AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS E ELEMENTOS TRAÇO EM
AMOSTRAS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS FLUTUANTES DO RESERVATÓRIO
GUARAPIRANGA, SÃO PAULO - SP, BRASIL**

SUELLEN NOBREGA COUTINHO

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

Orientadora:

Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo

2018

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

**ESTUDO DE BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS E ELEMENTOS TRAÇO EM
AMOSTRAS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS FLUTUANTES DO RESERVATÓRIO
GUARAPIRANGA, SÃO PAULO - SP, BRASIL**

SUELLEN NOBREGA COUTINHO

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

Orientadora:

Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

*À minha querida e amada
Tia Gleice (In memoriam). Pelo
carinho, apoio e proteção. Sei que
estarás sempre presente em meus
pensamentos e viva em meu
coração.*

AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora Profa. Dra. Ana Maria G. Figueiredo pela orientação, amizade, dedicação, paciência e por todos os ensinamentos que me fizeram progredir na vida acadêmica.

Ao querido Prof. Dr. Gilson Alves Quinágua pela oportunidade, amizade, pelo apoio e incentivo, e principalmente por acreditar na minha capacidade e sempre torcer pelo meu sucesso profissional e científico.

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

À CETESB pela parceria, oportunidade e por ceder toda sua infraestrutura para a realização deste estudo.

A todos os funcionários e estagiários do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB, que contribuíram de forma significativa para a realização deste trabalho, em especial ao funcionário Carlos Alberto Coimbra, por todo o auxílio e dedicação nas árduas coletas na Guarapiranga. Ao funcionário Ivo Freitas de Oliveira, pelo auxílio nas etapas de preparo e análise das macrófitas, pelo apoio e colaboração. À funcionária e Dra. Barbara Held, pelo auxílio nas etapas de preparo e análise das macrófitas, pela amizade, paciência e motivação. Ao querido amigo Bruno Souza pelo apoio e companheirismo durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Setor de Amostragem da CETESB pelas coletas das amostras, em especial ao funcionário Venício Pedro Ribeiro pela dedicação e colaboração em todas as coletas.

A todos os funcionários do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB pelas análises das amostras, em especial ao Dr. Robson L. Franklin pela colaboração. Aos professores doutores do CRPq, pelas contribuições e incentivos recebidos durante esse trabalho.

Aos amigos, colegas e funcionários do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq), pela amizade e motivação. Em especial à Regina Beck Ticianelli, pela amizade, dedicação, paciência e por compartilhar seus conhecimentos. À minha amiga e parceira Larissa de Souza Silva por todo o apoio, amizade e pelos momentos de descontração. À minha querida amiga Renata Mendes Nory, que tive a oportunidade de conhecer durante a realização deste trabalho, pela amizade, pelo apoio e motivação e por todos os momentos de descontração.

À minha família pela paciência e compreensão nos momentos de ausência e principalmente pelo apoio e motivação, em especial à minha mãe Debora Cristina Nobrega, por sempre me apoiar e fazer o possível e o impossível pelo meu crescimento pessoal e intelectual.

Ao meu amigo e parceiro Cássio Roberto de Silva Freitas, que mesmo à distância esteve presente de alguma forma nesta jornada, sempre me motivando com suas sábias palavras e torcendo pelo meu sucesso.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste estudo.

RESUMO

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

As macrófitas desempenham um papel de extrema relevância em ambientes aquáticos, pois acumulam elementos metálicos e podem ser utilizadas para biomonitoramento desses ecossistemas, principalmente quando se trata de um importante reservatório para abastecimento público de água, assim como o Reservatório Guarapiranga. Neste estudo, foram avaliados os teores dos elementos potencialmente tóxicos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e outros elementos de interesse, em amostras de quatro espécies de macrófitas flutuantes (*E. crassipes*, *P. stratiotes*, *S. herzogii* e *S. molesta*), e nos compartimentos ambientais sedimentos e água. Foram coletadas amostras de macrófitas, sedimentos e água, em três pontos ao longo do Reservatório Guarapiranga em duas campanhas de coleta realizadas nas épocas chuvosa (março) e seca (setembro), em três semanas consecutivas para cada época de coleta, com o objetivo de avaliar a extensão da contaminação por elementos metálicos neste ecossistema. Para tal, foram aplicadas as seguintes técnicas analíticas: INAA, GF AAS, Análise Direta de Mercúrio, ICP OES e ICP MS para as análises das macrófitas e as técnicas ICP OES e CV AAS para as análises de água e sedimentos. Os resultados dos elementos tóxicos determinados nas macrófitas apresentaram valores acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas para a maioria dos elementos, especialmente para o Cu, que apresentou teores extremamente elevados (10 a 802 mg kg⁻¹), em especial no ponto P-03, onde foram encontradas as concentrações mais elevadas deste metal. A ANOVA mostrou diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações nos locais de coleta, para a maioria dos elementos, porém não indicou diferenças estatisticamente significativas em relação ao acúmulo desses elementos entre as espécies de macrófitas flutuantes, em ambas as épocas (chuvosa e seca). Os teores dos elementos tóxicos determinados nas amostras de água mostraram-se abaixo dos limites de quantificação das técnicas analíticas aplicadas. No entanto,

a avaliação das concentrações desses elementos nas amostras de sedimentos revelou valores que ultrapassaram os valores de TEL (*Threshold Effect Level*) para a maioria dos elementos analisados e os altos teores de Cu (32 a 4567 mg kg⁻¹) ultrapassaram o valor de PEL (*Probable Effect Level*), especialmente no ponto P-03. O índice de geoacumulação demonstrou sedimentos de moderadamente a muito poluídos por Zn e de moderadamente a altamente poluídos por Cu. A contaminação de cobre no reservatório é explicada pela frequente aplicação deste metal na forma de sulfato de cobre, como algicida, em especial no ponto de coleta (P-03) que está localizado próximo ao local onde a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) realiza a captação de água no reservatório. A comparação entre os teores dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn analisados nas amostras de sedimentos e macrófitas apresentou uma correlação positiva, indicando a bioacumulação desses elementos pelas macrófitas. Os resultados podem indicar potencial risco da qualidade da água no reservatório.

Palavras-chave: macrófitas aquáticas flutuantes; metais tóxicos; Reservatório Guarapiranga; sedimentos.

ABSTRACT

COUTINHO, Suellen N. Bioaccumulation of toxic elements in floating aquatic macrophytes of Guarapiranga Reservoir, São Paulo - SP, Brazil. 2018. 173 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Macrophytes play a relevant role in aquatic environments since they may accumulate metallic elements and can be an important tool for bioaccumulation studies, especially concerning an important and strategic water supply as Guarapiranga Reservoir. In this study, the contents of the potentially toxic elements As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, and other elements of interest, were determined in samples of four species of macrophytes (*E. crassipes*, *P. stratiotes*, *S. herzogii* e *S. molesta*), sediments and water samples, aiming to assess metallic elements contamination. Samples were collected at three sites of the Guarapiranga Reservoir, in two sampling campaigns on wet (March) and dry (September) seasons, in three consecutive weeks for each season. The analytical techniques employed were: INAA, GF AAS, Mercury Direct Analysis, ICP OES and ICP MS, for macrophyte analysis, and ICP OES and CV AAS for sediment and water analysis. Toxic element concentration results in macrophytes presented higher values than reference values for aquatic plants for most elements, mainly for Cu, which presented extremely high values (10 to 802 mg kg⁻¹), especially at site P-03, where the highest contents were observed. ANOVA showed significant differences among sampling sites. However, there were no significant statistical differences in the accumulation of the analyzed elements among the macrophyte species for both season campaigns (wet and dry). The toxic elements content in water samples were below the quantification limits of the analytical techniques applied. Nevertheless, the level of the toxic elements analyzed in sediment samples exceeded TEL values (*Threshold Effect Level*) for most elements. Besides, Cu presented high concentrations (32 a 4567 mg kg⁻¹) that surpassed PEL value (*Probable Effect Level*), especially at site P-03. The geoaccumulation index indicated sediments moderate to highly polluted by Zn and moderate to extremely polluted by Cu. The contamination by Cu in the reservoir is explained by the frequent use of this metal as algicide (copper sulphate), especially at the site (P-03) located near the State Company of Water Supply (SABESP) catchment point. The results obtained for As,

Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in the sediment samples were compared to the results obtained for the macrophyte samples, and a positive correlation was obtained, indicating bioaccumulation of these elements in aquatic macrophytes. These results may indicate potential risk of the reservoir water quality.

Key words: floating aquatic macrophytes, toxic metals; Guarapiranga Reservoir; sediments.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACS – *American Chemical Society*

AFE – Análise Fatorial Exploratória

ALESP – Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo

ANOVA – *Analysis of Variance*

AVS – *Metals Volatilizable Sulphide by Acidification*

CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CP – Componente Principal

CQS – Critérios de Qualidade de Sedimentos

CRM – *Certified Reference Material*

CRPq – Centro do Reator de Pesquisa

CV AAS – *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*

DGNAA – *Delayed Gamma-ray Neutron Activation Analysis*

DMA – *Direct Mercury Analysis*

DPR – Desvio Padrão Relativo

EC – Eletroforese Capilar

E_H – Potential Redox

EqP – Equilíbrio e Partição

ER – Erro Relativo

ETA – Estação de Tratamento de Água

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FABHAT – Fundação Agência da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê

FE – Fator de Enriquecimento

FIMS – *Flow Injection Mercury System*

FVPs – *Freshwater Vascular Plants*

FWHM – *Full Width at Half Maximum*

GF AAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

GPS – *Global Position System*

HPGe – *High Purity Germanium*

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

IBM – *International Business Machines*

ICP AES – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*

ICP MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IEC – *International Electrotechnical Commission*

IET – Índice de Estado Trófico

I_{geo} – Índice de Geoacumulação

INAA – *Instrumental Neutron Activation Analysis*

INCT – *Institute of Nuclear Chemistry and Technology*

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISA – Instituto Socioambiental

ISO – *International Organization of Standardization*

KMO – Kaiser-Meyer-Olkin

LAN – Laboratório de Ativação Neutrônica

MPH-2 – *Mixed Polish Herbs*

NAA – *Neutron Activation Analysis*

NASC – *North American Shale Composite*

NBR – Norma Brasileira

NIST – *National Institute Standard and Technology*

ORP – *Oxidation Reduction Potential*

PCA – *Principal Component Analysis*

PCSP – Prefeitura da Cidade de São Paulo

PEL – *Probable Effect Level*

PGNAA – *Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

RNAA – *Radiochemical Neutron Activation Analysis*

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SEADE – Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados

SEM – *Simultaneously Extracted Metals*

SMA – Secretaria do Meio Ambiente

SPSS – *Statistical Package for the Social Sciences*

SSWV – *Stripping Square Wave Voltammetry*

STPF – *Stabilized Temperature Platform Furnace*

TEL – *Threshold Effect Level*

UCC – *Upper Continental Crust*

UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

US EPA – *United States Environmental Protection Agency*

VGQS – Valores Guias de Qualidade de Sedimentos

VRR – Valores de Referência Regionais

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1.1 – Pontos de monitoramento utilizados pela CETESB no complexo Billings-Guarapiranga.....	25
Figura 1.2 – Complexo Billings-Guarapiranga na UGRHI-06.....	26
Figura 1.3 – Densa cobertura de macrófitas flutuantes no Reservatório Guarapiranga.	27
Figura 3.1 – Macrófitas <i>Salvinia herzogii</i> (A) e <i>Salvinia molesta</i> (B).....	41
Figura 3.2 – Macrófita <i>Eichhornia crassipes</i>	42
Figura 3.3 – Macrófita <i>Pistia stratiotes</i>	43
Figura 3.4 – Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.	69
Figura 3.5 – Representação esquemática das etapas envolvidas na análise direta de mercúrio.	75
Figura 4.1 – Bacia Hidrográfica da Guarapiranga.	81
Figura 4.2 – Heterogeneidade espacial no Reservatório Guarapiranga referente à concentração de metais no sedimento (compartimentos I e II).	82
Figura 4.3 – Localização dos pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga. ...	83
Figura 4.4 – Foto das imediações do P-01 – Reservatório Guarapiranga.	85
Figura 4.5 – Foto das imediações do P-02 – Reservatório Guarapiranga.	86
Figura 4.6 – Foto das imediações do P-03 – Reservatório Guarapiranga.	87
Figura 4.7 – Coleta de água superficial utilizando garrafa de van Dorn – Reservatório Guarapiranga.	88
Figura 4.8 – Coleta de macrófitas aquáticas flutuantes utilizando gancho – Reservatório Guarapiranga.	89
Figura 4.9 – Coleta de sedimento utilizando pegador de superfície tipo van Veen (aço inox) e armazenamento em frascos de polietileno – Reservatório Guarapiranga.	90
Figura 4.10 – Moinho de facas (A) e amostras de macrófitas antes e após a moagem por moinho de facas (B e C, respectivamente).	91
Figura 4.11 – Digestor de micro-ondas (A) e amostras de macrófitas após digestão ácida armazenadas em tubos de polietileno (B).	92

Figura 5.1 – Concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (A, B, C, D, E, F, respectivamente) determinados em amostras de sedimentos coletadas em duas campanhas de coleta (chuvosa e seca) e comparadas com os valores de orientação de TEL e PEL (mg kg^{-1} , $n = 3$).....	109
Figura 5.2 – Gráficos das concentrações de arsênio (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	118
Figura 5.3 – Gráficos das concentrações de cádmio (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	118
Figura 5.4 – Gráficos das concentrações de cobalto (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	119
Figura 5.5 – Gráficos das concentrações de cromo (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	119
Figura 5.6 – Gráficos das concentrações de cobre (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	120
Figura 5.7 – Gráficos das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	120
Figura 5.8 – Gráficos das concentrações de manganês (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	121
Figura 5.9 – Gráficos das concentrações de níquel (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	121
Figura 5.10 – Gráficos das concentrações de chumbo (mg kg^{-1} , $n= 3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	122

Figura 5.11 – Gráficos das concentrações de selênio (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	122
Figura 5.12 – Gráficos das concentrações de zinco (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para <i>FVPs</i>	123
Figura 5.13 – Gráfico tridimensional das três Componentes Principais extraídas na AFE para os dados de macrófitas nos três pontos de coleta (Campanha 1 – chuvosa, $n=30$).	128
Figura 5.14 – Gráfico tridimensional das três Componentes Principais extraídas na AFE para os dados de macrófitas nos três pontos de coleta (Campanha 2 – seca, $n=30$).	129
Figura 5.15 – Dendrograma das médias (por espécie e por ponto de coleta, $n=10$) das concentrações dos elementos determinados em amostras de macrófitas (Campanha 1 - chuvosa).	131
Figura 5.16 – Dendrograma das médias (por espécie e por ponto de coleta, $n=10$) das concentrações dos elementos determinados em amostras de macrófitas (Campanha 2 - seca).	132
Figura 5.17 – Diagramas de dispersão das concentrações de arsênio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	133
Figura 5.18 – Diagramas de dispersão das concentrações de cádmio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	134
Figura 5.19 – Diagramas de dispersão das concentrações de cromo (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	134
Figura 5.20 – Diagramas de dispersão das concentrações de cobre (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	135
Figura 5.21 – Diagramas de dispersão das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	135

Figura 5.22 – Diagramas de dispersão das concentrações de níquel (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).....	136
Figura 5.23 – Diagramas de dispersão das concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).....	136
Figura 5.24 – Diagramas de dispersão das concentrações de zinco (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).....	137
Figura 5.25 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de arsênio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	138
Figura 5.26 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de cádmio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	139
Figura 5.27 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de cromo (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	139
Figura 5.28 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de cobre (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	140
Figura 5.29 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	141
Figura 5.30 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de níquel (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	141
Figura 5.31 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de chumbo (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	142
Figura 5.32 – <i>Box-Plot</i> das concentrações de zinco (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).....	143

Figura A 1 – Diagramas de E_H -pH para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (A, B, C, D, E, respectivamente).	161
Figura C 1 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento As por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	168
Figura C 2 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Cd por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	168
Figura C 3 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Co por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	169
Figura C 4 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Cr por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	169
Figura C 5 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Cu por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	170
Figura C 6 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Hg por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	170
Figura C 7 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Mn por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	171
Figura C 8 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Ni por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	171
Figura C 9 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Pb por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	172
Figura C 10 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Se por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	172

Figura C 11 – <i>Box-Plot</i> das concentrações do elemento Zn por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).	173
--	------------

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 4.1 – Quantidade de amostras obtidas nas duas campanhas de coleta. ..	84
Tabela 4.2 – Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta.	84
Tabela 4.3 – Resumo das condições experimentais utilizadas para a determinação de elementos traço por AAS, ICP OES e ICP MS.....	94
Tabela 5.1– Concentrações dos elementos no MRC <i>Peach Leaves</i> 1547 determinado pelo método de NAA e seus respectivos valores certificados.	101
Tabela 5.2 – Concentrações dos elementos no MRC <i>Peach Leaves</i> 1547 determinado pelo método de NAA e seus respectivos valores informativos.	101
Tabela 5.3 – Resumo da avaliação dos processos analíticos para as técnicas de ICP MS, ICP OES, GF AAS, CV AAS e Análise Direta de Mercúrio.	102
Tabela 5.4 – Média das variáveis abióticas mensuradas em água superficial (n = 3) nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.	103
Tabela 5.5 – Valores de E _H e pH mensurados em água superficial nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.	103
Tabela 5.6 – Valores de E _H e pH mensurados em sedimentos nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.	105
Tabela 5.7 – Média das concentrações de metais em água superficial dos três pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga.....	107
Tabela 5.8– Comparação das concentrações de metais e metalóides (mg kg ⁻¹ , n = 3) em amostras de sedimentos dos três pontos do Reservatório Guarapiranga com os valores de TEL, PEL, Valores de Referência Regional e valores fornecidos pela CETESB.....	110
Tabela 5.9 – Classificação dos níveis de poluição de acordo com o Índice de Geoacumulação.....	114
Tabela 5.10 – Valores de I _{geo} para amostras de sedimentos utilizando os valores de referência estabelecidos para metais e metalóides da Bacia do Alto Tietê* como valores de <i>background</i>	115
Tabela 5.11 – Valores de I _{geo} para amostras de sedimentos utilizando os valores de referência estabelecidos para metais e metalóides do Reservatório Guarapiranga* como valores de <i>background</i>	115

Tabela 5.12 – Comparação das concentrações de elementos potencialmente tóxicos determinados em amostras de macrófitas coletadas na primeira campanha (chuvosa) de coleta com valores de referência para <i>FVPs</i>	116
Tabela 5.13 – Comparação das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos determinados em amostras de macrófitas coletadas na segunda campanha (seca) de coleta com valores de referência para <i>FVPs</i>	117
Tabela 5.14 – Cargas fatorais das três Componentes Principais extraídas pela AFE (Campanha 1 - chuvosa).....	126
Tabela 5.15 – Cargas fatorais das três Componentes Principais extraídas pela AFE (Campanha 2 - seca).	129
Tabela B 1 – Média, mediana e faixa de concentração (mg kg^{-1} , $n = 3$) dos elementos determinados em amostras de macrófitas de acordo com o ponto de coleta e a espécie de planta (Campanha 1 - chuvosa).	162
Tabela B 2 – Média, mediana e faixa de concentração (mg kg^{-1} , $n = 3$) dos elementos determinados em amostras de macrófitas de acordo com o ponto de coleta e a espécie de planta (Campanha 2- seca).	165

SUMÁRIO

	Página
1	INTRODUÇÃO24
2	OBJETIVOS.....29
2.1	Objetivos específicos29
3	REVISÃO DA LITERATURA30
3.1	O Reservatório Guarapiranga30
3.1.1	Aspectos históricos.....30
3.1.2	Trabalhos desenvolvidos na região do Reservatório Guarapiranga32
3.2	Macrófitas aquáticas38
3.2.1	O papel das macrófitas como complemento dos estudos ambientais .39
3.2.2	<i>Salvinia</i> sp (orelha-de-rato)40
3.2.3	<i>Eichhornia crassipes</i> (aguapé)41
3.2.4	<i>Pistia stratiotes</i> (alface d'água).....42
3.2.5	A importância das macrófitas em um reservatório.....43
3.2.6	O manejo de macrófitas.....44
3.3	Trabalhos utilizando macrófitas aquáticas45
3.4	Sedimento49
3.5	Conceitos gerais sobre Ecotoxicologia de sistemas aquáticos51
3.6	Metais54
3.6.1	Arsênio55
3.6.2	Cádmio56
3.6.3	Chumbo58
3.6.4	Cromo.....60
3.6.5	Cobre.....60
3.6.6	Mercúrio.....62
3.6.7	Níquel64

3.6.8	Zinco.....	65
3.7	Determinação de elementos traço em matrizes ambientais.....	67
3.7.1	Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)	67
3.7.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GF AAS)	71
3.7.3	Espectrometria de Absorção Atômica por Decomposição Térmica e Amalgamação.....	74
3.7.4	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS)	76
3.7.5	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).....	76
3.7.6	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS).....	78
4	MATERIAIS E MÉTODOS	80
4.1	Área de estudo	80
4.2	Amostragem	82
4.3	Coleta das amostras	87
4.3.1	Coleta de água de superfície	88
4.3.2	Coleta de macrófitas.....	89
4.3.3	Coleta de sedimento.....	89
4.4	Preparo das amostras.....	90
4.4.1	Preparo de amostras de macrófitas para análise	91
4.4.2	Preparo de amostras de sedimento para determinação de metais e metaloides	92
4.5	Determinação de elementos traço por AAS, ICP OES e ICP MS	93
4.5.1	Análise das macrófitas.....	95
4.5.2	Análise da água.....	97
4.5.3	Análise do sedimento	98
4.6	Diferença padronizada ou Z score.....	98
4.7	Análise estatística	99
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
5.1	Controle de qualidade.....	100

5.1.1	INAA em macrófitas.....	100
5.1.2	ICP MS, ICP OES, CV AAS, GF AAS e Análise Direta de Mercúrio em amostras de macrófitas, água e sedimentos	102
5.2	Variáveis abióticas da água e do sedimento	102
5.2.1	Estudo sobre a biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos por meio da interpretação de diagramas de E_H -pH	105
5.3	Resultados das concentrações de metais e metaloides em amostras de água superficial.....	107
5.4	Resultados das concentrações de metais e metaloides em amostras de sedimentos	107
5.4.1	Índice de Geoacumulação (I_{geo}).....	113
5.5	Resultados das concentrações de elementos traço em macrófitas.....	115
5.5.1	Comparação das concentrações dos elementos tóxicos determinados em macrófitas com valores de referência para plantas aquáticas	116
5.5.2	Comparação das concentrações dos elementos traço determinados em macrófitas por ponto de coleta e por espécie de planta	124
5.5.3	Correlação de Pearson e Análise Fatorial	125
5.5.4	Análise de Conglomerados.....	130
5.5.5	Regressão Linear Simples.....	133
6	CONCLUSÃO	144
6.1	Recomendações.....	145
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147
	APÊNDICE A – Diagramas de E_H-pH para os metais cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco.....	161
	APÊNDICE B – Resultados das concentrações de elementos traço em macrófitas	162
	APÊNDICE C – Representações gráficas Box-Plot dos elementos potencialmente tóxicos determinados nas amostras de macrófitas.....	168

1 INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é formada por 39 municípios, ocupa uma área de cerca de 8.000 km² e tem uma população estimada em 20 milhões de pessoas. É considerada a maior área urbana brasileira e abrange os municípios mais populosos do estado de São Paulo. A busca por soluções para o abastecimento público de água, em termos de qualidade e de quantidade necessárias para atender a população representa o principal desafio enfrentado por essa região (SMA, 2008; SEADE, 2016).

Os sistemas Cantareira, Billings e Guarapiranga, responsáveis pelo abastecimento de água de 70% dessa população, são os mais importantes da RMSP e sofrem com problemas de desmatamento, ocupação urbana, despejos de esgotos, assoreamento e erosão (SMA, 2008).

O Reservatório Guarapiranga foi considerado, até 2014, o segundo maior manancial de abastecimento público de água da RMSP, abastecendo cerca de 4 milhões de habitantes, o que corresponde a 20% da população dessa região (MATEUS, 2006; WHATELY; CUNHA, 2006a). Atualmente, o reservatório teve sua vazão elevada de 12 para 14,5 m³ s⁻¹, passando a atender 4,9 milhões de pessoas e tornou-se o principal sistema metropolitano em termos de produção e de abastecimento público de água (SABESP, 2015).

A Lei Estadual nº 9.034 de 1994 – Plano Estadual de Recursos Hídricos, dividiu o Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), para fins de planejamento e gestão. As UGRHIs são classificadas por vocações em quatro grupos: Agropecuária, Conservação, em Industrialização e Industrial. O objetivo principal desta divisão é a utilização da bacia hidrográfica como unidade territorial de gestão. Cada UGRHI é representada politicamente por um comitê de bacia, responsável pela gestão dos recursos hídricos na sua área de atuação, de forma descentralizada e compartilhada (CETESB, 2007; FABHAT, 2011).

A Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI-06) coincide com a bacia hidrográfica do Alto Tietê, que é composta por 35 municípios e compreende uma área de drenagem com cerca de 5.868 km², desde sua nascente até a Barragem de Rasgão, em Pirapora do Bom Jesus. O Comitê de Bacia do Alto Tietê é dividido em cinco subcomitês, com o intuito de facilitar a administração. A UGRHI-06 possui vocação industrial, abrangendo atividades relacionadas às indústrias metalúrgicas, farmacêuticas, automobilísticas, químicas e têxteis. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) realiza o monitoramento contínuo nos mananciais do estado de São Paulo. A Figura 1.1 ilustra os pontos de monitoramento utilizados pela CETESB no complexo Billings-Guarapiranga e a Figura 1.2 apresenta o mesmo complexo inserido no contexto da UGRHI-06 (CETESB, 2007; 2014; SMA, 2008).

Figura 1.1 – Pontos de monitoramento utilizados pela CETESB no complexo Billings-Guarapiranga.

Fonte: CETESB, 2014.

A poluição do Reservatório Guarapiranga, que pertence à UGRHI-06, é causada principalmente por despejos de esgotos e poluição difusa e possui íntima ligação com a deficiência dos serviços de saneamento, em especial da rede de coleta, afastamento e tratamento de esgoto produzido pela população da bacia. A poluição difusa corresponde a todo tipo de resíduos, que não sendo descartados e

coletados corretamente, acabam indo para os corpos d'água. Uma das consequências da poluição é a grande concentração de plantas aquáticas presentes no reservatório, que chegam a formar ilhas em alguns trechos (SMA, 2008).

Figura 1.2 – Complexo Billings-Guarapiranga na UGRHI-06.

Fonte: CETESB, 2014.

Nas últimas décadas, a contaminação em ambientes aquáticos por substâncias oriundas de atividades antrópicas tem sido motivo de grande preocupação neste tipo de ecossistema. Além do aumento de concentração de elementos metálicos, a eutrofização é certamente outro grande problema, uma vez que favorece a floração de algas. No Brasil, a ocorrência de florações de algas em reservatórios utilizados para abastecimento público tem aumentado significativamente e está associada, principalmente, ao excesso de nutrientes nas águas. O esgoto doméstico consiste na principal fonte de entrada desses nutrientes o que, por sua vez, agrava o processo de eutrofização, tendo como consequência o crescimento excessivo de macrófitas aquáticas, conforme ilustrado pela Figura 1.3, a qual foi tirada no ano de 2014 e apresenta a densa cobertura de

macrófitas aquáticas flutuantes presentes no reservatório (POMPÊO, 2008a; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; XING et al., 2013).

Figura 1.3 – Densa cobertura de macrófitas flutuantes no Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

Os nutrientes mais importantes para as macrófitas são o nitrogênio e o fósforo, os quais são encontrados em grande quantidade no esgoto doméstico e nos resíduos das cidades. Dessa forma, em ambientes onde há abundância de nutrientes e luz, sua proliferação pode ocorrer de forma descontrolada, como já aconteceu e como ocorre atualmente no Reservatório Guarapiranga (PÔMPEO, 2008b).

As macrófitas são plantas superiores de tamanho macroscópico presentes em ambientes aquáticos e podem ser classificadas em macrófitas aquáticas emersas, com folhas flutuantes, submersas enraizadas, submersas livres e flutuantes. As macrófitas são organismos de grande importância nos ambientes aquáticos, por sua contribuição no funcionamento de um ecossistema e na

participação para o desenvolvimento de outras espécies, pois servem como *habitats* de outros organismos, desempenhando funções essenciais para a manutenção da vida (CETESB, 2011; ESTEVES, 1998).

Essas plantas aquáticas são largamente utilizadas como bioindicadoras da qualidade da água de ambientes lênticos e lóticos e desempenham um papel muito importante na acumulação de elementos metálicos, ao lado dos sedimentos. Em virtude dessas características, as macrófitas são utilizadas para monitoramento de ambientes aquáticos pela utilização de ensaios químicos da matriz vegetal para determinar a bioacumulação de contaminantes (CETESB, 2011; NUÑEZ et al., 2011).

Atualmente, há insuficiência de informação quanto à extensão de contaminação por elementos metálicos nas matrizes sedimento, água e macrófitas no Reservatório Guarapiranga. Sendo assim, a utilização de macrófitas como complemento dos estudos ambientais pode ser uma ferramenta adequada para auxiliar na avaliação do grau de poluição em ambientes aquáticos, principalmente quando se trata de um importante e estratégico reservatório de água para abastecimento público.

2 OBJETIVOS

Este estudo teve por objetivo avaliar a extensão da contaminação por elementos potencialmente tóxicos do Reservatório Guarapiranga, por meio do estudo de bioacumulação desses elementos em quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Salvinia herzogii* e *Salvinia molesta*) coletadas em três pontos definidos ao longo do reservatório.

2.1 Objetivos específicos

- a) Coletar e caracterizar (determinação do teor de metais e ensaios realizados *in situ*) amostras de água, sedimentos e macrófitas;
- b) Aplicar as técnicas de INAA, GF AAS, Análise Direta de Mercúrio, CV AAS, ICP MS e ICP OES para caracterização multielementar em amostras de água, sedimentos e macrófitas;
- c) Analisar diferentes espécies de macrófitas aquáticas flutuantes;
- d) Avaliar o uso das espécies de macrófitas flutuantes estudadas como bioindicadoras de ecossistemas aquáticos;
- e) Correlacionar os teores dos metais determinados nos compartimentos ambientais estudados (água, sedimentos e macrófitas) para uma melhor avaliação da poluição por metais no sistema Guarapiranga.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O Reservatório Guarapiranga

Segundo MANAHAN (2013), reservatórios são considerados ambientes lênticos, pois em comparação com rios, possuem pouca movimentação de suas massas de água. No Brasil, os reservatórios são formados a partir do represamento de rios, com a finalidade de abastecimento de água, regularização de cursos, obtenção de energia elétrica, irrigação, navegação, recreação e entre outros. Esses lagos artificiais também são conhecidos como açudes e represas (ESTEVES, 1998).

O Reservatório Guarapiranga é considerado um dos principais mananciais da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), tendo como principais contribuintes os rios Embu-Mirim, Embu-Guaçu e Parelheiros, além de córregos e pequenos cursos d'água (ISA, 2014; WHATELY; CUNHA, 2006a).

Mananciais são definidos como reservas hídricas, superficiais ou subterrâneas, utilizadas para o abastecimento humano de água e manutenção de atividades econômicas. As áreas de mananciais abrangem as partes do território percorridas e drenadas pelos cursos d'água, desde as nascentes até os rios e represas (ISA, 2014; SABESP, 2014).

3.1.1 Aspectos históricos

No início do século XX, São Paulo iniciava a sua industrialização, e para tanto necessitava da geração de muita energia elétrica. O Reservatório Guarapiranga foi construído com o propósito de atender essa demanda energética crescente, por meio do represamento do Rio Guarapiranga pela empresa canadense *The São Paulo Tramway Light and Power*. A construção da barragem teve início em 1906 e foi finalizada em um período de três anos. Tal empreendimento visava na época regular a vazão do rio Tietê nos períodos de estiagem e garantir a movimentação plena das usinas de Santana do Parnaíba, conhecida atualmente como Edgard de Souza. A partir do represamento do Rio

Guarapiranga, as águas passaram a ser lançadas no Rio Pinheiros, e este por sua vez no rio Tietê, formando o reservatório Guarapiranga (ISA, 2014; PCSP, 2014).

Nos primeiros anos da década de 20, a cidade de São Paulo enfrentou um novo período de estiagem, o que acarretou em sérios problemas relacionados ao abastecimento de água. Em 1929, com a implantação da Estação de Tratamento de Água (ETA) Theodoro Augusto Ramos, o Reservatório Guarapiranga passou a ter sua água captada para abastecimento público, a fim de atender as necessidades da população. A partir desta data, o reservatório passou a ser a principal fonte de água para abastecimento público do município de São Paulo (ISA, 2014; MATEUS, 2006; PCSP, 2014).

O período compreendido entre as décadas de 20 a 60 foi marcado pelo crescente loteamento e ocupação do entorno do Reservatório Guarapiranga por edificações residenciais, clubes, marinas, chácaras e até mesmo instituições religiosas, atraídos pela possibilidade de lazer e pela paisagem (ISA, 2014).

Em 1958, houve a implementação da ETA do Alto da Boa Vista, com o intuito de aumentar a capacidade do Reservatório Guarapiranga para atender à população do município de São Paulo; em 1998 a ETA Theodoro Augusto Ramos foi desativada, ficando apenas a ETA do Alto da Boa Vista responsável pelo tratamento de água no Reservatório Guarapiranga (ISA, 2014; MATEUS, 2006).

O surgimento de lotes clandestinos no território do reservatório, caracterizados pela ausência de infraestrutura e alta densidade populacional, mostrou-se uma alternativa de moradia para a população de baixa renda, a partir da década de 70. Como consequência, ao final dos anos 80 estas ocupações irregulares já apresentavam impactos ambientais perceptíveis, devido à densa carga de esgoto despejado na água sem nenhum tipo de tratamento. Esse despejo resultou no aumento de matéria orgânica no corpo hídrico, acarretando principalmente florações de algas que causam entupimentos dos filtros de captação de água, comprometendo a distribuição de água (ISA, 2014).

A criação da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em 1973, pela fusão das empresas Comasp, Sanesp, SAEC, FESB, SBS e Sanevale, tinha como principal objetivo planejar, executar e operar serviços de saneamento em todo o Estado (SABESP, 2014).

A criação de um programa de recuperação ambiental e saneamento da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga, durante a década de 90, gerou investimentos da ordem de US\$ 300 milhões, financiados pelo Banco Mundial. Este projeto ficou conhecido como Programa Guarapiranga, e os investimentos foram voltados principalmente para a instalação de redes de esgoto e reurbanização de favelas. Entretanto, os esforços não foram suficientes, pois a qualidade da água piorou e a degradação da bacia não foi interrompida (ISA, 2014).

A Lei Estadual n.º 12.233 foi aprovada em 16 de janeiro de 2006, e tem como objetivo principal proteger e recuperar os mananciais da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga, com o intuito de retroceder o processo de degradação da região, garantindo a utilização deste reservatório para abastecimento público (ALESP, 2006; ISA, 2014).

3.1.2 Trabalhos desenvolvidos na região do Reservatório Guarapiranga

RICHTER et al. (2007) avaliaram o grau de contaminação da água do Reservatório Guarapiranga, utilizando as técnicas analíticas de Redissolução Voltamétrica por Onda Quadrada (SSWV) para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} e Eletroforese Capilar (EC) para as espécies químicas Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , F^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Li^+ . Este estudo verificou que os córregos Guavirutuba e Itupu apresentaram problemas graves de contaminação por fosfato e amônio, que são explicados pela alta densidade demográfica nas margens destes córregos pela falta de saneamento básico e o grande número de moradias irregulares. Nesses dois córregos, os demais íons também apresentaram concentrações mais elevadas, com exceção do nitrato. Outro problema verificado foi a concentração de cobre no ponto junto à barragem do reservatório, que se deve à adição de sais de cobre, realizada para evitar a proliferação de algas. Os elementos chumbo, mercúrio, lítio, fluoreto, cloreto e sulfato, potássio, sódio, cálcio e magnésio estavam presentes em níveis inferiores aos valores máximos permitidos. Apesar de o chumbo ter apresentado concentrações abaixo do permitido pela legislação, os resultados foram preocupantes, pois este metal foi determinado em todos os pontos amostrados. No entanto, é importante salientar que eventos de chuva podem causar possíveis interferências na variabilidade das concentrações de espécies químicas presentes em águas superficiais, seja por

diluição ou contribuição por enriquecimento via escoamento de solos. Este estudo indicou uma contaminação significativa das águas do Sistema Guarapiranga, promovida por atividades antrópicas no entorno do reservatório.

CARDOSO-SILVA (2008) estudou a existência de um padrão de heterogeneidade nas águas superficiais do Reservatório Guarapiranga e discutiu a qualidade de suas águas, com base na resolução CONAMA 357/05, por meio da análise de variáveis físicas, químicas e hidrobiológicas, além de avaliar o grau de trofia do reservatório em duas épocas do ano. As concentrações dos metais Cd, Ni, Zn, e Pb foram analisadas por espectrometria de emissão atômica, com plasma de argônio induzido (ICP AES) e verificou-se que as concentrações totais de Cd estiveram acima do recomendado pela legislação vigente, assim como os teores de clorofila-a, fósforo total e oxigênio dissolvido, o que apontam para a necessidade de reduzir o aporte de nutrientes ao reservatório. Este estudo permitiu a identificação de quatro compartimentos no Reservatório Guarapiranga: um compartimento localizado na região de entrada do córrego do Parelheiros, com características de zona fluvial; um compartimento na região do braço da Guarapiranga onde ocorre a entrada do Rio Embu-Guaçu, onde foram observados os menores valores para condutividade elétrica, sólidos totais, fósforo total, nitrogênio total e material particulado em suspensão; um compartimento com características de zona de transição; e um compartimento na região jusante, onde foram observados os maiores valores para transparência da água, nitrogênio total e maior participação das fração orgânica do material em suspensão, sólidos totais e pH.

GUIMARÃES (2011) realizou uma pesquisa que teve por objetivo avaliar a concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento superficial coletadas em cinco pontos ao longo do Reservatório Guarapiranga em duas campanhas de coleta (abril de 2009 e junho de 2010). As concentrações de elementos maiores (Fe K e Na), traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U, V e Zn, e terras raras: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) foram determinadas por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). A técnica de ICP OES foi aplicada para determinar as concentrações dos elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn, Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) para Cd e Pb e CV AAS para

Hg. Os resultados obtidos por INAA foram comparados aos valores de referência do NASC (*North American Shale Composite*), UCC (*Upper Continental Crust*) e de solos coletados na região do parque Guarapiranga e o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (I_{geo}) foram calculados para esses dados. As concentrações dos metais foram comparadas aos valores orientadores de TEL e PEL e Valores de Referência Regionais (VRR) de sedimentos da Bacia do Alto Tietê. Os resultados de FE e I_{geo} apresentaram enriquecimento significativo para o elemento Zn em relação aos valores de solo da Guarapiranga, indicando sedimentos moderadamente poluídos, de acordo com a classificação I_{geo} e evidenciando a ação antrópica sobre o reservatório. Foram encontrados valores acima de PEL para o elemento Cu na região da captação de água da SABESP, valores acima de TEL para os elementos Cr, Pb e Zn no Braço do Rio Embu-Guaçu e valores acima de TEL para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no Braço do Rio Parelheiros. As elevadas concentrações de Cu no sedimento são atribuídas à aplicação do algicida sulfato de cobre, principalmente nos pontos localizados próximos à captação de água pela SABESP. O monitoramento anual do sedimento do Reservatório Guarapiranga realizado pela CETESB mostrou-se adequado, pois houve pouca variação na concentração dos metais entre as duas campanhas de coleta, dentro do intervalo de tempo de quase um ano entre as campanhas. Entretanto, as diferenças nas concentrações dos elementos analisados entre os locais de coleta evidenciaram a necessidade de mais pontos de coleta para monitoramento da qualidade da água no reservatório.

Um estudo realizado por RODRIGUES (2011) verificou a composição e distribuição espacial e temporal de macrófitas aquáticas presentes no Reservatório Guarapiranga. Este estudo revelou a existência de 133 espécies de macrófitas aquáticas no reservatório, sendo 9 espécies flutuantes livres. As espécies *Polygonum ferrugineum* e *Salvinia herzogii* foram dominantes no reservatório na época em que o estudo foi conduzido e a maioria das espécies consideradas de ocorrência comum possui potencial de infestação, sendo as espécies *E. crassipes* e *P. stratiotes* classificadas como de ocorrência comum. Foi constatada heterogeneidade espacial do reservatório relacionada à distribuição de macrófitas aquáticas e existem espécies restritas a determinadas partes do reservatório, como por exemplo, a espécie *S. molesta* que só foi encontrada na região do

Embu-Guaçu. O nível de água do reservatório influencia na riqueza de espécies e cobertura das mesmas e foi observado que, com elevação do nível da água, a área de cobertura de macrófitas flutuantes (*P. stratiotes* e *S. herzogii*) aumentou.

MONTEIRO et al. (2012) avaliaram a distribuição espacial de metais e metaloides em sedimentos coletados em 14 pontos ao longo do Reservatório Guarapiranga. As concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Mn, Pb, Ti, V e Zn foram determinadas por ICP OES e os resultados foram comparados com os valores orientadores estabelecidos pelo CCME, TEL e PEL. Os resultados demonstraram altas concentrações de Cu para a maioria dos pontos de coleta, os quais excederam os valores de TEL e PEL, em especial para os pontos localizados próximos ao local onde a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) realiza a captação de água no reservatório. As concentrações dos elementos As, Cr e Zn excederam os valores de TEL para diversos pontos de coleta. A avaliação espacial dos elementos analisados permitiu a identificação de prováveis fontes e a correlação com esses elementos.

SILVA (2013) avaliou as condições ecotoxicológicas e limnológicas dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, em cinco pontos próximos à captação de água pela SABESP, onde foram coletadas amostras de água e sedimento para cada reservatório. No sedimento, os parâmetros físicos e químicos analisados foram: pH, temperatura, granulometria, teor de matéria orgânica e metais (Cd, Cu, Ni, Zn, Pb e Mn). O Reservatório Guarapiranga foi classificado como supereutrófico, o que pode ser explicado pelas áreas densamente ocupadas no entorno da mesma. No geral, os dados sugerem maior potencial tóxico no sedimento do que na água e houve correlação entre os metais encontrados no sedimento e a toxicidade obtida nos testes ecotoxicológicos. Dentre os metais analisados, apenas o Pb ficou abaixo do Valor de Referência Regional para a Bacia do Alto Tietê, no entanto, ainda assim se mostrou como um dos supostos causadores da toxicidade no sedimento.

POMPÊO et al. (2013) avaliaram a qualidade do sedimento do Reservatório Guarapiranga quanto ao teor dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn, utilizando Valores-Guia de Qualidade do Sedimento (VGQS) baseados na teoria do Equilíbrio e Partição (EqP), empíricos (TEL e PEL) e Valores de Referência Regionais (VRR). As amostras de sedimento para as análises de SEM (*Simultaneously Extracted*

Metals) e AVS (*Volatilizable Sulphide by Acidification*) foram coletadas em onze pontos ao longo do reservatório em outubro de 2016. Testes de toxicidade também foram empregados em amostras de água e sedimento, as quais foram coletadas em maio de 2011 (período seco) e janeiro de 2012 (período chuvoso). As elevadas concentrações de Cu encontradas nos sedimentos da região de captação de água são preocupantes, sendo conveniente avaliar a viabilidade da continuidade do emprego do algicida sulfato de cobre para controlar o crescimento de algas. Este estudo concluiu que os metais encontrados não estão biodisponíveis para assimilação pela biota aquática, não apresentando toxicidade provável. Entretanto, a oxigenação em toda a coluna de água pode permitir a biodisponibilidade, afetando a qualidade da água do manancial. Além disso, foi constatada heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento, sendo uma porção de melhor qualidade na parte rasa do reservatório e outra com elevados teores de metais na zona de barragem, o que reflete a utilização e ocupação do solo no entorno do reservatório e a intensa aplicação de sulfato de cobre.

PIRES et al. (2015) conduziram um estudo sobre algumas variáveis limnológicas de quatro reservatórios (Billings, Guarapiranga, Jundiaí e Paiva Castro) com estados tróficos diferentes da RMSP, incluindo o Reservatório Guarapiranga, a fim de caracterizar a qualidade da água nesses ambientes. As amostras de água foram coletadas entre outubro de 2011 e setembro de 2012, na subsuperfície, no compartimento pelágico. Foram realizados ensaios físicos e químicos e o Índice de Estado Trófico (IET) foi calculado. Os Reservatórios Billings e Guarapiranga foram classificados como eutróficos, apresentando as maiores concentrações de fósforo total, nitrogênio e clorofila-a e as menores concentrações de oxigênio dissolvido para o Reservatório Guarapiranga, em comparação com os outros reservatórios estudados. Os resultados demonstraram a necessidade de implementar medidas estratégicas para reduzir as concentrações de fósforo e nitrogênio, a fim de minimizar a eutrofização artificial. No entanto, medidas como aprimorar a coleta e tratamento de esgoto são atividades complexas, principalmente em áreas urbanas com ocupação irregular. O estudo aponta para a necessidade de implementação dessas medidas, com o intuito de controlar e remediar a eutrofização nesses reservatórios.

A CETESB avalia a qualidade dos sedimentos do Reservatório Guarapiranga desde 2002, com o intuito de complementar a avaliação da qualidade desse ecossistema aquático. Atualmente, o ponto de monitoramento (GUAR 00900) utilizado pela CETESB para avaliação da qualidade dos sedimentos está localizado próximo ao local onde a SABESP realiza a captação de água no reservatório. Além desse local, há um ponto de monitoramento para avaliação da qualidade da água localizado no meio do braço do Rio Parelheiros (GUAR 00100). No ano de 2015, o reservatório manteve a classificação química péssima de anos anteriores, de acordo com o Critério para avaliação da Qualidade do Sedimento (CQS) da CETESB, indicando sedimentos altamente contaminados, com concentrações de metais praticamente constantes em relação aos valores históricos e com significativos estoques de fósforo. Além disso, o reservatório obteve a classificação Superetrófica e Eutrófica para os pontos GUAR 00100 e GUAR 00900, respectivamente (CETESB, 2016).

O estudo realizado por PIRES et al. (2017) teve como objetivo determinar a intensidade histórica da poluição no Reservatório Guarapiranga, por meio da abordagem de integração entre as condições pretéritas e a amostragem de um testemunho sedimentar longo, com sequência estratigráfica preservada, utilizando multitraçadores ambientais de impactos antrópicos. Um testemunho sedimentar foi coletado no dia 24 de fevereiro de 2010 na porção norte da represa (área da barragem), com o intuito de avaliar o histórico de impactos na represa nos últimos 91 anos (ao redor de 1919/1923 a 2010). Foram avaliados os teores de metais e elementos traço, HPAs e substâncias orgânicas persistentes no compartimento sedimentar da represa. A determinação da concentração dos elementos Ag, Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Sc, V e Zn foi realizada por ICP OES e dos elementos As, Cd, Hg, Pb, Sb e Se foi feita por GF AAS e geração de hidretos. O estudo indicou diferentes períodos de sedimentação, permitindo estabelecer a linha de base (pré-impacto) das concentrações de metais no reservatório e a reconstrução histórica da poluição. Foram observados valores crescentes de enriquecimento para As, Cr e Zn a partir de 1991, por meio da utilização das ferramentas Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação. Além disso, foi observado um aumento expressivo na distribuição de Cu a partir de 1991, devido à aplicação do algicida sulfato de cobre,

que teve início a partir de 1985. Dessa forma, constatou-se que os metais encontrados nos sedimentos do reservatório a partir de 1996 tem origem antrópica e são provenientes do descarte de efluentes industriais e lixo urbano e da lavagem e escoamento do solo no entorno, com exceção do Cu.

3.2 Macrófitas aquáticas

As macrófitas são definidas como plantas superiores de tamanho macroscópico presentes em ambientes aquáticos. Esse grupo de vegetais desempenha funções essenciais para a manutenção da vida. São responsáveis pela oxigenação da água, são refúgio e fonte de alimento para muitas espécies, atuam como filtros e podem proteger as margens dos corpos d'água contra a erosão. Seu crescimento varia de acordo com as condições climáticas, com as concentrações de nutrientes e o espaço livre entre as plantas, entre outros fatores (CETESB, 2011; ESTEVES, 1998; PÔMPEO, 2008b).

As macrófitas aquáticas podem ser classificadas de acordo com a forma em que se encontram no ambiente. No Brasil, a classificação de Esteves, de 1998 é comumente aceita (PÔMPEO, 2008b).

De acordo com ESTEVES (1998), as macrófitas são preferencialmente classificadas quanto ao seu biótipo, o que reflete principalmente o grau de adaptação desses vegetais ao meio aquático. Os grupos ecológicos nos quais as macrófitas são classificadas são relacionados a seguir:

a) Macrófitas aquáticas emersas: plantas enraizadas no sedimento e com folhas fora d'água. Ex.: *Typha*, *Pontederia*, *Echínodorus* e *Eleocharis*.

b) Macrófitas aquáticas com folhas flutuantes: plantas enraizadas no sedimento e com folhas flutuando na superfície da água. Ex.: *Nymphaea*, *Vitoria* e *Nymphoides*.

c) Macrófitas aquáticas submersas enraizadas: plantas enraizadas no sedimento, que crescem totalmente submersa na água. Ex.: *Myriophyllum*, *Elodea*, *Egeria*, *Hydrilla*, *Vallisneria*, *Mayaca* e a maioria das espécies do gênero *Potamogeton*.

d) Macrófitas aquáticas submersas livres: são plantas que têm rizoides pouco desenvolvidos e que permanecem flutuando submergidas na água em locais de pouca turbulência. Ex.: *Utricularia* e *Ceratophyllum*.

e) Macrófitas aquáticas flutuantes: são aquelas que flutuam na superfície da água. Geralmente seu desenvolvimento máximo ocorre em locais protegidos pelo vento. Neste grupo destacam-se: *Eichhornia crassipes*, *Salvinia*, *Pistia*, *Lemna* e *Azolla*.

Os nutrientes mais importantes para as macrófitas são o nitrogênio e o fósforo, os quais são encontrados em grande quantidade no esgoto doméstico e nos resíduos das cidades. Dessa forma, em ambientes onde há abundância de nutrientes e luz, sua proliferação pode ocorrer de forma descontrolada, como já aconteceu e como ocorre atualmente no Reservatório Guarapiranga (PÔMPEO, 2008b).

Segundo THOMAZ e CUNHA (2010), as macrófitas aquáticas demonstram um importante papel como estruturadores de ambiente, são extremamente influentes na composição da fauna associada e influenciam nas relações interespecíficas. A complexidade estrutural das macrófitas oferece um *habitat* para outros organismos, onde a possibilidade de alimento disponível é maior, o que atrai outros organismos que se relacionam entre si, utilizando essas plantas como um abrigo local. As macrófitas invasoras representam motivo de preocupação, pois podem levar à homogeneização do ambiente, afetando diretamente a fauna e flora nativas. Entretanto, a complexidade estrutural oferecida pelas macrófitas pode elevar a riqueza e diversidade do ambiente, afinal estas representam um papel de suma importância em comunidades aquáticas e podem ser utilizadas como ferramentas de gerenciamento, considerando a restauração da biodiversidade.

3.2.1 O papel das macrófitas como complemento dos estudos ambientais

As macrófitas são utilizadas para monitoramento de ambientes aquáticos pela utilização das alterações na composição das comunidades como indicadores de impacto (estudos fitossociológicos) e pela utilização de ensaios químicos da matriz vegetal para determinar a bioacumulação de contaminantes (estudos de bioacumulação). Os estudos de bioacumulação de metais em macrófitas aquáticas flutuantes permitem avaliar o grau de contaminação de tais elementos no ambiente aquático (CETESB, 1996; 2011).

De acordo com PEDRALLI (2003), a utilização de macrófitas aquáticas como bioindicadores de qualidade de águas superficiais mostra-se uma excelente alternativa e de baixo custo, porém é preciso ter um conhecimento aprofundado das condições que limitam sua ocorrência e crescimento.

A presença de macrófitas pode fornecer algumas informações sobre o ambiente no qual estão inseridas. As espécies popularmente conhecidas como Aguapé, Alface d'Água e Orelha-de-Rato são indicadoras de ambientes aquáticos impactados e se desenvolvem melhor em locais com alta concentração de matéria orgânica (PÔMPEO, 2008b).

A literatura pertinente à fitorremediação utilizando plantas aquáticas fornece dados encorajadores, o que despertou a atenção de pesquisadores e cientistas para continuar os estudos neste campo. A fitorremediação de águas contaminadas utilizando macrófitas aquáticas mostra-se uma boa opção a longo prazo. Uma grande quantidade de espécies de plantas aquáticas tem sido testada pela remediação de elementos tóxicos de sistemas de água doce (RAHMAN; HASEGAWA, 2011).

Em sistemas aquáticos de fitorremediação, as plantas aquáticas podem ser encontradas flutuando na superfície da água ou submersas na água. As plantas hiperacumuladoras aquáticas flutuantes absorvem ou acumulam contaminantes pelas raízes, enquanto as plantas submersas acumulam metais por todo o corpo (RAHMAN; HASEGAWA, 2011).

As macrófitas podem ter um papel importante a desempenhar no destino e impacto de xenobióticos presentes em ambientes de águas superficiais, pois a presença de macrófitas nos cursos d'água pode resultar em baixas concentrações ambientais de poluentes (CRUM et al., 1999; THOMAS e HAND 2011).

3.2.2 *Salvinia* sp (orelha-de-rato)

Macrófita aquática flutuante da família Salvinaceae (Figura 3.1). Possui tricomas (pêlos) que repelem a água, evitando que a superfície superior de sua folha se molhe. Suas raízes são adaptadas e atuam como uma esponja, auxiliando na filtração de nutrientes. É utilizada para purificação e oxigenação de água, serve de abrigo para organismos aquáticos e é forrageira (PÔMPEO, 2008b). As espécies do gênero *Salvinia* estão distribuídas pela América do Sul (Uruguai, Argentina,

Brasil e Paraguai), sendo que, a espécie *Salvinia herzogii* está amplamente distribuída no Reservatório Guarapiranga, enquanto que, as espécies *Salvinia minima* Baker e *Salvinia* cf *molesta* apresentam baixa abundância no reservatório (RODRIGUES, 2011).

Figura 3.1 – Macrófitas *Salvinia herzogii* (A) e *Salvinia molesta* (B).

Fonte: autor da dissertação.

3.2.3 *Eichhornia crassipes* (aguapé)

Espécie flutuante da família Pontederiaceae (Figura 3.2). Seu tamanho depende da concentração de nutrientes presentes na água; logo, em ambientes de água pura, não cresce muito. É considerada bioindicadora de ambientes impactados e serve como alimento e *habitat* de pequenos organismos aquáticos (PÔMPEO, 2008b). A *E. crassipes* é uma espécie nativa do Brasil, porém foi introduzida em muitas áreas tropicais e temperadas do mundo. No Brasil ocorre nos estados do Amazonas, Maranhão, Pernambuco, Bahia, Mato Grosso, Distrito Federal, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná e Santa Catarina (RODRIGUES, 2011).

Figura 3.2 – Macrófita *Eichhornia crassipes*.

Fonte: autor da dissertação.

3.2.4 *Pistia stratiotes* (alface d'água)

Macrófita aquática flutuante da família Araceae (Figura 3.3). Possui folha rosulada e esponjosa, sendo composta por 11% de proteína, 4,2% de cálcio na matéria seca e 90% de água. É considerada bioindicadora de poluição e de presença de metais tóxicos, pois prolifera de forma agressiva em ambientes muito poluídos, ricos em nutrientes. É utilizada em piscicultura, como alimento para caramujos, insetos, peixes e aves e suas folhas têm uso medicinal (PÔMPEO, 2008b). Esta espécie possui distribuição cosmopolita tropical e subtropical, ocorrendo em quase todo o Brasil (RODRIGUES, 2011).

Figura 3.3 – Macrófita *Pistia stratiotes*.

Fonte: autor da dissertação.

3.2.5 A importância das macrófitas em um reservatório

A criação de um reservatório implica na formação de um ecossistema lântico, onde ocorrerá um processo de sucessão, com substituição gradativa das espécies. Por conseguinte, em um determinado estágio ao longo do tempo, esses ambientes serão habitados por macrófitas aquáticas, seja em pequena ou grande escala (THOMAZ; BINI, 1998).

Em geral, o grau de desenvolvimento das macrófitas em reservatórios pode ser associado a fatores como a profundidade, o índice de desenvolvimento de margem, o grau de exposição ao vento, declividade das margens, além da contribuição de nutrientes e dos padrões de flutuação dos níveis de água. Portanto, espera-se um maior desenvolvimento de macrófitas em um reservatório com menor profundidade, níveis de água constantes, com maior disponibilidade de nutrientes e elevados valores do índice de desenvolvimento de margens (THOMAZ; BINI, 1998).

As macrófitas flutuantes, em especial, podem produzir uma enorme quantidade de biomassa, que por sua vez contribui para o aumento da falta de oxigênio, o que proporciona condições favoráveis para a formação de gás sulfídrico (H_2S), um gás nocivo à vida que é um dos principais responsáveis pelos baixos valores de pH da água em ambientes lênticos (ESTEVES, 1998).

O controle da biomassa de macrófitas aquáticas em reservatórios desperta interesse técnico e científico, pois tal fato sugere uma forma de controlar o crescimento de macrófitas aquáticas, agindo direto sobre as causas, ao invés de agir sobre as consequências (THOMAZ; BINI, 1998).

O crescimento excessivo de macrófitas aquáticas em reservatórios pode acarretar inúmeros prejuízos, como impossibilidade de navegação, obstrução ou redução do fluxo de entrada de água nas turbinas, criação de condições favoráveis à proliferação de mosquitos e caramujos transmissores de doenças e diminuição da concentração de oxigênio do meio. De um modo geral, quando há um aumento significativo na população de macrófitas aquáticas em um determinado ambiente, atribui-se a dois fatores principais: escassez de predadores e aumento do grau de eutrofização (ESTEVES, 1998).

3.2.6 O manejo de macrófitas

A atividade de manejo só deve ser aplicada após avaliar o papel e a importância ecológica das macrófitas aquáticas para o ecossistema, o que demanda monitoramento periódico para obter uma série de dados que auxiliarão no gerenciamento ambiental visando o manejo (POMPÊO, 1999).

Segundo THOMAZ e BINI (1998), o manejo de macrófitas aquáticas implica num certo grau de impacto ao ecossistema em questão, o que independe do método utilizado. Portanto, é fundamental aplicar medidas atenuantes, como:

- Manutenção de áreas íntegras de região litorânea, onde há presença de diversas espécies de macrófitas;
- Avaliação dos riscos ambientais da aplicação de uma técnica de manejo;
- Monitoramento dos impactos;
- Adoção de políticas conjuntas de manejo;

- Avaliação da necessidade de emprego do manejo, afinal o fato de existirem macrófitas no ambiente não significa que há a necessidade de aplicar um controle ou manejo.

Para o manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios, controlar fatores ambientais em larga escala, como a temperatura, precipitação e a disponibilidade de nutrientes é uma tarefa muito complexa. Quanto maior e melhor for o conhecimento sobre a ecologia de macrófitas aquáticas, maiores serão os subsídios para auxiliar no processo de manejo (POMPÊO, 1999).

Impreterivelmente, deve-se incentivar a utilização de métodos de controle menos impactantes, e é importante destacar que um efetivo controle dos reservatórios só é possível através de um trabalho em conjunto realizado pelo setor elétrico, pesquisadores, órgão de controle ambiental e pela sociedade (THOMAZ; BINI, 1998).

3.3 Trabalhos utilizando macrófitas aquáticas

Há poucos estudos disponíveis na literatura referentes à aplicação de macrófitas para avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, ou seja, estudos de bioacumulação para estimar a extensão da contaminação desses ambientes por elementos potencialmente tóxicos, utilizando espécies de macrófitas como bioindicadoras. A maioria dos dados existentes referem-se a estudos de sorção de elementos traço, geralmente realizados em laboratório sob condições controladas. Esses estudos de sorção avaliam a capacidade e eficiência de sorção e bioacumulação de elementos traço por determinadas espécies de macrófitas aquáticas, visando a aplicação dessas espécies em processos de fitorremediação e no tratamento de efluentes. A seguir, são apresentados alguns estudos que tratam das mais diversas utilizações dessas plantas aquáticas.

VALITUTO et al. (2006) investigaram a concentração de 41 elementos, incluindo alguns metais potencialmente tóxicos e elementos terras raras, em quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea*) presentes nos reservatórios Santana e Vigário (Rio de Janeiro, Brasil) e verificaram que as espécies estudadas são eficientes acumuladoras, contribuindo para a manutenção da qualidade da água.

Um estudo realizado por SOARES et al. (2008), avaliou a bioacumulação de elementos traço pela espécie de macrófita *S. auriculata* e a ocorrência desses elementos em amostras de água natural da cidade de Ouro Preto (Minas Gerais, Brasil). Os elementos Ce, Th, Hf, Sb, Sc, Rb, Fe, Zn, Co, Au, La e Br foram determinados por INAA, utilizando o método K_0 . O estudo concluiu que esta espécie é capaz de absorver e acumular elementos presentes na água em concentrações muito baixas, sugerindo a possibilidade de utilização desta espécie de macrófita em processos de regeneração de efluentes de mineração e de outras atividades industriais e para monitorar a concentração desses elementos em ambientes aquáticos.

A contaminação por metais (Pb, Cd, Ni e Mn) em diferentes espécies de macrófitas aquáticas presentes em quatro reservatórios (Ilorin, Nigéria) foi avaliada por OGUNKUNLE et al. (2015), sugerindo que a espécie *P. stratiotes* é acumuladora moderada do elemento Mn em ambientes aquáticos contaminados por metais tóxicos e esse potencial de bioacumulação da espécie pode ser aplicado para biomonitoramento e fitorremediação deste elemento nesses ambientes.

KASSAYE et al. (2016) avaliaram a contaminação por metais e metaloides (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e Mn) em macrófitas aquáticas presentes nos lagos Koka, Ziway e Awassa (Etiópia). Os autores constataram que, algumas das espécies analisadas, incluindo a espécie *E. crassipes*, podem acumular altas concentrações desses elementos, em comparação com as concentrações encontradas no ambiente (água e sedimento), indicando a possibilidade de utilização destas espécies como indicadores de poluição de ecossistemas aquáticos.

A capacidade de sorção de Cd da água por espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*Salvinia herzogii*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Hydromistia stolonifera*) foi verificada por MAINE, DUARTE e SUÑE (2001), por meio de experimentos que simularam as condições naturais do ambiente em que essas espécies de plantas estão inseridas. O estudo foi realizado durante o período de temperaturas mais baixas verificadas ao ano. As quatro espécies de plantas estudadas são eficientes bioacumuladoras de Cd, no entanto, a espécie *P. stratiotes* apresentou desempenho superior na sorção deste metal, em comparação com as outras espécies, além de possuir uma alta taxa de

crescimento. Dessa forma, o foco do estudo foi a espécie *P. stratiotes*, que apresentou aumento da concentração de Cd principalmente em suas raízes e apresentou taxas de sorção mais altas nas primeiras 24h de experimento. A espécie continuou removendo o metal da água mesmo quando já apresentava sintomas causados pela toxicidade (4 e 6 mg Cd L⁻¹). A sorção de Cd pelas raízes é mais rápida do que a translocação do metal para a parte aérea da planta, a qual teve início desde o primeiro contato da macrófita com a água contaminada, e continuou ocorrendo durante todo o experimento. Quanto maior a concentração inicial de Cd na solução, maior a taxa de sorção.

Um estudo realizado por MAINE, SUÑE e LAGGER (2004) avaliou a capacidade de sorção de Cr da água por espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*S. herzogii* e *P. stratiotes*) e o comportamento dessas espécies em diferentes concentrações (1, 2, 4 e 4 mg Cr L⁻¹), por meio de experimentos que simularam as condições naturais do ambiente em que estas espécies de macrófitas estão inseridas. O estudo concluiu que ambas as espécies são capazes de reduzir o teor de Cr da água para concentrações muito baixas. A espécie *P. stratiotes* apresentou sintomas causados pela toxicidade para concentrações de Cr acima de 2 mg L⁻¹, porém a espécie continuou removendo o metal da água. O aumento da concentração de Cr ocorreu especialmente nas raízes, para ambas as espécies, e quanto maior a concentração inicial de Cr, maior a taxa de bioacumulação. A adsorção de Cr pelo contato direto entre as folhas e a solução é a principal causa do aumento da concentração do metal nas partes aéreas das plantas, uma vez que a translocação do metal ocorreu de forma precária. Ambos os mecanismos foram processos rápidos que ocorreram nas primeiras 24h de experimento. O mecanismo de sorção de Cr envolve dois estágios, um lento e um rápido. O estágio rápido é produzido nas primeiras horas e ocorre devido à adsorção pelas raízes e folhas, sendo similar para as duas espécies de macrófitas. A translocação do metal das raízes para a parte aérea também é um processo rápido. O estágio lento é diferente para cada espécie, provavelmente porque uma precipitação do Cr ocorre induzida pelas raízes de *P. stratiotes*.

Os processos de bioacumulação de cádmio e cromo por duas espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*Salvinia herzogii* e *Pistia stratiotes*) foram estudados por SUÑE et al. (2007), demonstrando que a remoção dos metais da

solução envolve dois estágios, um rápido e um lento. Os processos de sorção de Cd são processos biológicos na espécie *S. herzogii* e sorção, quelação e troca iônica na espécie *P. stratiotes*, enquanto os processos de sorção de Cr em ambas as espécies são sorção, quelação e troca iônica.

SKINNER, WRIGHT e PORTER-GOFF (2007) avaliaram a eficiência de quatro espécies de macrófitas (*Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Scirpus tabernaemontani* e *Colocasia esculenta*) em acumular mercúrio em suas raízes, demonstrando que as espécies removeram de forma efetiva o Hg presente na água por sorção pela raiz e acumulação durante o período de exposição. Foi verificado que, quanto maior a concentração do metal na água, maior a quantidade de Hg removido pelas plantas, especialmente pelas raízes de *P. stratiotes*, as quais demonstraram a maior capacidade de sorção e acumulação, seguida por *E. crassipes*.

GONÇALVES JÚNIOR et al. (2008) demonstraram a capacidade e eficiência na remoção dos metais potencialmente tóxicos Cd, Pb e Cr de biofertilizantes de dejetos suínos pela macrófita *E. crassipes*, constatando que as maiores concentrações foram encontradas no sistema radicular e não na parte aérea da macrófita. Portanto, essa espécie pode ser utilizada como bioindicadora e na remoção desses metais tóxicos em sistemas de tratamento de dejetos suínos.

HENARES (2008) avaliou a eficiência de uma *wetland* (área alagada) construída e povoada com duas espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*Eichhornia crassipes* e *Salvinia molesta*) para otimizar o tratamento do efluente de viveiro de manutenção de camarões reprodutores, concluindo que, a *wetland* construída e povoada apenas com *S. molesta* e com *E. crassipes* + *S. molesta* foi menos eficiente no tratamento do efluente de interesse, do que a *wetland* construída e povoada apenas por *E. crassipes*.

A capacidade de redução do cromo (VI) para cromo (III) por três espécies de macrófitas (*S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes*) foi investigada por MARTIN (2008), verificando que as espécies analisadas são bioacumuladoras de Cr e podem ser utilizadas no tratamento de efluentes contaminados por Cr (III) ou, principalmente, por Cr (VI), uma vez que as mesmas são capazes de bioacumular cromo em suas raízes e folhas e reduzir o estado de oxidação do metal, de uma forma altamente tóxica para outra menos tóxica.

O potencial da espécie *P. stratiotes* em acumular metais (Cu, Mn, Zn, Cd Pb e Ni) foi avaliado por GALAL e FARAHAT (2015), verificando que as concentrações dos metais foram mais elevadas nas raízes do que na parte aérea da planta. A espécie acumulou concentrações de Mn maiores que 100 mg kg⁻¹ em suas raízes, sendo considerada uma hiperacumuladora para este metal. As correlações significativas e positivas dos metais Cd e Ni na água e na macrófita sugerem seu potencial uso como bioindicador e biomonitor desses metais.

VIEIRA (2016) avaliou a capacidade de bioissorção das espécies de macrófitas *Pistia stratiotes*, *Limnobium laevigatum*, *Lemna* sp, e *Azolla* sp, quando expostas a diferentes concentrações de urânio em solução, e em rejeito radioativo. As macrófitas que apresentaram as maiores capacidades de sorção foram avaliadas com rejeito radioativo real. O estudo concluiu que as espécies *Lemna* sp e *Azolla* sp apresentaram as maiores capacidades de sorção, sendo que a *Azolla* sp é a mais eficaz no processo de bioissorção, pois necessita de um tempo menor para remover o urânio da solução. As macrófitas são bioissorventes de fácil manipulação, estáveis e apresentam potencial para serem empregadas no tratamento de rejeitos radioativos.

3.4 Sedimento

Os sedimentos são considerados uma das matrizes mais complexas existentes nos ecossistemas aquáticos e podem ser definidos como camadas de partículas minerais e orgânicas, frequentemente de granulometria fina, presentes no fundo de corpos d'água. São constituídos por uma mistura de argila, areia, sais minerais e matéria orgânica. Sua composição pode variar de totalmente mineral até com predominância orgânica, dependendo de aspectos naturais e antrópicos. Este compartimento é de extrema importância ambiental, pois são considerados depósitos de muitas substâncias químicas, especialmente metais tóxicos e compostos orgânicos que, por sua vez, podem ser transferidos para os organismos que habitam essa região (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006; BAIRD; CANN, 2011).

Os sedimentos são formados por processos físicos, químicos e biológicos e pela deposição destes nos leitos de corpos hídricos. O material sedimentar entra em um corpo hídrico pela erosão ou pela formação de lamaçal em uma costa. Dessa forma, materiais como argila, areia e matéria orgânica são

transportados para o interior de um corpo d'água, formando camadas sedimentares (MANAHAN, 2013).

A biodisponibilidade é um fator importante relacionado à presença de contaminantes em sedimentos e é definida como o grau em que uma substância pode ser absorvida pelo sistema de um organismo. De extrema relevância é o processo de transferência de espécies químicas dos sedimentos para as cadeias alimentares aquáticas por meio de organismos que passam a maior parte de seus ciclos de vida em contato com sedimento ou vivendo neles. Embora os sedimentos sejam considerados repositórios de contaminantes, reduzindo o dano ambiental que causam, eles também atuam como fontes poluidoras que se manifestam por meio de processos físicos, químicos ou biológicos (MANAHAN, 2013).

Em sedimentos anóxicos, há a predominância de sulfetos metálicos causada pela redução microbiana do sulfato a sulfeto. Os sulfetos possuem solubilidades muito reduzidas, por isso tendem a limitar a biodisponibilidade de metais em sedimentos com essas características. No entanto, a exposição desses sedimentos ao ar e a posterior oxidação de sulfetos a sulfatos pode liberar uma quantidade expressiva de metais (MANAHAN, 2013).

As propriedades físicas e químicas dos sedimentos têm sido utilizadas em inúmeras aplicações, tais como: rastrear eventos de erosões passadas, fonte e magnitude de poluição por metais e outros tipos de contaminantes (SMOL, 2008).

Os sedimentos da bacia de drenagem fornecem um registro completo, confiável e contínuo das alterações ambientais ocorridas no ambiente ao longo dos anos. Essas informações (físicas, químicas e biológicas) podem ser utilizadas para reconstruir condições limnológicas. A análise do sedimento superficial representa as condições ambientais recentes e o sedimento de fundo representa o material depositado antes de o reservatório ser submetido a uma situação de estresse, ou seja, representa as condições de pré-impacto (SMOL, 2008).

A paleolimnologia é a ciência multidisciplinar que utiliza informações físicas, químicas e biológicas preservadas em perfis sedimentares para reconstruir as condições pretéritas do ambiente em ecossistemas aquáticos (SMOL, 2008).

A análise dos principais componentes dos sedimentos (matéria orgânica, pigmentos, entre outros) permite identificar o início e a evolução do processo de eutrofização. Além disso, é possível verificar as alterações ocorridas na fauna e

flora de um lago por meio do estudo de restos de animais (em geral, exoesqueletos de alguns invertebrados) e de fitoplâncton (carapaças de diatomáceas). Os sedimentos podem ser utilizados para estudar a distribuição espacial e temporal de poluentes e pelo uso dos registros biológicos preservados nesses perfis sedimentares é possível avaliar os efeitos na estrutura das comunidades e na biota pretéritas (ESTEVES, 1998; SMOL, 2010).

Em reservatórios urbanos sob grandes condições de estresse é de suma importância a avaliação e monitoramento dos sedimentos, especialmente quando se trata de um importante manancial utilizado para abastecimento público, assim como o Reservatório Guarapiranga. O histórico de poluição antrópica nos sedimentos deste reservatório tem sido retratado ao longo dos anos e a concentração de nutrientes e a presença de metais traço nos sedimentos deste reservatório são fortes indicativos de contaminação antrópica (PADIAL, 2008; PATELLA, 1998; PIRES et al., 2017; MOZETO et al., 2003; MOZETO; SILVÉRIO; SOARES, 2001).

3.5 Conceitos gerais sobre Ecotoxicologia de sistemas aquáticos

Quase todas as atividades humanas podem ser consideradas fontes potenciais de contaminantes para os ambientes aquáticos e terrestres. As fontes que são identificáveis no espaço e no tempo são chamadas de pontuais, como por exemplo, o lançamento de esgotos domésticos urbanos em corpos d'água. No entanto, em termos temporais e espaciais, não é possível identificar o ponto de lançamento de contaminantes no sistema aquático, sendo esse tipo de contaminação chamado de fontes não pontuais ou difusas, tais como, o arraste de nutrientes e pesticidas pelo escoamento superficial em áreas cultivadas, dentre outros (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A Ecologia estuda as relações entre os seres vivos e o ambiente, enquanto que, a Toxicologia estuda os efeitos adversos de determinada substância num dado organismo, buscando esclarecer o mecanismo de ação tóxica no mesmo. Embora sejam duas ciências com estruturas e objetivos distintos, ambas estão relacionadas aos problemas de poluição ambiental (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A Ecotoxicologia é uma associação dos conhecimentos de Ecologia com os da Toxicologia, que surgiu da necessidade de entender melhor alguns aspectos que se inter-relacionam entre essas duas ciências. É uma ciência que envolve diversas áreas de pesquisa em que os mecanismos observados no ecossistema são resultantes de combinações de muitos processos. No Brasil, o ecossistema aquático tem sido o mais estudado (FERNICOLA et al., 2003; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

No ambiente natural, muitos xenobióticos potencialmente tóxicos podem ser encontrados, e cada um deles pode estar em uma concentração que, por si só, não consegue causar malefícios. No entanto, a interação com outras substâncias pode provocar danos. Além disso, substâncias potencialmente tóxicas podem ser mais ou menos perigosas, dependendo de aspectos climáticos, como a incidência de luz, a chuva, o granizo e a neve, contribuindo para o aporte de substâncias químicas no ambiente (FERNICOLA et al., 2003).

Uma vez liberada, uma substância química pode entrar na atmosfera, na litosfera, na hidrosfera ou na biosfera por diferentes mecanismos, tais como: uma substância pode sair da água por volatilização e um contaminante carregado pelo ar pode passar para a fase aquosa por dissociação; um contaminante presente no solo pode entrar na água por um processo de dessorção, assim como os contaminantes da água também podem adsorver-se sobre as partículas do solo; ou um contaminante do solo pode ser transportado para o ar circundante por meio de volatilização (FERNICOLA et al., 2003).

Uma vez no ambiente aquático, os materiais dissolvidos e particulados (orgânicos ou inorgânicos) se associam aos particulados suspensos presentes no ambiente, por meio de processos como a adsorção, complexação e reprecipitação, e tendem a sedimentar no fundo desses ambientes, agregando-se aos sedimentos. Este processo é bastante ativo em ambientes onde haja quantidades consideráveis de particulados finos, como o silte e argila (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Nos sedimentos, os contaminantes podem se associar a certas partículas, tornando-se não disponíveis para o ecossistema, sofrer transformações, dando origem a formas mais ou menos tóxicas, ou migrar para os organismos bentônicos ou para a coluna d'água. Elevadas concentrações de contaminantes no sedimento podem ou não provocar efeitos para a biota aquática, dependendo de

diversos fatores que modificam a biodisponibilidade e a toxicidade (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Além da água, a atmosfera também representa um meio de dispersão de contaminantes, assim como os particulados naturais, como os gerados por vulcões, de origem industriais (antrópicos) e de compostos gasosos (produtos de combustão e outros volatilizáveis). Esses compostos, após passarem por algumas alterações ainda na atmosfera, alcançam a superfície dos corpos d'água ou depositam-se no solo e sobre a vegetação. Posteriormente, são transportados pela ação da chuva para os recursos hídricos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

No processo de transporte, os compostos, orgânicos ou inorgânicos, contaminantes ou não (nutrientes) sofrem diversas alterações nas concentrações, que podem diminuir, aumentar ou sofrer transferência de fase. Esses compostos podem ser alterados em sua estrutura molecular, devido a processos como degradação e múltiplas reações químicas de que podem participar, resultando em um aumento, diminuição ou até mesmo a inativação do poder tóxico dessas substâncias (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

A transformação, a degradação e o sequestro de agentes químicos no ambiente podem ocorrer por meio de três processos: químico (por exemplo, oxidação atmosférica pelo O_2 e reações fotoquímicas), biológico (a degradação ocorre pela ação de microorganismos, principalmente bactérias, e ocorre em geral no solo e em sedimentos aquáticos) e físico (por exemplo, solubilidade e sedimentação gravitacional) (FERNICOLA et al., 2003).

Os organismos aquáticos podem ser expostos temporariamente (derrames acidentais de poluentes na água) aos contaminantes ou de forma crônica (contaminantes presentes no ambiente). Os contaminantes são captados pela biota por diferentes rotas, tais como: água, ar, solo e sedimento. A bioacumulação ocorre pela exposição a sedimentos, água ou alimento e é influenciada por processos biológicos (ecologia alimentar, hábitos, fisiologia e bioquímica das espécies) e pela composição de espécies químicas no ambiente (FERNICOLA et al., 2003).

A bioacumulação ocorre quando a concentração no organismo excede a concentração de nutriente no ambiente e é expressa quantitativamente como um fator de bioconcentração. A bioacumulação progressiva em cada nível trófico é definida como biomagnificação (WHO, 1992).

Os bioindicadores de poluição aquática são organismos que habitam ou estão diretamente associados a corpos hídricos. O estudo desses organismos fornece evidências da poluição, tanto pela acumulação de poluentes ou seus metabólitos quanto pelos efeitos causados pela exposição a esses poluentes aquáticos. Os peixes são os bioindicadores mais comuns da poluição deste tipo de ecossistema (MANAHAN, 2013).

3.6 Metais

O monitoramento de elementos químicos no ambiente tem sido motivo de grande preocupação. Dos noventa e dois elementos químicos que ocorrem naturalmente, cerca de trinta metais e metaloides são considerados potencialmente tóxicos para os seres humanos, tais como: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb e Bi (SARKAR, 2002).

Os metais são geralmente definidos de acordo com suas propriedades físicas no estado sólido. As principais propriedades físicas dos metais são: alta refletividade, responsável pelo brilho metálico característico; alta condutividade elétrica, decrescente com o aumento da temperatura; alta condutividade térmica e propriedades mecânicas, tais como, dureza e ductilidade. No estado sólido também são caracterizados pela sua estrutura cristalina, pelas ligações químicas específicas e pelas propriedades magnéticas. Entretanto, as propriedades dos metais em solução aquosa são mais adequadas para explicar seus efeitos tóxicos. Desta forma, metais podem ser definidos como elementos que, em sistemas biológicos, reagem perdendo um ou mais elétrons para formar cátions (NORDBERG et al., 2007).

Os elementos metálicos são encontrados em todos os organismos vivos e desempenham uma variedade de funções, podendo ser elementos estruturais, estabilizadores de estruturas biológicas, componentes de mecanismos de controle, como por exemplo, nervos e músculos e, em particular, são ativadores ou componentes de sistemas redox. Dessa forma, muitos metais são essenciais para a sobrevivência e saúde dos animais e seres humanos, como por exemplo, ferro, zinco, cobre, molibdênio e selênio, e a deficiência desses elementos resulta em prejuízos das funções biológicas. No entanto, alguns metais são motivo de

preocupação em decorrência de suas propriedades tóxicas. Além disso, os metais considerados essenciais também podem ser tóxicos, quando estão presentes em altas concentrações (NORDBERG et al., 2007; SARKAR, 2002).

Os metais podem ser encontrados nos mais diversos compartimentos ambientais, tais como solo, água, ar, sedimento, organismos vivos e nas mais variadas formas químicas e propriedades, presentes como elementos essenciais (micronutrientes), ou como contaminantes (QUINÁGLIA, 2006).

No ecossistema aquático, os metais podem estar distribuídos de vários modos nos compartimentos (coluna d'água e seus particulados suspensos, sedimentos e água intersticial), tais como: livres e dissolvidos; complexados, fraca ou fortemente, pela matéria orgânica (geopolímero, ácidos húmicos e fúlvicos); complexos solúveis, adsorvidos nas partículas coloidais e nos particulados orgânicos e inorgânicos suspensos na água; e insolubilizados, usualmente como sulfetos e carbonatos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Além dos seres humanos, outras espécies animais e as plantas também podem sofrer efeitos deletérios dos metais. Estes efeitos podem modificar uma população inteira dentro de um ecossistema (NORDBERG et al., 2007).

As principais fontes antrópicas para a emissão de metais para a atmosfera são provenientes de processos como a fundição e combustão. Os metais emitidos por estas fontes geralmente estão associados a partículas pequenas, com um potencial de transporte atmosférico de longa distância e contaminação. O sedimento é o destino final para os contaminantes lançados no ambiente aquático. Além da emissão direta, as mudanças ambientais provocadas pelo homem, tais como, acidificação, depleção de oxigênio e drenagem de áreas alagadas podem mobilizar os elementos metálicos que não estavam disponíveis para os organismos (NORDBERG et al., 2007).

3.6.1 Arsênio

O arsênio, símbolo As (do latim arsenicum, ouro, pigmento amarelo) foi descoberto em 1250 e possui apenas um isótopo natural conhecido: ^{75}As . Ocorre naturalmente em sulfetos, arsenetos, sulfoarsenetos, óxidos e arseniatos. O mais comum dos minerais é a arsenopirita, FeAsS (VAITSMAN et al., 2001).

O metaloide arsênio é largamente distribuído na crosta terrestre e apresenta uma concentração média de 2 mg kg^{-1} . Ocorre em concentrações traço em rochas, solo, água e ar. O arsênio pode existir em quatro estados de valência (-3, 0, +3 e +5). Sob condições redutoras, o As (III) é a forma dominante e o As (V) é geralmente a forma estável em condições oxidantes (WHO, 2001a).

O arsênio é utilizado na dopagem de transistores, como defensivos agrícolas, na fabricação de espelhos metálicos, no diodo emissor de luz, na indústria de raticidas e inseticidas, na manufatura de tintas preservativas de madeira, em pirotecnia, em esmaltes, ligas, entre outros (VAITSMAN et al., 2001).

A mineração e a fundição de metais não-ferrosos são as principais fontes antrópicas de arsênio para o meio ambiente, seguida da queima de combustíveis fósseis, contribuindo para a contaminação do ar, água e solo. O uso de pesticidas contendo arsênio ao longo dos anos tem provocado grandes extensões de terras contaminadas, assim como o uso deste elemento na preservação de madeiras (SARKAR, 2002; WHO, 2001a).

É muito venenoso, liberando gases tóxicos quando aquecido. Ao ser ingerido provoca irritação no trato intestinal, náuseas, vômitos e diarreia. Pode se acumular nos cabelos, fígado, rins, ossos e pele, sendo eliminado aos poucos pelo organismo, pelo suor, urina e trato digestivo (VAITSMAN et al., 2001).

3.6.2 Cádmio

O cádmio, símbolo Cd (do latim *cadmia*, e do grego *kadmeia*, antigo nome para o carbonato de zinco) foi descoberto pelo químico alemão Friedrich Stromeyer, em 1817. É um metal flexível, de coloração prateado com aparência semelhante ao zinco. O Cd é amplamente distribuído pela crosta terrestre e apresenta uma concentração média de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Possui os seguintes isótopos na natureza: ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd e ^{116}Cd (SARKAR, 2002; VAITSMAN et al., 2001).

Na natureza, o cádmio é encontrado em pequena quantidade e, geralmente, associado a outros minérios de zinco, como a esfarelita (ZnS), que se encontra na proporção de 0,1 a 5%. Ocorre também na forma de sulfeto (CdS) e é quase sempre obtido como subproduto dos minérios de zinco, cobre e chumbo (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O cádmio é utilizado em diversos processos industriais, no entanto, grande parte de suas aplicações podem ser substituídas por materiais menos tóxicos. É obtido como subproduto no processamento de alguns metais (zinco, cobre e chumbo) e é utilizado na composição de ligas de baixo ponto de fusão, nas ligas de grande resistência à fadiga, nas baterias de Ni-Cd e nas barras de controle de fissão atômica, como material protetor depositado eletroliticamente em peças de automóveis, aviões, aparelhos de rádio e televisão, em amálgamas com mercúrio para fins odontológicos, como anticorrosivo e como estabilizante de matérias plásticas (NORDBERG et al., 2007; VAITSMAN et al., 2001).

O cádmio é um metal considerado não essencial para os seres vivos e de alta toxicidade, apresentando efeito crônico, pois concentra-se nos rins, fígado, pâncreas e efeito agudo. Além dos prejuízos já mencionados, é um irritante gastrointestinal, causando intoxicação aguda ou crônica sob a forma de sais solúveis. O Cd pode ser a causa de vários processos patológicos no homem, como disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer (CETESB, 2005).

A entrada de cádmio para sistemas aquáticos é explicada por fatores como, intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha viva, descargas atmosféricas diretas devido a atividades industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e pela utilização de lodos e fertilizantes na agricultura. Os rios contaminados com Cd podem contaminar solos que utilizam essas águas como irrigação para fins agrícolas. Os solos podem ser contaminados pelo lançamento de sedimentos oriundos de atividades de dragagem, ou até mesmo, de inundações (QUINÁGLIA, 2006).

A forma iônica deste metal (Cd^{2+}) é a mais disponível para as espécies aquáticas e a absorção de cádmio da água por organismos aquáticos varia consideravelmente e depende da espécie e de diversos aspectos ambientais, tais como: a dureza da água, temperatura, pH e teor de matéria orgânica (WHO, 1992).

Devido seu elevado potencial tóxico, o Cd se acumula em organismos aquáticos, permitindo sua entrada na cadeia alimentar. No Japão, na década de 60, um aumento na concentração de Cd de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ provocado por uma mina de zinco, causou a doença conhecida como “Doença *Itai-Itai*” (CETESB, 2005).

O cádmio se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos, de tal forma que, a concentração se eleva quanto maior for o nível trófico do organismo. O metal é deslocado por plantas aquáticas e se concentra nas raízes e folhas desses vegetais, sendo considerado um dos mais tóxicos em ambientes de água doce, quando comparado com outros metais (AZEVEDO; CHASIN, 2003; WHO, 1992).

Nos sedimentos, o cádmio é incorporado por adsorção às superfícies minerais, aos óxidos hidratados e ao material orgânico. Nesse tipo de compartimento, o ácido húmico é responsável pela adsorção do metal que aumenta de acordo com a elevação do pH. Além disso, a disponibilidade e remobilização do Cd depende da forma química em que este se encontra nos sedimentos. Algumas formas químicas do Cd são menos passíveis de serem mobilizadas por ressuspensão dos sedimentos ou atividade biológica, assim como, na forma de carbonatos, hidróxidos, sulfetos e coprecipitado com óxido de ferro hidratado. No entanto, se o Cd está associado às partículas de argila ou materiais orgânicos, a bioacumulação é facilitada, podendo até ser liberado quando há distúrbios ambientais. O Cd pode ser mobilizado no sedimento devido a modificações de pH, salinidade e potencial redox (QUINÁGLIA, 2006).

3.6.3 Chumbo

O chumbo, símbolo Pb (do latim *plumbum*, prata líquida) é um metal conhecido desde tempos antigos. Existem quatro isótopos na natureza: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . É um metal mole e maleável, conduz mal a eletricidade e em forma de pó é pirofórico. Ocorre com maior frequência na natureza na forma de sulfeto (PbS – galena), sulfato (PbSO_4 – anglesita) e carbonato (PbCO_3 – cerussita). Na crosta terrestre, sua abundância é da ordem de 15 ppm (VAITSMAN et al., 2001).

Por ser resistente à corrosão, o chumbo possui ampla aplicação industrial, sendo utilizado para a fabricação de baterias, principalmente veiculares, em recipientes para produtos corrosivos, para a fabricação de tintas, em artefatos bélicos, ligas metálicas e produtos para escurecer cabelos. Também é utilizado como absorvedor de ruídos e largamente usado na construção de blindagem protetora de usinas nucleares e de equipamentos que emitem radiação, como por

exemplo, as máquinas de raios-X. Durante o século vinte, o chumbo era usado em larga escala por meio da adição de compostos orgânicos de chumbo à gasolina. Mais tarde esse uso foi banido, devido à alta contaminação ambiental provocada por essa prática (NORDBERG et al., 2007; QUINÁGLIA, 2006).

Os sais de chumbo são venenosos e cumulativos, e a doença relacionada chama-se saturnismo. Esta intoxicação apresenta sintomas como: convulsões, náuseas, vômitos, paralisia, psicose e anemia; afetando a medula óssea, esqueleto e o sistema nervoso central (VAITSMAN et al., 2001).

O chumbo é lançado na água por meio de emissões atmosféricas, lixiviação do solo, proveniente de algumas fontes naturais ou de fontes antrópicas, o que ocorre com maior frequência. Após a inserção do Pb no ambiente aquático, o metal se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água, dos sais dissolvidos e da presença de agentes complexantes orgânicos. Em solos com pH entre 6 – 8, o chumbo pode formar complexos orgânicos insolúveis. Porém, em valores de pH entre 4 – 6, os complexos de chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser absorvidos por plantas. A movimentação do Pb presente no solo para a água ocorre de forma lenta em condições naturais, por isso, o aumento excessivo da acidez pode aumentar a sua mobilidade (QUINÁGLIA, 2006).

Em ambientes aquáticos contaminados, a maior parte do chumbo encontra-se fortemente associada aos sedimentos. Apenas uma pequena fração encontra-se dissolvida na água (WHO, 1989a).

A toxicidade do chumbo para os organismos aquáticos varia consideravelmente, dependendo da disponibilidade, absorção e sensibilidade das espécies. Os compostos orgânicos são geralmente mais tóxicos para as espécies aquáticas do que as formas inorgânicas (WHO, 1989a).

Em organismos aquáticos, a captação e o acúmulo do chumbo da água e sedimentos são influenciados por inúmeros fatores ambientais, tais como: a temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo dos ácidos húmicos e algínico. É pouco provável que o chumbo afete plantas aquáticas nos níveis de concentração encontrados no ambiente em geral (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.6.4 Cromo

O cromo, símbolo Cr (do grego *chroma* – cor) foi descoberto em 1797. Seus isótopos naturais são: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr . Ocorre basicamente como cromita (FeCr_2O_4) e cobre cerca de 0,012% da crosta terrestre. Este metal ocorre nos estados de oxidação de -2 a +6, porém apenas o cromo elementar, e as formas +2, +3 e +6 são comuns. As concentrações de Cr em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001; WHO, 1988).

O Cr é um metal branco acinzentado cristalino. É utilizado na produção do aço inoxidável e de outras ligas comerciais e no recobrimento de peças. Todos os compostos de cromo apresentam cor. Os dicromatos são usados em química analítica como oxidantes e no *tanning* de couro. O cromato de chumbo (PbCrO_4) é um pigmento amarelo. Sais de cromo são usados como agente mordente na indústria têxtil, e na anodização do alumínio (AZEVEDO; CHASIN, 2003; CTESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

Todos os compostos deste metal são considerados muito tóxicos e agentes poluentes. Em sua forma trivalente é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. No entanto, na forma hexavalente é tóxico e cancerígeno. Pode ser benéfico ou maléfico ao ser humano, dependendo do estado de valência em que se apresenta. Em excesso, este metal prejudica os rins e o fígado (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

Apesar de o cromo estar presente em todas as plantas, não é provado ser um elemento essencial para esses organismos. O Cr pode ser absorvido pelas raízes e folhas das plantas (WHO, 1988).

3.6.5 Cobre

O cobre, símbolo Cu (do latim *cuprum*, da ilha de Chipre) é conhecido desde a antiguidade e são conhecidos dois isótopos naturais: ^{63}Cu e ^{65}Cu . Ocorre naturalmente na forma de sulfetos, óxidos e carbonatos, dentre outras combinações que dão mais de 350 minerais. Os compostos de Cu encontrados na natureza geralmente possuem uma valência 2, mas podem existir nos estados +1 e +3. Corresponde a 0,0068% da crosta terrestre. O metal possui brilho avermelhado, é muito dúctil e maleável, é um excelente condutor de calor e eletricidade, sendo um

dos elementos metálicos de maior utilização (AZEVEDO; CHASIN, 2003; VAITSMAN et al., 2001; WHO, 1998).

É largamente utilizado na indústria elétrica (geradores, linhas de transmissão, cabos elétricos e enrolamento de motores) e bastante empregado em ligas metálicas, sendo as mais comuns o bronze e o latão. É utilizado na fabricação de hélices para navio, na cunhagem de moedas, em armamentos, no fabrico de registros, válvulas, torneiras e tubos. O sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cobre) é usado como veneno agrícola e como algicida. Na odontologia como componente de almálgamas dentários (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

O Cu é um elemento traço essencial e uma parte vital de diversas enzimas. Este metal é encontrado em todos os órgãos e as concentrações mais altas estão presentes no fígado. Em pequenas quantidades é benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, contribuindo para a manutenção óssea e do sistema nervoso central. No entanto, o excesso do nível de cobre no organismo está relacionado a casos de asma, hipertensão, depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento do nível de colesterol e necrose do fígado (CETESB, 2005; NORDBERG et al., 2007; VAITSMAN et al., 2001).

O Cu ocorre naturalmente nas águas em concentrações inferiores a $20 \mu\text{g L}^{-1}$. O aporte deste metal em ambientes aquáticos ocorre pelo intemperismo de solos e pelo lançamento de efluentes industriais e de esgoto doméstico tratado. Além disso, os compostos de Cu também podem ser aplicados intencionalmente com a finalidade de controlar o crescimento de algas (CETESB, 2005; WHO, 1998).

Os efeitos tóxicos do Cu na biota aquática dependem da biodisponibilidade deste metal na água, o que, por sua vez, depende da forma química em que o Cu se apresenta no ambiente. A biodisponibilidade deste metal pode ser reduzida pela complexação e adsorção do cobre pela matéria orgânica, ferro e óxidos de manganês hidratados e agentes quelantes excretados por algas e outros organismos aquáticos. Nesses ambientes, a concentração de Cu e sua biodisponibilidade dependem de fatores como a dureza da água e alcalinidade, força iônica, pH, potencial redox, agentes complexantes, carbono e material particulado em suspensão e pela interação entre o sedimento e a água (WHO, 1998).

3.6.6 Mercúrio

O mercúrio, símbolo Hg (do planeta Mercúrio, de *hydrargyrum*, prata líquida), é conhecido pelo homem desde tempos antigos, encontrado em tumbas egípcias datadas de 1.500 a.C. Existem sete isótopos na natureza: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg e ^{204}Hg (VAITSMAN et al., 2001).

É um metal líquido, prateado e denso a 25°C, conduz mal o calor, porém relativamente bem a eletricidade. É raramente encontrado na sua forma elementar (Hg^0). Os estados de oxidação mais comuns são mercúrio I (Hg_2^{2+} , íon mercuroso) e mercúrio II (Hg^{2+} , íon mercúrico). O mercúrio ocorre na crosta terrestre principalmente na forma de sulfetos, sendo o cinábrio (HgS) o minério mais importante (AZEVEDO, 2003; VAITSMAN et al., 2001).

Este elemento possui a propriedade de formar ligas com muitos metais, como por exemplo, ouro, prata e estanho, que são conhecidas como amálgamas, podendo ser sólidas ou líquidas, de acordo com o teor de mercúrio. Por esta razão, o Hg é utilizado na separação do ouro de seus depósitos. No Brasil, o mercúrio é largamente utilizado nos garimpos, no processo de extração do ouro. Além do risco ocupacional, essa atividade é considerada um problema ambiental, pois normalmente o material acaba sendo lançado nas águas (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

São muitas as fontes antrópicas de mercúrio, tais como, indústrias de cloro e soda cáustica, fábricas de baterias, lâmpadas elétricas e fluorescentes, retificadores, termômetros, termostatos elétricos, instrumentos de medição, preparações odontológicas, borrachas, tintas de impressão, pesticidas, catalisadores, medicamentos, pigmentos, produção de ácido acético e acetaldeído a partir do acetileno, efluentes de laboratórios analíticos, fotografia, produção de seda artificial, dentre outras (QUINÁGLIA, 2006).

Do ponto de vista toxicológico, os compostos de mercúrio devem ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Dentre os compostos inorgânicos, a forma elementar e sais de mercúrio bivalentes são os compostos de interesse toxicológico (NORDBERG et al., 2007).

Os sais de mercúrio são considerados venenosos e cumulativos, podendo causar demência, alterações hepáticas, renais, psíquicas e tremores. No entanto, para os compostos inorgânicos, sob supervisão médica, dispõe-se de

tratamento. Já a intoxicação por compostos orgânicos é bem mais preocupante, pois por serem lipossolúveis, afetam de forma permanente o sistema nervoso central, provocando lesões irreversíveis (VAITSMAN et al., 2001).

O mercúrio foi responsável pela tragédia que ocorreu na Baía de Minamata no Japão, em 1953, provocada pelo cátion metilmercúrio, proveniente do despejo industrial de acetato de metilmercúrio. O lançamento de mercúrio orgânico no corpo d'água contaminou peixes e habitantes da região, provocando graves lesões neurológicas e mortes (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

A deposição inadequada de lodo de esgoto, resíduos industriais e domésticos e outros tipos de despejo, representam fontes potenciais para a contaminação com mercúrio em sistemas aquáticos (QUINÁGLIA, 2006).

O mercúrio na forma orgânica, mais comumente como metilmercúrio, que é uma forma potencialmente tóxica desse elemento, representa uma ameaça notável em corpos d'água. O metilmercúrio pode ser formado por dois mecanismos: o biológico (por microorganismos e fungos) e o químico. A metilação por microorganismos pode ser anaeróbica e aeróbica. A metilação do mercúrio inorgânico nos sedimentos de lagos, rios e outros corpos d'água é um processo fundamental no transporte deste elemento na cadeia trófica aquática (AZEVEDO, 2003; WHO, 1989b)

Em ambientes aquáticos, os aspectos morfológicos e químicos desempenham um papel importante na determinação da taxa de adsorção e sedimentação do mercúrio. Nesses ambientes, a forma com que o mercúrio se encontra distribuído está associada à quantidade de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre de sedimentos. Espécies solúveis e insolúveis na água podem ser sequestradas (queladas) por algumas substâncias orgânicas (húmicas e fúlvicas) complexantes, que estão solúveis na água. Em pH baixo, uma fração maior de mercúrio é adsorvida no húmus, enquanto que, em pHs mais elevados, a maior fração de mercúrio é adsorvida pelo material mineral (areia fina, silte e argila). A matéria fina presente em suspensão possui alta capacidade para adsorver o mercúrio dissolvido (solúvel) (QUINÁGLIA, 2006).

Em ambientes aeróbicos, Hg^{2+} é a forma química do mercúrio que ocorre com maior frequência, devido aos processos de oxidação. Nesses ambientes, parte do sulfeto de mercúrio (HgS) presente nos sedimentos pode ser oxidado a sulfato

(HgSO_4), que é uma forma mais solúvel que os sulfetos. No entanto, esse processo depende de outras condições, como por exemplo do potencial redox (QUINÁGLIA, 2006).

Todas as espécies químicas do mercúrio podem se acumular nos organismos ao longo da cadeia alimentar, porém, o metilmercúrio se acumula em extensão muito maior (AZEVEDO, 2003).

A absorção do mercúrio presente na água por organismos aquáticos é influenciada pela concentração deste elemento, pela taxa metabólica e pela disponibilidade, que é estabelecida pelas características do ambiente aquático. O último fator é o menos entendido e talvez a condição mais relevante associada à absorção do mercúrio por peixes em condições naturais. Os níveis de Hg na biota aquática variam entre espécies de uma mesma região e para uma mesma espécie em diferentes localidades (AZEVEDO, 2003).

A presença de sedimentos ou material húmico reduz a disponibilidade do mercúrio para plantas aquáticas, devido à adsorção. As formas orgânicas do mercúrio, assim como o metilmercúrio, são muito mais tóxicas para as plantas aquáticas do que as formas inorgânicas (WHO, 1989b).

3.6.7 Níquel

O níquel, símbolo Ni (do alemão *nickel* – satã) foi descoberto em 1751. Possui cinco isótopos naturais: ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni e ^{64}Ni . É um metal branco prateado, duro, dúctil, maleável, ligeiramente magnético, razoável condutor de calor e eletricidade e apresenta excelente resistência à corrosão. O Ni é comum na maioria dos meteoritos, mas compõe apenas 0,01% da crosta terrestre. Ocorre naturalmente como os minerais nicolita ou garnierita (AZEVEDO; CHASIN, 2003; VAITSMAN et al., 2001).

O Ni é utilizado na produção de aço e ligas metálicas, na galvanoplastia, em pilhas e baterias, na catálise química, na fabricação de componentes eletrônicos e na produção de itens metálicos, tais como: armamentos, ferramentas, moedas, utensílios odontológicos, utensílios domésticos, e entre outros (NORDBERG et al., 2007).

O níquel é considerado um elemento constituinte do organismo animal e está ligado, em sua maior parte, às proteínas, sendo o restante solúvel e dialisável.

Doses elevadas de Ni podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios. A deficiência de níquel está associada a uma degeneração estrutural do fígado, distúrbios no crescimento e na reprodução, prejuízo na utilização do ferro e diminuição das concentrações de cálcio e magnésio e aumento de cobre e zinco no fêmur (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

O Ni é um metal traço ubíquo e ocorre no solo, na água e no ar e na biosfera. Em águas naturais (água doce) está presente em concentrações de aproximadamente $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A principal fonte antrópica deste metal é a queima de combustíveis fósseis. Como contribuintes principais, tem-se os processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2005; WHO, 1991).

O transporte e distribuição de partículas de Ni entre os compartimentos do meio ambiente é fortemente influenciado pelo tamanho das partículas e condições meteorológicas. No geral, partículas provenientes de atividades humanas são menores do que partículas de fontes naturais (WHO, 1991).

O Ni tem-se mostrado essencial para a nutrição de muitos microorganismos, para diversas espécies de plantas e para alguns vertebrados. No entanto, concentrações de Ni acima de 50 mg kg^{-1} são tóxicas para a maioria das plantas e altos fatores de concentração têm sido encontrados em plantas aquáticas. Este metal acumula-se no tecido das plantas e pode causar retardo de crescimento em algumas espécies, quando presente em altas concentrações. Não há evidências de que o Ni possa sofrer biotransformação, embora sofra complexação (WHO, 1991).

3.6.8 Zinco

O zinco, símbolo Zn (do alemão *zink*, de origem obscura) foi descoberto em 1746, porém há indícios históricos de que o metal era usado na Índia, já no século XIII. Seus isótopos naturais são: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn . É um metal branco azulado, moderadamente maleável e dúctil a $110\text{-}150^\circ\text{C}$, é um bom condutor de eletricidade e ocorre principalmente como sulfeto, óxido, carbonato e silicato (AZEVEDO; CHASIN, 2003; VAITSMAN et al., 2001).

O Zn é amplamente empregado em galvanoplastia e em ligas metálicas. É utilizado como anodo de sacrifício, na fixação de telhas, na fabricação de mostradores luminosos, telas de raios X e de TV e luzes fluorescentes (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

Em quantidades adequadas é considerado um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano e para o crescimento de plantas e animais. Seu grau de toxicidade é, em geral, baixo, provocando irritabilidade, ansiedade, perda de concentração e gestos repetidos. O excesso de zinco no organismo está associado a casos de úlcera, pancreatites, anemias, má circulação e fibrose pulmonar (CETESB, 2005; VAITSMAN et al., 2001).

Em águas superficiais, normalmente as concentrações estão na faixa de $<0,001$ a $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. É largamente utilizado na indústria e os principais processos antrópicos responsáveis pela liberação deste metal no meio ambiente são: produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço e efluentes domésticos (CETESB, 2005).

A biodisponibilidade deste metal é afetada por fatores bióticos e abióticos, como por exemplo: a idade e tamanho dos organismos, histórico de exposição, dureza da água, pH, carbono orgânico dissolvido e temperatura. Apenas o Zn dissolvido tende a ser biodisponível, e a biodisponibilidade depende das características físicas e químicas do meio ambiente e dos processos biológicos (WHO, 2001b).

A distribuição e o transporte de zinco na água, sedimento e solo dependem das espécies de Zn presentes e das características do meio ambiente. A solubilidade do Zn é determinada principalmente pelo pH, sendo que para valores de pH ácidos, o zinco pode estar presente na fase aquosa em sua forma iônica. O Zn pode precipitar em valores de pH maiores do que 8,0. Este metal também pode formar complexos orgânicos estáveis, tais como ácidos húmicos e fúlvicos. Os efeitos tóxicos do zinco sobre peixes e algas são muito conhecidos (CETESB, 2005; WHO, 2001b).

3.7 Determinação de elementos traço em matrizes ambientais

Atualmente, há muitas técnicas analíticas disponíveis e adequadas para a análise de elementos traço em matrizes ambientais, porém nesta seção foram feitas considerações apenas sobre as técnicas analíticas utilizadas neste estudo.

3.7.1 Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

A Análise por Ativação com Nêutrons (NAA, do inglês *Neutron Activation Analysis*) é uma técnica analítica que possui alta sensibilidade, sendo adequada para a análise multielementar de elementos maiores, menores e traço em diversos tipos de amostras para as mais variadas aplicações. Esta técnica foi descoberta em 1936, quando Hevesy e Levi evidenciaram que amostras contendo determinados elementos terras raras tornavam-se altamente radioativas após serem expostas a uma fonte de nêutrons (GLASCOCK, 2004).

O princípio da técnica baseia-se na conversão de núcleos estáveis dos átomos da amostra em núcleos radioativos por bombardeamento com nêutrons. Após a irradiação, os átomos sofrem decaimento e emitem radiação gama, permitindo a quantificação das espécies químicas, pois cada elemento emite uma quantidade específica de radiação. Este processo é baseado na medição da intensidade da radiação emitida. O número de núcleos de interesse na análise é proporcional à radioatividade na amostra irradiada. Cerca de 70% dos elementos químicos conhecidos possuem propriedades que permitem a análise por NAA (IAEA, 1990; SARKAR, 2002).

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida pode ser expressa pela equação (1) geral da análise por ativação (IAEA, 1990):

$$A = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f \left(1 - e^{-\frac{-0,693 t_{irrad}}{T_{1/2}}} \right)}{M} \quad (1)$$

Em que:

A = atividade induzida;

z = coeficiente de detecção (dependente da natureza do instrumento de detecção, eficiência, geometria de contagem);

ϕ = fluxo de nêutrons;

σ = secção de choque para nêutrons;

N_{av} = número de Avogadro;

m = massa do elemento;

f = abundância isotópica;

$t_{1/2}$ = meia-vida do isótopo;

t_{irrad} = tempo de irradiação;

M = massa atômica do elemento.

O tipo de reação mais comum utilizada para a NAA é a reação de captura de nêutrons (n, γ), conforme ilustrado pela Figura 3.4. Um nêutron interage com o núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, formando um núcleo composto em um estado altamente excitado. A energia de excitação do núcleo composto é proveniente da energia de ligação do nêutron com o núcleo. Este núcleo composto quase que instantaneamente decai para uma configuração mais estável, por meio da emissão de um ou mais raios gama prontos característicos. Em muitos casos, essa nova configuração produz um núcleo radioativo que também sofre decaimento pela emissão de um ou mais raios gama atrasados característicos, mas em uma taxa muito menor, de acordo com a meia-vida do núcleo radioativo. As meia-vidas podem variar de frações de segundos a vários anos (IAEA, 1990).

Em relação ao tempo de medida, a técnica pode ser dividida em duas categorias: Análise por Ativação com Nêutrons de raios-gama prontos (PGNAA, do inglês *Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), quando a medida ocorre durante a irradiação e Análise por Ativação com Nêutrons de raios-gama atrasados (DGNAA, do inglês *Delayed Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), na qual a medida acompanha o decaimento radioativo, sendo esta a mais comum (IAEA, 1990).

Figura 3.4 – Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.

Fonte: adaptado de HAMIDATOU et al., 2013.

A NAA tem desempenhado um importante papel na análise de elementos traço, pois o risco de contaminação e perda de elementos podem ser praticamente eliminados. Além de requerer pouco, ou até mesmo, nenhum pré- tratamento da amostra (NORDBERG et al., 2007; SARKAR, 2002).

Esta técnica é mais interessante para a análise de elementos que são convertidos em isótopos radioativos, pois esses possuem um isótopo abundante com uma alta seção de choque para nêutrons térmicos, como por exemplo, o elemento arsênio. Outros elementos, como o chumbo, possuem uma sensibilidade muito baixa para NAA. Neste caso, é necessário recorrer a outras técnicas analíticas, tais como: F-AAS, GF-AAS, ICP-AES e ICP-MS (NORDBERG et al., 2007).

A Análise por Ativação com Nêutrons permite a quantificação simultânea de mais de trinta elementos em uma variedade de amostras e quando a sua aplicação é não destrutiva, ou seja, não requer tratamento químico da amostra, esta é chamada de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA, do inglês *Instrumental Neutron Activation Analysis*), e é uma das principais vantagens desta técnica. Se a separação química é feita na amostra após a irradiação para remover interferências ou concentrar o radioisótopo de interesse, a técnica é chamada de Análise por Ativação com Nêutrons Radioquímica (RNAA, do inglês *Radiochemical Neutron Activation Analysis*). No caso da INAA, utiliza-se as propriedades de

decaimento dos isótopos, de tal forma que, os de meia-vida curta são medidos primeiramente. Uma vez que os isótopos decaem progressivamente, os de meia-vida mais longa também podem ser medidos (GLASCOCK, 2004; NORDBERG et al., 2007).

A Análise por Ativação com Nêutrons é baseada na irradiação de uma amostra com nêutrons, preferencialmente em um reator nuclear, e a subsequente medida da radioatividade induzida, frequentemente utilizando espectrometria de raios gama com detectores semicondutores de alta resolução de germânio hiperpuro – HPGe (IAEA, 1990).

Para a determinação da concentração dos elementos de interesse por Análise por Ativação com Nêutrons, há três tipos de padronização (calibração) que podem ser aplicadas: método comparativo, método K_0 -INAA e método absoluto. No método comparativo, um padrão químico, geralmente multielementar, com uma massa conhecida do analito é co-irradiado, nas mesmas condições, com a amostra de massa conhecida, e a medida da atividade induzida da amostra e do padrão sintético é feita na mesma geometria de contagem em relação ao detector de HPGe (IAEA, 1990).

A abordagem mais comum para a Análise por Ativação com Nêutrons é a aplicação do método comparativo, que é comumente aceito como a forma mais precisa de quantificar a concentração dos elementos (IAEA, 1990). A concentração dos elementos presentes na amostra é obtida a partir da equação 2:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (2)$$

Em que:

C_{ai} = concentração do elemento i na amostra;

C_{pi} = concentração do elemento i no padrão;

A_{ai} = atividade do elemento i na amostra;

A_{pi} = atividade do elemento i no padrão;

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

λ = constante de decaimento do radioisótopo;

t_a = tempo de resfriamento da amostra;

t_p = tempo de resfriamento do padrão.

O estudo realizado por GREENBERG et al. (2011) demonstrou que a Análise por Ativação com Nêutrons, utilizando o método comparativo, apresenta todos os requisitos necessários para ser considerado como método primário, de acordo com a definição do Comité *Consultatif pour La Quantité de Matière – Metrologie en Chimie* (CCQM).

No Brasil, a NAA vem sendo aplicada em diferentes estudos e regiões para uma variedade de matrizes, incluindo as de interesse ambiental. O Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN-SP tem utilizado esta técnica na determinação de elementos traço e metais potencialmente tóxicos em amostras ambientais, tais como sedimentos, solos e plantas (FAVARO et al., 2013; FIGUEIREDO et al., 2007; 2009; FRANKLIN et al., 2015; SAIKI et al., 2007; SILVA et al., 2011).

3.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GF AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) tem-se tornado uma das técnicas mais utilizadas em química analítica, pois oferece alta sensibilidade para a determinação de muitos metais e metaloides em diversas aplicações (HILL; FISHER, 1999).

A espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite (GF AAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) é uma técnica espectroanalítica monoelementar, que envolve a medida da absorção de intensidade da radiação eletromagnética, produzida por uma fonte específica de radiação (lâmpada), por átomos gasosos do analito no estado fundamental. Esses átomos no estado fundamental são obtidos por meio de um forno de grafite que atua como atomizador. Quanto maior a absorção de radiação no percurso óptico (tubo de grafite), maior a concentração da espécie de interesse (SARKAR, 2002).

A GF AAS é uma técnica antiga, que surgiu no mercado no início de 1970. Atualmente, é uma técnica consagrada e umas das mais automatizadas, em relação às outras técnicas disponíveis. Além disso, o uso de amostradores automáticos e softwares sofisticados permite melhor aquisição de dados e controle

inteligente de todo o processo. Para a aplicação desta técnica são necessários alguns componentes básicos, tais como: fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco ou descarga sem eletrodo); forno de grafite (para gerar átomos neutros); sistema óptico para decompor a radiação e isolar o comprimento de onda de interesse (monocromador ou policromador); detector para transformar a radiação não atenuada em termos de concentração para o analista (HILL; FISHER, 1999; QUINÁGLIA, 2006).

As amostras geralmente são sólidas ou aquosas; dessa forma, os átomos do analito devem ser vaporizados e atomizados. Os atomizadores eletrotérmicos comerciais são fornos tubulares pequenos e aquecidos eletricamente. A atomização ocorre em um tubo cilíndrico de grafite aberto em suas duas extremidades e que contém um orifício central para a introdução da amostra. Esse tubo tem cerca de 5 cm de comprimento e um diâmetro interno ligeiramente menor que 1 cm (SARKAR, 2002; SKOOG, 2005).

Dentro desses tubos de grafite há uma plataforma (plataforma de L'vov), também feita de grafite, localizada abaixo do orifício de introdução da amostra. A amostra é decomposta e volatilizada sobre essa plataforma. Apesar de a temperatura do tubo aumentar rapidamente, a etapa de atomização é atrasada, uma vez que a amostra não se encontra mais em contato direto com a parede do forno, resultando em sinais mais reprodutíveis. Afinal, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura não sofre alterações tão rapidamente (SKOOG, 2005).

Esta técnica é frequentemente utilizada quando o volume de amostra é pequeno e as concentrações das espécies de interesse estão em níveis baixos de concentração, em geral, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (QUINÁGLIA, 2006).

O forno de grafite aquecido eletricamente oferece uma sensibilidade maior do que a proporcionada pela atomização em chamas e necessita de um volume muito pequeno de amostra (da ordem de μL). A amostra atomizada (em curto período) é confinada no caminho óptico por vários segundos, permitindo uma maior sensibilidade. Além disso, a amostra é pré-tratada quimicamente no próprio tubo de grafite, por meio de um programa de aquecimento, minimizando a manipulação da amostra e, conseqüentemente, diminuindo fontes de erros. Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de análise em uma variedade de matrizes,

tais como: sangue, urina, vegetais, soro sanguíneo, tecido animal, rochas, minerais, solo, sedimento, águas tratadas, águas subterrâneas, efluentes em geral, entre outras (HARRIS, 2012; QUINÁGLIA, 2006).

A atomização é o processo no qual uma amostra é convertida em átomos ou íons no estado gasoso. O processo de atomização eletrotérmica é composto por algumas etapas básicas: secagem, pirólise e a atomização (SKOOG, 2005).

Na etapa de secagem, alguns microlitros da amostra são depositados no tubo de grafite, onde o solvente e o ácido são evaporados na temperatura de ebulição dos líquidos. Todo o solvente deve ser evaporado sem entrar em ebulição, evitando assim que a amostra seja projetada para fora da plataforma, causando péssima reprodutibilidade (QUINÁGLIA, 2006).

O termo matriz pode ser definido como tudo que esteja presente em uma amostra, exceto o analito. Dessa forma, a matriz de uma amostra deve ser decomposta e evaporada durante a etapa de queima (pirólise). Um modificador de matriz é uma substância adicionada à amostra para aumentar a volatilidade da matriz ou diminuir a volatilidade do analito, proporcionando uma separação mais efetiva entre a matriz e o analito, reduzindo, portanto, as perdas de analito durante o processo de pirólise. Na etapa de pirólise, a temperatura é elevada ao máximo possível para que os constituintes da matriz se volatilizem, mas abaixo da temperatura na qual ocorreria perda do analito. No entanto, cada amostra deve ter seu próprio programa de aquecimento otimizado (HARRIS, 2012; QUINÁGLIA, 2006).

Após a pirólise, a temperatura é rapidamente elevada, promovendo a vaporização e atomização da amostra. Nesta etapa, o vapor atômico da espécie química de interesse é formado dentro do tubo de grafite, permitindo a medida da absorção atômica. Ao término de cada atomização é necessária uma etapa de limpeza, a fim de evitar efeitos de memória (QUINÁGLIA, 2006; SKOOG, 2005).

A instrumentação moderna, assim como novos métodos, reduziram consideravelmente as interferências na GF AAS. As interferências incluem efeitos de memória, interferências químicas (perda do analito na etapa de pirólise e formação de carbetos e compostos de intercalação), absorção da radiação de fundo

e interferências físicas, como por exemplo, aquelas resultantes do posicionamento da amostra em uma parte diferente do tubo (HILL; FISHER, 1999).

O conceito de “Plataforma de Temperatura Estabilizada”, ou mais conhecido como STPF (do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*) foi proposto para solucionar os problemas de interferências nesta técnica. A STPF requer algumas condições, como o uso de modificadores de matriz, alta velocidade de aquecimento durante a atomização, absorvância integrada, um efetivo corretor de fundo (por exemplo, Zeeman), o uso de plataforma de L’ov e a interrupção do gás interno durante a etapa de atomização (HARRIS, 2012; HILL; FISHER, 1999).

3.7.3 Espectrometria de Absorção Atômica por Decomposição Térmica e Amalgamação

O método 7473 da EPA USA - *Environmental Protection Agency* (US EPA, 2007a) descreve uma metodologia para a determinação de mercúrio total (orgânico e inorgânico) em amostras sólidas e aquosas. A decomposição térmica da amostra e a detecção por absorção atômica reduz o tempo de análise para a maioria das amostras, para menos de cinco minutos.

A Análise Direta de Mercúrio por Decomposição Térmica segue basicamente três etapas, conforme ilustrado pela Figura 3.5 (US EPA, 2007a; MILESTONE, 2009):

Decomposição Térmica – a amostra é primeiramente seca e depois decomposta em um forno sob atmosfera de oxigênio, o qual promove a oxidação completa da amostra. O mercúrio e outros produtos de combustão são liberados da amostra e levados para a parte catalítica do forno, na qual os elementos nitrogênio e enxofre sofrem oxidação e os halogênios e outros interferentes são eliminados.

Amalgamação – O mercúrio é capturado de forma seletiva em um forno separado, por meio de amalgamação com ouro e os produtos derivados da combustão são eliminados.

Detecção – O forno de amalgamação é aquecido, liberando rapidamente o mercúrio na forma de vapor atômico, que é arrastado pelo gás para o espectrofotômetro, que possui um exclusivo arranjo contendo duas ou três células de diferentes caminhos ópticos. A quantificação é realizada por

absorção de intensidade da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte do elemento Hg a 253,65 nm. Quanto maior a absorção de radiação no caminho óptico, maior a concentração da espécie de interesse

O Analisador Direto de Mercúrio (DMA-80) é um equipamento específico para a determinação de Hg e utiliza o princípio da decomposição térmica, amalgamação e detecção por espectrometria de absorção atômica. Permite a análise direta de níveis traço de mercúrio em diversas matrizes, tais como: sedimentos, solo, lodo, alimentos, plantas, tecidos animais, bebidas, fluidos biológicos, águas residuais, entre outras (MILESTONE, 2007, 2009).

O uso de um analisador direto de mercúrio tornou-se vantajoso, pois a sua utilização dispensa a etapa de pré-tratamento da amostra, ou seja, não é necessário converter a amostra sólida para o meio aquoso (digestão) para a determinação do Hg. Além disso, a eliminação desta etapa evita a geração de produtos químicos, que na maioria das vezes são tóxicos e precisam ser tratados antes do descarte final (IPOLYI et al., 2004; MILESTONE, 2009).

Figura 3.5 – Representação esquemática das etapas envolvidas na análise direta de mercúrio.

Fonte: MILESTONE, 2007.

3.7.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS)

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS, do inglês *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*) é aplicada apenas para o elemento mercúrio (Hg), pois trata-se de um elemento metálico com considerável pressão de vapor à temperatura ambiente (SARKAR, 2002).

Nesta técnica, o mercúrio inorgânico é quimicamente reduzido ao seu estado elementar pela reação com um forte agente redutor, como cloreto estanoso (SnCl_2) ou borohidreto de sódio em um sistema fechado de reação. O mercúrio volátil gerado é transportado por um fluxo de gás (nitrogênio ou argônio), para uma cela de absorção, que é o caminho ótico do instrumento. Alguns instrumentos promovem um ligeiro aquecimento da célula, a fim de evitar a condensação da água (BEATY; KERBER, 1993).

O processo de geração de vapor frio pode ser totalmente automatizado utilizando técnicas de fluxo de injeção. A utilização desse sistema requer um mínimo de intervenção do analista, além de reduzir a quantidade de reagentes para a análise, consequentemente reduzindo o custo da mesma. Esta técnica possui alta sensibilidade para determinar concentrações muito baixas de mercúrio por absorção atômica, permitindo determinações com um limite de detecção de aproximadamente $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ (BEATY; KERBER, 1993; SARKAR, 2002).

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

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) é uma técnica analítica que permite identificar e quantificar elementos traço em uma variedade de amostras, incluindo as de interesse ambiental, como sedimentos, águas naturais e residuárias, solos, lodos domésticos e industriais, amostras biológicas como peixes, ostras, plantas, entre outras (KRUG et al., 2005; QUINÁGLIA, 2006).

O primeiro espectrômetro de emissão ótica foi introduzido no mercado em 1975, e desde então a técnica tem sido largamente utilizada (KRUG et al., 2005). Espectrômetros de emissão, com plasma acoplado indutivamente permitem

a detecção simultânea de até 70 elementos. São compostos basicamente de um sistema de introdução de amostras (nebulizador – câmara de nebulização), tocha de quartzo para a formação do plasma, fonte de radiofrequência, sistema ótico, que permite a eficiente separação dos diferentes comprimentos de onda, e o sistema de detecção (KRUG et al., 2005; HARRIS, 2012).

O plasma é um gás parcialmente ionizado com alta temperatura, capaz de atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos da tabela periódica. No plasma, a temperatura muito elevada, a estabilidade e o ambiente quimicamente inerte da atmosfera de argônio eliminam a maioria das interferências (EBDON et al., 1998; HARRIS, 2012).

Esta técnica baseia-se na utilização de uma fonte de alta energia para converter os analitos presentes na amostra em átomos e íons que sofrerão transições eletrônicas, formando um espectro de emissão, por meio de fótons de luz com frequência característica. Esse feixe de radiação é direcionado para um policromador, onde ocorre a separação em comprimentos de onda discretos que são focalizados no plano focal e quantificados por um sistema de detecção (KRUG et al., 2005).

A amostra em forma de solução é transportada e convertida em um aerossol no processo de nebulização, e então é direcionada para o tubo central da tocha do plasma, geralmente de argônio. A alta temperatura do plasma eleva os átomos do analito a altos níveis de energia que, ao retornarem para níveis menos energéticos, são acompanhados pela emissão de luz (fótons), com suas radiações características. Essas radiações são direcionadas para um policromador ou monocromador que promove a separação em comprimentos de onda. A radiação selecionada é direcionada para o sistema de detecção, onde é transformada em sinais eletrônicos que são convertidos em termos de concentrações. Cada elemento possui um comprimento de onda específico e sua intensidade de emissão é proporcional à quantidade de átomos do analito presentes na amostra (BEATY; KERBER, 1993; QUINÁGLIA, 2006; NORDBERG et al., 2007).

3.7.6 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS)

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) é uma técnica analítica que possui alta sensibilidade para a determinação de elementos traço em amostras ambientais. Esta técnica oferece baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, os quais são comparáveis ou até mesmo superiores aos obtidos por GF AAS. Além disso, a técnica de ICP MS permite determinar muitos elementos no tempo requerido para a determinação de um único elemento por GF AAS e ainda oferece a possibilidade de determinação isotópica (BEATY; KERBER, 1993; SARKAR, 2002).

A espectrometria de massa baseia-se na separação dos íons presentes na amostra pela sua razão massa/carga. Na técnica de ICP MS, o plasma induzido de argônio possui temperaturas de até 8000 K e essa elevada energia térmica é suficiente para causar a excitação e ionização da maioria dos elementos químicos. O plasma indutivamente acoplado é utilizado como fonte de ionização para a espectrometria de massas e os íons formados são separados de acordo com suas massas e cargas e analisados individualmente (BEATY; KERBER, 1993; KRUG et al., 2005).

Há dois tipos de espectrômetros de massas que são usualmente empregados em análises por ICP MS: os de baixa resolução, que se caracterizam pelo uso de um quadrupolo como filtro de massas e os de alta resolução que possuem um setor elétrico e um setor magnético, os quais são posicionados sequencialmente para a separação dos íons em função da razão massa/carga. Os equipamentos de baixa resolução são utilizados na maioria das aplicações em química analítica, enquanto que equipamentos de alta resolução possuem alto custo e, por esta razão, são menos utilizados, sendo aplicados principalmente em determinações relacionadas às medidas de razões isotópicas. Esses equipamentos de ICP MS são constituídos por um sistema de introdução de amostras; fonte de rádio-frequência e tocha de quartzo; interface; espectrômetro de massas e detector (KRUG et al., 2005; SARKAR, 2002).

Em relação às interferências, as mais usuais em ICP MS são as de carga espacial e isobáricas. A primeira trata-se de um processo geral que ocorre na região da interface, o qual é causado por elementos presentes na amostra em

elevada concentração e seus efeitos são agravados quanto maior for a massa atômica do elemento interferente e menor for a massa atômica do analito. A interferência isobárica é causada por íons que apresentam razão massa/carga semelhantes às do isótopo de interesse. Este tipo de interferência pode ser corrigido instrumentalmente pela utilização de uma célula de reação dinâmica ou por meio de equações que permitam descontar a contribuição do interferente na detecção (KRUG et al., 2005; HARRIS, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas das amostras de água, sedimento e macrófitas foram realizadas em conjunto com o Setor de Amostragem da CETESB, conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (CETESB, 2011). As etapas de preparo de amostras e determinação química nas matrizes água, sedimento e macrófitas foram efetuadas na sede da CETESB em São Paulo.

A caracterização multielementar das amostras de macrófitas, utilizando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica (NAA), foi realizada no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN-CRPq), localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

4.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica do Reservatório Guarapiranga está localizada a sudoeste da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), possui uma área de aproximadamente 63.911 hectares (639 km²) e está totalmente situada no estado de São Paulo. Abrange parcialmente os municípios de Cotia, Embu, Juquitiba, São Lourenço da Serra e São Paulo, e por completo os municípios de Embu-Guaçu e Itapeverica da Serra. O reservatório é responsável pelo fornecimento de água a cerca de 20% da RMSP, o que corresponde ao abastecimento de aproximadamente 4 milhões de habitantes dos bairros de Santo Amaro, Campo Limpo, Morumbi, Pinheiros e Butantã (MATEUS, 2006; WHATELY; CUNHA, 2006a; WHATELY; CUNHA, 2006b).

O Reservatório Guarapiranga foi construído entre 1906 a 1909, por meio do represamento do Rio Guarapiranga pela Companhia *Light & Power* com finalidade energética. A construção resultou em um lago com um perímetro de 85 km² inundando uma área de 34 km², com profundidade máxima de 13 m em sua parte mais funda, perto da barragem, e média de 6 m (WHATELY; CUNHA, 2006a).

O sistema produtor Guarapiranga envolve a captação de água no manancial, processos de tratamento de água bruta e adução de água tratada até os reservatórios de distribuição. Este sistema é o segundo maior da RMSP, localizado nas proximidades da Serra do Mar. Sua água é proveniente dos Reservatórios Guarapiranga e Billings (MATEUS, 2006; SABESP, 2014).

Em 2003, a Bacia Hidrográfica da Guarapiranga (Figura 4.1) apresentava mais da metade de seu território (59%) alterado por atividades humanas, sendo 42% para atividades econômicas, como mineração, reflorestamento, agricultura e áreas de pastagem e 17% para usos urbanos. Essa intensa ocupação teve como consequência o comprometimento da qualidade da água do reservatório, que por sua vez, é agravada em função da precariedade dos serviços de saneamento básico da Bacia (WHATELY; CUNHA, 2006a).

Figura 4.1 – Bacia Hidrográfica da Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

4.2 Amostragem

O Reservatório Guarapiranga apresenta heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento, composta por dois compartimentos, I e II (Figura 4.2), onde há um gradiente no sentido montante-jusante, sendo que o compartimento I é menos profundo e o compartimento II possui maior profundidade (POMPÊO et al., 2013). Além disso, RODRIGUES (2011) constatou heterogeneidade espacial do reservatório relacionada à distribuição de macrófitas aquáticas. Por esta razão, optou-se por pontos de coleta situados nos dois compartimentos do reservatório.

Figura 4.2 – Heterogeneidade espacial no Reservatório Guarapiranga referente à concentração de metais no sedimento (compartimentos I e II).

Fonte: adaptado de POMPÊO et al., 2013.

A escolha dos pontos de coleta foi definida junto com o Setor de Análises Toxicológicas da CETESB. Os pontos de coleta foram definidos de acordo com a presença de macrófitas flutuantes no reservatório, a partir de dados obtidos na literatura (RODRIGUES, 2011). Os locais de coleta coincidiram com os pontos da rede de monitoramento das águas interiores do Estado de São Paulo utilizados pela CETESB para avaliação da qualidade do sedimento (GUAR 00900) e para avaliação da qualidade da água (GUAR 00100) no reservatório, o que permitiu avaliar o histórico de cada ponto de coleta. Além desses pontos, foi escolhido também um local que não pertence à rede de monitoramento da CETESB, porém

sua localização apresenta importância para este estudo, pois está situado no braço do Rio Embu-Guaçu, que é um dos principais contribuintes do reservatório.

As coletas das amostras foram realizadas nos três pontos ao longo do reservatório em três semanas consecutivas, sendo dois pontos localizados na região de águas mais rasas e um ponto localizado na região de águas mais profundas. Foram realizadas duas campanhas de coleta para os mesmos pontos: março e abril de 2016 (chuvosa) e setembro de 2016 (seca), permitindo uma melhor avaliação do local de estudo. Todos os pontos foram georeferenciados por meio de GPS (*Global Positioning System*) e na Figura 4.3 são apresentadas as localizações dos locais de coleta no Reservatório Guarapiranga.

Figura 4.3 – Localização dos pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

Em complemento ao estudo, foram coletadas amostras de água e sedimentos, com o intuito de correlacionar os teores dos metais e metaloides presentes nessas matrizes ambientais (macrófitas, água e sedimentos), permitindo uma melhor avaliação da extensão da contaminação na área de estudo.

Na Tabela 4.1 é apresentada a quantidade de amostras coletadas em ambas as campanhas, de acordo com a matriz. A amostragem da campanha 1 (chuvosa) foi realizada nos dias 21 e 29 de março e no dia 05 de abril, enquanto que, a amostragem da campanha 2 (seca) foi realizada nos dias 13, 20 e 27 de setembro. As amostras de água foram coletadas apenas no P-01, pois este local não faz parte da rede de monitoramento básica da CETESB.

Tabela 4.1 – Quantidade de amostras obtidas nas duas campanhas de coleta.

Campanha 1 (chuvosa)		Campanha 2 (seca)		Total
Matriz	n	Matriz	n	
Água	3	Água	3	6
Macrófitas	30	Macrófitas	30	60
Sedimento	9	Sedimento	9	18

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 4.2 estão descritos os locais de coleta, com suas localizações, a partir das coordenadas geográficas fornecidas por sistema GPS, e a descrição da localidade de cada ponto de coleta.

Tabela 4.2 – Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta.

Ponto	Descrição do local	Longitude	Latitude
P-01	Braço Rio Embu-Guaçu, a cerca de 2 km a montante da ponte do Rodoanel	46°47'12"	23°46'32"
P-02	Parte mediana do braço Rio Parelheiros, no bairro do Balneário São José	46°43'37"	23°45'15"
P-03	Margem esquerda do ponto de captação de água pela SABESP no reservatório	46°43'40"	23°40'27"

Fonte: autor da dissertação.

P-01: localizado no braço Rio Embu-Guaçu, a cerca de 2 km a montante da ponte do Rodoanel, situado nas águas rasas do reservatório. Sua localização é importante, pois o Rio Embu-Guaçu, localizado na margem esquerda do reservatório, é um dos principais tributários do reservatório, o qual recebe esgoto

doméstico tratado do município de Embu-Guaçu (CETESB, 2017). Além disso, este local apresentou uma densa cobertura de macrófitas aquáticas flutuantes, conforme ilustrado pela Figura 4.4.

Figura 4.4 – Foto das imediações do P-01 – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

P-02: este ponto está localizado na parte mediana do braço Rio Parelheiros, no bairro do Balneário São José, situado nas águas rasas do reservatório. De acordo com RODRIGUES (2011), a região do Córrego Parelheiros apresentou a maior cobertura e frequência de espécies flutuantes livres. Além disso, esse local sofre influência da transposição das águas do Reservatório Billings para a Guarapiranga (CETESB, 2017) e a CETESB possui um ponto para monitoramento da qualidade da água nesta região. Dessa forma, este local mostrou-se uma área adequada para um ponto de coleta de macrófitas nas águas rasas (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Foto das imediações do P-02 – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

Ponto 03: localizado na margem esquerda da região onde a SABESP realiza a captação de água no reservatório para abastecimento público, a cerca de 2 km do ponto da rede de monitoramento de sedimento da CETESB (Figura 4.6), o qual está situado junto à casa de bombas. Este ponto encontra-se nas águas mais profundas do reservatório e vem sendo monitorado pela CETESB desde 2003, o que permite avaliar o histórico deste local. Esse ponto tem apresentado contribuição antrópica, devido à frequente aplicação do algicida sulfato de cobre pela SABESP (PIRES, et al., 2017), com o propósito de controlar a proliferação de algas no reservatório. É importante ressaltar que o Reservatório Guarapiranga possui diversos afluentes poluídos por esgoto doméstico não tratado, comprometendo a qualidade da água, especialmente para abastecimento público (CETESB, 2017).

Figura 4.6 – Foto das imediações do P-03 – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com Rodrigues (2011), das 133 espécies de macrófitas aquáticas existentes no Reservatório Guarapiranga, 9 são espécies flutuantes. Neste estudo, foram coletadas quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes durante as duas campanhas: *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. (Aguapé, Aguapé-de-flor-roxa), *Pistia stratiotes* L. (Alface d'água), *Salvinia herzogii* de la Sota (Salvinia, Orelha-de-rato) e *Salvinia* cf *molesta* D. S. Mitch (Salvinia, Orelha-de-rato). As espécies coletadas foram as mais representativas nos locais de estudo e foram observadas nos três pontos de coleta, com exceção da espécie *S. molesta*, que foi encontrada apenas no P-01.

4.3 Coleta das amostras

Os procedimentos de coletas descritos a seguir foram realizados de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (CETESB, 2011). Paralelamente às coletas de macrófitas, foram realizadas medidas diretas *in situ* em amostras de água e sedimentos. Foram coletados os seguintes dados sobre a água: temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH e potencial redox

(ORP), utilizando a sonda multiparâmetros YSI, modelo 6565 e foram coletadas amostras de água superficial para posterior análise em laboratório de fósforo total, clorofila-a e feoftina-a. Para as amostras de sedimentos, foram realizadas medidas do potencial redox e pH, utilizando um sensor pH/ORP (marca Mettler Toledo, modelo Pt4805-DXK-S8/120 *combination* Redox).

4.3.1 Coleta de água de superfície

As amostras de água foram coletadas utilizando garrafa de van Dorn de fluxo horizontal e armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminados (lavagem especial em solução de HNO_3 10% v/v). A preservação química das amostras foi feita pela adição de ácido nítrico, e em seguida, armazenadas sob refrigeração, para a determinação das concentrações de metais. Para o ensaio de clorofila-a e feofitina-a, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro de cor âmbar e mantidas refrigeradas e ao abrigo de luz (Figura 4.7).

Figura 4.7 – Coleta de água superficial utilizando garrafa de van Dorn – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

4.3.2 Coleta de macrófitas

As amostras de macrófitas foram coletadas manualmente e, quando necessário, com o auxílio de um gancho, armazenadas em sacos plásticos reforçados descartáveis de polímero inerte e devidamente identificadas (Figura 4.8). Foram coletadas amostras compostas para cada espécie em todos os locais de coleta, considerando apenas a coleta da planta inteira. A identificação das espécies foi realizada em campo, com o auxílio do banco de imagens disponibilizado por RODRIGUES (2011). Após a coleta, as amostras foram armazenadas sob refrigeração em gelo e ao abrigo de luz até o recebimento no laboratório.

Figura 4.8 – Coleta de macrófitas aquáticas flutuantes utilizando gancho – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

4.3.3 Coleta de sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de um pegador de superfície tipo van Veen e transferidas para uma bandeja de polietileno. Em seguida, o sedimento foi homogeneizado utilizando-se uma pá de polietileno e armazenado em frascos de polietileno previamente descontaminados (lavagem

especial em solução de HNO_3 10% v/v) sob refrigeração, para a determinação dos teores de metais (Figura 4.9).

Figura 4.9 – Coleta de sedimento utilizando pegador de superfície tipo van Veen (aço inox) e armazenamento em frascos de polietileno – Reservatório Guarapiranga.

Fonte: autor da dissertação.

4.4 Preparo das amostras

As amostras de sedimento e macrófitas foram submetidas a tratamentos preliminares antes da etapa de solubilização para a determinação de elementos traço. O preparo das amostras foi realizado de acordo com métodos elaborados pela Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*).

4.4.1 Preparo de amostras de macrófitas para análise

Inicialmente, foi retirado o excesso de água das amostras de macrófitas e optou-se por não lavar as amostras. Em seguida, foram colocadas em sacos de papel para secar em estufa com ventilação a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, até atingir massa constante. As amostras previamente secas foram pulverizadas em moinho de facas ($< 300 \mu\text{m}$) fornecido pela Retsch® (Alemanha), modelo GM 200, armazenadas em sacos plásticos Zip Lock® e mantidas em dessecador (Figura 4.10).

Figura 4.10 – Moinho de facas (A) e amostras de macrófitas antes e após a moagem por moinho de facas (B e C, respectivamente).

Fonte: autor da dissertação.

Para a determinação de elementos traço em amostras de macrófitas, foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: GF AAS, ICP OES e ICP MS. Para a aplicação destas técnicas, foi necessária a solubilização da amostra.

As amostras previamente secas e pulverizadas foram solubilizadas segundo o método US EPA 3052 (US EPA, 1996), por meio de três ciclos independentes de digestão assistida por micro-ondas para cada lote de amostras, utilizando uma massa representativa de 0,5 g de amostra e de cada material de referência, 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 5 mL de água ultrapurificada no primeiro

ciclo; no segundo ciclo, foi adicionado 1 mL de ácido fluorídrico (HF) e, no último ciclo, foi adicionado 1 mL de ácido bórico (H_3BO_3). Para estas digestões, foi utilizado um digestor de micro-ondas da marca Milestone (Itália), modelo Ethos (Figura 4.11 A). Após a digestão, o conteúdo foi avolumado em tubos de polietileno de 50 mL (Figura 4.11 B).

Figura 4.11 – Digestor de micro-ondas (A) e amostras de macrófitas após digestão ácida armazenadas em tubos de polietileno (B).

Fonte: autor da dissertação.

4.4.2 Preparo de amostras de sedimento para determinação de metais e metaloides

Primeiramente, as amostras de sedimento passaram por operações preliminares que estão envolvidas no processo de preparo das amostras, e posteriormente, foi realizada a etapa de solubilização.

As amostras de sedimento (quantidade mínima de 25 g de amostra) foram colocadas em cápsulas de porcelana para secar em estufa a $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingir massa constante. Após a secagem, as amostras foram resfriadas em dessecador e, em seguida, foram maceradas em gral de ágata e homogeneizadas. As amostras de sedimento previamente secas e maceradas foram peneiradas em peneira de malha com abertura de 2,0 mm para remover o material grosseiro (US EPA, 2001) e, por fim, as amostras peneiradas foram transferidas para sacos de polietileno.

A digestão das amostras foi feita de acordo com o método EPA 3051A (US EPA, 2007b), conforme descrito a seguir: uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra e do material de referência certificado *Sandy Clay Soil* (CRM 049, Sigma) foi transferida para os vasos de digestão de Teflon®. A digestão foi realizada em digestor micro-ondas CEM, modelo MDS-2100, utilizando 10 mL de ácido nítrico (HNO₃). Em seguida, as amostras foram transferidas sob filtração para balão volumétrico de 50 mL, onde o conteúdo foi avolumado.

4.5 Determinação de elementos traço por AAS, ICP OES e ICP MS

Na Tabela 4.3 é apresentado um resumo das condições de análise das matrizes água, sedimento e macrófitas para a determinação de elementos traço, utilizadas no presente estudo, por meio das técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica (GF AAS, DMA, CVAAS), espectrometria de emissão ótica (ICP OES) e espectrometria de massas (ICP MS).

Para todas as análises, as soluções analíticas foram preparadas a partir de soluções padrão certificadas (J. T. Backer, SpecSol, TecLab, Absolute Grade, CPACHEM, Absolute Standards, Ultra Scientific, AccuStandard, ácido nítrico de grau de pureza p.a. Carlo Erba e água deionizada). As soluções modificadoras de matriz utilizadas na determinação dos metais Cd e Pb por GF AAS foram fornecidas pela Perkin-Elmer e Merck. A solução redutora, utilizada na determinação de Hg por CV AAS foi preparada com Cloreto Estanoso p.a. e ácidos de grau de pureza p.a. (ACS-ISO) da marca Merck.

Tabela 4.3 – Resumo das condições experimentais utilizadas para a determinação de elementos traço por AAS, ICP OES e ICP MS.

Técnica Analítica	Determinação	Faixa	Curva Analítica	Controle de Interferências	Macrófitas		Água e sedimento	
					Tratamento da amostra	Analito	Tratamento da amostra	Analito
GF AAS	Atomização por aquecimento elétrico, uso de lâmpadas específicas	mg kg ⁻¹ até g kg ⁻¹	Necessário	Ajuste das temperaturas, uso de modificador químico	Digestão ácida EPA 3052	Cd e Pb	-	-
DMA	Decomposição térmica e amalgamação da amostra	ng kg ⁻¹ até µg kg ⁻¹	Necessário	Análise de amostras em lotes de baixas e altas concentrações, sempre analisando as de baixas concentrações primeiro para evitar efeitos de memória.	-	Hg	-	-
CV AAS	Redução com cloreto estano, uso de lâmpada específica	mg kg ⁻¹ até g kg ⁻¹	Necessário	Ajuste no fluxo de argônio e da pressão na bomba peristáltica	-	-	EPA 3015A (água) e Digestão ácida EPA 3051A (sedimento)	Hg
ICP MS	Plasma de argônio	ng kg ⁻¹ até µg kg ⁻¹	Necessário	Utilização de uma célula de reação dinâmica	Digestão ácida EPA 3052	As, Mo, Ni, Sb, Se, U e Y	-	-
ICP OES	Plasma de argônio	mg kg ⁻¹ até %	Necessário	Uso de linhas de emissão com menor interferência	Digestão ácida EPA 3052	Al, Cu e Mn	EPA 3015A (água) e Digestão ácida EPA 3051A (sedimento)	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Fonte: autor da dissertação.

4.5.1 Análise das macrófitas

As amostras de macrófitas para a determinação de elementos traço pelas técnicas de GF AAS, Análise Direta de Mercúrio, ICP OES e ICP MS foram preparadas conforme o método 3052 da EPA. A quantificação dos elementos traço por ICP OES e ICP MS foi realizada pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB e pelas técnicas de GF AAS e Análise Direta de Mercúrio pelos laboratórios do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB. Esses ensaios foram executados por técnicos competentes dos respectivos laboratórios. O autor da dissertação acompanhou as análises de macrófitas por GF AAS e Análise Direta de Mercúrio, ambas realizadas no Setor de Análises Toxicológicas da CETESB.

4.5.1.1 *Caracterização multielementar por INAA*

A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental permite determinar a concentração dos elementos maiores (Ca, Fe, K e Na), traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn e elementos terras raras: (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu). Esta técnica foi utilizada na quantificação dessas espécies químicas em amostras de macrófitas.

Amostras e materiais de referência certificados (cerca de 150 mg) foram irradiados por oito horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de $3 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. As medidas da atividade induzida foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro GM20190, com resolução (FWHM) do sistema de 1,90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . Duas séries de contagem foram realizadas após a irradiação. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente duas horas. Os radioisótopos ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{153}Sm e ^{175}Yb de meia-vida ($T_{1/2}$) intermediária foram determinados.

A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 15 a 20 dias, por aproximadamente duas horas. Os radioisótopos ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{46}Sc , ^{160}Tb , ^{169}Yb e ^{65}Zn de meia-vida ($T_{1/2}$) longa foram determinados.

Os espectros de raios gama foram processados utilizando-se o programa Vispect, que calcula as energias e as áreas dos picos dos espectros

gerados. O método comparativo foi utilizado para calcular as concentrações dos radioisótopos identificados, a partir das análises dos seguintes materiais de referência certificados: *Tea Leaves* (INCT – TL1) e *Mixed Polish Herbs* (INCT – MPH2). A precisão e exatidão foi avaliada pelo material de referência certificado *Peach Leaves* (NIST SRM 1547).

4.5.1.2 *Determinação de elementos traço por ICP MS*

A determinação da concentração dos elementos As, Mo, Ni, Sb, Se, U e Y em amostras de macrófitas foi realizada por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS), utilizando o equipamento de ICP MS fornecido pela Thermo Scientific, modelo *Xseries 2*.

Os materiais de referência certificados *Peach Leaves* (SRM 1547) e *Tomato Leaves* (1573a), ambos fornecidos pelo NIST, foram utilizados para verificar a precisão e exatidão do método.

4.5.1.3 *Determinação Al, Cu e Mn por ICP OES*

As concentrações dos metais Al, Cu e Mn das amostras de macrófitas foram determinadas pela técnica de ICP OES, utilizando o espectrômetro de emissão ótica fornecido pela Thermo Scientific, modelo ICAP 6300 DUO.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação de metais foi realizada por meio de análise dos materiais de referência certificados *Peach Leaves* (NIST SRM 1547) e *Tomato Leaves* (NIST SRM 1573a).

4.5.1.4 *Determinação de Cd e Pb por GF AAS*

As concentrações de Cd e Pb das amostras de macrófitas foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com atomização por aquecimento em forno de grafite (GF AAS), utilizando o equipamento de GF AAS fornecido pela Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900Z e os modificadores químicos de di-hidrogenofosfato, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de paládio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação dos metais cádmio e chumbo foi realizada por meio de análise dos materiais de

referência certificados *Peach Leaves* (NIST SRM 1547) e *Tomato Leaves* (NIST SRM 1573a).

4.5.1.5 *Análise direta de mercúrio*

A concentração de Hg das amostras de macrófitas foi determinada por análise direta de mercúrio por decomposição térmica, de acordo com o método 7473 da EPA (US EPA, 2007a), utilizando o Analisador Direto de Mercúrio fornecido pela Milestone (Itália), modelo DMA-80.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação de mercúrio foi realizada por meio da análise dos seguintes materiais de referência certificados: *Peach Leaves* (SRM 1547) e *Tomato Leaves* (1573a), ambos fornecidos pelo NIST.

4.5.2 *Análise da água*

As amostras de água superficial para a determinação de metais e metaloides por ICP OES e CV AAS foram preparadas conforme o método 3015A da EPA (US EPA, 2007c). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

4.5.2.1 *Determinação de metais e metaloides por ICP OES*

As concentrações dos metais e metaloides As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de água foram determinadas pela técnica de ICP OES, utilizando o espectrômetro de emissão ótica fornecido pela Thermo Scientific, modelo ICAP 6300 DUO.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação de metais e metaloides foi realizada por meio de análise dos materiais de referência certificados CRM ICP 1-2 e CRM TMDA 53.3.

4.5.2.2 *Determinação de Hg total por CV AAS*

A concentração de Hg total das amostras de água foi determinada por CV AAS, utilizando o equipamento Mercury Analysis System – marca Perkin Elmer, modelo FIMS 100.

Para avaliação dos efeitos de matriz na determinação de mercúrio em amostras de água foi aplicado o método da adição-padrão, por meio da adição de 0,002 mg L⁻¹ de Hg na amostra.

4.5.3 Análise do sedimento

As amostras de sedimento superficial para a determinação de metais e metaloides por ICP OES e CV AAS foram preparadas conforme o método 3051A da EPA (US EPA, 2007b). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

4.5.3.1 *Determinação de metais e metaloides por ICP OES*

As concentrações dos metais e metaloides As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de sedimentos foram determinadas pela técnica de ICP OES, utilizando o espectrômetro de emissão ótica fornecido pela Thermo Scientific, modelo ICAP 6300 DUO.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação de metais e metaloides foi realizada por meio de análise do material de referência certificado *Sandy Clay Soil* (CRM 049, Sigma).

4.5.3.2 *Determinação de Hg total por CV AAS*

A concentração de Hg total das amostras de sedimento foi determinada por CV AAS, de acordo o método EPA 7471B (US EPA, 2007d), utilizando o equipamento Mercury Analysis System – marca Perkin Elmer, modelo FIMS 100.

A verificação da precisão e exatidão do método para a determinação de metais e metaloides foi realizada por meio de análise do material de referência certificado *Sandy Clay Soil* (CRM 049, Sigma).

4.6 Diferença padronizada ou Z score

O parâmetro Z score ou diferença padronizada foi aplicado para avaliar a exatidão dos resultados obtidos pela técnica de NAA com relação aos valores certificados do material de referência *Peach Leaves* (NIST SRM 1547). O Z score foi calculado por meio da equação 3 (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009):

$$Z\ score = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{SD^2 + U_{(ref)}^2}} \quad (3)$$

Em que:

X_{lab} = valor obtido experimentalmente;

X_{ref} = valor certificado;

SD = desvio padrão do valor obtido;

$U_{(ref)}^2$ = incerteza combinada do valor certificado.

Se $|Z\ score| \leq 2$, o resultado é satisfatório.

4.7 Análise estatística

A análise estatística dos resultados em macrófitas foi realizada por meio do programa estatístico SPSS (do inglês, *Statistical Package for the Social Sciences*, versão 22) fornecido pela IBM. Foram realizados testes de Shapiro-Wilk para avaliar se as amostras seguem uma distribuição normal, Teste de Levene para avaliar a homoscedasticidade das variâncias, Análise de Variância (*One-Way ANOVA*) para comparar as médias das concentrações dos elementos traço entre as espécies de macrófitas e entre os pontos de coleta, representações gráficas *Box-Plot*, Correlação de Pearson, Análise Fatorial com extração de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), Análise de Agrupamentos (*Cluster Analysis*) e Regressão Linear Simples. Para este estudo foi adotado o nível de significância 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados, a seguir, os resultados das concentrações de elementos traço obtidos pelas técnicas de INAA, ICP OES, ICP MS, GF AAS, CV AAS e método direto de análise de mercúrio nas amostras de macrófitas, água e sedimentos, assim como, os resultados referentes ao controle de qualidade para todas as técnicas utilizadas. Além disso, são apresentados os dados sobre a água e sedimento, os quais foram obtidos por meio de medidas efetuadas *in situ*. Os resultados são referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca) realizadas no Reservatório Guarapiranga.

5.1 Controle de qualidade

A avaliação dos processos analíticos foi realizada por meio da análise de materiais de referência certificados para as amostras de sedimento e macrófitas. Para as amostras de água, foi realizado o método da adição-padrão para avaliar os efeitos de matriz nas determinações de Hg total por CV AAS e análise de materiais de referência certificados para as determinações de metais e metaloides por ICP OES.

5.1.1 INAA em macrófitas

A precisão e exatidão dos resultados obtidos por INAA foi verificada por meio de análise do material de referência *Peach Leaves* (NIST SRM 1547). Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados (Tabela 5.1), apresentando erros relativos inferiores a 10% e desvios padrão relativos entre 0,05 e 8%, exceto para o sódio. Esta discrepância para o valor de sódio nesse material de referência já foi observada em outros trabalhos (PUERTA et al., 2014), e pode ser atribuída a uma instabilidade deste elemento nesse material de referência. Os valores de *Z score* foram inferiores a módulo de 2, mostrando que os resultados estão dentro de um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 5.1– Concentrações dos elementos no MRC *Peach Leaves* 1547 determinado pelo método de NAA e seus respectivos valores certificados.

Elemento	Valor certificado	M $\pm$ DP (n = 10)	DPR (%)	ER (%)	Z score
Ba (mg kg ⁻¹)	124 $\pm$ 4	114 $\pm$ 6	5	8	-1,4
Ca (%)	1,56 $\pm$ 0,02	1,60 $\pm$ 0,03	2	2	1,1
Fe (%)	0,0218 $\pm$ 0,0014	0,0193 $\pm$ 0,0003	1	3	-1,7
K (%)	2,43 $\pm$ 0,03	2,39 $\pm$ 0,17	7	2	-0,2
Na (%)	0,0024 $\pm$ 0,0002	0,002 $\pm$ 0,001	27	17	-0,1
Rb (mg kg ⁻¹)	19,7 $\pm$ 1,2	19,4 $\pm$ 0,4	2	2	-0,3
Zn (mg kg ⁻¹)	17,9 $\pm$ 0,4	17,9 $\pm$ 0,5	3	0	-0,01

M – Média; DP – Desvio Padrão; DPR – Desvio Padrão Relativo; ER – Erro Relativo.

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados obtidos para os elementos que só apresentam valores informativos no material de referência *Peach Leaves*, estão apresentados na Tabela 5.2, e foram concordantes com os valores reportados, e apresentaram desvios entre 1 e 10%.

Tabela 5.2 – Concentrações dos elementos no MRC *Peach Leaves* 1547 determinado pelo método de NAA e seus respectivos valores informativos.

Elemento (mg kg ⁻¹)	Valor Informativo	M $\pm$ DP (n = 10)	Desvio (%)
Br	11	11,0 $\pm$ 0,3	3
Ce	10,00	10,0 $\pm$ 0,1	1
Co	0,07	0,073 $\pm$ 0,003	3
Cr	1,00	1,33 $\pm$ 0,05	4
Eu	0,17	0,17 $\pm$ 0,01	4
La	9,00	9,0 $\pm$ 0,2	2
Nd	7,00	6,9 $\pm$ 0,3	4
Sb	0,02	0,022 $\pm$ 0,002	7
Sc	0,04	0,042 $\pm$ 0,001	3
Sm	1,00	1,06 $\pm$ 0,03	2
Tb	0,10	0,09 $\pm$ 0,01	10
Th	0,05	0,049 $\pm$ 0,005	10
Yb	0,20	0,19 $\pm$ 0,01	4

M – Média; DP – Desvio Padrão.

Fonte: autor da dissertação.

5.1.2 ICP MS, ICP OES, CV AAS, GF AAS e Análise Direta de Mercúrio em amostras de macrófitas, água e sedimentos

Na Tabela 5.3, é apresentado um resumo da avaliação dos processos analíticos para as técnicas de ICP MS, ICP OES, CV AAS, GF AAS e DMA, utilizadas na determinação de elementos traço em amostras de macrófitas, água e sedimentos para as duas campanhas de coleta (chuvosa e seca). Os resultados obtidos foram concordantes com os valores de referência e as recuperações mantiveram-se entre 80 e 120%. O Erro Relativo (ER) manteve-se abaixo de 20%.

Tabela 5.3 – Resumo da avaliação dos processos analíticos para as técnicas de ICP MS, ICP OES, GF AAS, CV AAS e Análise Direta de Mercúrio.

Matriz	Técnica Analítica	MRC	R (%)	ER (%)
Água	ICP OES	CRMs ICP 1-2 e TMDA 53.3	88 - 113	3 - 13
Sedimento	CV AAS	CRM 049	81 - 93	7 - 19
	ICP OES		89 - 112	1 - 12
	DMA	SRM 1573a	114 - 115	14 - 15
Macrófitas	ICP MS	SRM 1547	80 - 110	1 - 20
	GF AAS	SRMs 1547 e 1573a	83 - 86	14 - 17
	ICP OES		95 - 112	5 - 12

MRC = Material de Referência Certificado; R = Recuperação; ER = Erro Relativo.

Fonte: autor da dissertação.

5.2 Variáveis abióticas da água e do sedimento

Nas Tabela 5.4 e Tabela 5.5 são apresentadas as médias de todos os dados medidos com sonda multiparâmetros, os valores de E_H e pH e os dados de fósforo total, clorofila-a e feofitina-a para as amostras de água superficial. Os resultados obtidos foram comparados com a legislação vigente CONAMA 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005). Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de pH e E_H para as amostras de sedimento. Os valores de E_H (água e sedimento) foram corrigidos em relação ao eletrodo de referência utilizado nas medições (JARDIM, 2014).

Tabela 5.4 – Média das variáveis abióticas mensuradas em água superficial (n = 3) nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.

Campanha 1 (chuvosa)	P-01	P-02	P-03
Temperatura (°C)	26,72	27,29	27,71
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	6,84	7,11	7,78
Condutividade Elétrica (μS cm ⁻¹)	49	121	108
*Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,04	0,08	0,05
Clorofila-a (μg L ⁻¹)	8,73	30,35	21,66
Feofitina-a (μg L ⁻¹)	3,15	10,86	6,39
Campanha 2 (seca)	P-01	P-02	P-03
Temperatura (°C)	20,93	21,14	20,62
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	7,77	2,44	7,42
Condutividade Elétrica (μS cm ⁻¹)	51	232	138
*Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,04	0,3	0,07
Clorofila-a (μg L ⁻¹)	41,98	43,48	45,26
Feofitina-a (μg L ⁻¹)	6,39	7,04	16,23

*CETESB, 2017.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.5 – Valores de E_H e pH mensurados em água superficial nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.

Campanha 1 (chuvosa)	P-01		P-02		P-03	
	pH	E _H (mV)	pH	E _H (mV)	pH	E _H (mV)
Semana 1	5,67	722,2	6,41	522,5	6,56	555,7
Semana 2	6,75	555,8	7,26	480,3	7,88	505,8
Semana 3	6,66	576,1	7,44	605,4	8,67	507,6
Campanha 2 (seca)	pH	E _H (mV)	pH	E _H (mV)	pH	E _H (mV)
Semana 1	5,84	395,3	6,41	323,2	6,94	339,2
Semana 2	6,47	394,2	7,16	285,8	7,36	364,8
Semana 3	6,61	431,2	6,86	377,4	7,58	306,0

E_H = Potencial Redox; pH = Potencial Hidrogeniônico.

Fonte: autor da dissertação.

A temperatura da água se manteve na faixa de 27°C nos três pontos de coleta para a primeira campanha e para a segunda campanha se manteve na faixa de 21°C.

O Oxigênio Dissolvido apresentou valores em conformidade com a legislação vigente CONAMA 357/05 (maior que 6 mg L^{-1}) para os três pontos de coleta, com exceção do valor obtido em P-02 na segunda campanha de coleta ($2,44 \text{ mg L}^{-1}$).

A condutividade elétrica se mostrou menor em P-01, localizado no braço do Rio Embu-Guaçu e maior em P-02, situado no local onde ocorre a transposição das águas do Reservatório Billings para a Guarapiranga, em ambas as campanhas. A condutividade representa uma medida indireta da concentração de poluentes, sendo que níveis superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados (CETESB, 2009).

A concentração de fósforo total se mostrou acima do estabelecido pela legislação CONAMA 357/05 (menor que $0,02 \text{ mg L}^{-1}$) para todos os pontos de coleta nas duas campanhas. Os dados de fósforo total apresentados em P-02 e P-03 para as duas campanhas foram retirados do Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2016 (CETESB, 2017).

As concentrações de clorofila-a se mostraram acima do estabelecido pela legislação CONAMA 357/05 (menor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$) para todos os pontos nas duas campanhas de coleta, com exceção do valor encontrado em P-01 na primeira campanha. A concentração de clorofila-a foi mais elevada em P-02 e menos elevada em P-01 na primeira campanha de coleta. Já na segunda campanha, os valores se mostraram muito próximos entre si nos três pontos de coleta. A concentração de feofitina-a se mostrou mais elevada em P-02 e menos elevada em P-01 na primeira campanha. Na segunda campanha, a maior concentração de feofitina-a foi verificada em P-03 e a menor em P-01. Vale ressaltar, que a feofitina-a é produto da degradação da clorofila-a e indicativo do uso de algicidas (CETESB, 2009; 2017).

Os resultados das concentrações de Fósforo Total e clorofila-a encontrados acima do estabelecido pela legislação CONAMA 357/05, evidenciam a condição eutrófica do reservatório, que desde 2012, apresenta elevado grau de eutrofização, indicando contribuição de esgoto doméstico (CETESB, 2017).

Os valores de pH apresentaram, em geral, valores que caracterizam ambiente de água neutra para todos os pontos. No entanto, foram observados

valores (5,67 e 5,84) ligeiramente abaixo da faixa de pH estabelecida pela legislação CONAMA 357/05 (6 até 9) em P-01 nas duas campanhas de coleta.

Os valores de E_H indicaram ambientes de condições oxidantes, com valores de E_H variando entre 480,3 e 722,2 mV na primeira campanha e valores variando entre 285,8 e 431,2 mV na segunda campanha de coleta. Os valores de E_H se mostraram mais elevados na primeira campanha do que na segunda campanha de coleta.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores de pH e E_H para as amostras de sedimento, os quais foram mensurados em campo com eletrodo específico, apenas para as duas primeiras semanas de coleta. Os valores de pH apresentados estão próximos da neutralidade para todos os pontos nas duas campanhas de coleta. Os valores de E_H indicaram ambientes de condições de anaerobiose com transição para facultativo, com valores de E_H variando entre -67,0 e 156,6 mV na primeira campanha e valores variando entre -80,0 e 229,1 mV na segunda campanha de coleta.

Tabela 5.6 – Valores de E_H e pH mensurados em sedimentos nos três pontos de coleta do Reservatório Guarapiranga.

Campanha 1 (chuvosa)	P-01		P-02		P-03	
	pH	E_H (mV)	pH	E_H (mV)	pH	E_H (mV)
Semana 1	6,60	-10,0	6,76	-67,0	6,96	92,0
Semana 2	6,93	148,0	6,48	156,6	6,40	86,1
Campanha 2 (seca)	pH	E_H (mV)	pH	E_H (mV)	pH	E_H (mV)
Semana 1	6,57	60,2	6,52	-80,0	7,20	94,0
Semana 2	6,10	229,1	6,10	147,0	6,48	85,1

E_H = Potencial Redox; pH = Potencial Hidrogeniônico.

Fonte: autor da dissertação.

5.2.1 Estudo sobre a biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos por meio da interpretação de diagramas de E_H -pH

A condição biogeoquímica nos sedimentos está, muitas vezes, associada à transferência de elétrons entre as espécies químicas. A medida do potencial redox (E_H), que é a medida da mobilidade desses elétrons, permite definir

se um sedimento apresenta características redutoras ou oxidantes (CETESB, 2009; SALOMONS; STIGLIANI, 1995).

As medidas de E_H e pH são alguns dos fatores que podem influenciar na redução da disponibilidade de metais do sedimento da Guarapiranga para a coluna de água (POMPÊO et al., 2013).

De acordo com SALOMONS e STIGLIANI (1995), a solubilidade dos metais é controlada pelas condições de pH e E_H . Em sedimentos de fundo, há um fornecimento suficiente de enxofre. A combinação de baixo pH e condição de potencial redox de moderada à alta, constitui o cenário mais favorável para a solubilização de muitos metais, podendo induzir à mobilidade e biodisponibilidade de cátions metálicos tóxicos.

Diagramas de E_H -pH são ferramentas úteis e práticas que auxiliam na compreensão do comportamento geoquímico de determinado elemento. Esses diagramas descrevem as espécies aquosas dominantes e as fases sólidas estáveis em um plano composto por eixos com valores de E_H e pH (TAKENO, 2005). Neste estudo, diagramas de E_H -pH foram aplicados para explicar as formas químicas e a biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) analisados em amostras de sedimento coletadas em três pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga.

Os diagramas de E_H -pH para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn são apresentados no APÊNDICE A. A interpretação desses diagramas demonstrou que os elementos Cu, Ni e Zn estavam presentes predominantemente em suas formas iônicas (Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), e para os elementos Pb e Cr, a forma de complexo iônico ($PbOH^+$, $CrOH^{2+}$) estava predominantemente presente, para todos os pontos de coleta nas duas campanhas.

As amostras de sedimentos apresentaram ambientes de condições redutoras, com valores de E_H variando entre 300 e -100 mV. De acordo com as zonas de condições do potencial redox (SALOMONS; STIGLIANI, 1995), os processos de ORP explicam que os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn estavam adsorvidos na matriz sedimento.

5.3 Resultados das concentrações de metais e metaloides em amostras de água superficial

Na Tabela 5.7, são apresentados os resultados das concentrações de metais e metaloides (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) obtidos pelas técnicas de ICP OES e CV AAS em amostras de água superficial coletadas em três pontos do Reservatório Guarapiranga, em duas campanhas de coleta. Os dados referentes às concentrações dos metais em amostras de água superficial foram retirados do Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2016 CETESB, 2017), com exceção dos dados referentes ao ponto P-01. As concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn não foram determinadas em P-01 na primeira campanha.

No geral, as concentrações dos metais e metaloides nas amostras de água se mostraram abaixo dos limites de quantificação em todos os pontos e nas duas campanhas de coleta, com exceção das concentrações de Cr na primeira campanha e Cu em ambas as campanhas.

Tabela 5.7 – Média das concentrações de metais em água superficial dos três pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga.

(mg L ⁻¹)		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Campanha 1 (chuvosa)	P-01	-	-	-	-	< 0,0002	-	-	-
	*P-02	-	< 0,0007	0,03	0,01	< 0,0002	< 0,02	< 0,009	< 0,02
	*P-03	< 0,01	< 0,0007	0,03	0,03	< 0,0002	< 0,02	< 0,009	< 0,02
Campanha 2 (seca)	P-01	< 0,01	< 0,0007	< 0,02	0,01	< 0,0002	< 0,02	< 0,009	< 0,02
	*P-02	-	< 0,0007	< 0,02	0,02	< 0,0002	< 0,02	< 0,009	< 0,02
	*P-03	< 0,01	< 0,0007	< 0,02	0,06	< 0,0002	< 0,02	< 0,009	< 0,02

n = 3 (P-01); n = 2 (P-02 e P-03); *CETESB, 2017.

Fonte: autor da dissertação.

5.4 Resultados das concentrações de metais e metaloides em amostras de sedimentos

Na Tabela 5.8 são apresentados os resultados dos metais e metaloides (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) determinados em sedimentos neste estudo e comparados com os valores orientativos estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2001) para a proteção da vida aquática, TEL

(*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*), com VRR (Valores de Referência Regional) para a Bacia do Alto Tietê, estabelecidos por NASCIMENTO e MOZETO (2008), com Valores de Referência Regional para o Reservatório Guarapiranga estabelecidos por PIRES et al., (2017) e com valores publicados pela CETESB (2016) em seu Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo.

Os valores orientativos TEL e PEL indicam a concentração abaixo da qual é rara a ocorrência de efeitos adversos à biota e a concentração acima da qual é provável a ocorrência de efeitos adversos à biota, respectivamente (CETESB, 2016). Dessa forma, os resultados obtidos em amostras de sedimentos foram comparados com valores de referência com o intuito de avaliar o grau de contaminação do ambiente.

Os elementos Cd e Hg não excederam os valores de TEL em nenhum dos pontos analisados nas duas campanhas de coleta, com exceção do valor encontrado para Cd em P-03 na primeira campanha. O elemento As excedeu os valores de TEL em P-01 e P-02 em ambas as campanhas. O Cr excedeu os valores de TEL em P-01 e P-02 na primeira campanha e em todos os pontos na segunda campanha. Os valores encontrados para o elemento Cu excederam os valores de TEL para todos os pontos nas duas campanhas, em especial em P-03, onde foram verificados valores acima de PEL. O elemento Ni excedeu o valor de TEL em P-01 na primeira campanha e em P-03 na segunda campanha. O Pb excedeu os valores de TEL em P-01 e P-02 na primeira campanha e em todos os pontos na segunda campanha. O elemento Zn excedeu o valor de TEL em P-01 na primeira campanha e em P-1 e P-03 na segunda campanha.

Em relação aos Valores de Referência Regional (NASCIMENTO e MOZETO, 2008), as concentrações dos elementos As, Cd, Hg, Ni e Pb não excederam os VRR em todos os pontos nas duas campanhas de coleta, exceto o valor de Ni em P-03 na segunda campanha. Os elementos Cr e Zn excederam os VRR em todos os pontos de coleta, com exceção dos resultados em P-03 na primeira campanha. As concentrações de Cu excederam os VRR para todos os pontos, nas duas campanhas, em especial em P-03, onde foram encontrados os valores mais elevados para este metal. Na Figura 5.1 são apresentadas as concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (A, B, C, D, E, F,

respectivamente) em amostras de sedimentos referentes às duas campanhas de coleta, comparadas com os valores orientativos de TEL e PEL e com valores regionais (VRR) estabelecidos por NASCIMENTO E MOZETO (2008).

Figura 5.1 – Concentrações dos elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (A, B, C, D, E, F, respectivamente) determinados em amostras de sedimentos coletadas em duas campanhas de coleta (chuvosa e seca) e comparadas com os valores de orientação de TEL e PEL (mg kg^{-1} , $n = 3$).

● Campanha 1 (chuvosa) ▲ Campanha 2 (seca)

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.8– Comparação das concentrações de metais e metaloides (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de sedimentos dos três pontos do Reservatório Guarapiranga com os valores de TEL, PEL, Valores de Referência Regional e valores fornecidos pela CETESB.

Elemento	Ponto	Média entre as coletas	Mediana	Faixa	Média entre as coletas	Mediana	Faixa	¹ TEL	¹ PEL	² VRR	³ VRR	³ CETESB					
		Campanha 1 (chuvosa)			Campanha 2 (seca)								(mg kg ⁻¹)				
As	P-01	11,8	12,2	10,8 - 12,3	12,9	12,5	11,7 - 14,4										
	P-02	10,3	10,7	7,21 - 12,9	7,01	6,94	6,69 - 7,39	5,9	17	23	3,5	11,7					
	P-03	2,92	1	< 2,00 - 6,76	4,34	4,31	3,23 - 5,47										
Cd	P-01	< 0,50	-	-	< 0,50	-	-										
	P-02	< 0,50	-	-	< 0,50	-	-	0,6	3,5	0,22	nd	0,81					
	P-03	0,38	0,25	< 0,50 - 0,63	< 0,50	-	-										
Cr	P-01	54,2	55,8	49,9 - 57,0	51,9	54,4	43,5 - 57,9										
	P-02	44,7	48,5	34,4 - 51,3	37,8	38,1	31,9 - 43,3	37,3	90	36	17,7	60,3					
	P-03	23,9	17,4	7,91 - 46,5	52,2	54,8	36,3 - 65,5										
Cu	P-01	39	35	32 - 50	39	39	39 - 40										
	P-02	275	249	156 - 420	55	54	37 - 72	35,7	197	18	10	4295					
	P-03	1583	140	43 - 4567	2099	2140	728 - 3430										
Hg	P-01	0,1	0,11	< 0,10 - 0,13	< 0,10	-	-										
	P-02	0,11	0,13	< 0,10 - 0,16	< 0,10	-	-	0,17	0,49	0,14	nd	0,31					
	P-03	< 0,10	-	-	0,13	0,13	< 0,10 - 0,21										
Ni	P-01	21,3	21,7	18,7 - 23,4	17,1	16,8	16,5 - 18,0										
	P-02	16,4	14	11,6 - 23,7	11,6	11,3	11,2 - 12,2	18	35,9	23	nd	26,5					
	P-03	17,1	18,2	10,3 - 22,8	27,7	29,2	19,9 - 34,0										
Pb	P-01	40,5	35,1	31,2 - 55,1	41,4	41,7	38,7 - 43,9										
	P-02	41,3	43,4	35,9 - 44,6	41,1	40,2	38,9 - 44,2	35	91,3	61	14,9	48,3					
	P-03	24,9	12,4	9,67 - 52,6	37,1	31,1	30,5 - 49,8										
Zn	P-01	150	138	110 - 202	142	132	128 - 165										
	P-02	86	97	46 - 116	84	84	74 - 94	123	315	82	20,6	157					
	P-03	68	36	31 - 136	129	139	102 - 145										

1 – CCME, 2001; 2 - NASCIMENTO e MOZETO, 2008; 3 - PIRES et al., 2017; 4 – CETESB, 2016; nd = não determinado.

Fonte: autor da dissertação.

Em relação à comparação entre as concentrações dos metais e metaloides estabelecidos neste estudo com os Valores de Referência Regional estabelecidos para o Reservatório Guarapiranga (PIRES et al., 2017), foram observadas concentrações que excederam os VRR para os elementos As, Cr, Cu, Pb e Zn, em todos os pontos e em ambas as campanhas de coleta, com exceção do valor obtido para o As em P-03 na campanha 1 (chuvosa). Cabe destacar, que o metal Cu apresentou valores extremamente elevados (cerca de 150 vezes maior), em comparação com o VRR, em especial em P-03.

A CETESB (2016), em seu Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, referente ao monitoramento da avaliação da qualidade do sedimento no Reservatório Guarapiranga no ano de 2015, constatou que o reservatório apresentou classificação química péssima, de acordo com o Critério para avaliação da Qualidade do Sedimento (CQS) da CETESB, indicando sedimentos altamente contaminados. Em relação à comparação entre as concentrações dos metais e metaloides fornecidas pela CETESB (2016), e os valores obtidos neste estudo, em geral, foram observados valores mais baixos neste estudo, em todos os pontos de coleta e nas duas campanhas, incluindo o P-03.

Vale ressaltar que o P-03 está localizado na região onde a SABESP realiza a captação de água no Reservatório Guarapiranga, onde está situado o ponto de monitoramento para avaliação da qualidade do sedimento da CETESB. Entretanto, o P-03 está situado na margem esquerda desta região, pois as macrófitas flutuantes tendem a permanecer nas margens do reservatório. Tal fato pode explicar as discrepâncias nas concentrações dos metais entre os valores da CETESB e deste estudo em P-03.

GUIMARÃES (2011), encontrou concentrações acima dos valores de PEL para o metal Cu no Reservatório Guarapiranga, especialmente nos pontos próximos à região onde a SABESP realiza a captação de água no reservatório. As concentrações dos metais Cr, Pb e Zn excederam os valores de TEL no ponto localizado no Braço Rio Embu-Guaçu e Cr, Cu, Ni, Pb e Zn excederam os valores de TEL no ponto localizado no Córrego do Rio Parelheiros, indicando possíveis efeitos adversos à biota aquática. O autor apontou para a necessidade de mais pontos de monitoramento para avaliação da qualidade do sedimento no

reservatório, uma vez que a CETESB possui apenas um ponto na Guarapiranga (GUAR 00900).

PÔMPEO et al. (2013), realizaram um estudo no Reservatório Guarapiranga para avaliar a qualidade do sedimento em relação às concentrações dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn. Os resultados indicaram contaminação por Cu nos sedimentos, devido à aplicação do algicida sulfato de cobre. Os autores concluíram que os metais analisados não estão biodisponíveis para assimilação pela biota aquática; no entanto, a oxigenação da coluna d'água pode disponibilizar esses metais, podendo afetar a qualidade da água do reservatório. Além disso, foi constatada heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento, sendo uma porção de melhor qualidade na parte rasa do reservatório e outra com elevados teores de metais na zona de barragem.

As discrepâncias observadas entre os valores dos metais publicados pela CETESB (2016) e os valores obtidos neste estudo para os demais pontos, que não fazem parte da rede de monitoramento de sedimentos da CETESB, reforçam a necessidade de mais pontos de monitoramento no reservatório, conforme sugerido por GUIMARÃES (2011). Além disso, PÔMPEO et al. (2013), constataram heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento, sendo uma porção de melhor qualidade na parte rasa do reservatório e outra com elevados teores de metais na zona de barragem.

SILVA (2013), avaliou as condições ecotoxicológicas do Reservatório Guarapiranga e comparou com as concentrações dos metais Cd, Cu, Ni, Zn, Pb e Mn determinados no sedimento. Foi observado maior potencial tóxico no sedimento do que na água e houve correlação entre as concentrações dos metais no sedimento e a toxicidade obtida nos testes ecotoxicológicos. Todos os metais analisados excederam os Valores de Referência Regional para a Bacia do Alto Tietê, com exceção do Pb, mas ainda assim se mostrou como um dos supostos causadores da toxicidade no sedimento.

PIRES et al. (2017) determinaram a intensidade histórica da poluição no Reservatório Guarapiranga nos últimos 91 anos (ao redor de 1919/1923 a 2010), por meio da abordagem de integração entre as condições pretéritas e a amostragem de um testemunho sedimentar. Foram observados valores crescentes de enriquecimento para As, Cr e Zn a partir de 1991 e o aumento expressivo na

distribuição de Cu, devido à aplicação do algicida sulfato de cobre. O estudo concluiu que os metais encontrados nos sedimentos do reservatório a partir de 1996 têm origem antrópica e são provenientes do descarte de efluentes industriais e lixo urbano e da lavagem e escoamento do solo no entorno, com exceção do Cu.

Em comparação aos estudos anteriores realizados na Guarapiranga, os resultados obtidos neste estudo mostraram-se, no geral, semelhantes aos reportados, principalmente em relação ao cobre, indicando uma contaminação antrópica dos sedimentos pelos elementos estudados.

5.4.1 Índice de Geoacumulação (I_{geo})

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}) é uma abordagem comum que pode ser aplicada para avaliar a poluição por metais e metaloides em sedimentos superficiais. Esse índice foi proposto por MULLER em 1969 e tem sido amplamente utilizado em estudos de contaminação desde então. Neste estudo, o I_{geo} foi calculado para os metais e metaloides As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, por meio da equação 4:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right) \quad (4)$$

Em que:

C_n – Concentração do elemento na amostra de sedimento

B_n – Concentração do elemento no valor de referência geoquímico utilizado (*background*)

O fator 1,5 é empregado para minimizar possíveis variações dos valores de *background*, provocadas por efeitos litogênicos no sedimento (STOFFERS et al., 1986). Neste estudo, foram utilizados como *background* geoquímico para os cálculos do I_{geo} , os valores para metais e metaloides estabelecidos para a Bacia do Alto Tietê por NASCIMENTO e MOZETO (2008) e os valores estabelecidos por PIRES et al. (2017) para o Reservatório Guarapiranga. Esses valores de referência regionais são mais adequados para avaliar o

ecossistema aquático estudado, ao invés de valores de referência globais (NASCIMENTO; MOZETO, 2008).

O Índice de Geoacumulação é categorizado em sete classificações, compondo uma escala qualitativa de poluição baseada nos valores numéricos do índice, conforme apresentado na Tabela 5.9. De acordo com as classificações estabelecidas para o I_{geo} , utilizando os valores estabelecidos por NASCIMENTO e MOZETO (2008) como *background*, as amostras de sedimentos analisadas podem ser consideradas moderadamente poluídas por Zn e de moderadamente a altamente poluídas por Cu (Tabela 5.10).

Tabela 5.9 – Classificação dos níveis de poluição de acordo com o Índice de Geoacumulação.

I_{geo}	Classificação I_{geo}	Descrição da qualidade do sedimento
> 5	6	Altamente poluído
4-5	5	Muito a altamente poluído
3-4	4	Muito poluído
2-3	3	Moderadamente a muito poluído
1-2	2	Moderadamente poluído
0-1	1	Não poluído a moderadamente poluído
0	0	Não poluído

Fonte: MULLER, 1969.

Em relação aos valores estabelecidos por PIRES et al. (2017), as amostras de sedimentos analisadas podem ser consideradas não poluídas a moderadamente poluídas por As, Cr e Pb, de moderadamente a muito poluídas por Zn e de moderadamente a altamente poluídas por Cu (Tabela 5.11), especialmente em P-03, corroborando com a comparação com os valores de TEL, PEL e VRR.

Tabela 5.10 – Valores de I_{geo} para amostras de sedimentos utilizando os valores de referência estabelecidos para metais e metaloides da Bacia do Alto Tietê* como valores de *background*.

Elemento	P-01	P-02	P-03	P-01	P-02	P-03
	Campanha 1 (chuvosa)			Campanha 2 (seca)		
As	-1,55	-1,75	-3,56	-1,42	-2,30	-2,99
Cd	-0,40	-0,40	0,20	-0,40	-0,40	-0,40
Cr	0,01	-0,27	-1,17	-0,06	-0,52	-0,05
Cu	0,52	3,35	5,87	0,54	1,01	6,28
Hg	-1,07	-0,93	-2,07	-2,07	-2,07	-0,69
Ni	-0,70	-1,07	-1,01	-1,01	-1,58	-0,24
Pb	-1,18	-1,15	-1,88	-1,14	-2,98	-1,30
Zn	0,29	-0,51	-0,86	0,20	-0,55	0,07

*NASCIMENTO e MOZETO, 2008.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.11 – Valores de I_{geo} para amostras de sedimentos utilizando os valores de referência estabelecidos para metais e metaloides do Reservatório Guarapiranga* como valores de *background*.

Elemento	P-01	P-02	P-03	P-01	P-02	P-03
	Campanha 1 (chuvosa)			Campanha 2 (seca)		
As	1,16	0,97	-0,85	1,29	0,42	-0,27
Cr	1,03	0,75	-0,15	0,97	0,51	0,98
Cu	1,37	4,20	6,72	1,38	1,86	7,13
Pb	0,86	0,89	0,16	0,89	0,88	0,73
Zn	2,28	1,48	1,13	2,20	1,45	2,06

*PIRES, et al., 2017.

Fonte: autor da dissertação.

5.5 Resultados das concentrações de elementos traço em macrófitas

No APÊNDICE B, são apresentadas as médias, medianas e faixa de concentração referentes à caracterização multielementar por INAA e a determinação de metais potencialmente tóxicos e elementos traço determinados por ICP MS, ICP OES, GF AAS e por Análise Direta de Mercúrio em amostras de macrófitas coletadas na campanha 1 - chuvosa (Tabela B 1) e na campanha 2 - seca (Tabela B 2).

5.5.1 Comparação das concentrações dos elementos tóxicos determinados em macrófitas com valores de referência para plantas aquáticas

Os resultados dos elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) determinados em amostras de macrófitas foram comparados a valores de referência estabelecidos por OUTRIDGE e NOLLER (1991) para Plantas Vasculares Aquáticas (do inglês, *Freshwater Vascular Plants – FVPs*). Esses valores de referência são medianas das concentrações de elementos potencialmente tóxicos determinados em plantas aquáticas provenientes de ambientes não contaminados e valores máximos determinados em plantas aquáticas de ambientes impactados.

Na Tabela 5.12, são apresentadas as concentrações dos elementos tóxicos em quatro espécies de macrófitas flutuantes coletadas nos três pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga durante a primeira campanha de coleta. Na Tabela 5.13, são apresentadas as concentrações desses elementos referentes à segunda campanha de coleta.

Tabela 5.12 – Comparação das concentrações de elementos potencialmente tóxicos determinados em amostras de macrófitas coletadas na primeira campanha (chuvosa) de coleta com valores de referência para FVPs.

Ponto (mg kg ⁻¹ , n = 3)	Elemento										
Ponto 01	¹ As	² Cd	³ Co	³ Cr	⁴ Cu	⁵ Hg	⁴ Mn	¹ Ni	² Pb	¹ Se	³ Zn
<i>E. crassipes</i>	3,52	0,28	2,7	5,9	19	0,030	1130	6,76	3,18	0,46	80
<i>P. stratiotes</i>	2,07	0,17	1,6	3,8	13	0,020	788	2,81	2,01	0,44	66
<i>S. herzogii</i>	4,53	0,13	2,7	7,9	13	0,030	1071	4,57	4,94	0,51	36
<i>S. molesta</i>	3,68	0,23	2,8	6,4	10	0,030	1180	3,15	4,00	0,45	63
Ponto 02	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>E. crassipes</i>	1,93	0,25	1,9	4,3	48	0,020	1419	2,32	2,86	0,40	49
<i>P. stratiotes</i>	1,62	0,13	1,3	2,7	21	0,020	1467	1,57	1,94	0,43	32
<i>S. herzogii</i>	1,8	0,19	1,1	3,8	34	0,020	1576	1,58	2,20	0,30	32
Ponto 03	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>E. crassipes</i>	1,26	0,37	1,0	3,0	251	0,020	1309	1,81	3,13	0,34	63
<i>P. stratiotes</i>	1,03	0,69	0,9	2,7	256	0,020	1048	1,84	4,07	0,49	54
<i>S. herzogii</i>	1,03	0,27	0,9	3,7	359	0,020	890	1,51	2,22	0,29	36
*Valores de referência (FVPs, mg kg⁻¹)	2,7	1	0,32	4	7,9	0,5	370	4,2	6,1	1	52
*Valores máximos (FVPs, mg kg⁻¹)	1200	90	350	65	190	19	8730	290	1200	21	7030

*OUTRIDGE e NOLLER, 1991; 1 – ICP MS; 2 – GF AAS; 3 – INAA; 4 – ICP OES; 5 – Análise Direta de Mercúrio.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 5.13 – Comparação das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos determinados em amostras de macrófitas coletadas na segunda campanha (seca) de coleta com valores de referência para FVPs.

Ponto (mg kg ⁻¹ , n = 3)	Elemento										
Ponto 01	¹ As	² Cd	³ Co	³ Cr	⁴ Cu	⁵ Hg	⁴ Mn	¹ Ni	² Pb	¹ Se	³ Zn
<i>E. crassipes</i>	4,30	0,54	6,2	7,8	22	0,027	3542	4,16	3,06	0,38	114
<i>P. stratiotes</i>	2,82	0,31	4,9	5,0	24	0,026	3241	3,42	2,10	0,39	108
<i>S. herzogii</i>	3,66	0,14	2,5	6,2	12	0,026	1329	3,08	2,35	0,32	45
<i>S. molesta</i>	3,50	0,16	2,9	14	10	0,029	1403	2,51	2,10	0,37	51
Ponto 02	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>E. crassipes</i>	4,77	0,34	6,7	26	72	0,035	1631	5,09	8,56	0,40	66
<i>P. stratiotes</i>	2,45	0,18	2,8	6,6	72	0,027	2146	3,44	5,87	0,38	55
<i>S. herzogii</i>	1,77	0,41	1,9	4,7	47	0,021	1931	2,10	2,20	0,26	64
Ponto 03	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>E. crassipes</i>	1,70	3,18	3,2	32	701	0,038	1535	4,07	11,40	0,67	107
<i>P. stratiotes</i>	1,11	3,32	1,6	20	443	0,019	957	2,79	7,35	0,46	63
<i>S. herzogii</i>	1,43	1,43	1,8	18	802	0,023	1750	2,70	4,52	0,40	56
*Valores de referência (FVPs, mg kg⁻¹)	2,7	1	0,32	4	7,9	0,5	370	4,2	6,1	1	52
*Valores máximos (FVPs, mg kg⁻¹)	1200	90	350	65	190	19	8730	290	1200	21	7030

*OUTRIDGE e NOLLER, 1991; 1 – ICP MS; 2 – GF AAS; 3 – INAA; 4 – ICP OES; 5 – Análise Direta de Mercúrio.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações das médias das espécies químicas são apresentadas por meio de representações gráficas (Figura 5.2 a Figura 5.12), de acordo com o ponto de coleta e a espécie de planta, comparadas aos valores de referência para Plantas Vasculares Aquáticas de ambientes não contaminados.

Na primeira campanha, as concentrações de arsênio excederam o valor de referência para FVPs apenas em P-01 para todas as espécies de macrófitas, exceto para *P. stratiotes* (Figura 5.2 A). Na segunda campanha, as concentrações de As excederam o valor de referência em P-01 para todas as espécies e em P-02 para a espécie *E. crassipes* (Figura 5.2 B).

Figura 5.2 – Gráficos das concentrações de arsênio (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações encontradas para o elemento Cd não excederam o valor de referência para FVPs na primeira campanha de coleta (Figura 5.3 A), porém excederam o valor de referência em P-03 para todas as espécies na segunda campanha (Figura 5.3 B).

Figura 5.3 – Gráficos das concentrações de cádmio (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

O elemento cobalto excedeu o valor de referência para FVPs em todos os pontos de coleta para as quatro espécies analisadas, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Gráficos das concentrações de cobalto (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

Na primeira campanha, as concentrações de Cr excederam o valor de referência para FVPs em P-01 para todas as espécies, exceto para *P. stratiotes* e em P-02 apenas para *E. crassipes* (Figura 5.5 A). Na segunda campanha, o elemento Cr excedeu o valor de referência em todos os pontos e para todas as espécies de plantas analisadas (Figura 5.5 B).

Figura 5.5 – Gráficos das concentrações de cromo (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações de Cu excederam o valor de referência para FVPs de ambientes não contaminados em todos os pontos de coleta e para todas as espécies de macrófitas analisadas, em ambas as campanhas. Em P-03, as concentrações de Cu excederam, inclusive, o valor de referência máximo para FVPs de ambientes contaminados, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.6).

Figura 5.6 – Gráficos das concentrações de cobre (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Hg não excedeu o valor de referência para FVPs em todos os pontos de coleta e para todas as espécies de planta, em ambas as campanhas (Figura 5.7).

Figura 5.7 – Gráficos das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações de Mn excederam o valor de referência para FVPs em todos os pontos de coleta e para todas as espécies de macrófitas analisadas, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.8).

Figura 5.8 – Gráficos das concentrações de manganês (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

Na primeira campanha, as concentrações de Ni excederam o valor de referência para FVPs apenas em P-01 para as espécies *E. crassipes* e *S. herzogii* (Figura 5.9 A). Na segunda campanha, o elemento Ni excedeu o valor de referência em P-02 apenas para a espécie *E. crassipes* (Figura 5.9 B).

Figura 5.9 – Gráficos das concentrações de níquel (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações encontradas para o elemento Pb não excederam o valor de referência para FVPs na primeira campanha de coleta (Figura 5.10 A). Na segunda campanha, o elemento Pb excedeu o valor de referência em P-02 para a espécie *E. crassipes* e em P-03 para as espécies *E. crassipes* e *P. stratiotes* (Figura 5.10 B).

Figura 5.10 – Gráficos das concentrações de chumbo (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Se não excedeu o valor de referência para FVPs em todos os pontos de coleta e para as quatro espécies de macrófitas analisadas, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.11).

Figura 5.11 – Gráficos das concentrações de selênio (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

Na primeira campanha, o elemento Zn excedeu o valor de referência para FVPs em P-01 para todas as espécies de plantas, exceto para *S. herzogii* e em P-03 para *E. crassipes* e *P. stratiotes* (Figura 5.12 A). Na segunda campanha, o elemento Zn excedeu o valor de referência em todos os pontos de coleta e para todas as espécies, exceto para as macrófitas *S. herzogii* e *S. molesta* em P-01 (Figura 5.12 B).

Figura 5.12 – Gráficos das concentrações de zinco (mg kg^{-1} , $n=3$) em amostras de macrófitas referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B), comparadas com o valor de referência para FVPs.

Fonte: autor da dissertação.

O P-01 apresentou uma quantidade maior de valores acima dos valores de referência para FVPs, em comparação com os demais pontos em ambas as campanhas. Foi observada uma quantidade maior de valores acima dos valores de referência para os elementos As, Cr e Zn na segunda campanha, em comparação com os resultados obtidos na primeira campanha. Os elementos Cd e Pb excederam os valores de referência na segunda campanha, em especial em P-03. Esses mesmos elementos não excederam os valores de referência na primeira campanha. No geral, foi verificada uma quantidade maior de concentrações acima dos valores de referência para FVPs em P-03 na segunda campanha, em comparação com a primeira.

Todas as espécies de macrófitas flutuantes analisadas neste estudo possuem potencial para serem utilizadas como bioindicadoras, pois são eficientes acumuladoras de poluentes, conforme constatado neste trabalho e em estudos anteriores (GALAL, FARAHAT, 2015; GONÇALVES JÚNIOR, 2008; HENARES, 2008; KASSAYE, et al., 2016; MAINE, DUARTE, SUÑE, 2001; MAINE, SUÑE; LAGGER, 2004; MARTIN, 2008; OGUNKUNLE et al., 2015; SKINNER, WRIGHT, PORTER-GOFF, 2007; SOARES et al., 2008; SUÑE et al., 2007; VALITUTO et al., 2006; VIEIRA, 2016). Foi observado que as espécies *E. crassipes* e *P. stratiotes* aparecem com mais frequência nos estudos reportados na literatura no período compreendido entre 2001 e 2016, em comparação com o gênero *Salvinia*.

As concentrações de Cd na campanha 2 (seca) de coleta mostraram-se acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas (FVPs) em

P-03, sendo que, a concentração mais elevada foi encontrada para a espécie *P. stratiotes*, seguida da espécie *E. crassipes*. No estudo realizado por MAINE, DUARTE e SUÑE (2001), foi verificado que a espécie *P. stratiotes* apresentou desempenho superior na sorção de Cd, em comparação com as espécies *S. herzogii* e *E. crassipes*.

SKINNER, WRIGHT e PORTER-GOFF (2007), avaliaram a eficiência de quatro espécies de macrófitas em acumular mercúrio em suas raízes e constataram que a espécie *P. stratiotes* apresentou a maior capacidade de sorção e acumulação deste metal, seguida por *E. crassipes*.

No geral, as espécies *E. crassipes* e *P. stratiotes* se destacam na bioacumulação de elementos potencialmente tóxicos nos estudos reportados na literatura com mais de uma espécie de macrófita flutuante, sugerindo que estas espécies apresentam maior potencial para serem utilizadas em programas de biomonitoramento. Entretanto, seria necessário um estudo mais detalhado, considerando a análise de todas as partes constituintes das plantas (raízes, caule e folhas) separadamente para cada elemento químico de interesse, ou seja, avaliando a taxa de absorção de acordo com o analito e a espécie de macrófita flutuante.

5.5.2 Comparação das concentrações dos elementos traço determinados em macrófitas por ponto de coleta e por espécie de planta

A Análise de Variância (*One-Way ANOVA*) foi aplicada para comparar as médias das concentrações de 11 elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) entre os três pontos de coleta e entre as quatro espécies de macrófitas flutuantes. O teste *a posteriori* de Bonferroni foi utilizado para verificar quais pares de médias mostraram-se estatisticamente diferentes.

No APÊNDICE C, são apresentadas as representações gráficas *Box-Plot* (Figura C 1 a Figura C 11), que ilustram as médias das concentrações desses 11 elementos potencialmente tóxicos determinados em macrófitas, por espécie e por ponto de coleta, referentes às duas campanhas de coleta.

Na campanha 1 (chuvosa), as médias das concentrações dos elementos Cd, Mn, Pb e Se não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os três locais de coleta. Para os elementos As, Co, Cr, Hg e Ni, foram observadas

diferenças estatisticamente significativas para as médias das concentrações entre P-01 e os demais pontos. O elemento Zn apresentou diferença estatisticamente significativa para as médias das concentrações entre P-01 e P-02. Para o elemento Cu, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre P-03 e os demais pontos.

Em relação ao acúmulo dos elementos potencialmente tóxicos entre as espécies de macrófitas, foi verificado que, para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Se, não houve diferenças estatisticamente significativas para as médias das concentrações entre as quatro espécies de macrófitas analisadas. O elemento Co apresentou diferença estatisticamente significativa para as médias das concentrações entre as espécies *P. stratiotes* e *S. molesta*. O elemento Zn apresentou diferença estatisticamente significativa para as médias das concentrações entre as espécies *E. crassipes* e *S. herzogii*.

Na campanha 2 (seca), os valores encontrados para os elementos Co, Hg, Mn, Ni, Se e Zn não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os três locais de coleta. Foram verificadas diferenças estatisticamente significativas para os elementos As, Cd e Cu entre P-03 e os demais pontos. Os elementos Cr e Pb apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre P-01 e P-03.

Foram verificadas diferenças estatisticamente significativas em relação ao acúmulo dos elementos Co, Ni e Zn entre as espécies *E. crassipes* e *S. herzogii*. Para os demais elementos analisados (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb e Se) não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as quatro espécies de macrófitas estudadas.

No geral, foram observadas mais diferenças estatisticamente significativas para as concentrações dos elementos analisados entre os locais de coleta do que para as concentrações dos elementos entre as espécies, especialmente entre P-01 e os demais pontos na primeira campanha e entre P-03 e os demais na segunda campanha de coleta.

5.5.3 Correlação de Pearson e Análise Fatorial

A estrutura relacional dos elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) em espécies de macrófitas foi avaliada

pela Análise Fatorial Exploratória (AFE) sobre a matriz das correlações, com extração dos fatores pelo método das componentes principais (PCA) com rotação Varimax. Os fatores comuns retidos foram aqueles que apresentaram autovalores (*eigenvalues*) superiores a um, o que foi corroborado pela análise do gráfico *Scree Plot*. De acordo com FÁVERO et al. (2009), a adequação da AFE foi testada pelo critério de *Kaiser-Meyer-Olkin* (KMO), onde foi obtido um valor de KMO = 0,618. Para minimizar as discrepâncias de escalas entre as variáveis foi aplicada uma padronização *Z scores*. A análise de correlação de Pearson foi aplicada às concentrações desses 11 elementos determinados nas amostras de macrófitas, a fim de avaliar a correlação entre as variáveis.

A Análise Fatorial reduziu a dimensão do conjunto de dados referentes às concentrações dos elementos determinados em macrófitas aquáticas, projetando as variáveis originais em um número menor de variáveis, chamadas de Componentes Principais (CP). A partir desta análise foram extraídas as três primeiras componentes, que representam cerca de 75,0 % da variância total dos dados. Na Tabela 5.14, são apresentadas as cargas fatorais que correlacionam as variáveis com os fatores após a rotação (Varimax). A CP1 apresentou cargas maiores para As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, a CP2 para Cd, Cu e Zn e a CP3 apenas para Mn. Esses resultados são referentes à campanha 1 de coleta (chuvosa).

Tabela 5.14 – Cargas fatorais das três Componentes Principais extraídas pela AFE (Campanha 1 - chuvosa).

CPA loadings			
Elemento	CP1	CP2	CP3
As	0,899	-0,185	0,304
Cd	-0,242	0,855	-0,278
Co	0,841	-0,165	0,454
Cr	0,859	-0,220	-0,234
Cu	-0,547	0,533	-0,418
Hg	0,822	-0,094	-0,039
Mn	0,066	-0,028	0,768
Ni	0,848	0,170	0,044
Pb	0,668	0,097	-0,549
Se	0,595	0,125	0,116
Zn	0,322	0,747	0,220
<i>Eigenvalue</i>	5,1	1,9	1,2
% de variância explicada	46,6	17,1	11,0
% de variância cumulativa	46,6	63,7	74,7

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 5.13, é apresentado o gráfico tridimensional das três primeiras componentes extraídas. Conforme indicado no gráfico, a CP1 é representada por As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, a CP2 é representada por Cd, Cu e Zn e Mn representando a CP3.

As fortes correlações para As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se sugerem uma fonte em comum desses elementos no local de estudo. Esses elementos apresentaram cargas fatoriais mais elevadas na CP1, que sozinha representa cerca de 46% da variância total existente.

O segundo grupo (CP2) representa alguns nutrientes essenciais para as plantas (Cu e Zn), com exceção do Cd. No entanto, as concentrações encontradas para Cu e Zn nas macrófitas ultrapassaram os valores normais para plantas aquáticas em ambientes não impactados, e para o elemento Cu no ponto 3, as concentrações excederam os valores máximos para ambientes impactados.

As altas concentrações de Cu encontradas nas macrófitas aquáticas, em especial no ponto 3, são explicadas pela constante aplicação do algicida sulfato de cobre na região de captação de água para fins de tratamento e abastecimento pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) no Reservatório Guarapiranga. Para o elemento Cd, pode haver outros mecanismos de absorção deste elemento nas partes constituintes das macrófitas (raiz, caule e folhas) que sejam similares aos dos elementos Cu e Zn, o que explicaria sua forte correlação com tais elementos na Análise Fatorial. O terceiro grupo (CP3) é composto apenas pelo Mn, o que sugere um comportamento diferenciado para este elemento, indicando uma origem distinta dos demais elementos.

Figura 5.13 – Gráfico tridimensional das três Componentes Principais extraídas na AFE para os dados de macrófitas nos três pontos de coleta (Campanha 1 – chuvosa, n = 30).

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 5.15 são apresentadas as cargas fatoriais que correlacionam as variáveis com os fatores após a rotação (*Varimax*). A CP1 apresentou cargas maiores para Cd, Cu e Se, a CP2 para Cr, Hg, Ni e Pb e a CP3 As, Co, Mn e Zn. Esses resultados são referentes à campanha 2 de coleta (seca).

Na Figura 5.14, é apresentado o gráfico tridimensional das três primeiras componentes extraídas. Conforme indicado no gráfico, a CP1 é representada por Cd, Cu e Se, a CP2 é representada por Cr, Hg, Ni e Pb e As, Co, Mn e Zn representando a CP3.

Tabela 5.15 – Cargas fatorais das três Componentes Principais extraídas pela AFE (Campanha 2 - seca).

Elemento	CPA loadings		
	CP1	CP2	CP3
As	-0,572	0,467	0,515
Cd	0,910	0,014	0,206
Co	-0,217	0,527	0,723
Cr	0,561	0,728	-0,134
Cu	0,918	0,075	-0,239
Hg	-0,059	0,881	0,243
Mn	-0,031	-0,064	0,917
Ni	0,118	0,654	0,416
Pb	0,584	0,678	-0,041
Se	0,673	0,340	0,340
Zn	0,242	0,238	0,719
<i>Eigenvalue</i>	4,2	3,2	1,3
% de variância explicada	38,5	29,0	11,7
% de variância cumulativa	38,5	67,5	79,2

Fonte: autor da dissertação.

Figura 5.14 – Gráfico tridimensional das três Componentes Principais extraídas na AFE para os dados de macrófitas nos três pontos de coleta (Campanha 2 – seca, n = 30).

Fonte: autor da dissertação.

As fortes correlações para Cd, Cu e Se sugerem uma origem comum desses elementos no local de estudo. Esses elementos apresentaram cargas fatoriais mais elevadas na CP1, que sozinha representa cerca de 38% da variância total existente. Vale ressaltar, que as concentrações de Cd e Cu excederam os valores de referência para plantas vasculares aquáticas na segunda campanha de coleta, em especial em P-03.

Conforme citado anteriormente, a constante aplicação do algicida sulfato de cobre pela SABESP em P-03 explicam as altas concentrações de cobre verificadas neste ponto. Para os elementos Cd e Se, pode haver outros mecanismos de absorção destes elementos nas partes constituintes das macrófitas (raiz, caule e folhas) que sejam similares aos do elemento Cu, o que explicaria suas fortes correlações com tal elemento na Análise Fatorial. A origem antrópica destes elementos no reservatório em P-03 pode ocorrer por fontes de esgoto, por meio de possíveis impurezas presentes no reagente comercial CuSO_4 , e pela proximidade de avenidas (queima de combustíveis fósseis). Entretanto, uma investigação mais detalhada sobre o aporte destes elementos no reservatório seria necessária para identificar possíveis fontes difusas.

O segundo grupo (CP2) é formado pelos metais potencialmente tóxicos (Hg, Cr, Ni e Pb) sugerindo uma fonte em comum desses elementos no local de estudo. O terceiro grupo (CP3) é composto por alguns nutrientes essenciais para as plantas (Mn e Zn), com exceção do Co e As, indicando uma possível origem comum desses elementos no reservatório.

5.5.4 Análise de Conglomerados

A análise de conglomerados (*Cluster Analysis*) foi aplicada para agrupar os elementos determinados em amostras de macrófitas de acordo com suas características, alocando observações mais semelhantes no mesmo grupo. Neste estudo, foi aplicada uma análise de conglomerados hierárquicos, utilizando a medida de Distância Quadrática Euclidiana para medir a similaridade ou dissimilaridade, e o método de Ward (método da variância mínima) para a formação dos agrupamentos. O agrupamento hierárquico foi representado por meio do gráfico denominado dendrograma, o qual permite uma melhor visualização espacial

das semelhanças entre os elementos. Para minimizar discrepâncias de escalas das variáveis, foi empregada uma padronização *Z score*.

Na Figura 5.15, é apresentado o dendrograma gerado pela análise de agrupamentos para os 33 elementos determinados em amostras de macrófitas na campanha 1 de coleta (chuvosa), pelo qual foi possível verificar a formação de dois grupos.

O primeiro grupo é composto por elementos terras raras (Ce, La, Sc, Sm, Y, Eu, Yb, e Lu), actínídeos e metais e metaloides (Cr, Th, Hg, Cs, As, Fe, Co, U, Al e Ni). Os elementos Al e Ni encontram-se mais afastados dos demais, porém o Al está associado ao Fe, e estes são considerados elementos constituintes das plantas. O segundo grupo é formado por elementos essenciais para as plantas, macro (Na, Ca e K) e micronutrientes (Ba, Zn, Cu, Mo e Mn); e por elementos não essenciais (Se, Pb, Cd, Sb, Br, Rb e Hf).

Figura 5.15 – Dendrograma das médias (por espécie e por ponto de coleta, $n = 10$) das concentrações dos elementos determinados em amostras de macrófitas (Campanha 1 - chuvosa).

Fonte: autor da dissertação.

O dendrograma gerado pela análise de agrupamentos para os 35 elementos determinados em amostras de macrófitas na segunda campanha de coleta (seca) é apresentado pela Figura 5.16 sugerindo a formação de dois grupos.

O primeiro grupo é composto por elementos terras raras (La, Sm, Eu, Nd, Ce, Sc, Lu, Yb e Tb), pelos metais e metaloides (U, Th, Cs, As, Co, Ni e Hg, Rb) e por elementos essenciais para as plantas, macro (Al, K, Ca e Na) e micronutrientes (Mn, Zn, Fe, Ba) e pelo halogênio Br. O segundo grupo é formado por elementos não essenciais (Sb, Cd, Cr, Hf, Se, Pb e Y) e pelos micronutrientes Cu e Mo.

Figura 5.16 – Dendrograma das médias (por espécie e por ponto de coleta, n = 10) das concentrações dos elementos determinados em amostras de macrófitas (Campanha 2 - seca).

Fonte: autor da dissertação.

No geral, os elementos terras raras estão mais próximos entre si e inseridos no primeiro grupo de cada dendrograma, para as duas campanhas, sugerindo uma provável origem natural para esses elementos. Os elementos essenciais, macro e micronutrientes estão próximos entre si nas duas campanhas e os elementos não essenciais foram agrupados no segundo grupo de cada

dendrograma nas duas campanhas. Vale destacar, que os elementos Cd e Cu foram agrupados muito próximos entre si no segundo grupo e nas duas campanhas, sugerindo uma possível origem antrópica desses elementos, uma vez que esses metais foram encontrados em concentrações acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas e sabe-se que o Cu tem sido frequentemente aplicado como algicida sulfato de cobre no local de estudo.

5.5.5 Regressão Linear Simples

A Análise de Regressão Linear Simples foi aplicada para verificar se há associação entre as concentrações dos oito elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) determinados nas amostras de macrófitas e as concentrações desses elementos determinadas nas amostras de sedimentos, referentes às duas campanhas de coletas realizadas.

Foram elaborados diagramas de dispersão (Figura 5.17 a Figura 5.24) das concentrações dos oito elementos químicos determinados nas amostras de macrófitas e sedimentos, de acordo com a campanha de coleta. Os resultados obtidos para as macrófitas foram submetidos a uma transformação logarítmica utilizando log na base neperiana (ln), com o intuito de minimizar as discrepâncias de escalas.

O elemento As apresentou valores de coeficientes de determinação (R^2) que indicam associação moderada entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos, em ambas as campanhas de coleta, conforme ilustrado na Figura 5.17.

Figura 5.17 – Diagramas de dispersão das concentrações de arsênio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Cd apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação muito baixa entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.18).

Figura 5.18 – Diagramas de dispersão das concentrações de cádmio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Cr apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação baixa entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos para a primeira campanha de coleta (Figura 5.19 A) e associação muito baixa para a segunda campanha (Figura 5.19 B).

Figura 5.19 – Diagramas de dispersão das concentrações de cromo (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Cu apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação alta entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e

nos sedimentos para a primeira campanha de coleta (Figura 5.20 A) e associação muito alta para a segunda campanha (Figura 5.20 B).

Figura 5.20 – Diagramas de dispersão das concentrações de cobre (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Hg apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação muito baixa entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.21).

Figura 5.21 – Diagramas de dispersão das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Ni apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação moderada entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos para a primeira campanha de coleta (Figura 5.22 A) e associação muito baixa para a segunda campanha (Figura 5.22 B).

Figura 5.22 – Diagramas de dispersão das concentrações de níquel (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Pb apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação muito baixa entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos para a primeira campanha de coleta (Figura 5.23 A) e associação baixa para a segunda campanha (Figura 5.23 B).

Figura 5.23 – Diagramas de dispersão das concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

O elemento Zn apresentou valores de coeficientes de determinação que indicam associação muito baixa entre as concentrações deste elemento nas macrófitas e nos sedimentos, em ambas as campanhas de coleta (Figura 5.24).

Figura 5.24 – Diagramas de dispersão das concentrações de zinco (mg kg^{-1}) determinadas em amostras de macrófitas e sedimentos referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Fonte: autor da dissertação.

A análise dos diagramas de dispersão apresentou coeficientes de determinação (R^2) positivos para todos os elementos e significativos para os elementos As e Cu em ambas as campanhas e Ni na primeira campanha, evidenciando associação entre a presença destas espécies químicas nos sedimentos e consequentemente a bioacumulação pelas macrofilas.

Foram elaboradas representações gráficas Box-Plot (Figura 5.25 a Figura 5.32) para ilustrar as medianas das concentrações das espécies químicas (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) determinadas nas amostras de macrófitas e sedimentos para as duas campanhas de coleta.

As medianas das concentrações de As nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $1,78 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $10,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $2,11 \text{ mg kg}^{-1}$ e $8,34 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de As foram iguais a $3,00 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $7,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $2,66 \text{ mg kg}^{-1}$ e $8,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.25).

Figura 5.25 – *Box-Plot* das concentrações de arsênio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

As medianas das concentrações de Cd nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Cd foram iguais a $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.26).

As medianas das concentrações de Cr nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $44,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $4,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $40,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Cr foram iguais a 12 mg kg^{-1} (macrófitas) e $51,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos). Enquanto que as respectivas médias foram 15 mg kg^{-1} e $47,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.27).

Figura 5.26 – *Box-Plot* das concentrações de cádmio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

Figura 5.27 – *Box-Plot* das concentrações de cromo (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

As medianas das concentrações de Cu nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a 34 mg kg^{-1} (macrófitas)

e 275 mg kg^{-1} (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram 112 mg kg^{-1} e 632 mg kg^{-1} . Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Cu foram iguais a 64 mg kg^{-1} (macrófitas) e 55 mg kg^{-1} (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram 243 mg kg^{-1} e 731 mg kg^{-1} (Figura 5.28).

Figura 5.28 – *Box-Plot* das concentrações de cobre (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

As medianas das concentrações de Hg nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $0,020 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $0,023 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,087 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Hg foram iguais a $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $0,050 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,077 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.29).

Figura 5.29 – *Box-Plot* das concentrações de mercúrio (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

As medianas das concentrações de Ni nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $1,82 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $17,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $2,62 \text{ mg kg}^{-1}$ e $18,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Ni foram iguais a $3,29 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $17,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $3,34 \text{ mg kg}^{-1}$ e $18,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.30).

As medianas das concentrações de Pb nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a $3,14 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $40,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $3,00 \text{ mg kg}^{-1}$ e $35,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Pb foram iguais a $5,55 \text{ mg kg}^{-1}$ (macrófitas) e $41,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram $5,24 \text{ mg kg}^{-1}$ e $39,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figura 5.31).

Figura 5.30 – *Box-Plot* das concentrações de níquel (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

Figura 5.31 – *Box-Plot* das concentrações de chumbo (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

As medianas das concentrações de Zn nas amostras de macrófitas e sedimentos da primeira campanha de coleta foram iguais a 51 mg kg^{-1} (macrófitas)

e 86 mg kg^{-1} (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram 50 mg kg^{-1} e 101 mg kg^{-1} . Para a segunda campanha, as medianas das concentrações de Zn foram iguais a 75 mg kg^{-1} (macrófitas) e 129 mg kg^{-1} (sedimentos), enquanto que as respectivas médias foram 72 mg kg^{-1} e 118 mg kg^{-1} (Figura 5.32).

Figura 5.32 – *Box-Plot* das concentrações de zinco (mg kg^{-1} , $n = 3$) em amostras de macrófitas e sedimentos referentes às duas campanhas de coleta (chuvosa e seca).

6 CONCLUSÃO

O presente estudo de bioacumulação de metais tóxicos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn em macrófitas foi útil para avaliar o aporte proveniente de atividades antrópicas nos sedimentos e na água do Reservatório Guarapiranga. Os métodos de coleta e solubilização de amostras de macrófitas foram estabelecidos e aplicados com êxito para esta matriz de alta complexidade. As técnicas analíticas aplicadas nas amostras de macrófitas (INAA, AAS, ICP OES e ICP MS) e nas amostras de água e sedimentos (ICP OES e CV AAS) apresentaram sensibilidade, precisão e exatidão adequadas para a determinação dos metais tóxicos em amostras de macrófitas e nos compartimentos ambientais (água e sedimentos) estudados.

Os resultados mostraram que a maioria dos elementos potencialmente tóxicos determinados nas macrófitas apresentou valores acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas de ambientes não impactados. A ANOVA mostrou diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta, para a maioria dos elementos, em especial entre o ponto P-01 e os demais na primeira campanha (chuvosa) e entre o ponto P-03 e os demais na segunda campanha (seca). No geral, a análise estatística não indicou diferenças estatisticamente significativas em relação ao acúmulo desses elementos tóxicos entre as espécies de macrófitas, em ambas as épocas de coleta.

A avaliação das concentrações dos metais e metaloides As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em amostras de água mostrou-se abaixo dos limites de quantificação das técnicas analíticas aplicadas. No entanto, nas amostras de sedimentos foram observadas concentrações que excederam os valores de TEL para os elementos As, Cr, Ni, Pb e Zn e os altos teores de Cu ultrapassaram o valor de PEL, em especial no ponto P-03. Em relação aos valores de referência regionais, as concentrações de Cr, Cu e Zn excederam os valores de referência para a Bacia do Alto Tietê e as concentrações de As, Cr, Cu, Pb e Zn ultrapassaram os valores de referência para o Reservatório Guarapiranga, em ambas as campanhas de

coleta (chuvosa e seca). O Índice de Geoacumulação (I_{geo}) classificou as amostras de sedimentos como moderadamente a muito poluídas por Zn e de moderadamente a altamente poluídas por Cu.

Cabe ressaltar que o Cu tem sido aplicado frequentemente no reservatório como o algicida sulfato de cobre ($CuSO_4$) pela SABESP, em especial no ponto situado próximo ao local onde a SABESP realiza a captação de água no reservatório (P-03), o que explica as altas concentrações deste metal nas amostras de macrófitas e sedimentos coletadas neste local.

A comparação entre os teores dos elementos potencialmente tóxicos analisados nas amostras de sedimentos e macrófitas, evidenciou que há transferência dessas espécies químicas presentes nos sedimentos para as macrófitas e, conseqüentemente, a bioacumulação desses elementos pelas macrófitas flutuantes. As espécies de macrófitas estudadas (*E. crassipes*, *P. stratiotes*, *S. herzogii* e *S. molesta*) comportaram-se como removedoras de metais em ambientes aquáticos eutrofizados (reservatório), demonstrando potencial para serem utilizadas como indicadoras de poluição desses ambientes e em estudos de fitorremediação de contaminantes, auxiliando no diagnóstico da contaminação e na remediação de ecossistemas aquáticos.

As concentrações dos elementos tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Bi, Pb e Zn) encontradas acima dos valores de referência nas macrófitas e nos sedimentos refletem os impactos decorrentes da intensa ocupação do solo ao redor do reservatório e da densa carga de esgoto *in natura* lançada nas águas deste manancial.

6.1 Recomendações

Para melhor compreensão da dinâmica das espécies metálicas no ambiente aquático, recomenda-se:

- A continuação deste estudo por meio do estabelecimento da taxa de absorção de metais pelas raízes e folhas das macrófitas;
- Um estudo mais detalhado relacionando os valores de potencial redox (E_H) da coluna d'água com o sedimento, com o intuito de mostrar de forma mais evidente a solubilidade e disponibilidade dos metais que poderiam ser bioacumulados pelas macrófitas;

- A análise das diferentes frações granulométricas dos sedimentos, pois permitiria verificar em qual tamanho de partículas há incorporação mais representativa de metais;
- A ampliação do número de metais em futuros estudos, haja vista que a contribuição antrópica é intensa.
- Um estudo sobre os teores basais de metais tóxicos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes, tendo em vista a carência de valores de referência atuais e específicos para essas plantas aquáticas reportados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESP – Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo, **Lei n.º 12.233, de 16 de janeiro de 2006**. Publicada no DOE n.11, de 17 de janeiro de 2006, Seção 1, p.1-4.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos: RiMa, 2003. São Paulo: InterTox, 2003. 292 p.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Ed.). **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Tradução Marco Tadeu Grassi, Márcia Matiko Kondo, Maria Cristina Canela, Félix Nonnenmacher. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2. ed. Norwalk, CT, U.S.A.: Perkin-Elmer, 1993.

CARDOSO-SILVA, S. **Heterogeneidade espacial e a qualidade das águas superficiais do reservatório Guarapiranga (São Paulo-SP-Brasil)**. 2008. Dissertação (Mestrado). Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo. 100 p. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic life – Summary Tables**. 2001. Disponível em: < <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html> >. Acesso em: 10 mar. 2017.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação do Complexo Billings: comunidades aquáticas**, (Out/92 a Out/93), DAH (relatório), 1996.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostra:** água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011, 326 p.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015.** São Paulo: CETESB, 2016. 562 p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em 10 mar. 2017.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2013.** São Paulo: CETESB, 2014. 434 p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/relatorio-aguas-superficiais-2013-parte1.pdf>>. Acesso em 10 maio 2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2016.** São Paulo: CETESB, 2017. 178 p. (Série Relatórios). Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasCosteiras_2016_22-05_OnLine.pdf>. Acesso em 10 ago. 2017.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2004.** São Paulo: CETESB, 2005. 297 p. (Série Relatórios). Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/real_aguas_int_2004.zip>. Acesso em 12 jan. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2006.** São Paulo: CETESB, 2007. 327 p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em 10 fev. 2016.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2008.** São Paulo: CETESB, 2009. 528p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n.º 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU n.53, de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

CRUM, S. J. H.; KAMMEN-POLMAN, A. M. M. van; LEISTRA, M. Sorption of nine pesticides to three macrophytes. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 37, p. 310-316, 1999.

EBDON, L.; EVANS, E. H. (Ed.). FISHER, A.; HILL, S. J. Plasma Atomic Emission Spectrometry. In: EBDON, L.; EVANS, E. H. (Ed.). FISHER, A.; HILL, S. J. **An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry**. England: John Wiley & Sons, 1998. p. 73-113.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FABHAT – Fundação Agência da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. **Relatório de situação dos recursos hídricos da Bacia do Alto Tietê 2010**. São Paulo: FABHAT, 2011. Disponível em: <http://www.fabhat.org.br/site/images/docs/ra01_v2_rev0.pdf>. Acesso em 10 fev. 2016.

FAVARO, D. I. T.; ALEGRE, G. F.; BORRELY, S. I.; VUKAN, W.; VIEIRA, A. S.; OLIVEIRA, S. M. B. Major and trace element assessment of Tietê river sediments, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, n. 1, p. 797-805, 2013.

FÁVERO, L. P.; BELFIORE, P.; LOPES DA SILVA, F.; CHAN, B. L. **Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

FERNICOLA, N. A. G. G.; BOHRER-MOREL, M. B. C.; BAINY, A. C. D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Ed.). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003. São Paulo: InterTox, 2003. p. 221-243.

FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; SAIKI, M.; MILIAN, F. M.; DOMINGOS, M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 279-292, 2007.

FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S. P.; SÍGOLO, J. B.; GUMIERO, F. C.; PAVESE, A. C.; MILIAN, F. M. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 280, n. 2, p. 419-425, 2009.

FRANKLIN, R. L.; FAVARO, D. I. T.; DAMATTO, S. R. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 307, n. 1, p. 99-110, 2015.

GALAL, T. M.; FARAHAT, E. A. The invasive macrophyte *Pistia stratiotes* L. as a bioindicator for water pollution in Lake Mariut, Egypt. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 11, p. 327-345, 2015.

GLASCOCK, M. D. – **An overview of Neutron Activation Analysis** – . Disponível em: < http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html>. Acesso em 12 fev. 2016.

GONÇALVES-JÚNIOR, A. C.; LINDINO, C. A.; ROSA, M. F.; BARICCATTI, R.; GOMES, G. D. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (*Eichornia crassipes*) como bioindicador. **Acta Scientiarum Technology**, v. 30, n. 1, p. 9-14, 2008.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 193-241, 2011.

GUIMARÃES, G. M. **Avaliação da concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga, São Paulo-SP, Brasil**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 151 p. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. Concepts, instrumentation and techniques of Neutron Activation Analysis. In: KHARFI, F. (Ed.). **Imaging and radioanalytical techniques in interdisciplinary research: fundamentals and cutting edge applications**. Rijeka: InTech, 2013. p. 141-178.

HARRIS, D. C. Espectroscopia Atômica. In: HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução Júlio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 512-537.

HENARES, M. N. P. **Utilização de macrófitas aquáticas flutuantes no tratamento de efluentes de carcinicultura**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Centro de Aquicultura da Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal. Disponível em: < <https://repositorio.unesp.br/>>. Acesso em 12 fev. 2016.

HILL, S. J.; FISHER, A. S. Atomic Absorption, Methods and Instrumentation. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. (Ed.). **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. United Kingdom: Academic Press, 1999. v.1. p. 24-32.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. – **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**, IAEA – TECDOC – 564, Viena, 1990.

IPOLYI, I.; MASSANISSO, P.; SPOSATO, S.; FODOR, P.; MORABITO, R. Concentration levels of total and methylmercury in mussel samples collected along the coasts of Sardinia Island (Italy). **Analytica Chimica Acta**, v. 505, n. 1, p. 145-151, 2004.

ISA – Instituto Socioambiental, **De olho nos mananciais**. Disponível em: <www.mananciais.org.br>. Acesso em nov. 2014.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais, **Química Nova**, v. 37, p. 1233-1235, 2014.

KASSAYE, Y. A.; SKIPPERUD, L.; EINSET, J.; SALBU, B. Aquatic macrophytes in Ethiopian Rift Valley lakes; Their trace elements concentration and use as pollution indicators. **Aquatic Botany**, v. 134, p. 18-25, 2016.

KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. **Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory – A practical approach**. New York: CRC Press, p. 27, 2009.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; OLIVEIRA, P. V. **Guia prático de perguntas e respostas sobre ICP OES, ICP-MS e preparo de amostras**. São Paulo, 2005. Apostila. Material particular.

MAINE, M. A.; DUARTE, M. V.; SUÑE, N. L. Cadmium uptake by floating macrophytes. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2629-2634, 2001.

MAINE, M. A.; SUÑE, N. L.; LAGGER, S. C. Chromium bioaccumulation: comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1494-1501, 2004.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9. ed. Tradução Félix Nonnenmacher. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p.

MARTIN, N. **Estudo de redução de Cr(VI) usando espécies de macrófitas aquáticas vivas pela técnica de fluorescência de Raios-X de alta resolução**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.
Disponível em: < <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1875>>. Acesso em 12 fev. 2016.

MATEUS, R. S. **Modelo Hidrológico da Bacia Hidrográfica da Represa Guarapiranga – São Paulo (SP)**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, São Paulo.
Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

MILESTONE. **DMA-80 Analisador direto de mercúrio: Análise de mercúrio em 5 minutos sem preparo de amostra**. 2009.
(Catálogo comercial)

MILESTONE. **DMA-80 Direct Mercury Analyzer: 5-Minute Mercury Determination in Solid and Liquid Samples**. 2007.
(Catálogo comercial)

MONTEIRO, L. R.; BICUDO, D. E. C.; BICUDO, C. E. M.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. Spatial distribution of metals in sediments from Guarapiranga Dam, São Paulo-SP/Brazil. In: XVI CONGRESS OF THE IBERIAN ASSOCIATION OF LIMNOLOGY, 2012, Guimarães: Portugal. **Anais eletrônicos**.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment – water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **The Science of the Total Environment**, v. 266. p. 135-142, 2001.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; DE PAULA, F. C. F.; BEVILACQUIA, J. E.; PATELLA, E.; JARDIM, W. F. Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some water reservoirs in São Paulo State, SE Brazil. In: MANAWAR, M. (Ed.). **Sediment quality assessment and management: insight and progress**. New Delhi: Goodwords, 2003. p. 221-239.

MULLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, **Geojournal**, v. 2, p. 108-118, 1969.

NAOTO TAKENO – National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Research Center for Deep Geological Environments. **Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparison of thermodynamic databases**. Japan: Naoto TAKENO, 2005. 285 p.

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

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

NÚÑEZ, S. E. R.; NEGRETE J. L. M.; RIOS J.E. A.; HADAD, H. R.; MAINE M.A. Hg, Cu, Pb, Cd, and Zn Accumulation in Macrophytes Growing in Tropical Wetlands. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 361-373, 2011.

OGUNKUNLE, C. O.; MUSTAPHA, K.; OYEDEJI, S.; FATOBA, P. O. Assessment of metallic pollution status of surface water and aquatic macrophytes of earthen dams in Ilorin, north-central of Nigeria as indicators of environmental health. **Journal of King Saud University - Science**, v. 28, n. 4, p. 324-331, 2015.

OUTRIDGE, P. M.; NOLLER, B. N. Accumulation of toxic elements by freshwater vascular plants. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 121, p. 1-63, 1991.

PATELLA, E. **Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga**. 1998. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 89 p.

PCSP – Prefeitura da Cidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.prefeitura.sp.gov.br>>. Acesso em nov. 2014.

PEDRALLI, G. Macrófitas aquáticas como bioindicadoras da qualidade da água: alternativas para usos múltiplos de reservatórios. In: THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. (Eds.). **Ecologia e Manejo de Macrófitas Aquáticas**. Maringá: EDUEM, 2003. 341 p.

PIRES, D. A.; TUCCI, A.; CARVALHO, M. do C.; LAMPARELLI, M. C. Water quality in four reservoirs of the metropolitan region of São Paulo, Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 27, n. 4, p. 370-380, 2015.

PIRES, M. A. F.; MARTINS, E. A. J.; MONTEIRO, L. R.; BRITO, C. F.; SILVA, D. B.; PEREIRA, K. P.; SILVA, J. C.; MUCHON, G.; JESUS, T. A.; COTRIM, M. E. B. Principais contaminantes na Represa Guarapiranga: condições pretéritas e recentes. In: BICUDO, E. M.; BICUDO, D. C. (Org.). **100 Anos da Represa Guarapiranga: lições e desafios**. Curitiba: CRV, 2017. p. 281-308.

POMPÊO, M. L. M. Monitoramento e Manejo de Macrófitas Aquáticas. **Oecologia brasiliensis**, v. 12, n. 3, p. 406-424, 2008a.

POMPÊO, M. L. M. **Perspectivas da Limnologia no Brasil**. São Luís. Gráfica e Editora União, 1999.

POMPÊO, M.; PADIAL, P. R.; MARIANI, C. F.; CARDOSO-SILVA, S.; MOSCHINI-CARLOS, V.; SILVA, D. C. V. R.; PAIVA, T. C. B.; BRANDIMARTE, A. L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga) – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.

POMPÊO, M.L.M. (Coordenador). Macrófitas: as plantas aquáticas da Guarapiranga e a qualidade de nossas águas, Revista do projeto Yporã: Proliferação de plantas aquáticas na represa do Guarapiranga. **São Paulo: SOS Guarapiranga**, 38 p. 2008b.

PUERTA, D. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SEMMLER, R.; JACÍMOVIĆ, R. k0-INAA of biological matrices at IPEN neutron activation analysis laboratory, São Paulo, using the k0_IAEA software. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 300, n. 2, p. 637-644, 2014.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 239 p.
Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 633-646, 2011.

RICHTER, E. M.; FORNARO, A.; LAGO, C. L.; ANGNES, L. Avaliação da composição química de águas do sistema Guarapiranga: estudo de caso nos anos de 2002 e 2003. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1147-1152, 2007.

RODRIGUES, M. E. F. **Levantamento florístico e distribuição de macrófitas aquáticas na Represa Guarapiranga, São Paulo, Brasil**. 2011. 217 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, Departamento de Botânica. São Paulo. 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br>>. Acesso em nov. 2014.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Crise hídrica, estratégia e soluções da Sabesp para a Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/crisehidrica/chess_crise_hidrica.pdf>. Acesso em nov. 2017.

SAIKI, M.; FUGA, A. ALVES, E. R.; VASCONCELLOS, M. B. A.; MARCELLI, M. P. Biomonitoring of the atmospheric pollution using lichens in the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 271, n. 1, p. 213-219, 2007.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (Ed.). **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments**: risk assessment of delayed and non-linear responses. Berlim: Springer, 1995. 353p.

SARKAR, B. (Ed.). **Heavy Metals in the Environment**. New York: Marcel Dekker, 2002. 725p.

SEADE – Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. **Região Metropolitana de São Paulo: banco de dados 2015**. Disponível em: <<http://www.imp.seade.gov.br/frontend/#/perfil>>. Acesso em fev jan. 2016.

SILVA, D. C. V. R. **Toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo-SP**. 2013. Dissertação (Mestrado). Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo. 141 p. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

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

SKINNER, K.; WRIGHT, N.; PORTER-GOFF, E. Mercury uptake and accumulation by four species of aquatic plants. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 234-237, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Espectroscopia Atômica. In: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2005. p. 796-829.

SMA – Secretaria do Meio Ambiente, Coordenadoria de Educação Ambiental. **Cadernos de educação ambiental: Guarapiranga**. São Paulo: SMA/CEA, 2008. 84 p.

SMOL, J. P. **Pollution of lakes and rivers**: a paleoenvironmental perspective. 2. Ed. Oxford: Blackwell, 2008. 383 p.

SOARES, D. C. F.; OLIVEIRA, E. F.; SILVA, G. D. F.; DUARTE, L. P.; POTT, V. J.; VIEIRA-FILHO, S. A. *Salvinia auriculata*: Aquatic bioindicator studied by instrumental neutron activation analysis (INAA). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 66, n. 5, p. 561-564, 2008.

STOFFERS, P.; GLASBY, G. P.; WILSON, C. J.; DAVIS, K. R.; WALTER, P. Heavy metal pollution in Wellington Harbour, **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 20, p. 495-512, 1986.

SUÑE, N.; SÁNCHEZ, G.; CAFFARATTI, S.; MAINE, M. A. Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 2, p. 467-473, 2007.

THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 10, n. 1, p. 103-116, 1998.

THOMAZ, S. M.; CUNHA, E. R. da. The role of macrophytes in habitat structuring in aquatic ecosystems: methods of measurement, causes and consequences on animal assemblages' composition and biodiversity. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 22, n. 2, p. 218-236, 2010.

TOMAS, K. A.; HAND, L. H. Assessing the potential for algae and macrophytes to degrade crop protection products in aquatic ecosystems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 622-631, 2011.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition. Amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. **Method 7473**, 2007a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2017.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique). **Method 7471B**, 2007d. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7471b.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2017.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses**: technical manual EPA 823-B-01-002, 2001.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Microwave Acid Digestion of Aqueous samples and extracts. **Method 3015A**, 2007c. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2017.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sluges, Soils, and Oils. **Method 3051A**, 2007b. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2017.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. **Method 3052**, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2017.

VAITSMAN, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. **Para que servem os elementos químicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 286 p.

VALITUTTO, R. S.; SELLA, S. M.; SILVA-FILHO, E. V.; PEREIRA, R. G.; MIEKELEY, N. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 178, n. 1-4, p. 89-102, 2006.

VIEIRA, L. D. **Aplicação de macrófitas como bioissorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos**. 2016. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

WHATELY, M. & CUNHA, P.M. **Guarapiranga 2005: Como e por que São Paulo está perdendo este manancial, Resultado do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga**. São Paulo: Instituto Socioambiental, 2006a. 50 p.

WHATELY, M. & CUNHA, P.M. **Seminário Guarapiranga 2006: Proposição de ações prioritárias para garantir água de boa qualidade para abastecimento público**. São Paulo: Instituto Socioambiental, 2006b. 171 p.

WHO – World Health Organization. **Chromium**. Geneva: WHO, 1988. 197 p. (Environmental Health Criteria 61). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm#SectionNumber:1.1>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Mercury: environmental aspects**. Geneva: WHO, 1989a. 115 p. (Environmental Health Criteria 86). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Lead: environmental aspects**. Geneva: WHO, 1989b. 106 p. (Environmental Health Criteria 85). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc85.htm#SectionNumber:8.1>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Nickel**. Geneva: WHO, 1991. 383 p. (Environmental Health Criteria 108). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Cadmium: environmental aspects**. Geneva: WHO, 1992. 156 p. (Environmental Health Criteria 135). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm#SectionNumber:6.1>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. 360 p. (Environmental Health Criteria 200). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm#SubSectionNumber:10.5.1>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Arsenic and arsenic compounds**. Geneva: WHO, 2001a. 2nd. 521 p. (Environmental Health Criteria 224). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm#1.2>>. Acesso em 25 jan. 2016.

WHO – World Health Organization. **Zinc**. Geneva: WHO, 2001b. 360 p. (Environmental Health Criteria 221).

Disponível em:

<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>>. Acesso em 25 jan. 2016.

XING, W.; WU H.; HAO B.; HUANG W.; LIU G. Bioaccumulation of Heavy Metals by Submerged Macrophytes: Looking for Hyperaccumulators in Eutrophic Lakes. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 4695-4703, 2013.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática: Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2006. 478 p.

APÊNDICE A – Diagramas de E_h -pH para os metais cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco

Figura A 1 – Diagramas de E_h -pH para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (A, B, C, D, E, respectivamente).

Fonte: TAKENO, 2005.

APÊNDICE B – Resultados das concentrações de elementos traço em macrófitas

Tabela B 1 – Média, mediana e faixa de concentração (mg kg⁻¹, n = 3) dos elementos determinados em amostras de macrófitas de acordo com o ponto de coleta e a espécie de planta (Campanha 1 - chuvosa).

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03			
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	
¹ Al	Média	7246	4279	9147	8035	5206	2249	3637	2783	2202	2965
	Mediana	5842	4245	9379	8052	6102	2281	3585	2574	2332	1635
	Faixa	4565 - 11332	2809 - 5782	8022 - 10041	7106 - 8948	2871 - 6647	1880 - 2585	3270 - 4055	2498 - 3276	1612 - 2661	1360 - 5901
² As	Média	3,52	2,07	4,53	3,68	1,93	1,62	1,80	1,26	1,03	1,03
	Mediana	3,28	2,18	4,35	3,72	2,12	1,98	1,89	1,17	1,01	0,923
	Faixa	2,63 - 4,66	1,84 - 2,20	4,09 - 5,14	3,47 - 3,84	1,07 - 2,58	0,899 - 1,98	1,19 - 2,31	1,01 - 1,61	0,713 - 1,36	0,636 - 1,53
³ Ba	Média	74	93	96	75	85	81	68	80	94	74
	Mediana	76	98	86	79	86	79	73	79	99	80
	Faixa	69 - 79	78 - 101	79 - 123	69 - 79	69 - 98	71 - 94	52 - 77	74 - 87	83 - 101	56 - 85
³ Br	Média	104	127	96	112	120	139	76	97	108	71
	Mediana	106	125	96	114	110	144	80	93	112	74
	Faixa	89 - 117	122 - 133	92 - 98	103 - 118	94 - 155	121 - 153	66 - 82	73 - 124	99 - 113	61 - 78
³ Ca	Média	8870	26989	13283	11818	18653	25397	11357	16641	25203	9831
	Mediana	11297	28160	12932	11818	18899	23990	11938	17011	23975	9022
	Faixa	3994 - 11319	23122 - 29686	10493 - 16424	11354 - 12282	14713 - 22348	23955 - 28248	10134 - 11999	14765 - 18147	22281 - 29354	7601 - 12870
⁴ Cd	Média	0,28	0,17	0,13	0,23	0,25	0,13	0,19	0,37	0,69	0,27
	Mediana	0,28	0,17	0,13	0,16	0,15	0,13	0,14	0,35	0,35	0,21
	Faixa	0,16 - 0,39	0,16 - 0,18	0,11 - 0,14	0,15 - 0,39	0,14 - 0,47	0,11 - 0,17	0,11 - 0,33	0,23 - 0,52	0,33 - 1,4	0,21 - 0,41
³ Ce	Média	11	5,6	16	11	5,3	2,4	3,8	3,2	2,8	3,7
	Mediana	8,4	5,8	16	10	6,5	2,2	3,8	3,2	3,2	2,0
	Faixa	5,8 - 20	4,6 - 6,4	14 - 17	10 - 14	2,8 - 6,7	1,7 - 3,2	3,1 - 4,6	2,9 - 3,6	2,0 - 3,3	1,9 - 7,3
³ Co	Média	2,7	1,6	2,7	2,8	1,9	1,3	1,1	1,1	0,91	0,87
	Mediana	2,5	1,6	2,7	2,6	1,7	1,2	1,1	1,0	0,82	0,61
	Faixa	2,1 - 3,5	1,4 - 2,0	2,6 - 2,9	2,5 - 3,4	1,6 - 2,3	0,73 - 2,1	0,69 - 1,6	0,81 - 1,4	0,68 - 1,2	0,43 - 1,6
³ Cr	Média	5,9	3,8	7,9	6,4	4,3	2,7	3,8	3,0	2,7	3,7
	Mediana	5,3	3,6	7,6	6,8	4,9	2,9	3,7	2,7	2,8	2,2
	Faixa	4,2 - 8,2	2,7 - 5,2	7,0 - 9,0	5,1 - 7,4	1,7 - 6,2	1,3 - 4,0	3,0 - 4,6	2,5 - 3,9	2,6 - 2,8	2,0 - 7,0
³ Cs	Média	0,64	0,47	0,79	0,67	0,46	0,31	0,47	0,28	0,30	0,44
	Mediana	0,43	0,43	0,80	0,69	0,49	0,28	0,43	0,26	0,31	0,32
	Faixa	0,41 - 1,09	0,34 - 0,65	0,68 - 0,88	0,61 - 0,71	0,23 - 0,64	0,27 - 0,38	0,40 - 0,57	0,24 - 0,33	0,27 - 0,31	0,31 - 0,68
¹ Cu	Média	19	13	13	10	48	21	34	251	256	359
	Mediana	15	10	13	10	39	20	34	220	148	103
	Faixa	15 - 28	8 - 19	12 - 13	9 - 13	25 - 80	16 - 26	33 - 36	64 - 468	59 - 561	42 - 931
³ Eu	Média	0,12	0,044	0,20	0,13	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,06
	Mediana	0,10	0,042	0,20	0,14	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
	Faixa	0,073 - 0,18	0,040 - 0,049	0,15 - 0,24	0,077 - 0,18	0,038 - 0,078	0,021 - 0,032	0,033 - 0,061	0,035 - 0,046	0,023 - 0,038	0,025 - 0,13

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Continuação da Tabela B. 1.

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03		
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>
3Fe Média	12875	7288	15795	14223	6862	4709	5375	4644	2986	3553
Mediana	11811	6069	16453	15783	6108	5431	5114	4235	2997	3121
Faixa	9922 - 16893	5205 - 10591	13145 - 17785	9239 - 17648	3647 - 10832	2790 - 5906	3957 - 7054	3254 - 6442	1586 - 4374	1395 - 6142
*3Hf Média	0,18	0,19	0,26	0,21	0,36	0,14	0,19	0,20	0,12	0,27
Mediana	0,19	0,15	0,24	0,20	0,28	0,10	0,16	0,18	0,11	0,16
Faixa	0,12 - 0,23	0,082 - 0,32	0,23 - 0,31	0,18 - 0,23	0,24 - 0,57	0,045 - 0,29	0,16 - 0,25	0,10 - 0,32	0,11 - 0,16	0,12 - 0,53
5Hg Média	0,0291	0,0214	0,0331	0,0290	0,0196	0,0177	0,0225	0,0192	0,0203	0,0190
Mediana	0,0290	0,0218	0,0316	0,0312	0,0213	0,0164	0,0237	0,0181	0,0190	0,0198
Faixa	0,0291 - 0,0366	0,0189 - 0,0236	0,0293 - 0,0385	0,0203 - 0,0355	0,0152 - 0,0222	0,0155 - 0,0213	0,0192 - 0,0247	0,0141 - 0,0253	0,0188 - 0,0232	0,0166 - 0,0206
3K Média	25961	33691	18682	21553	40506	47624	23273	35802	38490	23266
Mediana	26027	33957	18230	18047	35408	48552	22577	39146	38507	24695
Faixa	23015 - 28841	31740 - 35375	16236 - 21579	17885 - 28725	34732 - 51377	42416 - 51905	22445 - 24796	27563 - 40696	37893 - 39069	20175 - 24927
3La Média	3,87	1,84	5,55	3,91	2,07	0,906	1,52	1,38	1,16	1,61
Mediana	2,91	1,97	5,77	3,80	2,33	0,978	1,56	1,41	1,23	0,915
Faixa	2,06 - 6,63	1,49 - 2,04	4,87 - 6,01	3,24 - 4,70	1,13 - 2,73	0,624 - 1,12	1,32 - 1,67	1,24 - 1,48	0,833 - 1,42	0,885 - 3,03
*3Lu Média	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Mediana	0,01	0,02	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Faixa	0,01 - 0,04	0,01 - 0,04	0,03 - 0,04	0,02 - 0,05	0,01 - 0,04	0,01 - 0,02	0,01 - 0,02	0,01 - 0,02	0,01	0,01 - 0,04
1Mn Média	1130	787	1071	1180	1419	1467	1576	1309	1048	890
Mediana	1106	746	1097	1197	1415	1154	1255	1412	1172	931
Faixa	1070 - 1213	692 - 924	1006 - 1110	1073 - 1270	1061 - 1782	591 - 2657	720 - 2754	978 - 1538	702 - 1271	540 - 1199
2Mo Média	0,49	1,3	0,35	0,43	0,73	1,2	0,34	0,59	1,1	0,27
Mediana	0,45	1,2	0,36	0,35	0,79	0,91	0,33	0,59	1,1	0,26
Faixa	0,44 - 0,57	1,1 - 1,4	0,31 - 0,38	0,61 - 0,34	0,57 - 0,84	0,88 - 1,7	0,24 - 0,45	0,53 - 0,63	1,0 - 1,2	0,19 - 0,35
3Na Média	4155	5946	4108	6907	2550	5013	6176	1886	5532	6348
Mediana	1203	6074	4194	8807	2618	5264	6070	1849	5395	5878
Faixa	1187 - 10074	5513 - 6251	3509 - 4621	1587 - 10328	1961 - 3070	4213 - 5563	5876 - 6582	1424 - 2385	5193 - 6008	5854 - 7311
*3Nd Média	2,9	3,0	4,4	4,4	2,5	nd	4,7	1,8	nd	2,0
Mediana	2,1	3,0	4,0	4,6	2,5	nd	4,7	2,0	nd	2,0
Faixa	1,9 - 4,6	3,00	3,7 - 5,4	2,9 - 5,7	2,1 - 2,8	nd	2,5 - 7,0	1,2 - 2,1	nd	0,94 - 3,1
2Ni Média	6,76	2,81	4,57	3,15	2,32	1,57	1,58	1,81	1,84	1,51
Mediana	2,85	2,95	3,28	2,46	2,05	1,54	1,49	1,82	1,82	1,34
Faixa	2,63 - 14,8	2,22 - 3,25	2,65 - 7,79	2,43 - 4,55	1,58 - 3,35	1,35 - 1,81	1,26 - 1,99	1,79 - 1,84	1,78 - 1,91	1,10 - 2,07
4Pb Média	3,18	2,01	4,94	4,00	2,86	1,94	2,20	3,13	4,07	2,22
Mediana	2,83	1,92	5,27	3,99	2,62	1,61	2,10	3,05	2,90	1,68
Faixa	1,96 - 4,75	1,61 - 2,50	4,05 - 5,50	3,23 - 4,79	1,99 - 3,98	0,806 - 3,41	2,07 - 2,43	1,39 - 4,95	2,53 - 6,77	1,62 - 3,35

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Continuação da Tabela B. 1.

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03		
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>
³ Rb Média	40	35	32	34	81	57	37	63	44	39
³ Rb Mediana	40	36	34	32	71	52	38	69	44	42
³ Rb Faixa	34 - 45	33 - 36	28 - 35	30 - 40	66 - 104	47 - 71	34 - 39	45 - 77	39 - 50	33 - 44
² Sb Média	0,14	0,24	0,29	0,17	0,12	0,18	0,32	0,18	0,28	0,25
² Sb Mediana	0,11	0,23	0,28	0,17	0,13	0,14	0,36	0,20	0,28	0,23
² Sb Faixa	0,10 - 0,22	0,20 - 0,28	0,24 - 0,35	0,12 - 0,22	0,10 - 0,14	0,14 - 0,24	0,19 - 0,40	0,10 - 0,25	0,26 - 0,30	0,18 - 0,33
³ Sc Média	1,3	0,71	1,7	1,4	0,69	0,28	0,48	0,38	0,30	0,46
³ Sc Mediana	0,96	0,73	1,8	1,4	0,83	0,30	0,49	0,37	0,31	0,22
³ Sc Faixa	0,75 - 2,2	0,46 - 0,95	1,6 - 1,8	1,2 - 1,5	0,29 - 0,96	0,19 - 0,34	0,46 - 0,49	0,36 - 0,41	0,21 - 0,38	0,17 - 0,99
² Se Média	0,46	0,44	0,51	0,45	0,40	0,43	0,30	0,34	0,49	0,29
² Se Mediana	0,35	0,44	0,49	0,46	0,36	0,43	0,29	0,31	0,51	0,29
² Se Faixa	0,34 - 0,68	0,38 - 0,51	0,45 - 0,58	0,43 - 0,46	0,35 - 0,48	0,37 - 0,49	0,28 - 0,32	0,28 - 0,42	0,34 - 0,61	0,24 - 0,33
³ Sm Média	0,55	0,26	0,87	0,59	0,32	0,32	0,13	0,25	0,19	0,17
³ Sm Mediana	0,44	0,25	0,86	0,61	0,38	0,38	0,13	0,26	0,19	0,15
³ Sm Faixa	0,29 - 0,92	0,20 - 0,34	0,78 - 0,97	0,45 - 0,72	0,17 - 0,42	0,17 - 0,42	0,087 - 0,17	0,23 - 0,28	0,17 - 0,20	0,15 - 0,20
³ Tb Média	0,05	nd	0,07	0,08	0,09	0,09	nd	nd	nd	nd
³ Tb Mediana	0,05	nd	0,07	0,08	0,09	0,09	nd	nd	nd	nd
³ Tb Faixa	0,05 - 0,06	nd	0,07	0,07 - 0,09	0,09	0,09	nd	nd	nd	nd
³ Th Média	1,7	0,85	2,2	1,9	1,1	1,1	0,46	0,80	0,55	0,43
³ Th Mediana	1,5	0,83	2,2	2,0	1,3	1,3	0,49	0,80	0,62	0,46
³ Th Faixa	1,1 - 2,3	0,56 - 1,2	1,8 - 2,8	1,3 - 2,3	0,42 - 1,5	0,42 - 1,5	0,29 - 0,59	0,62 - 0,97	0,41 - 0,62	0,32 - 0,51
² U Média	0,41	0,24	0,58	0,47	0,43	0,30	0,49	0,28	0,25	0,31
² U Mediana	0,35	0,24	0,61	0,50	0,45	0,32	0,43	0,26	0,24	0,25
² U Faixa	0,27 - 0,63	0,19 - 0,29	0,53 - 0,61	0,38 - 0,53	0,27 - 0,57	0,22 - 0,35	0,40 - 0,65	0,23 - 0,34	0,23 - 0,28	0,22 - 0,47
² Y Média	1,6	0,68	2,8	1,8	0,86	0,47	0,83	0,55	0,50	0,79
² Y Mediana	0,95	0,71	2,7	2,0	0,93	0,47	0,75	0,57	0,49	0,47
² Y Faixa	0,85 - 3,1	0,55 - 0,77	2,4 - 3,2	1,3 - 5	0,58 - 1,1	0,33 - 0,62	0,69 - 1,1	0,48 - 0,62	0,46 - 0,56	0,44 - 1,5
³ Yb Média	0,17	0,14	0,23	0,21	0,13	0,076	0,12	0,085	0,078	0,12
³ Yb Mediana	0,13	0,16	0,25	0,22	0,11	0,076	0,10	0,088	0,078	0,051
³ Yb Faixa	0,068 - 0,30	0,10 - 0,18	0,21 - 0,25	0,18 - 0,23	0,042 - 0,25	0,35 - 0,12	0,073 - 0,20	0,050 - 0,12	0,049 - 0,11	0,036 - 0,28
³ Zn Média	80	66	36	63	49	32	32	63	54	36
³ Zn Mediana	87	67	37	51	41	31	33	64	46	34
³ Zn Faixa	58 - 94	62 - 70	33 - 38	45 - 94	39 - 67	29 - 37	26 - 38	39 - 85	44 - 71	31 - 44

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela B 2 – Média, mediana e faixa de concentração (mg kg⁻¹, n = 3) dos elementos determinados em amostras de macrófitas de acordo com o ponto de coleta e a espécie de planta (Campanha 2- seca).

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03			
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	
¹ Al	Média	6006	5108	5265	6086	18983	10291	4382	10864	5672	7974
	Mediana	5474	5600	4509	4099	18457	4826	3822	8095	4598	6596
	Faixa	4771 - 7772	2791 - 6934	3362 - 7925	3585 - 10573	9709 - 28783	3787 - 22260	2013 - 7311	6477 - 18020	2033 - 10384	3971 - 13354
² As	Média	4,30	2,82	3,66	3,50	4,77	2,45	1,77	1,70	1,11	1,43
	Mediana	3,94	2,63	3,57	3,76	3,66	1,95	1,73	1,92	0,946	1,43
	Faixa	3,89 - 5,06	2,37 - 3,47	2,90 - 4,53	2,76 - 3,98	3,16 - 7,50	1,40 - 4,00	1,46 - 2,13	1,22 - 1,97	0,809 - 1,58	1,07 - 1,78
³ Ba	Média	120	135	104	128	165	137	96	139	114	100
	Mediana	117	128	91	135	155	121	99	138	113	99
	Faixa	114 - 130	126 - 152	86 - 136	115 - 135	105 - 234	93 - 197	71 - 119	86 - 193	77 - 152	74 - 127
³ Br	Média	77	90	88	131	71	93	51	55	76	50
	Mediana	77	87	91	99	61	106	51	57	79	50
	Faixa	75 - 79	82 - 99	73 - 101	73 - 221	60 - 91	61 - 110	48 - 53	45 - 63	62 - 85	47 - 52
³ Ca	Média	14810	17960	10164	12227	12933	15910	5465	14251	15832	6044
	Mediana	13910	17004	10659	11691	12933	17727	4290	14251	14708	7113
	Faixa	13681 - 16841	16498 - 20379	7608 - 12223	10915 - 14076	12478 - 13388	12024 - 17980	3609 - 8496	12635 - 15867	10826 - 21964	3260 - 7760
⁴ Cd	Média	0,54	0,31	0,14	0,16	0,34	0,18	0,41	3,2	3,3	1,4
	Mediana	0,57	0,32	0,13	0,16	0,36	0,18	0,37	1,1	3,7	1,5
	Faixa	0,42 - 0,64	0,27 - 0,35	0,13 - 0,15	0,15 - 0,17	0,12 - 0,54	0,088 - 0,27	0,070 - 0,80	0,43 - 8,0	0,25 - 6,0	0,40 - 2,4
³ Ce	Média	14	8,0	9,4	11	26	12	8,7	16	6,3	11
	Mediana	13	7,2	7,2	10	24	7,9	7,3	11	4,5	8,9
	Faixa	8,8 - 19	6,0 - 11	6,4 - 14	8,1 - 16	dez/43	5,2 - 22	3,7 - 15	8,5 - 27	4,1 - 10	3,9 - 21
³ Co	Média	6,2	4,9	2,5	2,9	6,7	2,8	1,9	3,2	1,6	1,8
	Mediana	5,3	3,7	2,2	2,8	4,8	2,3	1,7	3,6	1,7	1,6
	Faixa	3,6 - 9,7	2,9 - 8,0	1,9 - 3,4	2,2 - 3,6	3,9 - 11	1,7 - 4,4	1,1 - 2,9	2,1 - 4,0	1,5 - 1,7	1,5 - 2,2
³ Cr	Média	7,8	5,0	6,2	14	26	6,6	4,7	32	20	18
	Mediana	8,0	4,4	4,7	6,0	31	3,0	5,0	40	15	14
	Faixa	6,0 - 9,5	4,0 - 6,7	3,8 - 10	5,0 - 31	7,3 - 40	2,4 - 14	2,0 - 7,1	17 - 40	12 - 33	13 - 25
³ Cs	Média	0,60	0,61	0,76	0,94	3,1	0,72	0,43	1,0	0,70	0,69
	Mediana	0,62	0,59	0,77	0,56	1,6	0,40	0,46	0,85	0,47	0,86
	Faixa	0,50 - 0,67	0,38 - 0,85	0,41 - 1,1	0,37 - 1,9	1,2 - 6,7	0,28 - 1,5	0,28 - 0,55	0,71 - 1,6	0,21 - 1,4	0,22 - 1,0
¹ Cu	Média	22	24	12	10	72	72	47	701	443	802
	Mediana	19	24	12	10	80	73	32	497	370	835
	Faixa	16 - 31	22 - 25	11 - 12	9 - 11	51 - 86	32 - 111	28 - 81	373 - 1232	287 - 671	672 - 900
^{*3} Eu	Média	0,15	0,087	0,12	0,15	0,32	0,14	0,10	0,26	0,11	0,17
	Mediana	0,14	0,074	0,10	0,13	0,28	0,12	0,084	0,19	0,081	0,17
	Faixa	0,090 - 0,22	0,074 - 0,11	0,082 - 0,19	0,11 - 0,20	0,16 - 0,53	0,053 - 0,25	0,036 - 0,19	0,17 - 0,41	0,072 - 0,17	0,083 - 0,27

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Continuação da Tabela B. 2.

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03		
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>
³ Fe	Média	20705	12498	16810	17936	16694	11511	8337	8708	5616
	Mediana	20591	10805	13795	17292	16784	9364	9020	8182	5229
	Faixa	17777 - 23748	10119 - 16570	12314 - 24322	14365 - 22153	11188 - 22109	5156 - 20013	6446 - 9545	4883 - 13057	2681 - 4798
* ³ Hf	Média	0,51	0,30	0,20	0,47	1,4	0,29	0,25	1,4	0,98
	Mediana	0,61	0,29	0,15	0,17	1,3	0,17	0,15	1,4	0,87
	Faixa	0,25 - 0,68	0,28 - 0,32	0,11 - 0,35	0,09 - 1,1	0,38 - 2,5	0,11 - 0,58	0,06 - 0,55	0,88 - 2,0	0,22 - 1,9
⁵ Hg	Média	0,0269	0,0257	0,0258	0,0293	0,0348	0,0274	0,0213	0,0385	0,0230
	Mediana	0,0260	0,0258	0,0240	0,0256	0,0349	0,0201	0,0212	0,0280	0,0216
	Faixa	0,0242 - 0,0304	0,0223 - 0,0290	0,0217 - 0,0317	0,0245 - 0,0377	0,0274 - 0,0420	0,0179 - 0,0442	0,0188 - 0,0240	0,0251 - 0,0623	0,0145 - 0,0249
³ K	Média	24145	26503	19916	14201	33956	51408	26611	27729	22142
	Mediana	26113	28313	19798	14158	34217	54993	27290	29982	22348
	Faixa	19157 - 27164	21277 - 29920	18513 - 21437	12949 - 15496	25098 - 42552	37723 - 61507	24966 - 27577	18442 - 34762	24484 - 47164
³ La	Média	4,75	2,93	3,48	4,67	10,7	5,07	3,29	7,33	4,87
	Mediana	4,13	2,55	3,21	3,44	10,3	3,02	2,98	5,71	4,21
	Faixa	3,69 - 6,44	2,34 - 3,89	2,30 - 4,94	3,00 - 7,57	5,15 - 16,7	2,31 - 9,89	1,35 - 5,52	3,87 - 12,4	1,98 - 4,08
* ³ Lu	Média	0,04	0,02	0,03	0,07	0,2	0,03	0,03	0,08	0,09
	Mediana	0,04	0,02	0,03	0,03	0,09	0,03	0,02	0,05	0,09
	Faixa	0,03 - 0,07	0,01 - 0,03	0,02 - 0,05	0,03 - 0,15	0,05 - 0,3	0,02 - 0,06	0,01 - 0,06	0,05 - 0,1	0,01 - 0,1
¹ Mn	Média	3542	3241	1329	1403	1631	2146	1931	1535	1750
	Mediana	3362	2522	1268	1376	1704	2560	1692	1344	1121
	Faixa	2220 - 5043	2104 - 5096	1152 - 1566	1244 - 1590	1437 - 1752	790 - 3087	1219 - 2882	815 - 2445	582 - 1674
² Mo	Média	0,49	0,90	0,33	0,61	1,2	0,72	0,33	2,0	0,73
	Mediana	0,49	0,91	0,30	0,36	1,3	0,79	0,36	2,0	0,68
	Faixa	0,43 - 0,55	0,85 - 0,94	0,26 - 0,42	0,30 - 1,2	0,70 - 1,7	0,54 - 0,84	0,22 - 0,41	1,4 - 2,5	0,88 - 2,0
³ Na	Média	1170	8066	4696	5957	2892	5385	6986	3673	5150
	Mediana	1196	7220	4716	6483	2831	5044	6585	3916	5949
	Faixa	1108 - 1205	6268 - 10709	4384 - 4988	4259 - 7130	2637 - 3209	3783 - 7326	6425 - 7946	1755 - 5347	2824 - 6677
* ³ Nd	Média	4,7	2,4	2,6	3,5	8,2	4,1	3,3	6,5	2,2
	Mediana	4,5	2,5	2,3	3,5	6,1	4,1	2,9	5,6	1,8
	Faixa	3,2 - 6,5	2,2 - 2,5	2,1 - 3,3	2,7 - 4,2	3,2 - 15	2,6 - 5,6	0,54 - 6,6	3,0 - 11	1,6 - 3,3
² Ni	Média	4,16	3,42	3,08	2,51	5,09	3,44	2,10	4,07	2,79
	Mediana	4,40	3,29	2,62	2,22	4,29	3,40	2,00	3,45	3,17
	Faixa	3,59 - 4,48	3,23 - 3,76	1,76 - 4,87	2,21 - 3,10	3,11 - 7,86	1,67 - 5,25	1,40 - 2,92	3,41 - 5,36	1,84 - 3,37
⁴ Pb	Média	3,06	2,10	2,35	2,10	8,56	5,87	2,20	11,4	7,35
	Mediana	3,94	1,75	1,27	1,72	10,0	2,82	1,56	14,1	6,08
	Faixa	1,01 - 4,22	1,55 - 3,01	1,03 - 4,74	1,68 - 2,90	5,73 - 10,0	2,60 - 12,2	0,54 - 4,50	5,21 - 14,9	2,18 - 13,8

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Continuação da Tabela B. 2.

mg kg ⁻¹	P-01				P-02			P-03		
	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>S. molesta</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	<i>P. stratiotes</i>	<i>S. herzogii</i>
³Rb Média	41	28	30	20	89	73	39	57	53	31
Mediana	41	28	31	16	101	71	42	56	58	32
Faixa	38 - 44	25 - 30	24 - 36	15 - 28	64 - 101	63 - 84	31 - 43	37 - 77	28 - 72	23 - 37
²Sb Média	0,20	0,31	0,21	0,19	0,24	0,18	0,14	0,72	0,35	0,49
Mediana	0,20	0,32	0,20	0,20	0,25	0,13	0,14	0,78	0,40	0,54
Faixa	0,14 - 0,25	0,27 - 0,35	0,15 - 0,26	0,16 - 0,21	0,14 - 0,33	0,093 - 0,31	0,092 - 0,20	0,21 - 1,2	0,15 - 0,49	0,25 - 0,67
³Sc Média	1,3	0,84	1,0	1,4	2,9	1,2	0,75	1,6	0,76	1,2
Mediana	1,1	0,82	0,85	1,0	2,6	0,69	0,56	1,2	0,60	0,98
Faixa	1,1 - 1,6	0,57 - 1,1	0,63 - 1,6	0,78 - 2,3	1,1 - 4,9	0,50 - 2,5	0,25 - 1,4	1,1 - 2,5	0,26 - 1,4	0,50 - 2,0
²Se Média	0,38	0,39	0,32	0,37	0,40	0,38	0,26	0,67	0,46	0,40
Mediana	0,36	0,40	0,29	0,35	0,41	0,35	0,27	0,45	0,37	0,40
Faixa	0,35 - 0,43	0,31 - 0,44	0,29 - 0,39	0,35 - 0,41	0,34 - 0,46	0,34 - 0,46	0,23 - 0,28	0,31 - 1,25	0,34 - 0,67	0,31 - 0,50
³Sm Média	0,68	0,44	0,57	0,81	1,7	0,73	0,53	1,2	0,48	0,86
Mediana	0,61	0,41	0,53	0,53	1,5	0,55	0,43	1,0	0,35	0,81
Faixa	0,58 - 0,86	0,35 - 0,57	0,36 - 0,82	0,52 - 1,4	0,86 - 2,9	0,25 - 1,4	0,19 - 0,97	0,73 - 1,9	0,33 - 0,75	0,33 - 1,4
³Tb Média	0,1	0,06	0,03	0,2	0,2	0,09	0,03	0,2	0,08	0,2
Mediana	0,06	0,06	0,03	0,07	0,2	0,1	0,03	0,2	0,05	0,2
Faixa	0,06 - 0,2	0,02 - 0,09	0,03	0,06 - 0,3	0,14 - 0,3	0,04 - 0,1	0,03	0,1 - 0,2	0,03 - 0,2	0,06 - 0,3
³Th Média	2,0	1,2	1,2	1,3	3,9	2,2	1,0	2,5	1,1	1,9
Mediana	1,7	1,1	1,0	1,3	4,9	1,2	1,2	1,8	0,770	1,6
Faixa	1,4 - 2,9	0,90 - 1,5	0,82 - 2,0	0,99 - 1,4	1,8 - 5,0	0,72 - 4,6	0,52 - 1,3	1,2 - 4,6	0,43 - 2,2	0,78 - 3,4
²U Média	0,45	0,33	0,41	0,43	1,6	0,63	0,41	0,78	0,47	0,61
Mediana	0,40	0,32	0,34	0,37	1,2	0,38	0,43	0,71	0,31	0,48
Faixa	0,35 - 0,61	0,24 - 0,42	0,32 - 0,56	0,33 - 0,60	1,0 - 2,4	0,30 - 1,2	0,31 - 0,49	0,57 - 1,1	0,31 - 0,81	0,45 - 0,90
²Y Média	1,5	0,87	1,5	1,5	0,86	0,55	0,78	1,6	1,4	1,7
Mediana	1,2	0,85	1,5	1,5	0,78	0,56	0,84	1,5	1,2	1,7
Faixa	1,2 - 2,1	0,68 - 1,1	1,2 - 1,9	1,3 - 1,9	0,18 - 1,6	0,50 - 0,57	0,47 - 1,0	1,2 - 2,2	0,88 - 2,1	1,2 - 2,0
³Yb Média	0,30	0,15	0,19	0,48	1,1	0,17	0,20	0,45	0,41	0,51
Mediana	0,23	0,14	0,18	0,15	0,62	0,089	0,20	0,29	0,40	0,44
Faixa	0,22 - 0,44	0,11 - 0,21	0,10 - 0,28	0,12 - 1,15	0,35 - 2,26	0,044 - 0,36	0,13 - 0,28	0,29 - 0,75	0,10 - 0,73	0,30 - 0,79
³Zn Média	114	108	45	51	66	55	64	107	63	56
Mediana	115	109	45	45	66	48	61	85	70	54
Faixa	101 - 125	88 - 126	40 - 50	35 - 73	58 - 76	41 - 77	43 - 87	60 - 177	49 - 70	53 - 60

1 = ICP OES; 2 = ICP MS; 3 = INAA; 4 = GF AAS; 5 = DMA; nd = não determinado; *São considerados valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

APÊNDICE C – Representações gráficas Box-Plot dos elementos potencialmente tóxicos determinados nas amostras de macrófitas

Figura C 1 – *Box-Plot* das concentrações do elemento As por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 2 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Cd por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 3 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Co por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 4 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Cr por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 5 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Cu por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 6 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Hg por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 7 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Mn por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 8 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Ni por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 9 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Pb por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 10 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Se por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).

Figura C 11 – *Box-Plot* das concentrações do elemento Zn por ponto de coleta e por espécie de planta, referentes à Campanha 1 - chuvosa (A) e Campanha 2 - seca (B).