

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ELEMENTOS TRAÇO EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, SÃO
PAULO-SP, BRASIL**

GUILHERME MOURA GUIMARÃES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre em
Ciências na área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações**

Orientadora:

Profa. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

São Paulo

2011

"O inteiro é mais do que a simples soma de suas partes."

(Aristóteles)

"A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos."

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, destino meu mais sincero agradecimento à Dra. Déborah Inês Teixeira Fávoro, cuja paciência e dedicação não apenas resultaram no meu crescimento pessoal e profissional, mas também possibilitou, indefinidamente, a oportunidade deste trabalho. Em cada momento, foi a mentora amiga responsável pela superação dos obstáculos naturalmente presentes nos meus dias enquanto seu aluno, seja pela repreensão necessária, seja pela sua bondade característica.

Agradeço à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela oportunidade da bolsa de Mestrado, e ao IPEN pela oportunidade do curso, sem os quais não seria possível este trabalho de pesquisa.

A cada amigo e colega do Centro do Reator de Pesquisas, cujos nomes preferi não mencionar, pois são muitos e muito queridos. A cada um, dedico também este trabalho como forma de expressar minha imensa gratidão por toda contribuição e amizade, que recebi na forma de incentivos e de risadas.

Aos amigos e colegas da CETESB, que também são responsáveis por este trabalho, pois foi de quem recebi o apoio inicial para o Mestrado, assim como recebi todo suporte indispensável ao desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Particularmente, deixo especial agradecimento aos amigos mais diretamente responsáveis: Francisco Jorge Ferreira, Eleine Bostelmann, Robson Leocádio Franklin, Rogério Visquetti de Santana e Sharlley Alves.

Aos grandes e velhos amigos, cuja companhia me foi indispensável nos momentos de descanso, e estiveram presentes também durante os momentos difíceis. Especialmente, quero dedicar este trabalho em agradecimento a Mauricio Giacometti, Fabio Colantoni, Diego Motta, Mauricio Colantoni, Clea Teresa, Gabriel Sanches, Pablo Botelho, William Almeida, Livia Hormigo, Rafael Molinari e Ítala Mendonça.

À minha mãe pelo infinito apoio durante toda minha trajetória profissional, pela paciência e exemplo de amor incondicional. A meu pai pelo apoio e compreensão. A toda família.

A Priscilla Maria Macedo, pela paciência, compreensão e amor.

A cada um que contribuiu direta ou indiretamente durante todo o tempo do Mestrado com sua compreensão, amizade e bons momentos.

Não pretendo, através deste agradecimento, expressar todo sentimento gratidão, porque reconheço não dispor das palavras suficientes para tal.

A todos vocês, meu mais sincero “Muito Obrigado”.

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, BACIA ALTO TIETÊ, SÃO PAULO, BRASIL

Guilherme Moura Guimarães

Resumo

O reservatório Guarapiranga está localizado na região metropolitana de São Paulo, Brasil, e é responsável pelo abastecimento de cerca de 20% das necessidades de água da população dessa região, aproximadamente 3,7 milhões de pessoas. Contudo, esse sistema tem apresentado significativa degradação em sua qualidade de água, devido ao recebimento de esgotos domésticos não tratados e efluentes industriais. Nesse estudo amostras de sedimentos foram coletadas em cinco pontos ao longo do reservatório e a concentração total de alguns 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 (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) foram determinadas pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). Utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) as concentrações dos elementos Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram determinadas após a digestão ácida dos sedimentos de acordo com a metodologia US EPA 3051. As determinações dos metais Cd e Pb foram feitas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e a de Hg total, por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS). A validação das três metodologias analíticas, em termos de precisão e exatidão, foi feita por meio da análise de materiais de referência certificados. 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 da Guarapiranga. O fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) foram calculados para esses dados. As concentrações dos metais obtidos por ICP OES e AAS foram comparadas aos valores orientadores TEL e PEL do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) e adotados pela CETESB. Os resultados foram também comparados aos valores de referência regionais (VRR) de sedimentos límnicos da Bacia do Alto Tietê. A partir desses dados foi possível realizar uma avaliação do acúmulo de metais e elementos traço nos sedimentos do reservatório e verificar a possibilidade desses elementos interferirem, adversamente, na biota e na qualidade da água desse ambiente.

METAL AND TRACE ELEMENT SEDIMENT ASSESSMENT FROM GUARAPIRANGA RESERVOIR, ALTO TIETÊ BASIN, SÃO PAULO, BRASIL

Guilherme Moura Guimarães

ABSTRACT

The Guarapiranga Reservoir, located in São Paulo metropolitan region, Brazil, is responsible for supplying about 20% of the entire population's water needs of this region or approximately 3.7 million people. However, this system has shown significant degradation in water quality, due to untreated domestic sewage and industrial effluents. In this study sediment samples were collected at five points along the reservoir and total concentration of some major (Fe, K and Na), trace (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Hg, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U, V and Zn) and rare earth (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb and Yb) elements were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). By inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) the concentrations of Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn were determined after digestion procedure following US EPA 3051 methodology. The concentrations of metals Cd and Pb were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) and total Hg by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS). Methodology validation according to precision and accuracy was performed by reference materials analyses for the three different analytical techniques used. Multielemental results obtained by INAA were compared to NASC (North American Shale Composite), Upper Continental Crust (UCC) and soil from Guarapiranga park values. The Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) were also evaluated for these data. Metal concentration results by ICP OES and AAS in the samples were compared to the TEL and PEL oriented values established by the Canadian Council of Ministers of the Environment and also adopted by CETESB (Environmental Protection Agency of the São Paulo State). The results were also compared to regional reference values (VRR) of limnic sediments from the Alto Tietê Basin. From these data an assessment of metal and trace element accumulated in the sediments from the reservoir was carried out and the possibility of these elements interfering adversely on biota and water quality of this environment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Localização e limites da Região Metropolitana de São Paulo e das Bacias Hidrográficas Guarapiranga e Billings. (ISA, 2011).
- Figura 1.2 – Bacias Hidrográficas Brasileiras (REDE DAS ÁGUAS, 2011).
- Figura 1.3 – Divisão do Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos. (ISA, 2011).
- Figura 1.4 – Limites da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (REDE DAS ÁGUAS, 2011).
- Figura 1.5 – Bacia Hidrográfica da Guarapiranga e o Reservatório Guarapiranga; ao lado, o Reservatório Billings (ISA, 2011).
- Figura 1.6 – Ocupação urbana próxima à chegada do Ribeirão Guavirutuba na Represa Guarapiranga. (ISA, 2005).
- Figura 1.7 – Processo de eutrofização no Reservatório Guarapiranga. (ESTADÃO, 2010).
- Figura 1.8 – Área de cobertura do sistema produtor de água da Guarapiranga (ISA, 2006).
- Figura 2.1 – Processo esquemático da formação de um radionuclídeo artificial pela técnica de INAA.
- Figura 2.2 – Linhas de absorção e de emissão em um espectro de absorção atômica (SKOOG et al, 1998).
- Figura 2.3 – Secção transversal de uma lâmpada de catodo oco (SKOOG et al, 1998).
- Figura 2.4 – Típico sinal de saída de uma amostra e um padrão em um espectrômetro equipado com atomizador eletrotérmico. (SKOOG et al, 1998).
- Figura 2.5 – Seção transversal de um tubo de grafite típico utilizado para atomização eletrotérmica. (SKOOG et al, 1998).
- Figura 2.6 – Etapas de aquecimento em um atomizador eletrotérmico (HARRIS, 2005).
- Figura 2.7 – Seção transversal de uma tocha típica utilizada em espectroscopia de emissão. (HARRIS, 2005).

Figura 2.8 – Perfil de temperaturas atingidas pelo plasma de argônio (SKOOG et al, 1998).

Figura 2.9 – Isolamento térmico do tubo externo em relação ao plasma através do fluxo radial de argônio (SKOOG et al, 1998).

Figura 3.1 – Reservatório Guarapiranga e marcadores da localização dos pontos de amostragem (Google Earth, 2011).

Figura 3.2 – Ponto SG1: braço do Rio Embu-Mirim, (Google Earth, 2011).

Figura 3.3 – Ponto SG2: braço do Rio Embu-Guaçu (Google Earth, 2011).

Figura 3.4 – Ponto SG3: braço do Rio Parelheiros (Google Earth, 2011).

Figura 3.5 – Ponto SG4: no meio do corpo central do reservatório, em frente ao Clube de Campo Castelo (Google Earth, 2011).

Figura 3.6 – Ponto SG5: no meio do corpo central do reservatório, a cerca de 500 metros do ponto de captação de água da SABESP (Google Earth, 2011).

Figura 3.7 – Imagem de amostrador Van Veen, usado para coleta de sedimento (USEPA, 2001).

Figura 3.8 – Programa de aquecimento com controle de pressão (em psi) em relação ao tempo de digestão realizado em microondas (USEPA, 2007).

Figura 4.1 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência Soil-7 (IAEA-SOIL-7).

Figura 4.2 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 8704).

Figura 4.3 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência Lake Sediment (IAEA-SL-1).

Figura 4.4 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT).

Figura 4.5 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência Estuarine Sediment (NIST SRM 1646a).

Figura 4.6 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação curta – no material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT).

Figura 4.7 – Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento das amostras.

Figura 4.8 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento dos elementos, granulometria e teor de MO.

Figura 4.9 – Gráfico dos Fatores 1 e 2 extraídos dos Componentes Principais resultantes da Análise de Fatores.

Figura 4.10 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1 – Valores orientadores de qualidade de sedimento (água doce) para proteção da vida aquática (CCME, 1999).
- Tabela 3.1 – Padrões sintéticos dos elementos de estudo e as suas respectivas massas.
- Tabela 3.2 – Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA.
- Tabela 3.3 – Condições de operação do ICP OES: elementos e as respectivas linhas de emissão.
- Tabela 3.4 – Concentração das soluções utilizadas na construção da curva analítica para determinação por CVAAS.
- Tabela 3.5 – Soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação de Cd e Pb pela técnica de GFAAS.
- Tabela 3.6 – Parâmetros de determinação de Cd e Pb ajustados para análise.
- Tabela 3.7 – Etapas de aquecimento do forno de grafite para determinação de Cd e Pb.
- Tabela 4.1 – Resultados da Análise Granulométrica e conteúdo de Matéria Orgânica para as amostras de sedimento, realizadas pelo IAC.
- Tabela 4.2 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de INAA, para todos os elementos determinados por irradiação longa.
- Tabela 4.3 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de INAA, para todos os elementos determinados por irradiação curta.
- Tabela 4.4 – Valores de concentração (mg kg⁻¹) dos elementos determinados por INAA nas amostras de sedimento, dos 5 pontos amostrados, nas duas campanhas de amostragem e valores do NASC e UCC e de solo (FIGUEIREDO et al, 2009).
- Tabela 4.5 – Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência.

- Tabela 4.6 – Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC como valores de referência.
- Tabela 4.7 – Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do solo da região do reservatório Guarapiranga, como valores de referência.
- Tabela 4.8 – Classificação do nível de poluição a partir dos valores de FE calculados.
- Tabela 4.9 – Valores de Igeo para as amostras de sedimento utilizando os valores de concentração do solo da região do reservatório Guarapiranga como referência.
- Tabela 4.10 – Coeficientes de Correlação calculados para os elementos determinados por INAA, conteúdo de MO e composição granulométrica ($p < 0,05$).
- Tabela 4.11 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES, para todos os elementos determinados.
- Tabela 4.12 – Valores de concentração obtidos (duplicata) para o material de referência SS-1 Contaminated Soil por ICP OES na primeira campanha de coleta.
- Tabela 4.13 – Valores de concentração obtidos (duplicata) para o material de referência SS-2 Contaminated Soil por ICP OES na primeira campanha de coleta.
- Tabela 4.14 – Valores de concentração obtidos (triplicata) para o material de referência SS-1 Contaminated Soil por ICP OES na segunda campanha de coleta.
- Tabela 4.15 – Valores de concentração obtidos (triplicata) para o material de referência SS-2 Contaminated Soil por ICP OES na segunda campanha de coleta.
- Tabela 4.16 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos elementos determinados por ICP OES nas amostras de sedimento das duas campanhas de coleta e valores de TEL e PEL (CCME, 1995).
- Tabela 4.17 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para Hg, Cd e Pb obtidos respectivamente pelas técnicas de CVAAS e GFAAS.
- Tabela 4.18 – Valores de concentração de Hg total obtidos para os materiais de referência determinados por CVAAS.
- Tabela 4.19 – Valores de concentração de Cd e Pb obtidos na análise dos materiais de referência pela técnica de GFAAS nas duas campanhas de coleta.

Tabela 4.20 – Resultados de concentração de Hg total (CVAAS) ($\mu\text{g kg}^{-1}$), Cd e Pb (GFAAS) (mg kg^{-1}) determinados nas duas campanhas de coleta, bem como os respectivos valores de TEL e PEL.

Tabela 4.21 – Resultado da Análise de Fatores utilizando Rotação Varimax, com valores $> |0,7|$ marcados.

Tabela 4.22 – Resultado da Análise de Fatores utilizando Rotação Varimax, com valores $> |0,7|$ marcados.

Tabela 4.23 – Coeficientes de Correlação calculados para os elementos determinados por ICP OES, CVAAS e GFAAS, nas duas campanhas de coleta, conteúdo de MO e composição granulométrica ($p < 0,05$).

Tabela 4.24 – Critério de qualidade de sedimento (mg kg^{-1}) adotado pela CETESB para classificação dos pontos de monitoramento (CETESB, 2009).

Tabela 4.25 – Classificação do sedimento nos pontos de coleta utilizados neste estudo conforme classificação adotada pela CETESB.

Tabela 4.26 – Comparação dos valores de concentração (mg kg^{-1}) obtidos neste trabalho com os VRR determinados por Nascimento (2003) (método de digestão 2).

Tabela 4.27 – Relação entre concentração biodisponível (ICP OES) e concentração total (INAA), em porcentagem, determinadas nas amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ALESP – Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo

ANA – Agência Nacional de Águas

APP – Áreas de Preservação Permanente

BAT – Bacia hidrográfica do Alto Tietê

BEDS – *Biological Effects Database for Sediments*

BIRD – Banco Interamericano de Recuperação e Desenvolvimento

CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environemt*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQS – Critérios de Qualidade de Sedimentos

CVAAS – *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica

DGNAA – *Delayed Gamma-ray Neutron Activation Analysis*

DPR – Desvio Padrão Relativo

EC – Eletroforese Capilar

ER – Erro Relativo

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

ETR – Elementos Terras Raras

ETRL – Elementos Terras Raras Leves

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FE – Fator de Enriquecimento

FIMS – *Flow Injection Mercury System*

FRX – Fluorescência de Raios X

FWHM – *Full Width at Half Maximum*

GFAAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

GPS – *Global Positioning System*

HPGe – *High Purity Germanium*

IAC – Instituto Agronômico de Campinas

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

IAP – Índice de qualidade das águas para fins de Abastecimento Público

IB – Índice de Balneabilidade

IBA – *Ion Beam Analysis*

ICP MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

Igeo – Índice de Geoacumulação

INAA – *Instrumental Neutron Activation Analysis*

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISA – Instituto Socioambiental

ISQG – *Interim Sediment Quality Guidelines*

IVA – Índice de qualidade das águas para preservação da Vida Aquática

LAN – Laboratório de Ativação Neutrônica

LBL – *Lawrence Berkeley National Laboratory*

LD – Limite de Detecção

LDM – Limite de Detecção do Método

LQ – Limite de Quantificação

MO – Matéria Orgânica

MR – Material de Referência

MRC – Material de Referência Certificado

NAA – *Neutron Activation Analysis*

NASC – *North American Shale Composite*

PCSP – Prefeitura da Cidade de São Paulo

PEL – *Probable Effect Level*

PGNAA – *Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*

PIXE – *Particle Induced X-ray Emission*

PR – Presidência da República

RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SSWV – *Stripping Square Wave Voltammetry*

TEL – *Threshold Effect Level*

UCC – *Upper Continental Crust*

UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

VGQS – Valores Guias de Qualidade de Sedimentos

VRR – Valores de Referência Regionais

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. O Reservatório Guarapiranga	4
1.1.1. Reservatório Guarapiranga: aspectos históricos.....	5
1.1.2. Condição atual do Reservatório Guarapiranga.....	8
1.2. Sedimento	11
1.2.1. Avaliação da qualidade do sedimento	12
1.2.2. Determinação de metais em sedimento	13
1.2.3. Monitoramento da qualidade de sedimentos	14
1.2.4. Valores orientadores de qualidade de sedimentos ou Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS)	16
1.2.5. Toxicidade dos elementos	18
1.3. Trabalhos desenvolvidos na região do Reservatório Guarapiranga	20
1.4. Objetivos	24
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS	26
2.1. Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)	26
2.1.1. Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).....	27
2.1.2. Espectrometria Gama	29
2.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	32
2.2.1. Princípios da técnica de AAS	32
2.2.2. Preparação da amostra.....	36
2.2.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	37

2.2.4. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GFAAS)	38
2.3. Espectrometria de Emissão com fonte de plasma	41
2.3.1. Princípios da Espectroscopia de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado.....	41
2.3.2. Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	46
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	48
3.1. Localização e amostragem do sedimento	48
3.2. Coleta das amostras de sedimento.....	53
3.3. Preparação das amostras no laboratório	55
3.4. Análise das amostras por INAA	56
3.4.1. Preparação dos padrões sintéticos	57
3.4.2. Preparação da amostras, irradiação e contagem.....	58
3.4.3. Espectrometria Gama	60
3.5. Análise por ICP OES.....	61
3.5.1. Preparação e digestão das amostras e materiais de referência	61
3.5.2. Verificação e calibração do equipamento de ICP OES	63
3.6. Análise por CVAAS	64
3.6.1. Preparação e leitura de Hg total nas amostras.....	65
3.6.2. Calibração do equipamento de CVAAS e medida das amostras.....	65
3.7. Análise por GFAAS	66
3.7.1. Preparação das amostras para determinação por GFAAS.....	67
3.7.2. Calibração do equipamento de GFAAS e medida das amostras.....	67
3.8. Determinação de Matéria Orgânica e Análise Granulométrica.....	69
3.9. Aceitação dos resultados	69

3.9.1. Aceitação dos resultados de ICP OES, CVAAS e GFAAS	69
3.9.2. Z-score em AAN	70
3.10. Limites de Detecção e Quantificação dos métodos.....	71
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1. Análise Granulométrica e conteúdo de Matéria Orgânica (MO)	74
4.2. Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).....	76
4.2.1. Critério de Z-score.....	76
4.2.2. Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)	80
4.2.3. Resultados de concentração para os elementos determinados por AANI....	82
4.2.4. Fator de Enriquecimento (FE).....	86
4.2.5. Índice de Geoacumulação (Igeo).....	90
4.2.6. Tratamento estatístico dos dados.....	92
4.2.6.1. Análise de Agrupamentos	92
4.2.6.2. Coeficiente de Correlação	94
4.3. Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	97
4.3.1. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)	98
4.3.2. Resultados de concentração dos elementos analisados por ICP OES nos Materiais de Referência	98
4.3.3. Resultados de metais nas amostras de sedimento obtidos por ICP OES....	103
4.4. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	106
4.4.1. Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)	106
4.4.2. Resultados de concentração para Cd, Hg e Pb, na análise dos Materiais de Referência por AAS.....	106
4.4.3. Resultados de concentração de Cd, Hg e Pb nas amostras de sedimento por AAS	108

4.4.4. Tratamento estatístico dos dados de AAS e ICP OES	109
4.4.4.1. Análise de Fatores	110
4.4.4.2. Análise de Agrupamentos	111
4.4.4.3. Coeficiente de Correlação	112
4.5. Discussões gerais.....	115
4.5.1. Comparação dos dados deste estudo com dados da CETESB	115
4.5.2. Comparação dos valores de concentração de metais nos sedimentos do reservatório Guarapiranga com os Valores de Referência Regional (VRR)	116
4.5.3. Valores de concentração de metais nos sedimentos do reservatório Guarapiranga obtidos em estudos anteriores	119
4.6. Comparação dos valores de concentração obtidos por meio de diferentes técnicas analíticas	120
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	122
5.1. Conclusões gerais	122
5.2. Resultados de concentração total dos elementos analisados	123
5.3. Resultados de concentração obtidos por meio de digestão ácida (potencialmente disponíveis para a coluna d'água)	124
5.4. Comparação dos dados deste estudo com dados da CETESB, VRR e da literatura	126
5.5. Conclusões finais.....	127
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
ANEXO I.....	139
ANEXO II	140
ANEXO III.....	141
ANEXO IV	142
ANEXO V	143

ANEXO VI.....	144
ANEXO VII.....	145
ANEXO VIII.....	146
ANEXO IX.....	147
ANEXO X.....	148

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa o maior e mais populoso aglomerado urbano da América do Sul e um dos maiores parques industriais do mundo. Com uma área de quase 8.000 km² (Figura 1.1), está situada sobre um planalto de baixos declives na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (CAMPAGNOLI, 2002; SABESP, 2011; DAEE, 2011).

A necessidade de promover a recuperação ambiental e a manutenção dos recursos naturais escassos fez com que a partir da década de 70 o conceito de Bacia Hidrográfica passasse a ser difundido e consolidado no mundo, como sistema ecológico que abrange todos os organismos que funcionam em conjunto numa dada área (REDE DAS ÁGUAS, 2011). Bostelmann (2006) considera que Bacia Hidrográfica é a área drenada total ou parcialmente por um ou vários cursos d'água, e a Lei 9.433/97 (PR, 1997) estabelece que Bacia Hidrográfica é a unidade territorial para a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

A partir da aprovação da Resolução n.º 32, em 15 de outubro de 2003, pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH, 2003), o Brasil foi dividido em oito bacias hidrográficas: Amazonas, Tocantins, Atlântico Norte e Nordeste, São Francisco, Atlântico Leste, Paraná, Uruguai, Atlântico Sul e Sudeste (REDE DAS ÁGUAS, 2011), conforme Figura 1.2.

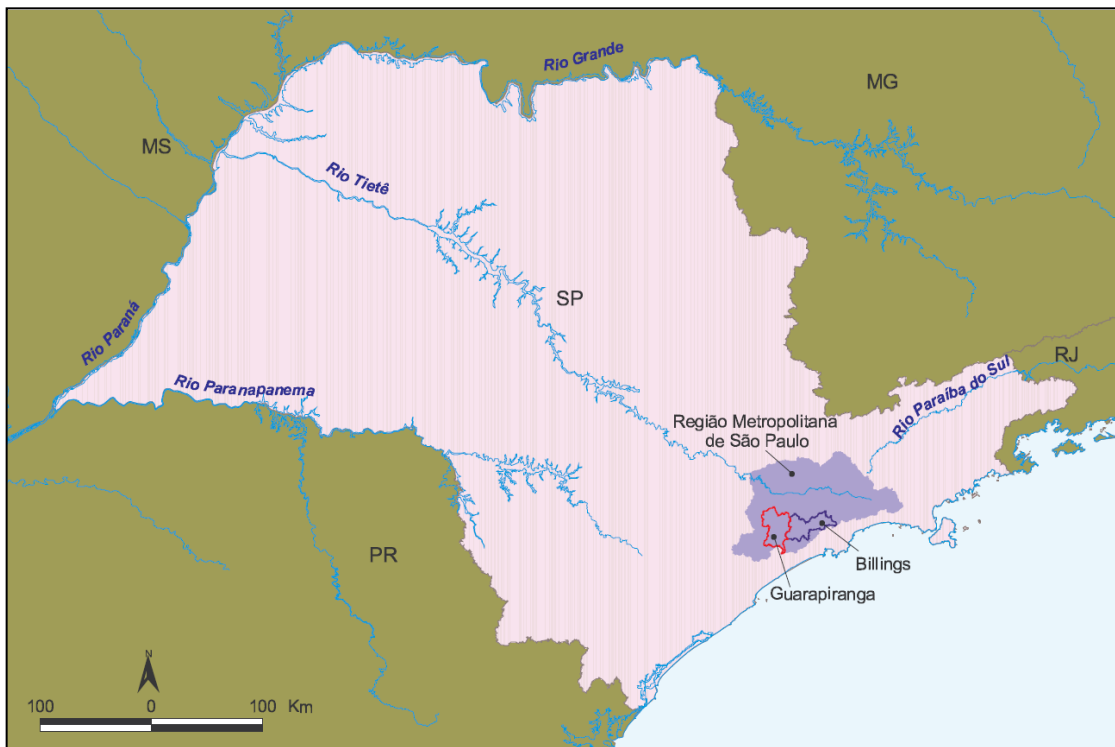


Figura 1.1 – Localização e limites da Região Metropolitana de São Paulo e das Bacias Hidrográficas Guarapiranga e Billings. (ISA, 2011).



Figura 1.2 – Bacias Hidrográficas Brasileiras (REDE DAS ÁGUAS, 2011).

Com a criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas pela Lei nº 7.663 de 30 de dezembro de 1991, que institui a Política Estadual de Recursos Hídricos, o Estado de São Paulo foi dividido em 22 unidades de gerenciamento de recursos hídricos, denominadas UGRHI, de acordo com as bacias hidrográficas existentes e as afinidades geopolíticas, conforme Figura 1.3 (ALESP, 1991; REDE DAS ÁGUAS, 2011).



Figura 1.3 – Divisão do Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos. (ISA, 2011).

O abastecimento público de água na Região Metropolitana de São Paulo é feito por um conjunto de oito sistemas produtores operados pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), onde cada qual responde por uma área de influência proporcional à sua produção. São estes: o Sistema Cantareira, Sistema Guarapiranga, Sistema Rio Grande, Sistema Rio Claro, Sistema Ribeirão da Estiva, Sistema Baixo Cotia, Sistema Alto Cotia e Sistema Alto Tietê (MATEUS, 2006) que, segundo o Instituto Socioambiental, ISA (2011), abastecem cerca de 19 milhões de pessoas da Região Metropolitana de São Paulo.

1.1. O Reservatório Guarapiranga

Segundo o Instituto Socioambiental (ISA, 2011), mananciais de água são as fontes superficiais ou subterrâneas utilizadas para abastecimento humano e para a manutenção das atividades econômicas; as áreas de mananciais compreendem as porções de território percorridas e drenadas pelos cursos d'água, desde as nascentes até os rios e represas.

O Reservatório Guarapiranga é um dos principais mananciais da Região Metropolitana de São Paulo e, junto com a Barragem Pedreira representa o reservatório mais antigo da região; é localizado ao norte da área que abrange os municípios de São Paulo, Embu, Itapeverica da Serra, Cotia, Juquitiba, São Lourenço da Serra e todo o município de Embu-Guaçu. (CAMPAGNOLI, 2002)

Segundo Campagnoli (2002), a Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (Figura 1.4) compreende grande parte da RMSP, englobando as drenagens contribuintes para o Rio Tietê, que por sua vez carrega boa parte do sedimento produzido na bacia.

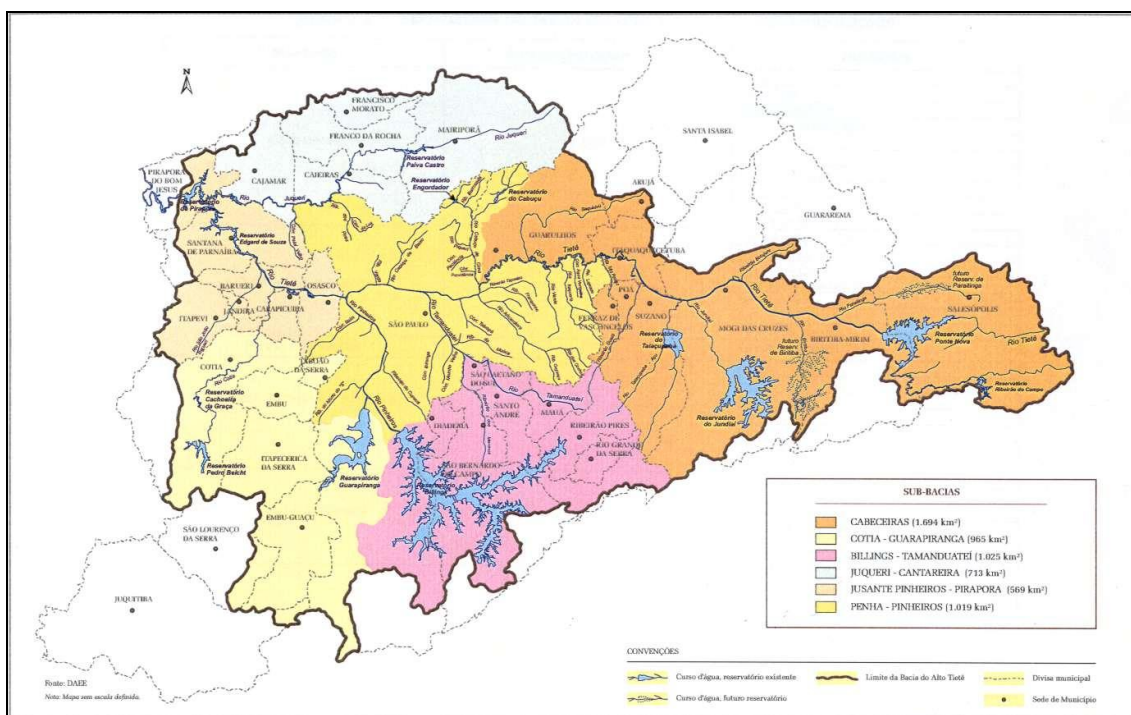


Figura 1.4 – Limites da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (REDE DAS ÁGUAS, 2011).

barragem foi iniciada em 1906 e concluída em 1909, dando origem à represa Santo Amaro – mais tarde chamada de Represa Guarapiranga – pela empresa canadense *The São Paulo Railway Light and Power*. Por meio deste empreendimento, as águas do Rio Guarapiranga foram represadas e passaram a ser lançadas no Rio Pinheiros, regularizando a vazão do Rio Tietê durante as épocas de estiagem e movimentando as turbinas da Usina Edgard de Souza, antes chamada Usina de Santana de Parnaíba.

As décadas de 20 a 60 foram marcadas pelo loteamento e ocupação do entorno do Reservatório Guarapiranga por edificações residenciais, clubes com marinas, chácaras e instalações religiosas, atraídos por ofertas de lazer e pela paisagem. (ISA, 2011)

Em 1928, agravou-se a falta de água e, a partir de 1929, iniciou-se a implantação da Estação de Tratamento de Água (ETA) Theodoro Augusto Ramos para retirada de água da Represa Guarapiranga. O Reservatório Guarapiranga tornou-se, então, a principal fonte de água para abastecimento público. (ISA, 2011; PMSP, 2000 – apud MATEUS, 2006; MATEUS, 2006)

Em 1934, o governo brasileiro decretou o Código das Águas – Decreto n.º 24.643, de 10 de julho de 1934 (PR, 1934) –, que prevê a utilização prioritária dos rios e bacias hidrográficas do país para a geração de energia elétrica e define os usos das águas públicas; em 1953, foi criado o Conselho Estadual de controle de poluição das Águas do Estado de São Paulo e teve início a construção de duas estações de tratamento de esgotos (ETE). (ISA, 2011)

Devido à nova crise de abastecimento de água na cidade de São Paulo em 1958, foi firmado novo convênio com a empresa *Light*, que iniciou as obras para o aumento da capacidade da Represa Guarapiranga com a implantação da Estação de Tratamento de Água (ETA) Alto da Boa Vista; em 1998 a ETA Theodoro Augusto Ramos foi desativada. (ISA, 2011)

A partir da década de 70, núcleos urbanos irregulares, caracterizados pela ausência de infra-estrutura de saneamento básico e maiores densidades populacionais, começaram a se instalar na região, gerando ao final dos anos 80, impactos ambientais devido à grande quantidade de esgotos despejados sem tratamento diretamente nas águas do Reservatório. O despejo da enorme quantidade de matéria orgânica nas águas do Reservatório Guarapiranga causou principalmente a floração de algas, responsável

pelo entupimento dos filtros de captação de água e o conseqüente comprometimento na distribuição de água na década de 80. (ISA, 2011)

Foi então criada, em 1973, a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) pela fusão das empresas Comasp, Sanesp, SAEC, FESB, SBS e Sanevale, com o objetivo de planejar, construir e operar os sistemas de abastecimento de água e de coleta de esgoto em todo Estado. Em 1986, a SABESP tornou-se responsável pelo abastecimento metropolitano de água por meio dos sistemas Cantareira, Guarapiranga, Rio Claro, Billings, Alto Cotia e Baixo Cotia. (ISA, 2011; MATEUS, 2006; SABESP, 2011)

Na década de 90, com a criação do Programa Guarapiranga, R\$300 milhões foram gastos como investimentos para recuperação ambiental e saneamento na Bacia Hidrográfica da Guarapiranga, financiados pelo Banco Interamericano de Recuperação e Desenvolvimento (BIRD), SABESP, Prefeitura de São Paulo e Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. O Projeto tinha por objetivo específico a instalação de redes de esgotos e a reurbanização de favelas. Mesmo assim, os processos de degradação na Bacia continuaram ocorrendo. (ISA, 2011)

De 1991 a 2000, as áreas urbanas no entorno do Reservatório Guarapiranga aumentaram em quase 40%. Entretanto, apenas metade possuía algum sistema de coleta de esgotos e a maioria do esgoto coletado continua, ainda hoje, sendo despejada na represa sem tratamento, tornando o custo de tratamento desta água altíssimo. Em 2003, mais da metade da área total da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga encontrava-se alterada por atividades humanas, e parte dessa alteração (16%) diz respeito aos usos urbanos e o restante a usos diversos, como agricultura, mineração e solo exposto. As áreas com vegetação remanescente da Mata Atlântica – essenciais para a manutenção da capacidade de produção hídrica e para o equilíbrio ambiental da região – ocupavam, em 2003, apenas 37% da área original da bacia. (ISA, 2011)

Em 16 de janeiro de 2006, foi aprovada a Lei Estadual n.º 12.233 que tem como objetivo proteger e recuperar os mananciais da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga para reverter o processo de degradação e garantir o uso deste importante reservatório para o abastecimento público. (ISA, 2011; ALESP, 2006)

1.1.2. Condição atual do Reservatório Guarapiranga

A Política Estadual de Recursos Hídricos deve assegurar que a água, sendo recurso natural essencial à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem estar social, seja utilizada em padrões de qualidade satisfatórios por seus usuários e suas gerações futuras em todo o território do Estado de São Paulo. (ALESP, 1991; REDE DAS ÁGUAS, 2011)

Entretanto, o Reservatório Guarapiranga apresenta um quadro caracterizado por desequilíbrios e impactos ambientais devido à crescente ocupação urbana, com loteamentos desordenados nas porções de terra às margens do Reservatório e conseqüente ausência de infra-estrutura de saneamento básico (Figura 1.6) e com isso, distribuição insuficiente de água e contaminação do solo e da água do manancial. Estes desequilíbrios tendem a agravar os processos de erosão e assoreamento, comprometendo os recursos hídricos e afetando a dinâmica do sedimento, de forma que este se constitui um importante local para estudos de impacto ambiental (CAMPAGNOLI, 2002).



Figura 1.6 – Ocupação urbana próxima à chegada do Ribeirão Guavirutuba na Represa Guarapiranga. (WHATELY & CUNHA, 2006a)

Segundo o Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2006 (CETESB, 2007), os rios da Região Metropolitana de São Paulo foram gradualmente descaracterizados sob o aspecto sanitário e hidrológico devido ao intenso processo de urbanização da região, podendo-se relatar o progressivo recobrimento do solo permeável, as reversões de água de bacias circunvizinhas e o lançamento de enormes quantidades de esgoto diretamente nos cursos d'água. Campagnoli (2002) afirma, em seu estudo na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, que em épocas de estiagem há problemas de disponibilidade hídrica e conseqüente aumento da concentração de poluentes, de modo que o Reservatório Guarapiranga é bastante afetado. O relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2009 (CETESB, 2010) afirma que a porcentagem da população atendida pela coleta de esgotos na UGRHI 6 (Alto Tietê) é de 84% e a porcentagem de tratamento do esgoto coletado é de 44%.

Segundo o Instituto Socioambiental (ISA, 2011), uma porcentagem significativa das Áreas de Preservação Permanente (APP) encontra-se ocupada por usos humanos, com sérias conseqüências para o tratamento da água. O Instituto também aponta que a taxa de ocupação urbana na Guarapiranga compreende 17% da área da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga, enquanto que outras atividades como agricultura, mineração e desmatamento ocupam 42% da área, totalizando cerca de 59% de alteração da Bacia. O Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, ainda aponta a eutrofização como conseqüência da ação antrópica, sendo esta uma aceleração significativa do processo natural de enriquecimento por nitrogênio e fósforo em lagos, represas, rios e estuários, decorrentes da produção orgânica, ocasionando a floração de algas e gerando prejuízos à beleza cênica, à qualidade ambiental e à biota aquática, conforme visto na Figura 1.7 (CONAMA, 2004).

A água produzida pelo Sistema Guarapiranga abrange desde a captação de água bruta dos três mananciais – a Represa Guarapiranga, o Braço Taquacetuba da Represa Billings e o Reservatório Capivari – até o processo de tratamento e adução da água tratada para os reservatórios de distribuição (MATEUS, 2006). A Figura 1.8 apresenta a área de cobertura do sistema produtor de água da Guarapiranga.



Figura 1.7 – Processo de eutrofização no Reservatório Guarapiranga. (ESTADÃO, 2010)

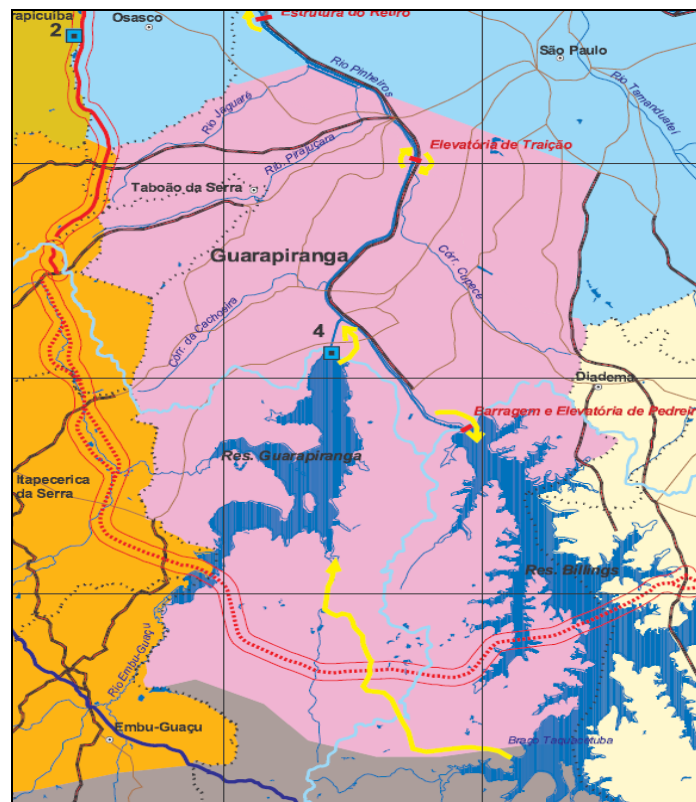


Figura 1.8 – Área de cobertura do sistema produtor de água da Guarapiranga (WHATELY & CUNHA, 2006b)

1.2. Sedimento

Segundo McManus, (1975 – apud DIAS, 2004), sedimento é um termo frequentemente usado com duplo significado, podendo designar tanto o material particulado depositado no fundo dos corpos de água natural como também o próprio depósito de material particulado. Sedimento também se refere ao material particulado em suspensão, como sedimento remobilizado.

Segundo Quinágua (2006), sedimento é a camada de material particulado encontrado no fundo dos corpos de água natural. É uma das matrizes mais complexas do ecossistema aquático, pois é responsável pelo transporte, liberação e acumulação de compostos tóxicos e nutrientes. Dessa forma, este compartimento ambiental pode representar uma fonte potencial de contaminação para o meio aquático, comprometendo a biota e a população que se utiliza das suas águas para fins de abastecimento (QUINÁGLIA, 2006).

O material que compõe o sedimento é resultado de contínuos processos de intemperismo e erosão sobre superfícies minerais e rochosas, que desprendem continuamente pequenas partículas desse material, sendo em seguida carregado por vento, gelo e água da superfície terrestre, podendo arrastar consigo metais e outros compostos presentes no ar, na água e no solo, e atingem frequentemente os corpos d'água. Também é resultado de processos químicos e biológicos naturais do ecossistema aquático e da deposição de matéria orgânica que ocorre nesses ambientes (CAMPAGNOLI, 2002). Sendo assim, o sedimento é formado por uma fração constituída de material inorgânico e uma fração constituída de material orgânico, variando em proporção, tamanho de partículas e em composição conforme a dinâmica do local de estudo. A ação antrópica também é fator preponderante em estudos de ambientes aquáticos devido ao despejo de esgotos não tratados e efluentes industriais e domésticos nos cursos d'água, que podem afetar de forma significativa a dinâmica geral do sistema. (QUINÁGLIA, 2006; MUDROCH & MACKNIGHT, 1991; MOREIRA & BOAVENTURA, 2003 – apud BOSTELMANN, 2006)

O sedimento constitui habitat para muitos organismos bênticos e epibênticos e ainda influencia o destino final de substâncias químicas em ecossistemas aquáticos por atuar como reservatório e, conseqüentemente, como fonte das substâncias presentes

nesses sistemas (CCME, 1999). Dias (2004) afirma que o estudo dos sedimentos é fundamental na avaliação de ambientes deposicionais.

Processos naturais responsáveis pela formação dos sedimentos podem ser alterados por atividades antrópicas e a análise de sedimentos fornece informações significativas sobre o meio ambiente. Sua caracterização química é necessária para o entendimento dos processos naturais e também da influência antrópica nesses processos (IAEA, 2003).

1.2.1. Avaliação da qualidade do sedimento

A Companhia Ambiental do estado de São Paulo, CETESB, faz uso de 34 variáveis para avaliação da qualidade de sedimentos, sendo divididas em:

- Variáveis físicas: granulometria (areia, silte e argila), série de resíduos (fixo, total e volátil) e umidade.
- Variáveis Químicas: orgânicas e inorgânicas.
- Variáveis hidrobiológicas: comunidade bentônica.
- Variáveis toxicológicas: deformidade em mento de *Chironomus sp.*, ensaio de toxicidade aguda/subletal com o anfípodo *Hyaella azteca*, ensaio de mutação reversa (teste de Ames) e teste de toxicidade aguda com bactéria *vibrio fischeri*.

Além disso, a concentração de metais no sedimento, normalmente, excede a sua concentração em água de três a cinco vezes. Isto implica em uma maior biodisponibilidade, já que uma pequena fração de sedimentos passa a assumir uma importância altamente considerável. Esta biodisponibilidade torna-se mais evidente se considerar organismos marinhos que filtram a água (BRYAN & LANGSTON, 1992).

Segundo Dias (2004), determinadas propriedades físicas dos sedimentos são fundamentais para estudar os depósitos sedimentares e a dinâmica sedimentar que os originou. Embora as partículas sedimentares apresentem dimensões com variabilidade muito elevada, Dias (2004) afirma que uma propriedade física importante é a classificação textural baseada na análise granulométrica – determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras de sedimento – que, segundo o autor, influencia os fenômenos de adsorção, mais frequentes nas frações silte e argila.

Quináglia (2006) e Bostelmann (2006) afirmam que metais podem ser encontrados em sedimentos e a sua fixação pode ocorrer por adsorção sobre a superfície das partículas minerais, por complexação com as partículas orgânicas, e por reações de precipitação. Os autores também afirmam que a capacidade de fixação dos metais no sedimento é diretamente influenciada pelas condições físico-químicas do meio: pH, concentração de sulfeto e a quantidade de matéria orgânica presente.

1.2.2. Determinação de metais em sedimento

A avaliação de sedimentos e sua relação com o meio ambiente tornaram-se importantes e necessárias nos últimos anos. Com o emprego da análise de sedimentos provenientes destes sistemas aquáticos, pode-se avaliar a contaminação por metais e compreender os fenômenos de transporte que ocorrem nestes sistemas complexos, além de traçar um histórico da poluição por metais (PRESLEY et al., 1980; AL-JUNDI et al., 1997).

A preparação da amostra inclui a homogeneização e secagem, sendo esta etapa de fundamental importância na análise de sedimentos.

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

A maioria das determinações de elementos maiores, menores e traço em sedimentos envolve técnicas como a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), ou Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS) e técnicas monoelementares como Espectrometria de Absorção Atômica, AAS. Alguns métodos eletroquímicos, espectrometria de massa por diluição isotópica, métodos fluorimétricos e espectrofotométricos também são usados.

A presença de metais em sedimentos pode estar associada à ação humana sobre o ecossistema aquático em estudo. Segundo a CETESB (2010), alguns dos metais que podem representar a interferência humana sobre o meio aquático são: cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco.

1.2.3. Monitoramento da qualidade de sedimentos

O sedimento tem sido cada vez mais utilizado em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antropogênicas sobre esses ambientes. Os Relatórios de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo de 2006, 2007 e 2008 (CETESB, 2007; CETESB, 2008; CETESB, 2009) explicam que a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) de número 6 é uma unidade utilizada pela CETESB para fins de monitoramento da qualidade da água e sedimento, e corresponde à unidade do Alto Tietê, composta por 39 municípios, abrangendo a parte superior do Rio Tietê desde a cabeceira até a Barragem do Reservatório de Pirapora, onde está incluído o Reservatório Guarapiranga. (CETESB, 2010)

A CETESB é o órgão ambiental responsável pela execução do monitoramento ambiental, em especial da qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, do ar e do solo, bem como pela realização de exames e análises necessárias ao exercício das atividades de licenciamento, fiscalização e monitoramento ambiental no Estado de São Paulo (ANA, 2005; CETESB, 2011). A CETESB também é responsável por um programa de monitoramento criado em 1974, que hoje é composto por 4 Redes de Monitoramento que permitem obter um diagnóstico da qualidade das águas e que, desde 2002, utiliza índices específicos para refletir a qualidade das águas em seus múltiplos usos (BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2011):

- IAP: Índice de qualidade das águas para fins de abastecimento público;
- IVA: Índice de qualidade das águas para preservação da vida aquática. Este índice é complementado pelos índices das comunidades aquáticas;
- IB: Índice de Balneabilidade.

Toda a rede de monitoramento gera um volume de dados anual superior a 60.000 análises químicas, físicas e biológicas, realizadas por seus laboratórios, sediados em São Paulo e nas agências ambientais distribuídas no Estado (CETESB, 2011). Os principais objetivos da rede de monitoramento das águas interiores são (CETESB, 2010):

- Avaliar a evolução da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo;
- Propiciar o levantamento das áreas prioritárias para o controle da poluição das águas, identificando trechos de rios e estuários onde a qualidade da água possa estar mais degradada, possibilitando ações preventivas e corretivas – pela CETESB e outros órgãos – como a construção de estações de tratamento de esgotos, emissários submarinos pelos municípios ou a adequação de lançamentos industriais;
- Subsidiar o diagnóstico e controle da qualidade das águas doces utilizadas para o abastecimento público, verificando se suas características são compatíveis com o tratamento existente, assim como para os múltiplos usos;
- Dar subsídio técnico para a execução dos Planos de Bacia e elaborar Relatórios de Situação dos Recursos Hídricos para a cobrança do uso da água e para o estudo do enquadramento dos corpos hídricos;
- Fornecer subsídios para a implementação da Política Nacional de Saneamento Básico.

O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo, 2009 (CETESB, 2010) destaca que a avaliação da qualidade do sedimento é importante na complementação das informações de qualidade das águas, utilizando-se Critérios de Qualidade dos Sedimentos (CQS), o que propicia uma integração com as informações da coluna d'água. Os Critérios de Qualidade dos Sedimentos considera a classificação nas diferentes linhas de evidência: a concentração de substâncias químicas, ecotoxicidade, mutagenicidade e comunidade bentônica.

Segundo o Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2006 (CETESB, 2007), para que os pontos de amostragem sejam representativos da dinâmica geral do sistema, a coleta de sedimento em ambientes lênticos – ambientes aquáticos de água parada, com movimento lento ou estagnado (CONAMA, 2005) – tem sido realizada em pelo menos uma localidade do corpo central, onde os processos de sedimentação e produção estão mais claramente definidos e estabilizados, e em

distância tal que receba as influências da maioria de seus contribuintes – a cerca de 2 km da barragem – sem que os impactos causados pelas regras de operação da represa interfiram diretamente no resultado da referida amostragem.

A CETESB utiliza como critérios de avaliação da qualidade de sedimentos um total de 63 variáveis de qualidade divididas nos grupos de variáveis físicas, químicas, microbiológicas, hidrobiológicas e toxicológicas. No grupo das variáveis químicas, são determinadas substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo estas últimas: alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, fósforo, ferro, manganês, mercúrio, níquel, nitrogênio e zinco (CETESB, 2010).

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

Substâncias químicas liberadas para o meio ambiente por processos naturais ou humanos podem entrar nos ecossistemas aquáticos e, em contato com a fase particulada, depositar-se na camada superficial do sedimento. Assim, com o acúmulo dessas substâncias no decorrer do tempo, o sedimento pode atuar como reservatório de longo prazo de substâncias químicas para o ambiente aquático e para os organismos que vivem ou têm contato direto com o sedimento. Essas substâncias ou elementos químicos representam riscos potencialmente significativos e, por isso, o sedimento compreende um importante compartimento do ambiente aquático. (CCME, 1999)

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

consistentemente definidas: abaixo de TEL, ou a faixa de concentração em que raramente são esperados efeitos biológicos adversos (menos de 25% de ocorrência); a faixa entre TEL e PEL, em que ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos; e a faixa acima de PEL, ou a faixa na qual freqüentemente ocorrem efeitos biológicos adversos (mais de 50% de ocorrência). (CCME, 1999)

Os valores orientadores TEL são também denominados ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*), que são valores de concentração de substâncias químicas em sedimentos de água doce e em sedimentos marinhos superficiais, quantificados por protocolos analíticos padronizados para cada substância. Na quantificação de metais em sedimentos, a escolha do método de digestão depende do uso pretendido para os resultados (quantificação da fração biodisponível ou avaliação geoquímica total). Como os ISQG's têm o objetivo de avaliar potenciais efeitos biológicos, os métodos de extração de metais traço removem a fração biologicamente disponível dos metais, e não os metais residuais (ligados à fração mineral do sedimento). Então, a “concentração total” refere-se à concentração de metais recuperados utilizando métodos de extração com água régia, ácido nítrico ou ácido clorídrico. Os valores orientadores de qualidade de sedimento devem ser reconhecidos como valores que refletem informação complementar em casos de informação confiável insuficiente ou inexistente sobre dados de toxicidade de sedimento. (CCME, 1999)

Apesar da variedade de potenciais usos, os valores orientadores de qualidade de sedimento são suscetíveis de serem aplicados como ferramentas úteis na avaliação de risco potencial da exposição de substâncias químicas no sedimento e na formulação inicial de decisões de manejo (aceitabilidade de disposição em águas superficiais, remediação necessária, maior investigação local e priorização de locais). Os ISQG's também se destinam ao uso em conjunto com outras informações complementares, que incluem concentrações basais em determinados locais, concentrações de outras substâncias de ocorrência natural, avaliação biológica, valores orientadores de qualidade ambiental de outros componentes (água, tecidos biológicos e solo) e são desenvolvidos unicamente para fins científicos. (CCME, 1999)

Tabela 1.1 – Valores orientadores de qualidade de sedimento (água doce) para proteção da vida aquática (CCME, 1999)

	TEL	PEL
As	5,9	17,0
Cd	0,6	3,5
Cr	37,3	90,0
Cu	35,7	197,0
Ni	18,0	35,9
Pb	35,0	91,3
Zn	123	315

1.2.5. Toxicidade dos elementos

A seguir, são apresentados alguns dos elementos que podem representar risco à vida aquática ou à saúde humana:

Arsênio: Não é um elemento muito abundante e está presente em alguns minérios e em áreas vulcânicas. É geralmente encontrado na poeira de exaustão liberada na calcinação de alguns sulfetos metálicos de origem mineral. Tem ciclo rápido através dos sistemas água, terra, e ar. Baixos níveis de ingestão (1 a 10 mg L⁻¹) por longos períodos podem levar a um quadro de toxicidade aguda, e o envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema nervoso central, levando ao coma e eventual morte (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Cádmio: É um elemento muito raro e é geralmente encontrado em quantidades-traço. É encontrado em águas naturais devido à descarga de efluentes industriais, e também no ar devido à queima de combustíveis fósseis. O Cádmio não tem nenhuma função essencial comprovada ao ser humano, porém é um metal de elevado potencial tóxico e tem efeito bioacumulativo nos organismos aquáticos, que possibilita sua entrada na cadeia alimentar. Este metal pode ser causa de vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, retardamento do crescimento, possivelmente anemia, doenças crônicas em idosos e câncer (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Chumbo: É encontrado geralmente a partir de um minério denominado galena. O chumbo está presente no ar devido à queima de combustíveis fósseis, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos (por possível contaminação), e na água devido a descargas de efluentes industriais. Tem propriedades cumulativas no organismo e pode provocar envenenamento crônico, com sérios efeitos sobre o sistema nervoso central. O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permitido de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ pela portaria 1469 do Ministério da Saúde (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Cobre: Ocorre geralmente em águas naturais em concentrações inferiores a $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Algumas das fontes de Cobre para o meio ambiente decorrem da corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes industriais e escoamento através do solo por lixiviação. Este metal tem alta afinidade por materiais argilosos, óxidos de ferro e manganês, e materiais carbonatados, portanto é encontrado em altas concentrações no sedimento. Em concentrações elevadas (20 a 100 mg L^{-1} por dia), o Cobre pode causar lesões no fígado. Entretanto, para os peixes, as doses elevadas deste metal são extremamente nocivas devido à coagulação da mucosa nas brânquias e conseqüente asfixia. O Cobre também pode ser usado como algicida na forma de CuSO_4 em concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Para abastecimento público, a concentração máxima permitida de Cobre é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ segundo o Water Quality Criteria (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Cromo: O Cromo é um metal de grande importância industrial, sendo utilizado em diversas aplicações. As concentrações deste metal em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Possui dois estados de oxidação, Cr^{3+} e Cr^{6+} . O primeiro é de essencial importância ao metabolismo humano. O Cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno, e os limites máximos estabelecidos para o Cr são feitos em função do Cromo hexavalente (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Mercúrio: É um metal raro, porém está distribuído em todos os compartimentos geológicos: hidrosfera, litosfera, atmosfera e biosfera. É encontrado em quase todos os tipos de minérios, e está presente em maiores quantidades em regiões próximas a atividades vulcânicas, sendo sua ocorrência favorecida pelas fontes antrópicas. Apresenta um ciclo biogeoquímico complexo e ocorre naturalmente em ambientes

aquáticos, podendo fixar-se com facilidade no sedimento. O padrão de potabilidade fixado pela portaria 1469 do Ministério da Saúde é de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$. É um metal bioacumulativo, podendo estar presente em níveis críticos dentro da cadeia alimentar, sua contaminação resulta em efeitos tóxicos sobre a organização biológica, dependendo da forma química em que se encontra. (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Níquel: É encontrado em alguns tipos de minérios e sua aplicação industrial envolve a produção de aço e de outras ligas metálicas ferrosas e não ferrosas. Em águas superficiais naturais pode chegar a concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Doses elevadas de Níquel no organismo podem levar a dermatites, e afetar os sistemas cardíaco e respiratório. Em ambientes aquáticos, o Níquel precipita com a secreção da mucosa produzida nas brânquias dos peixes, obstruindo a troca gasosa e causando morte por asfixia (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

Zinco: É um elemento produzido mundialmente e exerce um papel importante do ponto de vista biológico. É um metal comum em águas naturais e normalmente suas concentrações em águas superficiais estão entre $<0,001$ e $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, mas também ocorre devido à ação antropogênica. O Zinco é um elemento essencial para o crescimento. Entretanto, o efeito do Zinco sobre os peixes é muito semelhante ao do níquel, e os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ como valor máximo permitido. Em altas concentrações o Zinco acumula-se nos tecidos do organismo humano, tornando-se prejudicial à saúde (LEE, 2004; BOSTELMANN, 2006; CETESB, 2008).

1.3. Trabalhos desenvolvidos na região do Reservatório Guarapiranga

Um trabalho conduzido por Padial (2008) apresenta análises das concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Zn e outros parâmetros em um total de onze amostras de sedimento coletadas ao longo do Reservatório Guarapiranga. A técnica utilizada para a quantificação dos metais foi Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Foram utilizados como referência os valores orientadores de qualidade de sedimento estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*, TEL e PEL para concentração de metais em sedimento. Os resultados

mostraram incremento na concentração dos metais, ao longo dos pontos analisados, no sentido montante-barragem, exceto para as concentrações de Pb, que se encontravam abaixo do limite de detecção do método para todos os pontos. Os valores mostraram concentrações de Cd e Cu acima de PEL para todos os pontos, de Cr para apenas um ponto, de Ni para seis pontos e de Zn para um ponto. Entretanto, o trabalho de Padial (2008) concluiu que os metais presentes no reservatório Guarapiranga não se encontravam biodisponíveis para assimilação pelos organismos, considerando a quantidade de sulfeto determinado nas amostras de sedimento.

Richter e colaboradores (2007) avaliaram o grau de contaminação da água do Reservatório Guarapiranga através das técnicas analíticas de Redissolução Voltamétrica por Onda Quadrada (SSWV) para os metais Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} e Eletroforese Capilar (EC) para os parâmetros Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , F^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Li^+ . Esse estudo verificou um quadro de contaminação significativa do Sistema Guarapiranga, particularmente nos córregos Guavirutuba e Itupu, onde há contaminação por fosfato e amônio, com concentrações muito superiores ao máximo estabelecido pela Legislação Brasileira. Este quadro está relacionado, segundo os autores, à alta densidade demográfica, à falta de saneamento básico e ao grande número de moradias irregulares. Nos mesmos córregos, os demais íons, exceto o nitrato, apresentaram concentrações elevadas. Os resultados da pesquisa revelam que o cobre presente provém da adição de sais de cobre para evitar proliferação de algas. Os íons chumbo, mercúrio, lítio, fluoreto, cloreto, sulfato, potássio, sódio, cálcio e magnésio apresentam concentrações bem inferiores aos valores máximos permitidos, embora o chumbo ainda se apresente em quantidades preocupantes. Eventos de chuva podem causar possíveis interferências na variabilidade das concentrações de espécies químicas presentes na água de superfície, seja por diluição ou contribuição por enriquecimento via escoamento de solos.

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

da contaminação do sedimento constitui ferramenta importante para o monitoramento ambiental. Foi medida a quantidade instantânea de material sedimentar em trânsito por medições diretas e equipamentos portáteis. O Reservatório Guarapiranga apresentou uma taxa de sedimentação bastante acelerada e os volumes de depósito sedimentar revelaram-se notavelmente altos. Grande parte do volume de sedimento gerado nos últimos 30 - 40 anos estão retidos em antigas cavas de mineração ao longo das várzeas do Rio Embu-Mirim. O uso do solo no futuro causa preocupação devido ao aumento de áreas de loteamento e os impactos decorrentes dessa situação tendem a contribuir com o potencial erosivo. A área da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga apresenta tendência de aumento das taxas de sedimentação com o crescimento urbano e possui extensas áreas de deposição argilosa.

Patella (1998) estudou a caracterização biogeoquímica dos estoques de metais (Cd, Cr, Ni, Pb, Cu e Zn) e nutrientes em testemunhos de sedimentos e particulados do Reservatório do Guarapiranga. Para efeito de comparação, a autora adotou valores de concentração de metais presentes no Folhelho Médio Mundial. O estudo conclui que os perfis de concentração de metais e nutrientes no sedimento refletem a progressiva ocupação de uso dos solos na bacia hidrográfica, e que a possível liberação desses metais biodisponíveis, seja por meio de processos naturais ou antrópicos, pode trazer sérios comprometimentos à qualidade da água e da biota.

O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2009 (CETESB, 2010) contém os resultados dos programas de monitoramento de qualidade dos corpos hídricos localizados em todo o Estado de São Paulo. O relatório mostra que, em todo o Estado, os corpos hídricos apresentam desconformidades nas concentrações de alumínio dissolvido, ferro dissolvido e manganês em águas, e explica que estes podem ser indicadores de processos erosivos, responsáveis pela entrada desses metais nos corpos d'água. O relatório também afirma que a presença de metais como cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco está associada ao lançamento de efluentes industriais. Para avaliação da qualidade de sedimentos, as concentrações das espécies químicas são determinadas na fração total do sedimento e, em alguns casos, a classificação relativa às análises químicas pode refletir o potencial do sedimento em disponibilizar substâncias químicas para a coluna d'água, de modo que a ausência de efeito tóxico a organismos expostos a sedimentos com classificação química ÓTIMA ou BOA pode indicar a

indisponibilidade de contaminantes em concentrações acima dos limites de referência; classificação química do sedimento nas categorias RUIM ou PÉSSIMA sugere a presença de compostos químicos ou misturas em interações que potencializem a ação tóxica aos organismos. Em síntese, os principais problemas observados na UGRHI 6 (Alto Tietê), unidade de característica industrial, estão relacionados ao lançamento de efluentes de origem industrial e doméstica, com conseqüente carência de oxigênio, eutrofização e toxicidade, além da erosão marginal. Esta unidade (UGRHI 6) apresentou classificação similar ao ano anterior.

Em 2006, ocorreu o “Seminário Guarapiranga 2006: Proposição de ações prioritárias para garantir água de boa qualidade para abastecimento público”. O evento com duração de três dias (de 30 de maio a 1ª de junho) foi realizado no Solo Sagrado de Guarapiranga, em Parelheiros, e reuniu 162 especialistas das comunidades científica, acadêmica, de movimentos sociais e de moradores da região, tendo como objetivo apontar questões e soluções para os problemas do Reservatório Guarapiranga; também participaram membros de organizações governamentais e não-governamentais. A discussão dos resultados ocorreu no último dia do evento, que gerou a “Carta da Guarapiranga: Água boa para os próximos 100 anos de represa”, contendo as principais recomendações para os próximos 100 anos. Em agosto de 2006, os participantes do Seminário Guarapiranga 2006 se reuniram no Senac para verificar os mapas e aprimorar as propostas contidas na Carta da Guarapiranga. Resultaram, assim, 63 propostas de ação e ações prioritárias que contém metas e responsáveis pela execução destas. Dentre os projetos de ação, está a presença da SABESP na apresentação de um plano de investimentos para diminuir o despejo de esgotos no Reservatório. (WHATELY & CUNHA, 2006b)

Com o acentuado processo de degradação e a expansão urbana desordenada, o Instituto Socioambiental, uma organização da sociedade civil fundada em 1994 (ISA, 2011), criou em novembro de 2007 a campanha “De Olho nos Mananciais”, coordenada pelo Programa Mananciais de São Paulo, cujo objetivo é desenvolver o monitoramento dos mananciais que abastecem a Região Metropolitana de São Paulo – Guarapiranga, Billings e Sistema Cantareira – com diagnósticos socioambientais participativos, seminário para proposição de ações de recuperação e conservação, proposição de políticas públicas, campanhas de ação e mobilização da sociedade e coloca à disposição

do público um conjunto de informações para esclarecimento sobre a ameaça de escassez de água das fontes que abastecem as grandes cidades, como São Paulo. Estas informações estão disponíveis no endereço eletrônico www.mananciais.org.br. (ISA, 2011)

O Programa de Recuperação de Mananciais, coordenado pelo governo do Estado de São Paulo e com a parceria da Prefeitura de São Paulo, prevê o investimento de R\$1,22 bilhão em obras de urbanização e infra-estrutura das favelas localizadas nas áreas das bacias Guarapiranga, Billings, Alto Tietê/Cabeceiras, Cantareira e Cotia, com início das obras em 2008 e previsão de conclusão em 2011. As obras têm por objetivo atender à necessidade urgente de implantação das redes de drenagem, de esgotos e de água, bem como realizar a pavimentação em 456 favelas da região, de modo a atenuar o impacto causado nas regiões dos reservatórios em decorrência dos loteamentos irregulares. (PCSP, 2008)

1.4. Objetivos

Este trabalho de pesquisa teve por objetivo avaliar a concentração de metais e elementos traço presentes em amostras de sedimento superficial coletadas em cinco pontos definidos do Reservatório Guarapiranga, feitas em duas campanhas de coleta, abril de 2009 e junho de 2010.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Utilização da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), para a quantificação de elementos maiores (Ca, Fe, K e Na), elementos traço (As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn) nos sedimentos;
- Utilização da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (GF AAS) para a determinação de Cd e Pb e Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio (CV AAS) para determinação de Hg;
- Utilização da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) para a determinação dos elementos: Alumínio, Bário, Berílio, Cálcio, Cádmio, Cobalto, Chumbo, Cobre, Crômio, Ferro, Lítio, Magnésio, Manganês, Molibdênio, Mercúrio, Níquel, Potássio, Sódio, Titânio, Vanádio e Zinco;

- Comparar os valores de concentração total de metais e elementos traço obtidos pela técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental para as amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga com os valores de referência do NASC (*North American Shale Composite*) (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) e da UCC (*Upper Continental Crust*) (WEDEPOHL, 1995);
- Comparar os valores de concentração dos metais e elementos traço obtidos pelas técnicas de ICP OES, CV AAS e GF AAS para as amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga com os valores orientadores de concentração estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes, de âmbito nacional, tal como o CONAMA, e internacional, tal como o CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*);
- Comparar os valores de concentração determinados nas duas campanhas de coleta para melhor compreensão da dinâmica do sistema aquático, quanto à variação da concentração de metais com o tempo, verificando a influência das alterações climáticas e sazonais, e atuação antrópica sobre o sistema aquático;
- Comparar os valores de concentração de metais com os valores anuais da CETESB e com outros trabalhos desenvolvidos na região.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS

São várias as metodologias analíticas utilizadas para a determinação de metais e outros elementos de interesse em sedimentos, mas nesse capítulo foram feitas considerações somente sobre as técnicas analíticas utilizadas neste estudo.

2.1. Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

Existem no mínimo 50 elementos de ocorrência natural que possuem isótopos radioativos, com um nêutron a mais que seus isótopos estáveis. Isto significa que espécies radioativas podem ser criadas por bombardeamento com nêutrons, sendo um procedimento tipicamente realizado em reator nuclear, apesar de serem usadas outras fontes de nêutrons em alguns casos. Um núcleo de interesse absorve um nêutron, tornando-se um núcleo radioativo. Por meio da detecção do decaimento deste núcleo – podendo ser feita com grande sensibilidade – pode-se medir a concentração do elemento de interesse na amostra. (LBL, 2000)

A Análise por Ativação com Nêutrons, NAA, desenvolvida em 1936, é uma técnica analítica sensível e útil em análises multielementares qualitativas e quantitativas de elementos maiores, menores e traço, em amostras de quase todas as áreas científicas e técnicas. Para muitos elementos e aplicações, a NAA oferece sensibilidades superiores em relação a outros métodos. Devido à sua precisão e confiabilidade, a NAA é geralmente reconhecida como um método de referência quando novos procedimentos são desenvolvidos ou quando outros métodos produzem resultados não-conformes. (GLASCOCK, 2010)

Os requisitos básicos necessários para analisar uma amostra por NAA são: uma fonte de nêutrons; instrumentos apropriados para a detecção de raios gama (detectores); e um conhecimento detalhado das reações nucleares que ocorrem quando os nêutrons interagem com os núcleos do material alvo. (GLASCOCK, 2010)

A aplicação mundial da NAA é tão difundida que se estima aproximadamente 100.000 amostras submetidas à análise a cada ano (GLASCOCK, 2010). Esta técnica vem sendo largamente utilizada para a análises de solos e sedimentos (REZAEI et al, 2010; CRISTACHE et al, 2009; LLOYD et al, 2005; AL-JUNDI & RANDLE, 2001; DINESCU et al, 1998), e no Brasil essa técnica vem sendo utilizada em diferentes estudos e regiões pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN-SP (AMORIM et al, 2007, 2008, 2009; FÁVARO et al, 2000; FIGUEIREDO et al, 2009; LARIZZATTI et al, 2001).

2.1.1. Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

A técnica de Análise por Ativação com Nêutrons é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de elementos traço, devido à sua alta sensibilidade. A principal vantagem é a capacidade de determinação multielementar simultânea e com alta sensibilidade, sendo possível a determinação em níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$ até concentrações elevadas (%), com boa exatidão e precisão. É uma técnica não destrutiva, que preenche dois requisitos básicos: especificidade, ou a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua, o sinal obtido com o elemento de interesse e a seletividade, que é a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais da mesma natureza. (BOSTELMANN, 2006; LBL, 2000)

A técnica consiste na irradiação de um dado material com nêutrons, formando radionuclídeos artificiais. Após a irradiação, a emissão gama decorrente do decaimento nuclear do material radioativo é medida por espectrometria gama. A Figura 2.1 apresenta, de forma simplificada, o processo esquemático da formação de um radionuclídeo artificial pela irradiação de um núcleo alvo por um nêutron incidente.

Quando um nêutron interage com um núcleo-alvo por meio de uma colisão não-elástica, um núcleo composto é formado em um estado excitado e a energia de excitação do núcleo composto é devido à energia de ligação do nêutron com o núcleo. O núcleo composto decairá quase instantaneamente para uma configuração mais estável através da emissão de um ou mais raios gama característicos. Em muitos casos, essa nova configuração gera um núcleo radioativo, que também decai pela emissão de um ou mais

raios gama atrasados característicos, mas a um ritmo muito mais lento, de acordo com a meia-vida única do núcleo radioativo. Dependendo da espécie radioativa em particular, a meia-vida pode variar de frações de segundos até vários anos. (GLASCOCK, 2010)

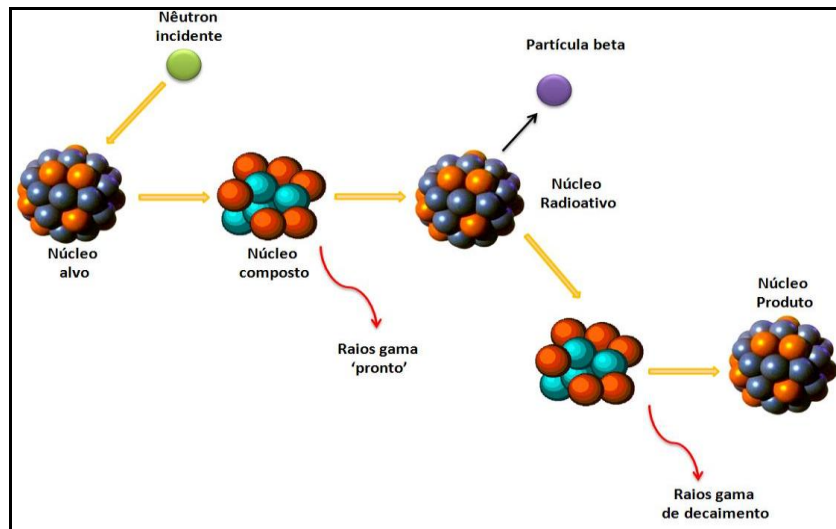


Figura 2.1 – Processo esquemático da formação de um radionuclídeo artificial pela técnica de INAA.

Embora existam várias fontes de nêutrons (reatores, aceleradores, e os emissores de nêutrons radioisotópicos) pode-se usar, para NAA, reatores nucleares com grandes fluxos de nêutrons decorrentes da fissão do urânio, que oferecem as mais altas sensibilidades disponíveis para a maioria dos elementos. Existem diferentes tipos de reatores nucleares e a distribuição de energia e os fluxos de nêutrons podem variar consideravelmente, dependendo da posição no interior do reator e dos materiais utilizados para moderar os nêutrons de fissão primária. No entanto, a distribuição de energia dos nêutrons é bastante ampla e geralmente dividida em três componentes principais: nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos. (GLASCOCK, 2010)

Os nêutrons térmicos são nêutrons de baixa energia (energias abaixo de 0,5 eV) em equilíbrio térmico com os átomos do moderador do reator. À temperatura ambiente, o espectro de energia de nêutrons térmicos é melhor descrito por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann com uma energia média de 0,025 eV e uma velocidade mais provável de 2200 m/s. Em posições de maior irradiação no reator, 90-95% dos nêutrons

que bombardeiam uma amostra são nêutrons térmicos. Em geral, um reator de 1 MW tem um pico de fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 10^{13} nêutrons por centímetro quadrado por segundo. (GLASCOCK, 2010)

Com detectores de estado sólido e dados informatizados de processamento, geralmente é possível medir simultaneamente mais de trinta elementos na maioria dos tipos de amostra sem tratamento químico. A aplicação de procedimentos puramente instrumentais é comumente chamada de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) e é uma das vantagens mais importantes da NAA em relação a outras técnicas analíticas. (GLASCOCK, 2010)

2.1.2. Espectrometria Gama

Com relação ao tempo decorrido até a medida, a NAA enquadra-se em duas categorias: (1) análise por ativação com nêutrons pela medida de raios gama prontos, PGNAA (*Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), onde as medições ocorrem durante a irradiação, ou (2) análise por ativação com nêutrons pela análise de raios gama atrasados, DGNAA (*Delayed Gamma-ray Neutron Activation Analysis*), onde as medidas seguem o decaimento radioativo. A última categoria é mais comum quando se menciona NAA e é geralmente aceita quando se pretende a medição dos raios gama atrasados. Cerca de 70% dos elementos têm propriedades adequadas para a medição por NAA. (GLASCOCK, 2010)

A DGNAA (também chamada NAA convencional) é útil para a grande maioria dos elementos que produzem nuclídeos radioativos. A técnica é flexível com relação ao tempo, de tal forma que a sensibilidade de radionuclídeos de meia-vida longa sofre a interferência de radionuclídeos de meia-vida mais curta, mas pode ser melhorada com a espera pelo decaimento dos radionuclídeos de meia-vida curta. Essa seletividade é uma das principais vantagens da DGNAA sobre outros métodos analíticos. (GLASCOCK, 2010)

Os instrumentos utilizados para medir os raios gama em amostras radioativas geralmente consistem de um detector de material semicondutor, eletrônica associada e um computador ligado a um analisador multicanal. A maioria dos laboratórios de NAA

opera com um ou mais detectores de germânio hiperpuro (HPGe), que funcionam à temperatura intrínseca do nitrogênio líquido (77 K) através da montagem do cristal semiconductor de HPGe em um criostato a vácuo, termicamente ligado a uma haste de cobre, que fica em contato com o nitrogênio líquido. Embora os detectores HPGe existam em muitos projetos e tamanhos diferentes, o tipo mais comum de detector é o detector coaxial, que na NAA é útil para a medição de raios gama com energias entre de 60 keV e 3,0 MeV. (GLASCOCK, 2010)

As duas características de desempenho mais importantes que requerem consideração quando se compra um detector HPGe novo são a resolução e a eficiência. Outras características a considerar são a forma de pico, a relação pico-Compton, dimensões e forma do cristal e preço. (GLASCOCK, 2010)

A resolução do detector é uma medida da sua capacidade de separar picos muito próximos em um espectro. Em geral, a resolução do detector é especificada em termos da largura total na metade da altura máxima, FWHM (*Full Width at Half Maximum*), do fotopico de 122 keV do Co-57 e do fotopico de 1332 keV do Co-60. Para a maioria das aplicações da NAA, um detector com resolução de 1,0 keV para baixas energias (121,97 keV) e 1,8 keV para energias mais altas (1332,49 keV) é suficiente. (GLASCOCK, 2010)

A eficiência do detector depende da energia da radiação medida e do ângulo sólido entre a amostra e o volume ativo do cristal do detector. Um detector de maior volume terá uma maior eficiência. Em geral, a eficiência do detector é medida em relação a um detector de 3 por 3 polegadas de iodeto de sódio usando uma fonte de Co-60 (raios gama de 1332 keV) a uma distância de 25 centímetros da face do cristal. Uma regra empírica geral para detectores de germânio é de 1% de eficiência por cada 5 cm³ de volume ativo. À medida que aumenta o volume do detector, a resolução do detector gradualmente diminui. Para a maioria das aplicações de NAA, um detector HPGe de 15 a 30 % de eficiência é suficiente. (GLASCOCK, 2010)

O procedimento geralmente utilizado para calcular a concentração de um elemento numa amostra desconhecida é irradiar esta amostra junto com um padrão de comparação, contendo uma quantidade conhecida do elemento de interesse. Este é o caso do método comparativo, em que a amostra é irradiada juntamente com um padrão e

ambos são medidos no mesmo detector, o que permite que as concentrações desconhecidas dos elementos de interesse na amostra possam ser diretamente calculadas a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão, conhecendo-se as massas dos mesmos (GLASCOCK, 2010; BOSTELMANN, 2006). Ao realizar as irradiações, os tempos de irradiação, de decaimento e de contagem são normalmente fixados para todas as amostras e os padrões de tal forma que os fatores dependentes do tempo se cancelam. A equação utilizada para calcular a concentração de um elemento na amostra desconhecida em relação ao padrão de comparação é apresentada na Equação 2.1.

$$C_{i_a} = \frac{(A_{i_a} m_p C_{i_p}) e^{-\lambda(t_a - t_p)}}{A_{i_p} m_a} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde

C_{i_a} : Concentração do elemento i na amostra

C_{i_p} : Concentração do elemento i no padrão

A_{i_a} : Atividade do elemento i na amostra

A_{i_p} : Atividade do elemento i no padrão

m_p e m_a : massas da amostra e do padrão, respectivamente

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão

As sensibilidades da técnica de NAA são dependentes dos parâmetros de irradiação (fluxo de nêutrons, tempo de irradiação e tempo de decaimento), condições de medição (tempo de medição, eficiência do detector), parâmetros nucleares dos elementos a serem medidos (abundância isotópica, seção de choque de nêutrons, meia-

vida, abundância de raios gama). A precisão de uma determinação individual em NAA geralmente varia entre 1 a 10 % do valor informado. (GLASCOCK, 2010)

2.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Praticamente qualquer elemento metálico pode ser determinado quantitativamente usando-se as absorções características dos átomos. A Espectrometria de Absorção Atômica é um método sensível para a determinação quantitativa de mais de 60 elementos. Para muitos elementos, os limites de detecção para AAS com atomização eletrotérmica estão entre 0,002 e 0,01 ng mL⁻¹. Na Espectroscopia de Absorção Atômica, AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), as espécies absorvedoras são átomos livres ou os seus íons e as únicas transições que ocorrem são entre níveis atômicos de energia. Conseqüentemente, um espectro de absorção atômica consiste de linhas bem definidas. Um comprimento de onda que alcança a sensibilidade de medidas de absorção é frequentemente necessário para se obter uma relação linear entre o sinal ótico e a concentração de analito. (SHRIVER et al, 2006; SKOOG et al, 1998)

Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação de vários tipos de radiação com a matéria. Espectrometria e métodos espectrométricos referem-se à medida da intensidade da radiação feita por um dispositivo eletrônico. (SKOOG et al, 1998)

2.2.1. Princípios da técnica de AAS

Os métodos baseados na medida da absorção atômica são altamente específicos, porque as linhas de absorção são muito estreitas e as energias de transição eletrônica são únicas para cada elemento. (SKOOG et al, 1998)

Em Espectrometria de Absorção Atômica, a amostra é exposta à radiação de comprimentos de onda específicos emitida por uma lâmpada, cujas energias dos fótons emitidos são exatamente a mesma que pode ser absorvidas pelos átomos livres do elemento de interesse (Figura 2.2). Para cada elemento que se deseja determinar, existe uma lâmpada diferente. Um monocromador é colocado após o atomizador para

selecionar a passagem do comprimento de onda desejado para o detector. (SHRIVER et al, 2006)

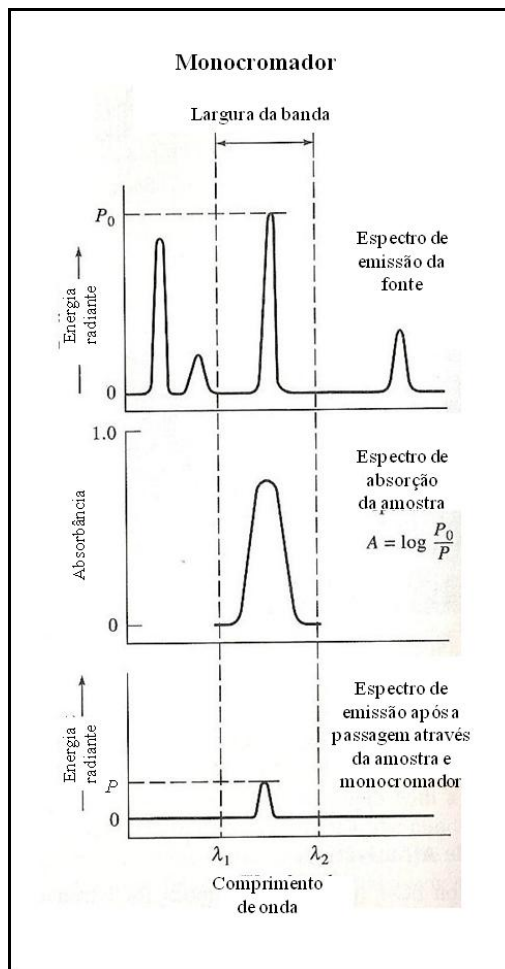


Figura 2.2 – Linhas de absorção e de emissão em um espectro de absorção atômica (SKOOG et al, 1998)

As principais diferenças entre os instrumentos se originam dos diferentes métodos empregados para converter o analito em átomos livres, por meio de um processo chamado de atomização. Um tipo comum de atomizador é o forno de grafite (aquecimento eletrotérmico), que atinge temperaturas iguais aos atomizadores por chama, mas os limites de detecção podem ser 1000 vezes melhores. O aumento da sensibilidade é devido à capacidade de gerar átomos rapidamente e mantê-los no

caminho ótico por mais tempo. Outra vantagem do forno de grafite é que se podem analisar amostras sólidas diretamente. (SHRIVER et al, 2006; SKOOG et al, 1998)

O método de introdução da amostra é determinante para a exatidão, precisão e limite de detecção nas medidas espectrométricas. O objetivo do sistema de introdução é transferir uma quantidade representativa e reprodutível de amostra para o atomizador. A facilidade com a qual a introdução de amostra pode ser realizada é fortemente dependente do estado físico e químico do analito e da matriz da amostra. Para amostras sólidas de materiais refratários, a introdução de amostra é normalmente o maior problema, enquanto que, para soluções aquosas e amostras gasosas é mais fácil. Por isso, a maioria dos estudos que utilizam espectroscopia atômica é realizada com soluções aquosas. (SKOOG et al, 1998)

A fonte de radiação mais comum para medidas de absorção atômica é a lâmpada de catodo oco (Figura 2.3). Este tipo de lâmpada consiste de um anodo de tungstênio e um catodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio a uma pressão de 1 a 5 torr. O catodo é feito com o metal que se pretende determinar. No interior da lâmpada ocorre a ionização do gás inerte quando um potencial da ordem de 300 V é aplicado através dos eletrodos, gerando uma corrente de 5 a 15 mA quando os íons e elétrons migram para os eletrodos. Os cátions gasosos adquirem energia cinética suficiente para arrancar alguns átomos metálicos da superfície do catodo, produzindo uma nuvem de átomos metálicos em estado excitado, que retornam ao estado fundamental pela emissão de radiação característica. A eficiência da lâmpada depende do potencial de operação; altos potenciais e altas correntes de operação fornecem altas intensidades, entretanto, podem causar efeito de auto-absorção pela maior produção de átomos não excitados na nuvem atômica, que podem absorver parte da radiação emitida pelos átomos excitados. (SKOOG et al, 1998)

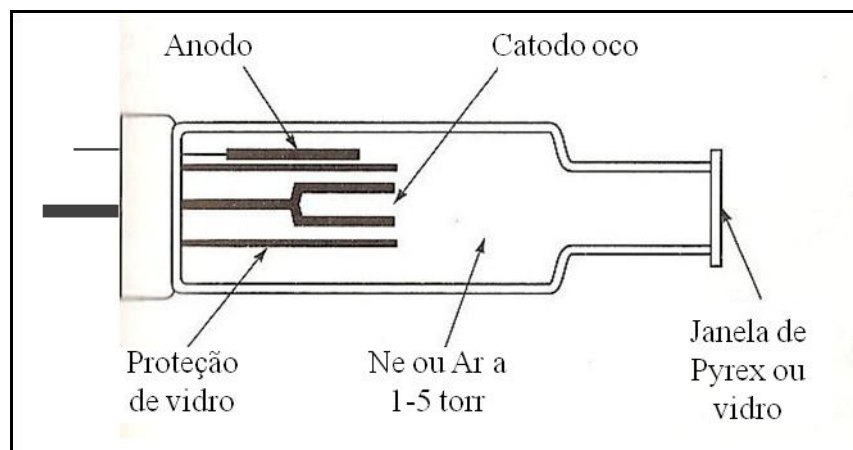


Figura 2.3 – Secção transversal de uma lâmpada de cátodo oco (SKOOG et al, 1998)

Geralmente, para analisar um elemento em particular, prepara-se um conjunto de padrões de calibração em uma matriz semelhante à da amostra. Padrões e amostra são analisados sob as mesmas condições (SHRIVER et al, 2006), conforme apresentado na Figura 2.4. Entretanto, são encontradas interferências de dois tipos em AAS: interferência espectral, quando a absorção ou emissão de uma espécie interferente sobrepõe à absorção ou emissão do analito de tal modo que a resolução torna-se impossível; interferência química, resultante de vários processos químicos que ocorrem durante a atomização e alteram as características de absorção do analito.

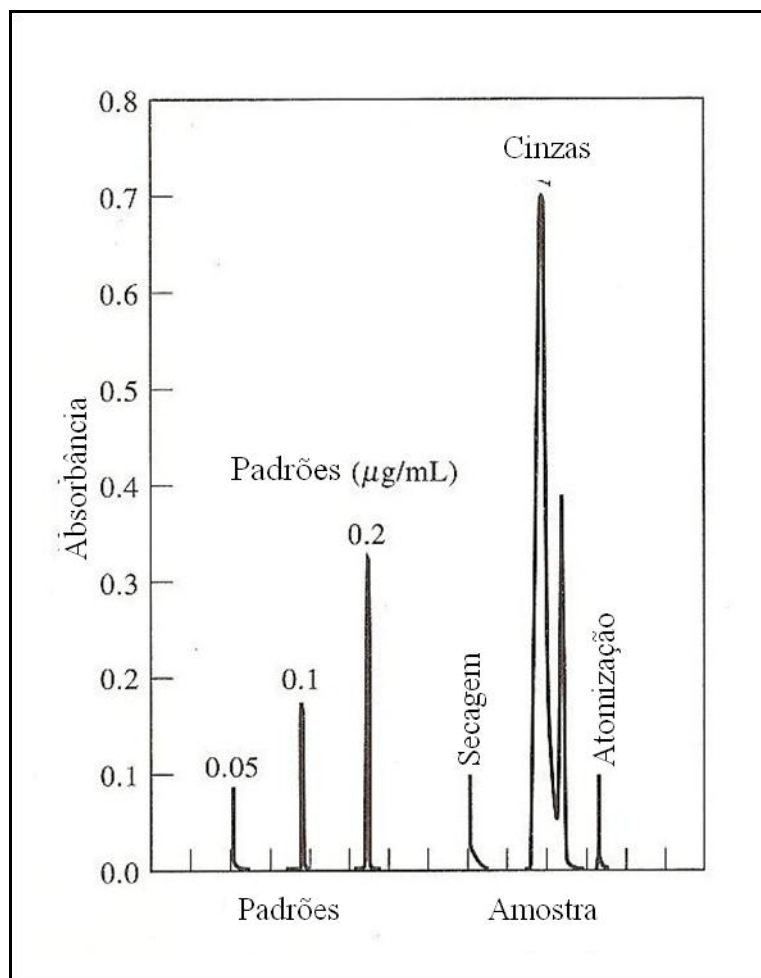


Figura 2.4 – Típico sinal de saída de uma amostra e um padrão em um espectrômetro equipado com atomizador eletrotérmico. (SKOOG et al, 1998)

2.2.2. Preparação da amostra

Muitas amostras de interesse, tais como solos, tecidos animais, plantas, produtos de petróleo e minerais não são diretamente solúveis em solventes comuns, sendo necessário um tratamento preliminar extensivo de extração para se obter a solução do analito em uma forma adequada para a atomização. Alguns dos métodos mais comuns usados para decomposição e dissolução de amostras incluem tratamento com ácidos minerais a altas temperaturas, oxidação com ácido sulfúrico, nítrico ou perclórico. Entretanto, a decomposição e dissolução da amostra consomem mais tempo, podem causar a perda do analito e introduzem mais erros na medida. (BOCK, 1979 – apud SKOOG et al, 1998)

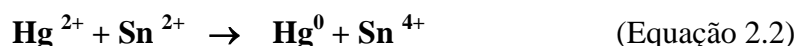
A Agência de Proteção Ambiental Americana, USEPA, disponibiliza alguns métodos como guias para realização de procedimentos analíticos na digestão de amostras para determinação elementar utilizando técnicas espectroscópicas, visando à aplicação de métodos de extração. O método USEPA-SW-846 é um procedimento de extração com ácido nítrico – ou, alternativamente para alguns elementos, ácido clorídrico – que utiliza aquecimento assistido por microondas para a dissolução de alguns elementos presentes em amostras de sedimentos, solos, lodos e óleos. Entretanto, o método não proporciona a decomposição total da amostra, de modo que a concentração de analito não reflete sua concentração total na amostra. (USEPA, 2007)

Para determinação elementar através da técnica de AAS, também são desenvolvidos em laboratório outros métodos de digestão de amostras para a adequada extração do analito, de acordo com os objetivos pretendidos para cada estudo.

2.2.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)

A técnica de vapor frio consiste de um método de atomização frequentemente utilizado na determinação de mercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica, por tratar-se de um elemento metálico com considerável pressão de vapor à temperatura ambiente. O método promove a vaporização fria do mercúrio presente na amostra, seguida pela medida de absorção atômica. (SKOOG et al, 1998)

Neste tipo de análise, o mercúrio é convertido a Hg^{2+} por tratamento das amostras com uma mistura oxidante de ácido nítrico e ácido sulfúrico, seguida pela redução do Hg^{2+} para mercúrio metálico (Hg^0) pela reação com $SnCl_2$, conforme mostrado na equação 2.2. A redução é feita em sistema fechado, usando argônio ou nitrogênio, como gás de arraste, que borbulha na solução. Os átomos de mercúrio metálico são transportados pelo gás de arraste para um tubo (ou cela) de absorção, que é colocado no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica, onde é realizada a medida de absorção a 253,7 nm. A quantidade de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica. (SKOOG et al, 1998; BEATY & KERBER, 1993; BACCAN, 1994)



A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, em comparação com o método de atomização por chama, pois todo o mercúrio da solução é quimicamente atomizado e transportado para a cela. Em geral, os limites de detecção do método se encontram na faixa de ppb, com concentrações inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (SKOOG et al, 1998; BEATY & KERBER, 1993; BACCAN, 1994).

2.2.4. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GFAAS)

A técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite, GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*), aplica-se à determinação de vários elementos metálicos e é indicada, quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações (inferiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$). Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, essa técnica sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada, com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos. (BEATY & KERBER, 1993)

A técnica é baseada no mesmo princípio que o FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por Chama), mas a atomização se faz por aquecimento elétrico (eletrotérmico), no lugar de atomização por chama. (SKOOG et al, 1998; BEATY & KERBER, 1993)

Atomizadores eletrotérmicos surgiram comercialmente em meados de 1970. Estes atomizadores proporcionam maior sensibilidade em relação ao atomizador por chama, porque permitem que toda a amostra introduzida (alguns microlitros) seja rapidamente atomizada e o tempo de residência da amostra no caminho ótico é de um segundo ou mais. (SKOOG et al, 1998)

A Figura 2.5 apresenta a seção transversal de um tubo de grafite. Um discreto volume da amostra pré-digerida é introduzido diretamente no interior do tubo de grafite por meio de uma micropipeta ou através de amostrador automático. As etapas de

aquecimento da amostra ocorrem dentro do tubo de grafite aquecido eletricamente através da conexão do tubo com dois contatos elétricos. O aquecimento do tubo ocorre em três estágios: dessolvatação, ignição ou queima e atomização, conforme mostrado na Figura 2.6. Na dessolvatação, ocorre a secagem da amostra a uma temperatura entre 90-120°C. Em seguida, na ignição, a amostra é calcinada e ocorre a decomposição da matéria orgânica e de moléculas inorgânicas com temperaturas superiores a 500°C. Após a calcinação da amostra, com um súbito aumento da corrente, a temperatura do tubo eleva-se para 2000 a 3000°C, proporcionando a atomização da amostra. (SKOOG et al, 1998; BEATY & KERBER, 1993; HARRIS, 2005)

O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal e o detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorbância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor, até uma concentração limite. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica. (BEATY & KERBER, 1993)

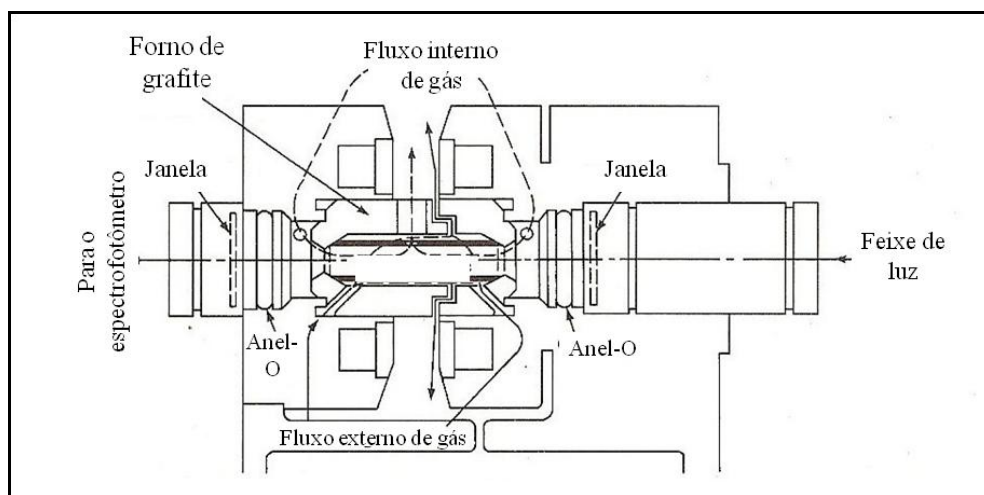


Figura 2.5 – Seção transversal de um tubo de grafite típico utilizado para atomização eletrotérmica. (SKOOG et al, 1998)

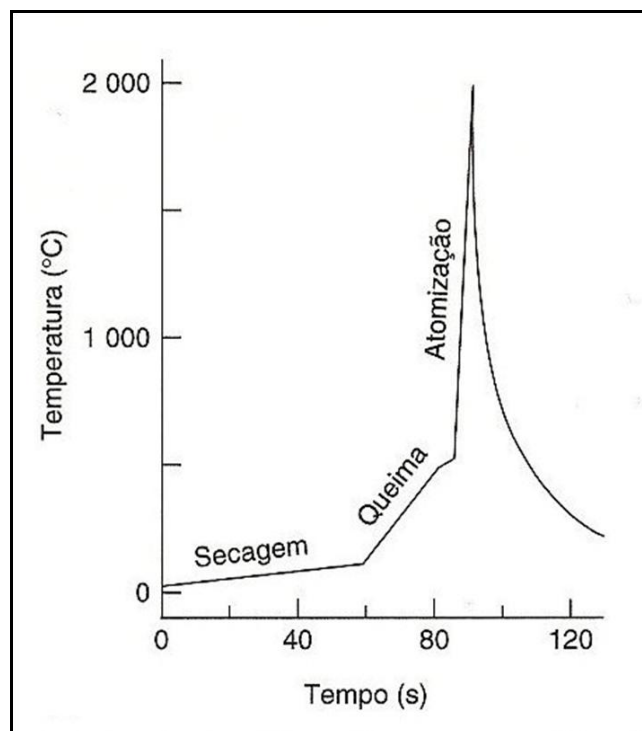


Figura 2.6 – Etapas de aquecimento em um atomizador eletrotérmico (HARRIS, 2005)

Para o gás de purga, geralmente é utilizado argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando a oxidação do forno (BEATY & KERBER, 1993). O tubo possui dois fluxos de argônio: um externo, que previne o contato com o ar do meio externo, que poderia causar a incineração do tubo e um fluxo interno, que passa através das duas extremidades do tubo e previne não apenas o contato do tubo com o ar do meio externo, mas também promove o arraste dos vapores formados nas etapas de aquecimento para limpeza do tubo (SKOOG et al, 1998).

Os tubos de grafite são frequentemente fabricados com uma plataforma interna, localizada abaixo do orifício de entrada da amostra. Esta plataforma, conhecida como plataforma de L'vov, permite o aquecimento da amostra pelo contato com o ambiente interno do tubo e não com as paredes do tubo, que poderia causar um aquecimento desigual da amostra. Dessa forma, a plataforma de L'vov faz com que os resultados sejam mais reprodutíveis. Para evitar a difusão do analito na grafite do tubo devido a efeitos de matriz em algumas amostras – o que causaria a redução do sinal analítico – os

tubos são revestidos com uma fina camada de carbono pirolítico que sela os poros do tubo de grafite. (SKOOG et al, 1998)

Atomizadores eletrotérmicos oferecem a vantagem de se obter altas sensibilidades utilizando volumes pequenos de amostra (entre 0,5 e 10 μL). Entretanto, métodos eletrotérmicos são lentos, necessitando de alguns minutos para cada determinação. Este método é geralmente aplicado quando se necessita de limites de detecção não alcançados por outros métodos. (SKOOG et al, 1998)

2.3. Espectrometria de Emissão com fonte de plasma

Historicamente, a Espectroscopia de Emissão Atômica tem utilizado a fonte de plasma como a mais importante fonte de atomização e excitação de elementos metálicos. A espectrometria de emissão oferece diversas vantagens quando comparada a métodos espectrométricos de absorção atômica, tais como baixa interferência entre elementos na mesma amostra, como consequência direta das altas temperaturas alcançadas pelo método, e a obtenção multielementar simultânea de espectros de emissão. Outra vantagem do método é que a fonte de plasma permite a determinação de baixas concentrações dos elementos que tendem a formar compostos refratários (óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio), altamente resistentes à decomposição térmica e mesmo de elementos não-metálicos, como cloro, bromo, iodo e enxofre. Efeitos de interferência na ionização são pequenos ou inexistentes, provavelmente porque a concentração de elétrons decorrente da ionização do plasma de argônio é grande comparada àquela resultante da ionização dos componentes da amostra. (SKOOG et al, 1998)

2.3.1. Princípios da Espectroscopia de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado

A princípio, todos os elementos metálicos podem ser determinados pela espectrometria de emissão. Entretanto, as condições normais de operação utilizadas para a maioria dos elementos são inadequadas para a determinação dos metais alcalinos. (SKOOG et al, 1998)

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa de condução elétrica contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons. No plasma de argônio – frequentemente utilizado em espectrometria de emissão – íons argônio e elétrons são o princípio das espécies condutoras. Uma vez formado, o plasma de argônio é capaz de absorver energia suficiente de fonte externa para manter a temperatura a um nível em que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente e pode chegar a uma temperatura de 10.000 K. (SKOOG et al, 1998)

A fonte de Plasma Indutivamente Acoplado é uma das fontes mais comercializadas e consiste de três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de argônio; este conjunto é chamado de tocha. Dependendo do desenho da tocha, a taxa total de argônio consumido é de 5 a 20 L min⁻¹ e o diâmetro do tubo maior, cerca de 2,5 cm. Ao redor da extremidade superior deste tubo, passa uma bobina de indução alimentada por um gerador de radio-frequência, capaz de produzir 0,5 a 2 kW de potência e cerca de 27 ou 41 MHz. A Figura 2.7 apresenta a seção transversal de uma tocha. (SKOOG et al, 1998)

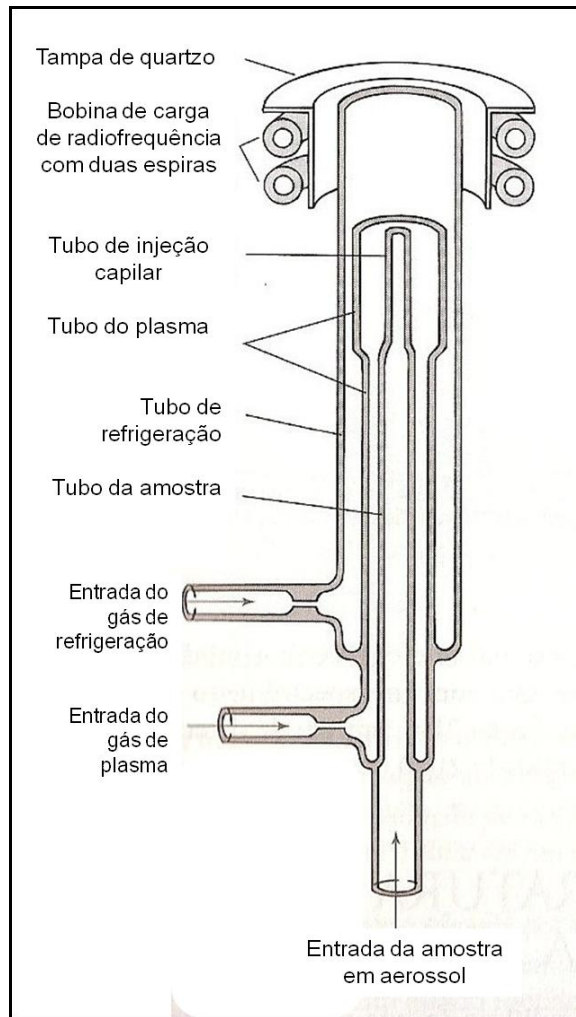


Figura 2.7 – Seção transversal de uma tocha típica utilizada em espectroscopia de emissão. (HARRIS, 2005)

A ionização do fluxo de argônio é iniciada pela faísca produzida por uma bobina de Tesla e os íons resultantes e seus elétrons associados interagem com o campo magnético oscilante produzido pela bobina de indução. Esta interação faz com que os íons e elétrons fluam no sentido do campo magnético e ocorre aquecimento ôhmico, como consequência da resistência dos íons e elétrons a este movimento. (SKOOG et al, 1998)

A temperatura do plasma formado é alta suficiente para que seja necessário o isolamento térmico do tubo externo de quartzo. Consegue-se este isolamento através de um fluxo tangencial de argônio ao redor da parede interna do maior tubo, que passa

radialmente ao centro do plasma. A Figura 2.8 apresenta as temperaturas atingidas pelo plasma em diferentes regiões da tocha. (SKOOG et al, 1998)

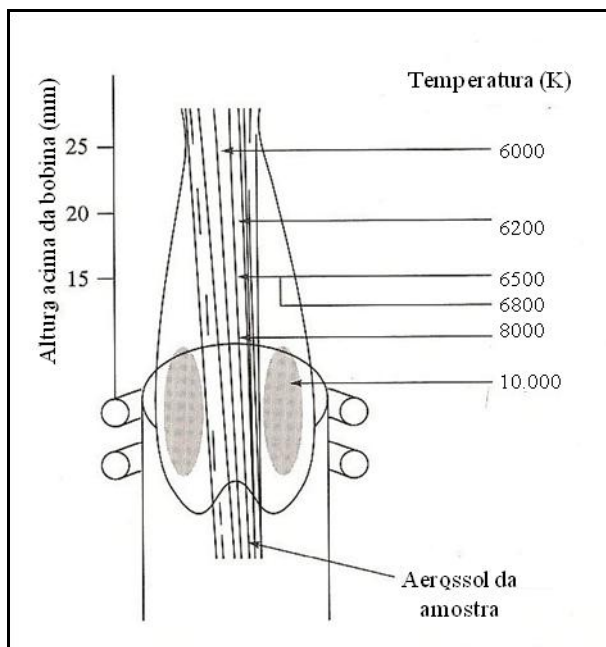


Figura 2.8 – Perfil de temperaturas atingidas pelo plasma de argônio (SKOOG et al, 1998)

A amostra é carregada até a tocha por um fluxo de argônio de $0,3$ a $1,5 \text{ L min}^{-1}$ através do tubo central de quartzo (Figura 2.9). A introdução da amostra no fluxo de argônio ocorre por meio de sistemas de introdução de amostra iguais aos utilizados na técnica de AAS. Para Espectrometria de Emissão, os sistemas de introdução de amostra mais comuns são os nebulizadores, utilizados para introdução de amostras líquidas. (SKOOG et al, 1998)

A tocha pode ser posicionada radial ou horizontalmente em relação ao espectrômetro. Em uma tocha de configuração radial, a observação espectral é geralmente feita em uma altura de 15 a 20 mm acima da bobina de indução, sendo considerada a região mais adequada e notavelmente livre das linhas de emissão do argônio. Muitas das linhas de emissão mais sensíveis que estão nesta região do plasma são de íons como Ca^+ , Ca^{2+} , Cd^+ , Cr^{2+} e Mn^{2+} . Em uma tocha de configuração

horizontal é utilizada a radiação emitida do centro do plasma, que pode melhorar os limites de detecção por um fator de 4 a 10. (SKOOG et al, 1998)

A atomização ocorre em um ambiente quimicamente inerte, que tende a aumentar o tempo de vida do analito por prevenir a formação de óxidos. Além disso, a temperatura do plasma é relativamente uniforme, tendo como consequência a ausência de efeitos de auto-absorção e auto-reversão. (SKOOG et al, 1998)

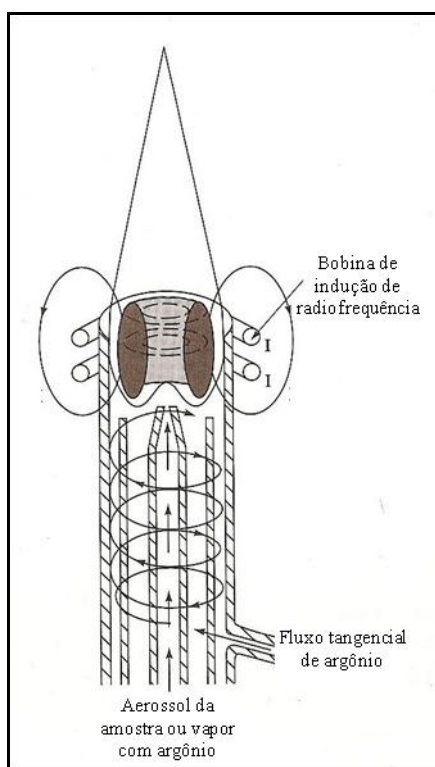


Figura 2.9 – Isolamento térmico do tubo externo em relação ao plasma através do fluxo radial de argônio (SKOOG et al, 1998)

Os espectros de emissão do plasma são frequentemente bastante complexos, sendo constituídos de centenas, ou mesmo de milhares de linhas de emissão para cada elemento. Assim, a determinação dependerá da consideração de quais outros elementos estão presentes na amostra além do analito e se há alguma probabilidade de sobreposição de linhas. (SKOOG et al, 1998)

A curva de calibração para espectrometria de emissão freqüentemente consiste de um gráfico da corrente de saída ou da voltagem de um transdutor em função da concentração de analito e, freqüentemente, é linear. Entretanto, a maior causa de não linearidade é o efeito de auto-absorção, em que o sinal de saída é reduzido pela absorção da energia pelos átomos não excitados no meio. Este efeito torna-se evidente somente em altas concentrações de analito e faz com que a curva de calibração incline-se em direção ao eixo horizontal. (SKOOG et al, 1998)

Efeitos de interferência química e interferência de matriz são significativamente mais baixos em fontes de plasma em relação a outras fontes. Entretanto, em baixas concentrações de analito, a emissão de radiação de fundo devido à recombinação dos íons argônio com os elétrons é suficientemente grande para necessitar de uma correção. (SKOOG et al, 1998)

Os limites de detecção utilizando fontes de plasma indutivamente acoplado são comparáveis ou melhores que os procedimentos de Absorção Atômica, de modo que a maioria dos elementos pode ser detectada a níveis de 10 ppb ou menos. (SKOOG et al, 1998)

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

A técnica de ICP OES (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado) aplica-se a uma grande faixa de metais, mesmo para os elementos chamados refratários (elementos que formam óxidos estáveis e não se decompõem facilmente com a temperatura da chama). As altas temperaturas geradas nesta técnica fornecem excelente sensibilidade para muitos elementos refratários, eliminando interferências químicas. Genericamente, os limites de detecção, estão na faixa de concentração entre os fornecidos pelo GFAAS e a FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama). (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998; BACCAN, 1994)

A técnica de ICP OES é uma técnica que usa plasma de argônio como fonte de excitação dos elementos presentes na amostra. O plasma de argônio é formado pela

ação do campo magnético da bobina sobre o argônio na tocha. A tocha consiste de tubos concêntricos com fluxo de argônio independentes para cada um. O topo da tocha é centrado de uma bobina de radiofrequência (RF), que é a fonte de energia do sistema. Depois da ignição, o plasma é propagado indutivamente com o campo gerado na bobina de radiofrequência. (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998; BACCAN, 1994)

A amostra é introduzida dentro de uma câmara de mistura, onde é direcionada até o tubo central da tocha do ICP OES. Os átomos da amostra em contato com a energia do plasma produzem linhas de emissão específicas para cada elemento. A intensidade de cada linha é proporcional à concentração do elemento de interesse. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com uma curva analítica (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998; BACCAN, 1994).

Para a determinação da concentração dos elementos de interesse em amostras sólidas pela técnica de ICP OES, é necessária digestão prévia das amostras. A digestão consiste em submeter a amostra a um processo de aquecimento em meio ácido e sistema fechado.

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Localização e amostragem do sedimento

Cerca de 1 kg de sedimento foi coletado em cada um dos cinco pontos localizados ao longo do Reservatório Guarapiranga (SG1, SG2, SG3, SG4 e SG5) e foram feitas duas campanhas de coleta para os mesmos pontos: abril de 2009 e junho de 2010. A amostragem do sedimento foi realizada pela CETESB e a Figura 3.1 apresenta uma imagem de satélite do Reservatório Guarapiranga com a localização dos pontos de coleta fixados pela CETESB por dispositivo GPS (*Global Positioning System*).



Figura 3.1 – Reservatório Guarapiranga e marcadores da localização dos pontos de amostragem
(*Google Earth*, 2011)

A seguir, apresenta-se a descrição e localização geográfica de cada local de amostragem:

- PONTO SG01: Braço do rio Embu-Mirim a cerca de 300 metros a jusante da estrada de Cumbica S 23°42'375'' e W 046°46'026'' – Profundidade: 3,5 metros (Figura 3.2).
- PONTO SG02: Braço do rio Embu-Guaçú a cerca de 1 km a montante da ponte do rodoanel. S 23°46'153'' e W 46°46'564'' – Profundidade: 6,0 metros (Figura 3.3).
- PONTO SG03: Braço do Rio Parelheiros – a cerca de 1 km a montante da Ilha dos Eucaliptos. S 23°45'107'' e W 46°43'318'' – Profundidade: 4,1 metros (Figura 3.4).
- PONTO SG04: No meio do Corpo Central em frente ao clube de campo Castelo. S 23°43'021'' e W 46°43'213'' – Profundidade: 8,5 metros (Figura 3.5).
- PONTO SG05: No meio do Corpo Central em frente ao Parque Guarapiranga a cerca de 500 metros a montante da captação da SABESP. S 23°40'351'' e W 46°43'434'' (Figura 3.6).

A localização dos pontos de coleta das amostras de sedimento é apresentada a seguir com suas imagens de satélite.

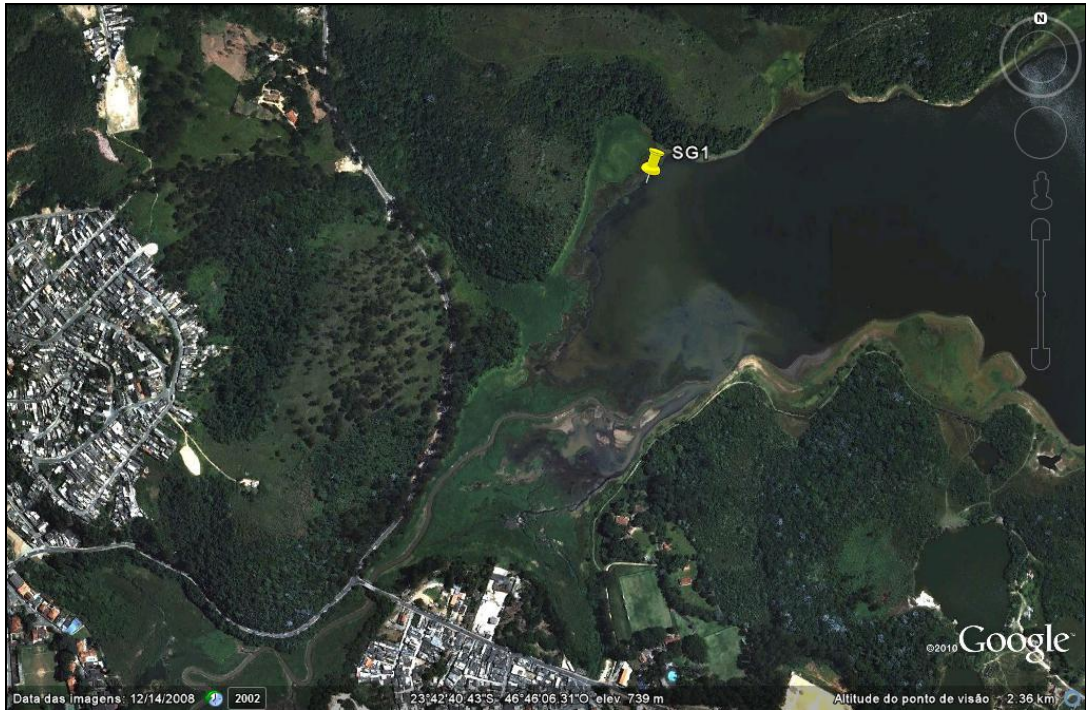


Figura 3.2 – Ponto SG1: braço do Rio Embu-Mirim, (*Google Earth*, 2011)

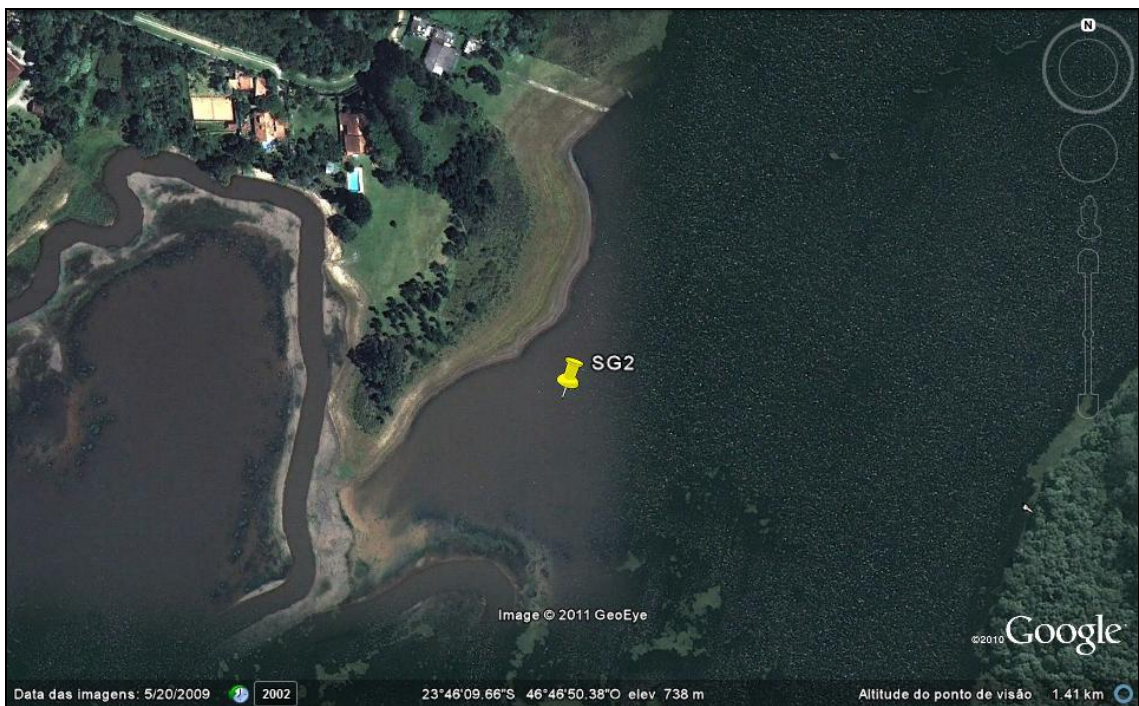


Figura 3.3 – Ponto SG2: braço do Rio Embu-Guaçu (*Google Earth*, 2011)

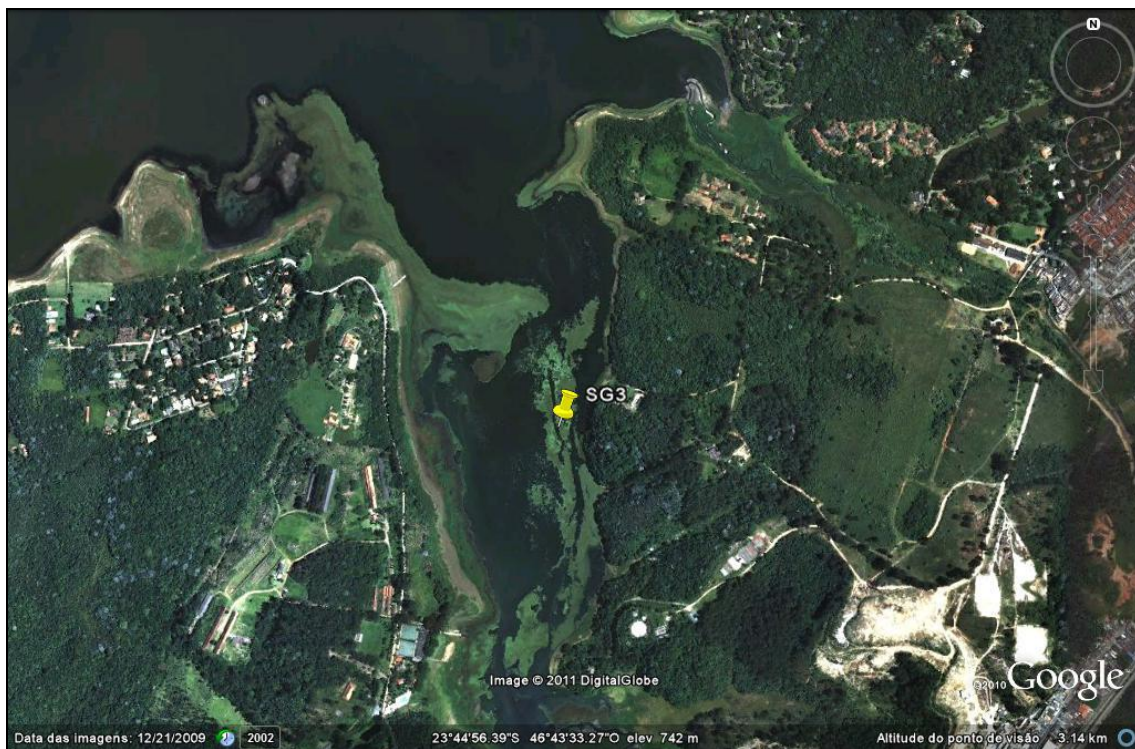


Figura 3.4 – Ponto SG3: braço do Rio Parelheiros (*Google Earth*, 2011)

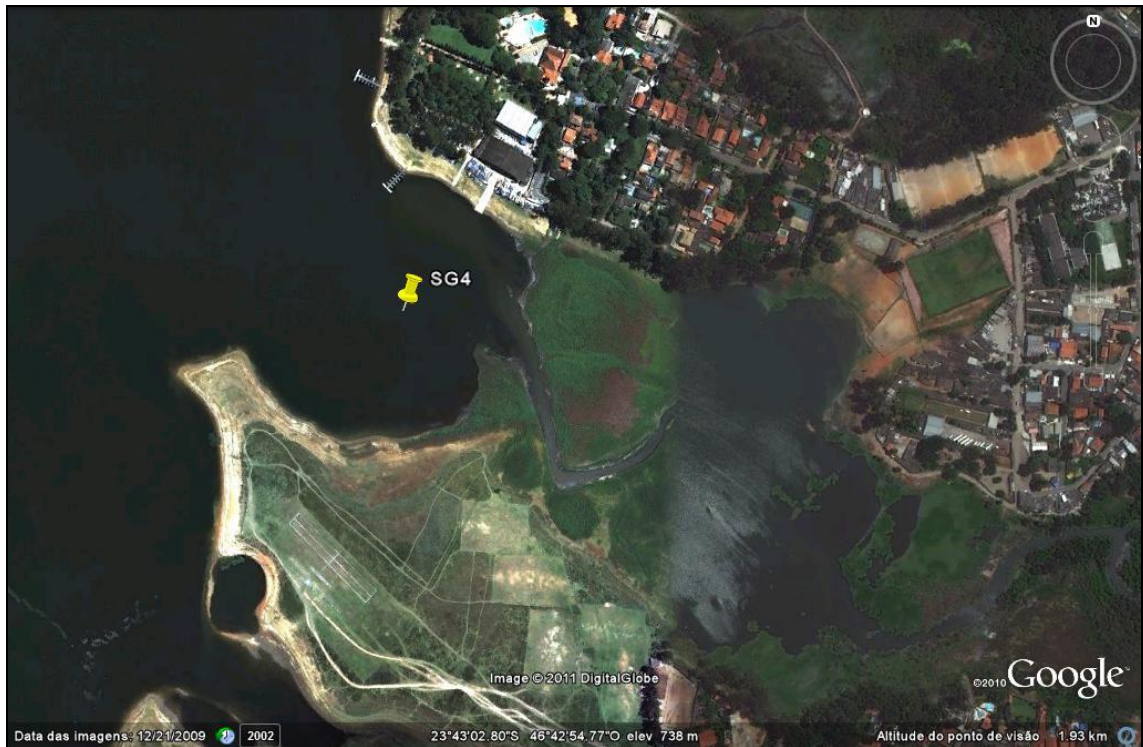


Figura 3.5 – Ponto SG4: no meio do corpo central do reservatório, em frente ao Clube de Campo Castelo (*Google Earth*, 2011)

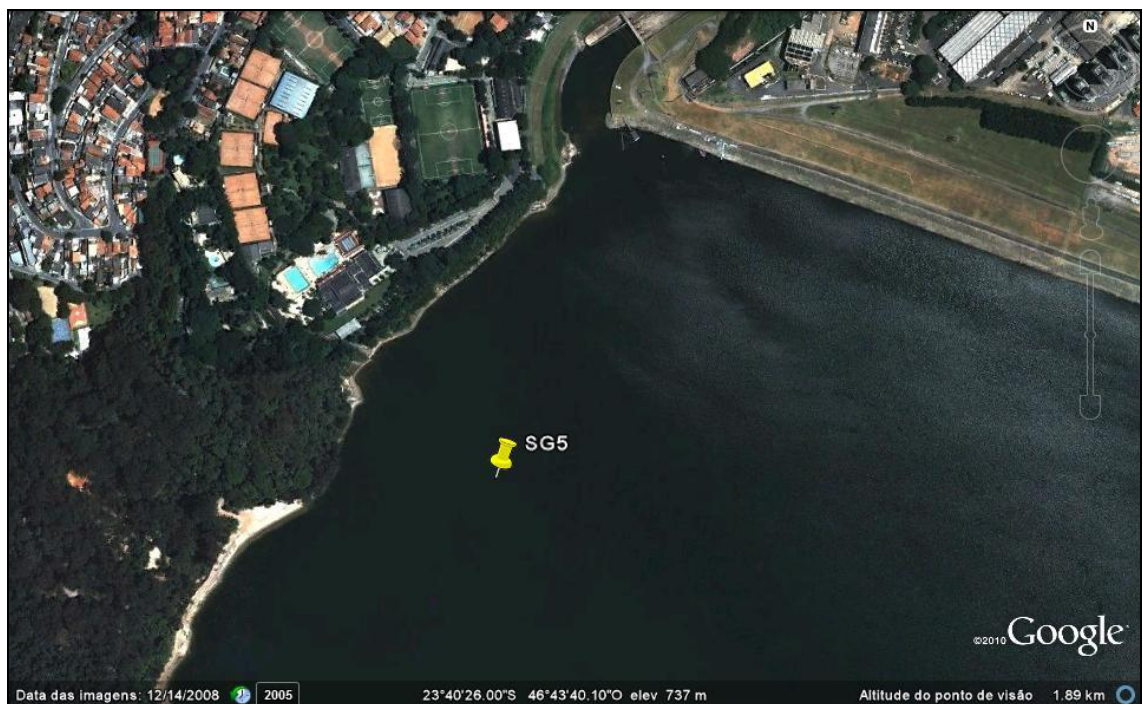


Figura 3.6 – Ponto SG5: no meio do corpo central do reservatório, a cerca de 500 metros do ponto de captação de água da SABESP (*Google Earth*, 2011)

3.2. Coleta das amostras de sedimento

Para minimizar os erros de medida, cada ponto de coleta deve ser amostrado da mesma forma, dentro da região de estudo, usando um conjunto de procedimentos padronizados e as mesmas ferramentas. A amostragem aleatória simples é apropriada para estimar médias e o total das variáveis ambientais em uma população homogênea. Para bacias hidrográficas e programas de avaliação regional, uma amostragem probabilística deve ser a mais adequada. Entretanto, uma amostragem alvo é apropriada quando o objetivo é investigar a presença ou ausência de contaminantes em níveis preocupantes, ou comparar sedimentos específicos com condições de referência ou valores orientadores. Também é indicada para um pequeno número de amostras e possui custo relativamente baixo. (USEPA, 2001)

Somente sedimentos amostrados corretamente devem ser usados para subsequente ensaio físico-químico, biológico ou toxicológico. A maioria dos dispositivos de coleta de sedimento é desenhada para isolar e recuperar um volume específico e uma área de superfície do sedimento, com o mínimo de distúrbio da integridade da amostra e sem a contaminação da mesma. A profundidade de penetração no sedimento também é fator de importância; geralmente, os depósitos mais recentes de sedimento, assim como alguns organismos, são encontrados na profundidade de 10 a 15 cm da camada superficial. Esta profundidade (superficial) é adequada quando o estudo não enfoca o histórico de contaminação. (USEPA, 2001)

Foi utilizado, para amostragem do sedimento do Reservatório Guarapiranga, o amostrador *Van Veen*. Este amostrador (Figura 3.7) é adequado para coleta de sedimentos em lagos profundos, rios, ambientes marinhos e águas de fortes correntes; consegue amostrar uma camada de 0 a 30 cm do sedimento e um volume entre 18 e 75 L. Pertence à categoria dos amostradores de garra (*grab samplers*) e é constituído de um conjunto de bocas que se fecham quando em contato com o sedimento de fundo. O desenho do amostrador permite que a água passe através dele durante a descida até o sedimento, reduzindo distúrbios causados por ondas. É adequado para a maioria dos substratos não compactados ou para quando se necessita de grandes quantidades de amostra, sendo relativamente fácil de operar. Geralmente esse amostrador é fabricado em aço inoxidável, entretanto, a estrutura metálica pode contaminar a amostra e pode causar lavagem da

mesma devido ao fechamento das bocas, resultando em perda de sedimentos finos. (USEPA, 2001)

Após a coleta, deve ser utilizado recipiente e material adequados para armazenamento das amostras de sedimento, de modo a permitir uma fácil operação de coleta. Estes devem também ser limpos para evitar riscos de contaminação associados às operações normais da coleta do sedimento. (USEPA, 2001)



Figura 3.7 – Imagem de amostrador Van Veen, usado para coleta de sedimento (USEPA, 2001)

Neste estudo, as amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminados e mantidas sob refrigeração até a chegada ao laboratório.

Este estudo também contou com o auxílio de equipamentos e técnicos do Setor de Amostragem em Ambientes Aquáticos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) para coleta das amostras. A definição dos pontos de amostragem foi feita pela CETESB, considerando-se a importância da localização das amostras para o estudo, de modo a verificar possível contribuição de metais e outros elementos vinda dos rios que afluem para o reservatório. Atualmente a CETESB monitora a qualidade do sedimento

em apenas um ponto do Reservatório Guarapiranga (GUAR 00900), localizado no corpo central do reservatório.

3.3. Preparação das amostras no laboratório

Após a chegada das amostras ao laboratório, as mesmas devem ser corretamente preparadas de acordo com os ensaios pretendidos. A forma com a qual as amostras de sedimento são processadas e transportadas pode alterar a biodisponibilidade de contaminantes ou as características físicas, químicas e biológicas das amostras (USEPA, 2001).

A homogeneização é tipicamente realizada em amostras individuais ou amostras compostas, podendo ser feita em campo ou no laboratório, e refere-se à completa agitação do sedimento para se obter consistência nas propriedades físico-químicas da amostra original a ser usada para análise. Deve ser realizada tão rápida e eficientemente quanto possível, pois a agitação por períodos prolongados pode alterar a distribuição dos particulados na amostra e causar oxidação do sedimento (DITSWORTH et al., 1990 – apud USEPA, 2001; STEMMER et al., 1990a – apud USEPA, 2001). Isso pode alterar a biodisponibilidade de contaminantes, particularmente metais. É recomendado que o material usado para homogeneização seja de vidro ou aço inoxidável.

As amostras devem ser homogeneizadas antes de proceder com as análises, entretanto, antes da homogeneização, materiais não representativos da amostra – como galhos, folhas, conchas, pedras e lascas de madeira – devem ser removidos (USEPA, 2001). A necessidade de remover materiais grandes depende da análise a ser conduzida e pode ser feita por meio de peneiramento para todas as amostras a serem analisadas (USEPA, 2001). Pequenas peneiras de malha fina são recomendadas para reduzir perda de finos, que podem ser feitas preferencialmente de aço inoxidável ou bronze com malha polimérica, como polietileno, polipropileno, nylon ou teflon (USEPA, 2001).

O procedimento utilizado neste estudo para a preparação das amostras de sedimento é descrito a seguir.

Uma alíquota de aproximadamente 300 g de sedimento úmido de cada amostra foi separada e enviada ao Laboratório de Física do Solo do Instituto Agrônomo de

Campinas (IAC) para análise granulométrica e determinação do conteúdo de matéria orgânica (MO). Essa foi a quantidade requerida pelo IAC para a realização das análises.

Foi utilizada peneira de aço inoxidável e malha de nylon com 2 mm de abertura, da Granutest, para retirada do material não inerente ao sedimento no restante das amostras e obtenção da fração total (< 2 mm).

Em seguida, as amostras de sedimento (cerca de 100 a 200 g dependendo do local de amostragem) foram acondicionadas separadamente em béqueres de 1 L e secas a 40°C em estufa de circulação mecânica (FANEN modelo 320-SE série AAE-37193) até massa constante, maceradas em almofariz de ágata com auxílio de pistilo de ágata e novamente peneiradas em peneiras de aço inoxidável com malha de nylon de 0,075 mm de abertura, para obtenção de melhor homogeneidade das amostras. Após este procedimento, a fração total dos sedimentos (< 2 mm), na granulometria de 200 mesh, estava pronta para análise. Este procedimento foi realizado para as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta.

As amostras de sedimento assim preparadas estavam prontas para análise química utilizando-se as técnicas analíticas de Análise Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), CVAAS, GFAAS e ICP OES para a determinação de metais e elementos traço.

3.4. Análise das amostras por INAA

Para determinação dos elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, foi utilizado o método comparativo, em que a amostra é irradiada por um determinado fluxo de nêutrons – produzidos por um reator nuclear – juntamente com um padrão de composição similar, ambos nas mesmas condições de irradiação e medida. Após um período conhecido de decaimento, amostra e padrão são medidos no mesmo detector e a partir das taxas de contagem da amostra e do padrão, conhecendo-se as massas de ambos, pode-se calcular a concentração dos elementos presentes na amostra pela comparação das áreas de picos referentes à contagem dos elementos do padrão, que é ativado juntamente com a amostra (BOSTELMANN, 2006; MOREIRA, 2010). Para o método comparativo utilizado neste trabalho, foram preparados padrões sintéticos. O

procedimento descrito a seguir para a técnica de INAA foi utilizado nas amostras das duas campanhas de coleta.

3.4.1. Preparação dos padrões sintéticos

Os padrões sintéticos foram preparados a partir de soluções de sais e óxidos dos elementos de interesse – certificadas pela SPEX CERTIPREP, USA – diluídas a concentrações adequadas para a análise e pipetadas com pipetadores automáticos em tiras de papel filtro Whatman nº. 40. Algumas das soluções elementares foram diluídas antes de se pipetar. Após a secagem das tiras de papel filtro a temperatura ambiente, as mesmas foram dobradas e acondicionadas em invólucros de polietileno, de modo a se obter uma geometria o mais similar possível entre os padrões pipetados e as amostras (envelope plástico de dimensões 1,5 x 1,5 cm²). Antes da preparação dos padrões, os volumes dos pipetadores e balões volumétricos utilizados, foram calibrados gravimetricamente (MOREIRA, 2010).

É comum utilizar padrões sintéticos multielementares, onde as soluções elementares certificadas são pipetadas no mesmo papel de filtro, agrupando-se os elementos de interesse de modo que não haja interferência espectral ou química entre si (BOSTELMANN, 2006).

A Tabela 3.1 apresenta a lista de padrões sintéticos dos elementos de estudo, preparados para irradiação longa.

Com o método comparativo, a concentração dos elementos presentes na amostra é obtida pela comparação das áreas dos picos dos padrões que são ativados juntamente com as amostras.

Tabela 3.1 – Padrões sintéticos dos elementos de estudo e as suas respectivas massas

Padrão	Elemento	Concentração da solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Volume Pipetado (μL)	Massa calculada (μg)
NaBr	Na	9998	50	487,6
	Br	99,5	50	4,85
KU	K	10027	50	489
	U	99,5	50	4,85
As	As	50,18	50	2,45
	Ba	9988	50	487
	Ca	10002	100	975,6
Zn	Zn	199,8	50	9,75
	Se	20,46	50	1,0
	Co	20,45	50	1,0
	Th	20,43	50	1,0
	Fe	9991	50	487
Rb	Rb	199,9	50	9,75
	Cr	200,6	50	9,78
	Cs	20,48	50	1,0
	Sc	20,48	50	1,0
	Sb	20,56	50	1,0
ETR	La	20,12	50	0,98
	Ce	50,05	50	2,44
	Sm	10,09	50	0,49
	Eu	10,14	50	0,49
	Nd	50,05	50	2,44
	Lu	10,08	50	0,49
	Tb	10,16	50	0,50
Yb	10,12	50	0,49	

3.4.2. Preparação da amostras, irradiação e contagem

Cerca de 150 mg de cada amostra (duplicata) e cerca de 120 mg de material de referência foram pesados – Balança Analítica SHIMADZU modelo LIBROR série AEL-40SM – e acondicionados em pequenos invólucros de polietileno previamente descontaminados com HNO_3 diluído e água ultra pura (Milli-Q).

Amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram submetidos à irradiação com nêutrons térmicos no reator nuclear IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Duas

técnicas de irradiação e contagem foram realizadas, de acordo com os tempos de decaimento radioativo (meia-vida) de cada elemento a ser determinado, denominadas: Irradiação Longa, para a determinação dos elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, U, Yb, Zn e Irradiação Curta, para a determinação dos elementos Cu, Mn, Na, K, Ti e V que possuem meia-vida, $T_{1/2}$, de alguns minutos até algumas horas.

Por meio da irradiação longa (8 horas), os elementos da amostra formam, após irradiação, radionuclídeos artificiais de meia-vida intermediária e longa ($T_{1/2}$ de algumas horas até anos). Amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram acondicionados em recipiente de alumínio completamente vedado que foi irradiado sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um período de oito horas e duas séries de contagem foram realizadas. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de cinco a sete dias; amostras e materiais de referência foram contados por aproximadamente uma hora e os padrões sintéticos por quinze a trinta minutos para determinação dos radioisótopos ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{122}Sb , ^{153}Sm e ^{175}Yb . A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias e os tempos de contagem foram idênticos aos utilizados na primeira série de contagem para determinação dos radioisótopos ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb , ^{65}Zn e ^{95}Zr .

Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados – em termos de exatidão e precisão – foram *Buffalo River Sediment* (NIST 8704), *Soil-7* (IAEA), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1), *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a) e BEN (Basalt-IWG-GIT).

Por meio de irradiações curtas os elementos determinados formam, após irradiação, radionuclídeos artificiais de meia-vida curta. É interessante notar que não foi utilizado recipiente de irradiação de alumínio para irradiação curta devido à alta atividade dos radionuclídeos formados no material; assim, utilizou-se então o recipiente de polipropileno. Duas séries de contagem foram realizadas. Na primeira série, amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram contados por aproximadamente cinco minutos para determinação dos radioisótopos ^{66}Cu , ^{51}Ti e ^{52}V e, na segunda série, amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram contados

por dez a quinze minutos para determinação dos radioisótopos ^{56}Mn , ^{24}Na e ^{42}K . O material de referência utilizado para Irradiação Curta foi o BEN (Basalt-IWG-GIT), pois foi o que apresentou melhores valores de precisão e exatidão, para todos os elementos de interesse.

Amostra e padrão são medidos no mesmo detector e nas mesmas condições de geometria de contagem, necessitando corrigir a diferença de tempo de decaimento entre os dois, utilizando-se para isso o tempo de meia-vida do isótopo medido. Foi utilizada a equação 2.1, apresentada anteriormente, para calcular a concentração do elemento na amostra desconhecida em relação ao padrão de comparação.

3.4.3. Espectrometria Gama

A instrumentação utilizada para a medida de radiação gama emitida por amostras radioativas, geralmente consiste de um sistema constituído de um detector, associado a um sistema eletrônico e um computador com analisador multicanal para obtenção dos dados. A maioria dos laboratórios de INAA utilizam um ou mais detectores de germânio hiperpuro (HPGe), montados em criostato a vácuo com nitrogênio líquido (temperatura de 77K).

Para Irradiação Longa, a contagem das amostras foi realizada em detector de cristal semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) associado a sistema eletrônico de aquisição de dados da CANBERRA, cuja resolução para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co é de 1,1 keV e para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , 2,0 keV. Para Irradiação Curta, a contagem das amostras foi realizada em detector de cristal semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) associado a sistema eletrônico de aquisição de dados da ORTEC. Para esse sistema, a resolução do pico de 121,97 keV do ^{57}Co é de 0,9 keV e para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , 1,8 keV. A partir dos espectros gerados, foi possível calcular as concentrações dos elementos de interesse utilizando planilhas de Microsoft Excel®. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras das duas campanhas de coleta. A Tabela 3.2 apresenta os radioisótopos utilizados na quantificação dos elementos de interesse pela técnica de INAA, bem como as respectivas energias gama de decaimento e tempos de meia-vida.

Tabela 3.2 – Radioisótopos identificados nos espectros de emissão gama utilizados para determinação dos elementos de interesse pela técnica de INAA

Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de Meia-vida	Radioisótopo	Energia (KeV)	Tempo de Meia-vida
⁷⁶ As	559,1	26,32 horas	¹⁴⁷ Nd	91,1	10,98 dias
¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias	⁸⁶ Rb	531,01	18,66 dias
⁸² Br	554	35,3 horas	¹²² Sb	1076,6	2,70 dias
⁴⁷ Ca	776,52		¹²⁴ Sb	564,24	60,20 dias
¹⁴¹ Ce	159		⁴⁶ Sc	1690,98	83,81 dias
⁶⁰ Co	145,4	32,5 dias	⁷⁵ Se	889,28	119,77 dias
⁵⁷ Cr	1173,2	5,27 anos	¹⁵³ Sm	1120	46,27 horas
¹³⁴ Cs	1332,5		¹⁸² Ta	264,6	141,5 dias
¹⁵² Eu	320,1	27,7 dias	¹⁶⁰ Tb	103,18	72,3 dias
⁵⁹ Fe	795,85	2,06 anos	²³³ Pa	879,38	27 dias
¹⁸¹ Hf	121	13,33 anos	¹³⁹ Np	312,01	2,36 dias
⁴² K	1099,25	44,5 dias	¹⁶⁹ Yb	340	32,02 dias
¹⁴⁰ La	1291,6		¹⁷⁵ Yb	228,18	4,19 dias
¹⁷⁷ Lu	133	42,39 dias	⁶⁵ Zn	277,6	243,9 dias
²⁴ Na	1524	12,36 horas		177,21	
	328,7			197,96	
	487	40,27 horas		282,52	
	1596,21			396,33	
	208,36	6,71 dias			
	1368,6	14,96 horas			
				1115,5	

3.5. Análise por ICP OES

A análise das amostras por ICP OES visou a determinação da concentração móvel – potencialmente disponível para a coluna d’água – dos elementos Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn na fração total do sedimento após digestão com HNO₃. O procedimento descrito a seguir para a técnica de ICP OES foi utilizado para as amostras das duas campanhas de coleta.

3.5.1. Preparação e digestão das amostras e materiais de referência

As amostras e os materiais de referência analisados por ICP OES foram previamente submetidos à digestão ácida assistida por micro-ondas para solubilização dos elementos de estudo, conforme recomendado pela Agência Americana de Proteção Ambiental – método USEPA SW-846 3051A (USEPA, 2007). Dessa forma, a técnica permitiu a determinação da concentração móvel (potencialmente disponível para a coluna d'água) dos elementos presentes nas amostras de sedimentos.

O material utilizado nos procedimentos de digestão e diluição passou por etapa de descontaminação antes de ser utilizado. Os balões volumétricos, funis e tubos de digestão foram mantidos em banho de detergente neutro Extran 6% (v/v) Merck por um tempo mínimo de 6 horas, seguindo de banho de HNO₃ 20% (v/v) por no mínimo 6 horas e, por fim, enxágüe com água deionizada e água ultra pura (Mili-Q) com secagem à temperatura ambiente. Os tubos de digestão também passaram por descontaminação com HNO₃ concentrado P.A. Merck sob aquecimento em micro-ondas, seguindo-se novamente os mesmos passos de descontaminação citados.

Cerca de 500 mg de cada amostra e 250 mg de cada material de referência foram pesados em balança analítica – Ohaus AR2140 Adventurer – diretamente nos tubos de digestão de Teflon® onde, em seguida, foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado P.A. Merck com pipetador automático. Foi utilizado um tubo para o branco analítico contendo somente 10 mL de HNO₃ concentrado P.A. Merck. Os tubos foram vedados e submetidos ao programa de digestão em sistema fechado no equipamento de microondas (CEM MARS 5) do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP, utilizando um tubo para controle de pressão monitorado pelo equipamento – este equipamento não possui controle de temperatura. O programa de digestão utilizado no equipamento foi baseado no método USEPA SW-846 3051A (Figura 3.8).

Após a digestão e resfriamento dos tubos, amostras, materiais de referência e branco foram filtrados em papel filtro Vetec (filtração média) com auxílio de funil diretamente em balão volumétrico de 50 mL previamente descontaminado e o volume dos balões volumétricos foi completado com água ultrapura MilliQ. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras das duas campanhas de coleta. Dessa forma, as amostras estavam prontas e foram conduzidas para medida no equipamento de ICP OES do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB.

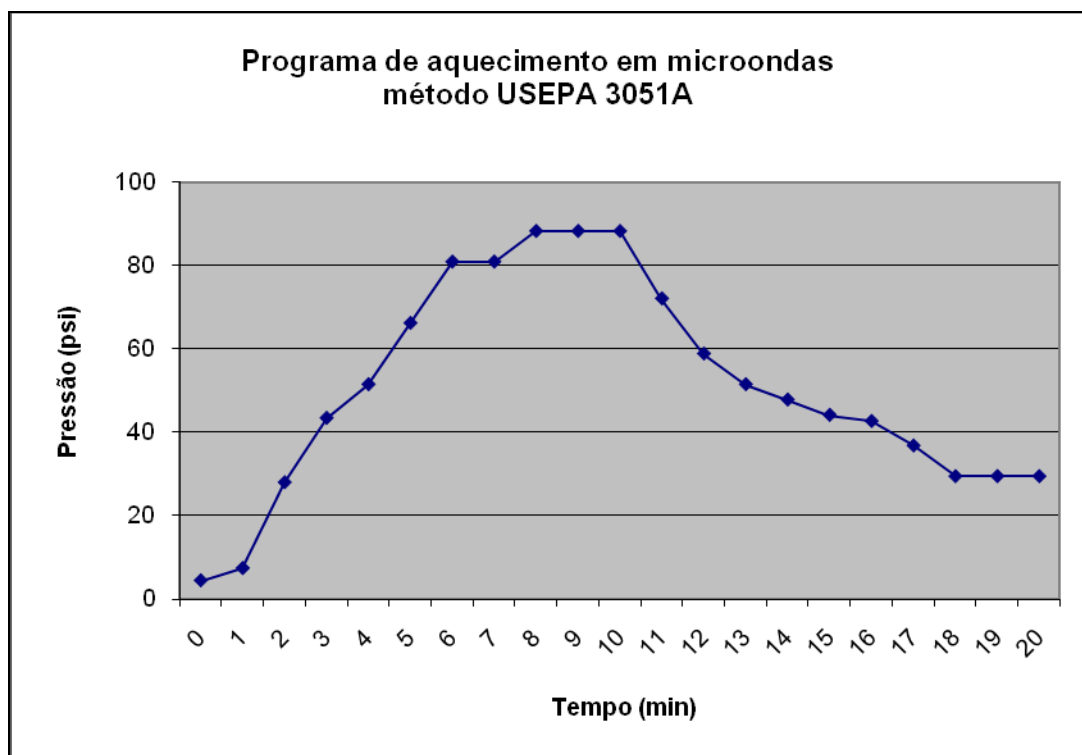


Figura 3.8 – Programa de aquecimento com controle de pressão (em psi) em relação ao tempo de digestão realizado em microondas (USEPA, 2007)

3.5.2. Verificação e calibração do equipamento de ICP OES

O equipamento utilizado para a medida das amostras é um Espectrômetro de Emissão Ótica Com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) da marca SPECTRO, modelo SPECTRO FLAME ModulaS com tocha geradora de plasma de argônio com configuração radial; células fotomultiplicadoras; amostrador automático equipado com bomba peristáltica para inserção da amostra no equipamento; gerador de potência de 1200 W; oscilador de 27,12 MHz; e câmara de nebulização para condução da amostra até a tocha.

A verificação do equipamento consistiu no ajuste dos parâmetros de medida e no alinhamento das energias de emissão do Na ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) de comprimento de onda de 589,592 nm, do Mn ($0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$) de comprimento de onda de 287,610 nm e do P ($0,60 \mu\text{g mL}^{-1}$) de comprimento de onda de 257,610 nm. Os parâmetros ajustados são: resfriamento do sistema a um fluxo de argônio de 14 L min^{-1} ; auxiliar a um fluxo de argônio de $0,5 \text{ L min}^{-1}$; nebulizador com fluxo de argônio de 1 L min^{-1} .

Ajustados os parâmetros, foi feita calibração antes de cada conjunto de medidas, separadas por séries de leitura de modo a minimizar qualquer interferência química ou espectral. A Tabela 3.3 apresenta as linhas de emissão de alguns elementos para a obtenção das condições de operação do equipamento.

Tabela 3.3 – Condições de operação do ICP OES, elementos e as respectivas linhas de emissão

Elemento	Linha de emissão (nm)	Faixa de trabalho (mg kg ⁻¹)	Elemento	Linha de Emissão (nm)	Faixa de Trabalho (mg kg ⁻¹)
Al	167,079	10 - 2500	Cr	267,716	1 – 500
Ba	455,403	10 - 500	Fe	259,940	10 – 2500
Cd	226,502	0,5 - 200	Mn	257,610	0,2 – 500
Pb	220,351	10 - 2000	Ni	231,604	2 – 500
Cu	324,754	1 - 500	Zn	213,856	2 – 500

Para a calibração do equipamento, foi construída a curva analítica preparada a partir de três soluções S1, S2 e S3 – estas preparadas a partir de soluções padrão certificadas e do branco, que foram submetidos ao mesmo procedimento de digestão que as amostras. Os materiais de referência utilizados para esta técnica foram SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) e SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT). No momento, não há material de referência de sedimento disponível no mercado com valores de informação para elementos que foram digeridos pelo método 3051 da USEPA e por esse motivo foram utilizados materiais de referência de solo.

Após a calibração e ajuste das condições de operação do equipamento de ICP OES, foi realizada a medida das amostras de sedimento das duas campanhas de coleta.

3.6. Análise por CVAAS

A análise das amostras por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS) teve por objetivo a determinação do mercúrio total presente nas amostras de sedimento. Para tanto, amostras, materiais de referência, um branco e cinco soluções padrão foram submetidos previamente a digestão em meio ácido assistida por aquecimento em bloco digestor, para remoção e solubilização do mercúrio presente nas

amostras. O procedimento descrito a seguir para a técnica de CVAAS foi utilizado nas amostras das duas campanhas de coleta.

3.6.1. Preparação e leitura de Hg total nas amostras

Para preparação das amostras e determinação da concentração total de Hg nas amostras de sedimento, foi utilizado procedimento consolidado no laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.

Cerca de 500 mg de cada amostra e cerca de 250 mg de cada material de referência foram pesados em balança analítica – Ohaus AR2140 Adventurer – diretamente nos tubos de digestão, feitos de TEFLON® e adicionou-se 4mL de HNO₃ concentrado P.A. Merck e 2mL de H₂SO₄ concentrado P.A. Merck. Em seguida, adicionou-se 1mL de H₂O₂ 20% (v/v), gota a gota, devido à intensidade da reação, que pode causar a perda do analito. Os tubos foram fechados e deixados durante a noite para reação, retomando-se o procedimento na manhã seguinte. Foi então iniciado aquecimento em bloco digestor (TECNAL) a 90°C, mantido por 3 horas.

Após o resfriamento dos tubos, completou-se o volume, diretamente nos tubos, para 50mL com água ultrapura Milli-Q. Nessas condições, as amostras, materiais de referência, branco e soluções estavam prontos para leitura no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio do LAN/IPEN-marca Perkin Elmer, modelo FIMS 100 (*Flow Injection Mercury System*), para quantificação do Hg total.

3.6.2. Calibração do equipamento de CVAAS e medida das amostras

Primeiramente, procedeu-se com a verificação dos parâmetros de ajuste do equipamento: ajuste da vazão de SnCl₂ 1,1% (m/v) para 4 a 6 mL min⁻¹; ajuste da vazão de HCl 3% (v/v) para 9 a 11 mL min⁻¹; leitura da solução teste de Hg (10,07 ng mL⁻¹) e calibração do equipamento com as soluções padrão da curva de calibração de modo a obter os valores de interceptação da curva, inclinação e coeficiente de correlação ou seja, construção da curva de calibração para posterior leitura das amostras.

As soluções para construção da curva analítica – digeridas juntamente com as amostras – e a solução teste (10,07 ng mL⁻¹) foram preparadas a partir de solução

padrão de mercúrio ($1157,93 \pm 0,01 \text{ ng mL}^{-1}$) pipetadas com pipetador automático e diluídas em balão volumétrico com água Milli-Q. A Tabela 3.4 apresenta as concentrações das soluções padrão para construção da curva analítica.

A solução de SnCl_2 1,1% (m/v) é utilizada para promover a redução do mercúrio iônico a mercúrio metálico, conforme mostrado anteriormente na Equação 2.2, e a solução de HCl 3% (v/v) é utilizada como carregador no sistema de injeção em fluxo. Em seguida, procedeu-se à leitura das soluções padrão e do branco para construção da curva analítica, utilizando-se o programa Winlab 32 for AAS versão 6.2.0.0079 (Perkin Elmer) e iniciou-se a leitura das amostras de sedimento e materiais de referência no comprimento de onda de 253,7 nm. O sinal analítico foi determinado a partir da área do pico de absorção e utilizou-se o modo de regressão linear para o ajuste da curva. Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados foram *Estuarine Sediment* (NIST 1646^a), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e *MESS-3 Marine Sediment* (NRC-CNRC).

Tabela 3.4 – Concentração das soluções utilizadas na construção da curva analítica para determinação por CVAAS

Solução	Concentração (ng mL^{-1})
ST-1	0,695
ST-2	1,158
ST-3	2,316
ST-4	4,632
ST-5	6,948

3.7. Análise por GFAAS

A análise pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GFAAS) teve por objetivo a determinação da concentração móvel de Cd e Pb nas amostras de sedimento. Assim, as amostras de sedimento foram submetidas à digestão ácida assistida por microondas. O procedimento descrito a seguir para a técnica de GFAAS foi utilizado nas amostras das duas campanhas de coleta.

3.7.1. Preparação das amostras para determinação por GFAAS

Para extração e solubilização de Cd e Pb biodisponível nas amostras de sedimento, foi utilizado o método de digestão assistido por microondas USEPA SW-846 3051A, utilizando-se para preparação das amostras, materiais de referência, branco e soluções padrão para construção da curva analítica, o mesmo procedimento de preparação, digestão, filtração e diluição descrito no item 3.1.1., utilizado na determinação por ICP OES. As amostras de sedimento digeridas foram utilizadas para leitura em ambas as técnicas, ICP OES e GFAAS.

A medida de absorbância das amostras foi feita no equipamento de GFAAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.

3.7.2. Calibração do equipamento de GFAAS e medida das amostras

Antes da determinação de Cd e Pb nas amostras de sedimento foram preparadas soluções de Cd e Pb a partir de solução estoque destes mesmos elementos e de solução de HNO₃ 0,2% (v/v) (Merck), usado como diluente, para construção da curva de calibração do equipamento. As soluções da curva de calibração são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação de Cd e Pb pela técnica de GFAAS

Soluções de calibração	Concentração calculada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Cd	Pb
Branco	0	0
ST-1	1,398	4,948
ST-2	2,796	9,896
ST-3	4,194	19,792
ST-4	5,592	29,688
ST-5	6,990	49,480

Conforme recomendação do fabricante do equipamento de GFAAS (Perkin Elmer), foi utilizada solução de modificador químico de NH₄H₂PO₄ 0,5% (m/v) e

MgNO₃ 0,03% (m/v). Utilizou-se o programa *Winlab 32 for AAS* versão 6.2.0.0079 (Perkin Elmer) para construção da curva analítica e leitura das amostras. O sinal analítico foi determinado a partir da área do pico de absorção e utilizou-se o modo de regressão linear para o ajuste da curva. A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros de determinação de Cd e Pb ajustados para o equipamento de GFAAS.

Tabela 3.6 – Parâmetros de determinação de Cd e Pb ajustados para análise

Parâmetros de determinação	Cd	Pb
Lâmpada	EDL	EDL
Comprimento de onda	228,8 nm	283,3 nm
Fenda	0,7 nm	0,7 nm
Corrente da lâmpada	230 mA	440 mA
Volume de injeção de amostra	20 µL	20 µL
Volume de injeção de modificador químico	10 µL	10 µL

A medida de absorbância da amostra no equipamento de GFAAS é feita quando ocorre a etapa de atomização, que ocorre devido ao aquecimento eletrotérmico do forno de grafite. A Tabela 3.7 apresenta as etapas de aquecimento do forno de grafite utilizadas para cada leitura efetuada no equipamento.

Tabela 3.7 – Etapas de aquecimento do forno de grafite para determinação de Cd e Pb.

Etapa	Teperatura (°C)		Rampa de Aquecimento (°C s ⁻¹)		Patamar (s)		Fluxo interno de argônio (mL min ⁻¹)	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Secagem 1	110	110	1	1	30	30	250	250
Secagem 2	130	130	15	15	30	30	250	250
Pirólise	500	850	10	10	20	20	250	250
Atomização	1500	1600	0	0	5	5	0	0
Limpeza	2450	2450	1	1	3	3	250	250

Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados na determinação de Cd e Pb por essa técnica foram SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) e SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT).

3.8. Determinação de Matéria Orgânica e Análise Granulométrica

Conforme descrito no item 3.3., as amostras foram encaminhadas ao Instituto Agrônomo de Campinas para análise Granulométrica e Conteúdo de Matéria Orgânica. O laboratório mantém um sistema de gestão em conformidade com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Para Análise Granulométrica foi utilizado o método da pipeta, de acordo com Camargo e colaboradores (2009).

3.9. Aceitação dos resultados

Segundo o INMETRO (2010), materiais de referência certificados (MRC) devem ser usados sempre que possível para o processo de validação de um método de ensaio. Segundo Della Rosa & Ribeiro Neto (1999 – apud BOSTELMANN, 2006), a validação analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente em laboratório. O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada.

3.9.1. Aceitação dos resultados de ICP OES, CVAAS e GFAAS

Os materiais de referência (MR) podem ser utilizados para verificar a precisão e a exatidão de um método analítico. Um valor de concentração certificado com um MR permite uma melhor estimativa do valor real (exatidão) e a sua incerteza depende do tipo de método recomendado, utilizado para fixar tal valor. (DELLA ROSA & RIBEIRO NETO, 1999 – apud BOSTELMANN, 2006)

A Agência de Proteção Ambiental Americana, USEPA (2001), considera que a precisão dos resultados é o nível de concordância entre múltiplas medidas da mesma característica. Para este trabalho, as determinações foram feitas em duplicata nas duas campanhas de coleta, exceto para ICP OES na segunda coleta, na qual foram feitas em triplicata. A verificação da exatidão e da precisão dos resultados foi realizada da mesma forma para todas as técnicas analíticas utilizadas.

Segundo o INMETRO (2010), uma forma de avaliar a exatidão do método é por meio do cálculo do erro relativo, E_{rel} . A verificação da exatidão se deu pelo cálculo dos valores de erro relativo, dados em porcentagem, obtidos das médias de concentração

dos elementos de interesse das replicatas dos materiais de referência individuais, obtidos experimentalmente, em relação aos valores de referência e valores de informação para os mesmos elementos contidos nos respectivos certificados, conforme representado na Equação 3.1.

$$E_{rel} = \frac{C_{det} - C_{cert}}{C_{cert}} \times 100$$

(Equação 3.1)

Onde:

C_{cert} = valor de concentração do elemento no certificado do MR

C_{det} = valor de concentração do elemento determinada experimentalmente

Segundo o INMETRO (2010), uma forma de avaliar a precisão das medições é por meio da expressão do desvio padrão relativo, DP_{rel} . Para a verificação da precisão, foram calculados os valores de desvio padrão relativo, expresso em porcentagem, a partir dos valores de desvio padrão das médias de concentração dos elementos de interesse das replicatas dos materiais de referência em relação às respectivas médias (Equação 3.2).

$$DP_{rel} = \frac{DP}{M} \times 100$$

(Equação 3.2)

3.9.2. Z-score em NAA

Para validação dos resultados obtidos pela técnica de INAA, é frequentemente utilizado o critério de Z-score (BODE, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z de um resultado analítico é dado pela Equação 3.3.

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{ref}^2}}$$

(Equação 3.3)

Onde:

C_i = concentração do elemento i na análise do MR,

C_{ref} = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i,

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

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

Segundo Bode (1996), o uso do valor de Z para aprovação dos resultados considera que se $|Z| \leq 3$, o resultado de concentração do elemento individual no material de referência que está sendo analisado deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

3.10. Limites de Detecção e Quantificação dos métodos

Medidas em amostras com baixas concentrações do analito de interesse, como análise de traços, necessitam conhecer a menor concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Para validação de um método analítico, normalmente é suficiente fornecer a indicação da concentração em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído. Esta concentração é conhecida como Limite de Detecção do Método (LDM) e pode variar em função do tipo de amostra. É recomendado um mínimo de sete replicatas para determinação do LDM. (INMETRO, 2010)

A Agência de Proteção Ambiental Americana, USEPA (2001), considera que o Limite de Detecção é a menor concentração de analito que um procedimento analítico específico pode detectar com segurança. O Limite de Detecção do Método também é definido como a concentração mínima na qual uma substância pode ser medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O Limite de Quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de precisão e veracidade. A diferença entre os Limites de Detecção e de Quantificação é a ordem de grandeza das incertezas associadas (BOSTELMANN, 2006).

Analisando-se, por exemplo, sete replicatas, têm-se $7-1 = 6$ graus de liberdade de uma matriz de branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito. Assim, com valor de t unilateral para 99% de confiança, o LDM é igual a 3,143 vezes o desvio padrão amostral. O Limite de Quantificação corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excetuando-se o branco). Em geral, é considerado como a média do branco mais 5, 6 ou 10 vezes o desvio padrão. (INMETRO, 2010).

Este procedimento foi utilizado no cálculo de Limite de Detecção para as técnicas de ICP OES, CVAAS e GFAAS.

O cálculo do Limite de Detecção da técnica de INAA foi feito através da Equação 3.4 e da Equação 3.5. A Equação 3.4 apresenta o valor de limite de detecção em contagens por segundo (cps), enquanto a Equação 3.5 converte este valor para unidade de concentração (mg kg^{-1}).

$$LD_{(cps)} = \frac{3 \sqrt{BG}}{t_{vivo}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$LD_{(ppm)} = \frac{conc_{elemento} LD_{(cps)}}{cps_{elemento}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

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

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

$conc_{elemento}$ = concentração certificada para um dado elemento no material de referência;

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

O cálculo do Limite de Quantificação para a técnica de INAA foi realizado utilizando a Equação 3.6.

$$LQ = 3 LD$$

(Equação 3.6)

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, a determinação de metais e elementos traço foi feita na fração total das amostras de sedimento. Os resultados obtidos para as amostras e materiais de referência, nas duas campanhas de coleta, são apresentados separadamente para cada técnica analítica utilizada, assim como os seus respectivos limites de detecção e de quantificação. Apresentam-se também os resultados de análise granulométrica e conteúdo de matéria orgânica para as amostras de sedimentos.

4.1. Análise Granulométrica e conteúdo de Matéria Orgânica (MO)

A seguir, são apresentados os resultados da análise granulométrica e conteúdo de matéria orgânica na Tabela 4.1.

A análise granulométrica não apresentou alteração significativa na composição granulométrica, da primeira para a segunda campanha, na maioria dos pontos de coleta. Apenas o ponto **SG2** apresentou significativo aumento na fração areia (18% para 47%), com conseqüente diminuição nas frações silte (43,1% para 24,9%) e argila (38,9% para 28,1%), de modo que sua classificação textural foi alterada de franco-argilossiltosa para franco-argiloarenosa. O ponto **SG1** apresentou o maior conteúdo de matéria orgânica (109 g L⁻¹) na primeira campanha de coleta, entretanto, não foi possível a realização da análise para a amostra da segunda campanha. O ponto **SG1** também apresentou o maior teor de argila nas duas campanhas de coleta (65,4% e 68,1% respectivamente) em relação aos outros pontos, enquanto que os pontos **SG3**, **SG4** e **SG5** apresentaram composições granulométricas similares entre si.

Tabela 4.1 – Resultados da Análise Granulométrica e conteúdo de Matéria Orgânica para as amostras de sedimento, realizadas pelo IAC.

1ª Campanha de coleta					
Amostra	Matéria Orgânica (g L⁻¹)	Argila (%)	Silte (%)	Areia Total (%) 2.00 - 0.053 mm	Classificação Textural
SG1	109	65,4	25,8	8,8	Muito Argilosa
SG2	59	38,9	43,1	18	Franco-argilossiltosa
SG3	56	41,4	48,6	10	Argilossiltosa
SG4	59	48,7	50,2	1,1	Argilossiltosa
SG5	68	56,5	41,9	1,6	Argilossiltosa
2ª Campanha de coleta					
Amostra	Matéria Orgânica (g L⁻¹)	Argila (%)	Silte (%)	Areia Total (%) 2.00 - 0.053 mm	Classificação Textural
SG1	*	68,1	22,7	8,2	Muito Argilosa
SG2	42	28,1	24,9	47	Franco-argiloarenosa
SG3	51	54,7	47,4	6,9	Argilossiltosa
SG4	56	51	46,8	2,2	Argilossiltosa
SG5	60	53,6	44	2,4	Argilossiltosa

* análise não realizada

Os pontos **SG2**, **SG3**, **SG4** e **SG5** apresentaram conteúdo de MO com pouca variação entre as duas campanhas de coleta e similares entre si.

Quináglia (2006) cita Mudroch & Macknight (1997) afirmando que muitos estudos apontam para uma correlação entre a concentração de metais e o tamanho das partículas do sedimento, sugerindo concentrações mais elevadas nas partículas mais finas. Entretanto, Quináglia (2006) também aponta que outras frações granulométricas também são utilizadas com diversos propósitos e que comparações de resultados em diferentes tamanhos de partículas podem ser questionáveis, já que a distribuição de metais é variável.

Dessa forma, o aumento significativo da fração areia observado no ponto **SG2** sugere a possibilidade de uma diminuição na concentração de alguns elementos metálicos no sedimento localizado na região deste ponto de coleta.

Os altos teores de argila observados nos pontos **SG4** e **SG5**, nas duas campanhas, sugerem maior concentração de alguns metais presentes no sedimento localizado na região destes pontos em relação à concentração destes metais nos outros pontos de coleta.

Segundo Ungemach (1960 – apud ESTEVES, 1998) o sedimento pode ser considerado orgânico quando apresenta teor de matéria orgânica superior a 10% do peso seco. A predominância do tipo de sedimento orgânico ou mineral depende do grau de influência alóctone a que estão submetidos os reservatórios e lagos (ESTEVES, 1998; Padial, 2008). Em estudo realizado com sedimentos da represa Guarapiranga, Padial (2008) concluiu que devido ao grande aporte de efluentes orgânicos, essa represa sofre influência de origem alóctone (externa ao sistema).

Segundo Esteves (1998), o sedimento e a sua composição devem proporcionar a indicação do seu estado trófico. Sedimentos de lagos eutróficos são facilmente reconhecidos pela cor preta devido às altas concentrações de matéria orgânica e devido às condições redox. Em estudo realizado na represa Guarapiranga por Padial (2008), as amostras de sedimento apresentaram cor preta, na maioria dos pontos de coleta.

No presente estudo, verificou-se que as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta do ponto SG1 apresentaram cor preta e as amostras do ponto SG2 cor bastante escurecida, quase preta. As amostras dos demais pontos de coleta apresentaram cor escurecida, mas não chegando à cor preta. O Reservatório Guarapiranga é reconhecidamente um ambiente eutrofizado, podendo-se esperar que o sedimento apresente cor escura em todas as regiões do corpo d'água, principalmente naquelas em que ocorre maior aporte de matéria orgânica, como efluentes domésticos.

4.2. Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

Os resultados de concentração para os elementos determinados por INAA nas amostras de sedimento das duas campanhas de coleta são apresentados a seguir, bem como os resultados de Z-score como critério de aceitação dos resultados, os Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) do método e os resultados do tratamento estatístico dos dados.

4.2.1. Critério de Z-score

No caso da técnica de INAA – irradiação longa – na primeira campanha de coleta, foram analisados os materiais de referência certificados *Soil-7* (IAEA-SOIL-7), *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 8704), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e BEN (Basalt-IWG-

GIT). Para as irradiações curtas, foi utilizado como padrão o BEN (Basalt-IWG-GIT). Para a segunda campanha de coleta, foram utilizados os materiais de referência certificados *Lake Sediment* (IAEA-SL-1), *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a) e BEN (Basalt-IWG-GIT) para irradiações longas e manteve-se o BEN (Basalt-IWG-GIT) como padrão para as irradiações curtas.

Conforme apresentado no item 3.9.2., foi feito o cálculo de Z-score para os resultados dos materiais de referência certificados obtidos nas duas campanhas de coleta, assumindo o critério de $Z < |3|$. Os gráficos de Z-score são apresentados abaixo, nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente para os materiais de referência *Soil-7*, *Buffalo River Sediment* (BRS), SL-1, BEN e *Estuarine Sediment* (ES) (irradiações longas) e a Figura 4.6, para o material de referência BEN (irradiações curtas).

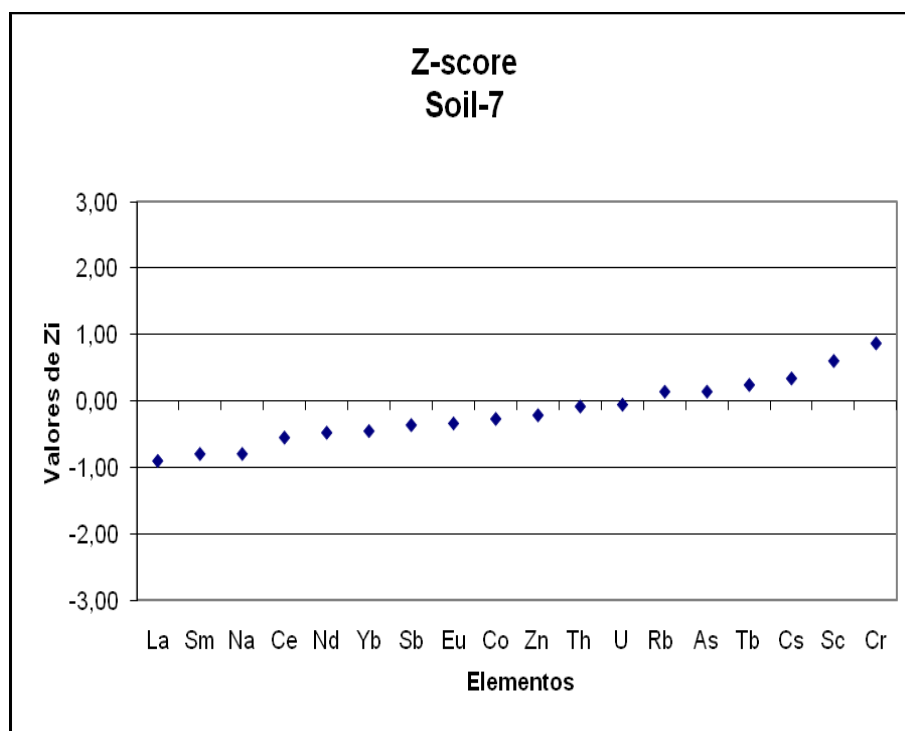


Figura 4.1 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência *Soil-7* (IAEA-SOIL-7).

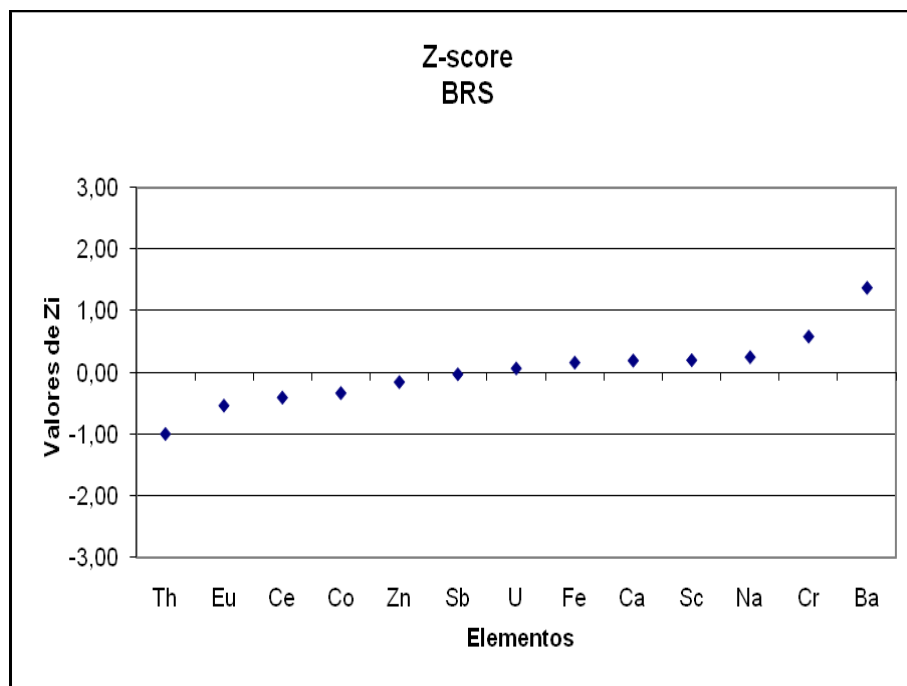


Figura 4.2 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 8704).

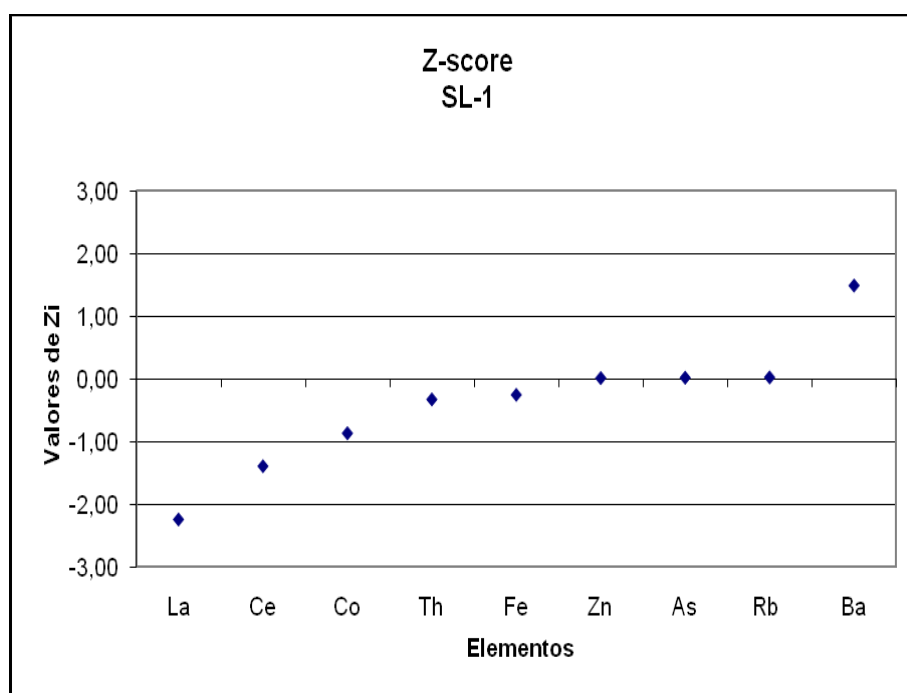


Figura 4.3 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência *Lake Sediment* (IAEA-SL-1).

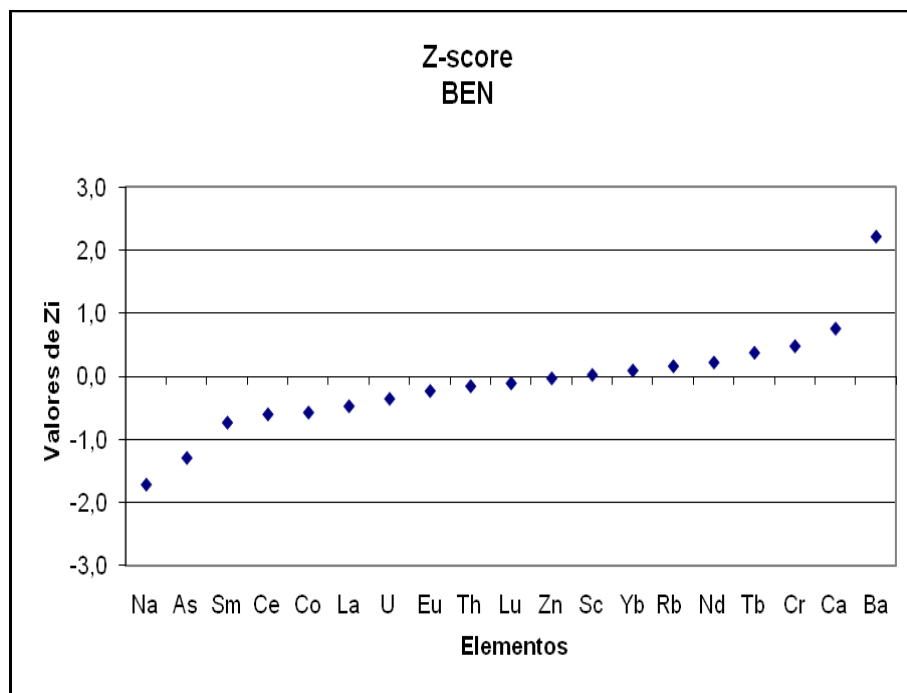


Figura 4.4 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT).

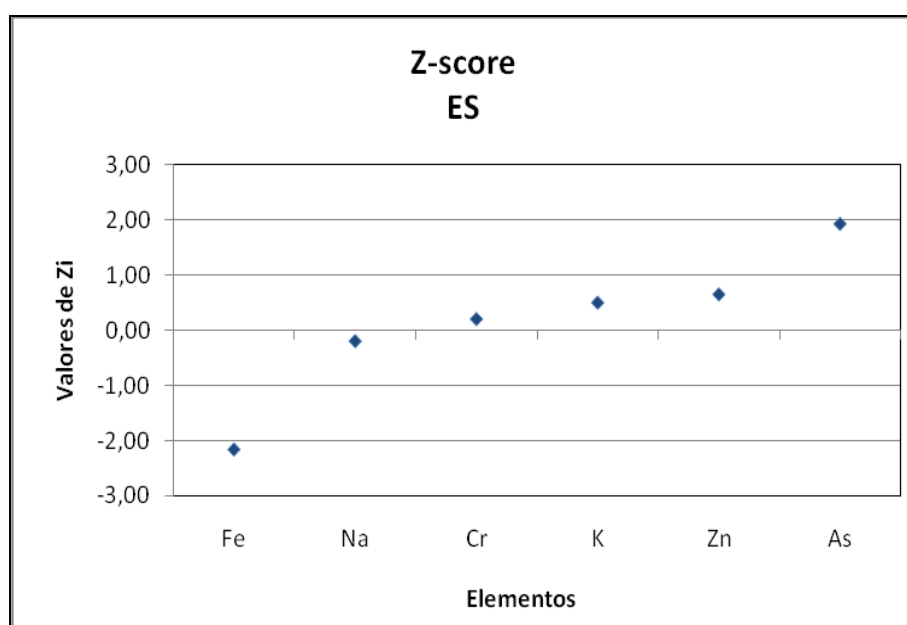


Figura 4.5 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação longa – no material de referência *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a).

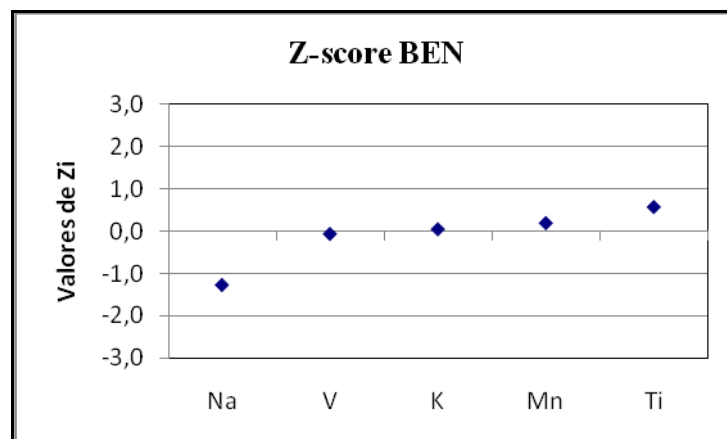


Figura 4.6 – Gráfico de Z-score para os elementos determinados por INAA – irradiação curta – no material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT).

Conforme observado nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, verificou-se que, para a maioria dos elementos determinados por INAA – irradiação longa e curta – os valores de Z estão dentro do intervalo considerado aceitável e que, de acordo com Bode (1996), deve estar dentro da faixa de $Z < |3|$. Utilizaram-se para o cálculo de Z os valores de concentração certificados para cada elemento analisado nos materiais de referência. Entretanto, o BEN (Basalt-IWG-GIT) apresentou valores de Z dentro da faixa de aceitação para quase todos os elementos analisados neste material de referência, configurando-se como um dos materiais de referência mais adequados para este estudo. Assim, verificou-se a confiabilidade da técnica de INAA e a aceitabilidade dos resultados na determinação de metais e elementos traço em sedimentos, tanto nas irradiações longas quanto nas irradiações curtas.

4.2.2. Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)

Conforme descrito no item 3.10., foram calculados os Limites de Detecção e Limites de Quantificação para cada elemento determinado pela técnica de INAA, utilizando-se para tanto os valores de concentração para os elementos determinados nos materiais de referência (irradiações longas e curtas). A Tabela 4.2 apresenta os resultados de Limite de Detecção e Limite de Quantificação obtidos pela técnica de INAA para todos os elementos determinados por irradiação longa.

Tabela 4.2 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de INAA, para todos os elementos determinados por irradiação longa.

Limites de Detecção (mg kg⁻¹)				Limites de Quantificação (mg kg⁻¹)			
As	0,052	Lu	0,002	As	0,156	Lu	0,007
Ba	6,0	Na	1,50	Ba	17,5	Na	4,5
Br	0,040	Nd	0,16	Br	0,12	Nd	0,47
Ca	272	Rb	0,89	Ca	816	Rb	2,67
Ce	0,12	Sb	0,011	Ce	0,36	Sb	0,034
Co	0,025	Sc	0,004	Co	0,075	Sc	0,012
Cr	0,204	Sm	0,006	Cr	0,611	Sm	0,017
Cs	0,094	Ta	0,07	Cs	0,282	Ta	0,21
Eu	0,006	Tb	0,026	Eu	0,018	Tb	0,077
Fe	19,5	Th	0,023	Fe	58,4	Th	0,068
Hf	0,023	U	0,058	Hf	0,07	U	0,173
K	120	Yb	0,015	K	361	Yb	0,05
La	0,011	Zn	1,1	La	0,033	Zn	3,4

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de Limite de Detecção e Limite de Quantificação, obtidos pela técnica de INAA, para todos os elementos determinados por irradiação curta.

Tabela 4.3 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) obtidos pela técnica de INAA para todos os elementos determinados por irradiação curta.

	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Ti	113	340
V	1,36	4,06
Mn	0,95	2,85
Na	9,0	27,0
K	352	1057

Todos os valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação determinados para INAA, tanto para irradiação longa como para irradiação curta, se apresentaram abaixo dos valores de concentração determinados nos materiais de referência e nas amostras de sedimento, indicando a sensibilidade da técnica para análise de metais e elementos traço em sedimentos.

4.2.3. Resultados de concentração para os elementos determinados por INAA

Conforme descrito no item 3.4., as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta foram submetidas à análise pela técnica de INAA. A Tabela 4.4 apresenta os resultados das amostras de sedimento obtidos nas duas campanhas de coleta pela técnica de INAA por irradiação longa e irradiação curta (K, Mn, Na, Ti e V), assim como os valores de referência do *North American Shale Composite* (NASC) (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) e *Upper Continental Crust* (UCC) (WEDEPOHL, 1995) e os valores de concentração de elementos no solo da região do Reservatório Guarapiranga determinados por Figueiredo e colaboradores (2009) pela técnica de INAA.

O ponto **SG-1** é localizado na entrada do rio Embu-Mirim, onde recebe a contribuição de esgotos domésticos não tratados do município de Itapeverica da Serra e não há registro da presença de indústrias nas proximidades. Neste ponto, os valores de concentração de As, Eu, La e Sm excederam os valores de referência do UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta. As concentrações de Ce, Th e Ti excederam somente os valores de referência do UCC e NASC nas duas campanhas de coleta, mantendo concentrações próximas ou inferiores às concentrações destes elementos no solo. Os elementos Ba, Ca e Co apresentaram concentrações acima dos valores do solo nas duas campanhas de coleta, entretanto se mantiveram abaixo dos valores de referência UCC e NASC. A concentração de Rb excedeu os valores de referência do UCC, NASC e do solo somente na primeira campanha de coleta. Os demais elementos apresentaram concentrações na mesma faixa ou inferiores aos valores de referência UCC, NASC e do solo, nas duas campanhas de coleta.

O ponto **SG-2** é localizado na entrada do rio Embi-Guaçu, que recebe o despejo de esgotos domésticos clandestinos não tratados e também não apresenta registro de indústrias nas proximidades. Neste ponto, os valores de concentração de As, Cs, Lu, Sc, Ti e Yb excederam os valores de referência do UCC, NASC e do solo, nas duas campanhas de coleta. As concentrações de Ce, La, Nd, Sm, Th e U excederam somente os valores de referência do UCC e NASC nas duas campanhas de coleta, mantendo concentrações próximas ou inferiores às concentrações destes elementos no solo. Os elementos Ba, Ca, Co, Na e Rb apresentaram concentrações acima dos valores do solo nas duas campanhas de coleta, entretanto se mantiveram abaixo dos valores de referência UCC e NASC. A concentração de Mn excedeu os valores de referência UCC

e NASC somente na segunda campanha de coleta e excedeu a concentração de solo nas duas campanhas. As concentrações de Cr, Sb e V excederam os valores de referência de UCC e do solo, mas mantiveram concentrações abaixo dos valores do NASC. Os demais elementos apresentaram concentrações na mesma faixa ou inferiores aos valores de referência UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta.

O ponto **SG-3** é situado próximo à entrada do rio Parelheiros, que atravessa toda a região sudoeste do município de São Paulo e carrega esgotos domésticos e industriais não tratados para o Reservatório Guarapiranga. Neste ponto, os valores de concentração de As, Cs, Lu, Th, U e Zn excederam os valores de referência do UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta. As concentrações de Ce, La, Nd, Sm, Ti e Yb excederam somente os valores de referência do UCC e NASC nas duas campanhas de coleta, mantendo concentrações próximas ou inferiores às concentrações destes elementos no solo. Os elementos Ba, Ca, Co, K e Rb apresentaram concentrações acima dos valores do solo nas duas campanhas de coleta, entretanto se mantiveram abaixo dos valores de referência UCC e NASC. As concentrações de Cr, Eu e Sb excederam os valores de referência de UCC e do solo, contudo mantiveram concentrações abaixo dos valores do NASC nas duas campanhas de coleta. Os demais elementos apresentaram concentrações na mesma faixa ou inferiores aos valores de referência UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta.

O ponto **SG-4** é localizado no corpo central do Reservatório Guarapiranga. Neste ponto, os valores de concentração de As, Cs, Fe, Mn, Sc, Th, Ti, U e Zn excederam os valores de referência do UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta. As concentrações de Ce, La, Lu, Nd e Sm excederam somente os valores de referência do UCC e NASC nas duas campanhas de coleta, mantendo concentrações próximas ou inferiores às concentrações destes elementos no solo. Os elementos Ca, Co e Na apresentaram concentrações acima dos valores do solo nas duas campanhas de coleta, entretanto se mantiveram abaixo dos valores de referência UCC e NASC. As concentrações de Cr, Eu e Sb excederam os valores de referência de UCC e do solo, contudo mantiveram concentrações abaixo dos valores do NASC nas duas campanhas de coleta. Os demais elementos apresentaram concentrações na mesma faixa ou inferiores aos valores de referência UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta.

O ponto **SG-5** está situado próximo ao ponto de captação de água da SABESP. Neste ponto, os valores de concentração de As, Cs, Eu, Fe, Mn, U e Zn excederam os valores de referência do UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta. As concentrações de Ce, La, Nd e Sm excederam somente os valores de referência do UCC e NASC nas duas campanhas de coleta, mantendo concentrações próximas ou inferiores às concentrações destes elementos no solo. Os elementos Ba, Ca e Co apresentaram concentrações acima dos valores do solo nas duas campanhas de coleta, entretanto se mantiveram abaixo dos valores de referência UCC e NASC. As concentrações de Cr, Sb e Sc excederam os valores de referência de UCC e do solo, contudo mantiveram concentrações abaixo dos valores do NASC nas duas campanhas de coleta. Os demais elementos apresentaram concentrações na mesma faixa ou inferiores aos valores de referência UCC, NASC e do solo nas duas campanhas de coleta.

Todas as amostras, nas duas campanhas de coleta, apresentaram concentrações de **As** e **Br** bastante elevadas. As concentrações de **Zn** também foram altas em relação aos valores de referência UCC e NASC em todas as amostras das duas campanhas de coleta, com concentrações de quase seis vezes em relação ao solo da região (ponto **SG-4**), quatro vezes o valor do UCC (pontos **SG-3** e **SG-4**) e quase 3 vezes o valor do NASC (ponto **SG-4**). O Zn é um elemento cujas concentrações elevadas podem representar a influência antrópica sobre os reservatórios de água. As concentrações de **Sb** em todas as amostras, nas duas campanhas de coleta, excederam em até cinco vezes o valor de referência do UCC (ponto **SG-4**) e quase três vezes a concentração no solo (ponto **SG-4**), contudo mantiveram concentrações abaixo do valor de referência do NASC. As concentrações de **Ca** em todas as amostras das duas campanhas de coleta excederam em mais de quarenta vezes a concentração no solo (ponto **SG-4**), entretanto, se mantiveram abaixo dos valores de referência do UCC e NASC.

Alguns elementos apresentaram enriquecimento nas concentrações na segunda campanha de coleta em relação à primeira. Verificou-se aumento de aproximadamente 50% na concentração os elementos Mn (ponto **SG-2**) e aumento de 90% e 80% nas concentrações de Ba (pontos **SG-3** e **SG-4**, respectivamente). Outros elementos, entretanto, apresentaram decréscimo nas concentrações na segunda campanha de coleta em relação à primeira. Verificou-se decréscimo de aproximadamente 70% na

concentração de Rb (ponto **SG-1**) e de aproximadamente 50% na concentração de Ba (ponto **SG-2**).

Tabela 4.4 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos elementos determinados por INAA nas amostras de sedimento, dos 5 pontos amostrados, nas duas campanhas de amostragem e valores do NASC e UCC e de solo (FIGUEIREDO et al, 2009).

(n=2)	SG1		SG2		SG3		SG4		SG5		NASC	UCC	Solo
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha			
As	5,3 ± 0,4	3,3 ± 0,2	10,5 ± 1,0	9,2 ± 0,4	8,3 ± 0,2	9,8 ± 0,4	14,7 ± 1,1	9,0 ± 0,3	12,7 ± 0,8	10,7 ± 0,4	2	2	4,9
Ba	467 ± 30	435 ± 34	680 ± 43	365 ± 22	321 ± 22	619 ± 42	209 ± 14	374 ± 24	344 ± 29	454 ± 60	636	668	289,5
Ca(%)	1,34 ± 0,04	1,24 ± 0,04	1,51 ± 0,03	1,18 ± 0,06	1,61 ± 0,04	0,90 ± 0,06	2,45 ± 0,06	1,76 ± 0,05	1,73 ± 0,03	1,61 ± 0,07	2,59	2,945	0,05
Ce	134 ± 4	126 ± 1	86 ± 3	80 ± 1	97 ± 3	91 ± 3	99 ± 3	96 ± 1	101 ± 2	82 ± 1	73	65,7	130,4
Co	9,5 ± 0,2	7,4 ± 0,1	11,4 ± 0,2	10,8 ± 0,1	8,5 ± 0,1	9,0 ± 0,2	9,1 ± 0,2	8,3 ± 0,1	9,4 ± 0,2	9,7 ± 0,1	28	11,6	6,5
Cr	49 ± 2	47 ± 1	78 ± 4	74 ± 2	75 ± 3	77 ± 2	80 ± 3	84 ± 2	80 ± 4	78 ± 2	125	35	60,2
Cs	6,2 ± 0,2	5,5 ± 0,5	8,3 ± 0,3	8,1 ± 0,7	10,1 ± 0,4	10,0 ± 1,9	6,7 ± 0,3	6,6 ± 0,7	6,7 ± 0,3	6,5 ± 0,8	5,2	5,8	4,1
Eu	2,16 ± 0,08	1,95 ± 0,11	1,28 ± 0,04	1,09 ± 0,06	1,26 ± 0,04	1,27 ± 0,07	1,25 ± 0,04	1,11 ± 0,06	1,41 ± 0,04	1,39 ± 0,08	1,24	0,95	1,09
Fe(%)	4,82 ± 0,03	3,99 ± 0,03	4,56 ± 0,03	4,18 ± 0,02	3,51 ± 0,11	4,27 ± 0,03	6,1 ± 0,2	6,25 ± 0,04	6,0 ± 0,2	5,71 ± 0,04	4	3,089	3,77
Hf	2,44 ± 0,04	2,3 ± 0,1	13,9 ± 0,3	13,8 ± 0,6	10,4 ± 0,2	6,9 ± 0,3	7,4 ± 0,1	7,5 ± 0,3	6,7 ± 0,1	6,2 ± 0,2	6,3	5,8	11,9
K (%)	0,80 ± 0,13	0,71 ± 0,02	2,48 ± 1,14	±	1,42 ± 0,34	1,28 ± 0,08	0,81 ± 0,23	0,84 ± 0,24	0,73 ± 0,15	±	3,29	2,865	0,86
La	62,7 ± 0,4	61,8 ± 0,7	40,9 ± 0,2	39,9 ± 0,4	43,7 ± 0,3	46,1 ± 0,4	48,6 ± 0,3	47,9 ± 0,5	44,5 ± 0,3	43,7 ± 0,4	32	32,3	50,4
Lu	0,30 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,83 ± 0,03	0,82 ± 0,07	0,57 ± 0,02	0,59 ± 0,07	0,55 ± 0,01	0,56 ± 0,05	0,42 ± 0,02	0,39 ± 0,04	0,48	0,27	0,54
Mn	301 ± 19	221 ± 8	460 ± 45	675 ± 184	320 ± 25	202 ± 2	946 ± 83	989 ± 35	1124 ± 32	1274 ± 39	465	527	392
Na(%)	0,085 ± 0,011	0,083 ± 0,006	0,100 ± 0,003	0,107 ± 0,001	0,094 ± 0,005	0,082 ± 0,004	0,116 ± 0,012	0,134 ± 0,005	0,063 ± 0,004	0,046 ± 0,011	0,75	2,57	0,088
Nd	49 ± 4	52 ± 3	33 ± 2	31 ± 1	34 ± 5	35 ± 2	39 ± 5	35 ± 1	43 ± 3	48 ± 2	27,4	25,9	47,0
Rb	139 ± 8	44 ± 3	92 ± 4	85 ± 5	93 ± 4	84 ± 11	42 ± 2	55 ± 3	68 ± 4	43 ± 3	125	110	50,6
Sb	1,34 ± 0,06	1,26 ± 0,18	0,80 ± 0,04	0,75 ± 0,11	1,22 ± 0,08	0,94 ± 0,08	1,58 ± 0,07	1,57 ± 0,12	1,46 ± 0,11	1,14 ± 0,06	2,09	0,31	0,54
Sc	15,1 ± 0,2	14,9 ± 0,2	17,2 ± 0,2	16,2 ± 0,3	14,5 ± 0,2	15,6 ± 0,3	17,1 ± 0,2	17,2 ± 0,3	15,7 ± 0,2	15,3 ± 0,3	15	7	12
Sm	9,60 ± 0,10	9,20 ± 0,09	7,30 ± 0,10	7,06 ± 0,07	7,40 ± 0,10	7,43 ± 0,07	6,80 ± 0,10	6,65 ± 0,06	7,20 ± 0,10	6,89 ± 0,07	5,7	4,7	8,05
Ta	2,3 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,6 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,2	3,2 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	2,7 ± 0,1	1,12	1,5	2,2
Tb	0,80 ± 0,10	0,79 ± 0,06	1,00 ± 0,10	0,87 ± 0,04	0,90 ± 0,10	±	0,50 ± 0,10	0,87 ± 0,04	0,80 ± 0,10	0,94 ± 0,11	0,85	0,5	1,27
Th	17,8 ± 0,5	17,4 ± 0,3	18,6 ± 0,5	16,9 ± 0,3	22,0 ± 0,6	22,5 ± 0,5	24,4 ± 0,7	27,7 ± 0,5	21,7 ± 0,6	20,2 ± 0,4	12	10,3	20
Ti (%)	0,58 ± 0,06	0,52 ± 0,05	0,79 ± 0,04	0,63 ± 0,07	0,58 ± 0,06	0,48 ± 0,04	0,94 ± 0,15	0,64 ± 0,02	0,78 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,42	0,312	0,58
U	8,4 ± 0,4	8,7 ± 0,3	5,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	8,5 ± 0,4	9,9 ± 0,3	7,5 ± 0,4	7,3 ± 0,2	7,5 ± 0,3	7,1 ± 0,2	2,7	2,5	6,3
V	101 ± 10	91 ± 15	115 ± 8	90 ± 14	83 ± 8	72 ± 4	150 ± 10	128 ± 7	126 ± 6	87 ± 5	130	53	83,5
Yb	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	5,3 ± 0,2	4,9 ± 0,5	3,4 ± 0,1	3,7 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,2	3,1	1,5	4,24
Zn	129 ± 4	81 ± 3	152 ± 5	152 ± 4	193 ± 6	200 ± 12	209 ± 7	231 ± 9	169 ± 5	140 ± 5	85	52	41

Embora as concentrações de U sejam altas no sedimento em relação aos valores de referência UCC e NASC, permanece na mesma faixa de concentração média no solo do Reservatório Guarapiranga, indicando possível ocorrência de origem natural deste elemento na região.

4.2.4. Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE), definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, é um índice usado como uma ferramenta para avaliar a extensão da poluição por metais (AUDRY *et. al.*, 2004). Os metais Fe, Al e Sc são os mais usados para propósitos de normalização (GOMES *et. al.*, 2009) e neste estudo utilizou-se o Sc como elemento normalizador. Os valores de referência utilizados para sedimento no presente estudo foram os valores de UCC (WEDEPOHL, 1995), NASC (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) e a concentração dos mesmos elementos no solo da Guarapiranga (FIGUEIREDO *et al.*, 2009).

Para cálculo do FE utilizou-se a Equação 4.1, conforme Dickinson *et al* (1996), Hornung *et al* (1989) e Abraham *et al* (2005) (*apud* REZAEI, 2011).

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

Equação 4.1

Onde:

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

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

Por convenção, se o valor de FE está entre **0,5 e 1,5**, considera-se que metais traço são provenientes de contribuição crustal (produto de intemperismo, por exemplo) e um valor de **FE > 1,5**, é indicativo de que a fonte principal é de origem

antrópica. Quanto maior o valor de **FE**, maior o grau de poluição de origem antrópica. (ZHANG & LIU, 2002)

A Tabela 4.5 apresenta os resultados para o cálculo do FE utilizando os valores de referência do NASC e o Sc como elemento normalizador.

Tabela 4.5 – Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do NASC como valores de referência

	SG1-1	SG1-2	SG2-1	SG2-2	SG3-1	SG3-2	SG4-1	SG4-2	SG5-1	SG5-2
As	2,63	1,67	4,58	4,26	4,29	4,70	6,45	3,92	6,07	5,21
Ba	0,73	0,69	0,93	0,53	0,52	0,94	0,29	0,51	0,52	0,70
Ca(%)	0,51	0,48	0,51	0,42	0,64	0,33	0,83	0,59	0,64	0,61
Ce	1,83	1,73	1,03	1,01	1,37	1,20	1,18	1,15	1,32	1,10
Co	0,34	0,27	0,36	0,36	0,31	0,31	0,29	0,26	0,32	0,34
Cr	0,39	0,38	0,55	0,54	0,62	0,59	0,56	0,58	0,61	0,61
Cs	1,18	1,07	1,39	1,43	2,01	1,86	1,13	1,10	1,23	1,22
Eu	1,73	1,58	0,90	0,81	1,05	0,98	0,88	0,78	1,09	1,10
Fe(%)	1,20	1,00	0,99	0,97	0,91	1,03	1,34	1,36	1,44	1,40
Hf	0,38	0,37	1,92	2,03	1,71	1,05	1,03	1,04	1,02	0,96
K (%)	0,24	0,22	0,66		0,45	0,37	0,21	0,22	0,21	
La	1,95	1,94	1,11	1,15	1,41	1,39	1,33	1,30	1,33	1,34
Lu	0,62	0,57	1,51	1,58	1,23	1,19	1,01	1,01	0,84	0,80
Mn	0,64	0,48	0,86	1,34	0,71	0,42	1,78	1,85	2,31	2,68
Na(%)	0,11	0,11	0,12	0,13	0,13	0,11	0,14	0,15	0,08	0,06
Nd	1,77	1,90	1,05	1,03	1,27	1,24	1,25	1,11	1,49	1,69
Rb	1,10	0,36	0,64	0,63	0,77	0,65	0,29	0,38	0,52	0,33
Sb	0,64	0,61	0,33	0,33	0,60	0,43	0,66	0,65	0,67	0,53
Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sm	1,67	1,62	1,12	1,14	1,34	1,25	1,05	1,01	1,21	1,18
Ta	2,04	1,83	2,02	1,74	1,94	2,74	1,41	2,03	2,13	2,34
Tb	0,93	0,94	1,03	0,94	1,10	0,00	0,57	0,79	0,90	1,08
Th	1,47	1,46	1,35	1,30	1,90	1,80	1,78	2,01	1,73	1,65
Ti (%)	1,38	1,25	1,63	1,38	1,42	1,10	1,96	1,33	1,77	1,36
U	3,09	3,24	1,68	1,74	3,26	3,52	2,44	2,34	2,65	2,56
V	0,77	0,70	0,77	0,64	0,66	0,53	1,01	0,86	0,92	0,65
Yb	0,64	0,53	1,49	1,47	1,14	1,14	0,71	0,79	0,80	0,81
Zn	1,51	0,96	1,56	1,66	2,35	2,26	2,16	2,36	1,90	1,61

SGX-1 = ponto X 1ª coleta; SGX-2 = ponto X 2ª coleta; FE > 1

O elemento As, apresentou valores de **FE** entre **1,7** e **6,4** nos pontos **SG1**, **SG4** e **SG5**. Os elementos Ce, Cs, La, Mn, Sm, U e Zn apresentaram valores de **FE** entre **0,4** e **3,5** para todos os pontos. Os elementos Eu, Fe, Lu, Nd, Th e Ti apresentaram valores de **FE** < **2**. Os elementos Ba, Ca, Co, Cr, K, Na, Rb, Sb e V apresentaram valores de **FE** < **1**, para a maioria dos pontos de coleta.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados do **FE** utilizando os valores de referência do UCC e o Sc como elemento normalizador.

Tabela 4.6– Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do UCC como valores de referência

	SG1-1	SG1-2	SG2-1	SG2-2	SG3-1	SG3-2	SG4-1	SG4-2	SG5-1	SG5-2
As	1,23	0,78	2,14	1,99	2,00	2,19	3,01	1,83	2,83	2,43
Ba	0,32	0,31	0,41	0,24	0,23	0,42	0,13	0,23	0,23	0,31
Ca(%)	0,21	0,20	0,21	0,17	0,26	0,14	0,34	0,24	0,26	0,25
Ce	0,95	0,90	0,53	0,53	0,71	0,62	0,61	0,60	0,68	0,57
Co	0,38	0,30	0,40	0,40	0,35	0,35	0,32	0,29	0,36	0,38
Cr	0,65	0,63	0,91	0,91	1,03	0,99	0,94	0,97	1,02	1,02
Cs	0,50	0,45	0,58	0,60	0,84	0,78	0,47	0,46	0,52	0,51
Eu	1,05	0,96	0,55	0,49	0,64	0,60	0,54	0,47	0,66	0,67
Fe(%)	0,72	0,61	0,60	0,58	0,55	0,62	0,81	0,82	0,87	0,84
Hf	0,20	0,19	0,98	1,03	0,87	0,53	0,52	0,52	0,52	0,49
K (%)	0,13	0,12	0,35	---	0,24	0,20	0,12	0,12	0,11	---
La	0,90	0,90	0,52	0,53	0,65	0,64	0,62	0,60	0,61	0,62
Lu	0,52	0,47	1,25	1,31	1,02	0,99	0,83	0,84	0,69	0,66
Mn	0,26	0,20	0,35	0,55	0,29	0,17	0,73	0,76	0,95	1,10
Na(%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Nd	0,88	0,94	0,52	0,51	0,63	0,61	0,62	0,55	0,74	0,84
Rb	0,59	0,19	0,34	0,33	0,41	0,34	0,16	0,20	0,28	0,18
Sb	2,00	1,91	1,05	1,05	1,90	1,36	2,09	2,06	2,10	1,68
Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sm	0,95	0,92	0,63	0,65	0,76	0,71	0,59	0,57	0,68	0,67
Ta	0,71	0,64	0,71	0,61	0,68	0,95	0,49	0,71	0,74	0,82
Tb	0,74	0,74	0,81	0,75	0,87	0,00	0,45	0,63	0,71	0,86
Th	0,80	0,79	0,73	0,71	1,03	0,98	0,97	1,09	0,94	0,90
Ti (%)	0,87	0,78	1,03	0,87	0,89	0,69	1,23	0,84	1,11	0,85
U	1,56	1,63	0,85	0,88	1,64	1,77	1,23	1,18	1,34	1,29
V	0,88	0,80	0,88	0,73	0,75	0,61	1,16	0,98	1,06	0,75
Yb	0,62	0,51	1,44	1,42	1,10	1,10	0,68	0,76	0,77	0,78
Zn	1,15	0,73	1,19	1,26	1,79	1,73	1,65	1,80	1,45	1,23

SGX-1 = ponto X 1ª coleta; SGX-2 = ponto X 2ª coleta; **FE > 1**

O elemento As, também apresentou valores de **FE > 1,5**, em praticamente todos os pontos amostrados. Os elementos Sb, U e Zn apresentaram valores de **FE** entre **1 e 2** e os demais elementos, valores entre **0 e 1** para todos os pontos de coleta. Vale ressaltar que os valores de **FE** calculados utilizando-se os valores de UCC foram bem menores do que aqueles calculados com os valores do NASC (Tabela 4.5).

A Tabela 4.7 apresenta os resultados do FE utilizando os valores de concentração do solo da região do Reservatório Guarapiranga e o Sc como elemento normalizador.

Tabela 4.7 – Valores de FE, Sc como elemento normalizador e valores de concentração do solo da região do reservatório Guarapiranga, como valores de referência.

	SG1-1	SG1-2	SG2-1	SG2-2	SG3-1	SG3-2	SG4-1	SG4-2	SG5-1	SG5-2
As	0,88	0,56	1,53	1,42	1,43	1,57	2,15	1,31	2,02	1,74
Ba	1,30	1,23	1,66	0,95	0,93	1,67	0,51	0,91	0,92	1,24
Ca(%)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ce	0,83	0,79	0,47	0,46	0,62	0,54	0,54	0,52	0,60	0,50
Co	1,18	0,93	1,24	1,25	1,10	1,08	1,00	0,90	1,12	1,19
Cr	0,66	0,64	0,92	0,92	1,05	1,00	0,95	0,98	1,03	1,03
Cs	1,22	1,10	1,43	1,47	2,07	1,91	1,16	1,13	1,27	1,26
Eu	1,59	1,46	0,83	0,75	0,97	0,90	0,81	0,71	1,00	1,01
Fe(%)	1,03	0,87	0,86	0,83	0,78	0,88	1,16	1,17	1,24	1,20
Hf	0,17	0,16	0,83	0,87	0,73	0,45	0,44	0,45	0,44	0,41
K (%)	0,75	0,68	2,04	0,00	1,39	1,16	0,67	0,69	0,66	0,00
La	1,00	1,00	0,57	0,59	0,73	0,71	0,69	0,67	0,68	0,69
Lu	0,45	0,41	1,10	1,15	0,89	0,87	0,73	0,74	0,61	0,58
Mn	0,62	0,46	0,83	1,29	0,68	0,40	1,72	1,78	2,22	2,58
Na(%)	0,78	0,77	0,80	0,91	0,90	0,73	0,93	1,07	0,55	0,42
Nd	0,84	0,90	0,50	0,49	0,60	0,59	0,59	0,52	0,70	0,80
Rb	2,21	0,72	1,29	1,27	1,54	1,29	0,59	0,77	1,04	0,67
Sb	2,00	1,91	1,05	1,05	1,90	1,36	2,09	2,06	2,10	1,68
Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sm	0,96	0,93	0,64	0,66	0,77	0,72	0,60	0,58	0,69	0,68
Ta	0,86	0,77	0,85	0,73	0,82	0,15	0,59	0,85	0,90	0,99
Tb	0,51	0,51	0,56	0,51	0,59		0,31	0,43	0,49	0,59
Th	0,72	0,71	0,66	0,63	0,92	0,87	0,87	0,98	0,84	0,80
Ti (%)	0,81	0,73	0,96	0,81	0,83	0,65	1,15	0,78	1,04	0,80
U	1,08	1,13	0,59	0,61	1,13	1,23	0,85	0,81	0,92	0,89
V	0,97	0,88	0,97	0,81	0,83	0,67	1,28	1,08	1,16	0,83
Yb	0,38	0,32	0,88	0,87	0,68	0,67	0,42	0,47	0,47	0,48
Zn	2,55	1,62	2,64	2,80	3,97	3,83	3,65	3,99	3,21	2,72

SGX-1 = ponto X 1ª coleta; SGX-2 = ponto X 2ª coleta; FE > 1

O elemento As apresentou valores de FE entre 1 e 2 para a maioria dos pontos, com maiores valores para os pontos SG-4 e SG-5.

Os elementos Co, Cs, Fe, Mn, Rb, Sb e U também apresentaram valores de FE entre 1 e 2 para a maioria dos pontos amostrados. O Zn apresentou valores de FE > 3, para a maioria dos pontos amostrados.

Comparando-se os valores de **FE** calculados para todos os elementos analisados nas amostras de sedimentos do reservatório Guarapiranga, com os valores de referência utilizados, importantes diferenças foram observadas:

- **As** apresentou os maiores valores de **FE**, quando NASC e UCC foram utilizados como valores de referência;
- **As, Sb e Zn** foram os elementos que apresentaram os maiores valores de **FE** quando o solo da região da represa foi usado como valor de referência. Vale salientar que os maiores valores encontrados foram **FE** = 4, para o elemento **Zn**, valor esse bem maior do que aqueles encontrados quando os valores do NASC e UCC foram utilizados como referência. Os valores de **As** e **Br** entretanto, foram bem menores neste caso do que nos casos anteriores (NASC e UCC).

4.2.5. Índice de Geoacumulação (Igeo)

O índice de geoacumulação tem sido usado desde a década de 60 e tem sido largamente empregado em estudos de metais traço na Europa (YAQIN et al, 2008). Foi utilizado pela primeira vez para sedimentos de fundo (MÜLLER, 1979) e desde então tem sido aplicado com sucesso para medidas de contaminação de solo (YAQIN et al, 2008) e sedimentos (GOMES et al, 2009; REZAEI et al, 2011).

Neste estudo foram realizados os cálculos de Índice de Geoacumulação (Igeo) para os resultados de concentração das amostras obtidos pela técnica de INAA, adotando os mesmos valores de referência utilizados para os cálculos de **FE** (UCC, NASC e concentração de solo da Guarapiranga). Para o cálculo do **Igeo**, foi utilizada a Equação 4.2, conforme Müller (1979), Stoffers et al (1986) e Abraham et al (2005) (apud REZAEI, 2011).

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

Equação 4.2

Onde:

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

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

Os valores de Igeo são classificados segundo a Tabela 4.8 quanto ao nível de poluição.

Tabela 4.8 – Classificação do nível de poluição a partir dos valores de Igeo calculados.

Igeo	Nível de poluição
< 0	Nível basal
0 a 1	Não poluído
1 a 2	Moderadamente poluído
2 a 3	Moderadamente a Poluído
3 a 4	Poluído a Altamente poluído
4 a 5	Muito poluído
> 5	Altamente poluído

A Tabela 4.9 apresenta os resultados de Igeo para as amostras de sedimento utilizando os valores de referência do solo da Guarapiranga. Optou-se por apresentar somente estes dados, uma vez que as informações obtidas a partir dos dados de solo foram consideradas como referência neste caso, pois foram considerados mais confiáveis.

Da mesma forma como observado para os resultados de **FE**, os valores calculados de **Igeo** para todas as amostras de sedimento apresentaram enriquecimento significativo para o elemento Zn em relação aos valores de concentração do solo da Guarapiranga ($1,08 < \mathbf{Igeo} < 1,92$), para a maioria dos pontos amostrados. Segundo a classificação $1,0 < \mathbf{Igeo} < 2,0$, o sedimento pode ser considerado moderadamente poluído em relação a esse elemento.

Os elementos As, Mn e Sb apresentaram valores de **Igeo** entre **0** e **1**, indicando sedimento não poluído em relação a esses elementos. Os demais elementos analisados, em geral, apresentaram valores de **Igeo** < **0**, indicando níveis basais para esses elementos.

Tabela 4.9 – Valores de Igeo para as amostras de sedimento utilizando os valores de concentração do solo da região do reservatório Guarapiranga como referência

	SG1-1	SG1-2	SG2-1	SG2-2	SG3-1	SG3-2	SG4-1	SG4-2	SG5-1	SG5-2
As	-0,46	-1,14	0,52	0,33	0,19	0,42	1,01	0,30	0,80	0,55
Ba	0,10	0,00	0,65	-0,25	-0,44	0,51	-1,06	-0,22	-0,34	0,07
Ca(%)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ce	-0,54	-0,64	-1,19	-1,29	-1,01	-1,10	-0,99	-1,02	-0,96	-1,26
Co	-0,04	-0,40	0,23	0,15	-0,20	-0,12	-0,10	-0,24	-0,05	0,00
Cr	-0,88	-0,94	-0,21	-0,30	-0,27	-0,22	-0,17	-0,10	-0,17	-0,20
Cs	0,01	-0,16	0,43	0,39	0,72	0,71	0,12	0,09	0,12	0,08
Eu	0,40	0,25	-0,36	-0,59	-0,38	-0,37	-0,39	-0,57	-0,22	-0,24
Fe(%)	-0,23	-0,50	-0,31	-0,43	-0,69	-0,40	0,12	0,15	0,10	0,02
Hf	-2,87	-2,94	-0,36	-0,37	-0,78	-1,38	-1,27	-1,25	-1,41	-1,52
K (%)	-0,68	-0,85	0,94	---	0,14	-0,01	-0,68	-0,62	-0,82	---
La	-0,27	-0,29	-0,89	-0,92	-0,79	-0,71	-0,64	-0,66	-0,77	-0,79
Lu	-1,42	-1,56	0,05	0,03	-0,49	-0,43	-0,55	-0,52	-0,93	-1,03
Mn	-0,96	-1,41	-0,35	0,20	-0,88	-1,54	0,69	0,75	0,94	1,12
Na(%)	-0,64	-0,68	-0,40	-0,31	-0,49	-0,68	-0,19	0,02	-1,07	-1,52
Nd	-0,53	-0,45	-1,10	-1,21	-1,06	-0,99	-0,85	-1,01	-0,72	-0,57
Rb	0,87	-0,77	0,28	0,17	0,29	0,15	-0,85	-0,46	-0,16	-0,83
Sb	0,73	0,64	-0,01	-0,10	0,60	0,21	0,97	0,96	0,85	0,50
Sc	-0,27	-0,29	-0,08	-0,17	-0,33	-0,23	-0,09	-0,08	-0,22	-0,25
Sm	-0,33	-0,39	-0,73	-0,77	-0,71	-0,70	-0,83	-0,86	-0,75	-0,81
Ta	-0,49	-0,67	-0,31	-0,62	-0,62	-0,02	-0,84	-0,31	-0,37	-0,27
Tb	-1,25	-1,27	-0,93	-1,13	-1,08	---	-1,79	-1,31	-1,25	-1,01
Th	-0,76	-0,79	-0,69	-0,83	-0,45	-0,42	-0,30	-0,12	-0,47	-0,57
Ti (%)	-0,58	-0,74	-0,14	-0,47	-0,60	-0,86	0,11	-0,44	-0,16	-0,57
U	-0,17	-0,12	-0,86	-0,89	-0,15	0,07	-0,33	-0,38	-0,33	-0,41
V	-0,31	-0,47	-0,13	-0,48	-0,60	-0,79	0,26	0,03	0,00	-0,53
Yb	-1,67	-1,96	-0,26	-0,36	-0,89	-0,80	-1,35	-1,17	-1,29	-1,31
Zn	1,08	0,40	1,31	1,32	1,66	1,71	1,77	1,92	1,47	1,20

SGX-1 = ponto X 1ª coleta; SGX-2 = ponto X 2ª coleta; Igeo > 1

4.2.6. Tratamento estatístico dos dados

Foi realizado tratamento estatístico (Análise de Agrupamentos e Coeficiente de Correlação) utilizando os resultados de concentração dos elementos determinados pela técnica de INAA, da análise granulométrica e conteúdo de matéria orgânica. Os

cálculos estatísticos utilizados neste estudo foram realizados por meio do programa Statistica 7.0 (Statsoft).

4.2.6.1. Análise de Agrupamentos

Para os resultados de concentração total obtidos pela técnica de INAA, foi realizada Análise de Agrupamento (Cluster Analysis), utilizando-se o método de Ward e o quadrado das distâncias Euclidianas. O objetivo desta análise foi verificar possíveis similaridades entre as amostras e os valores do NASC, UCC e de solo, apresentadas no dendrograma da Figura 4.7; e similaridades entre os elementos, apresentadas no dendrograma da Figura 4.8. Para esse último dendrograma, foram adicionados à planilha de dados, os dados granulométricos e os teores de matéria orgânica, para as amostras de sedimentos dos diferentes pontos amostrados.

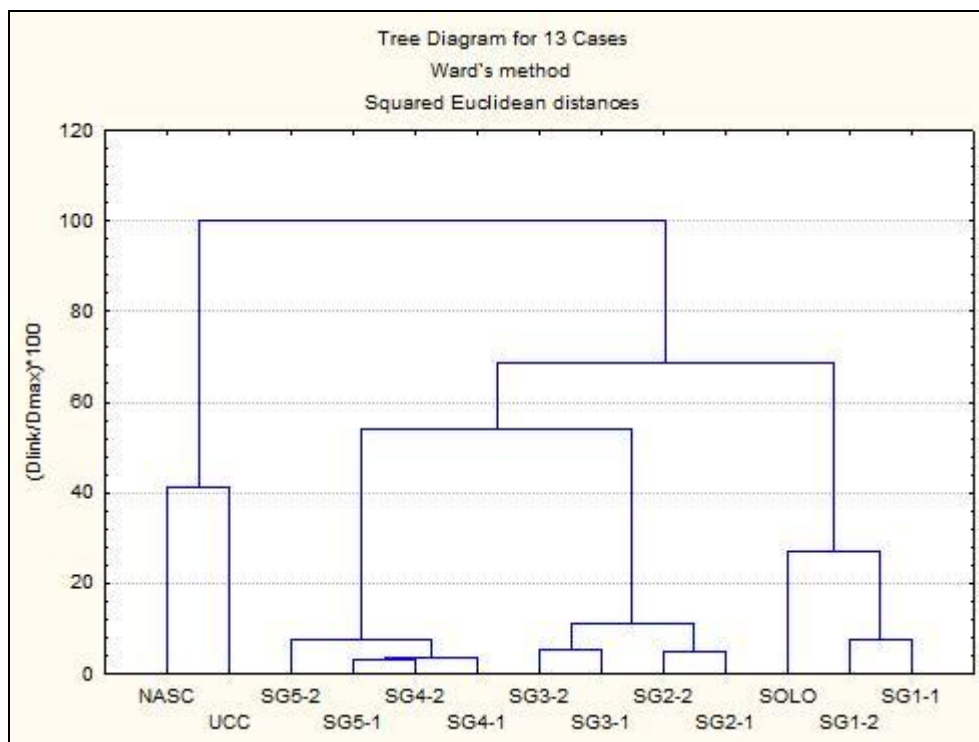


Figura 4.7 – Dendrograma resultante da Análise de Agrupamento das amostras

O dendrograma da Fig. 4.7 apresentou alguns agrupamentos já esperados para os pontos de coleta, verificando-se primeiramente similaridade entre as duas

campanhas de coleta nos respectivos pontos; também foi verificada uma similaridade entre os valores de referência do UCC e NASC. Entretanto, também se pode notar uma forte associação entre o ponto SG1 e o solo da região, indicando que os elementos determinados neste ponto são de origem natural ou resultado de intemperismo.

A partir do dendrograma apresentado na Figura 4.8, verificou-se a formação de dois grandes grupos: um primeiro grupo composto de argila, conteúdo de matéria orgânica (MO) e os elementos associados (U e ETR Leves – La, Ce, Eu, Nd e Sm). O segundo grupo foi dividido em dois sub-grupos, um deles compreendendo a fração silte, os principais elementos metálicos (Ca, Cr, Fe, Mn, Sc, Th, Ti, V e Zn) e semi-metais As e Sb; o outro sub-grupo, foi formado por areia associada com os ETR Pesados (Lu,Tb,Yb), Ba, Co, Cs, K e Rb. Esse resultado indica que a distribuição dos elementos é controlada principalmente pelas fases granulométricas e que o conteúdo de MO está intimamente correlacionado com o teor de argila.

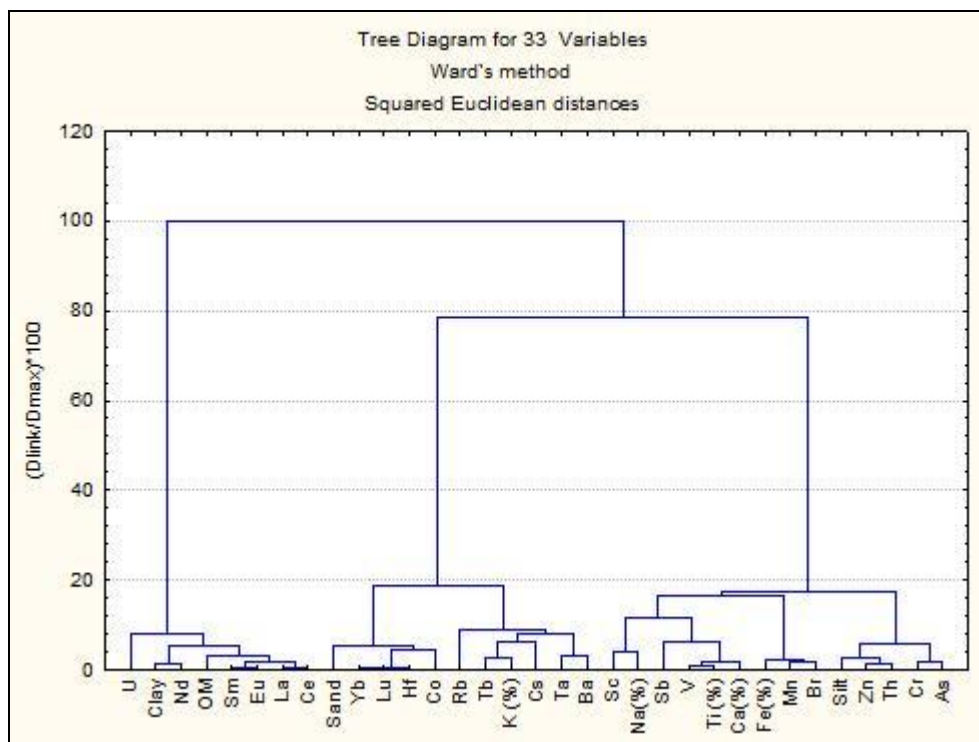


Figura 4.8 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento dos elementos, granulometria e teor de MO

4.2.6.2. Coeficiente de Correlação

Também foram calculados os coeficientes de correlação para os elementos determinados, conteúdo de matéria orgânica e composição granulométrica, sendo usado nível de significância $p < 0,05$, conforme mostrado na Tabela 4.10.

Resultados similares foram obtidos com a aplicação da Análise de Fatores, realizada com extração de Componentes Principais e Rotação Varimax normalizada, cujo gráfico resultante é apresentado na Figura 4.9.

Segundo Einax et al (1999), a Análise de Fatores é um método estatístico multivariado que pode examinar correlações entre diversas variáveis, de modo a verificar similaridades em um conjunto de dados.

Quatro fatores puderam ser extraídos, sendo responsáveis por 100% da variância observada. O Fator 1 explica 42,39% da variância total; o Fator 2 é responsável por 35,52%; o Fator 3, por 14,62%; e o Fator 4, por 7,47% da variância total. O fator F1 compreende: -Ce, Cr, -Eu, -La, Lu, -Nd, -Sm, Zn, -MO e -argila. O Fator F2 compreende: -As, Cs, -Fe, -Mn, -Sc, -Ti e -V. O Fator F3 compreende: Ba, Co, K, -Sb, -U, Yb e areia. O fator F4 compreende o Na. A correlação inversa entre os ETRL, Cr e Zn sugerem uma origem diferente para esses elementos, assim como a correlação direta entre Fe, Mn, Ti e V indica uma mesma fonte para esses elementos incorporados no sedimento.

Tabela 4.10 – Coeficientes de Correlação calculados para os elementos determinados por INAA, conteúdo de MO e composição granulométrica (p < 0,05)

	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Mn	Na (%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Ti	U	V	Yb	Zn	MO	Argila	Silte	Areia		
As	1,00																																		
Ba	-0,27	1,00																																	
Br	0,41	-0,15	1,00																																
Ca (%)	0,63	-0,66	0,36	1,00																															
Ce	-0,64	-0,10	-0,23	-0,07	1,00																														
Co	0,40	0,37	-0,11	-0,06	-0,53	1,00																													
Cr	0,84	-0,11	0,40	0,41	-0,84	0,32	1,00																												
Cs	0,18	0,29	-0,47	-0,32	-0,50	0,22	0,40	1,00																											
Eu	-0,67	0,13	-0,13	-0,24	0,90	-0,30	-0,91	-0,52	1,00																										
Fe (%)	0,60	-0,35	0,79	0,67	-0,11	0,01	0,46	-0,55	-0,19	1,00																									
Hf	0,42	0,12	-0,31	0,03	-0,78	0,69	0,60	0,58	-0,76	-0,21	1,00																								
K (%)	0,14	0,67	-0,49	-0,19	-0,58	0,73	0,30	0,58	-0,36	-0,40	0,84	1,00																							
La	-0,68	-0,05	-0,14	-0,12	0,95	-0,58	-0,86	-0,58	0,90	-0,07	-0,85	-0,59	1,00																						
Lu	0,41	0,23	-0,38	-0,05	-0,74	0,67	0,58	0,60	-0,76	-0,19	0,95	0,84	-0,78	1,00																					
Mn	0,65	-0,44	0,84	0,61	-0,44	0,16	0,60	-0,41	-0,41	0,84	0,07	-0,32	-0,41	-0,03	1,00																				
Na (%)	0,05	-0,24	-0,43	0,28	-0,05	-0,05	0,20	0,09	-0,38	0,06	0,36	0,09	-0,05	0,49	-0,14	1,00																			
Nd	-0,42	-0,05	0,37	0,00	0,70	-0,43	-0,67	-0,72	0,84	0,16	-0,88	-0,63	0,77	-0,92	0,04	-0,59	1,00																		
Rb	-0,34	0,36	-0,61	-0,43	0,31	0,37	-0,35	0,34	0,35	-0,44	0,10	0,30	0,17	0,13	-0,56	0,02	-0,14	1,00																	
Sb	0,14	-0,65	0,43	0,68	0,47	-0,63	0,00	-0,53	0,20	0,65	-0,59	-0,82	0,43	-0,61	0,39	0,16	0,40	-0,32	1,00																
Sc	0,56	0,02	0,14	0,45	-0,42	0,41	0,56	-0,12	-0,55	0,56	0,46	0,27	-0,38	0,58	0,39	0,64	-0,49	-0,25	0,05	1,00															
Sm	-0,81	0,22	-0,41	-0,43	0,88	-0,29	-0,97	-0,32	0,95	-0,44	-0,63	-0,24	0,87	-0,60	-0,65	-0,23	0,66	0,48	0,02	-0,57	1,00														
Ta	0,08	0,72	0,33	-0,50	-0,32	0,15	0,33	0,34	-0,19	0,08	0,00	0,32	-0,26	0,11	0,01	-0,31	-0,13	0,11	-0,31	0,05	-0,19	1,00													
Tb	-0,26	0,75	-0,07	-0,66	-0,36	0,46	0,03	0,44	-0,07	-0,47	0,42	0,73	-0,38	0,30	-0,17	-0,39	-0,17	0,32	-0,74	-0,25	0,00	0,62	1,00												
Th	0,49	-0,35	0,40	0,54	-0,21	-0,39	0,65	0,09	-0,51	0,59	-0,03	-0,24	-0,21	0,03	0,41	0,43	-0,30	-0,39	0,62	0,42	-0,59	0,19	-0,46	1,00											
Ti	0,75	-0,38	0,17	0,84	-0,20	0,38	0,48	-0,23	-0,33	0,67	0,31	0,10	-0,29	0,29	0,53	0,39	-0,22	-0,25	0,37	0,78	-0,46	-0,40	-0,49	0,40	1,00										
U	-0,31	-0,02	-0,01	-0,20	0,52	-0,76	-0,33	0,12	0,41	-0,16	-0,72	-0,55	0,54	-0,64	-0,40	-0,24	0,41	0,04	0,38	-0,58	0,41	0,21	-0,39	0,25	-0,49	1,00									
V	0,56	-0,46	0,28	0,84	0,05	0,06	0,33	-0,47	-0,17	0,76	0,02	-0,19	-0,01	0,04	0,53	0,45	-0,05	-0,30	0,63	0,71	-0,31	-0,37	-0,68	0,49	0,95	-0,31	1,00								
Yb	0,28	0,42	-0,40	-0,25	-0,71	0,76	0,47	0,64	-0,64	-0,33	0,94	0,95	-0,76	0,96	-0,13	0,28	-0,84	0,27	-0,78	0,41	-0,46	0,23	0,54	-0,18	0,13	-0,64	-0,16	1,00							
Zn	0,63	-0,27	0,12	0,42	-0,45	-0,03	0,79	0,45	-0,73	0,40	0,34	0,04	-0,49	0,41	0,30	0,53	-0,66	-0,10	0,30	0,49	-0,72	0,22	-0,33	0,87	0,39	0,06	0,38	0,22	1,00						
MO	-0,47	0,06	-0,03	0,02	0,92	-0,08	-0,82	-0,49	0,97	0,13	-0,70	-0,32	0,89	-0,70	-0,18	-0,24	0,76	0,60	0,37	-0,32	0,88	-0,09	-0,12	-0,25	-0,04	0,29	0,12	-0,59	-0,46	1,00					
Argila	-0,42	0,06	0,31	-0,07	0,78	-0,64	-0,58	-0,55	0,78	0,19	-0,97	-0,73	0,83	-0,92	-0,13	-0,40	0,87	-0,07	0,53	-0,41	0,65	0,12	-0,30	0,01	-0,28	0,70	-0,01	-0,87	-0,37	0,73	1,00				
Silte	0,71	-0,08	0,34	0,51	-0,51	-0,02	0,81	0,44	-0,63	0,39	0,26	0,30	-0,54	0,26	0,36	0,12	-0,42	-0,30	0,26	0,33	-0,72	0,32	-0,11	0,78	0,38	0,13	0,30	0,14	0,80	-0,40	-0,22	1,00			
Areia	-0,16	0,11	-0,56	-0,43	-0,33	0,57	-0,08	0,27	-0,24	-0,51	0,64	0,84	-0,34	0,64	-0,24	0,23	-0,49	0,32	-0,73	0,09	-0,03	-0,20	0,35	-0,58	-0,12	-0,61	-0,32	0,69	-0,23	-0,34	-0,70	-0,52	1,00		

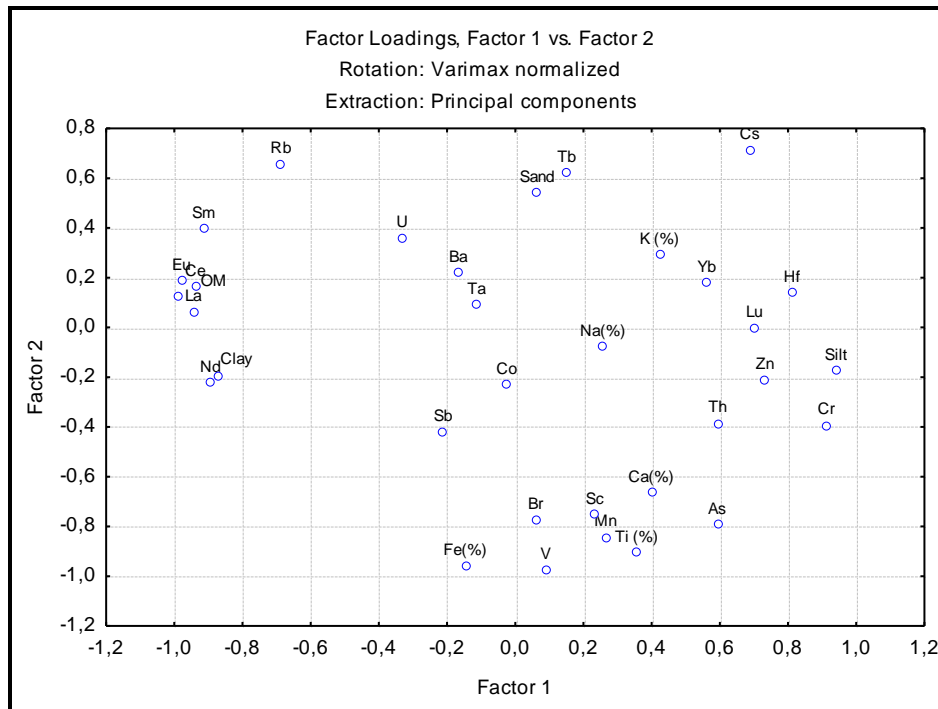


Figura 4.9 – Gráfico dos Fatores 1 e 2 extraídos dos Componentes Principais resultantes da Análise de Fatores.

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

Conforme descrito no item 3.5., foi feita determinação de Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn nas amostras de sedimento das duas campanhas de coleta utilizando a técnica de ICP OES. Entretanto, para realização da medida das amostras, estas foram submetidas à digestão ácida assistida por microondas (método USEPA SW-846 3051a) para solubilização dos elementos de interesse nas amostras. Foram calculados os Limites de Detecção e Limites de Quantificação do método (procedimento descrito no item 3.10.). A partir dos resultados obtidos para os materiais de referência nas duas campanhas de coleta pela técnica de ICP OES, foram avaliadas a precisão e a exatidão do método através dos cálculos de desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER), conforme descrito no item 3.9.1. Os materiais de referência certificados utilizados foram SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) e SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT). Os resultados de concentração determinados nas amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga

foram comparados com os valores orientadores de qualidade de sedimento TEL e PEL.

4.3.1. Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)

Conforme descrito no item 3.10., foram calculados os Limites de Detecção e Limites de Quantificação para cada elemento determinado pela técnica de ICP OES, utilizando-se para tanto os valores de concentração para os elementos determinados nos materiais de referência. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de LD e LQ, obtidos pela técnica de ICP OES para todos os elementos determinados.

Tabela 4.11 – Valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), obtidos pela técnica de ICP OES, para todos os elementos determinados.

Elemento	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Elemento	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Al	6,6	22	Li	0,14	0,4
Ba	0,2	0,8	Mg	4,2	13,6
Be	0,08	0,3	Mn	0,14	0,4
Ca	30	100	Na	6,0	18,0
Co	1,0	3,4	Ni	1,0	3,2
Cr	1,4	4,4	Pb	3,0	9,8
Cu	0,4	1,6	Ti	0,26	0,8
Fe	1,8	6,0	V	1,6	5,2
K	5,4	18,2	Zn	0,6	1,2

Todos os valores de Limites de Detecção e Limites de Quantificação determinados para ICP OES se apresentaram abaixo dos valores de concentração determinados nos materiais de referência e nas amostras, indicando a sensibilidade da técnica de ICP OES para análise de metais e elementos traço em sedimentos.

4.3.2. Resultados de concentração dos elementos analisados por ICP OES nos Materiais de Referência

As determinações nos materiais de referência utilizando a técnica de ICP OES foram feitas utilizando-se quatro replicatas para a primeira campanha de coleta e seis replicatas para a segunda campanha. A seguir, são apresentadas as tabelas com os

resultados de concentração obtidos para os materiais de referência pela técnica de ICP OES, bem como os respectivos valores de desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER). A Tabela 4.12 apresenta os resultados do material de referência SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) obtidos para a primeira campanha de coleta.

Tabela 4.12 – Valores de concentração obtidos (duplicata) para o material de referência SS-1 *Contaminated Soil* por ICP OES na primeira campanha de coleta

(n=4)	Valores certificados		Valores obtidos		DPR (%)	ER (%)
	Média	Desvio	Média	Desvio		
	(mg kg ⁻¹)		(mg kg ⁻¹)			
Al	9518	1101	15993	228	1,4	68,0
Ba	102	6	109,6	0,3	0,3	7,5
Be ¹	0,5	---	0,61	0,02	3,3	---
Ca	137375	6153	121927	8424	6,9	11,2
Co	28	2	28,0	0,9	3,1	0,1
Cr	64	9	99	3	2,5	55,3
Cu	690	33	690	5	0,7	0,0
Fe	20406	1369	24334	560	2,3	19,2
K	1913	360	4820	452	9,4	152,0
Li	11	2	15,4	0,5	2,9	40,2
Mg	6088	378	7464	55	0,7	22,6
Mn	425	19	433	3	0,6	2,0
Na	217	40	282	4	1,3	29,8
Ni	231	13	219	3	1,3	5,0
Pb	233	14	220	26	11,8	5,6
Ti	248	62	514	5	1,0	107,3
V	19	2	26,0	0,6	2,2	36,7
Zn	6775	308	7514	23	0,3	10,9

¹ Valor de informação contido no certificado do material de referência.

Os resultados obtidos na análise do material de referência SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) da primeira campanha de coleta, apresentaram erros relativos acima de 25% para os elementos Al, Cr, Li, K, Na, Ti e V, comprometendo a qualidade dos resultados desses elementos determinados por esta técnica. O restante dos elementos determinados apresentou valores de ER abaixo de 25%, garantindo a confiabilidade dos resultados para esses elementos. Os valores de desvio padrão

relativo para cada elemento determinado neste material de referência apresentou valores abaixo de 10% para todos os elementos, comprovando a precisão do método.

A Tabela 4.13 apresenta os resultados do SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) obtidos para a primeira campanha de coleta.

Os resultados obtidos na análise do material de referência SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) da primeira campanha de coleta (Tabela 4.13), valores de erro relativo acima de 25 % foram obtidos somente para os elementos Al, Cr e K. Os demais elementos analisados apresentaram valores de ER abaixo de 25%, garantindo a confiabilidade dos resultados para esses elementos. Os valores de desvio padrão relativo para os elementos determinados neste material de referência apresentaram valores abaixo de 10% para todos os elementos, comprovando a precisão do método.

Para as amostras da primeira campanha de coleta, não foram considerados então os resultados para os elementos Al, Be, Cr e K, pois apresentaram valores de ER > 25% para um ou ambos os materiais de referência analisados.

Tabela 4.13 – Valores de concentração obtidos (duplicata) para o material de referência SS-2 *Contaminated Soil* por ICP OES na primeira campanha de coleta

(n=4)	Valores certificados		Valores obtidos		DPR (%)	ER (%)
	Média	Desvio	Média	Desvio		
	(mg kg ⁻¹)		(mg kg ⁻¹)			
Al	13265	1151	16760	616	3,7	26,3
Ba	215	13	224	2	1,1	4,1
Be	0,7	---	0,94	0,03	2,8	---
Ca	107989	4872	104476	596	0,6	3,3
Co	12	1	11,6	1,3	10,8	3,0
Cr	34	4	43,2	0,8	1,8	27,1
Cu	191	9	185	5	2,5	3,0
Fe	21046	1449	23701	150	0,6	12,6
K	3418	352	5040	223	4,4	47,5
Li	14	2	15,8	0,5	3,2	12,9
Mg	11065	606	11836	258	2,2	7,0
Mn	457	24	459	15	3,3	0,4
Na	558	102	649	6	0,9	16,3
Ni	54	4	52	2	3,4	3,3
Pb	126	10	129	15	11,7	2,2
Ti	850	108	956	4	0,4	12,5
V	34	3	38,6	0,5	1,3	13,6
Zn	467	23	458	2	0,5	1,9

A Tabela 4.14 apresenta os resultados do SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) obtidos para a segunda campanha de coleta.

Os resultados obtidos na análise do material de referência SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) da segunda campanha de coleta, apresentaram valores de ER acima de 25% para os elementos Ca, Cr, K, Li e Ti. Os demais elementos determinados apresentaram valores de ER abaixo de 25%, garantindo a confiabilidade dos resultados para esses elementos. Os valores de desvio padrão relativo estiveram abaixo de 20% para a maioria dos elementos, comprovando a precisão do método. Não foi possível determinação de Zn para este material de referência na segunda campanha de coleta devido a problemas no equipamento de ICP OES.

Tabela 4.14 – Valores de concentração obtidos (triplicata) para o material de referência SS-1 *Contaminated Soil* por ICP OES na segunda campanha de coleta

(n=6)	Valores certificados		Valores obtidos		DPR (%)	ER (%)
	Média	Desvio	Média	Desvio		
	(mg kg ⁻¹)		(mg kg ⁻¹)			
Al	9518	1101	11200	2772	24,8	17,7
Ba	102	6	102	4	3,5	0,1
Be	0,5	---	0,618	0,056	9,0	---
Ca	137375	6153	375314	549173	146,3	173,2
Co	28	2	27,6	0,5	1,7	1,4
Cr	64	9	81	15	18,4	26,8
Cu	690	33	663	7	1,1	3,9
Fe	20406	1369	24876	2139	8,6	21,9
K	1913	360	3345	1292	38,6	74,9
Li	11	2	14,2	1,7	11,8	29,2
Mg	6088	378	7535	554	7,4	23,8
Mn	425	19	429	10	2,4	0,9
Na	217	40	269	59	22,1	23,8
Ni	231	13	227	3	1,5	1,5
Pb	233	14	230	6	2,8	1,4
Ti	248	62	322	127	39,5	30,0
V	19	2	19	4	19,4	2,0
Zn	6775	308	---	---	---	---

¹ Valor de informação contido no certificado do material de referência.

A Tabela 4.15 apresenta os resultados do SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) obtidos para a segunda campanha de coleta.

Os resultados obtidos na análise do material de referência SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) da segunda campanha de coleta, apresentaram valores de ER acima de 25% para Li. Os demais elementos determinados apresentaram valores de ER abaixo de 25%, garantindo a confiabilidade dos resultados para esses elementos. Os valores de desvio padrão relativo apresentaram valores abaixo de 20% para a maioria dos elementos, comprovando a precisão do método.

Tabela 4.15 – Valores de concentração obtidos (triplicata) para o material de referência SS-2 *Contaminated Soil* por ICP OES na segunda campanha de coleta

(n=6)	Valores certificados		Valores obtidos		DPR (%)	ER (%)
	Média	Desvio	Média	Desvio		
	(mg kg ⁻¹)		(mg kg ⁻¹)			
Al	13265	1151	12904	2501	19,4	2,7
Ba	215	13	206	16	7,6	4,0
Be	0,7	---	1,0	0,2	22,5	---
Ca	107989	4872	121129	2816	2,3	12,2
Co	12	1	11,2	0,7	6,1	6,6
Cr	34	4	37	6	17,2	8,3
Cu	191	9	174	7	3,8	8,7
Fe	21046	1449	23735	2330	9,8	12,8
K	14	2	15,4	1,4	9,2	9,7
Li	3418	352	4414	1149	26,0	29,1
Mg	11065	606	12108	800	6,6	9,4
Mn	457	24	447	26	5,7	2,1
Na	558	102	634	141	22,2	13,7
Ni	54	4	51	3	5,2	6,1
Pb	126	10	130	6	4,8	2,8
Ti	850	108	833	170	20,3	2,0
V	34	3	34	5	14,3	0,1
Zn	467	23	476	18	3,9	1,8

O potássio apresentou resultados insatisfatórios (ER > 25%) para o material de referência SS-1 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) nas duas campanhas de coleta e para o SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) na primeira campanha. A maioria dos elementos apresentou resultados aceitáveis, em termos de exatidão e precisão, para os dois materiais de referência utilizados (SS-1 e SS-2) e foram determinados nas

amostras de sedimentos por ICP OES, com exceção dos elementos Be e Li que não foram determinados nas amostras de sedimento da segunda campanha de coleta.

4.3.3. Resultados de metais nas amostras de sedimento obtidos por ICP OES

Conforme descrito no item 3.5., as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta foram submetidas à análise pela técnica de ICP OES. As determinações foram feitas em duplicata para a primeira campanha de coleta e triplicata para a segunda campanha. Os resultados de concentração obtidos nas amostras foram comparados com os valores orientadores de qualidade de sedimento, TEL e PEL, estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 1995). Os valores orientadores de qualidade de sedimento são utilizados para estudos de toxicidade e para avaliação da qualidade de sedimentos, objetivando investigar e compreender as conseqüências da presença de substâncias químicas em quantidades que configurem risco à saúde humana e à biota aquática. Para tal, é necessário utilizar metodologia adequada de processamento de amostra e análise conforme os objetivos específicos de cada estudo. A Tabela 4.16 apresenta os resultados das amostras de sedimento obtidos nas duas campanhas de coleta pela técnica de ICP OES, assim como os valores de TEL e PEL.

Das comparações com os valores de TEL e PEL, foi possível observar que:

Os pontos **SG3**, **SG4** e **SG5** apresentaram concentrações de **Cr** acima do valor orientador **TEL** (*Threshold Effect Level*) na segunda campanha de coleta. O ponto **SG1** manteve concentrações de **Cr** abaixo do valor orientador **TEL** na segunda campanha de coleta.

O ponto **SG5** apresentou concentrações de **Ni** acima do valor orientador **TEL** nas duas campanhas de coleta, o ponto **SG3** somente na segunda campanha e o ponto **SG4** apenas na primeira campanha de coleta.

As concentrações de **Pb** excederam o valor orientador **TEL** nos pontos **SG1**, **SG3**, **SG4** e **SG5**, nas duas campanhas de coleta, enquanto que o ponto **SG2** excedeu o valor **TEL** somente na segunda campanha.

Apenas o ponto **SG1** apresentou concentrações de **Zn** abaixo do valor orientador **TEL** nas duas campanhas de coleta, enquanto que os demais pontos **SG2**,

SG3, SG4 e SG5 as concentrações excederam o valor **TEL** nas duas campanhas de coleta.

Os pontos **SG1, SG4 e SG5** apresentaram concentrações de **Cu** acima do valor orientador **PEL** nas duas campanhas de coleta. Os outros pontos de coleta de sedimento, entretanto, apresentaram concentrações de **Cu** abaixo de **PEL** e acima de **TEL**.

Todos os pontos de coleta apresentaram concentrações de **Cr, Ni, Pb e Zn** abaixo do valor orientador **PEL** (*Probable Effect Level*).

Os outros elementos determinados por essa técnica não possuem valores orientadores para comparação para se verificar a possibilidade de ocorrência de danos à biota aquática.

Segundo o critério do CCME (1999) para avaliação da qualidade de sedimentos, para os pontos **SG1, SG4 e SG5** são esperados prováveis efeitos adversos à biota aquática, devido à presença de **Cu** em altas concentrações. Para o ponto **SG2** são esperados ocasionais efeitos adversos à biota aquática devido à presença de **Cr, Pb e Zn** e para o ponto **SG3**, devido à presença de **Cr, Cu, Ni, Pb e Zn**. Nenhum dos pontos de coleta de sedimento apresentou concentrações de **Cr, Cu, Ni, Pb e Zn** que não represente a possibilidade de efeitos adversos à biota aquática, de acordo com os valores orientadores de qualidade de sedimento estabelecidos pelo CCME.

Comparando-se os valores de concentração entre as duas campanhas verificou-se que, em geral, houve uma variação significativa de concentração, em todos os pontos amostrados, para a maioria dos elementos determinados (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti e Zn). Para os demais elementos, as variações não foram tão significativas.

Tabela 4.16 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos elementos determinados por ICP OES nas amostras de sedimento das duas campanhas de coleta (n=4 para a primeira campanha e n=6 para a segunda) e valores de TEL e PEL (CCME, 1999)

	SG1		SG2		SG3		SG4		SG5		TEL	PEL
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha		
Al	nd	50636 ± 10472	nd	26004 ± 8251	nd	38356 ± 4970	nd	49802 ± 8801	nd	48357 ± 8100		
Ba	180 ± 6	152 ± 21	90 ± 2	84 ± 20	108 ± 4	93 ± 6	113,7 ± 0,3	113 ± 11	131 ± 3	122 ± 9		
Ca	2384 ± 42	3422 ± 85	760 ± 16	925 ± 28	1543 ± 48	527 ± 9	1544 ± 39	2633 ± 260	1166 ± 5	1729 ± 127		
Co	7,8 ± 0,4	5,6 ± 0,6	7,62 ± 0,06	7,5 ± 0,3	6,1 ± 0,2	5,72 ± 0,25	6,4 ± 0,3	5,5 ± 0,2	7,3 ± 0,4	6,8 ± 0,6		
Cr	nd	33 ± 2	nd	37 ± 4	nd	47,8 ± 1,8	nd	56 ± 4	nd	50 ± 4	37,3	90
Cu	267 ± 3	207 ± 2	20,6 ± 0,4	18,7 ± 1,2	90,0 ± 0,2	131 ± 3	1956 ± 31	nd	3361 ± 29	Nd	35,7	197
Fe	28384 ± 51	39712 ± 1250	36608 ± 472	37207 ± 1914	29416 ± 788	37019 ± 910	58111 ± 797	58059 ± 1558	52493 ± 714	57129 ± 1016		
K	nd	nd	nd	1432 ± 853	nd	1192 ± 292	nd	1389 ± 405	nd	1314 ± 299		
Li	22,6 ± 0,6	21 ± 3	17,6 ± 0,7	16,6 ± 1,6	24,2 ± 0,8	24,0 ± 1,1	13,8 ± 0,7	21,0 ± 1,7	28,2 ± 0,9	25 ± 6		
Mg	1058 ± 8	1103 ± 55	674 ± 6	690 ± 99	952 ± 24	748 ± 39	946 ± 12	1266 ± 164	858 ± 15	879 ± 97		
Mn	203 ± 10	159 ± 1	303 ± 15	333 ± 14	195 ± 13	106 ± 2	772 ± 37	nd	1081 ± 35	nd		
Na	161,6 ± 1,2	184 ± 10	72 ± 0,8	88 ± 38	83 ± 1,3	78 ± 9	155 ± 0,4	168 ± 60	140,2 ± 0,6	144 ± 45		
Ni	14,5 ± 0,2	12 ± 2	11,6 ± 0,6	12 ± 2	16,1 ± 0,3	18,5 ± 1,0	19,5 ± 0,7	16 ± 2	24,8 ± 0,4	22 ± 3	18	35,9
Pb	61 ± 9	85 ± 11	35 ± 5	46 ± 11	43 ± 8	68 ± 5	69 ± 8	85 ± 8	62 ± 8	90 ± 9	35	91,3
Ti	465 ± 3	398 ± 109	167 ± 4	145 ± 108	192 ± 4	152 ± 48	315 ± 6	260 ± 83	281,4 ± 1,7	190 ± 86		
V	74 ± 0,7	72 ± 4	46,1 ± 1,5	44 ± 4	46,0 ± 1,1	49,5 ± 1,5	87,5 ± 1,1	76 ± 3	82 ± 3	75 ± 4		
Zn	112,8 ± 0,7	69 ± 3	142 ± 3	138 ± 7	163,5 ± 0,5	143 ± 5	188 ± 4	235 ± 14	131 ± 4	135 ± 6	123	315

nd – não determinado

4.4. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Conforme descrito nos itens 3.6 e 3.7, foram feitas determinações de **Hg** total (CVAAS), **Cd** e **Pb** (GFAAS), respectivamente. As amostras e os materiais de referência certificados previamente digeridos para a determinação de metais por ICP OES (método USEPA SW-846 3051a), foram utilizados para leitura de **Cd** e **Pb**, pela técnica de GFAAS. Foram calculados os Limites de Detecção e de Quantificação do método (procedimento descrito no item 3.10.) e a partir dos resultados obtidos para os materiais de referência nas duas campanhas de coleta pela técnica de AAS, foram avaliadas a precisão e exatidão do método. Os resultados de concentração para **Cd** e **Pb** nas amostras de sedimento, foram comparados com os valores orientadores de qualidade de sedimento TEL e PEL.

4.4.1. Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)

Conforme descrito no item 3.10., foram calculados os Limites de Detecção e de Quantificação para determinação de Hg total (CVAAS) e Cd e Pb (GFAAS). A Tabela 4.17 apresenta os valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação, obtidos pela técnica de AAS (CVAAS e GFAAS) para Cd, Pb e Hg.

Tabela 4.17 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para Hg, Cd e Pb obtidos respectivamente pelas técnicas de CVAAS e GFAAS.

	Cd	Pb	Hg
	(mg kg⁻¹)		
LD	0,007	0,066	1,0
LQ	0,009	0,248	10,0

4.4.2. Resultados de concentração para Cd, Hg e Pb, na análise dos Materiais de Referência por AAS

As determinações de Hg total nos materiais de referência utilizando a técnica de CVAAS foram feitas em duplicata, para as duas campanhas de coleta. A Tabela 4.18 apresenta os resultados de Hg total obtidos na análise dos materiais de referência, nas duas campanhas de coleta.

Os materiais de referência ES e MESS-3 apresentaram resultados insatisfatórios, com valores de ER acima de 30%. Porém os materiais de referência LS e SL-1 apresentaram ER abaixo de 20%, mostrando boa exatidão para a determinação de Hg total pela técnica de CVAAS e o método de abertura utilizado neste estudo. Os valores de desvio padrão relativo indicaram boa precisão do método para esses materiais de referência, apresentando valores abaixo de 5%.

Tabela 4.18 – Valores de concentração de Hg total obtidos para os materiais de referência determinados por CVAAS

(n=2)	Valor Certificado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Valor obtido (mg kg^{-1})	DPR (%)	ER (%)
1ª campanha				
ES ¹	40	60,9 ± 0,2	0,3	
LS	670 ± 19	801 ± 3	0,4	19,5
2ª campanha				
SL-1	130 ± 50	108 ± 6	5,5	17,1
MESS-3	91 ± 9	61 ± 17	27,4	32,8

¹ Valor de informação

ES – NIST SRM 1646^a, *Estuarine Sediment*.

LS – BCR CRM 280, *Lake Sediment*.

SL-1 – IAEA, *Trace and minor elements in Lake Sediment*.

MESS-3 – NRCC-CNRC, *Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and Other Constituents*.

As determinações **Cd** e **Pb** nos materiais de referência utilizando a técnica de GFAAS foram realizadas em replicatas: quatro para a primeira campanha e seis, para a segunda campanha, conforme descrito no item 4.3.2..

A Tabela 4.19 apresenta os resultados de Cd e Pb obtidos pela técnica de GFAAS nas duas campanhas de coleta para os materiais de referência utilizados.

Em geral, os valores de erro relativo variaram de 1 a 28 %, para ambos os elementos, indicando uma boa exatidão e valores de desvio padrão relativo, de 3,5 a 23%, indicando uma boa precisão do método. Resultados ruins (ER > 30% e DPR > 30%) foram encontrados para Cd na 1ª campanha de coleta para ambos os materiais de referência. Não foi encontrada uma explicação para esses resultados.

Tabela 4.19 – Valores de concentração de Cd e Pb obtidos na análise dos materiais de referência pela técnica de GFAAS nas duas campanhas de coleta

(mg kg ⁻¹)					(mg kg ⁻¹)						
Cd		Pb			Cd		Pb				
Valor Certificado	Valor Obtido	DPR (%)	ER (%)	Valor Certificado	Valor Obtido	DPR (%)	ER (%)	Valor Certificado	Valor Obtido	DPR (%)	ER (%)
(n=4) 1ª campanha					(n=4) 1ª campanha						
SS-1	34 ± 2	22 ± 5	21	34	SS-1	233 ± 14	228 ± 8	4	2		
SS-2	2	1,2 ± 0,2	20	---	SS-2	126 ± 10	120 ± 7	6	5		
(n=6) 2ª campanha					(n=6) 2ª campanha						
SS-1	34 ± 2	36 ± 3	9	5	SS-1	233 ± 14	286 ± 54	19	23		
SS-2	2	1,8 ± 0,4	24	---	SS-2	126 ± 10	107 ± 8	7	15		

¹ Valor de informação para Cd; n = número de determinações.

4.4.3. Resultados de concentração de Cd, Hg e Pb nas amostras de sedimento por AAS

Conforme descrito nos itens 3.6. e 3.7., as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta foram submetidas à determinação de Hg (CVAAS), Cd e Pb (GFAAS). Para as amostras de sedimento, as determinações foram feitas em duplicata para as duas campanhas de coleta na determinação de Hg total e para a primeira campanha na determinação de Cd e Pb e foram feitas em triplicata, para a segunda campanha. Os resultados de concentração obtidos nas amostras foram comparados com os valores orientadores de qualidade de sedimento, TEL e PEL, estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 1995). A Tabela 4.20 apresenta os resultados de concentração de Hg, Cd e Pb obtidos para as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta, bem como os valores de TEL e PEL.

Os pontos SG4 e SG5 excederam os valores de TEL para Cd (segunda campanha) e Pb (primeira e segunda campanhas). Nenhum dos pontos amostrados ultrapassou os valores de PEL para esses elementos.

As concentrações de Hg total também apresentaram valores acima de TEL para os pontos SG4 e SG5 nas duas campanhas, mas se mantiveram abaixo de PEL para todos os pontos.

Assim, segundo o CCME, para os pontos SG4 e SG5 pode-se esperar a ocorrência de ocasionais efeitos adversos à biota aquática devido à presença de Hg, Cd e Pb no sedimento.

Tabela 4.20 – Resultados de concentração de Hg total (CVAAS) ($\mu\text{g kg}^{-1}$), Cd e Pb (GFAAS) (mg kg^{-1}) determinados nas duas campanhas de coleta, bem como os respectivos valores de TEL e PEL

Cd	1ª campanha (n=2)	2ª campanha (n=3)	TEL	PEL
SG-1	0,24 ± 0,01	0,47 ± 0,14		
SG-2	0,19 ± 0,01	0,27 ± 0,03		
SG-3	0,37 ± 0,02	0,58 ± 0,05	0,6	3,5
SG-4	0,85 ± 0,02	1,7 ± 0,1		
SG-5	0,35 ± 0,07	1,13 ± 0,04		

Pb	1ª campanha (n=2)	2ª campanha (n=3)		
SG-1	37,41 ± 0,01	38 ± 7		
SG-2	18,5 ± 0,6	19,4 ± 0,5		
SG-3	29,3 ± 0,4	30 ± 5	35	91,3
SG-4	39,0 ± 1,1	38 ± 2		
SG-5	41 ± 3	41,5 ± 0,5		

Hg	1ª campanha (n=2)	2ª campanha (n=2)		
SG-1	0,1293 ± 0,0006	0,114 ± 0,003		
SG-2	0,1056 ± 0,0001	0,120 ± 0,014		
SG-3	0,1411 ± 0,0012	0,153 ± 0,006	0,17	0,486
SG-4	0,2287 ± 0,0009	0,235 ± 0,004		
SG-5	0,1944 ± 0,0001	0,220 ± 0,004		

4.4.4. Tratamento estatístico dos dados de AAS e ICP OES

Os resultados obtidos pelas técnicas de ICP OES, CVAAS e GFAAS foram reunidos e submetidos a tratamento estatístico, cujos resultados são apresentados a seguir.

4.4.4.1. Análise de Fatores

Foi realizada Análise de Fatores com extração de Componentes Principais e Rotação Varimax normalizada, utilizando os resultados das amostras para as duas campanhas de coleta, para os elementos determinados nas amostras de sedimento por ICP OES, Hg total por CVAAS e Cd e Pb por GFAAS, composição granulométrica e conteúdo de matéria orgânica (MO). Para a Análise de Fatores, utilizou-se o programa Statistica 7.0 (Statsoft), cujo resultado é apresentado na Tabela 4.21 com os valores acima de |0,7| marcados. A extração de Componentes Principais é apresentada na Tabela 4.22.

Verifica-se que quatro fatores puderam ser extraídos, sendo responsáveis por 100% da variância observada. O **Fator 1** explica 42,28% da variância total; o **Fator 2** é responsável por 38,30%; o **Fator 3**, por 12,31%; e o **Fator 4**, por 7,11% da variância total. O **Fator 1** compreende: Al, Ba, Ca, K, Mg, Na, Ti, conteúdo de matéria orgânica (MO) e argila. O **Fator 2** compreende: Hg, -Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e -areia. O **Fator 3** compreende: -Co, Zn e silte e o **Fator 4**, compreende -Li.

O **Fator 1** apresentou correlação positiva entre Al, Ba, Ca, K, Mg, Na e Ti com MO e argila, indicando associação entre estes elementos com MO, assim como com a argila. Verifica-se que no **Fator 1** não existem correlações negativas.

Tabela 4.21 – Resultado da Análise de Fatores utilizando Rotação Varimax, com valores > |0,7| marcados.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Hg	0,196688	0,841132	0,494196	-0,097880
Cd	0,078938	-0,933228	0,266253	0,227955
Al	0,906096	0,401223	-0,117681	0,064511
Ba	0,904934	0,027624	-0,373660	0,201768
Be	0,586616	-0,716668	0,106654	0,361793
Ca	0,975318	-0,214579	0,045790	0,024791
Co	0,089278	-0,025069	-0,993498	-0,066046
Cr	-0,176399	0,723970	0,664118	-0,060806
Cu	0,003177	0,965357	0,038562	0,258050
Fe	-0,160131	0,931009	0,216063	-0,246772
Li	0,091930	0,035903	-0,208145	0,973106
K	0,922349	-0,310048	-0,227099	0,039620
Mg	0,935559	-0,050557	0,314738	0,152028
Mn	-0,124105	0,980161	0,035142	0,150493
Na	0,804285	0,575590	-0,091548	-0,115934
Ni	0,108350	0,857388	0,225375	0,449835
Pb	0,671220	0,723090	0,129924	-0,098612
Ti	0,937083	0,167905	-0,289396	-0,099668
V	0,542509	0,828691	-0,011705	-0,137182
Zn	-0,264705	0,170673	0,850353	-0,421548
MO	0,801820	-0,157662	-0,574314	0,048894
Argila	0,833093	0,304362	-0,417536	0,197442
Silte	-0,620157	0,227722	0,742491	-0,110705
Areia	-0,447254	-0,795898	-0,376854	-0,156499
Expl. Var	9,068035	8,820091	4,234045	1,877830
Prp. Totl	0,377835	0,367504	0,176419	0,078243

Tabela 4.22 – Resultado da Análise de Fatores utilizando Rotação Varimax, com valores > |0,7| marcados.

	Autovalor	Variância Total (%)	Autovalor Cumulativo	Cumulativo (%)
1	10,15	42,28	10,15	42,28
2	9,19	38,30	19,34	80,59
3	2,95	12,31	22,29	92,89
4	1,71	7,11	24,00	100,00

4.4.4.2. Análise de Agrupamentos

Com resultados semelhantes à Análise de Fatores, foi realizada Análise de Agrupamento (*Cluster Analysis*) para os mesmos resultados. Para tal, utilizou-se o

método de Ward e o quadrado das distâncias Euclidianas. O objetivo desta análise foi verificar possíveis similaridades entre as amostras e possíveis associações entre os elementos determinados com MO e composição granulométrica. A Figura 4.10 apresenta o dendrograma com os resultados da Análise de Agrupamento.

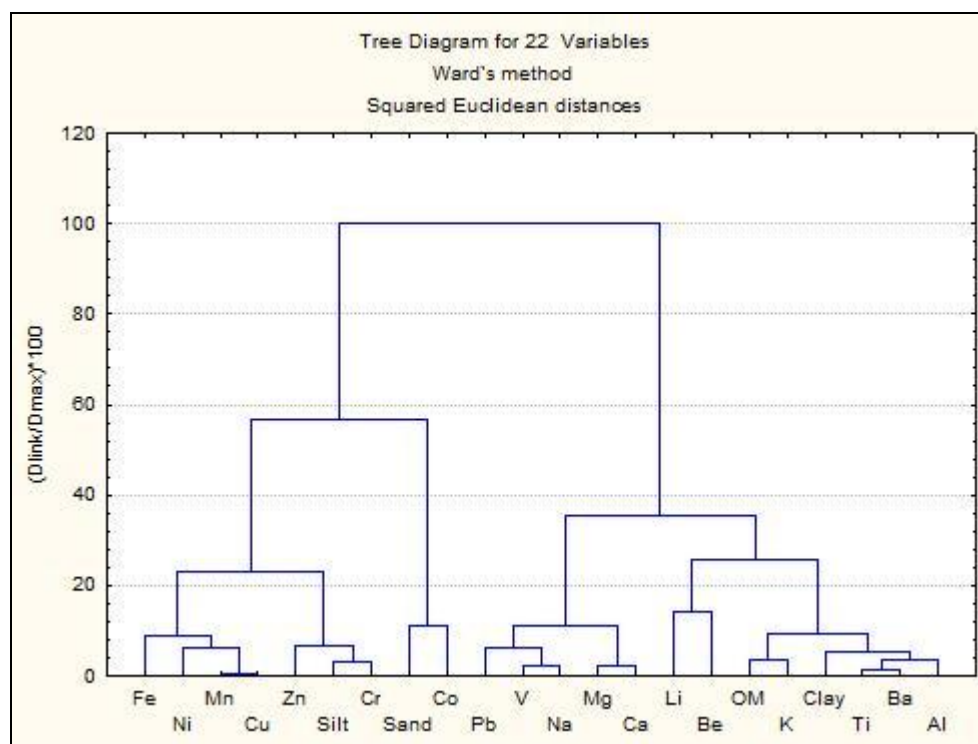


Figura 4.10 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras

A análise de agrupamento formou dois grandes grupos que se subdividiram em vários sub grupos. O primeiro grupo, se subdividiu em 3 sub grupos: o primeiro sub-grupo, constituído pelos metais Fe, Ni, Mn e Cu; o 2º pelos elementos Zn, Cr e silte (*Silt* no dendrograma) e o 3º, por areia (*Sand* no dendrograma) com o Co. O segundo grupo se subdividiu em 3 sub grupos também : sub-grupo 1, constituído pelos elementos Pb, V e Na e Mg e Ca; o 2º por Li e Be e o 3º, por MO (OM no dendrograma) e K, argila (*Clay* no dendrograma), Ti, Ba e Al.

4.4.4.3. Coeficiente de Correlação

Também foram calculados os coeficientes de correlação para os elementos determinados por ICP OES, CVAAS e GFAAS, conteúdo de matéria orgânica e

composição granulométrica das duas campanhas de coleta, sendo usado nível de significância $p < 0,05$, conforme mostrado na Tabela 4.23.

O coeficiente de correlação pode evidenciar correlações positivas ou negativas significativas entre as variáveis estudadas. Pode-se verificar, por exemplo, correlações positivas entre os grupos de variáveis: (1) Cr, Cu, Fe, Hg, Mn e Ni; (2) Al, Ba, Ca, K, Mg, Na, Pb, Ti, V, MO e argila; e (3) Zn e silte. Por outro lado, também é possível verificar correlações negativas entre os grupos de variáveis: (4) Hg, Ni, Pb e areia; (5) Cd, Fe e Mn; e (6) MO e silte.

Por meio dessas correlações, foi possível perceber uma associação importante entre o conteúdo de MO e argila com elementos que podem ter origem antrópica, como Al, Ba, Ca e Ti. Estes elementos podem estar ligados à matéria orgânica ou adsorvidos às partículas de argila. Também é importante notar que o ponto **SG1**, localizado no braço do Rio Embu-Mirim, apresentou as maiores concentrações de MO e argila, bem como de Ba, Ca e Ti.

A associação entre Zn e silte pode indicar que este elemento encontra-se adsorvido à fração silte do sedimento. As maiores concentrações de Zn foram encontradas no ponto **SG4**, localizado no meio do corpo central do reservatório e próximo ao Clube de Campo Castelo, onde também se pode verificar um teor médio de silte (considerando os resultados das duas campanhas de coleta) de quase 50%.

A correlação negativa dos elementos Hg, Ni, Pb e areia pode indicar estes metais não estão associados à fração areia. Pode-se verificar esta correlação no ponto **SG2**, localizado no braço do Rio Embu-Guaçu, que apresentou maior teor de areia nas duas campanhas e que também possui as menores concentrações de Hg e Pb nas duas campanhas, em relação aos outros pontos de coleta.

Tabela 4.23 – Coeficientes de Correlação calculados para os elementos determinados por ICP OES, CVAAS e GFAAS, nas duas campanhas de coleta, conteúdo de MO e composição granulométrica ($p < 0,05$)

	Hg	Cd	Al	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	V	Zn	MO	Argila	Silte	Areia	
Hg	1,00																								
Cd	-0,66	1,00																							
Al	0,45	-0,32	1,00																						
Ba	0,00	-0,01	0,89	1,00																					
Be	-0,47	0,83	0,25	0,54	1,00																				
Ca	0,03	0,30	0,79	0,86	0,74	1,00																			
Co	-0,49	-0,25	0,18	0,44	-0,06	0,05	1,00																		
Cr	0,91	-0,53	0,05	-0,40	-0,57	-0,30	-0,69	1,00																	
Cu	0,81	-0,83	0,40	0,07	-0,59	-0,20	-0,08	0,71	1,00																
Fe	0,88	-0,88	0,19	-0,25	-0,83	-0,35	-0,24	0,86	0,84	1,00															
Li	-0,15	0,14	0,18	0,36	0,36	0,10	0,15	-0,19	0,28	-0,27	1,00														
K	-0,20	0,31	0,74	0,92	0,75	0,96	0,31	-0,54	-0,29	-0,50	0,16	1,00													
Mg	0,28	0,24	0,80	0,76	0,67	0,94	-0,24	0,00	0,01	-0,17	0,17	0,81	1,00												
Mn	0,80	-0,88	0,29	-0,07	-0,72	-0,33	-0,08	0,75	0,99	0,90	0,16	-0,42	-0,13	1,00											
Na	0,61	-0,52	0,96	0,75	0,01	0,65	0,16	0,22	0,52	0,42	0,00	0,58	0,68	0,44	1,00										
Ni	0,81	-0,63	0,44	0,13	-0,36	-0,06	-0,27	0,72	0,95	0,72	0,43	-0,20	0,20	0,90	0,51	1,00									
Pb	0,81	-0,61	0,88	0,56	-0,15	0,50	-0,08	0,50	0,68	0,62	-0,04	0,36	0,62	0,62	0,96	0,68	1,00								
Ti	0,19	-0,18	0,94	0,94	0,36	0,86	0,37	-0,23	0,13	-0,03	0,06	0,87	0,76	0,02	0,89	0,14	0,72	1,00							
V	0,81	-0,76	0,82	0,49	-0,33	0,35	0,05	0,50	0,77	0,72	-0,05	0,24	0,44	0,72	0,93	0,70	0,98	0,66	1,00						
Zn	0,55	-0,05	-0,30	-0,64	-0,34	-0,27	-0,84	0,76	0,09	0,49	-0,61	-0,51	-0,05	0,17	-0,14	0,12	0,10	-0,42	0,05	1,00					
MO	-0,26	0,07	0,73	0,95	0,54	0,79	0,64	-0,64	-0,16	-0,41	0,24	0,92	0,58	-0,27	0,60	-0,16	0,34	0,89	0,30	-0,75	1,00				
Argila	0,19	-0,28	0,94	0,96	0,30	0,73	0,47	-0,22	0,33	0,01	0,37	0,78	0,66	0,21	0,86	0,35	0,71	0,93	0,68	-0,61	0,87	1,00			
Silte	0,45	-0,09	-0,57	-0,85	-0,49	-0,62	-0,79	0,77	0,22	0,50	-0,31	-0,82	-0,37	0,31	-0,42	0,25	-0,14	-0,75	-0,14	0,88	-0,96	-0,78	1,00		
Areia	-0,93	0,57	-0,69	-0,32	0,21	-0,29	0,36	-0,74	-0,82	-0,71	-0,14	-0,09	-0,52	-0,76	-0,77	-0,89	-0,91	-0,43	-0,88	-0,27	-0,02	-0,49	-0,17	1,00	

4.5. Discussões gerais

4.5.1. Comparação dos dados deste estudo com dados da CETESB

A CETESB utiliza para os programas de monitoramento de qualidade de águas e sedimentos as técnicas de ICP OES, CVAAS, FAAS e GFAAS, para a determinação de metais e semi-metais. O Relatório de Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo 2009, aponta que a qualidade do sedimento no ponto de coleta GUAR00900 – localizado no corpo central do Reservatório Guarapiranga e utilizado pela CETESB para fins de monitoramento – apresentou em 2007, 2008 e 2009 a classificação PÉSSIMA quanto à presença de substâncias químicas para os respectivos elementos determinados no programa de monitoramento. O critério de classificação da CETESB é baseado nos valores de concentração TEL e PEL (CCME, 1999), de modo que as classificações ÓTIMA, BOA, REGULAR, RUIM e PÉSSIMA representam faixas de concentração determinadas para os elementos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, conforme mostrado na Tabela 4.24. Assim, utilizando o mesmo critério de qualidade de sedimento adotado pela CETESB, foi feita classificação dos pontos de coleta deste estudo quanto à presença dos elementos determinados nas duas campanhas de coleta, apresentada na Tabela 4.25.

Considerando-se a classificação da CETESB para a qualidade do sedimento e as concentrações de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn obtidas para as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta pelas técnicas ICP OES, CVAAS e GFAAS, optou-se por uma classificação geral das amostras. O ponto **SG1** foi classificado como RUIM devido às altas concentrações de Cu, em ambas as coletas; o ponto **SG2** foi considerado BOM para ambas as coletas; o ponto **SG3** apresentou classificação BOA para a 1ª coleta e REGULAR, para a 2ª coleta. Entretanto, os pontos **SG4** e **SG5** apresentaram classificação PÉSSIMA devido às altas concentrações de Cu (Tabela 4.16) nas duas campanhas de coleta. Nenhum dos pontos apresentou classificação ÓTIMA.

Tabela 4.24 – Critério de qualidade de sedimento (mg kg^{-1}) adotado pela CETESB para classificação dos pontos de monitoramento (CETESB, 2009).

	ÓTIMA	TEL	BOA	*	REGULAR	PEL	RUIM	PÉSSIMA
As	< 5,9	5,9	5,9 - 11,5	11,5	11,5 – 17	17	17 - 25,5	> 25,5
Cd	< 0,6	0,6	0,6 - 2,1	2,1	2,1 - 3,5	3,5	3,5 - 5,3	> 5,3
Cr	< 37,3	37,3	37,3 - 63,7	63,7	63,7 – 90	90	90 - 135	>135
Cu	< 35,7	35,7	35,7 - 116,4	116,4	116,4 – 197	197	197 - 295,5	> 295
Hg	< 0,170	0,17	0,170 - 0,328	0,328	0,328 - 0,486	0,486	0,486 - 0,729	> 0,729
Ni	< 18	18	18 - 27	27,0	27 – 36	36	36 - 54	> 54
Pb	< 35	35	35 - 63,2	63,2	63,2 - 91,3	91,3	91,3 - 137	> 137
Zn	< 123	123	123 - 219	219	219 – 315	315	315 - 473	> 473

* = $0,5(\text{PEL-TEL})$

Tabela 4.25 – Classificação do sedimento nos pontos de coleta utilizados neste estudo conforme classificação adotada pela CETESB.

	SG1		SG2		SG3		SG4		SG5	
	1ª coleta	2ª coleta	1ª coleta	2ª coleta	1ª coleta	2ª coleta	1ª coleta	2ª coleta	1ª coleta	2ª coleta
Cd	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	BOA	BOA	BOA
Cr	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	ÓTIMA	BOA	BOA	REGULAR	BOA	BOA	BOA
Cu	RUIM	RUIM	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	REGULAR	PÉSSIMA	---	PÉSSIMA	---
Hg	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	BOA	BOA	BOA
Ni	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	BOA	ÓTIMA	BOA	BOA
Pb	BOA	REGULAR	BOA	BOA	BOA	REGULAR	REGULAR	REGULAR	BOA	REGULAR
Zn	ÓTIMA	ÓTIMA	BOA	BOA	BOA	BOA	BOA	REGULAR	BOA	BOA

4.5.2. Comparação dos valores de concentração de metais nos sedimentos do reservatório Guarapiranga com os Valores de Referência Regional (VRR)

Neste estudo foram utilizados como referência para classificação dos sedimentos os Valores Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) estabelecidos pelo Conselho Canadense dos Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1999): TEL e PEL, já definidos no item 1.2.4., para os elementos Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Os Valores de Referência Regionais (VRR) foram estabelecidos por Nascimento (2003), para as Bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê (ANEXO I). Os valores de VRR para os metais analisados se encontram apresentados na Tabela 4.26. O método utilizado por Nascimento (2003) para preparação das amostras envolveu a separação da fração < 63 μm (250 mesh Tyler)

e secagem a 50°C, e solubilização dos elementos por meio de três procedimentos distintos: (1) HCl e HNO₃ concentrados para determinação de Hg; (2) HF/HClO₄ HNO₃/HCl concentrados para determinação das concentrações totais de Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Th, Ti, U, V e Zn; e (3) HCl 1:1 (v/v) para determinação dos metais lixiviáveis. A digestão das amostras de sedimento foi realizada em béqueres e chapa aquecedora. A determinação de Cr, Ti, V e Zn foi realizada por meio da técnica de ICP OES; Co, Cu, Ni e Pb por Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS); Ag e Cd por GFAAS; As e Se por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG-AAS); Hg por CVAAS e Espectrofotometria no visível usando reagente cromogênico de Arsenazo III para determinação de Th e U.

Tabela 4.26 – Comparação dos valores de concentração (mg kg⁻¹) obtidos neste trabalho com os VRR determinados por Nascimento (2003) (método de digestão 2).

	Coleta	SG1	SG2	SG3	SG4	SG5	VRR
As ¹	1	5,3	10,5	8,3	14,7	12,7	19
	2	3,3	9,2	9,8	9,0	10,7	
Cd ²	1	0,24	0,19	0,37	0,85	0,52	0,20
	2	0,47	0,27	0,58	1,54	1,97	
Cr ¹	1	49	78	75	80	80	38
	2	47	74	77	84	78	
Hg ²	1	0,13	0,11	0,14	0,23	0,19	0,13
	2	0,11	0,12	0,15	0,24	0,22	
Pb ²	1	37,4	18,5	29,3	39,0	43,5	61
	2	33,3	31,5	22,6	35,0	40,4	
Th ¹	1	17,8	18,6	22,0	24,4	21,7	24
	2	17,4	16,9	22,5	27,7	20,2	
Ti ¹	1	5828	7873	5752	9362	7791	6038
	2	5203	6279	4800	6422	5842	
U ¹	1	8,4	5,2	8,5	7,5	7,5	13
	2	8,7	5,1	9,9	7,3	7,1	
V ¹	1	101	115	83	150	126	43
	2	91	90	72	128	87	
Zn ¹	1	129	152	193	209	169	82
	2	81	152	200	231	140	

¹ Valores determinados por INAA;

² Valores determinados por AAS.

VRR – Valores de Referência Regionais para sedimentos límnicos da Bacia do Alto Tietê, média das represas Ponte Nova e Ribeirão do Campo (Nascimento, 2003) (concentração total)

A Tabela 4.26 apresenta os valores de concentração para os elementos determinados por INAA (concentração total), Hg por CVAAS e Cd e Pb por AAS. Os valores de VRR correspondem à concentração total dos elementos em sedimentos límnicos da Bacia do Alto Tietê (valores médios). Utilizaram-se os valores de VRR da Bacia do Alto Tietê estabelecidos por Nascimento (2003) para comparação com os dados obtidos no presente estudo porque o Reservatório Guarapiranga está situado nessa bacia. Comparando-se os valores apresentados pode-se verificar que os valores de concentração obtidos para As, Pb e U, em todos os pontos amostrados, foram menores do que os seus respectivos VRR. Já os metais Cd, Cr, V e Zn apresentaram concentrações superiores aos VRR, em todos os pontos de amostragem. O elemento Hg excedeu o VRR nos pontos SG4 e SG5; Th excedeu o VRR no ponto SG4; e Ti excedeu o VRR nos pontos SG2, SG4 e SG5 (primeira campanha).

Foi verificado que o VRR para urânio é alto em comparação com os valores de concentração total obtidos neste estudo pela técnica de INAA para todas as amostras. Vale lembrar que o método de digestão utilizado por Nascimento (2003), para estabelecimento dos VRR, reflete a concentração total dos elementos no sedimento estudado e os valores foram estabelecidos a partir da média das concentrações nas represas Ponte Nova e Ribeirão do Campo. Estas represas podem apresentar concentrações de urânio naturalmente mais elevadas em relação às concentrações no Reservatório Guarapiranga, que, em comparação com os valores de solo do reservatório (FIGUEIREDO, 2009), apresentaram por sua vez concentrações mais elevadas de urânio para quase todas as amostras de sedimento. Assim, um estudo das concentrações totais de urânio e outros elementos no solo das represas Ponte Nova e Ribeirão do Campo poderia trazer informação sobre as concentrações basais de elementos nessas regiões, a serem adotados como referência de concentrações naturais na Bacia do Alto Tietê. Vale ressaltar que a represa de Guarapiranga pode ter um passivo ambiental da empresa NUCLEMON, resultando em valores mais elevados de urânio e tório no sedimento. Os valores de concentração destes elementos foram elevados também para o solo da região da Guarapiranga (FIGUEIREDO, 2009).

4.5.3. Valores de concentração de metais nos sedimentos do reservatório Guarapiranga obtidos em estudos anteriores

Zagatto & Aragão (1995) fizeram um levantamento da qualidade da água, sedimento e do nível de contaminação da biota aquática por cobre no reservatório Guarapiranga, em 1994. Os resultados indicaram níveis de contaminação para Cu acima do efeito severo (PEL), na região central e na zona da barragem da represa; entre TEL e PEL para Ni (região da barragem), para Pb (região central e barragem) e para Zn (ponto próximo à entrada do rio Embu-Guaçu, na região central e na barragem). Apesar das elevadas concentrações de Cu, os autores não observaram efeito agudo para o organismo *Hyallolella sp.*. Os sedimentos analisados a partir de 3 pontos de amostragem, foram classificados como orgânicos e anóxicos.(PADIAL, 2008)

ARAÚJO (1998) conduziu um estudo na represa Guarapiranga e encontrou no corpo central e na região da barragem concentrações de Cu acima de PEL. No entanto, não foi observado efeito agudo para *Hyallolella sp.* A comunidade bentônica foi considerada ruim e observou-se a predominância de organismos resistentes à poluição por esgoto doméstico e metais.

ARAÚJO (2005) ressaltou a importância de se observar o aumento das concentrações de Cu na represa, principalmente na região de captação de água da SABESP que, em 1993 era cerca de 3 vezes superior ao valor de PEL (ARAÚJO 1998, *apud* ARAÚJO, 2005) e no levantamento de 2003, cerca de 13 vezes (CETESB, 2004, *apud* ARAÚJO, 2005).

O estudo de Padial (2008) encontrou valores de concentração para os metais determinados, tanto para os VGQS empíricos (TEL e PEL) quanto para o Valor de Referência Regional de *background* (VRR), para a maioria dos pontos amostrados, acima do sugerido para a proteção da vida aquática (TEL e PEL) e muito acima do que seria ocorrência natural (VRR) para essa região, o que demonstra a contaminação da represa pelos metais analisados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) e reforça a necessidade por mudanças na condição atual da represa. Vale ressaltar que nesse estudo as amostras de sedimentos foram digeridas com HCl diluído a frio e foi feita a extração de metais divalentes que estão fracamente ligados ao sedimento, principalmente na forma de sulfeto metálico. Foram quantificados os SVA (sulfeto volatilizável por acidificação) e

MES (metais extraídos simultaneamente). As determinações dos metais foram feitas por ICP OES. Ainda segundo Padial (2008), os metais encontrados não estão biodisponíveis para assimilação pelos organismos aquáticos, e não apresentam toxicidade provável. De acordo com a teoria de Equilíbrio de Partição (US EPA, 2005), as altas concentrações de sulfeto e de matéria orgânica encontradas na represa, são as principais formas de aprisionamento destes metais.

Em todos os estudos citados, de 1995 a 2008, foi observada contaminação por metais na represa de Guarapiranga, o segundo mais importante manancial da RMSP.

4.6. Comparação dos valores de concentração obtidos por meio de diferentes técnicas analíticas

Comparando-se os valores de concentração dos elementos determinados por INAA (concentração total) e por ICP OES (concentração móvel ou potencialmente disponível para a coluna d'água) nas duas campanhas de coleta, podem-se estimar as concentrações em que cada elemento encontra-se na fração mineral e naquela em que pode ser liberado para o meio aquático, e ainda determinar a porcentagem biodisponível em relação à concentração total. Foi calculada a relação (R) entre as concentrações biodisponíveis – obtidas para as amostras de sedimento por ICP OES – e as respectivas concentrações totais para cada elemento – determinadas para as mesmas amostras por INAA – conforme equação 4.3.

$$R(\%) = \frac{C_{pot}}{C_{total}} 100$$

(Equação 4.3)

Onde:

C_{biod} = concentração (mg kg^{-1}) do elemento obtida pela técnica de ICP OES;

C_{total} = concentração (mg kg^{-1}) do elemento obtida pela técnica de INAA;

A Tabela 4.27 apresenta os valores da relação R entre a concentração biodisponível de Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ti, V e Zn e a respectiva concentração total de cada elemento, em porcentagem, calculados a partir dos dados de concentração obtidos nas duas campanhas de coleta por INAA e ICP OES, nas amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga.

A partir da Tabela 4.27, pode-se verificar que a relação entre a concentração biodisponível e a respectiva concentração total de cada elemento varia consideravelmente de elemento para elemento. Entretanto, não há alteração significativa entre as amostras para um mesmo elemento, e mesmo entre as duas campanhas de coleta, exceto para Ba e Fe. Os elementos em que se pode observar um valor alto de R são: **Co, Cr, Fe, Mn, V e Zn**. Este fenômeno pode indicar que mais de 50% da concentração total destes elementos pode ser liberada para o meio aquático, comprometendo a biota. Para os demais elementos, foi verificado que mais de 50% da concentração total destes elementos pode estar fixada na fração mineral.

Tabela 4.27 – Relação entre concentração potencialmente disponível para a coluna d'água (ICP OES) e concentração total (INAA), em porcentagem, determinada nas amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga.

(%)	SG1		SG2		SG3		SG4		SG5	
	Campanha		Campanha		Campanha		Campanha		Campanha	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Ba	39	35	13	23	34	15	54	30	38	27
Ca	18	28	5	8	10	6	6	15	7	11
Co	82	76	67	69	72	64	70	67	77	70
Cr	73	70	54	50	68	62	81	67	71	64
Fe	59	100	80	89	84	87	95	93	87	100
K	24	22	6	---	11	9	19	17	20	---
Mn	67	72	66	49	61	52	82	---	96	---
Na	19	22	7	8	9	9	13	13	22	31
Ti	8	8	2	2	3	3	3	4	4	3
V	73	80	40	49	56	68	58	59	65	86
Zn	87	86	94	90	85	72	90	102	77	96

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1. Conclusões gerais

A análise granulométrica das amostras de sedimento não apresentou alteração significativa na composição granulométrica da primeira para a segunda campanha, para a maioria dos pontos de coleta. O aumento significativo da fração areia observado no ponto **SG2** sugere a possibilidade de uma diminuição na concentração de alguns elementos metálicos no sedimento, como verificado para o Ba, que teve uma redução de quase 50% na concentração na segunda campanha em relação à primeira neste ponto.

Os altos teores de argila observados nos pontos **SG4** e **SG5** nas duas campanhas de coleta sugerem maior concentração de alguns metais presentes no sedimento. Observou-se que os elementos **As, Br, Cr, Fe, Mn, Sb, Th, Ti, V, e Zn** apresentaram as maiores concentrações nesses pontos de coleta em relação aos demais pontos.

Os pontos **SG2, SG3, SG4** e **SG5** apresentaram conteúdo de MO com pouca variação entre as duas campanhas de coleta e similares entre si, e o Ponto **SG1** (primeira campanha de coleta) apresentou maior teor de MO. Este ponto também apresentou as mais altas concentrações de elementos terras raras leves (Ce, Eu, La, Nd e Sm) e de Rb nas duas campanhas de coleta, evidenciando uma associação destes elementos com a matéria orgânica. O sedimento do Reservatório Guarapiranga é reconhecidamente um ambiente eutrofizado, podendo-se esperar que o sedimento apresente cor escura nas regiões do reservatório onde ocorre maior aporte de matéria orgânica, o que foi verificado neste estudo.

As técnicas analíticas utilizadas neste estudo (INAA, ICP OES, GFAAS e CVAAS) apresentaram sensibilidade, precisão e exatidão adequadas para a determinação de metais, elementos traço e terras raras em amostras de sedimento do reservatório Guarapiranga.

5.2. Resultados de concentração total para os elementos analisados

O fator de enriquecimento (FE), ferramenta usada para avaliar a extensão da poluição por metais, foi utilizada no presente estudo e as seguintes conclusões puderam ser encontradas:

Utilizando-se os valores do UCC, os valores de **FE** calculados foram bem menores em relação aos valores de **FE** calculados a partir dos valores do NASC. **Br** e **As**, respectivamente, apresentaram os maiores valores de **FE**, quando NASC e UCC foram utilizados como valores de referência; **As**, **Sb** e **Zn** apresentaram os maiores valores de **FE** quando utilizou-se o solo da região da Guarapiranga como valor de referência. Vale salientar que os maiores valores encontrados foram **FE** = 4 para **Zn**, valor este bem maior em relação aos encontrados quando se utilizaram NASC e UCC como valores de referência. Os valores de **FE** para **As** e **Br**, entretanto, foram bem menores neste caso do que nos casos anteriores (NASC e UCC). Os valores de concentração no solo – determinados por Figueiredo (2009) por meio da técnica de INAA – refletem melhor as concentrações basais (ocorrência natural) da região da Guarapiranga, são considerados dados de referência mais confiáveis em estudos sobre a contaminação do sedimento estudado e para o cálculo do **FE**.

Da mesma forma como observado para os resultados de **FE**, os valores calculados de **Igeo** para todas as amostras de sedimento apresentaram enriquecimento significativo para o elemento **Zn** em relação aos valores de concentração do solo da Guarapiranga (**Igeo** entre **1,08** e **1,92**, considerando-se todos os pontos amostrados). Segundo a classificação $1,0 < \text{Igeo} < 2,0$, o sedimento pode ser considerado moderadamente poluído em relação a esse elemento. Os demais elementos analisados em todas as amostras apresentaram valores de **Igeo** menores que **zero**, indicando níveis basais para esses elementos.

A Análise de Agrupamento (*Cluster Analysis*) realizada para os resultados de concentração obtidos pela técnica de INAA, composição granulométrica e teor de MO, indicou a formação de dois grandes grupos: um primeiro grupo composto de **argila**, conteúdo de matéria orgânica (**MO**), U e ETR Leves (**La**, **Ce**, **Eu**, **Nd** e **Sm**). O segundo grupo foi dividido em dois sub-grupos, um deles compreendendo a fração **silte**, os principais elementos metálicos (**Ca**, **Cr**, **Fe**, **Mn**, **Sc**, **Th**, **Ti**, **V** e **Zn**) e semi-metais **As** e

Sb; o outro sub-grupo, foi formado por **areia** associada com os ETR Pesados (**Lu, Tb e Yb**), **Ba, Co, Cs, Hf, K, Rb e Ta**. Este resultado indica que a distribuição dos elementos é controlada principalmente pelas fases granulométricas e que o conteúdo de MO está intimamente correlacionado com o teor de argila.

Verificou-se a necessidade de valores basais de concentração de elementos no sedimento da região de estudo. Entretanto, na ausência de tais informações, dados globais de concentração de elementos (NASC e UCC) podem ser utilizados para cálculo de Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo).

5.3. Resultados de concentração obtidos por meio de digestão ácida (potencialmente disponíveis para a coluna d'água)

Os valores de concentração determinados nas amostras de sedimento por meio da técnica de ICP OES refletem as concentrações móveis (potencialmente disponíveis) dos elementos estudados. Segundo o critério do CCME (1999) para avaliação da qualidade de sedimentos, para os pontos **SG1, SG4 e SG5** são esperados prováveis efeitos adversos à biota aquática, devido à presença de **Cu** em altas concentrações. Para o ponto **SG2** são esperados ocasionais efeitos adversos à biota aquática devido à presença de **Cr, Pb e Zn** e para o ponto **SG3**, devido à presença de **Cr, Cu, Ni, Pb e Zn**. Nenhum dos pontos de coleta de sedimento apresentou concentrações de **Cr, Cu, Ni, Pb e Zn** que não represente a possibilidade de efeitos adversos à biota aquática, de acordo com os valores orientadores de qualidade de sedimento estabelecidos pelo CCME.

Comparando-se os valores de concentração entre as duas campanhas verificou-se que houve variação significativa na concentração de alguns elementos: **SG1 (Al, Ca, Fe, Pb e Zn)**; **SG2 (Pb)**; **SG3 (Ca, Cu, Mn e Pb)**; **SG4 (Ca, Li e Mg)**; **SG5 (Ca e Pb)**. Também foi observada uma significativa variação de concentração entre os pontos amostrados para a maioria dos elementos (**Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti e Zn**). Para os demais elementos, as variações não foram tão significativas.

Os maiores valores de concentração encontrados para os elementos determinados por ICP OES, nos diferentes pontos, foram:

- **SG1:** Al, Ba, Be, Co, K, Mg, Na e Ti;
- **SG2:** Co;

- **SG4:** Cr, Fe, V e Zn;
- **SG5:** Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb e V.

O elemento **Fe** se encontra em altas concentrações em ambos os pontos **SG4** e **SG5**.

Com relação aos resultados obtidos por AAS, os pontos **SG4** e **SG5** excederam os valores de TEL para **Cd** (2ª coleta) e **Pb** (1ª e 2ª coletas). Nenhum dos pontos amostrados ultrapassou os valores de PEL para estes elementos.

As concentrações de **Hg total** também apresentaram valores acima de TEL para os pontos **SG4** e **SG5** nas duas campanhas, mas se mantiveram abaixo de PEL para todos os pontos.

Assim, segundo o CCME, para os pontos **SG4** e **SG5** pode-se esperar a ocorrência de ocasionais efeitos adversos à biota aquática devido à presença de **Hg**, **Cd** e **Pb** no sedimento.

O dendrograma obtido a partir dos resultados de ICP OES e AAS, juntamente com os dados de composição granulométrica e teor de MO, apresentou dois grandes grupos. O primeiro grupo, se subdividiu em 3 subgrupos: o primeiro subgrupo, constituído pelos metais **Fe**, **Ni**, **Mn** e **Cu**; o segundo constituído pelos elementos **Zn**, **Cr** e **silte**; e o terceiro constituído por **areia** e **Co**. O segundo grupo também se dividiu em três subgrupos: o primeiro subgrupo é constituído pelos elementos **Pb**, **V**, **Na**, **Mg** e **Ca**; o segundo por **Li** e **Be**; e o terceiro por **MO**, **argila**, **K**, **Ti**, **Ba** e **Al**.

A partir dos resultados da análise de correlação, foi possível perceber uma associação importante entre o conteúdo de **MO** e **argila** com elementos que podem ter origem antrópica como **Ba**, **Ca** e **Ti**. Estes elementos podem estar ligados à matéria orgânica ou adsorvidos às partículas de argila. Também é importante lembrar que o ponto **SG1**, localizado no braço do Rio Embu-Mirim, apresentou as maiores concentrações de MO e argila, bem como de **Ba**, **Ca** e **Ti**.

A associação entre **Zn** e **silte** pode indicar que este elemento encontra-se adsorvido à fração silte do sedimento. As maiores concentrações de **Zn** foram encontradas no ponto **SG4**, localizado no meio do corpo central do reservatório e próximo ao Clube de Campo Castelo, onde também se pode verificar um teor médio de silte de quase 50%, considerando os resultados das duas campanhas de coleta.

A correlação negativa entre **Hg**, **Ni** e **Pb** e **areia** pode indicar que estes metais não estão associados à fração areia. Pode-se verificar esta correlação no ponto **SG2**, localizado no braço do Rio Embu-Guaçu, que apresentou maior teor de areia nas duas campanhas e que também possui as menores concentrações de Hg e Pb nas duas campanhas, em relação aos outros pontos de coleta.

5.4. Comparação dos dados deste estudo com dados da CETESB, VRR e da literatura

Considerando-se a classificação da CETESB para a qualidade do sedimento e as concentrações de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn obtidas para as amostras de sedimento das duas campanhas de coleta pelas técnicas ICP OES, CVAAS e GFAAS, o ponto **SG1** foi classificado como RUIM devido às altas concentrações de **Cu**, em ambas as campanhas; o ponto **SG2** foi considerado BOM para ambas as campanhas; o ponto **SG3** apresentou classificação BOA para a primeira campanha de coleta e REGULAR para a segunda. Entretanto, os pontos **SG4** e **SG5** apresentaram classificação PÉSSIMA devido às altas concentrações de **Cu** nas duas campanhas de coleta. Nenhum dos pontos apresentou classificação ÓTIMA.

Comparando-se os resultados obtidos com Valores de Referência Regionais (VRR) estabelecidos por Nascimento (2003), para as Bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê, pode-se verificar que os valores de concentração obtidos para **As**, **Pb** e **U**, em todos os pontos amostrados, foram menores do que os seus respectivos VRR. Já os metais **Cd**, **Cr**, **V** e **Zn** apresentaram concentrações superiores aos VRR, em todos os pontos de amostragem. O elemento **Hg** excedeu o VRR nos pontos **SG4** e **SG5**; **Th** no ponto **SG4**; e **Ti** nos pontos **SG2**, **SG4** e **SG5** (primeira campanha).

Em todos os estudos publicados na literatura e citados neste estudo, de 1995 a 2008, foi observada contaminação por metais na represa de Guarapiranga, o segundo manancial mais importante da Região Metropolitana de São Paulo.

A partir dos dados obtidos no presente estudo, verificou-se que a qualidade do sedimento do Reservatório Guarapiranga encontra-se bastante comprometida em termos da concentração de metais, principalmente por cobre. Com base nos valores guias de

qualidade de sedimentos, também se verificou que o sedimento do reservatório apresenta potencial ocorrência de efeitos adversos à biota aquática na maioria dos pontos estudados.

A análise dos resultados de concentração dos elementos determinados pelas técnicas de ICP OES, CVAAS e GFAAS em comparação com valores orientadores de qualidade de sedimento, TEL e PEL (CCME, 1999), mostrou que estes valores são adequados para estudos de qualidade de sedimento, como estimativa do nível de contaminação por metais e elementos traço e como indício da possibilidade de efeitos deletérios sobre a biota aquática no local de estudo. Entretanto, valores de referência regionais (VRR) refletem melhor as concentrações naturais destes elementos no ambiente. Neste estudo, além dos VRR, os valores de concentração do solo no entorno do Reservatório Guarapiranga também se mostraram adequados para evidenciar a origem antrópica de alguns dos elementos estudados.

5.5. Conclusões finais

O intenso processo de urbanização da região da Guarapiranga sem a adequada infraestrutura de saneamento básico que ocorre desde a década de 70 apresenta, ainda atualmente, conseqüências adversas à qualidade do sedimento, da água, do solo do Reservatório Guarapiranga, de modo que os processos naturais do ecossistema aquático – tais como sedimentação e assoreamento – encontram-se altamente comprometidos.

A caracterização química do sedimento é extremamente importante para a compreensão dos processos naturais e da interferência antrópica sobre reservatórios de água. Os elementos cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco são de importância fundamental em estudos de impacto ambiental por refletir a ação antrópica sobre estes sistemas. Os níveis de zinco encontrados em todas as amostras evidenciaram a ação antrópica sobre o Reservatório Guarapiranga. Os outros elementos estudados, entretanto, podem ter origem natural, conforme observado a partir dos resultados de FE ($FE < 1,5$), principalmente quando calculado em comparação com os valores de solo da região. As elevadas concentrações de Cu no sedimento do reservatório são de origem antrópica, devido ao lançamento de grandes quantidades de $CuSO_4$, usado como algicida próximo à captação de água da SABESP, principalmente na região dos pontos **SG4** e **SG5**.

O monitoramento anual do sedimento do Reservatório Guarapiranga realizado pela CETESB é adequado, visto que o sedimento apresentou pouca alteração nas concentrações de metais e elementos traço entre as duas campanhas de coleta, cujo tempo decorrido entre uma campanha e outra foi de quase um ano. Entretanto, as diferenças observadas nas concentrações dos elementos estudados em cada ponto de coleta evidenciaram a necessidade de um número maior de pontos de coleta de sedimento para o monitoramento da qualidade da água do Reservatório Guarapiranga, localizados em locais onde há transporte de sedimento e água para dentro do reservatório e pelo menos um ponto localizado próximo ao local de captação de água utilizado pela SABESP. O estudo mostrou que um único ponto de coleta localizado no corpo central do reservatório é inadequado para avaliar os níveis de contaminação em todo o sedimento do sistema e não representa a condição do reservatório como um todo, mas apenas a região onde os processos de sedimentação estão estabilizados e suficientemente distanciados da interferência externa.

Houve maior variação entre as duas campanhas de coleta nos resultados de concentração obtidos pela técnica de ICP OES em comparação com os resultados obtidos pela técnica de INAA (ANEXO XI). Com isso, verificou-se que, de uma forma geral, somente as concentrações móveis (ICP OES e AAS) apresentaram variação significativa da primeira para a segunda campanha, enquanto que as concentrações totais de cada elemento se mantiveram aproximadamente as mesmas nas duas campanhas de coleta para a maioria dos elementos e em quase todos os pontos de coleta estudados. Vale ressaltar que o ponto **SG5**, próximo à captação de água para abastecimento, foi o ponto que apresentou as maiores concentrações para a maioria dos metais e elementos traço analisados neste estudo, principalmente para cobre.

Este estudo ganha grande importância pela contribuição com o levantamento de dados e informações pertinentes à qualidade do sedimento de um sistema de abastecimento de água, responsável pelo fornecimento de água tratada para aproximadamente 20% da população residente na Região Metropolitana de São Paulo. O estudo também aponta e discute formas de análise da qualidade do sedimento com base nas concentrações de metais e elementos traço em comparação com valores de referência nacionais e internacionais para verificação dos níveis de contaminação. Por fim, as informações contidas neste estudo destinam-se tanto ao uso pela comunidade acadêmica e

científica para base de pesquisa como também ao suporte e manejo ambiental sobre o Reservatório Guarapiranga realizado por instituições competentes, tal como a CETESB.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALESP – Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo, *Lei nº 7.663 de 30 de dezembro de 1991*, Diário Oficial v.101, n.247, 31/12/91.
- ALESP – Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo, *Lei nº 12.233 de 16 de janeiro de 2006*. D.O.E em 17/01/2006, Seção I - pág. 01, Atualizado em 23/01/2006 10:41.
- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G.; Elemental analysis of the marine sediment reference materials MESS-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, V. 174, nº 1, p. 145-151, 1997.
- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, V. 249, nº 2, p. 361-367, 2001.
- AMORIM, E.P.; FAVARO, D.I.T.; BERBEL, G.B.B.; BRAGA, E.S., Metal and trace element assessment of estuary sediments from Santos, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *Proceeding of International Nuclear Atlantic Conference*. September 30 - October 5, 2007, Santos. vol.1, pp.01 – 09.
- AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S., Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v.278, n.2, p. 485-489, 2008.
- AMORIM, E. P.; FAVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S., Santos estuarine sediments, Brazil - metal and trace element assessment by neutron activation analysis. *Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference*. September 27 - October 2, 2009 Rio de Janeiro, Brazil.vol.1, p.1-11.
- ANA – Agência Nacional de Águas, Ministério do Meio Ambiente, Caderno de Recursos Hídricos 1: Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. Brasília, DF, 2005.

- ARAÚJO, R.P.A. *Avaliação da toxicidade de sedimentos ao anfípodo de água doce Hyalella meinerti Stebbing, 1899 (Crustacea, Amphipoda)*. 1998. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ARAÚJO, R.P.A. *Testes de toxicidade como instrumento na avaliação dos sedimentos de água doce do Estado de São Paulo*. 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- AUDRY, S.; SCHAFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J.M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* 132, 413–426, 2004.
- BACCAN, N. *Introdução Espectrometria de Absorção Atômica*: UNICAMP, Campinas, 1994.
- BEATY, R.D.; KERBER, J.D. *Concepts, Instrumentations and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*: Perkin Elmer, USA, 1993.
- BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*: Interfaculty Reactor Institut, Delft, Netherlands, p. 147, 1996.
- BOSTELMANN, E. *Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil*. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.
- BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.*, v.76, p.89-131, 1992.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. *Métodos de análise química e física de solos do IAC. Boletim Técnico 106*: Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2009.
- CAMPAGNOLI, F. A. *Aplicação do assoreamento na definição de Geoindicadores Ambientais em áreas urbanas: exemplo na Bacia do Alto Tietê*. 2002. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of*

Aquatic Life – Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. 1999.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Introduction*. 2001.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. Relatórios/Publicações. Águas Superficiais. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2006**. São Paulo, 2007. Base de dados.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. Relatórios/Publicações. Águas Superficiais. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2007**. São Paulo, 2008. Base de dados.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. Relatórios/Publicações. Águas Superficiais. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2008**. São Paulo, 2009. Base de dados.

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

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo: banco de dados. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: jan 2011.

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução n.º 32, de 15 de outubro de 2003**. Publicado no DOU em 17/12/2003.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n.º 344, de 25 de março de 2004**. Publicada no DOU n.º 87, de 7 de maio de 2004, Seção 1, páginas 56-57.

- 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.º 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63.
- CRISTACHE, C.; GMÉLING, K.; CULICOV, O.; FRONTASYEVA, M. V.; TOMA, M.; DULIU, O.G., An ENAA and PGAA comparative study of anoxic Black Sea sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v.279, n.1, p. 7-12, 2009.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica: banco de dados. Disponível em: <http://www.daee.sp.gov.br> >. Acesso em: jan. 2011.
- DIAS, J. M. A. *Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*: Universidade do Algarve, Faro, 2004.
- DINESCU, L.C.; DULIU, O.G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N.G.; VANGHELIE, I.M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, Vol. 238, n.ºs 1-2, p. 75-81, 1998.
- EINAX, J. W.; SOLDT, U., Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils – merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 46, 79-91, 1999.
- ESTEVES, F.A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª ed. Rio de Janeiro. Interciência, 1998.
- FÁVARO, D.I.T. , MOREIRA S.R.D, CAMPOS, V.A., MAZZILLI, B.P., CAMPAGNOLLI, F. Determinação Multielementar Por Ativação Neutrônica De Sedimentos Do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. *Proceedings V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, ENAN*, 15 a 20 Outubro, 2000, Rio de Janeiro, RJ, Anais , CD-ROM, 2001.
- FAVARO, D. I. T., MOREIRA, S R D, MOREIRA, Edson G, MAZZILLI, B P, CAMPAGNOLLI, F. Chemical Characterization and Recent Sedimentation Rates in Sediment Cores from Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v.273, p.451 - 463, 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. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, v.280, n.2, p. 423-429. 2009.
- FUKUDA, N. Represa Guarapiranga. *Estadão.com.br/Blogs*, São Paulo, 29 maio 2010. Disponível em: <http://blogs.estadao.com.br/olhar-sobre-o-mundo/represa-guarapiranga/>>. Acesso em: jan. 2011.
- GLASCOCK, M.D. An Overview of Neutron Activation Analysis. *Archaeometry Laboratory*, University of Missouri Research Reactor, Columbia, out. 2010. Disponível em: http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html>. Acesso em: fev. 2011.
- GOMES, A.I.; SANTOS, J.C.; VILAR, V.; BOAVENTURA, R. Inactivation of Bacteria *E. coli* and photodegradation of humic acids using natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*. 88 (3/4) 283/291. 2009.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6.ed. New York, U.S. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 876 p., 2005.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements*. Jul. 2003. (IAEA-TECDOC-1360).
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Fev. 2010. (DOQ-CGCRE-008 Revisão 3).
- ISA, Instituto Socioambiental, De olho nos mananciais, São Paulo: www.mananciais.org.br (acessado em janeiro de 2011).
- LARIZZATTI, F. E.; FAVARO, D. I. T.; MOREIRA, S. R. D.; MAZZILLI, B. P.; PIOVANO, E. L. – Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using ²¹⁰Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 249(1), p.263-268, 2001.
- LBL – Lawrence Berkeley National Laboratory. **Neutron activation analysis**. Atualizado em agosto de 2000. Disponível em: <http://www.lbl.gov/abc/wallchart/chapters/13/5.html>>. Acesso em: fev. 2011.

- LLOYD, J.R.; ANDERSON, R.T.; MACASKIE, L.E. Bioremediation of metals and radionuclides. *Applied Microbial 13 Solutions to Real-World Environmental Cleanup*. ASM Press, Washington, pp. 293-317. 2005.
- 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.
- MEMÓRIA SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, Memória Sabesp. Disponível em: <http://memoriasabesp.sabesp.com.br/>>. Acesso em: jan. 2011.
- MOREIRA, E. G. *Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão perna perna (Linnaeus, 1975)*. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. CRC, U.S., 1991
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S.D. *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. Second Edition, CRC, U.S., 1997
- MULLER, G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins – Veränderungen seit. Umschau 79, 778-783. 1979.
- NASCIMENTO, M.R.L. *Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em Sedimentos Limnicos e Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP*. 2003. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- PADIAL, P. R. *Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)*. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PATELLA, E. *Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga, São Paulo*. 1998. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo.

- PCSP – Prefeitura da Cidade de São Paulo. **Notícias**. Começam obras para recuperação de mananciais. São Paulo, 30 de junho de 2008. Disponível em: http://www.prefeitura.sp.gov.br/portal/a_cidade/noticias/index.php?p=24638>. Acessado em: jan. 2011.
- PR – Presidência da República. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. D.O de 09/01/1997, seção 1, p. 470, v. 135, nº. 6.
- PR – Presidência da República. **Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934**. Rio de Janeiro, 10 de julho de 1934, 113º da Independência e 46º da República.
- PRESLEY, B. J.; TREFRY, J.H.; SHOKES, R.F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. *Water Air Soil Pollut. Lett.*, v. 13, p. 481-494, 1980.
- 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 da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- REDE DAS ÁGUAS. **Bacias Hidrográficas Brasileiras**. Disponível em: http://www.rededasaguas.org.br/bacia/bacia_02.asp>. Acesso em: jan. 2011.
- REZAEI, Kh.; SAION, E.B.; KHALIK WOOD, A.; ABDI, M.R. Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia. *J. Radioanal. Nucl. Chem Lett.*, vol. 283, nº 3, 823-829, DOI 10.1007/s10967-009-0421-z, 2010.
- REZAEI, Kh.; A.; ABDI, M. R.; SAION, E. B., Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 287, nº 3, 733-740(8), DOI 10.1007/s10967-010-0950-5, 8 p., 2011.
- RICHTER, E.M.; FORNARO, A.; LAGO, C.L.; ANGNES, L. Avaliação da Composição Química de águas do Sistema Guarapiranga: estudo de casos nos anos 2002 e 2003. *Quím. Nova*, vol. 30, nº. 5, 1147-1152, 2007.
- RIDGWAY, J. & SHIMMIELD, G., Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, p.903-928, DOI:10.1006/ecss.2002.1035, 2002.

- SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br>>. Acesso em: jan. 2011.
- SEMMLER, M. G. M. C. *Biomonitoração de Hg, Cd e Pb e outros elementos em áreas costeiras do estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado Perna Perna (Linnaeus, 1758)*. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica, quarta edição*. Ed. ARTMED S.A., ISBN 0-19-926463-5, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis. fifth edition*. Saunders College Publishing, EUA. 0-03-002078-6, 1998.
- STEMMER, B.L.; BURTON, G.A.; Jr & SASSON-BRICKSON, G. Effect of sediment spatial variance and collection method on cladoceran toxicity and indigenous microbial activity determination. *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 9, 1035-44. 1990.
- STM - STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 20th edition, Washington (DC), 1998.
- TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, London: Blackwell Scientific, ISBN 0 632 01148 3, 1985.
- UNGEMACH, H. *Sedimentchemismus und seine Beziehung zum Stoffhaushalt in 40 europäischen Seen*. Germany: Universitat Kiel, 1960.
- U.S.EPA – United States Environmental Protection Agency. *Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual*. Office of Water (4305), U.S., EPA-823-B-01-002, 2001.
- U.S.EPA – United States Environmental Protection Agency. *Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)*. Washington, U.S.: Office of Research and Development, EPA-600-R-02-011, 2005.

- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method SW-846 3051A: *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, Revision 1. U.S.: U.S.EPA, Feb. 2007.
- WEDEPOHL, H. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim. Acta*, vol. 59, 1217-1239, 1995.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3 ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1999.
- WHATELY, M. & CUNHA, P.M. (a) *Guarapiranga 2005: Como e por que São Paulo está perdendo este manancial, Resultado do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga*. Instituto Socioambiental, São Paulo, 2006.
- WHATELY, M. & CUNHA, P.M. (b) *Seminário Guarapiranga 2006: Proposição de ações prioritárias para garantir água de boa qualidade para abastecimento público*. Instituto Socioambiental, São Paulo, 2006.
- WHATELY, M.; SANTORO, P.F.; FERRARA, L.N.; BAJESTEIRO, F.B. *Mananciais: Uma nova realidade?*. Instituto Socioambiental, São Paulo, 2008.
- YAQIN, J. I.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z., DUAN, C., Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *J. Environmental Sciences*. Vol. 20, issue 5, p. 571-578, 2008.
- ZAGATTO, P.A. & ARAGÃO, M.A. *Avaliação ecotoxicológica do reservatório Guarapiranga, SP, com ênfase ao problema de algas tóxicas*. CETESB, São Paulo. 1995.
- ZHANG, J. & LIU, C. L., Riverine composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. Estuarine, *Coastal and Shelf Science*. Vol. 54, p. 1051-1070, 2002.

ANEXO I

Valores de VRR em sedimentos límnicos da Bacia do Alto Tietê – tabela retirada do trabalho de NASCIMENTO (2003).

		Alto Tietê		Médio Tietê		Médio-baixo Tietê		Baixo Tietê		Média e desvio padrão para a bacia	NRGG ⁽³⁾
		Fluviais	Límnicos ⁽¹⁾	Fluviais	Límnicos ⁽²⁾	Fluviais	Límnicos	Fluviais	Fluviais		
Ag	0,46	0,22	0,28	0,22	0,35	0,38	0,32 ± 0,10	0,06			
As	30	19	24	29	16	18	23 ± 6	13			
Cd	0,24	0,20	0,15	0,23	0,21	0,26	0,22 ± 0,04	0,3			
Co	18	20	24	17	29	24	22 ± 4	19			
Cr	30	38	44	35	117	189	76 ± 64	90			
Cu	18	18	61	48	135	33	52 ± 44	45			
Hg	0,16	0,13	0,10	0,10	0,07	0,07	0,11 ± 0,04	0,4			
Ni	20	26	41	30	65	52	39 ± 17	68			
Pb	61	61	30	28	36	39	42 ± 15	20			
Se	0,46	0,57	0,23	0,22	0,19	0,23	0,32 ± 0,16	0,6			
Th	28	24	11	9,6	14	19	18 ± 7	12			
Ti	6672	6038	16063	7065	37057	15177	14678 ± 11829	4600			
U	12	13	3,8	3,5	6,6	4,2	7,2 ± 4,3	3,7			
V	68	43	271	108	470	130	182 ± 162	130			
Zn	82	82	104	82	126	63	90 ± 22	95			

(1) Média de valores das represas de Ponte Nova e Ribeirão do Campo
 (2) Média de valores para a represa de Barra Bonita
 (3) Nível de referência geológico, considerado global. Valores compilados por Turekian & Wedepohl (1961)

Tabela 4.11 – Valores de referência (mg kg⁻¹) propostos para sedimentos em ambientes fluviais e límnicos por região, valor médio considerando toda a bacia do Rio Tietê e níveis de referência geológico global (NRGG).

ANEXO II

Página 1 de 2 do certificado do material de referência SS-1 *Contaminated Soil*
(EnviroMAT) com valores de concentração obtidos para digestão através do método EPA
3050a.

Certificate of Analysis			
Catalogue Number:		140-025-001	
Description:		Certified Reference Standard <i>EnviroMAT Contaminated Soil</i>	
Lot Number:		SS-1	
Date of Initial Certification:		July 17, 1997	
Date of Last Verification:		October 25, 2007	
Consensus Values: EPA-3050A Digestion Values			
Element	Reference Value (ppm)	Confidence Interval (ppm)	Tolerance Interval (ppm)
Ag	(1.9)	----	----
Al	9518	8417 - 10,619	3276 - 15,760
As	18	17 - 19	13 - 23
B	(13)	----	----
Ba	102	96 - 108	69 - 135
Be	(0.5)	----	----
Ca	137,375	131,222 - 143,528	105,271 - 169,479
Cd	34	32 - 36	24 - 44
Ce	(32)	----	----
Co	28	26 - 30	19 - 37
Cr	64	55 - 73	13 - 115
Cu	690	657 - 723	503 - 877
Fe	20,406	19,037 - 21,775	12,645 - 28,167
Hg	(0.19)	----	----
K	1913	1553 - 2273	----
Li	11	9 - 13	3 - 19
Mg	6088	5710 - 6466	3943 - 8233
Mn	425	406 - 444	317 - 533
Mo	5	4.3 - 5.7	2 - 8
Na	217	177 - 257	----
Ni	231	218 - 244	157 - 305
P	1070	1021 - 1119	832 - 1308
Pb	233	219 - 247	152 - 314
S	(7843)	----	----
Sb	(0.6)	----	----
Se	(1.6)	----	----
Sr	202	195 - 209	169 - 235
Ti	248	186 - 310	----
Tl	(0.5)	----	----
U	(21)	----	----
V	19	17 - 21	8 - 30
Y	(8)	----	----
Zn	6775	6467 - 7083	5066 - 8484

Page 1/2 (SS-1)

ANEXO III

Página 1 de 4 do certificado do material de referência SS-2 *Contaminated Soil* (EnviroMAT) com valores de concentração obtidos pela digestão através do método 3050a.

Certificate of Analysis			
Catalogue Number:	140-025-002		
Description:	Certified Reference Standard <i>EnviroMAT Contaminated Soil</i>		
Lot Number:	SS-2		
Date of Initial Certification:	July 17, 1997		
Date of Last Verification:	October 25, 2007		
Consensus Values: EPA-3050A Digestion Values			
Element	Reference Value (ppm)	Confidence Interval (ppm)	Tolerance Interval (ppm)
Ag	(1.3)	----	----
Al	13,265	12,114 - 14,416	6743 - 19,787
As	75	65 - 85	25 - 125
B	(12)	----	----
Ba	215	202 - 228	149 - 281
Be	(0.7)	----	----
Ca	112,861	107,989 - 117,733	87,443 - 138,279
Cd	(2)	----	----
Ce	(71)	----	----
Co	12	11 - 13	9 - 15
Cr	34	30 - 38	14 - 54
Cu	191	182 - 200	139 - 243
Fe	21,046	19,597 - 22,495	12,831 - 29,261
Hg	(0.28)	----	----
K	3418	3066 - 3770	1500 - 5336
Li	14	12 - 16	5 - 23
Mg	11,065	10,459 - 11,671	7628 - 14,502
Mn	457	433 - 481	324 - 590
Mo	(4)	----	----
Na	558	456 - 660	----
Ni	54	50 - 58	33 - 75
P	752	734 - 770	671 - 833
Pb	126	116 - 136	68 - 184
S	(2193)	----	----
Sb	(0.8)	----	----
Se	(0.8)	----	----
Sr	214	202 - 226	156 - 272
Ti	850	742 - 958	298 - 1402
Tl	(0.3)	----	----
U	(1.3)	----	----
V	34	31 - 37	17 - 51
Y	(12)	----	----
Zn	467	444 - 490	337 - 597

Page 1/4 (SS-2)

ANEXO IV

Páginas 1 e 2 do certificado do material de referência IAEA-SOIL-7.

Element	Information Value <i>Informationswerte</i>	95% Confidence Interval <i>95% Vertrauensbereich</i>	N*
Al	47000	44000 - 51000	24
Ba	159	131 - 196	22
Br	7	3 - 10	11
Cs	163000	157000 - 174000	32
Cd	1,3	1,1 - 2,7	18
Fe	25700	25200 - 26000	46
Ga	10	9 - 13	3
Hg	0,04	0,03 - 0,05	3
K	12100	11300 - 12700	27
Li	31	15 - 42	4
La	0,3	0,1 - 0,4	8
Mg	11300	11000 - 11800	24
Mn	2,5	0,9 - 5,1	5
Mo	2400	2300 - 2500	33
Nb	12	7 - 17	8
Ni	28	21 - 37	30
P	460	460 - 462	3
S	18000	16900 - 201000	6
Si	4	16900 - 201000	11
Ti	3000	2600 - 3700	19

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the information value and confidence interval about the median value.

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in an international intercomparison exercise conducted in 1983. The details concerning the criteria for qualification as a recommended value can be found in the report (IAEA/RL/112) "Report on the Intercomparison Run IAEA-Soil-7; Trace Elements in Soil" [1]. This report is available free of charge upon request.

Intended Use

This sample is intended to be used as a reference material for the measurement of trace elements in soil samples. It can also be used as a quality control material for the assessment of a laboratory's analytical work, for the validation of analytical methods and for quality assurance within a laboratory.

Origin and preparation of the material

The soil sample (top soil to a depth of 10 cm) was collected near Elzeusee in Upper Austria at an altitude of 1100 m above sea level. The material was sieved through a 1 cm sieve, then heated at 450°C for 24 hours to destroy organic matter. After ashing the sample was crushed, ground and milled to pass through a 75 µm sieve. The material was thoroughly mixed in a rotating plastic drum for 24 hours and then bottled into plastic containers each containing approximately 25 g.

Reference

[1] Pavonics L., Hama A. N. and Suchay O., Report on the Intercomparison Run IAEA-Soil-7; Trace Elements in Soil, IAEA/RL/112, IAEA, Vienna, Austria 1984.

Page 2 of 4

REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL IAEA-SOIL-7

Trace Elements in Soil

Date of issue: January 2006*

Recommended Value
Informationswerte

ANEXO V

Página 3 de 4 do certificado do material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 8704).

Table 1. Reference Concentration Values for Selected Elements for RM 8704

Element	Mass Fraction (%)
Aluminum	6.10 ± 0.18
Calcium	2.641 ± 0.083
Carbon	3.351 ± 0.017
Iron	3.97 ± 0.10
Magnesium	1.200 ± 0.018
Potassium	2.001 ± 0.041
Sodium	0.553 ± 0.015
Titanium	0.457 ± 0.020
Element	Mass Fraction (mg/kg)
Antimony	3.07 ± 0.32
Barium	413 ± 13
Cadmium	2.94 ± 0.29
Cerium	66.5 ± 2
Cesium	5.83 ± 0.12
Chromium	121.9 ± 3.8
Cobalt	13.57 ± 0.43
Europium	1.31 ± 0.038
Hafnium	8.4 ± 1.5
Lead	150 ± 17
Manganese	544 ± 21
Nickel	42.9 ± 3.7
Scandium	11.26 ± 0.19
Thorium	9.07 ± 0.16
Uranium	3.09 ± 0.13
Vanadium	94.6 ± 4.0
Zinc	408 ± 15

Reference Value Uncertainties: The uncertainty in the reference values for aluminum, calcium, potassium, and sodium, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using ICPOES, is expressed as an expanded uncertainty, U , at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO and NIST Guides [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPOES measurement uncertainty and the uncertainty of the SRM 2704 certified value. The uncertainty for the SRM 2704 certified value has been recalculated from the original data according to ISO measurement uncertainty guidelines. The coverage factor, k , was obtained from the Student's t -distribution corresponding to the calculated effective degrees of freedom of u_c using a level of confidence of 95 %.

The uncertainty in the reference values for cadmium and nickel, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using ICPMS, is expressed as an expanded uncertainty, U , at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO and NIST Guides [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPMS measurement uncertainty and the uncertainty of the certified value of SRM 2704. The uncertainty for the certified value of SRM 2704 has been recalculated from the original data according to ISO measurement uncertainty guidelines. The coverage factor, k , was obtained from the Student's t -distribution corresponding to the calculated effective degrees of freedom of u_c using a level of confidence of 95 %.

The uncertainty in the reference values for magnesium, titanium, barium, manganese, lead, uranium, vanadium, and zinc, derived from spectrometric comparison to SRM 2704 using the equally weighted mean of ICPMS and ICPOES measurements, is expressed as an expanded uncertainty, U , at the 95 % level of confidence, and is calculated according to the ISO and NIST Guides [1]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effects of the ICPOES measurement uncertainty, the ICPMS measurement uncertainty, and the uncertainty of the SRM 2704 certified value. The uncertainty for the SRM 2704 certified value has been recalculated from the original data according to ISO

ANEXO VI

Páginas 1 e 2 do certificado do material de referência *Lake Sediment* (IAEA-SL-1).

Element	Information Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
Cd	0.26	0.21 - 0.31	7
Cr	104	95 - 113	34
Cs	7.0	6.1 - 7.9	20
Cu	30	24 - 36	31
Pb	1.5	1.3 - 1.7	5
Eu	1.9	1.1 - 2.7	10
Ga	23.9	18.6 - 28.8	1
Hf	4.2	3.6 - 4.8	7
Hg	0.13	0.08 - 0.18	5
K	14500.54	13401 - 15600	5
Lu	1700	1600 - 1800	10
Ni	44.9	36.9 - 53.9	5
Nb	37.7	30.3 - 45.1	11
Pb	1.31	1.19 - 1.43	20
Sb	17.3	16.2 - 18.4	15
Sc	2.85	1.31 - 4.37	16
Se	9.25	8.74 - 9.76	7
Sm	80	37 - 133	8
Sr	1.58	1.00 - 2.16	7
Ta	1.40	0.94 - 1.86	6
Tb	4.02	3.69 - 4.35	7
U	3.42	2.77 - 4.07	15
Yb			5

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the information values and confidence intervals.

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in an international intercomparison exercise organized during 1977-1978. The details concerning the criteria for qualification as a recommended or an information value can be found in the report (IAEA/RL/64) "Intercomparison Rim SL-1: Determination of Trace and Minor Elements in Lake Sediment IAEA-SL-1" [1]. This report is available free of charge upon request.

Intended Use
This sample is intended to be used as a reference material for the measurement of trace and minor elements in lake sediment samples. It can also be used as a quality control material for the assessment of a laboratory's analytical work, for the validation of analytical methods and for quality assurance within a laboratory.

 **International Atomic Energy Agency**
Analytical Quality Control Services
Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria

REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL

IAEA-SL-1

TRACE AND MINOR ELEMENTS
IN LAKE SEDIMENT

Date of issue: September 1999^o

Element	Recommended Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
As	27.6	24.7 - 30.5	24
Ba	639	586 - 692	15
Ce	117	100 - 134	8
Co	19.8	18.3 - 21.3	35
Fe	67400	65700 - 69100	35
La	52.6	49.5 - 55.7	26
Mn	3460	3300 - 3620	34
Rb	113	102 - 124	12
Tb	14	13 - 15	18
Tl	5170	4740 - 5600	15
V	170	155 - 185	20
Zn	223	213 - 233	26

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the recommended values and confidence intervals.

• Revision of the original reference sheet dated December 1979

ANEXO VII

Página 2 de 4 do certificado do material de referência *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a).

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by J.S. Kane and B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Source and Preparation of Material: The material for this SRM was collected under the direction of M. Unger, Virginia Institute of Marine Sciences, Gloucester Point, VA. It was dredged from the Chesapeake Bay at a location of 37° 11.1' min N, 76° 17.11' min W. The material was freeze-dried at Hanover Foods, Inc., Lancaster, PA, and transferred to the U.S. Geological Survey (USGS) in Denver, CO. The material was lightly deagglomerated and sieved through a 1 mm screen to remove coarse contaminants. The < 1 mm material was then ball milled to pass a (75 µm) 200 mesh and then blended in a single batch using a 10 ft³ blender. The blended material was radiation sterilized at COBE Laboratories, Lakewood, CO, and then bottled.

Homogeneity Assessment: Prior to bottling, a preliminary evaluation of homogeneity was performed by the USGS using ten 50 g samples obtained from various locations in the blender. These homogeneity measurements were made by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES) analyses. Final homogeneity evaluations of the bottled samples were made by WDXRF at the USGS, and by instrumental neutron activation analysis (INAA) at NIST. Except for lead, nickel, and antimony, a satisfactory level of homogeneity was observed for the certified elements, that is, no large sample-to-sample variations were observed over those expected from the analytical measurements. Some heterogeneity was observed for nickel and antimony, and because of the degree of heterogeneity observed for nickel and antimony, the concentrations of these elements have not been certified.

Table 1. Certified Values



Element	Mass Fraction, (%)	Element	Mass Fraction, (mg/kg)
Aluminum	2.297 ± 0.018	Arsenic	6.23 ± 0.21
Calcium	0.519 ± 0.020	Cadmium	0.148 ± 0.007
Iron	2.008 ± 0.039	Chromium	40.9 ± 1.9
Magnesium	0.388 ± 0.009	Copper	10.01 ± 0.34
Phosphorus	0.027 ± 0.001	Lead	11.7 ± 1.2
Potassium	0.864 ± 0.016	Manganese	234.5 ± 2.8
Silicon	40.00 ± 0.16	Selenium	0.193 ± 0.028
Sodium	0.741 ± 0.017	Vanadium	44.84 ± 0.76
Sulfur	0.352 ± 0.004	Zinc	48.9 ± 1.6
Titanium	0.456 ± 0.021		

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction, (mg/kg)	Element	Mass Fraction, (mg/kg)
Antimony	0.3	Neodymium	15
Barium	210	Nickel	23
Beryllium	<1	Rubidium	38
Cerium	34	Scandium	5
Cobalt	5	Silver	<0.3
Gallium	5	Strontium	68
Lanthanum	17	Thallium	<0.5
Lithium	18	Thorium	5.8
Mercury	0.04	Tin	1
Molybdenum	1.8	Uranium	2.0

ANEXO VIII

Certificado do material de referência BEN (Basalt-IWG-GIT).


 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		SARM Service d'analyse des Roches et des Minéraux du CNRS							
Centre de recherches pétrographiques et géochimiques									
GEOSTANDARD BE-N (basalt)									
Major Elements					Trace Elements				
%	N	sd	WV	±CLs	µg/g	N	sd	WV	±CLs
SiO ₂	113	0.62	38.20	0.12	Gd	22	1.4	9.7	0.6
Al ₂ O ₃	115	0.41	10.07	0.08	Ge	-	-	1.2	pv
Fe ₂ O ₃	55	0.47	5.34	0.13	Hf	23	0.37	5.6	0.16
FeO	61	0.3	6.74	0.08	Hg	-	-	0.04	pv
MnO	116	0.02	0.20	0.004	Ho	12	0.22	1.1	0.13
MgO	116	0.44	13.15	0.08	In	-	-	0.08	pv
CaO	12	0.37	13.87	0.22	La	48	3	82	1.5
Na ₂ O	116	0.23	3.18	0.04	Li	28	3.37	13	1.3
K ₂ O	118	0.11	1.39	0.02	Lu	26	0.08	0.24	0.03
TiO ₂	117	0.14	2.61	0.03	Mo	9	-	2.8	0.3
P ₂ O ₅	92	0.13	1.05	0.03	Nb	36	24.01	105	8
H ₂ O+	36	0.39	2.24	0.13	Nd	36	2.6	67	1.5
H ₂ O-	61	0.15	0.50	0.04	Ni	67	26.48	267	7
CO ₂	27	0.23	0.74	0.09	Pb	31	5.38	4	2
Fe ₂ O ₃ T	130	0.35	12.84	0.06	Pr	11	3.36	17.5	0.6
LOI	44	0.4	2.45	pv	Rb	76	8.79	47	2
Trace Elements					S	11	149.7	300	pv
µg/g	N	sd	WV	±CLs	Sb	10	0.08	0.26	0.05
As	13	0.56	1.8	0.3	Sc	30	4.08	22	1.5
Ba	68	125	1025	30	Sm	36	0.6	12.2	0.3
Be	8	0.78	1.9	0.5	Sn	7	0.39	2	0.3
Cd	7	0.08	0.12	pv	Sr	78	100	1370	25
Ce	51	24.08	152	4	Ta	20	0.88	5.7	0.4
Cl	12	87.89	200	pv	Tb	24	0.28	1.3	0.1
Co	62	7.78	60	2	Th	39	2.01	10.4	0.65
Cr	71	48.84	360	12	Tl	-	-	0.04	pv
Cs	22	0.33	0.8	0.1	Tm	11	0.07	0.34	0.04
Cu	56	10.86	72	3	U	30	0.49	2.4	0.18
Dy	18	0.2	6.4	0.2	V	47	33.37	235	10
Er	15	0.24	2.5	0.1	W	15	10.73	29	5.6
Eu	36	0.52	3.6	0.18	Y	45	5	30	1.5
F	28	152.24	1000	60	Yb	36	0.68	1.8	0.2
Ga	22	6.2	17	2	Zn	61	49.67	120	13
					Zr	60	38.13	260	10

Modified from : Govindaraju K. (1994) geostandards Newsletter, Vol XIX Special Issue, July 1995


CRPG-CNRS : 15, rue Notre-Dame-des-Pauvres, BP 20. 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy. France
Tél : 33 (0)3 83 59 42 00. Fax : 33 (0)3 83 51 17 98. <http://www.cprg.cnrs-nancy.fr>

ANEXO IX

Páginas 1 e 2 do certificado do material de referência *Lake Sediment* (BCR CRM 280).



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR[®] - 280R
CERTIFICATE OF ANALYSIS

	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	33.4	2.9
Cd	0.85	0.10
Co	16.8	0.9
Cr	126	7
Cu	53	6
Hg	1.46	0.20
Ni	69	5
Zn	224	25

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-AES methods.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

LAKE SEDIMENT

	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Se	0.46	0.09
Sn	9.5	1.7

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-AES methods.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE
The material consists of 30 g of powder, bottled in amber glass bottles, packaged under argon and closed with polyethylene inserts and plastic screw caps.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
- Cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS)
- Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)
- Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
- Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)
- Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution (ICP-MS-ID)
- Instrumental neutron activation analysis (INAA)
- k_p -neutron activation analysis (k_p-NAA)
- Radiochemical neutron activation analysis (RNAA)
- Thermal ionization mass spectrometry using isotope dilution (TIMS)

PARTICIPANTS

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Isotopenvermessungsanalytik, Berlin (DE)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service Central d'Analyse, Vermon (FR)
- European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability (EC-DG JRC-IES), JRC-IRMM, Geel (BE)
- Ispira (IT), Commission, DG JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-DG JRC-IRMM), Geel (BE)
- Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie, Schmallenberg (DE)
- Institut Jozeef Stailin (IJS), Dept. Environmental Sciences, Lubljana (SI)
- Laboratoire National de Métrologie (LNE), Centre Métrologique de l'Institution, Paris (FR)
- Leibniz-Institut für Angewandte Geowissenschaften (IGW), Hannover (DE)
- Nederlands Meetinstituut (NMI), Afdeling Chemis. Doel (NL)
- NRG Petten, Isotope Specific Analysis, Petten (NL)
- Umweltbundesamt (UBA), Wien (AT)
- University of Chemical Technology, Plovdiv (IT)
- University of Chemical Technology, Plovdiv (IT)
- University of Plymouth, Plymouth (GB)
- Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Diagnostiek, Mol (BE)
- Wageningen Agricultural University (WEPAL), Wageningen (NL)

SAFETY INFORMATION
Not applicable.

Soles date:
Geel, July 2006
Latest revision: May 2007

The minimum amount of sample to be used is: 300 mg

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emmons
Institute for Reference Materials
EC JRC-IRMM
Reiseweg 111
2440 Geel, Belgium

Soles date:
Geel, July 2006
Latest revision: May 2007

The minimum amount of sample to be used is: 300 mg

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emmons
Institute for Reference Materials
EC JRC-IRMM
Reiseweg 111
2440 Geel, Belgium

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-AES methods.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-AES methods.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.



Registration No. 303 TEST
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.
Page 1 of 3

ANEXO X

Páginas 1 e 2 do certificado do material de referência MESS-3 (NRCC-CNRC).

National Research Council Canada
Conseil national de recherches Canada

HISS-1, MESS-3, PACS-2

Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents

The following tables show these constituents for which certified and information values have been established. Certified values are based on the dry mass of the material. The uncertainties represent 95% confidence limits for an individual sub-sample of 250 mg or greater. The uncertainties in the certified values of the butyltins reflect expanded uncertainties.**

	Trace Metal Mass Fractions (mg/kg)		
	HISS-1	MESS-3	PACS-2
Antimony	(0.13)*	1.02 ± 0.09	11.3 ± 2.6
Arsenic	0.801 ± 0.099	21.2 ± 1.1	26.2 ± 1.5
Beryllium	0.129 ± 0.023	2.30 ± 0.12	1.0 ± 0.2
Cadmium	0.024 ± 0.009	0.24 ± 0.01	2.11 ± 0.15
Chromium	30.0 ± 6.8†	105 ± 4	90.7 ± 4.6
Cobalt	(0.65)*	14.4 ± 2.0	11.5 ± 0.3
Copper	2.29 ± 0.37	33.9 ± 1.6	31.0 ± 1.2
Lead	3.13 ± 0.40	21.1 ± 0.7	18.3 ± 0.8
Lithium	2.83 ± 0.54	73.6 ± 5.2	32.2 ± 2.0
Manganese	66.1 ± 4.2	324 ± 12	440 ± 19
Mercury	(0.01)*	0.09 ± 0.009	3.04 ± 0.20
Molybdenum	(0.13)*	2.78 ± 0.07	5.43 ± 0.28
Nickel	2.16 ± 0.29	46.9 ± 2.2	38.5 ± 1.9
Selenium	0.040 ± 0.007	0.72 ± 0.05	1.02 ± 0.05
Strontium	0.016 ± 0.002	0.18 ± 0.02	1.22 ± 0.14
Thallium	95.9 ± 11.2	129 ± 11	276 ± 30
Tin	(0.06)*	0.90 ± 0.06	(0.9)*
Uranium	(0.11)*	2.50 ± 0.52	19.8 ± 2.5
Vanadium	(0.26)*	(4)*	(3)*
Zinc	6.80 ± 0.78	243 ± 10	133 ± 5
Butyltins (as Sn)**	—	4.94 ± 0.79	159 ± 8
Dibutyltin (as Sn)**	—	—	0.690 ± 0.105
Monobutyltin (as Sn)**	—	—	1.047 ± 0.064
Monobutyltin (as Sn)**	—	—	(0.9)*

* information value only
† see page 3
** a separate certificate for the butyltins is available.

Matrix and Minor Constituents - Mass Fraction (µg/100g)

	HISS-1	MESS-3	PACS-2
Al (l,u,x)	0.73 ± 0.05	8.59 ± 0.23	6.62 ± 0.32
Ca (l,u,x)	1.14 ± 0.10	(2)*	(3.3)*
Cl (u,x)	(0.35)*	1.47 ± 0.06	1.96 ± 0.18
K (l,u,x)	0.35 ± 0.009	—	(3)*
P (l,u,x)	0.132 ± 0.013	4.34 ± 0.11	1.59 ± 0.08
Mg (l,u)	0.075 ± 0.016	(2.8)*	1.24 ± 0.05
Nb (l,u)	0.373 ± 0.026	(1.8)*	1.47 ± 0.13
P (x)	—	(0.12)*	3.45 ± 0.17
S (x)	—	(0.19)*	0.096 ± 0.004
Si (x)	(44)*	—	1.29 ± 0.13
Ti (l,u,x)	0.076 ± 0.004	(27)*	(28)*
		0.44 ± 0.06	0.443 ± 0.032

Methods of Determination for Trace Metals

Antimony (b,g,l,u,q)
Arsenic (b,g,h,l,u,x)
Beryllium (b,g,l)
Cadmium (b,g,l,q)
Chromium (b,g,l,u,q,x)
Cobalt (b,g,l,u,q,x)
Copper (b,g,l,u,q,x)
Lead (b,g,l,u,q,x)
Lithium (b,g,l,q)
Manganese (b,g,l,u,x)
Mercury (o,c,q)
Molybdenum (g,l,q)
Nickel (b,g,l,q,x)
Selenium (b,g,h)
Silver (b,g,l,q)
Strontium (l,u,q,x)
Thallium (b,q)
Tin (b,g,l,q)
Uranium (q)
Vanadium (b,g,l,u,x)
Zinc (b,g,l,q,x,l,u,x)
organotin species (l,m)

Coding

- a - Atomic fluorescence spectrometry
- b - Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS)
- c - Cold vapor atomic absorption spectrometry
- d - Cold vapor atomic fluorescence spectrometry
- e - Coulometry
- f - Flame atomic absorption spectrometry
- g - Graphite furnace atomic absorption spectrometry
- h - Hydride generation atomic absorption spectrometry
- i - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
- l - High-performance liquid chromatography (HPLC)
- m - Gas chromatography/microwave induced plasma atomic emission spectrometry
- n - Instrumental neutron activation analysis
- q - Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- r - Infrared spectrometry
- x - X-ray fluorescence spectrometry

Not all the methods listed above were applied to all three certified reference materials.

ANEXO XI

Comparação entre os valores de concentração (mg kg^{-1}) obtidos por NAA e ICP OES.

Ba	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	467 ± 30	435 ± 34	180 ± 6	152 ± 21
SG2	680 ± 43	365 ± 22	90 ± 2	84 ± 20
SG3	321 ± 22	619 ± 42	108 ± 4	93 ± 6
SG4	209 ± 14	374 ± 24	114 ± 0	113 ± 11
SG5	344 ± 29	454 ± 60	131 ± 3	122 ± 9

Mn	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	301 ± 19	221 ± 8	203 ± 10	159 ± 1
SG2	460 ± 45	675 ± 184	303 ± 15	333 ± 14
SG3	320 ± 25	202 ± 2	195 ± 13	106 ± 2
SG4	946 ± 83	989 ± 35	772 ± 37	
SG5	1124 ± 32	1274 ± 39	1081 ± 35	

Ca	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	13400 ± 400	12372 ± 435	2384 ± 42	3422 ± 85
SG2	15100 ± 300	11795 ± 644	760 ± 16	925 ± 28
SG3	16100 ± 400	8991 ± 647	1543 ± 48	527 ± 9
SG4	24500 ± 600	17576 ± 509	1544 ± 39	2633 ± 260
SG5	17300 ± 300	16094 ± 712	1166 ± 5	1729 ± 127

Na	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	849 ± 109	827 ± 59	162 ± 1	184 ± 10
SG2	1001 ± 33	1067 ± 9	72 ± 1	88 ± 38
SG3	943 ± 51	825 ± 41	83 ± 1	78 ± 9
SG4	1157 ± 124	1336 ± 50	155 ± 0	168 ± 60
SG5	628 ± 44	462 ± 107	140 ± 1	144 ± 45

Co	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	10 ± 0	7 ± 0	7,8 ± 0,4	5,6 ± 0,6
SG2	11,4 ± 0,2	10,8 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,5 ± 0,3
SG3	8,5 ± 0,1	9,0 ± 0,2	6,1 ± 0,2	5,7 ± 0,2
SG4	9,1 ± 0,2	8,3 ± 0,1	6,4 ± 0,3	5,5 ± 0,2
SG5	9 ± 0	10 ± 0	7 ± 0	7 ± 1

Ti	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	5828 ± 615	5203 ± 521	465 ± 3	398 ± 109
SG2	7873 ± 419	6279 ± 691	167 ± 4	145 ± 108
SG3	5752 ± 597	4800 ± 385	192 ± 4	152 ± 48
SG4	9362 ± 1485	6422 ± 238	315 ± 6	260 ± 83
SG5	7791 ± 326	5842 ± 376	281 ± 2	190 ± 86

Cr	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	49 ± 2	47 ± 1		33 ± 2
SG2	78 ± 4	74 ± 2		37 ± 4
SG3	75 ± 3	77 ± 2		48 ± 2
SG4	80 ± 3	84 ± 2		56 ± 4
SG5	80 ± 4	78 ± 2		50 ± 4

V	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	101 ± 10	91 ± 15	74 ± 1	72 ± 4
SG2	115 ± 8	90 ± 14	46 ± 2	44 ± 4
SG3	83 ± 8	72 ± 4	46 ± 1	49 ± 2
SG4	150 ± 10	128 ± 7	88 ± 1	76 ± 3
SG5	126 ± 6	87 ± 5	82 ± 3	75 ± 4

Fe	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	48200 ± 300	39900 ± 252	28384 ± 51	39712 ± 1250
SG2	45600 ± 300	41785 ± 240	36608 ± 472	37207 ± 1914
SG3	35100 ± 1100	42712 ± 311	29416 ± 788	37019 ± 910
SG4	61300 ± 2000	62475 ± 415	58111 ± 797	58059 ± 1558
SG5	60400 ± 2000	57090 ± 400	52493 ± 714	57129 ± 1016

Zn	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	129 ± 4	81 ± 3	113 ± 1	69 ± 3
SG2	152 ± 5	152 ± 4	142 ± 3	138 ± 7
SG3	193 ± 6	200 ± 12	164 ± 1	143 ± 5
SG4	209 ± 7	231 ± 9	188 ± 4	235 ± 14
SG5	169 ± 5	140 ± 5	131 ± 4	135 ± 6

K	NAA		ICP OES	
	1ª campanha	2ª campanha	1ª campanha	2ª campanha
SG1	8034 ± 1255	7146 ± 233	1948 ± 179	1575 ± 533
SG2	24764 ± 11439		1424 ± 130	1432 ± 853
SG3	14240 ± 3370	12799 ± 822	1577 ± 294	1192 ± 292
SG4	8056 ± 2283	8362 ± 2373	1544 ± 302	1389 ± 405
SG5	7312 ± 1467		1498 ± 183	1314 ± 299

