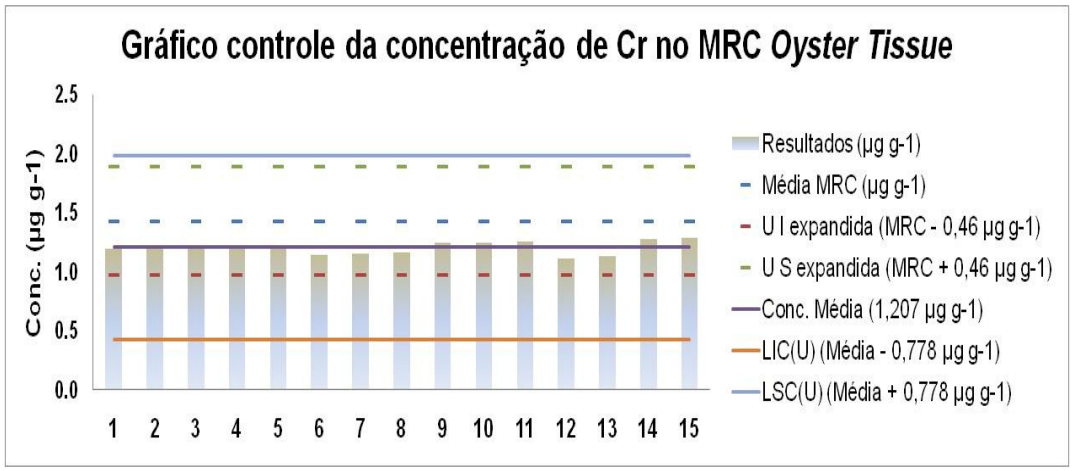


Gráfico controle da concentração de Cr no MRC Oyster Tissue
Conc. (µg g-1)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,46 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,46 µg g-1)
Conc. Média (1,207 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,778 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,778 µg g-1)

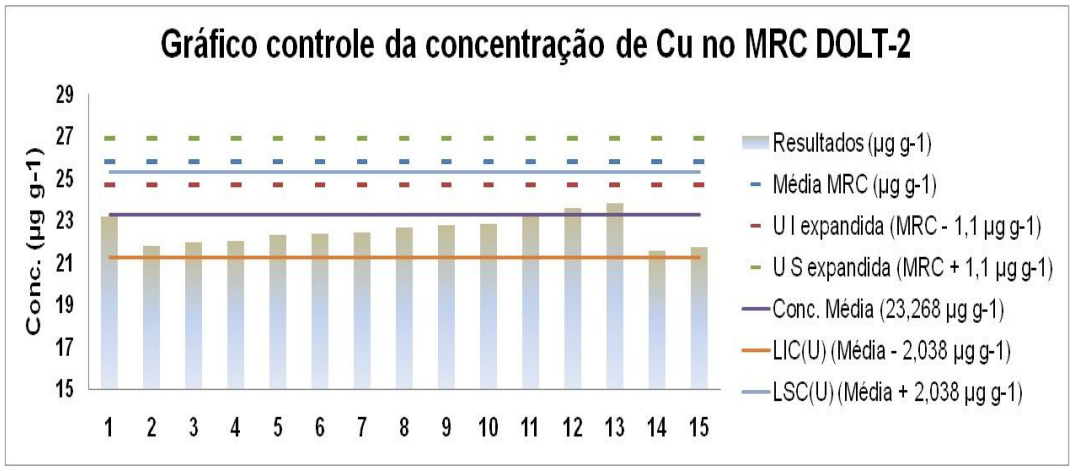


Gráfico controle da concentração de Cu no MRC DOLT-2
Conc. (µg g-1)
29
27
25
23
21
19
17
15
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 1,1 µg g-1)
U S expandida (MRC + 1,1 µg g-1)
Conc. Média (23,268 µg g-1)
LIC(U) (Média - 2,038 µg g-1)
LSC(U) (Média + 2,038 µg g-1)

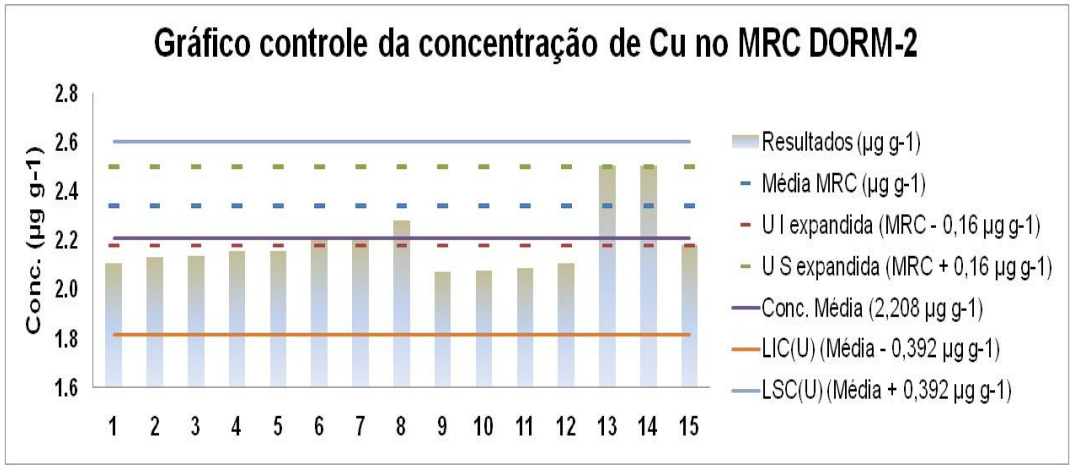


Gráfico controle da concentração de Cu no MRC DORM-2
Conc. (µg g-1)
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,16 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,16 µg g-1)
Conc. Média (2,208 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,392 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,392 µg g-1)

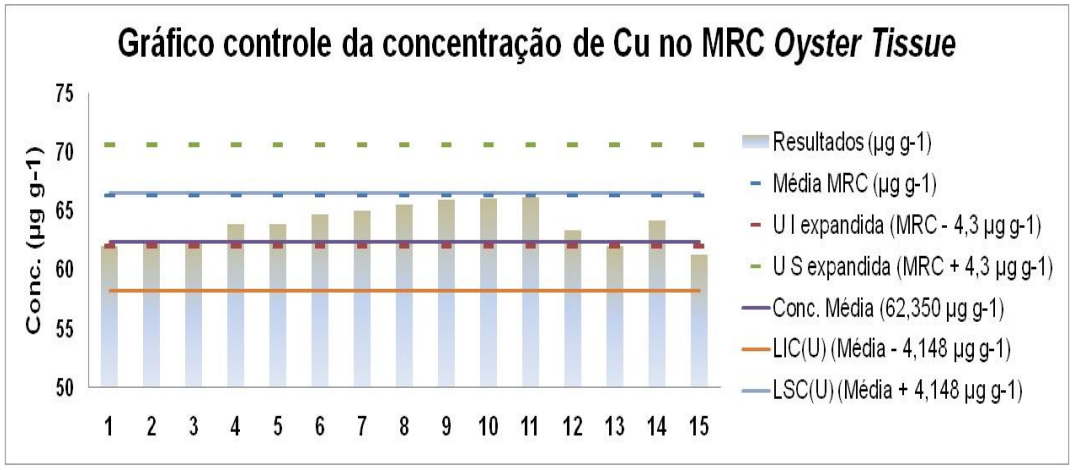


Gráfico controle da concentração de Cu no MRC Oyster Tissue
Conc. (µg g-1)
75
70
65
60
55
50
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 4,3 µg g-1)
U S expandida (MRC + 4,3 µg g-1)
Conc. Média (62,350 µg g-1)
LIC(U) (Média - 4,148 µg g-1)
LSC(U) (Média + 4,148 µg g-1)

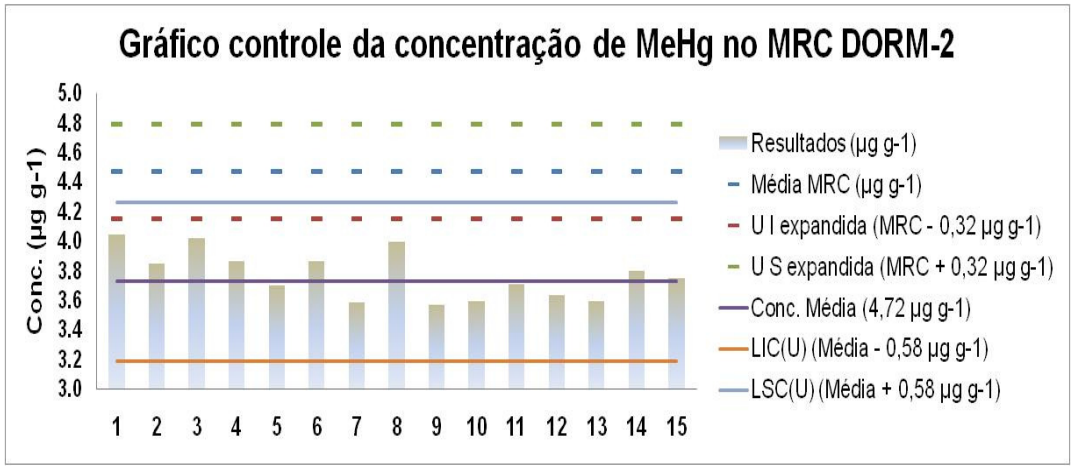


Gráfico controle da concentração de MeHg no MRC DORM-2
Conc. (µg g-1)
5.0
4.8
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,32 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,32 µg g-1)
Conc. Média (4,72 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,58 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,58 µg g-1)

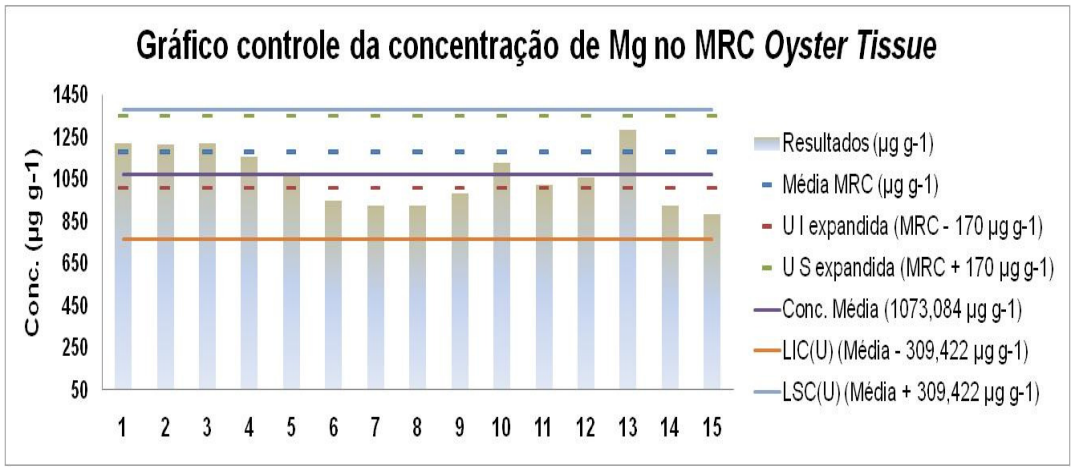


Gráfico controle da concentração de Mg no MRC Oyster Tissue
Conc. (µg g-1)
1450
1250
1050
850
650
450
250
50
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 170 µg g-1)
U S expandida (MRC + 170 µg g-1)
Conc. Média (1073,084 µg g-1)
LIC(U) (Média - 309,422 µg g-1)
LSC(U) (Média + 309,422 µg g-1)

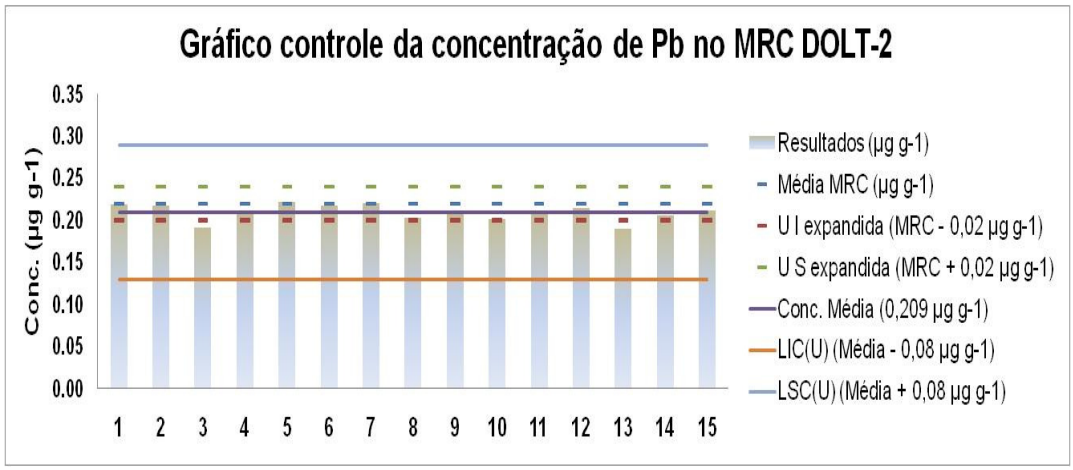


Gráfico controle da concentração de Pb no MRC DOLT-2
Conc. (µg g-1)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,02 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,02 µg g-1)
Conc. Média (0,209 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,08 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,08 µg g-1)

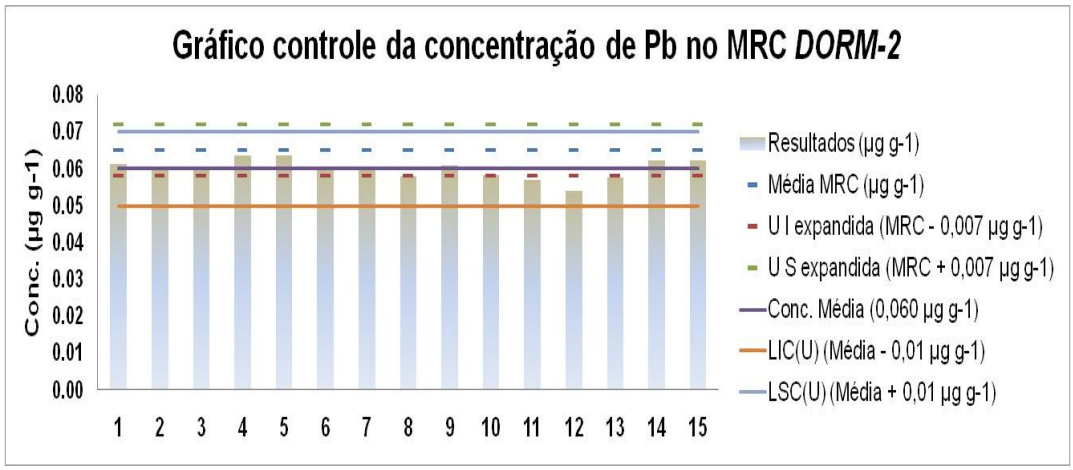


Gráfico controle da concentração de Pb no MRC *DORM-2*
Conc. (µg g-1)
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,007 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,007 µg g-1)
Conc. Média (0,060 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,01 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,01 µg g-1)

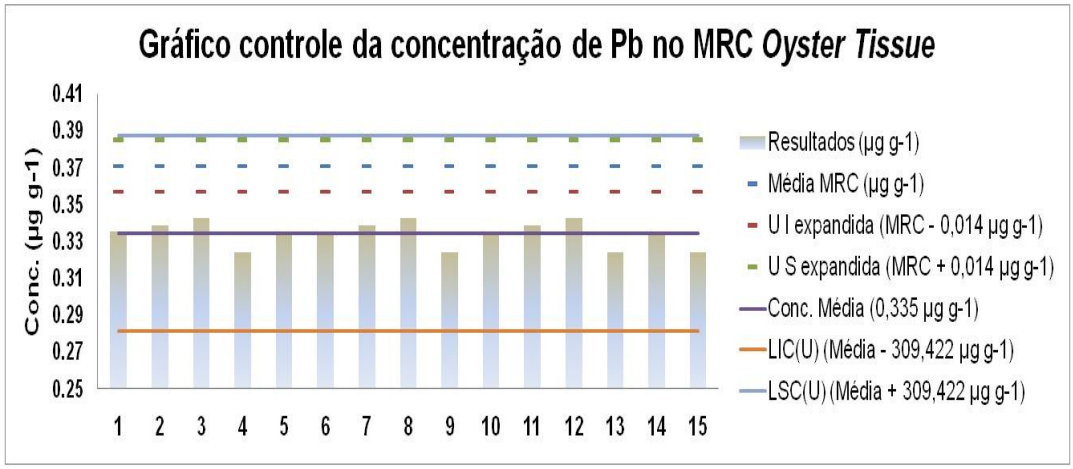


Gráfico controle da concentração de Pb no MRC *Oyster Tissue*
Conc. (µg g-1)
0.41
0.39
0.37
0.35
0.33
0.31
0.29
0.27
0.25
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,014 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,014 µg g-1)
Conc. Média (0,335 µg g-1)
LIC(U) (Média - 309,422 µg g-1)
LSC(U) (Média + 309,422 µg g-1)

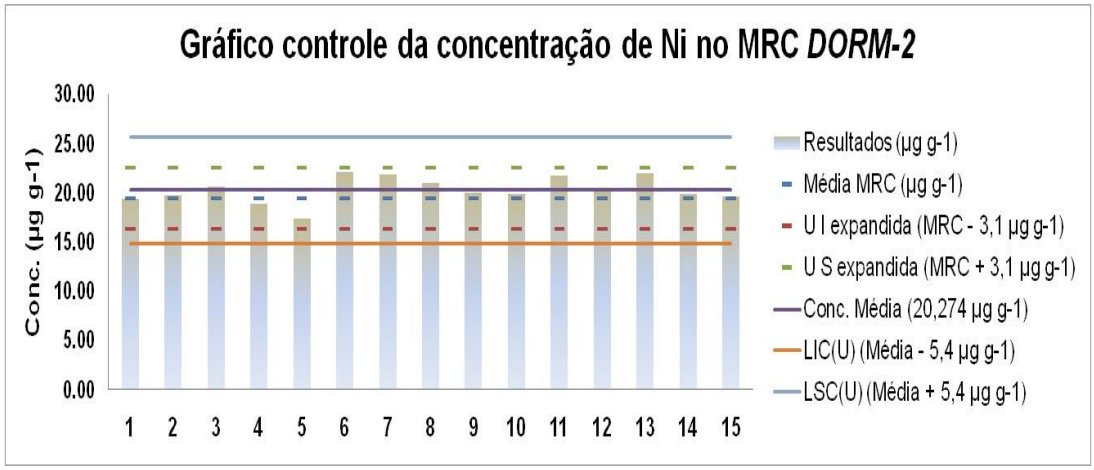


Gráfico controle da concentração de Ni no MRC *DORM-2*
Conc. (µg g-1)
30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 3,1 µg g-1)
U S expandida (MRC + 3,1 µg g-1)
Conc. Média (20,274 µg g-1)
LIC(U) (Média - 5,4 µg g-1)
LSC(U) (Média + 5,4 µg g-1)

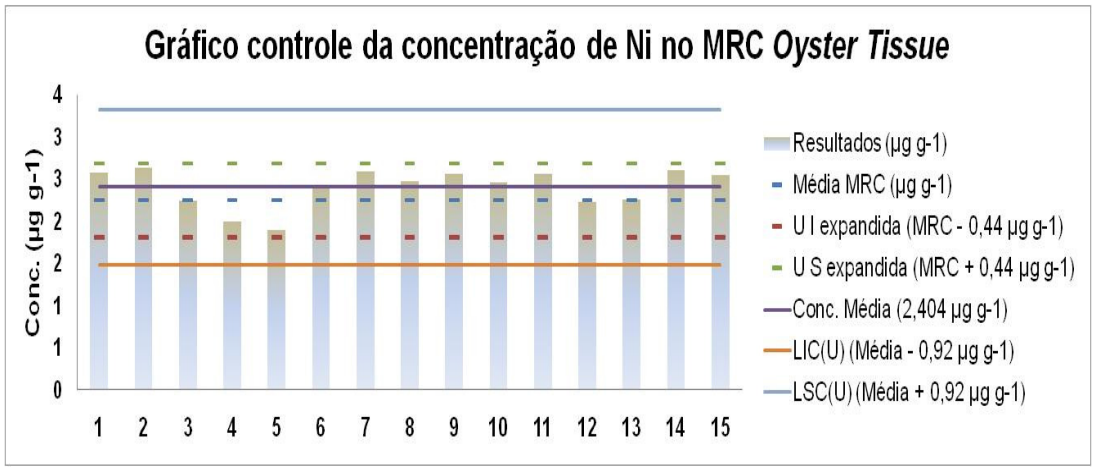


Gráfico controle da concentração de Ni no MRC *Oyster Tissue*
Conc. (µg g-1)
0
1
1
2
2
3
3
4
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,44 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,44 µg g-1)
Conc. Média (2,404 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,92 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,92 µg g-1)

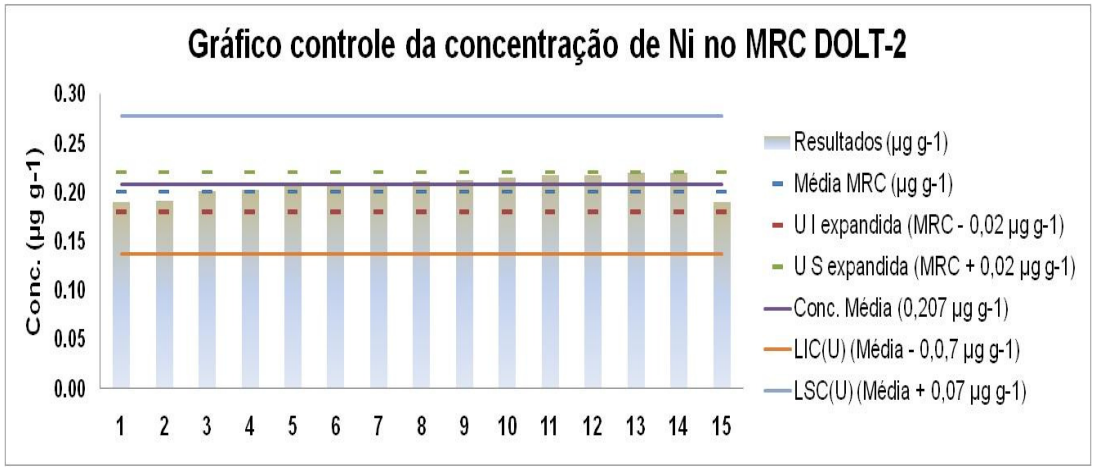


Gráfico controle da concentração de Ni no MRC DOLT-2
Conc. (µg g-1)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,02 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,02 µg g-1)
Conc. Média (0,207 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,0,7 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,07 µg g-1)

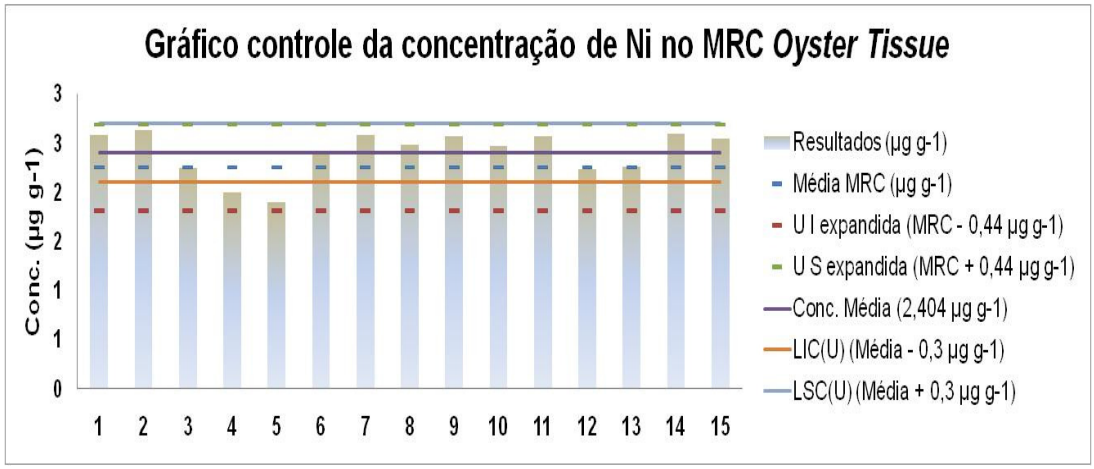


Gráfico controle da concentração de Ni no MRC *Oyster Tissue*
Conc. (µg g-1)
0
1
1
2
2
3
3
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 0,44 µg g-1)
U S expandida (MRC + 0,44 µg g-1)
Conc. Média (2,404 µg g-1)
LIC(U) (Média - 0,3 µg g-1)
LSC(U) (Média + 0,3 µg g-1)

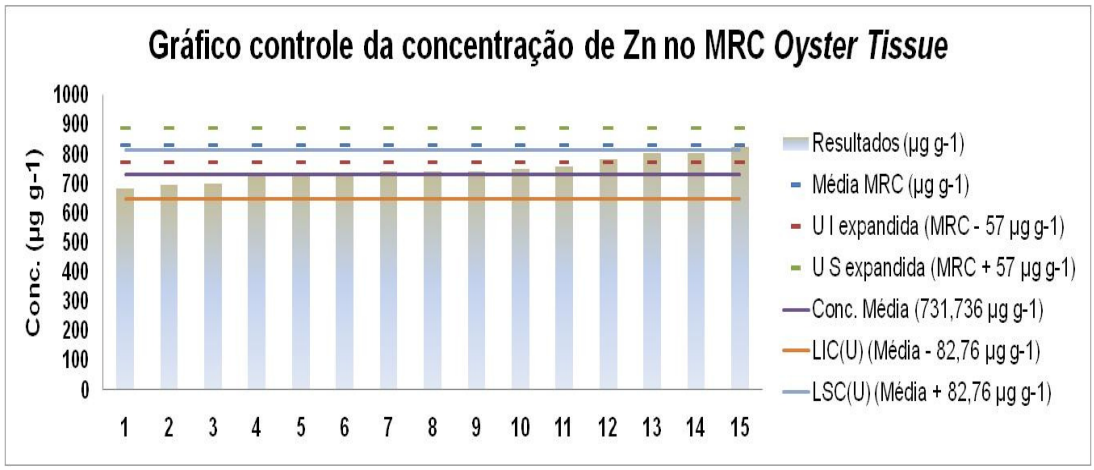


Gráfico controle da concentração de Zn no MRC *Oyster Tissue*
Conc. (µg g-1)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 57 µg g-1)
U S expandida (MRC + 57 µg g-1)
Conc. Média (731,736 µg g-1)
LIC(U) (Média - 82,76 µg g-1)
LSC(U) (Média + 82,76 µg g-1)

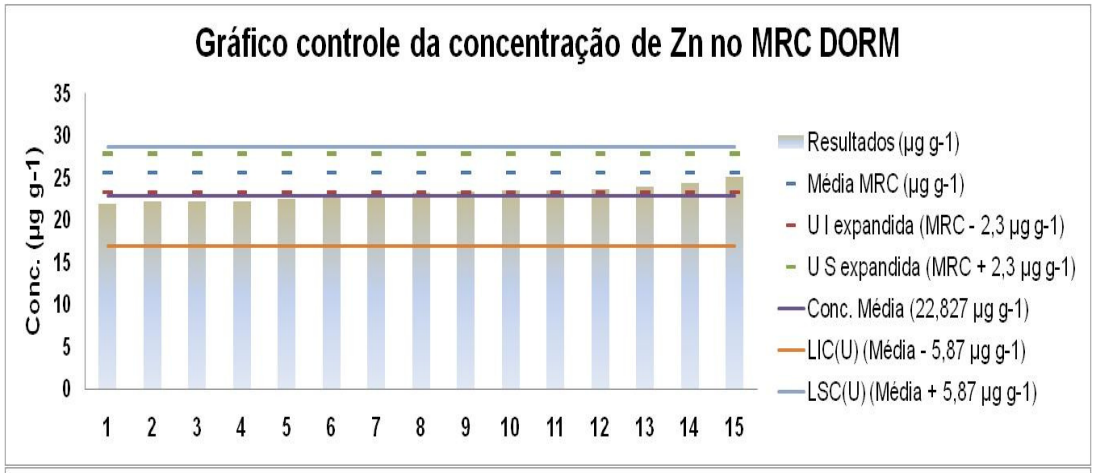


Gráfico controle da concentração de Zn no MRC DORM
Conc. (µg g-1)
35
30
25
20
15
10
5
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 2,3 µg g-1)
U S expandida (MRC + 2,3 µg g-1)
Conc. Média (22,827 µg g-1)
LIC(U) (Média - 5,87 µg g-1)
LSC(U) (Média + 5,87 µg g-1)

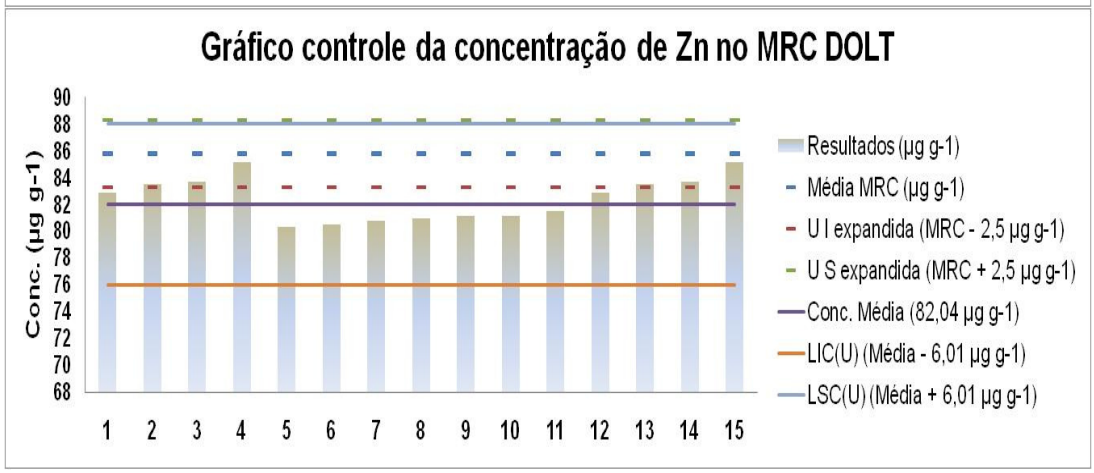


Gráfico controle da concentração de Zn no MRC DOLT
Conc. (µg g-1)
90
88
86
84
82
80
78
76
74
72
70
68
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Resultados (µg g-1)
Média MRC (µg g-1)
U I expandida (MRC - 2,5 µg g-1)
U S expandida (MRC + 2,5 µg g-1)
Conc. Média (82,04 µg g-1)
LIC(U) (Média - 6,01 µg g-1)
LSC(U) (Média + 6,01 µg g-1)

APÊNDICE C

Resultados obtidos da precisão nas soluções dos analitos analisados por HR-ICPMS.

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Al	10	15	2,8
Al	40	15	3,2
Al	70	15	1,8
Al	100	15	1,6
Al	200	15	1,4
Al	300	15	0,5

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Cd	0,5	15	3,9
Cd	1	15	3,1
Cd	2,5	15	2,9
Cd	5	15	2,0
Cd	10	15	1,8
Cd	20	15	1,3

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Cr	0,70	15	5,5
Cr	1,2	15	4,9
Cr	2,5	15	2,3
Cr	7,5	15	2,0
Cr	40	15	1,4
Cr	70	15	1,2

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Cu	2	15	4,5
Cu	5	15	3,6
Cu	7,5	15	3,2
Cu	10	15	2,8
Cu	40	15	2,5
Cu	70	15	2,1
Cu	100	15	1,7

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Fe	15	15	4,2
Fe	20	15	4,0
Fe	40	15	3,6
Fe	70	15	2,9
Fe	100	15	2,0
Fe	200	15	1,5

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Mg	100	15	3,2
Mg	250	15	2,8
Mg	500	15	2,6
Mg	750	15	2,1
Mg	1000	15	1,7
Mg	1200	15	1,2

Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Mn	100	15	2,7
Mn	200	15	2,3
Mn	400	15	1,9
Mn	500	15	1,7
Mn	600	15	1,5
Mn	800	15	1,2

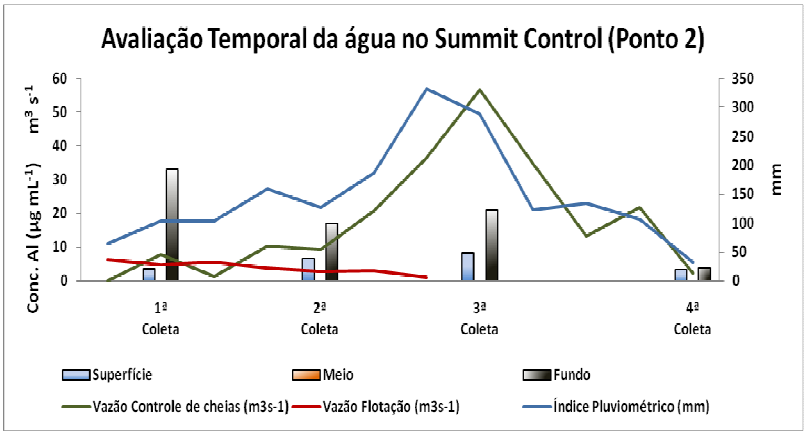
Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Ni	20	15	2,8
Ni	40	15	2,5
Ni	60	15	2,2
Ni	80	15	1,7
Ni	100	15	1,5
Ni	140	15	1,1

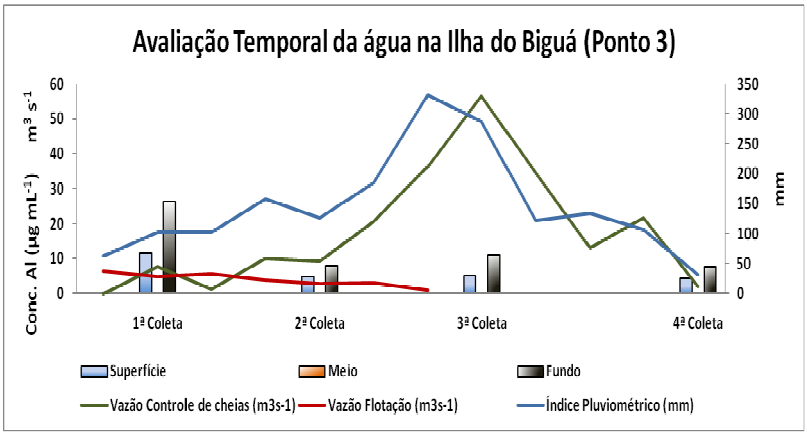
Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Pb	0,5	15	4,3
Pb	1	15	3,8
Pb	2,5	15	3,4
Pb	5	15	2,9
Pb	7,5	15	2,3
Pb	10	15	1,3

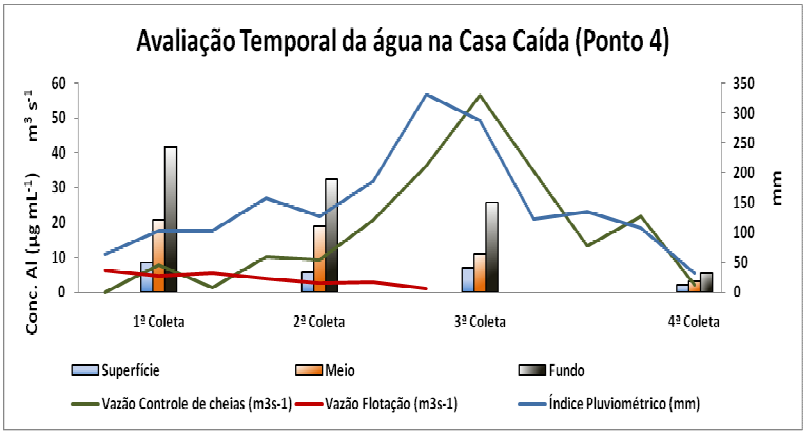
Analito	Concentração da solução de Hg analisada ($\mu g\ Kg^{-1}$)	Número de determinações (n)	Desvio Padrão Percentual (%)
Zn	10	15	3,4
Zn	20	15	3,0
Zn	30	15	2,7
Zn	50	15	1,9
Zn	70	15	1,5
Zn	100	15	1,2

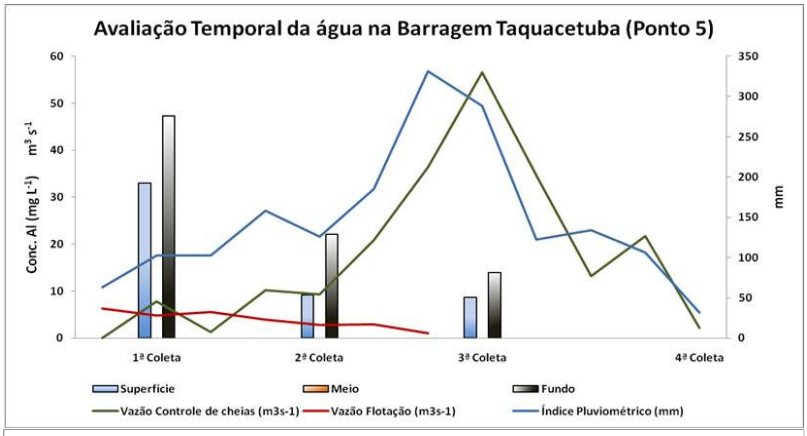
APÊNDICE D

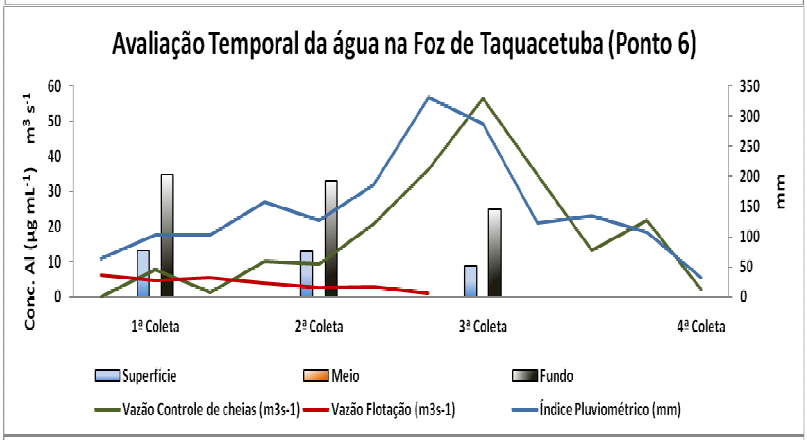
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do metal alumínio.

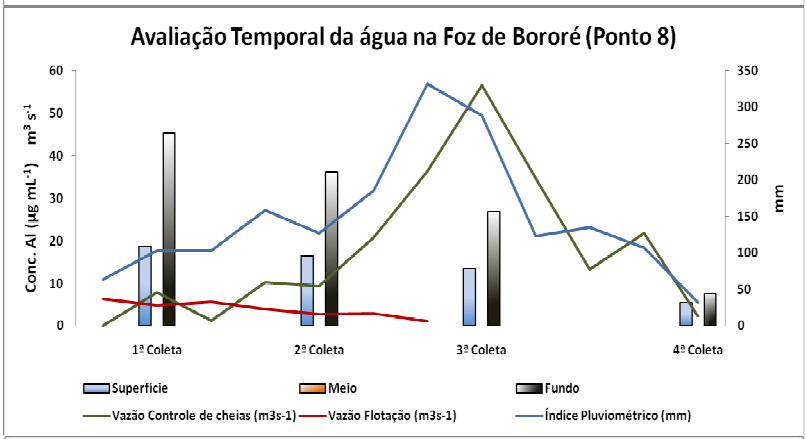


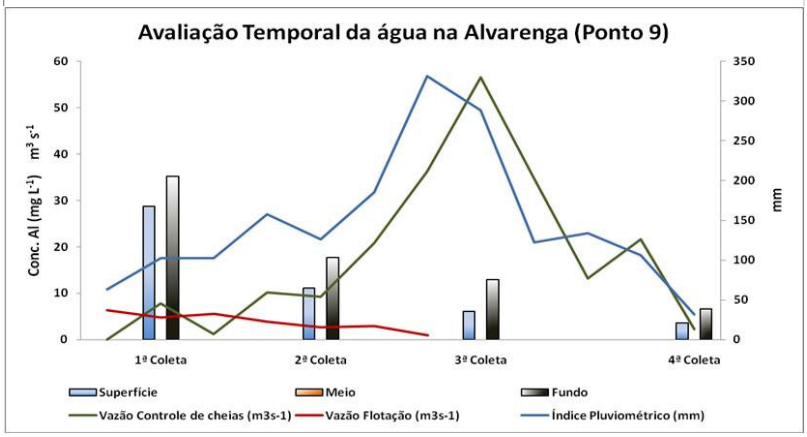





Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Al (mg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

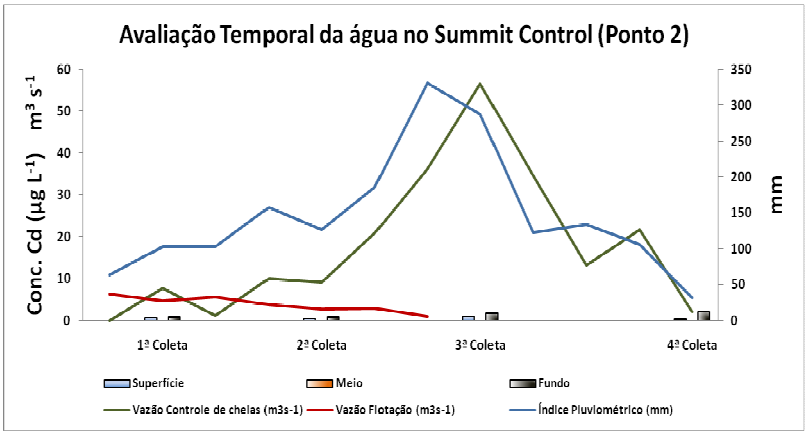

Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Al (µg mL-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

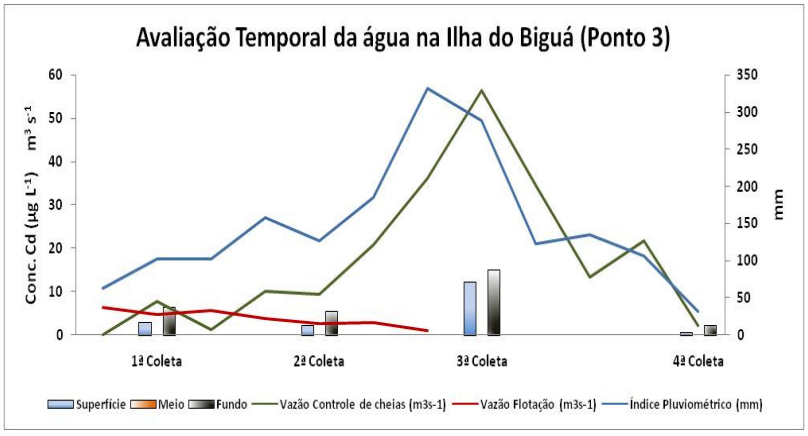

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Al (µg mL-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

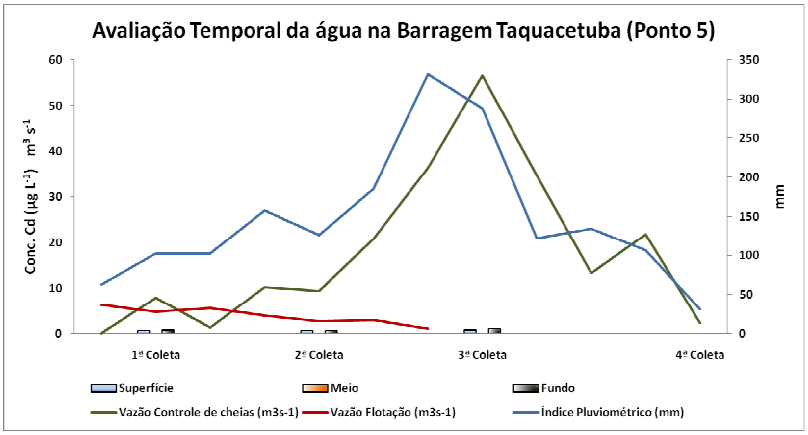

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Al (mg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

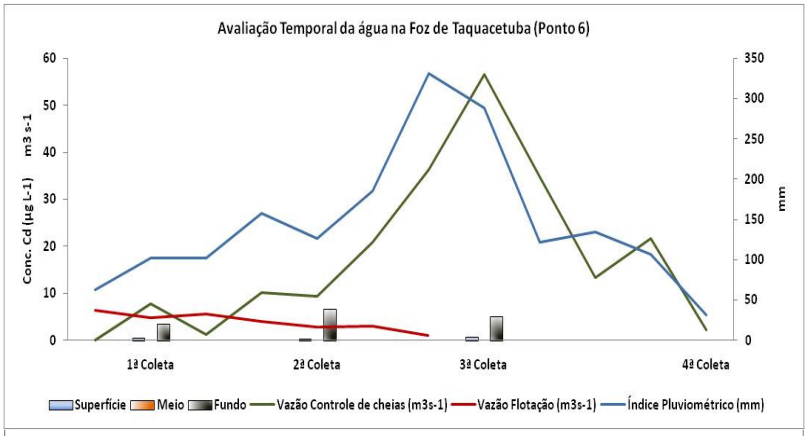
APÊNDICE E

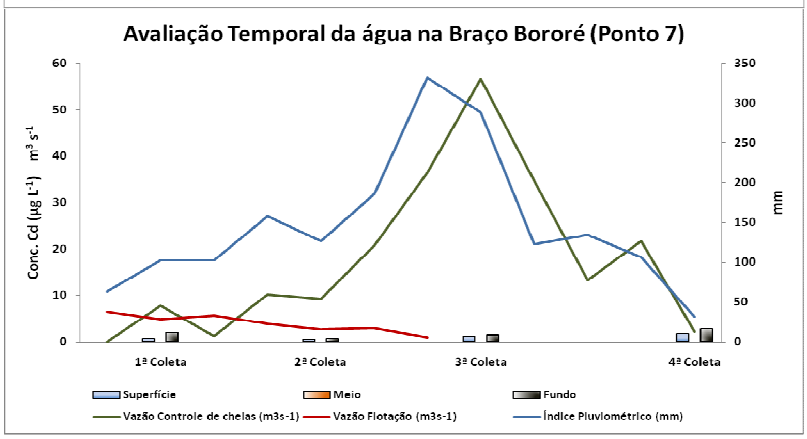
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do metal cádmio.

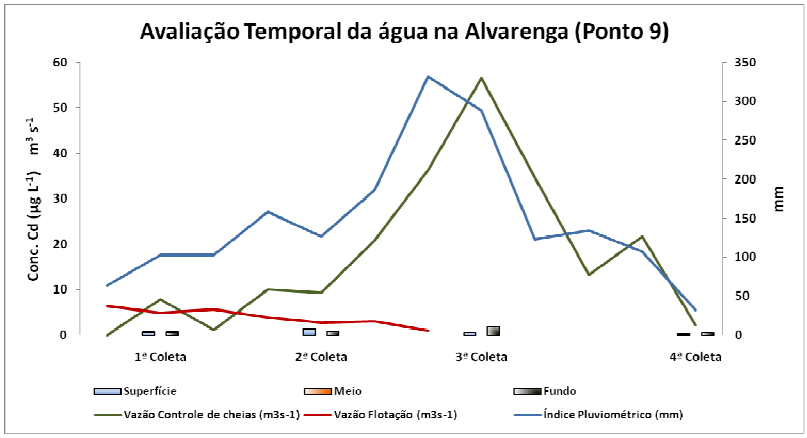


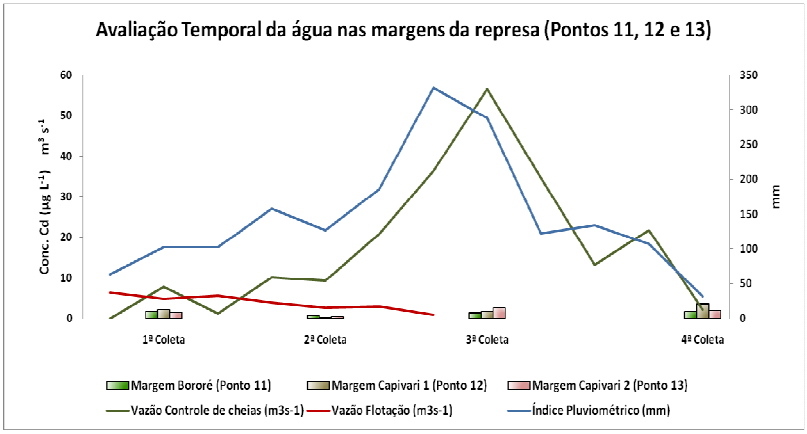





Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Cd (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

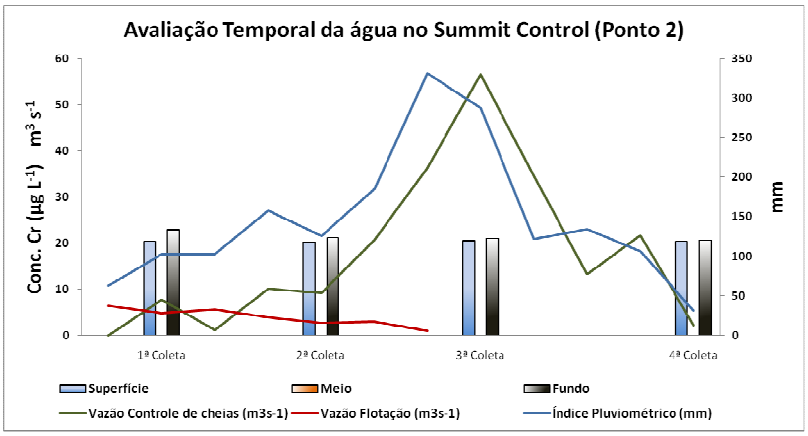

Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Cd (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

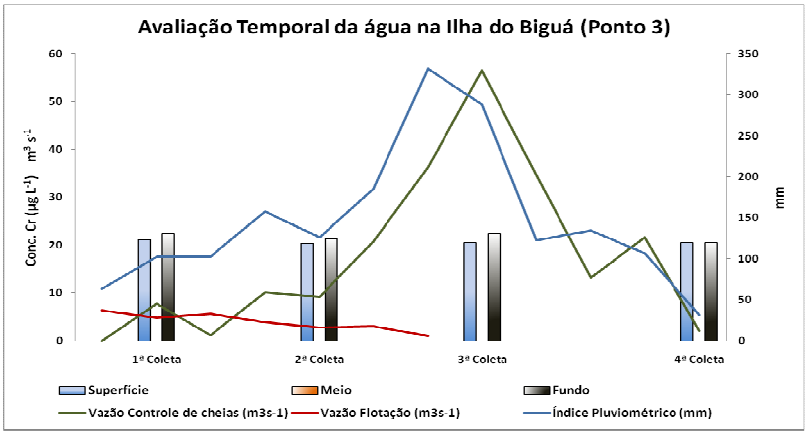

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Cd (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

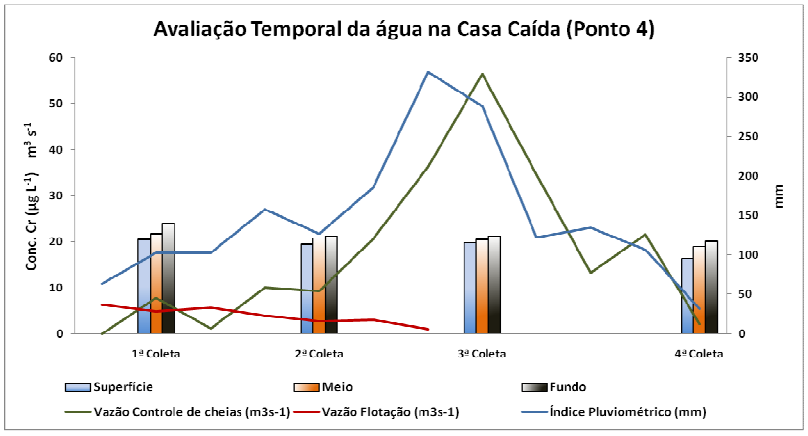

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Cd (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

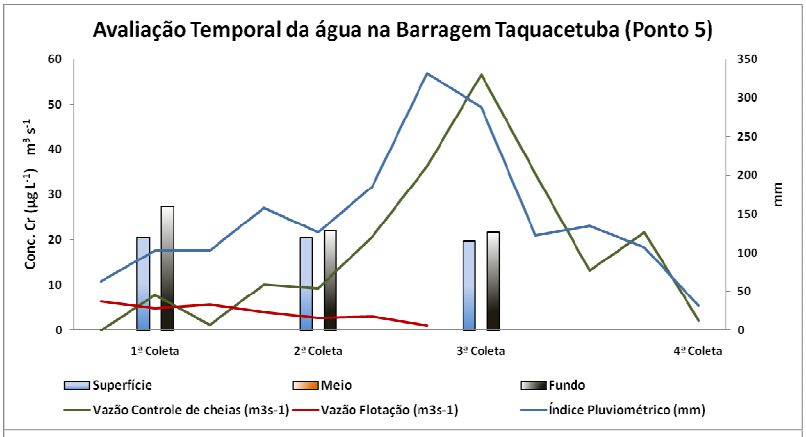
APÊNDICE F

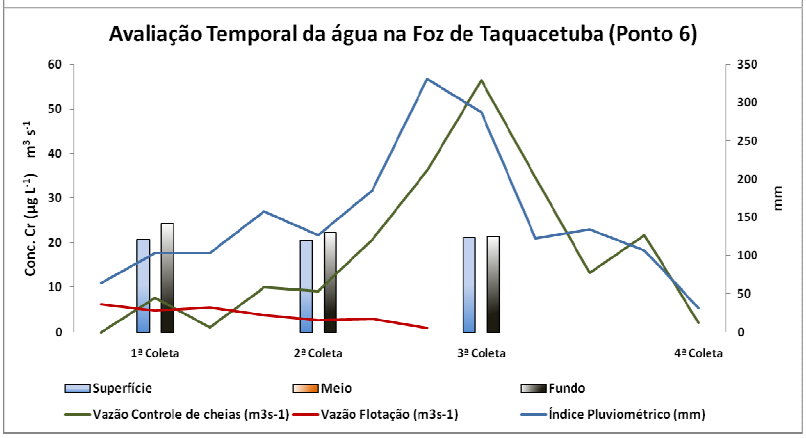
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do metal cromo.

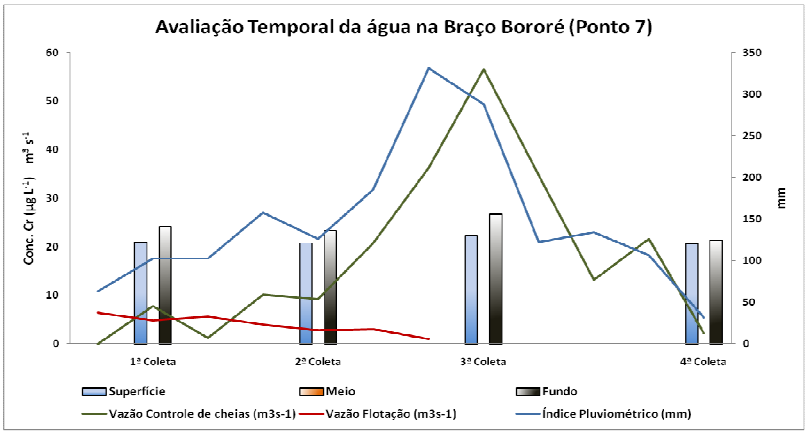


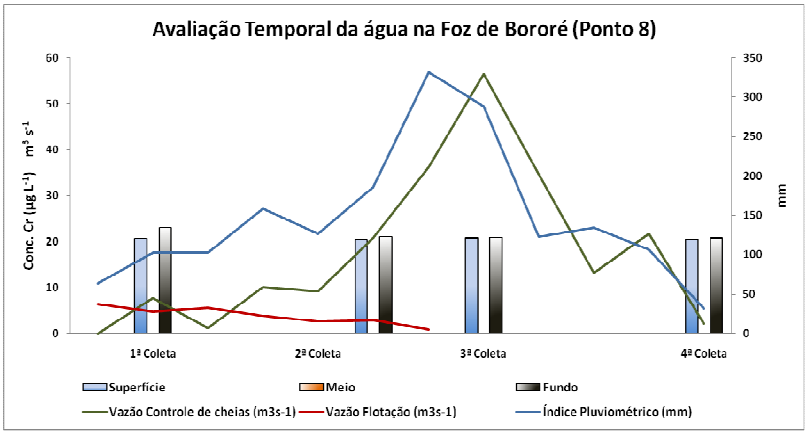


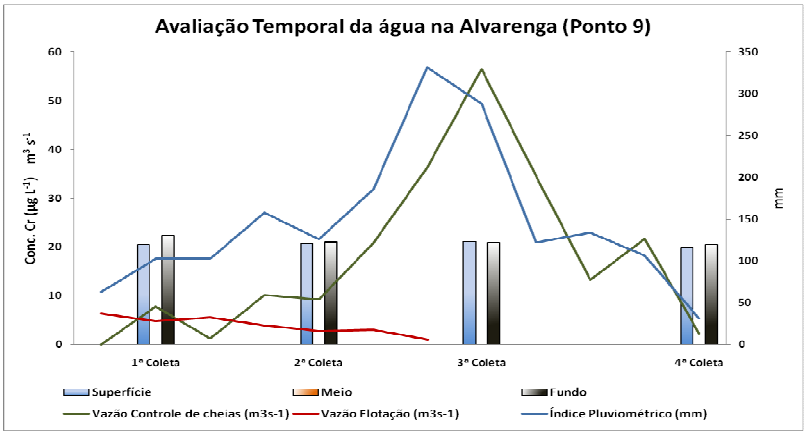


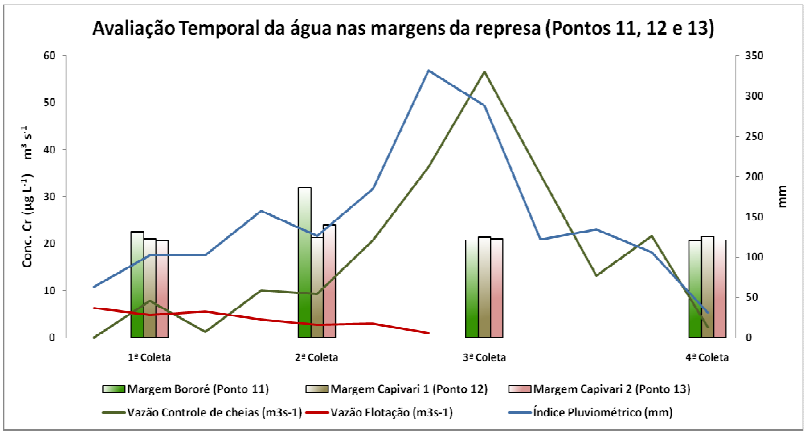

Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Cr (µg L-1)
m³ s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Cr (µg L-1)
m³ s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Cr (µg L-1)
m³ s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

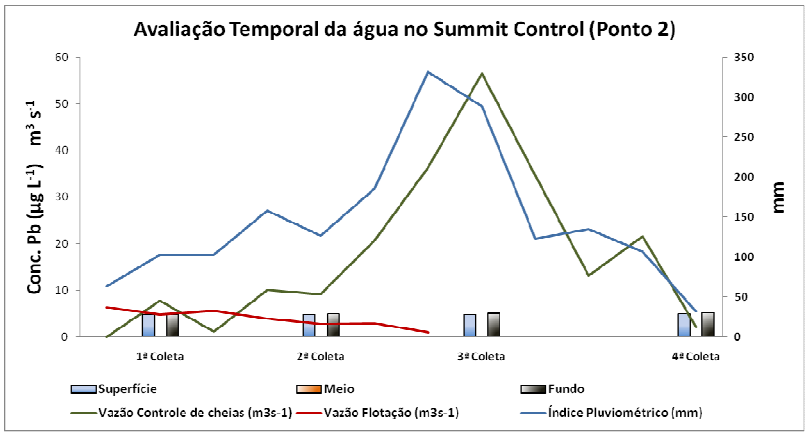

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Cr (µg L-1)
m³ s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

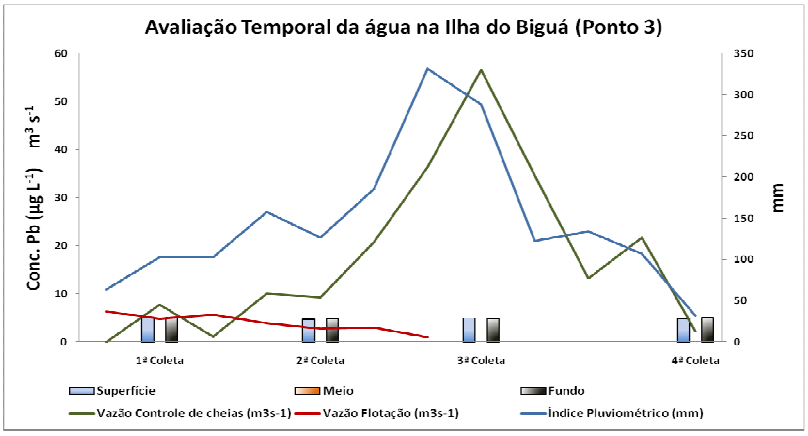

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Cr (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

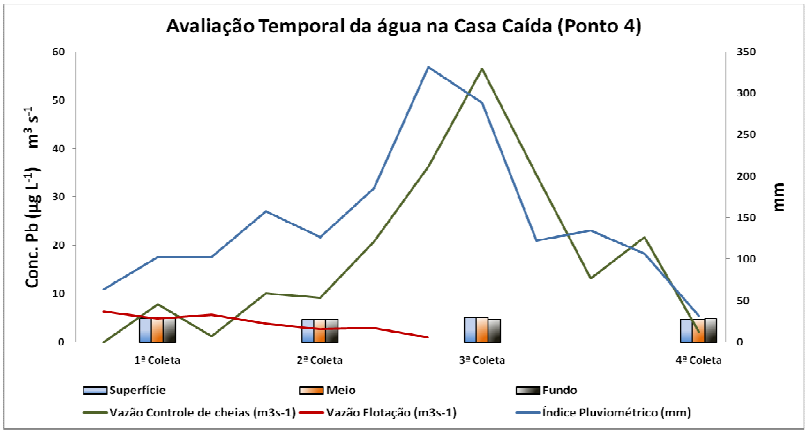

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Cr (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

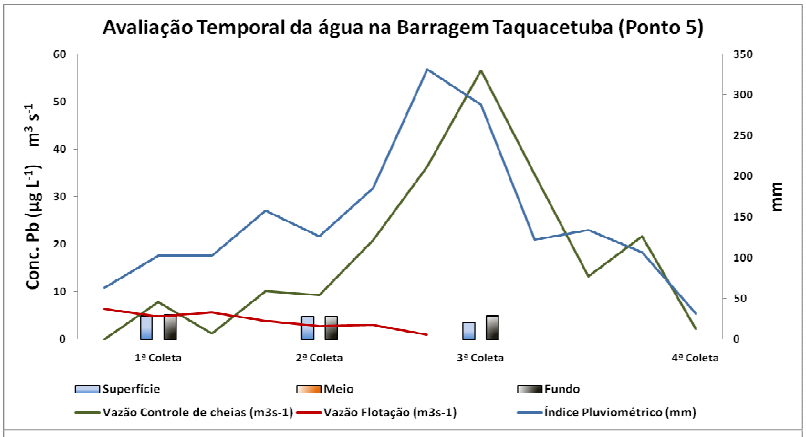
APÊNDICE G

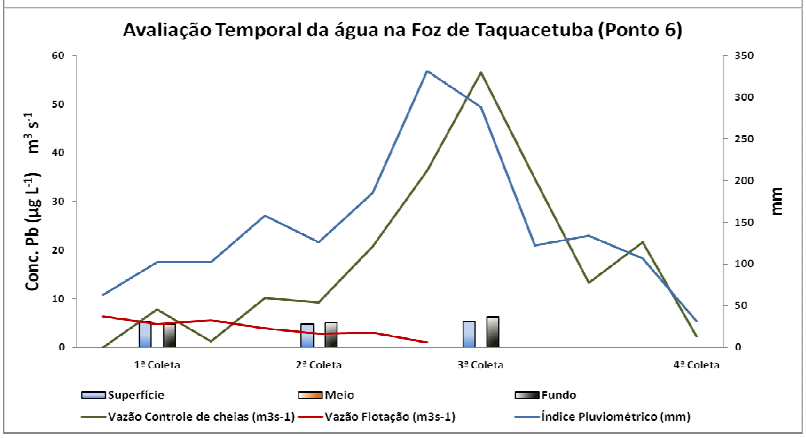
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do chumbo.

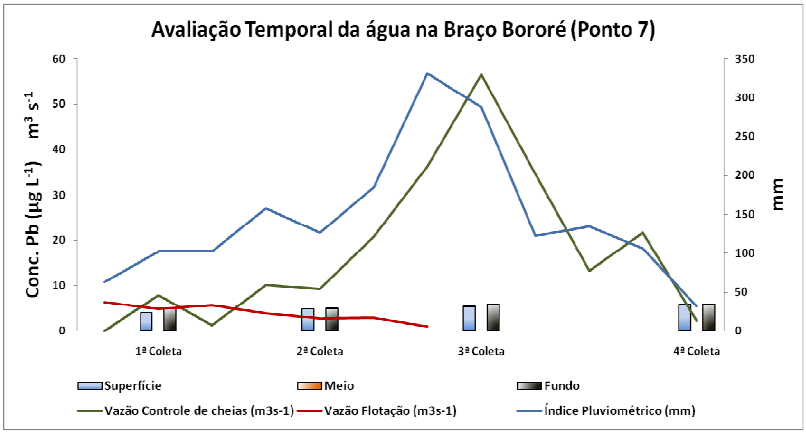


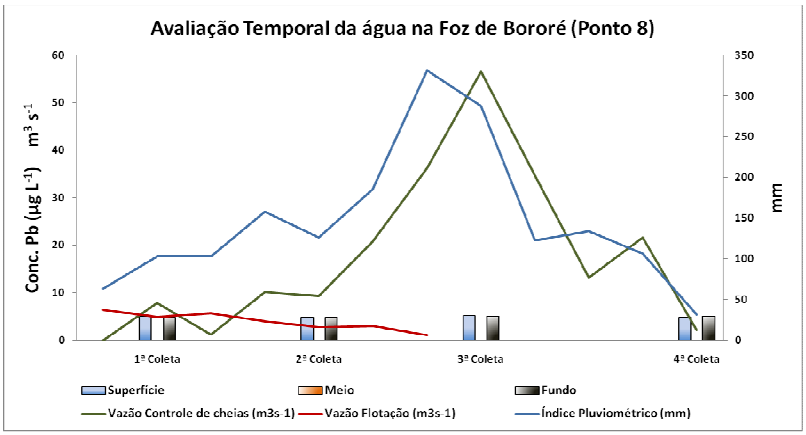


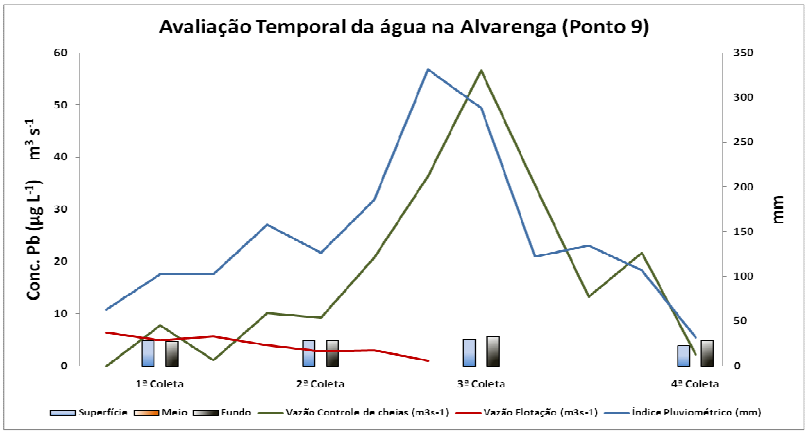


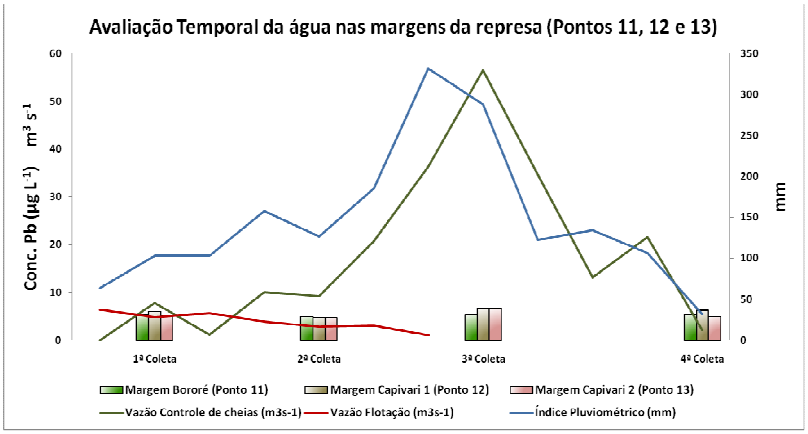

Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

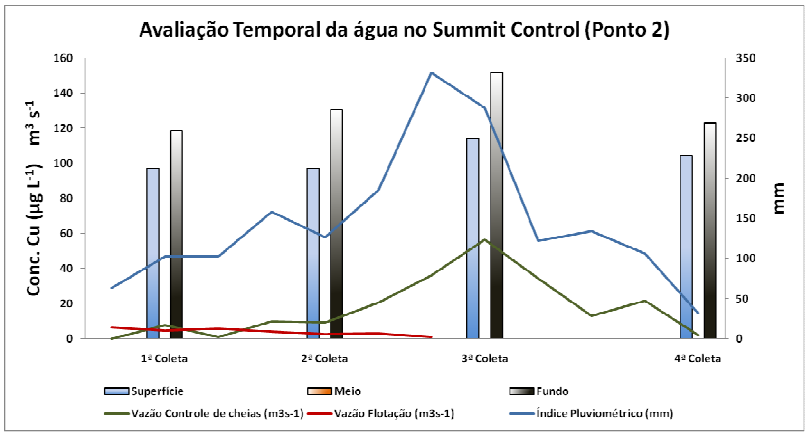

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

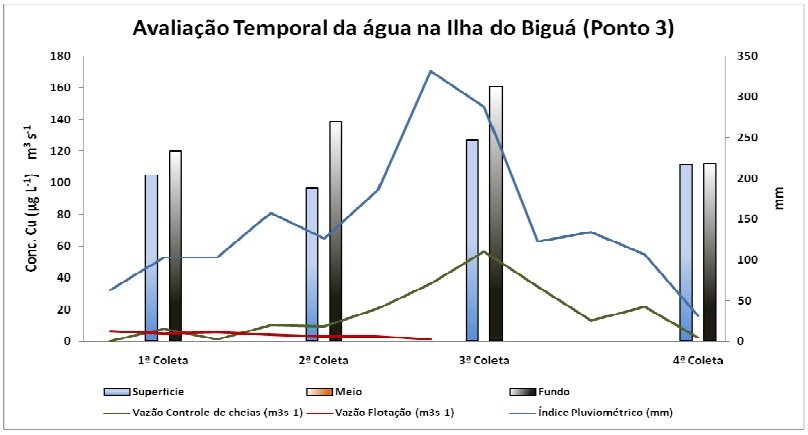

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

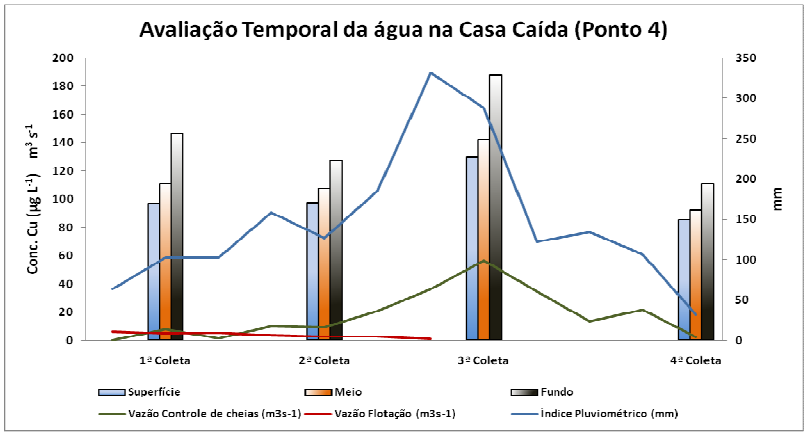

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Pb (µg L-1)
m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

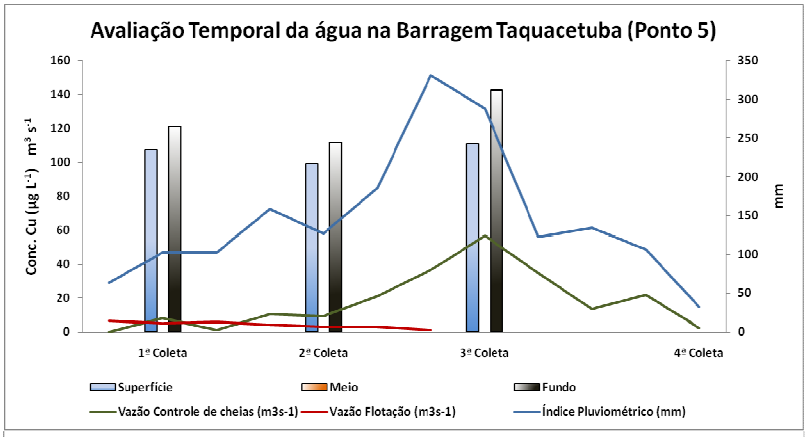
APÊNDICE H

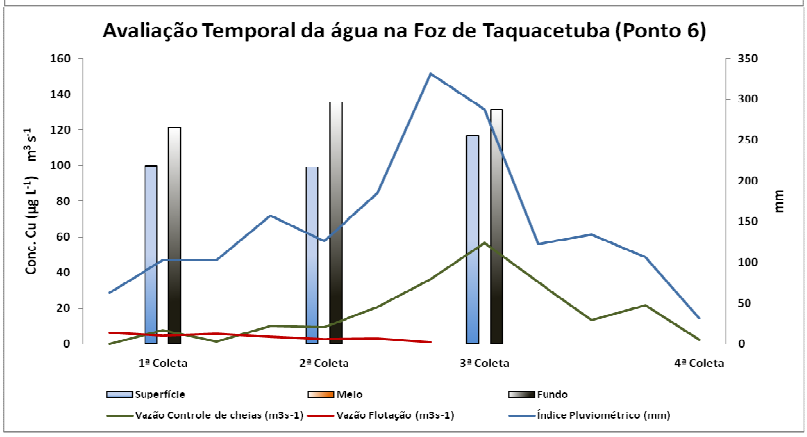
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do metal cobre.

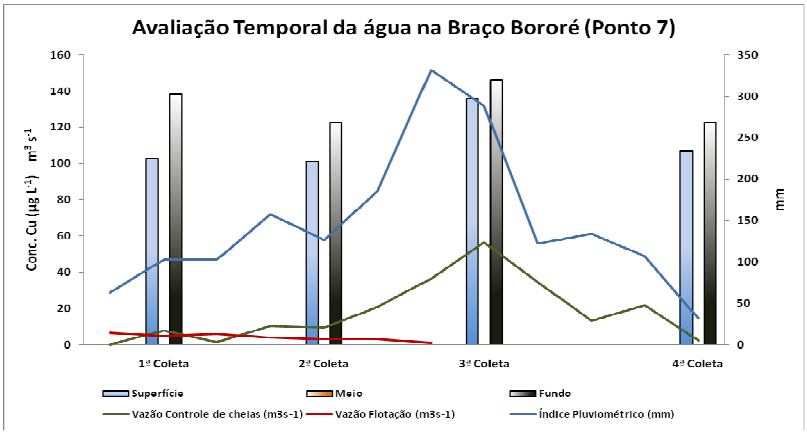


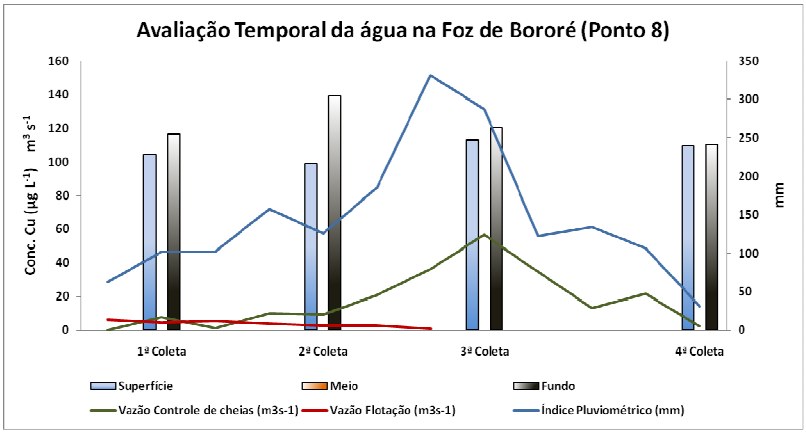


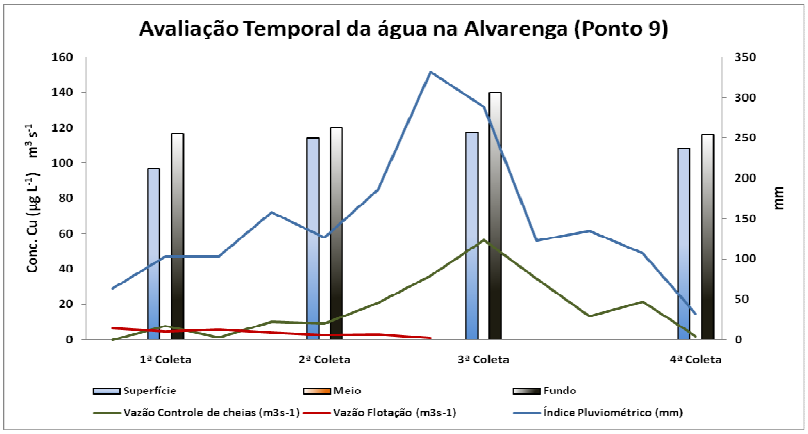


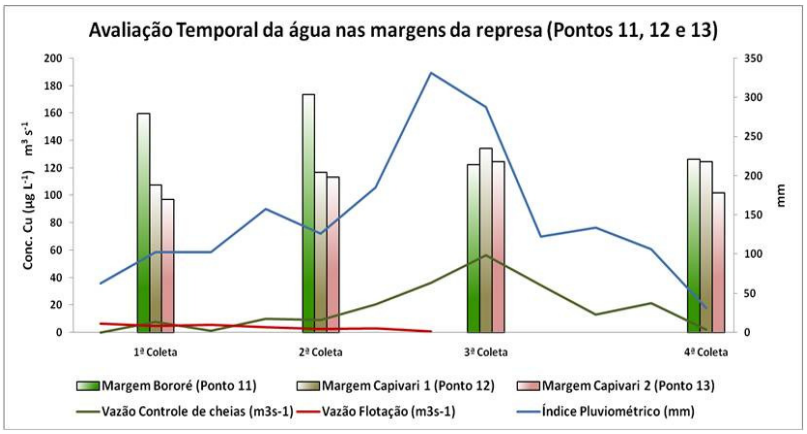

Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

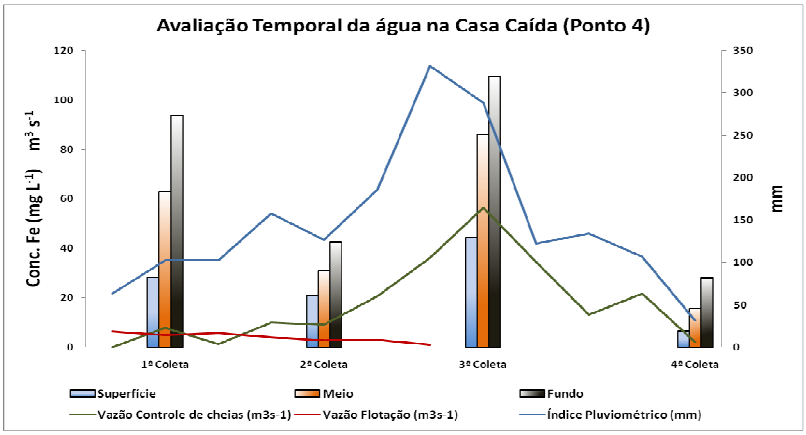

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

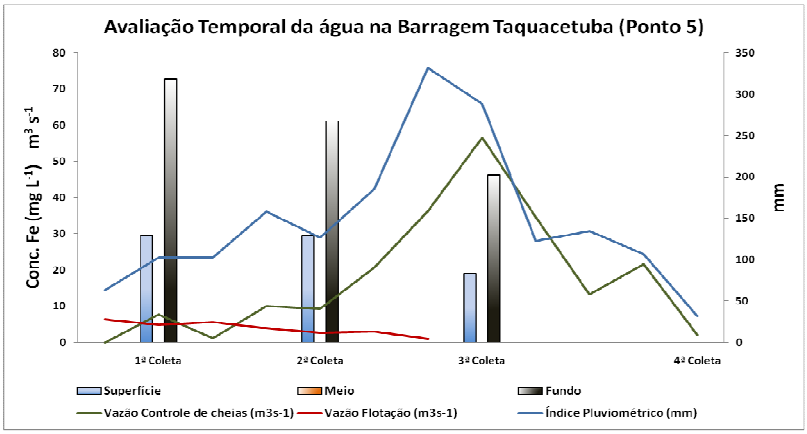

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

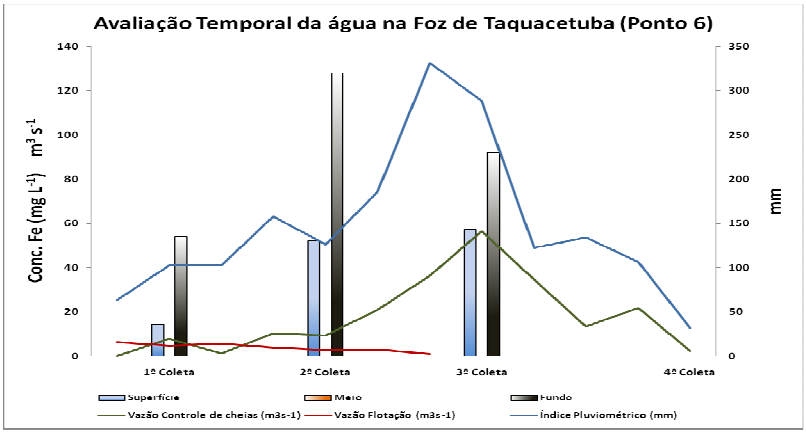

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Cu (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

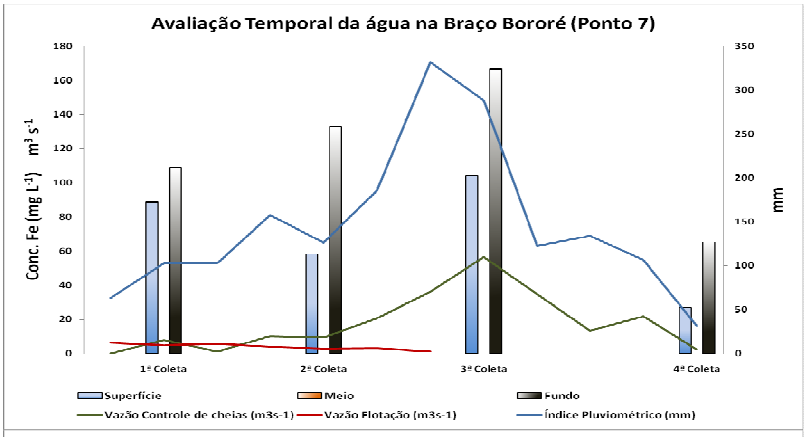
APÊNDICE I

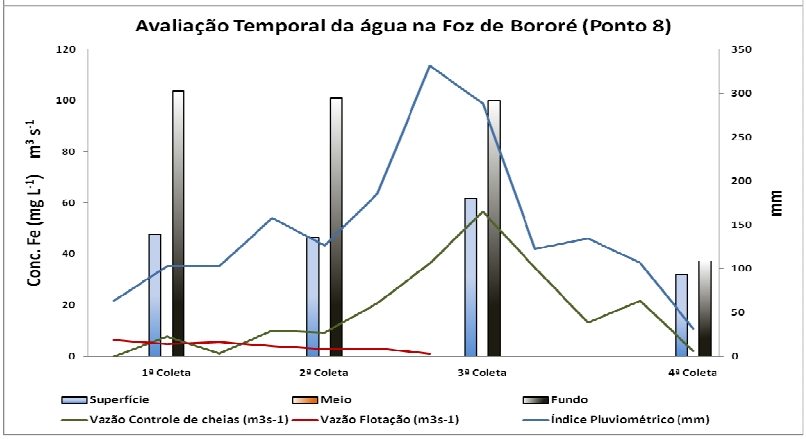
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do metal ferro.

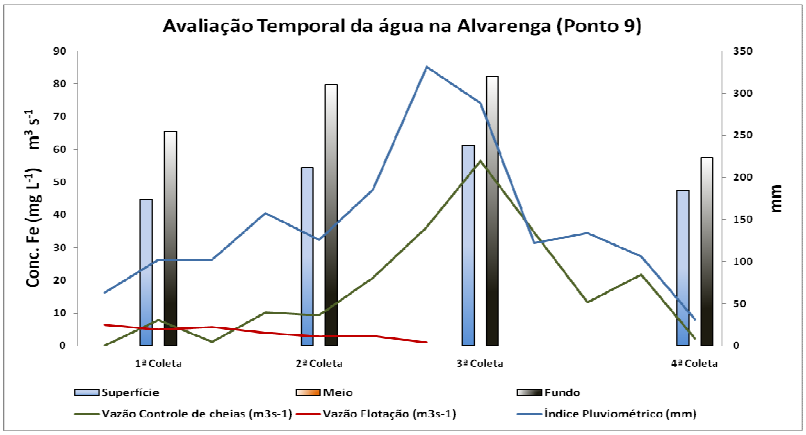


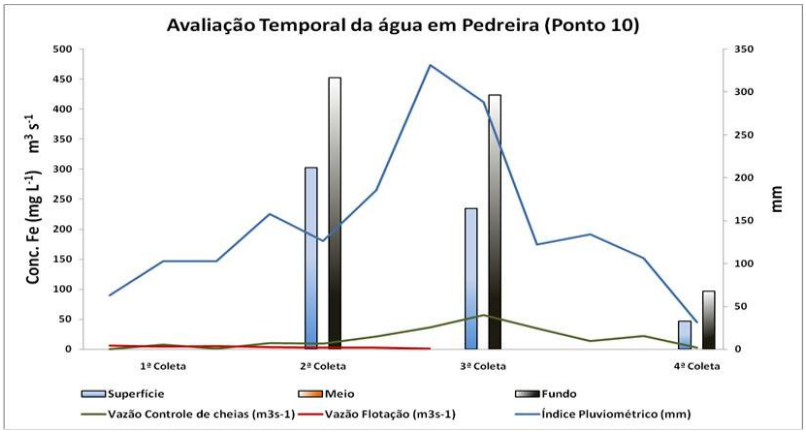





Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Fe (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

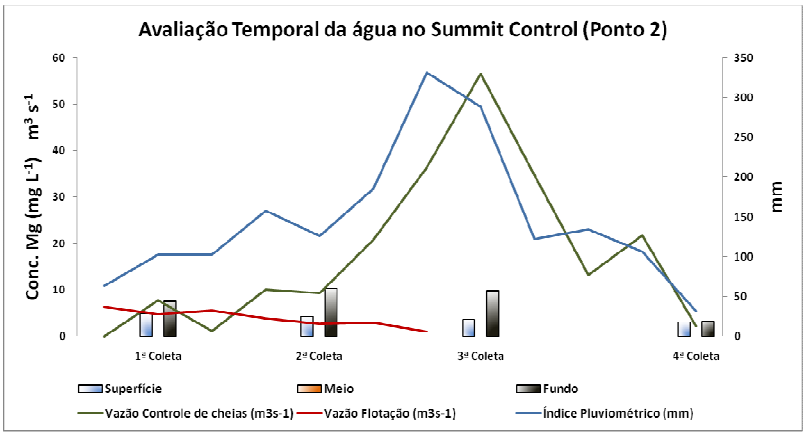

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Fe (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

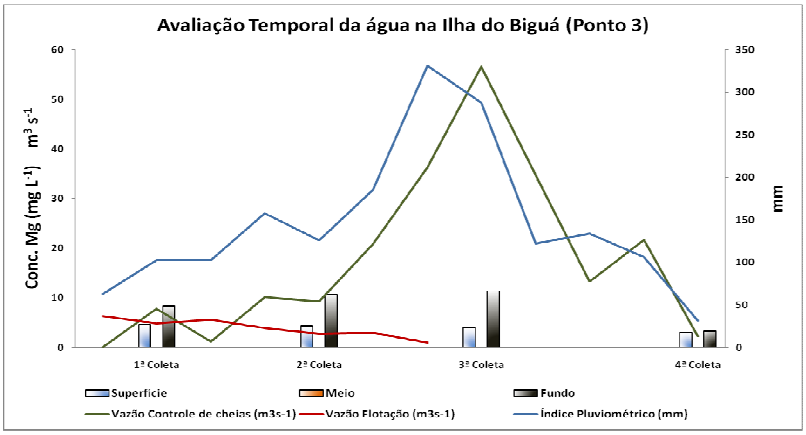

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Fe (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

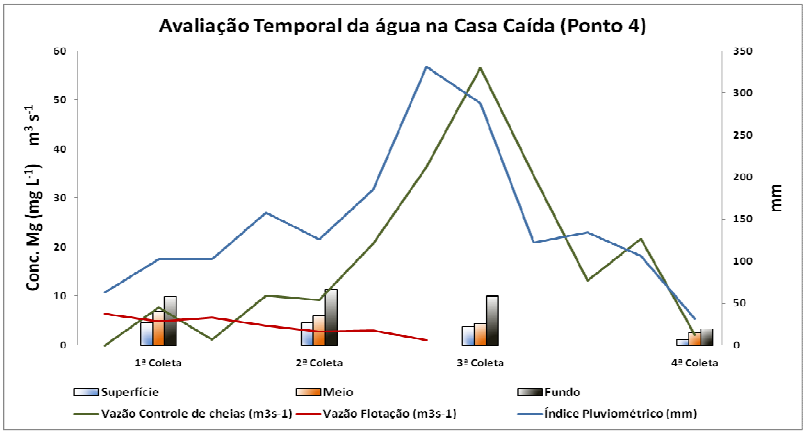

Avaliação Temporal da água em Pedreira (Ponto 10)
Conc. Fe (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

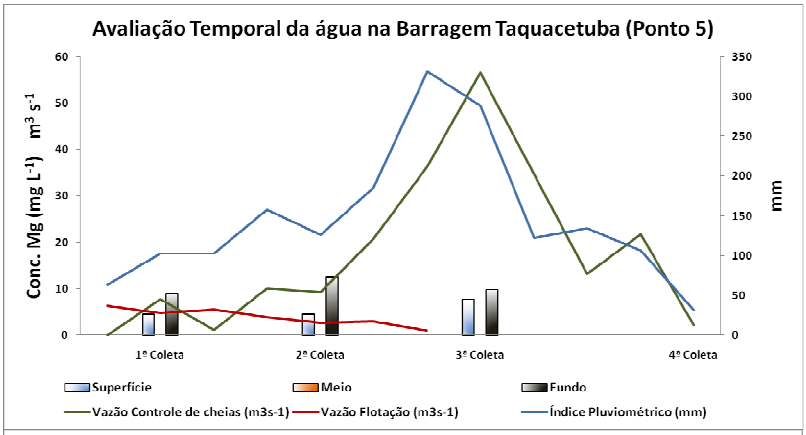
APÊNDICE J

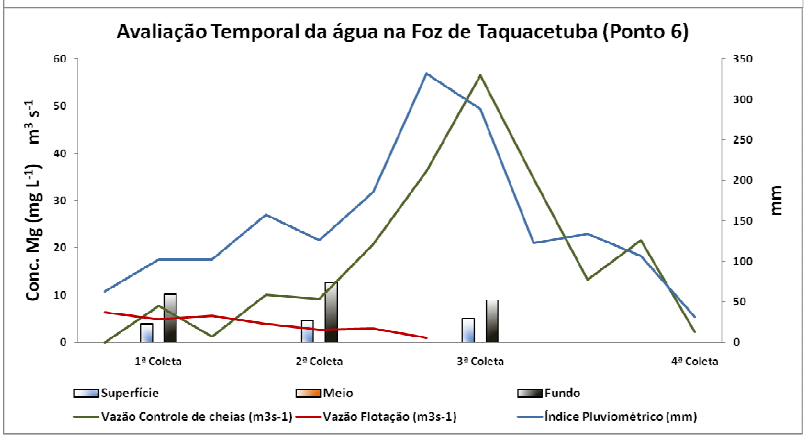
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do magnésio.

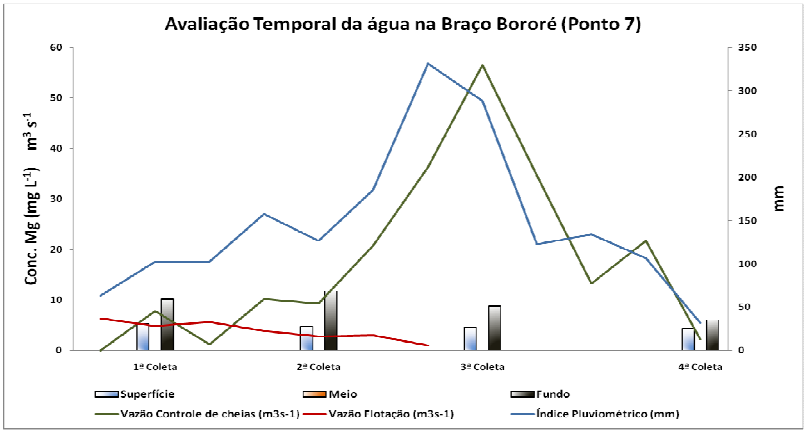


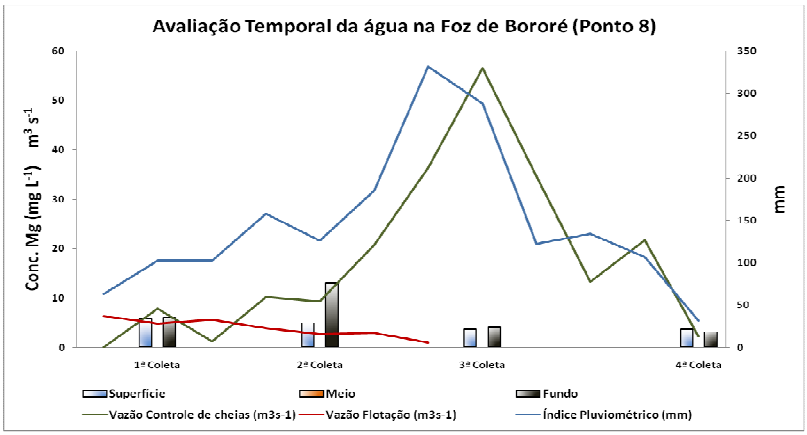


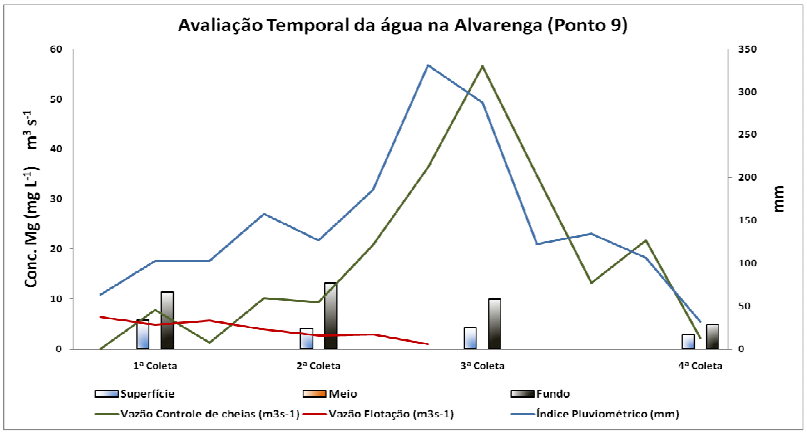


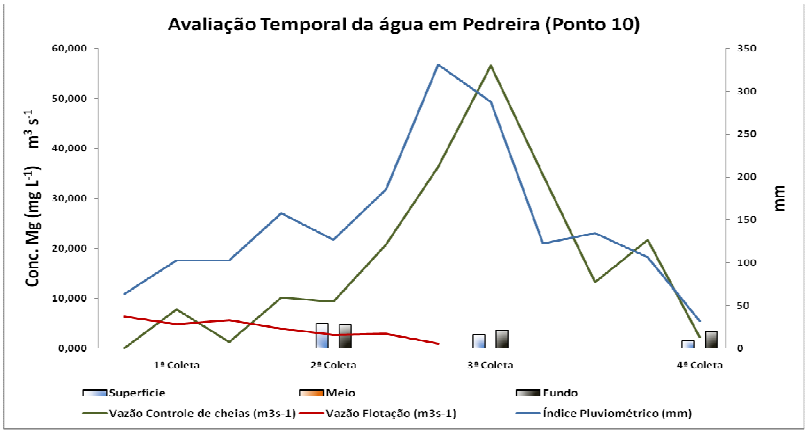

Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

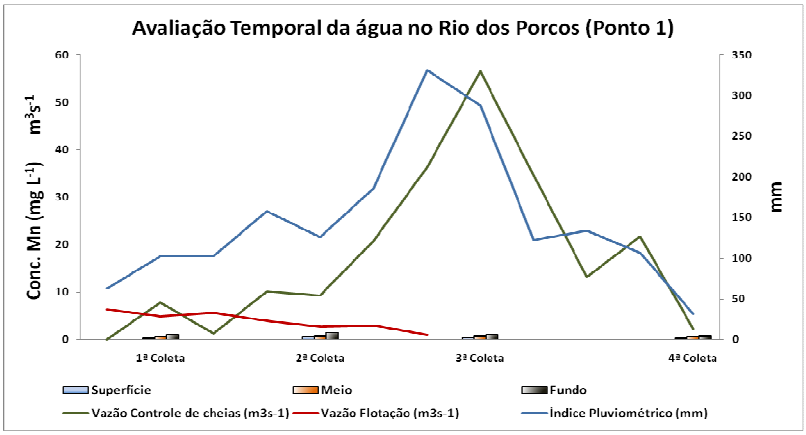

Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

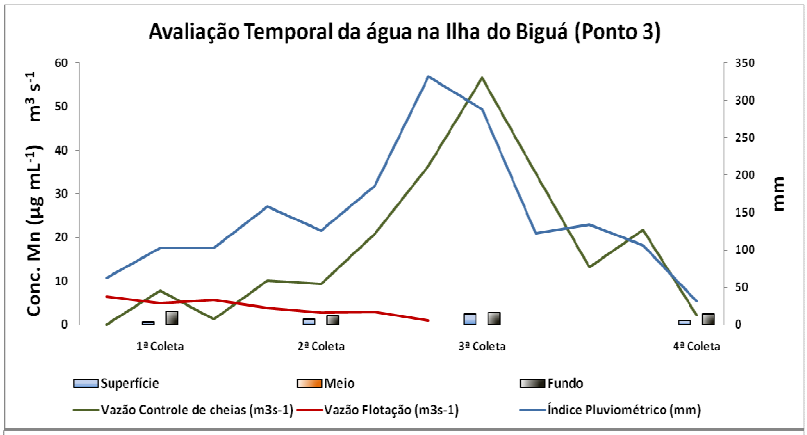

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

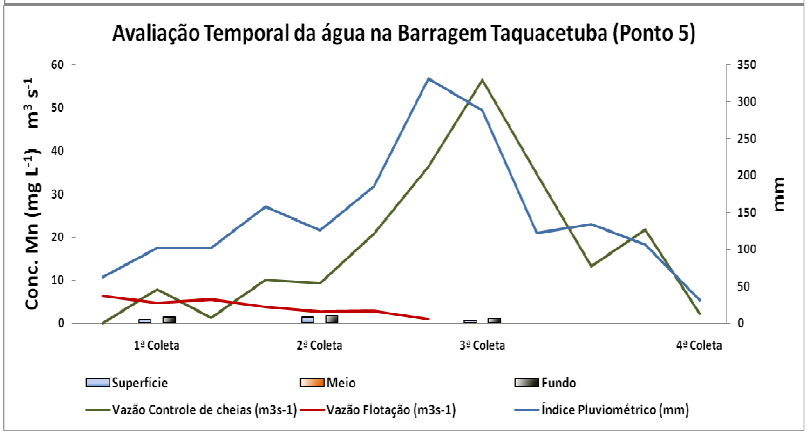

Avaliação Temporal da água em Pedreira (Ponto 10)
Conc. Mg (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

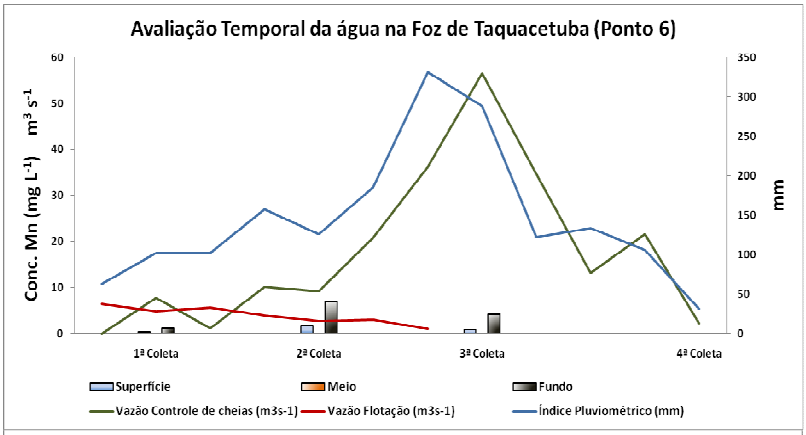
APÊNDICE K

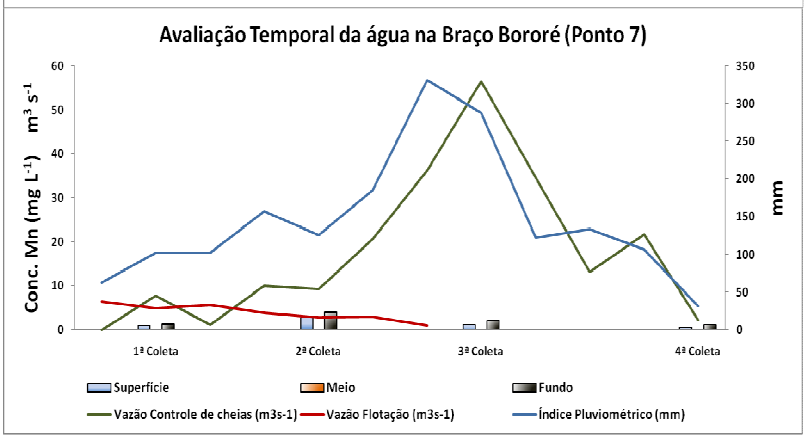
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do manganês.

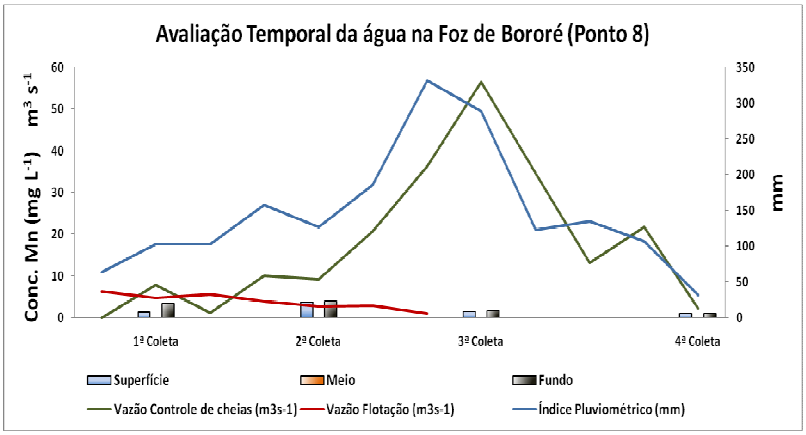


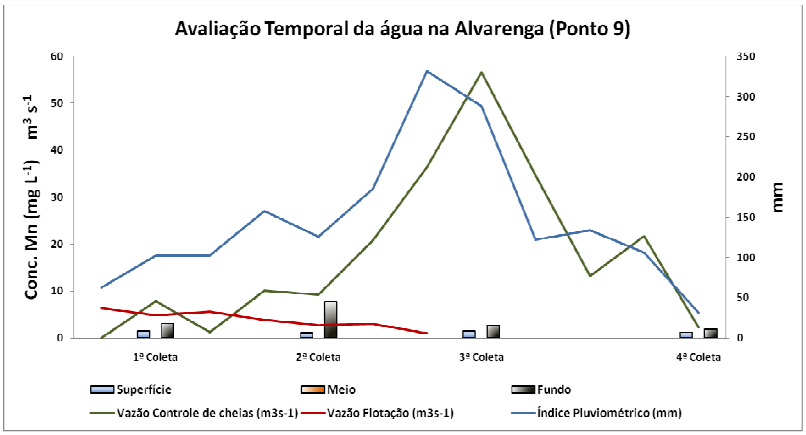


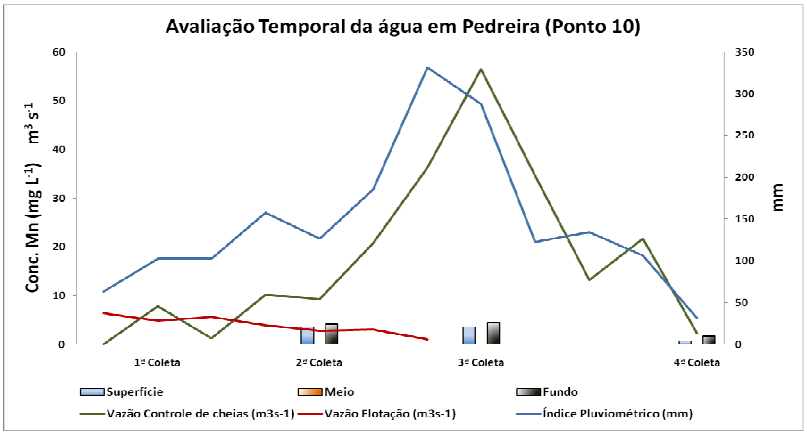


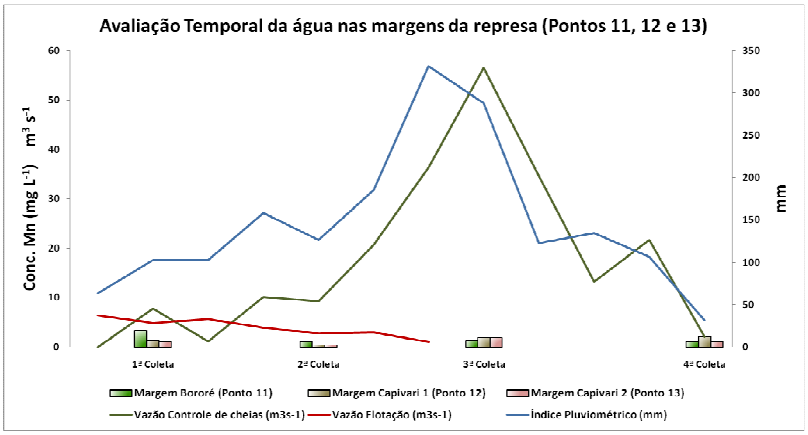

Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

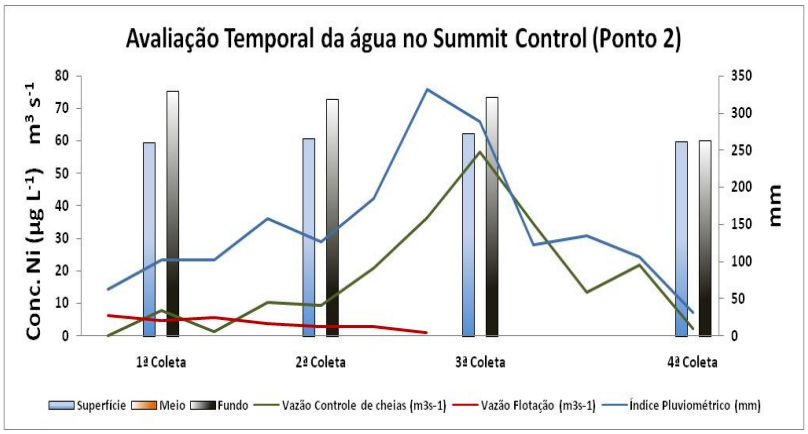

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

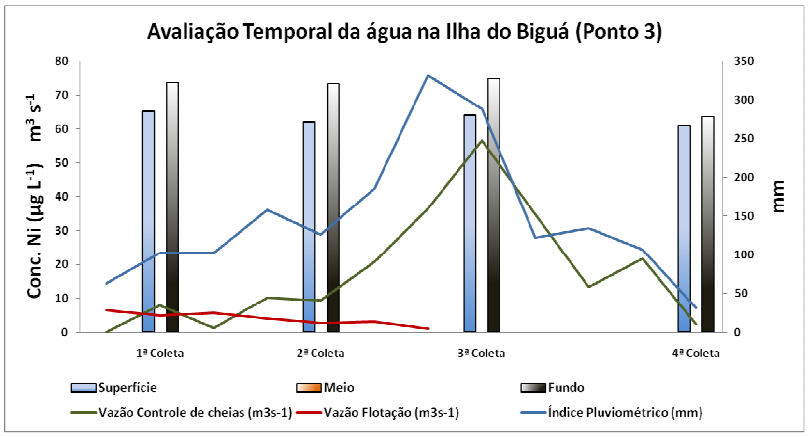

Avaliação Temporal da água em Pedreira (Ponto 10)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

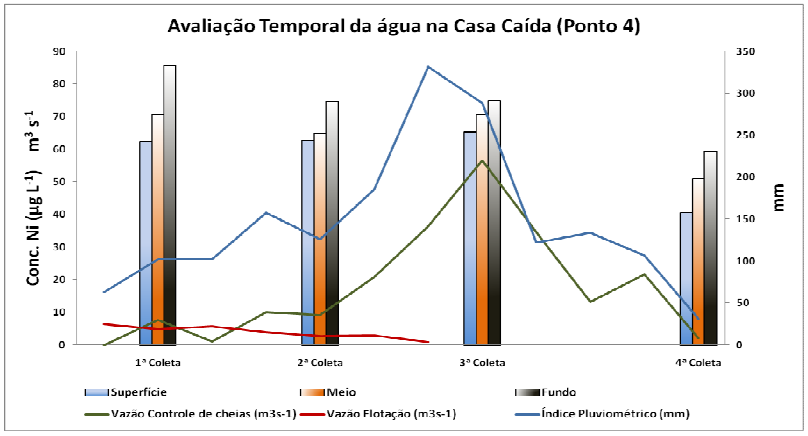

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Mn (mg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

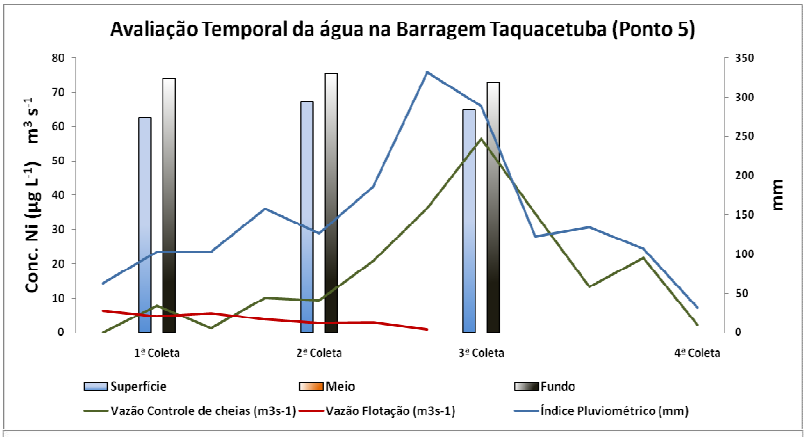
APENDICE L

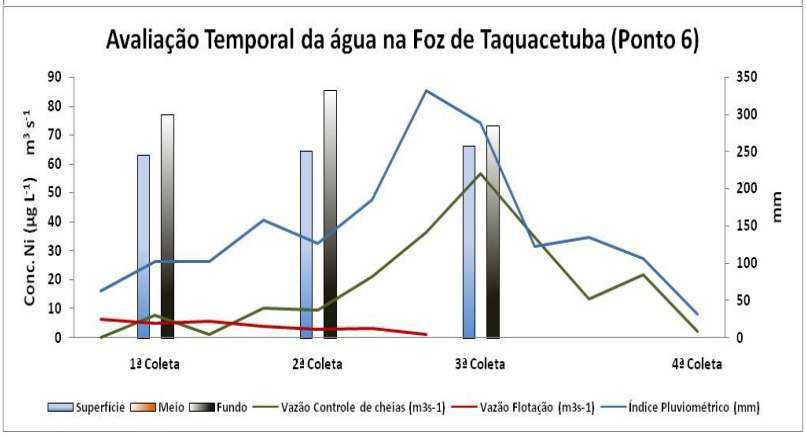
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do níquel.

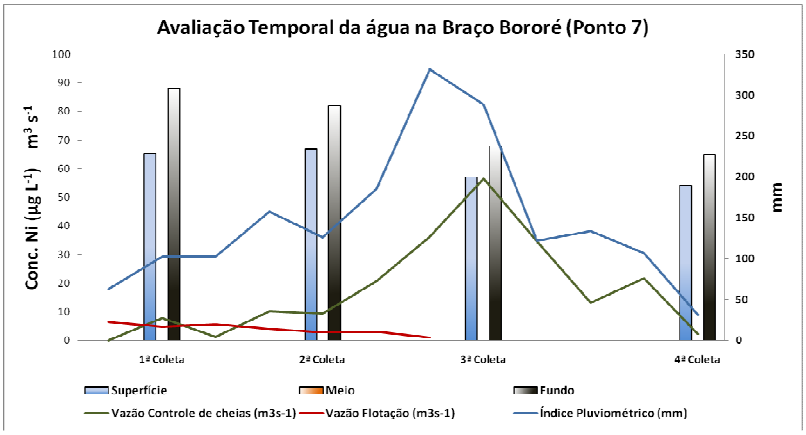


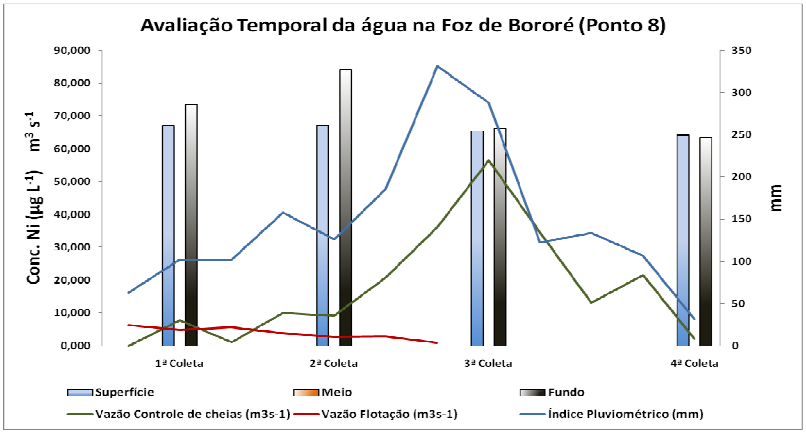


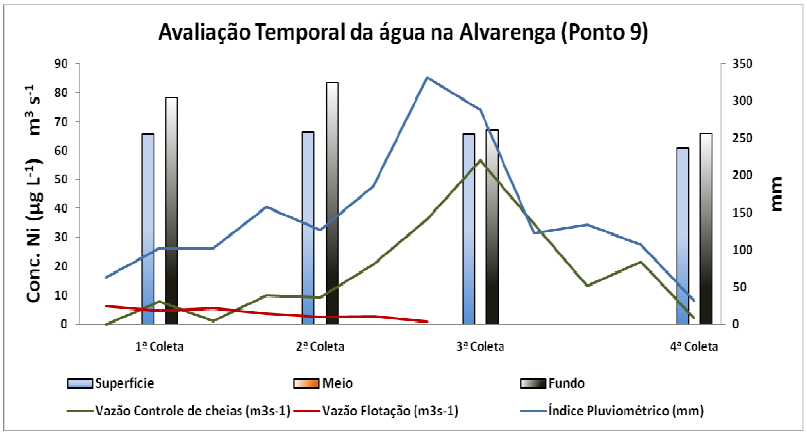


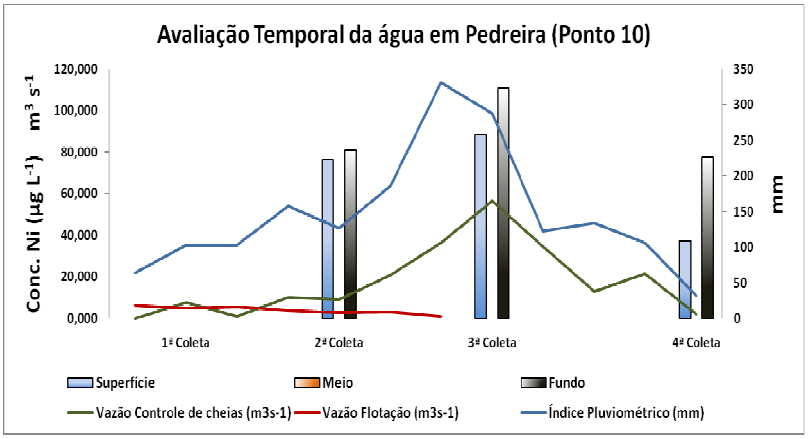

Avaliação Temporal da água na Barragem Taquacetuba (Ponto 5)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

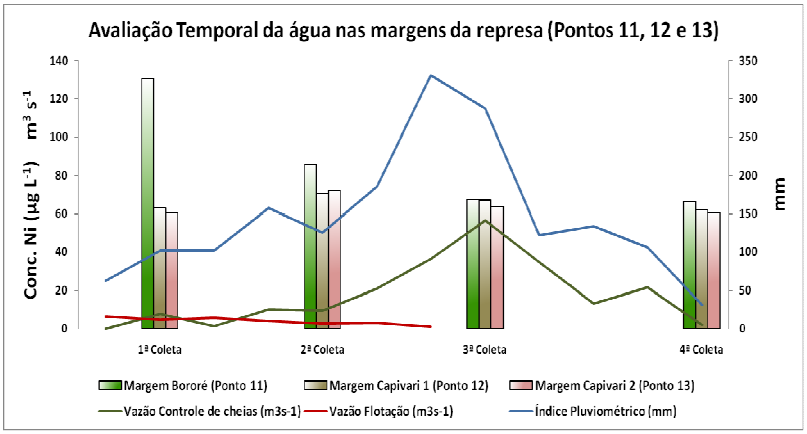

Avaliação Temporal da água na Foz de Taquacetuba (Ponto 6)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Braço Bororé (Ponto 7)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

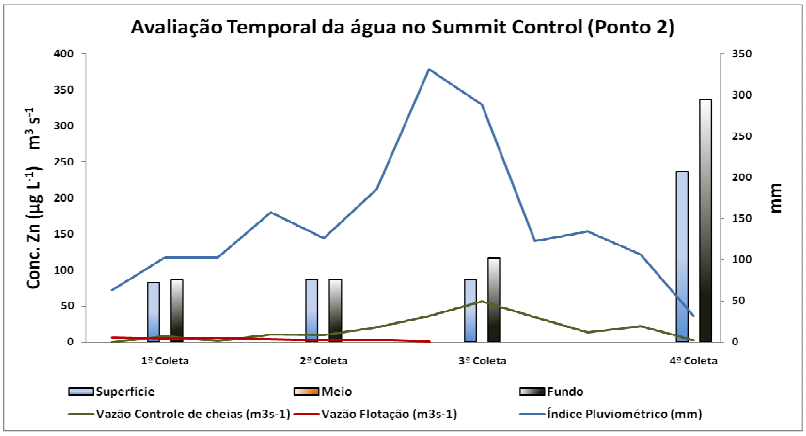

Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

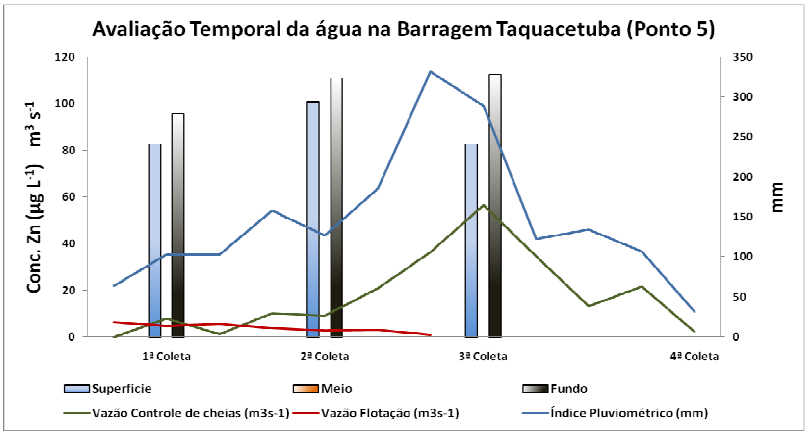

Avaliação Temporal da água em Pedreira (Ponto 10)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superficie
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

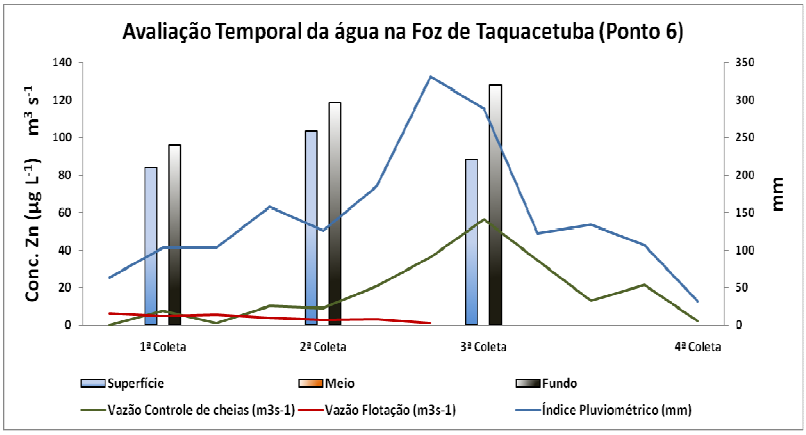

Avaliação Temporal da água nas margens da represa (Pontos 11, 12 e 13)
Conc. Ni (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Margem Bororé (Ponto 11)
Margem Capivari 1 (Ponto 12)
Margem Capivari 2 (Ponto 13)
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

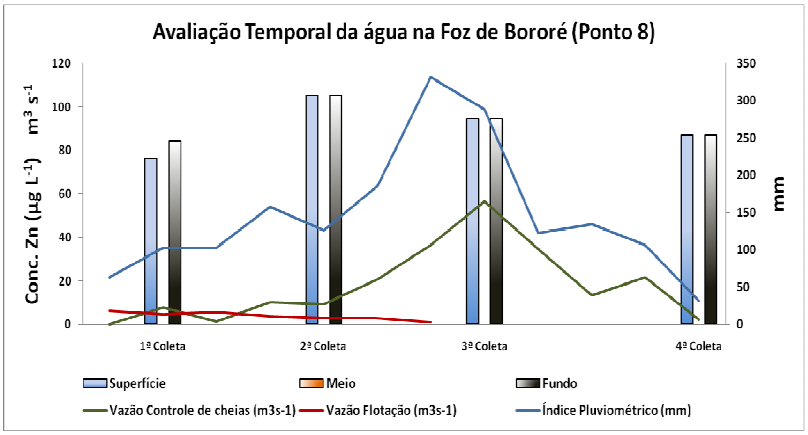
APÊNDICE M

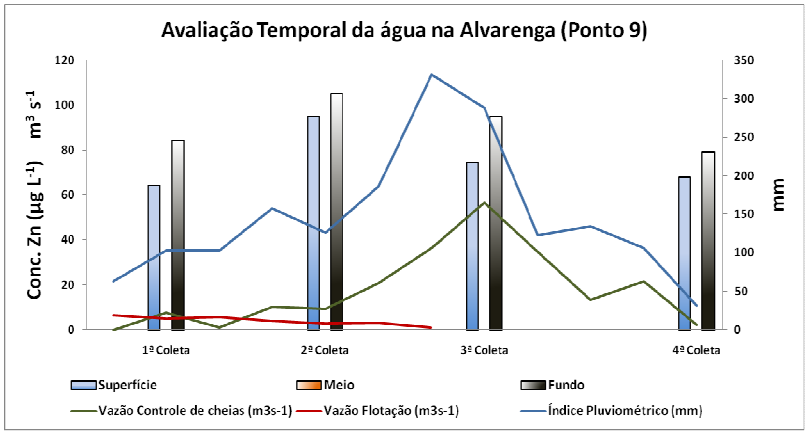
Avaliação temporal realizada nas amostras de água coletadas em pontos distintos da represa Billings em relação à presença do zinco.








Avaliação Temporal da água na Foz de Bororé (Ponto 8)
Conc. Zn (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)


Avaliação Temporal da água na Alvarenga (Ponto 9)
Conc. Zn (µg L-1) m3 s-1
mm
1ª Coleta
2ª Coleta
3ª Coleta
4ª Coleta
Superfície
Meio
Fundo
Vazão Controle de cheias (m3s-1)
Vazão Flotação (m3s-1)
Índice Pluviométrico (mm)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBASI, S. A., and SONI, R.; Toxicity of lower than permissible levels of chromium (VI) in the freshwater teleost Nuria denricus. **Eniron. Pollut.** 36, 75-82. 1984.

2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14001: **Sistemas de gestão ambiental: requisitos com orientações para uso**. Rio de Janeiro: ABNT, p. 27, 2004.

3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 17025: **A Nova Norma para Ensaios de Laboratório de Ensaio e Calibração.** Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

4. AKAGI, H.; MALM, O; BRANCHES, F. J. P.; KINJO, Y.; KASHIMA, Y.; GUIMARAES, J. R. D.; OLIVEIRA, R. B.; HARAGUCHI, K.; PFEIFFER, W. C.; TAKIZAWA, Y. And KATO, H.: Human Exposure To Mercury Due To Goldmining In The Tapajós River Basin. Amazon. Brazil; Speciation Of Mercury In Human Hair, Blood And Uhne. **Water, Air And Soil Pollution** 80: 85-94. 1995.

5. AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y. HARADA, M.; BRANCHES, F. J. P.; PFEIFFER, W. C. KATO, H.; Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil; ELSEVIER – **The Science of the Total Environment** 175 (1995) 85-95.

6. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm> Acessado em: fevereiro/2012.

7. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.cqa.com.br/arquivos/Decreto_55871.pdfCETESB> Acessado em: novembro/2012.

8. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária: Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma assistência a Acreditação, 1.ed., Brasília, 2004.

9. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2005; O “Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais”. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005.

10. ALVES DA SILVA, M. E. P. 2008. **Pescadores e Pescarias de pequena escala em comunidades locais: O caso do reservatório Billings (Alto Tietê, SP).** Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesca, Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. São Paulo. 89 p.

11. APHA. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ª edição. Washington. EUA. 1999.

12. AUGUSTO FILHO, O. 2001. **Carta de Risco de Escorregamentos Quantificada em Ambiente de SIG como Subsídio para Planos de Seguro em Áreas Urbanas: um ensaio em Caraguatatuba (SP).** Tese (Doutorado) Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Unesp, Rio Claro, 195p.

13. AYRES, M.; AYRES-JR, M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. S. **Aplicações estatísticas nas áreas das ciências biomédicas**. Instituto de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá, 2005.

14. BARGAGLI, R., F. MONACI, J. C. SANCHEZ-HERNANDEZ & D. CATENI. Biomagnification of mercury in an Antarctic marine coastal food web. **Marine Ecology Progress Series**, 169: 65-7, 1998.

15. BARROS, B. C. V.; PINHEIRO, S. F.; PEREIRA, D. C. P.; SILVA E SILVA, C. Determinação de Cd, Cr e Al em tecido de peixes provenientes do Rio Gelado/APA, Floresta de Carajás-pa. **Holos Environment**, v. 10, n.2, p. 195, 2010.

16. BAZANTE-YAMAGUISHI, R. 2007. **Análise Ecotoxicológica de viveiro de produção de tilápia (*Oreochromis niloticus),* utilizando o cladócero Ceriodaphnia dubia como organismo-teste**. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesca. Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, São Paulo. 46p.

17. BOENING, D. W.; Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general. Review. **Chemosphere** 40:1335-1351, 2000.

18. BURGER, J.; COCHFELD, M. On developing bioindicators for human and ecological health. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 66, p. 23-46, 2001.

19. BURGER, J.; GAINES, F. G.; BORING, C. S.; STEPHENS, W. L.; SNODGRASS, J.; DIXON, C. McMHON, M.; SHUKLA, S. SHUKLA, T.; and GOCHFELD, M.; Metal Levels in Fish from the Savannah River: Potential Hazards to Fish and Other Receptors. **Environmental Research Section** A 89, 85-97, April, 12, 2001.

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

21. CASTRO, P.M.G.; ALVES da Silva M.E.P.; MARUYAMA, L.S.; PAIVA, P. Mapeamennto da pesca artesanal no reservatório Billings (Alto Tietê, SP). *Rev. **Bras. Enga. Pesca***, **Coletânea de Trabalhos da I Semana Nordestina de Engenharia de Pesca,** v.3 23-29 P, 2008.

22. CASTRO, C. M.; PEIXOTO, M. N. O.; PIRES DO RIO, G. A.; Riscos Ambientais e Geografia: Conceituações, Abordagens e Escalas, **Anuário do Instituto de Geociências** – UFRJ. 2005, 12 p.

23. CCME - Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Canadian Council of Ministers of the Environment 1995 CCME EPC-98E.

24. CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M.B.; SEGURA-MUNHÕZ, S. I.; 2007, Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de ribeirão preto, São Paulo, Brasil e sua relevância para saúde pública. **Caderno De Saúde Pública**, v. 23 (4), p. 939-947.

25. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2001, *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. CETESB, São Paulo, 137p.

26. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2000 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2001. 214p.

27. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2001 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2002. 227p.

28. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2002 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2003. 279p.

29. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2003 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2004. 273p.

30. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2004 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2005. 307p.

31. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2005 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2006. 488p.

32. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2006 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2007. 327p.

33. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2007 / CETESB. São Paulo: CETESB, 2008. 537p.

34. CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL) *DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E*, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/ TABELA_valores_2005.pdf> Acesso em: 24 abr 2009. 4p.

35. COELHO-SOUZA, S. A.; MIRANDA, M. R.; e GUIMARÃES, J. R. D. A importância das macrófitas aquáticas no ciclo do mercúrio na bacia do rio Tapajós (PA), **Oecol, Bras**., 11(2): 252-263, 2007.

36. COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2001. Commission Regulation (Ec) No.221/2002 Of 6 February 2002 Amending Regulation (Ec) No. 466/2002 Setting Maximum Levels For Certain Contaminants In Foodstuffs. **Official Journal Of Theeuropean Communities.**, Brussels, 6 February 2002.

37. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiental, 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA). Resolução n. 001, de 23 de janeiro de 1986. Diário Oficial da União de 17 de Fevereiro de 1986.

38. CONAMA, 2005, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, 2 Brasília. Disponível em: URL: http//:www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.3 df. Acesso em: Jan. 2009.

39. CORREIA, R. R. S. **Distribuição e metilação de mercúrio em mecosmos na presença e ausência da macrófita aquática *Echhornia crassipes***. 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

40. COZZOLINO, S.M.F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. 1 Ed. São Paulo: Editora Manole Ltda, 2005.

41. CURCHO, M.R.S.M.; **Avaliação de Micro e Macroelementos, elementos tóxicos (Cd, Hg e Pb) e Ácidos Graxos, em peixes disponíveis comercialmente para consumo em Cananéia e Cubatão, Estado de São Paulo.** Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2009.

42. DESROSIERS, M. PLANAS, D. MUCCI, A.; Total mercury and methylmercury accumulation in perigphyton of Boreal Shield Lakes: Influence of watershed physiographic characteristics; **ELSEVIER – Science of the Total Environment** 355 (2006) 247-258.

43. DOQ-CGCRE-008, Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, revisão 1, março 2003.

44. EMAE, Empresa Metropolitana de Águas e Energia. **Relatórios técnicos RT1 e RT2 – Avaliação da qualidade das águas do sistema Pinheiros-Billings com o protótipo do sistema de flotação**. Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica. São Paulo. 108p. 2008.

45. FAO, *Food and Agriculture Organization,* 1990. Disponível em: URL: http//www.fao.org. Acesso em: maio. 2009.

46. FAO, *Food and Agriculture Organization, 1983. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. FAO Fishery Circular No. 464, 5-10 p. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.*

47. FAVARO, D. I. T.; DAMATTO, S. R.; MOREIRA, E. G.; MAZZILLI, B. P.; CAMPAGNOLI, F. Chemical characterization and recent sdimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. **Journal of Radioanalytica and Nuclear Chemistry**, v. 273,n. 2, p. 451-463, 2007.

48. FCTH – Projeto de Avaliação da Qualidade das Águas do Sistema Pinheiros-Billings em função da operação do protótipo da flotação. **Relatório Final**. mar. 2009, São Paulo, 2010.

49. FORAN, J. A. Toxic substances in surfaces Waters. **Environmental Science Technology**, v. 24, n15, p. 604-608, 1990.

50. FURLAN, N.; **Distribuição da Ictiofauna do Rio Grande (Alto Tiete, SP) e Níveis de exposição de Mercúrio (Hg) ao longo de seu eixo e na zona de influência da represa Billings, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, Agencia Paulista de Tecnologia dos Agronegócios**. Dissertação (Mestrado) Instituto Pesca, 2011.

51. FOUCHER, M. 1982. *Esquisse d'une Géographie Humaine des Risques Naturels*. ***Hérodote**, 24*: 40-67.

52. HICKEY, C. W.; HOPER, D. S.; BUCKLAND, S. J. *Metal concentrations of resident and transplanted freshwater mussels Hyridellla menziesi (Unionacea: Hyriidae) and sediments in the Waikato River, New Zealand. Sci.* ***Total Environment**, Amsterdam,* v. 175, p. 165-177, 1995.

53. HSDB, HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. IRON. In: TOMES, CPS™ SYSTEM. *Toxicology occupational medicine and environmental series*. Englewood: Micromedex; 2000, CD-ROM, 2000.

54. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/> Acessado em: janeiro, 2012.

55. JECFA, The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO Nutrition Meeting, report series n. 48 A. **Toxicological avaluation of some extracton solvents and certais other substances**. Disponível em:http://inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48aje08.htm. Acesso em: 18 fevereiro 2012.

56. JESUS, J. A. O. **Utilização de modelagem matemática 3D na gestão da qualidade da água em mananciais** – Aplicação no reservatório Billings. Tese (Doutorado) Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. São Paulo. 142p. 2006.

57. KASPER, D., PALERMO, E. F. A., DIAS, A. C. M. I., FERREIRA, G. L., LEITAO, R. P., BRANCO, C. W. C. and MALM, O. Mercury distribution in different tissues and trophic levels of fish from a tropical reservoir, Brazil. **Neotropical Ichthyology**, 2 p, 2009.

58. LIMA, P. S.; **Avaliação do Impacto de uma atividade garimpeira no município de Cachoeira do Piriá, Estado do Pará.** Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

59. LIMA, A. P. S.; MULLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. S.; ALVES, C. N.; BENTES, M. H. H. S.; BRABO, E.; SANTOS, E. O. Mercury Contamination in Fish from Santarém, Pará, Brazil. **Environmental Research**, v. 83, Section A, P. 117-122. 2000.

60. LIMA, A. P. S.; SARKIS, J. E. S.; SHIHOMATSU, H. M., MULLER, R. C. S. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State, Brazil. **Environmental research** 97, p. 236-244, 2005.

61. LIMA, I. V .; AZEVEDO, F. A. ; MATTA CHASIN, A. A.; 2003. Ferro. Livro: Metais Gerenciamento da Toxidade. Ed. Atheneu, São Paulo, c. 5, p. 99 – 125.

62. MAIER, M. H.; M. TAKINO ; A. J. MONTEIRO JR. 1997. Comportamento diurno do reservatório Rio Grande (Complexo Billings), 23°52'S - 46°31'W; Riacho Grande, SP, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, v.24, n.único, p.1-17.

63. MANANCIAIS de São Paulo, 1999, Represa Billings, São Paulo, SP: Disponível em: < http://www.mananciais.org.br/site/mananciais_rmsp/billings >. Acesso em: 15 de maio de 2009.

64. MANANCIAIS de São Paulo, 2011, Represa Billings, São Paulo, SP: Disponível em: < http://www.mananciais.org.br/2011/09/billings-historico/ >. Acesso em 01/08/2012.

65. MARTINS, I.; AZEVEDO, F. A. ; MATTA CHASIN, A. A. Manganês. Livro: Metais Gerenciamento da Toxidade. Ed. Atheneu, São Paulo, c. 3, p. 67-97, 2003.

66. MARUSCZAK, N.; LAROSE, C. DOMMERGUE, A. PAQUET, S. BEAULNE, J. S.; MAURY-BRACHET, R.; LUCOTTE, M.; NEDJAI, R.; FERRARI, C. P.; Mercury and methulmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed chacarcteristics, ELSEVIER – **Science of the Total Environment**, 409- 1909-1915, 2011.

67. McELORY, J. A.; SHAFFER, M. M.; TRENTHAM-DIETZ, A.; HAMPTON, J. M; NEWCOMB, P. A. Cadmium Exposure and Breast Cancer Risk. **Journal of the National Cancer Institute.** V. 98, n12. p. 869-873, 2006.

68. MATTA, J.; MILAD, M. MANGER, R.; TOSTESON, T. Heavy Metals lipid peroxidation and cigateratoxicity in liver of the Caribben barrracuda (sphuraenabarracuda). **Biological trace element research** 70, 69-70 p, 1999.

69. MCINTYRE, J. K. and BEAUCHAMP, D. A. Age and trophic position dominate bioaccumulation of mercury and organochlorines in the food web of Lake Washington. **Science of the Total Environment,** 372: 571-584, 2007.

70. MENDES-SOBRINHO O. T. O barramento dos rios e a fauna ictiológica. CNEC São Paulo *apud* ROCHA A. A.; PEREIRA D. N., PÁDUA H. B. de, 1986, Fishing yield and chemical contamination of the water of the Billings Reservoir, S. Paulo (Brazil) **Rev. Saúde Pública**, v.19, (5), São Paulo (SP), 1969.

71. MILANI, I. C. B.; NIENCHESKI, L. F. H.; MILANI, M. R. Minimização da contaminação na determinação de metais traços em águas naturais. **Engenharia Oceânica e Departamento de Química**. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.Vetor. Rio Grande. 15 (2): 93-99, 2005.

72. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde, 2005, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde. 28 p.

73. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde, 2005, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS Nº 2914 DE 12/12/2011 (Federal). Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde.

74. MIRANDA M. R.; COELHO-SOUZA S. A.; GUIMARÃES J. R. D.; CORREIA R. R. S.; OLIVEIRA; D. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Ecologia Brasiliensis** 11(2):240-251, 2007.

75. MOREL F, Kraepiel A, Amyot M (1998); The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annual Review of Ecology and Systematics** 29:543–566.

76. MORGANO, M. A.; GOMES, P. C.; MANTOVANI, D. M. B.; PERRONE, A. A. M.; SANTOS, T. F.; Níveis de mercúrio total em peixes de água doce de pisciculturas paulistas. **Ciência Tecnológica de Alimentos**, Campinas, 25(2): 250-253, abr.-jun, 2005.

77. MUNIZ, T. P. **Avaliação de risco ecológico em ambientes hídricos do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Saúde Pública – Universidade de São Paulo, São Paulo. 79p. 2004.

78. NAGASHIMA, A.L.; JÚNIOR B. C.; SILVA, C. A.; FUJIMUR A. S. **Avaliação dos níveis de metais pesados em efluentes líquidos percolado do aterro sanitário de Paranavaí**, Estado do Paraná, Brasil. DOI:10.4025/actascihealthsci.v3lil.1154, 2009.

79. NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; BARAJ, B.; WELLS, D.; SMITH, R. *Mercury in fish from Patos and Mirim lagoons, Southern Brazil.* **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 1403-1406, 2001.

80. OLIVEIRA, J. P.; AZEVEDO, F. A. ; MATTA CHASIN, A. A.; 2003. Níquel. Livro: Metais Gerenciamento da Toxidade. Ed. Atheneu, São Paulo, c. 5, p. 127 – 142.

81. OZÓRIO, L.S. Avaliação integrada da qualidade dos mananciais e da água para consumo humano produzida na RMSP. *In*: **VI Congresso Brasileiro de Epidemiologia - Recife, PE**. Centro de Vigilância Sanitária do Estado de São Paulo. Divisão de ações sobre o meio ambiente. 2004.

82. PASSARI, L. M. Z. G.; SOARES, P. K. S.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. Estatística aplicada à química: Dez dúvidas comuns. **Química Nova**, v. XY, n. 00, 1-5, 2011.

83. PEDREIRA-FILHO, W. R. P., RIBEIRO, E. F., LIZARTE-NETO, F. S., 2003, **Elementos Metálicos em Pescados na Cidade de São Paulo. Conscientiae Saúde,** ano/vol. 2 Universidade Nove de Julho. São Paulo, Brasil, pp. 61-66.

84. PETRERE JR. M; WALTER, T.; MINTE Vera; ALVES da Silva, C. V., 2006, Income evaluation – scale fisher in two Brazilian urban reservoirs: Represa Billings (SP) and Lago Paranoá (DF). **Braz. J. Biol. Res**. v.66 (3): 817-828 p.

85. PINHEIRO, M.C.N.; CRESPO-LÓPEZ, M.E.; OIKAWA, T.; GUIMARÃES, G.A.; VIEIRA, J.L.F.; ARAÚJO, C.C.; AMORAS, W.W.; RIBEIRO, DR.; HERCULANO, A.M.; NASCIMENTO, J.L.M.; SILVEIRA, L.C.L., 2007, Mercury pollution and childhood, 2007.

86. PO-LCQ-1004, Validação de métodos desenvolvidos no laboratório.

87. PROAM, Instituto Brasileiro de Proteção Ambiental, Amazons riversides villages. **Environment International** Res; v.33 (1), 56-61 p, 2009. Disponível em : http://www.proam.org.br/2008/ acesso em/; janeiro de 2009.

88. RANZANI DE PAIVA, F., 2006, **Pesca artesanal na represa Billings: Contradições Internas**. Textos técnicos do Instituto de Pesca, São Paulo, 4p. Disponível em < FTP://.sp.gov.br/ftppesca/pesca_billings.pdf>. Acesso em janeiro 2009.

89. RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de Validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, Vol. 31, No. 1, 164-171, 2008.

90. ROCHA A. A.; PEREIRA D. N., PÁDUA H. B. Fishing yield and chemical contamination of the water of the Billings Reservoir, S. Paulo (Brazil) ***Rev. Saúde Pública***, v.19, (5), São Paulo (SP), 1986.

91. RODRIGUES, L. L.; SANT'ANNA, C. L.; TUCCI, A.; 2010, Chlorophyceae das Represas Billings (Braço Taquacetuba) e Guarapiranga, SP, Brasil; **Revista Brasileira de Botânica**, V.33, n.2, P247-264.

92. ROSA, D. S.; 2011.; **Caracterização Química, Física e Isotópica de U3Si2 para fins forenses nucleares**. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

93. SABESP/CEPAS. Diagnóstico Hidrogeológico da Região Metropolitana de São Paulo, Relatório Final. Convênio SABESP/CEPAS-IGc-USP. São Paulo. 2008.

94. SABESP/CEPAS, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2008, Diagnóstico Hidrogeológico da Região Metropolitana de São Paulo, Relatório Final. Convênio SABESP/CEPAS - IGc-USP. São Paulo. SABESP, Glossário geral de O que fazemos\Captação de Água\Represa Billings. São Paulo, SP: Disponível em: <http://www.sabesp.com.br/CalandraWeb/CalandraRedirect/?temp=4&proj=sabesp&pub=T&db=&docid=1A79663C3EE0D06D832571AE006ED94B#>. Acesso em : 10 de Maio 2009

95. SABESP, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2012, Fornecimento de água tratada na Região Metropolitana de São Paulo. Disponível em: <http://www.sabesp.com.br/>. Acesso em : 27 de outubro 2012.

96. SAMPAIO, S.A., **Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios x com reflexão total e radiação Síncrotron (SR-TXRF).** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, SP: [s.n.], 2007.

97. SANTOS L. S. N.; MÜLLER R.C.; SARKIS, J. E.S.; ALVES C. N.; BRABO E.S.; SANTOS E. O.; BENTES M.H.S., 2000, Evaluation of Total Mercury concentration in Fish Consumed in the Municipality of Itaituba, Tapajos River Basin, Para, Brazil. **The Science of Total Environment**, v. 261 (1-3), 1-8 p.

98. SARKIS, J. E. S. Espectrometria de massas. In: BRANCO, R. P.O. Química Forense – Sob olhares eletrônicos. Millennium. Campinas. SP. p.43-72. 2006.

99. SCHETAGNE, R., J. F. DOYON and FOURNIER, J. J. Export of mercury downstream from reservoirs. **The Science of the Total Environment**, 260: 135-145, 2000.

100. SCHEUHAMMER, A. M.; MEYER, M. W.; SANDHEINRICH, M. B.; MURRAY, M. W.; Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. **Ambio** 36(1):12-18, 2007.

101. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, SMA, 2001 Disponível em: http://www.ambiente.sp.gov.br/. Acesso em janeiro de 2009.

102. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, SMA, 2001 Disponível em: http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque/pomar.pdf/. Acesso em julho de 2012.

103. SEE, Secretaria de Estado de Educação: Disponível em: <https://www.educacao.mg.gov.br/>. Acessado em setembro, 2011.

104. SILVA, D. S.; LUCOTTE, M.; ROULET, M.; POIRIER, H.; MERGLER, D.; e CROSSA, M.; Mercúrio nos peixes do Rio Tapajós, Amazônia Brasileira; InterfacEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente – v.1, n.1, Art 6, agosto, 2006.

105. STEIN, J. E.; COLLIER, T. K.; REICHERT, W. L.; CASILLAS, E.; HOM, T.; VARANASI, U. Bioindicators of contaminant exposure and sublethal effects: studies with benthic fish in Puget sound, Washington. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 701-714, 1992.

106. STEMBERGER, R. S. & C. Y. CHEN. 1998, Fish tissue metals and zooplankton assemblages of northeastern U.S. lakes. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 55: 339-352.

107. TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M; 1992, Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano, **Química Nova** 15(2), 1992.

108. THERRIAULT, T. W.; Schneider, D. C.; Predicting change in fish mercury concentrations following reservoir impoundment; **Environmental Pollution** 101 (1998) 33-42.

109. TRIEBSKORN, R.; TELCEAN, I.; CASPER, H.; FARKAS, A.; SANDU, C.; STAN, G.; COLARESCU, O.; DORI, T.; KOHLER, H. R. Monitoring pollution in River Mures, Romania, part II: Metal accumulation and histopathology in fish. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 41, n. 1-3, p. 177-188, 2008.

110. TUZEN, M., 2009, Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. **Journal of Food and Chemical Toxicology**, doi:10.1016/j.fct.2009.04.029.

111. ULLRICH, S. M.; TANTON, T. W.; ABDRASHITOVA, S. A.; Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 31:241-293, 2001.

112. ULRICH, J. C.; SHIHOMATSY, H. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; 2006; Estimative of uncertainty of measurement in the determination of methylmercury in fish samples by FIA-CV-AAS; **XVIII Imeko World congress**, Metrology for a Sustainable Development, September, 17 – 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil.

113. ULRICH, J. C.; SARKIS, J. E. S.; SHIHOMATSU, H. M.; HORTELANI, M. A. Estimativa da Incerteza Associada à Determinação do Teor de Mercúrio em Amostras de Peixes Por Absorção Atômica, Congresso: **Metrologia para a Vida Sociedade Brasileira de Metrologia**, Recife – PE, 2003.

114. ULRICH, J. C.; 2011, **Preparação e Caracterização de um material de referência de peixe.** Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

115. USEPA, *Unites States Environmental Protection Agency, 1983. Methods for chemical analysis of water and waste. EPA Report* 600/4-79-020. Office of water, Cincinnati, OH.

116. USEPA, *United States Environmental Protection Agency, 1992. Guidelines for exposure assessment. Federal Register*, v. 57, n. 104, p. 22.888-22.938, 1992.

117. USEPA, *Unites States Environmental Protection Agency, 1992a. Framework for ecological risk assessment. Washington, DC: Risck Assessment Forum,* EPA/630/R-92/001, 1992a.

118. USEPA, *United States Environmental Protection Agency. Method 200.8: Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Systems Lab*. Cincinnati. Ohio. 1994.

119. USEPA, *United States Environmental Protection Agency. Method 1638: Determination of trace elements in ambient waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency*. *Off. Water.* Washington. D.C. 1995.

120. USEPA, *Unites States Environmental Protection Agency, 1997a. Priorities for ecological protection: an initial list and discussion document for EPA. Washington, DC: Office of Research and Development.* EPA/600/S097/002, 1997a.x

121. USEPA. *United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Ecological Risk Assessment*. EPA/630/R-95/002F. Washington, DC. 1998. Disponível em: <http://www.uwyo.edu/enr/RiskAnalysis/Guidelines_for_Ecological_Risk_Assessment_EPA-630-R-95-002F.pdf> Acesso em: 28 ago. 2009.

122. USEPA. *United States Environmental Protection Agency. National Recommended: Ambient Water Quality Criteria*. EPA-822-R-02-047. Washington, DC. 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria> Acesso em: 13 set. 2009.

123. VICENTE-MARTORELL, J.J ; GALINDO-RIAÑO M D., GARCIA-VARGAS, M., GRANADO-CASTRO, M D., 2009, Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials** doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.106

124. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM).

125. WHATELY, M. Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings. Seminário Billings 2002. Instituto Socioambiental. São Paulo. 120p. 2003. Disponível em: <http://www.socioambiental.org/banco_imagens/pdfs> Acesso em: 7 jul. 2009.

126. WATANABE, C.; SATOH, H.; Evolution of our understanding of methylmercury as a health threat. **Environmental Health Perspectives** 104:367; 1996.

127. WHO, World Health Organization, 1990. Methylmercury. Geneva: **Environmental Health Criteria** n. 101, 140, 144 p.

128. WHO, World Health Organization, 1991. Nickel. Geneva, **Environmental Health Criteria** n. 108. p. 383.

129. WHO, World Health Organization, 1998. Guidelines for drinking water quality. **Environmental Health Criteria** 2nd Geneva, v. 2, 1998.

130. WHO, World Health Organization, 1999. International Programme on Chemical Safety – IPCS. Principles for the assessment of risk to human health from exposure to chemicals. **Environmental Health Criteria**, Geneva, v. 210, 1999.

131. WHO, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality- 4th ed. **Environmental Health Criteria.** WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2011.