

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS
EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO BILLINGS,
BRAÇO RIO GRANDE, SÃO PAULO, BRASIL**

ELEINE BOSTELMANN

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

Orientadora:

Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro

SÃO PAULO

2006

*"Está instaurada a dúvida.
A metódica dúvida epistemológica.
Neste mundo a terra não está no centro
nenhum saber é saber completo.
Seja bem-vinda era da razão.
Não há que se temer a revisão.
Nada que se diga ou que foi dito
merece estatuto de dogma irrestrito.
Cuidado com a verdade
que se pretende
maior que a realidade,
pois, os fatos são os fatos
e fluem diante de nós
que estupefatos
assistimos ao espetáculo"*
(Galileu Galilei)

"Os males de que padece o ser humano, em seu maior número, vêm dele mesmo"
(Plínio)

AGRADECIMENTOS

A Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, pela amizade, pela dedicação na orientação desse trabalho e, sobretudo pela humanidade que fez surgir flores de um terreno aparentemente árido.

Ao Dr. Jose Eduardo Bevilacqua, pelas Informações e sugestões, e por acreditar e tornar possível esse projeto.

Às Dras. Vera A. Maihara, Mitiko Saiki, Ana Maria G. Figueiredo e Marina B. A. Vasconcellos, pelos comentários, sugestões e auxílio nas análises por AAN.

Ao Msc. Helio Rissei Nagatomi, por me encaminhar para esse trabalho e ao Dr. Afonso Rodrigues de Aquino, que mesmo sem se dar conta, fez com que eu não perdesse o impulso inicial.

Aos colegas e colaboradores da CETESB - Setor de Química Inorgânica e Radioatividade e Setor de Amostragem, Msc. Francisco J. Ferreira, Carlos A.M. de Souza, Claudia L. de A. Pires, Valter R. Diniz, Adalberto A. Diniz, Leonina Santana, Gilson A. Quinaglia, Robson L. Franklin, Venínio, P. Ribeiro, César A. Roda, Elimar de J. Melo, entre outros, sem os quais este trabalho seria impossível.

À minha família e a Wilson S. Gambôa, que nos momentos difíceis desse trabalho, me fizeram acreditar que tudo daria certo.

E finalmente a todos colegas e amigos, que direta ou indiretamente, contribuíram com esse trabalho.

Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimentos do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo

Resumo

O presente estudo consistiu em caracterizar quimicamente amostras de sedimentos da represa Billings, braço Rio Grande, na região Metropolitana de São Paulo, por meio da determinação da concentração de metais e outros elementos de interesse.

Os parâmetros químicos escolhidos para esta caracterização, foram as concentrações de Alumínio, Arsênio, Bário, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês, Mercúrio, Níquel, Selênio e Zinco. Esses parâmetros são também utilizados na determinação do Índice de Qualidade das Águas (com exceção do Selênio). As determinações foram efetuadas pelas técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica (FAAS, GFAAS e CVAAS), espectrometria de emissão ótica (ICP OES) e análise por ativação neutrônica (AAN).

Essas metodologias analíticas foram avaliadas quanto à precisão, exatidão e limite de detecção e/ou quantificação para os elementos determinados, nas amostras de sedimentos. Foram discutidas também as vantagens e desvantagens de cada técnica utilizada, para cada elemento, dependendo de sua concentração. A partir dessa análise, selecionou-se a técnica mais apropriada para a determinação de cada elemento, para a implementação em análise de rotina de amostras de sedimentos. Dessa forma verificou-se que a digestão efetuada assistida por microondas em sistema fechado com ácido nítrico é eficiente para a quantificação da concentração de metais extraíveis de interesse ambiental. Verificou-se também que as técnicas escolhidas para as determinações dos metais eram igualmente eficientes. No caso dos metais Cd e Pb, com a técnica de FAAS obteve-se resultados melhores do que a técnica de ICP OES, por não apresentar interferência de matriz.

Os valores de concentração para os metais As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimentos foram comparados com os valores orientadores (TEL e PEL) do Canadian Council of Minister of the Environment (CCME).

Esse projeto definiu as técnicas analíticas e parâmetros, para um melhor monitoramento dos níveis de contaminação de sedimentos por metais, fornecendo dados que possam ser utilizados para direcionar atitudes e manejos de sistemas aquáticos.

**Assessment of metal concentrations in sediment samples from Billings reservoir,
Rio Grande tributary, São Paulo, Brazil**

Abstract

The present study chemically characterized sediment samples from the Billings reservoir, Rio Grande tributary, in the Metropolitan region of São Paulo, by determining metal concentration and other elements of interest.

The chosen chemical parameters for this characterization were Aluminum, Arsenic, Barium, Cadmium, Copper, Chromium, Iron, Lead, Manganese, Mercury, Nickel, Selenium and Zinc. These parameters are also used in the water quality index, with the exception of Selenium. The concentrations were determined through different analytical techniques such as atomic absorption spectrometry (FAAS, GFAAS and CVAAS), optical emission spectrometry (ICP OES) and neutron activation analysis.

These analytical methodologies were assessed for precision, accuracy and detection and/or quantification limits for the sediment elements in question. Advantages and disadvantages of each technique for each element and its concentration were also discussed. From these assessment the most adequate technique was selected for the routine analysis of sediment samples for each element concentration determination. This assessment verified also that digestion in a closed microwave system with nitric acid is efficient for the evaluation of extracted metals of environmental interest. The analytical techniques chosen were equally efficient for metals determination. In the case of Cd and Pb, the FAAS technique was selected due to better results than ICP OES, as it does not present matrix interference.

The concentration values obtained for metals As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb and Zn in the sediment samples were compared to Canadian Council of Minister of the Environment (CCME) TEL and PEL values.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos
- Tabela 2 - Valores-guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*
- Tabela 3 – Descrição dos Pontos de Monitoramento do Reservatório do Rio Grande
- Tabela 4 - Resultados mensais e média anual - IAP 2004
- Tabela 5 - Resultados mensais e média anual - IAV 2004
- Tabela 6 - Classificação anual - Índice de Balneabilidade – IB 2004
- Tabela 7 – Unidades Geológicas Presentes na Área de Estudo
- Tabela 8 – Unidades Geomorfológicas da área de estudo
- Tabela 9 - Alterações no espaço do Reservatório Billings
- Tabela 10 - Aplicações dos amostradores de testemunho e busca-fundo
- Tabela 11 - Determinação de Limite de Detecção
- Tabela 12 – Determinação do Limite de Quantificação
- Tabela 13 - Descrição das amostras de sedimentos coletadas
- Tabela 14 – Resumo das condições experimentais utilizadas para a determinação dos metais em sedimentos por AAS e ICP OES
- Tabela 15 – Condições de operação do AAnalyst 300
- Tabela 16 – Condições de operação do SIMAA 2000
- Tabela 17 – Condições de operação do FIMS 100
- Tabela 18 – Condição de Operação do ICP OES - Spectroflame ModulaS
- Tabela 19 – Radioisótopos identificados na análise das amostras de sedimento por Ativação com Nêutrons.
- Tabela 20 - Limites de detecção da técnica de AAN
- Tabela 21 - Frações, elementos e técnicas utilizadas no presente estudo
- Tabela 22 – Valores de ER, Z, R e DR, obtidos nas análises dos Materiais de Referência por AAS

Tabela 23 – Valores de ER, Z, R e DR, obtidos nas análises dos Materiais de Referência por ICP OES

Tabela 24 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) na análise das amostras de sedimentos por AAS, fração total (partículas < 2mm)

Tabela 25 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) na análise das amostras de sedimentos por ICP OES, nas frações fina (partículas < 0,063mm) e total (partículas < 2mm)

Tabela 26 - Comparação entre os resultados obtidos pela técnica de ICP OES para as frações fina e total (mg kg^{-1}), nos diferentes pontos de amostragem

Tabela 27 - Comparação entre os resultados obtidos por meio das técnicas de ICP OES e FAAS (mg kg^{-1}), nos diferentes pontos de amostragem

TABELA 28 – Resultados de concentração obtidos por AAS e ICP OES, para os elementos analisados nas amostras de sedimentos (na fração total)

Tabela 29 – Valores de Z-score obtidos nas análises dos Materiais de Referência por AAN

Tabela 30 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) nas análises das amostras de sedimentos por ativação neutrônica e os valores do folhelho

Tabela 31 – Cargas Fatoriais extraídas por Componentes Principais, com rotação Varimax

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Bacias hidrográficas do Brasil
- Figura 2: Capacidades hídricas das bacias hidrográficas do Brasil
- Figura 3: Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos
- Figura 4: Bacia Hidrográfica do Alto Tietê
- Figura 5: Pontos de amostragem dos índices de qualidade de água da Sub-Bacia Billings/Tamanduateí – Reservatório Billings/Rio Grande
- Figura 6: Foto (1928) Construção da Barragem Pedreira
- Figura 7: (A) Usina Elevatória de Traição e (B) Barragem Pedreira
- Figura 8: Foto aérea da Barragem Anchieta
- Figura 9: Esquema de amostragem multi-estágio
- Figura 10: Amostrador van Veen
- Figura 11: Amostrador *piston corer*
- Figura 12: Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.
- Figura 13: Localização dos pontos de amostragem propostos
- Figura 14: Esquema de amostragem
- Figura 15: Seccionamento dos Testemunhos Coletados
- Figura 16: Fotos das imediações do Ponto 1
- Figura 17: Foto aérea indicando a localização do Ponto 1
- Figura 18: Fotos das imediações do Ponto 2
- Figura 19: Foto aérea indicando a localização do Ponto 2
- Figura 20: Fotos das imediações do Ponto 3
- Figura 21: Foto das imediações do Ponto 4
- Figura 22: Foto aérea indicando a localização dos Pontos 3 e 4
- Figura 23: (A) Materiais no preparo das amostras; (B) Amostra seca a 40°C; (C) Pulverização das amostras; (D) Amostra pulverizada.

- Figura 24: Variação da concentração de Alumínio em função da profundidade
- Figura 25: Variação da concentração de Arsênio em função da profundidade
- Figura 26: Variação da concentração de Bário em função da profundidade
- Figura 27: Variação da concentração de Cádmio em função da profundidade
- Figura 28: Variação da concentração de Cromo em função da profundidade
- Figura 29: Variação da concentração de Cobre em função da profundidade
- Figura 30: Variação da concentração de Ferro em função da profundidade
- Figura 31: Variação da concentração de Mercúrio em função da profundidade
- Figura 32: Variação da concentração de Manganês em função da profundidade
- Figura 33: Variação da concentração de Níquel em função da profundidade
- Figura 34: Variação da concentração de Chumbo em função da profundidade
- Figura 35: Variação da concentração de Selênio em função da profundidade
- Figura 36: Variação da concentração de Zinco em função da profundidade
- Figura 37: Gráfico da concentração de As, Ba, Cr e Hg nas amostras compostas
- Figura 38: Gráfico da concentração de Al e Fe nas amostras compostas
- Figura 39: Gráfico da concentração de Cd, Ni, Pb e Se nas amostras compostas
- Figura 40: Gráfico da concentração de Cu, Mn e Zn nas amostras compostas
- Figura 41: Análise de agrupamento pra as amostras analisadas por AAS e OES
- Figura 42: Gráficos de z-score obtidos na análise dos materiais de referência - AAN
- Figura 43: Ponto 1 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade
- Figura 44: Ponto 2 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade
- Figura 45: Ponto 3 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade
- Figura 46: Ponto 4 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade

Figura 47: Variação da concentração dos elementos nos pontos P1, P2, P2 e P4

Figura 48 – Análise de agrupamentos para as amostras nos pontos 1, 2, 3 e 4

SUMARIO

	<i>página</i>
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - ÁGUA	1
1.2 - GERENCIAMENTO E ÍNDICES DE QUALIDADE	2
1.2.1 - Gerenciamento dos Recursos Hídricos no Brasil e no Estado de São Paulo	2
1.2.2 - Índices de Qualidade de Água	5
1.2.3 - Características Ambientais dos Elementos	7
1.3 - SEDIMENTOS	11
1.3.1 - Definição e Formação	11
1.3.2 - Papel dos Sedimentos no Diagnóstico Ambiental	12
1.3.3 - Índices de Qualidade de Sedimentos (Valores orientadores)	13
1.4 - ÁREA DE ESTUDO	15
1.4.1 - Geologia e Geomorfologia da Região	18
1.4.2 - Formação do Reservatório Rio Grande	21
1.5 - OBJETIVOS	25
 CAPÍTULO 2 - AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS	 27
2.1 - AMOSTRAGEM	27
2.1.1 - Amostradores	28
2.1.2 - Amostras	31
2.2 - Preparo da Amostra	31
2.2.1 - Peneiramento	31
2.2 - DIGESTÃO	32
2.3 - Análise de sedimentos - Metodologias Analíticas	33
2.3.1 - Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por Chama (FAAS), forno de grafite (GFAAS) e Geração de Vapor Frio (CVAAS)	36
2.3.1.1 - FAAS	36
2.3.1.2 - GFAAS	37
2.3.1.3 - CVAAS	38

2.3.2 - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	38
2.3.3 - Analise por Ativação Neutrônica (AAN)	39
2.3.4 - Validação das Metodologias	41
2.3.4.1 - Limite de Detecção e Quantificação dos Métodos	42
2.3.4.2 - Curvas Analíticas e linearidade	44
2.3.4.3 - Análise de Materiais de Referência	45
2.3.5 - Comparação de Metodologias (INMETRO, 2003)	47
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 - AMOSTRAGEM	49
3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	55
3.3 - DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS, ASSISTIDA POR MICROONDAS	56
3.4 - ANÁLISE DOS SEDIMENTOS	57
3.4.1 - Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Ótica (ICP OES)	57
3.4.1.1 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Atomização por Chama (FAAS)	58
3.4.1.2 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Atomização por Aquecimento em Forno de Grafite (GFAAS)	59
3.4.1.3 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	60
3.4.1.4. Espectrometria de Emissão Ótica, com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (ICP OES)	60
3.4.2 - Análise por Ativação Neutrônica	61
3.4.2.1 - Preparação dos padrões sintéticos	61

3.4.2.2 - Irradiação das amostras e padrões	62
3.4.2.3 – Medida da atividade gama induzida	62
3.4.2.4 - Cálculo das concentrações	63
3.4.2.5 - Cálculo dos Limites de Detecção	63
3.4.3. Validação das Metodologias Analíticas	64
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão	66
4.1 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS) E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA (OES)	67
4.1.1 – Validação das Metodologias	67
4.1.1.1 - Linearidade Analítica	67
4.1.1.2 - Análise de Brancos	67
4.1.1.3 - Exatidão e Recuperação	67
4.1.2 – Análise das Amostras de Sedimentos por AAS e ICP OES	70
4.1.2.1 - Espectrometria de Absorção Atômica	70
4.1.2.2 - Espectrometria de Emissão Ótica (ICP OES)	72
4.1.2.3 - Estudo Comparativo entre os resultados de análise obtidos a partir das frações fina e total e as técnicas analíticas FAAS e ICP OES	74
4.1.2.4 – Resultados Finais das Amostras de Sedimento por ICP OES e AAS	80
4.1.2.5 – Variação da Concentração dos Elementos Analisados em Função da Profundidade	81
4.1.2.6 - Análise Estatística	87
4.2 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN)	88
4.2.1 – Validação da Metodologia	88

4.2.1.1 - Exatidão e Precisão	88
4.2.1.2 - Resultados Obtidos para as Amostras de Sedimentos por AAN	92
4.2.1.3 – Variação da Concentração dos Elementos Analisados em Função da Profundidade	94
4.2.1.4 - Análise Estatística	98
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	101
REFERENCIAS BILBIOGRÁFICAS	105
ANEXOS	111

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - ÁGUA

A água é um patrimônio de valor inestimável. Mais do que insumo indispensável à produção, é um recurso natural estratégico para o desenvolvimento econômico, a água é vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm os ecossistemas em equilíbrio. É ainda, uma referência cultural e um bem social indispensável à qualidade de vida da população.

A conservação da quantidade e da qualidade da água depende das condições naturais e antrópicas das bacias hidrográficas, onde ela se origina e circula, percola ou fica estocada, na forma de lagos naturais ou reservatórios artificiais. Isto porque, ao mesmo tempo em que os rios, riachos e córregos alimentam, por exemplo, uma determinada represa, eles também podem trazer toda sorte de detritos e materiais poluentes que tenham sido despejados neles ou no solo por onde passam. (CAPOBIANCO & WHATELY 2002)

A água é o elemento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, onde se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática.

A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas trouxe como consequência o comprometimento das águas dos rios, lagos e reservatórios. (CETESB – ÁGUAS, 2006)

A poluição das águas é gerada principalmente por:

- Efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias);
- Efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial);
- Carga difusa urbana e agrícola: poluentes advindos da drenagem destas áreas: fertilizantes, defensivos agrícolas, fezes de animais e material em suspensão, material advindo de aterros sanitários (material particulado e lixiviado)

1.2 - GERENCIAMENTO E ÍNDICES DE QUALIDADE

1.2.1 - Gerenciamento dos Recursos Hídricos no Brasil e no Estado de São Paulo

O Ministério do Meio Ambiente, por meio de sua Secretaria de Recursos Hídricos (SRH), é a entidade pública federal responsável pela elaboração e acompanhamento da Política Nacional de Recursos Hídricos. (SRH, 2006)

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH) foi instituído pela Constituição Federal de 1988, em artigo 21 inciso XIX. Foi regulamentado pela lei nº 9.433/97, artigo 30, que definiu que o Sistema é integrado por:

- Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH
- Agência Nacional das águas - ANA
- Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal
- Comitês de bacias hidrográficas
- Agências de Água
- Órgãos e entidades do serviço público federal, estaduais e municipais.

O órgão máximo do SINGREH é o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), conforme decreto 2.612 de 03/06/98, tem a finalidade de arbitrar administrativamente os conflitos relacionados com os recursos hídricos e planejar, regular e controlar seu uso, preservação e recuperação. (SRH, 2006)

Os Comitês de bacias hidrográficas são organizações que atuam como fórum de decisão no âmbito de cada bacia hidrográfica, junto aos diferentes níveis do governo (federal, estadual, municipal), usuários e da sociedade civil organizada.

Considera-se que bacia hidrográfica é a área drenada parcial ou totalmente por um ou vários cursos d'água. Atualmente, o Brasil é dividido em oito bacias hidrográficas, conforme demonstrado na Figura 1: Amazonas, Tocantins, Atlântico Norte e Nordeste, São Francisco, Atlântico Leste, Paraná, Uruguai, Atlântico Sul e Sudeste.

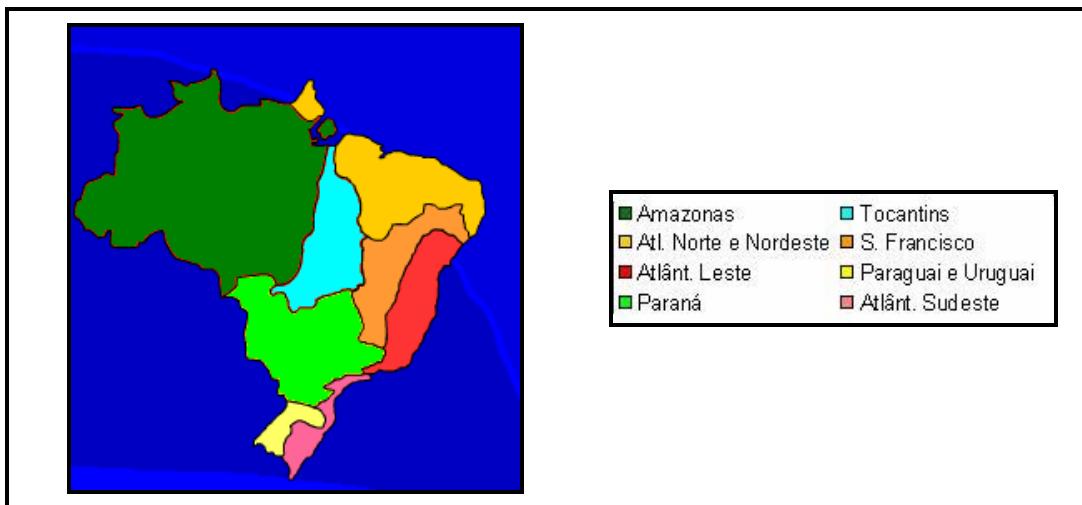


Figura 1: Bacias hidrográficas do Brasil (REDE DAS ÁGUAS, 2006)

As bacias hidrográficas apresentam as seguintes capacidades hídricas, conforme gráfico apresentado na Figura 2:

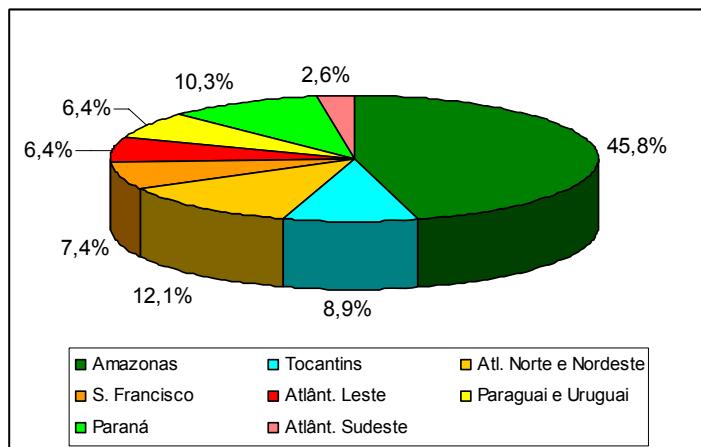


Figura 2: Capacidades hídricas das bacias hidrográficas do Brasil (Dados: AMBIENTE BRASIL, 2006)

A Constituição do Estado de São Paulo de 1989, no artigo 205, determinou a criação do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). Seu objetivo, garantir e recuperar a quantidade e a qualidade das águas, recurso natural e finito, essencial à vida e ao desenvolvimento sócio-econômico.

Os Comitês de Bacia Hidrográfica (CBH) foram criados a partir da Lei Estadual de Recursos Hídricos nº 7.663/91, que regulamentando a Constituição Estadual, estabeleceu as diretrizes para atualizações periódicas do Plano Estadual de Recursos, os instrumentos da Política Estadual de Recursos Hídricos e os seus princípios:

- O gerenciamento integrado, descentralizado e participativo;
- A adoção da bacia hidrográfica como unidade físico-territorial de planejamento;
- Reconhecimento do recurso hídrico como um bem público de valor econômico, cuja utilização deve ser cobrada;
- Compatibilização do gerenciamento dos recursos hídricos com o desenvolvimento regional e com a proteção do meio ambiente.

A participação paritária do estado, municípios e sociedade civil no Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CRH) e nos Comitês de Bacia Hidrográfica e a elaboração de Planos Estaduais Quadrienais a serem aprovados por lei pela Assembléia Legislativa e dos Planos de Bacias Hidrográficas aprovados pelos respectivos Comitês, são alguns dos meios para assegurar a participação da sociedade.

O CRH foi instalado formalmente em julho de 1993 e é composto por 11 representantes de Secretarias de Estado, 11 representantes dos Municípios e 11 representantes de entidades da sociedade civil relacionadas diretamente aos recursos hídricos.

Os recursos financeiros necessários à implementação dos planos são assegurados pelo Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO), criado pela Lei Estadual 7.663, e regulamentado pelos Decretos Estaduais 37.300 de 25/08/93 e 43.204 de 23/06/98.

Desde novembro de 1993, a Secretaria Estadual de Recursos Hídricos (SRH) com o apoio dos demais órgãos do Sistema Integrado instalou 21 Comitês de Bacias no Estado nas 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) em que foi dividido o Estado, conforme apresentado na Figura 3. (SRH, 2006)

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), a partir de 1974 iniciou a operação da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Interiores (rios e reservatórios), que tem possibilitado o conhecimento adequado das condições reinantes nos principais cursos d'água do Estado de São Paulo (CETESB – ÁGUAS, 2006).

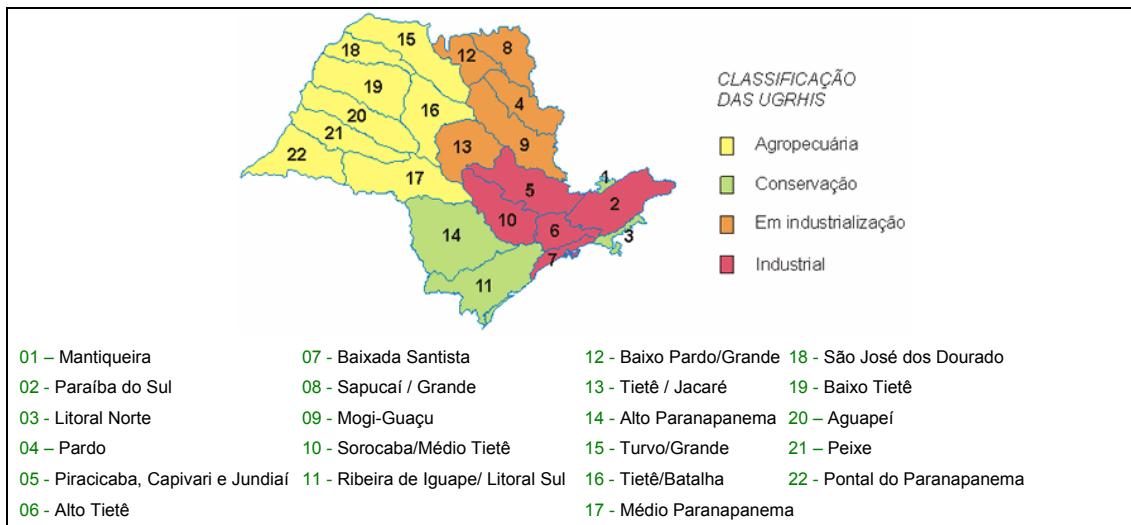


Figura 3: Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (CETESB – ÁGUAS, 2006)

Para realizar o controle da poluição das águas dos rios e reservatórios, utilizam-se os padrões de qualidade, que definem os limites de concentração a que cada substância presente na água deve obedecer. Esses padrões dependem da classificação das Águas Interiores, que é estabelecida segundo seus usos preponderantes, por legislação específica, variando da Classe Especial, a mais nobre, até a Classe 4, a menos nobre (CETESB – ÁGUAS, 2006).

1.2.2 - Índices de Qualidade de Água

Em 13 de agosto de 1998, a Resolução SMA-65, criou o Índice de Qualidade de Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público (IAP) e o Índice de Preservação da Vida Aquática (IVA). Em função dessa Resolução, criou-se um Grupo de Trabalho multi-institucional, que contou com a participação de técnicos da CETESB (indicados através do Ofício 0652/98/P de 25/8/98), da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA), da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e da Universidade de São Paulo (USP), para a revisão dos índices de qualidade da água.(CETESB, 2004)

O Índice de Qualidade das Águas, de que trata o artigo 4º da Resolução SMA-65, deve refletir a qualidade das águas para seus múltiplos usos, de forma que o Grupo de Trabalho incluiu o índice de Balneabilidade, por avaliar as condições da água para fins de recreação de contato primário. Entretanto, o uso de um índice numérico global foi considerado inadequado devido à possibilidade de perda de importantes informações, tendo sido proposta a representação conjunta dos três índices.(CETESB, 2004)

Excluído: a

Assim, o Índice de Qualidade das Águas deverá ser composto pelo:

- Índice de Qualidade de Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público (IAP);
- Índice de Preservação da Vida Aquática (IVA) e
- Índice de Balneabilidade (IB)

O IAP será o produto da ponderação dos resultados atuais do IQA (Índice de Qualidade de Águas) e do ISTO (Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas), que é composto pelo grupo de substâncias que afetam a qualidade organoléptica da água, bem como de substâncias tóxicas, incluindo metais, além de resultados do teste de Ames (Genotoxicidade) e do Potencial de Formação de Trihalometanos (THMPF).(CETESB, 2004)

- IQA: Temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez;
- ISTO: Parâmetros que indicam a presença de substâncias tóxicas (teste de mutagenicidade, potencial de formação de trihalometanos, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e níquel) e parâmetros que afetam a qualidade organoléptica (fenóis, ferro, manganês, alumínio, cobre e zinco).

O IVA tem o objetivo de avaliar a qualidade das águas para fins de proteção da fauna e flora. O IVA leva em consideração a presença e concentração de contaminantes químicos tóxicos, seu efeito sobre os organismos aquáticos (toxicidade) e dois dos parâmetros considerados essenciais para a biota (pH e oxigênio dissolvido), parâmetros esses agrupados no IPMCA – Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática, bem como o IET – Índice do Estado Trófico de Carlson modificado por Toledo. Desta forma, o IVA fornece informações não só sobre a qualidade da água em termos ecotoxicológicos, como também sobre o seu grau de trofia. (CETESB, 2004)

- IPMCA: Grupo de substâncias tóxicas (cobre, zinco, chumbo, cromo, mercúrio, níquel, cádmio, surfactantes e fenóis) e grupo de parâmetros essenciais (oxigênio dissolvido, pH e toxicidade).
- IET: Transparência (disco de Secchi), clorofila a e fósforo total.

O IB – Índice de Balneabilidade é baseado no monitoramento bacteriológico, visando avaliar a qualidade da água para fins de recreação de contato primário, sendo aplicado em praias de águas interiores, localizadas em rios e reservatórios. Com o intuito de determinar de uma maneira mais clara a tendência da qualidade das praias, a CETESB desenvolveu, com base nos dados obtidos do monitoramento semanal, uma Qualificação Anual que se constitui na síntese da distribuição das classificações obtidas pelas praias ao longo das 52 semanas do ano. Baseada em critérios estatísticos simplificados, a Qualificação Anual expressa não apenas a qualidade mais recente apresentada pelas praias, mas aquela que a praia apresenta com mais constância ao longo do tempo.(CETESB, 2004)

1.2.3 - Características Ambientais dos Elementos

Elementos constantes dos índices de qualidade de água:

- Alumínio: É o principal constituinte de um grande número de componentes atmosféricos, particularmente de poeira derivada de solos e partículas originadas da combustão de carvão. Em áreas urbanas, a concentração de Al na poeira das ruas varia de 3,7 a 11,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$. No ar, a concentração varia de 0,5 ng m^{-3} sobre a Antártica a mais de 1000 ng m^{-3} em áreas industrializadas. Na água, o alumínio é complexado e influenciado pelo pH, temperatura e a presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A toxicidade aguda por alumínio metálico e seus compostos é baixa, variando o LD₅₀ oral de algumas centenas a 1.000 mg de alumínio/ kg peso corpóreo por dia. A osteomalacia é observada em humanos expostos ao alumínio.(CETESB, 2004)
- Cádmio: Está presente em águas doces em concentrações traço, geralmente inferiores a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pode ser liberado para o ambiente por meio de queima de combustíveis fósseis e também é utilizado na produção de pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos,

praguicidas, etc. É um metal de elevado potencial tóxico e que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer. (CETESB, 2004)

- Chumbo: A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes, além da sua utilização como aditivo anti-impacto na gasolina. O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição, metalurgia, materiais de construção, plásticos, tintas, etc. O chumbo é uma substância tóxica cumulativa. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ocupacionalmente. Outros sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico, o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A intoxicacão do aguda por chumbo é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarréias. (CETESB, 2004)

Excluído: toxicidade

Excluído: chumbo
- Cobre: O cobre é um elemento que é retido no solo através de mecanismos de adsorção e troca. É muito adsorvido pela maioria dos constituintes do solo, com exceção do chumbo. O cobre tem forte afinidade com argila, óxidos de ferro e manganês, materiais carbonatados. Sua concentração em sedimentos é em geral elevada. O cobre tem também muita afinidade por ligantes solúveis orgânicos e desta forma, tem sua mobilidade aumentada (U.S. EPA, 1992). Há poucos casos de efeitos agudos. Os principais são: queimação gástrica, náuseas, vômitos, diarréias, lesões no trato gastrointestinal e indução a anemia hemofílica.
- Cromo: As concentrações de cromo em água doce são muito baixas, normalmente inferiores à $1 \mu\text{g L}^{-1}$. É comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel, fotografia. Na forma trivalente o cromo é essencial ao metabolismo humano e, sua carência, causa doenças. Na forma hexavalente é tóxico e cancerígeno. Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente.(CETESB, 2004)

- Ferro: O ferro, em quantidade adequada, é essencial ao sistema bioquímico das águas, podendo, em grandes quantidades, se tornar nocivo, dando sabor e cor desagradáveis e dureza às águas, tornando-as inadequadas ao uso doméstico e industrial. O ferro aparece, normalmente, associado com manganês.(CETESB, 2004)
- Manganês: Raramente atinge concentrações de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ou menos. É muito usado na indústria do aço, na fabricação de ligas metálicas e baterias e na indústria química em tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes, entre outros. Sua presença, em quantidades excessivas, é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao seu efeito no sabor, tingimento de instalações sanitárias, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulo de depósitos em sistemas de distribuição.(CETESB, 2004)
- Mercúrio: As concentrações de mercúrio em águas doces não contaminadas estão normalmente em torno de 50 ng L^{-1} . Entre as fontes antrópicas de mercúrio no meio aquático, destacam-se as indústrias cloro-álcali com células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, etc. O peixe é um dos maiores contribuintes para a carga de mercúrio no corpo humano, sendo que o mercúrio mostra-se mais tóxico na forma de compostos organo-metálicos. A intoxicação aguda pelo mercúrio, no homem, é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarréia, danos nos ossos e morte. Esta intoxicação pode ser fatal em 10 dias. A intoxicação crônica afeta glândulas salivares, rins e altera as funções psicológicas e psicomotoras.(CETESB, 2004)
- Níquel: Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, embora concentrações de mais de $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração. A maior contribuição para o meio ambiente, pela atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis. Como contribuintes principais temos também os processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição e, como fontes secundárias, temos fabricação de alimentos, artigos de panificação, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de

Excluído: panificadoras

níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios.(CETESB, 2004)

- Zinco: Em águas superficiais, normalmente as concentrações estão na faixa de < 0,001 a 0,10 mg L⁻¹. É largamente utilizado na indústria e pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antrópicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço, efluentes domésticos. A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas. (CETESB, 2004)

Excluído: e

Elementos que não fazem parte dos índices de qualidade da água:

- Arsênio: O arsênio é um elemento raro com ciclo rápido através dos sistemas água, terra e ar. Ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg kg⁻¹, principalmente como complexo de sulfitos e óxidos [USEPA, 1992]. Efeitos agudos e sub-agudos de arsênio inorgânico podem envolver vários órgãos como o sistema respiratório, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Baixos níveis de ingestão (1 – 10 mg L⁻¹) por longos períodos podem levar a um quadro de toxicidade aguda. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema nervoso central, levando ao coma e eventual morte. Entre outros efeitos na saúde, podemos destacar: transtornos gastrointestinais, espasmos músculo-viscerais, náuseas, diarréias, inflamação da boca e garganta e dores abdominais.(CETESB, 2004)
- Bário: Em geral ocorre nas águas naturais em concentrações muito baixas, de 0,7 a 900 µg L⁻¹. É normalmente utilizado nos processos de produção de pigmentos, fogos de artifício, vidros e praguicidas. A ingestão de bário, em doses superiores às permitidas, pode causar desde um aumento transitório da pressão sanguínea, por vasoconstrição, até sérios efeitos tóxicos sobre o coração, vasos e nervos, sendo que até hoje não foi comprovado seu efeito.(CETESB, 2004)

- Selênio: As principais fontes antrópicas de selênio são: fabricação de células fotoelétricas, produção de vidro e cerâmica, retífica e produção de ligas metálicas e borracha. Em menor aplicação, é usado na fabricação de inseticidas e agentes terapêuticos de uso tópico. Sinais de toxicidade mais marcantes documentados são: a queda de cabelos e problemas nas unhas. Enfraquecimento dos dentes também tem sido associado ao excesso de selênio na dieta. Efeitos crônicos são raros.(QUINÁGLIA, 2001)

1.3 - SEDIMENTO

Excluído: SEDIMENTOS

1.3.1 - Definição e Formação

Excluído: de fundo

O sedimento, é por definição, todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanho, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão (MUDROCH & MACKNIGHT, 1991). Esses processos, por sua vez, atuam sobre diversos tipos de rochas e/ou seus produtos de intemperização.(MOREIRA & BOAVENTURA, 2003)

Os processos de acumulação, reprocessamento e transferência dos constituintes do sedimento se dão por precipitação através dos processos químicos e biológicos nos rios, lagos e águas oceânicas.(MUDROCH & MACKNIGHT 1991)

O sedimento é constituído basicamente por:

- Água intersticial que preenche os espaços entre as partículas, equivale a cerca de volume 50% do sedimento;
- Material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre;
- Material orgânico que ocupa pequeno volume, mas é um componente importante, por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes;
- Material de origem antrópica.

Excluído: ,

Excluído: de

Excluído: ,

Excluído: opogênica.

1.3.2 - Papel do Sedimento no Diagnóstico Ambiental

O sedimento, desempenha um papel importante no esquema de poluição dos rios, por metais pesados. Ele, reflete a qualidade corrente do sistema aquático e pode ser usado para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, o sedimento, age como carreador, e possível fonte, de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por ele, e podem ser ressolvabilizados para a água por mudanças nas condições ambientais.(BEVILACQUA, 1996)

O sedimento dos sistemas aquosos representam uma grande fonte de estudo, pois são formados por material sólido carregado pelo vento, gelo e água da superfície da terra. Também se origina, pela deposição de material orgânico, proveniente de animais e vegetais, que vivem no local.(CAMPAGNOLI, 1999) Ele, constitui, uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, lagos e reservatórios, durante muitos anos. Processos biogeocíquicos controlam o acúmulo e a redistribuição das espécies químicas.(BEVILACQUA, 1996) Outro fator que influencia a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas é o tamanho da partícula. A tendência observada é que quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam. Esta tendência primária é devido ao fato das pequenas partículas terem grandes áreas de superfície para a adsorção por contaminantes.

De acordo com a classificação granulométrica, os grãos podem ser classificados conforme Tabela 1.

A caracterização química deve determinar as concentrações de poluentes no sedimento, na fração total (partículas < 2mm).(CONAMA, 2003)

As propriedades de acúmulo e de redisposição de espécies no sedimento, o qualifica como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Dependendo das características físicas e químicas do ambiente, contaminantes e nutrientes acumulados no sedimento, podem ser disponibilizados para a coluna d'água, influenciando diretamente a qualidade desse compartimento.(BEVILACQUA, 1996)

Excluído: s
Excluído: Sedimentos
Excluído: s
Excluído: sedimentos
Excluído: de fundo
Excluído: m
Excluído: s
Excluído: m
Excluído: m
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: m
Excluído: es
Excluído: is
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: m
Excluído: s
Excluído: constitue
Excluído: m

Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s
Excluído: m
Excluído: s
Excluído: s

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos (CONAMA, 2003)

Excluído: ¶
¶

CLASSIFICAÇÃO	Phi (Φ)	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

O sedimento dos ambientes aquáticos pode ser utilizado no estudo de poluição, como indicador da presença e da concentração de metais pesados. Além disso, a análise de perfis de metais pesados permite o levantamento histórico da ação antrópica do local de estudo.(FAVARO et al, 2001)

Excluído: s
Excluído: s
Excluído: m
Excluído: s
Excluído: es
Excluído: dos níveis

Segundo o CONAMA, referindo-se às Condições e Padrões de Qualidade da Água (Resolução N° 357, 2005, Capítulo III, Seção 1, Artigo 9º, §2º) “Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, o sedimento e/ou biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias”.

Excluído: s
Excluído: s

1.3.3 - Índices de Qualidade de Sedimento (Valores orientadores)

Excluído: s
Excluído: s
Excluído: s

Como foi visto anteriormente, o sedimento é depósito e fonte de contaminantes antrópicos, que agem negativamente sobre a biota aquática e prejudicam muitos dos usos potenciais do recurso hídrico. A CETESB faz uso de 34 indicadores (variáveis) de qualidade de sedimento (físicos, químicos, hidrobiológicos e toxicológicos), considerando-se aqueles mais representativos (CETESB, 2004). São eles:

- Variáveis Físicas: granulometria; pH e umidade;
- Variáveis Químicas: resíduos; alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco; pesticidas organoclorados (aldrin,

BHC, clordano, DDE, DDT, dieldrin, endosulfan, endrin, heptaclor, heptacloro epóxido, lindano, metoxiclor, mirex, TDE e toxafeno) e bifenilas policloradas;

- Variáveis Hidrobiológicas: bentos;
- Variáveis Toxicológicas: ensaio de toxicidade aguda/sub-letal com o anfípodo *Hyalella azteca* e ensaio de mutação reversa (conhecido como teste de Ames).

O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, é classificado segundo os valores guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)* para arsênio e metais tóxicos, conforme apresentado na Tabela 2 (CCME, 2001).

Excluído: pesados

Tabela 2 - Valores-guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*

Variáveis	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	Variáveis	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Arsênio	5,9	17	Cromo	37,3	90
Cádmio	0,6	3,5	Mercúrio	0,17	0,486
Chumbo	35	91,3	Níquel*	18,0*	35,9*
Cobre	35,7	197	Zinco	123	315

*Critério do *Environment Canada* (1995)

Baseados na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota, o menor limite - TEL (*Threshold Effect Level*) - representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O maior limite - PEL (*Probable Effect Level*) representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. A adoção desses valores teve caráter meramente orientador na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota. (CETESB, 2004)

Segundo o CONAMA, as substâncias não listadas na Tabela 2, quando necessária a sua investigação, terão seus valores orientadores previamente estabelecidos pelo

órgão ambiental competente. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental competente) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores da Tabela 2, sempre que se apresentarem mais elevados.(CONAMA, 2003)

1.4 - ÁREA DE ESTUDO

O alvo deste estudo é o Reservatório Rio Grande, localizado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), no Estado de São Paulo.

O Reservatório Rio Grande faz parte da Sub-Bacia Billings-Tamanduateí, pertencente à Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, UGRH 6 – Alto Tietê (Figura 4), que por sua vez, é uma das bacias que constituem a Bacia Hidrográfica do Paraná.(CETESB, 2004)

Excluído: reservatório do Rio Grande

Excluído: Reservatório do Rio Grande



Figura 4: Bacia Hidrográfica do Alto Tietê

As águas do Reservatório Rio Grande compõem parte do sistema de abastecimento e são críticas em se considerando não somente os riscos que podem

Excluído: Reservatório do Rio Grande

acarretar à saúde da população, como também os riscos ambientais, devido ao recebimento de cargas poluentes dos lançamentos residenciais e de contaminantes de origem industrial, antigas e atuais, transportados para o reservatório, e/ou ressuspensos do sedimento.

Atualmente o Reservatório Rio Grande é responsável pelo abastecimento de 4,7m³/s de água para os municípios Diadema, São Bernardo do Campo, parte de Santo André, cerca de 1,6 milhões de habitantes.(SABESP, 2006)

A qualidade das águas do reservatório é verificada por meio de programa de monitoramento efetuado pela CETESB, de pontos ao longo do reservatório, conforme Figura 5 e Tabela 3.(CETESB, 2004 ; CETESB, 2005)

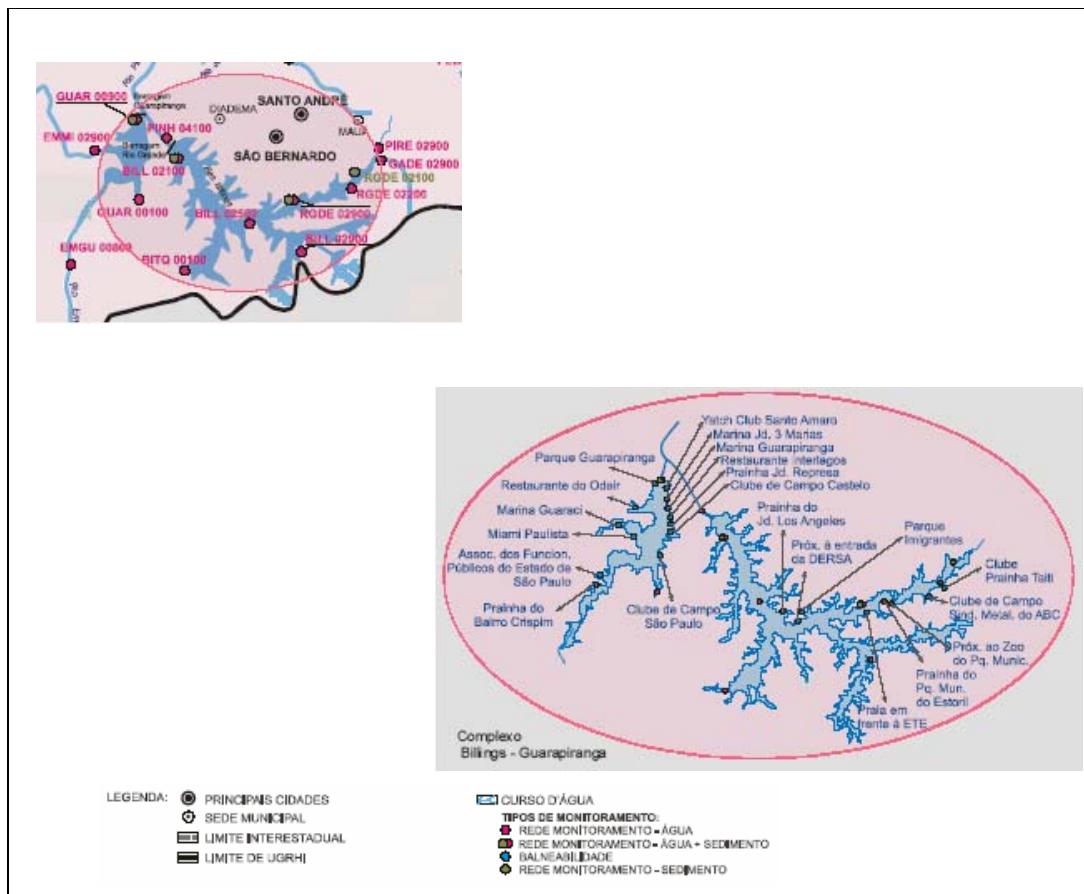


Figura 5: Pontos de amostragem dos índices de qualidade de água da Sub-Bacia Billings/Tamanduateí – Reservatório Billings/Rio Grande (CETESB, 2004)

Tabela 3 – Descrição dos Pontos de Monitoramento do Reservatório Rio Grande (CETESB, 2005)

Excluído: Reservatório do Rio Grande

Tabela formatada

Código do Ponto	Latitude	Longitude	Projetos	Descrição	Local
PIRE02900	23 42 52	46 25 45	RB	Ribeirão Pires	Ponte da Eletropaulo, na Av. Rotary, no bairro Estância Noblesse, quase às margens da Represa Billings
RGDE02200	23 44 23	46 26 44	RB	Res. do R. Grande	Clube Prainha Tahiti Camping Náutica, na altura do Km 42 da rodovia SP-31
RGDE02300	23 44 29	46 27 49	SED	Res. do R. Grande	A 1500 m do Clube Tahiti, a jusante de Ribeirão Pires
RGDE02301	23 44 15	46 26 47	BAL	Res. do R. Grande	Clube Tahiti
RGDE02701	23 46 07	46 29 49	BAL	Res. do R. Grande	Clube de Campo Sindicato dos Metalúrgicos do ABC
RGDE02851	23 46 18	46 30 50	BAL	Res. do R. Grande	Prainha do Parque Municipal Estoril, próximo ao Zoo
RGDE02900	23 46 16	46 32 03	RB	Res. do R. Grande	Próximo à rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP
RGDE02900	23 46 40	46 30 42	SED	Res. do R. Grande	No corpo central, à 2 Km da barragem em frente ao clube Banespa
RGDE02901	23 46 11	46 31 11	BAL	Res. do R. Grande	Praia do Parque Municipal do Estoril

BAL : Balneabilidade

MR : Monitoramento Regional

RB : Rede Básica de Monitoramento

SED : Rede de Sedimento

Nas Tabelas 4, 5 e 6 estão apresentados os dados de IAP, IAV e IB de 2004, respectivamente, da sub-bacia Billings-Tamanduateí-Reservatório Billings-Rio Grande.(CETESB, 2005)

Tabela 4 - Resultados mensais e média anual - IAP 2004

CÓDIGO DO PONTO	CORPO D'ÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
GADE02900	Rio Grande ou Jurubatuba			67		57		64		43		58		58
PIRE02900	Ribeirão Pires			43		26		33		21		19		28
RGDE02200	Res. Do Rio Grande			83		81		76		69		77		77
RGDE02900	Res. Do Rio Grande					77		78				77		77

QUALIDADE:  PÉSSIMA  RUIM  REGULAR  BOA  ÓTIMA

Tabela 5 - Resultados mensais e média anual - IAV 2004

CÓDIGO DO PONTO	CORPO DÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
GADE02900	Rio Grande ou Jurubatuba	4,2		3,2		5,4		4,2		6,6		5,4		4,8
PIRE02900	Ribeirão Pires	7,6		6,6		7,6		7,6		7,6		6,4		7,2
RGDE02200	Res. Do Rio Grande	4,2		2,2		4,2		4,2		4,2		4,2		3,9
RGDE02900	Res. Do Rio Grande	3,2		5,4		4,2		4,2		9,2		3,2		4,9

QUALIDADE:  PÉSSIMA  RUIM  REGULAR  BOA  ÓTIMA

Tabela 6 - Classificação anual - Índice de Balneabilidade – IB 2004

PRAIA – LOCAL DE AMOSTRAGEM	Excelente	Muito Boa	Satisfatória	Imprópria	Classificação Anual
PRAINHA FRENTE À ETE	16%	18%	35%	31%	Regular
CLUB PRAINHA TAITI	60%	33%	2%	5%	Regular
PRAINHA PQ. MUNICIPAL	100%	0%	0%	0%	Ótima
PRÓX. ZOO DO PQ. MUNICIPAL	90%	0%	8%	2%	Regular
CLUBE DE CAMPO DO SIND. DOS MET. DO ABC	100%	0%	0%	0%	Ótima
PRAIA DO JARDIM LOS ANGELES	33%	10%	14%	43%	Regular
PRÓX. A ENTRADA DA DERSA	84%	0%	0%	16%	Regular
PARQUE IMIGRANTES	67%	14%	0%	18%	Regular

1.4.1 - Geologia e Geomorfologia da Região

A região está inserida no Planalto Atlântico, que se caracteriza como uma região de terras altas, constituída predominantemente por rochas cristalinas pré-cambrianas e cambro-ordovicianas, cortadas por intrusivas básicas e alcalinas mesozóicas, e pelas coberturas das bacias sedimentares de São Paulo e Taubaté (IPT, 1981).

Excluído: ,

A maior parte da área urbana do Alto Tietê está assentada sobre terrenos sedimentares de idade Cenozóica, relevo de colinas, compreendendo os depósitos terciários da Bacia de São Paulo e as coberturas aluviais mais recentes, de idade quaternária, desenvolvidas ao longo dos principais rios que drenam a região. A planície aluvial ampla, onde se encontra a calha do rio Tietê era originalmente recoberta por vegetação de várzea.(FUSP, 2000)

Excluído: ,

Os terrenos cristalinos, por sua vez, contornam as áreas sedimentares e configuram praticamente toda a borda da RMSP, concentrando-se neles as áreas de cobertura vegetal e de mananciais hídricos de superfície. Entre as elevações maiores, destacam-se as serras do Itapety e da Cantareira, recobertas com significativos remanescentes florestais, ambas sob proteção legal.(FUSP, 2000)

Na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê verifica-se a presença de quatro domínios de solos com a predominância das seguintes classes de solos: Cambissolo álico, moderado, textura argilosa; Podzólico Vermelho Amarelo álico, moderado, textura média/argilosa e argilosa/muito argilosa; Latossolo Vermelho Amarelo álico, moderado, textura argilosa; e Solos Hidromórficos.(FUSP, 2000)

O clima da bacia do Alto Tietê, segundo a classificação de Köppen, situa-se no limite da zona Cfb (Clima subtropical, com chuvas bem distribuídas e verões brandos, e pluviosidade média de 1500 mm/ano; chuvas bem distribuídas) com a zona Cwb (Clima tropical de altitude, com chuvas de verão e verões brandos, e médias térmicas entre 19°C e 27°C) , com total de chuvas entre 30 e 60 mm para o mês mais seco.(FUSP, 2000)

As Tabelas 7 e 8 resumem as unidades geológicas e as unidades geomorfológicas da área de estudo, respectivamente.

Tabela 7 – Unidades Geológicas Presentes na Área de Estudo (IPT, 1981)

Tabela formatada

Unidade	Características Principais
A	Sedimentos fluviais quaternários, constituídos de areias, cascalhos, argilitos, argilas orgânicas, nas áreas de várzea e no interior dos rios e reservatórios
B Sedimentos da Formação São Paulo e Correlatos	Sedimentos com variação Textural, desde argilosos até arenosos, dispostos em camadas e lentes, que apresentam dois horizontes com características geotécnicas e gênese bem distintas. O horizonte superior é constituído por solo laterizado, de granulometria argilo-arenosa, apresentando-se não estruturado e em tonalidades avermelhadas. A espessura deste horizonte, normalmente é da ordem de 3m, podendo atingir 8m. O horizonte inferior é constituído por camadas e lentes intercaladas de areias e argilas. A espessura do pacote sedimentar é variável, desde alguns metros até 300m. Intercaladas aos sedimentos ocorrem crostas limoníticas com espessura de até 1m. Nesse pacote sedimentar são identificados quatro níveis denominados de argilas vermelhas rijas, solos variegados, argilas duras cinza-esverdeada e areias basais
C Xistos e filitos de Embasamento Cristalino	Os xistos apresentam granulometria predominantemente fina a média, foliação bem desenvolvida e constituição ora micácea e xistosa, ora mais quartzosa. Geralmente apresentam espesso manto de alteração que atingem até algumas dezenas de metros nos relevos suavizados e de alguns metros nos acidentados. O solo superficial é argilo-siltoso nos xistos micáceos e areno-siltoso nos quatzosos, com espessuras predominante de 2 a 3 metros. Os filitos apresentam granulometria muito fina, foliação bem desenvolvida, sendo constituídos predominantemente por micas. O solo de alteração normalmente é pouco espesso, da ordem de 1m. O manto de rocha muito alterada é bastante espesso, apresentando dezenas de metros nos relevos suavizados e de 0,5m nos acidentados. O solo superficial é siltoso e no geral, sua espessura é de 1m.
D Granitos, gnaisses graníticos, migmatitos, quartzitos do Embasamento Cristalino	Os granitos apresentam granulação media a grossa. O solo de alteração é areno ou argilo-siltosa, de espessura bastante variável, podendo atingir algumas dezenas de metros nos relevos suavizados e até ausentar-se nos mais acidentados. O solo superficial é argilo-arenoso e apresenta espessura da ordem de 2m nos relevos suavizados e de 0,5m nos acidentados. Os gnaises graníticos apresentam, em geral, micas orientadas e feldspato mais desenvolvidos dentro de uma matriz fina a media. O solo de alteração é de constituição fina e mais micáceo que a do granito, e uma estrutura orientada. Em ambos os tipos de rocha é comum a presença de matações. Os migmatitos apresentam duas porções distintas: uma constituída por minerais micáceos, apresentando comportamento similar ao das rochas xistosas; e outra porção com predominância de feldspato e quartzo, cujo comportamento é similar ao das rochas graníticas. Essas porções se dispõem intercaladas na forma de bandas com espessuras desde centimétricas a métricas. O solo de alteração é muito variado, sendo mais comum solos silto-arenosos. Localmente ocorrem matações imersos em solo de alteração ou em superfície. Os anfibólitos apresentam granulação variável de fina a grossa, com manto de alteração pouco desenvolvido, passando bruscamente para rocha alterada. Observa-se estrutura maciça, sendo entretanto freqüente a ocorrência de porções orientadas. O solo de alteração é argiloso e apresenta espessura de até 5m. O solo superficial é de constituição argilosa, com espessura de 1 a 2m. Pode ocorrer a presença de matações. Os quartzitos apresentam a grossa e foliação marcante. O solo de alteração é arenoso é pouco desenvolvido, apresentando espessura de até 1m.

Tabela 8 – Unidades Geomorfológicas da área de estudo (IPT, 1981)

Unidade	Características Principais
Planícies Aluviais	Terrenos baixos e planos junto aos cursos d'água, com declividade geralmente inferiores a 5%. As planícies aluvionares são o único padrão de relevo em que ocorre só um tipo de solo, ou seja, os sedimentos aluvionares.
Colinas	Relevo suavizado, caracterizado pela predominância de amplitudes da ordem de 50m, podendo atingir 70m. Declividades de encostas predominantes de até 20%, e entre 20 a 30% e superior a 30%. Encostas levemente sulcadas por linhas de drenagem. Topos das elevações amplos e arredondados. Vales abertos com planícies aluviais restritas
Morros	Relevo ondulado, caracterizado pela predominância de amplitudes em torno de 60m, podendo atingir até 90m. Declividades da encostas predominantes são de até 30%, no terço inferior de algumas encostas e cabeceiras de drenagem. Encostas apresentando densidade de linhas de drenagem variável, sendo maior nas encostas mais íngremes. Topos relativamente amplos e alongados. Vales fechados com planícies aluviais restritas
Morros baixos isolados	Morros alongados e em "meia laranja" com amplitudes predominantes entre 40 e 50m que se destacam em meio a planícies colúvio-aluvionares. Declividades predominantes de 30 a 40%. Encostas apresentando-se sulcadas por linhas de drenagem nos morros mais alongados com topos estreitos e alongados. Vales amplos com planícies relativamente desenvolvidas.
Morros Altos	Relevo ondulado caracterizado pela predominância de amplitudes entre 60 e 90m e declividades de encosta maiores que 30%. Declividades de até 20% ocorrem em setores localizados de encostas e topos. Encostas apresentando-se intensamente entalhadas, com linhas e cabeceiras de drenagem. Topos estreitos e pouco extensos. Vales fechados com planícies aluviais estreitas
Morros Baixos	Relevo ondulado, caracterizado pela predominância de amplitudes entre 90 e 110m e declividades de encosta entre 20 e 30%. Subordinadamente ocorrem declividades de até 20% nos topos de elevações e maiores que 30%, no terço inferior das encostas e nas cabeceiras de drenagem. Encostas apresentando-se sulcadas por linhas e cabeceiras de drenagem. Topos das elevações estreitos e alongados. Vales fechados e assimétricos, com planícies aluviais restritas
Morros Altos	Relevo de amplitudes predominantes entre 140 e 160m, podendo atingir até 200m. Declividades predominantes entre 20 e 30% nas porções superiores das encostas, e maior que 30% nas porções inferiores. Subordinadamente, entre 10 e 20% nos topos. Encostas apresentando-se bastante entalhadas, com grotas profundas e cabeceiras de drenagem. Topos estreitos e alongados e os vales são fechados
Serras e escarpas	Serras : Amplitude predominante da ordem de 300m, podendo atingir até 400m, com declividades de encosta maiores que 30% e restritamente entre 20 e 30%, nos topos. Encostas bastante entalhadas, sendo freqüente a ocorrência de cabeceiras de drenagem e grotas profundas. Topos estreitos e alongados e os vales fechados e abruptos. Escarpas: Amplitudes variam de 100 a 200m e predominam declividades de encosta da ordem de 60%.

Tabela formatada

Excluído: As d

Excluído: são

Excluído: As e

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: Constitui r

Excluído: As

Excluído: As e

Excluído: m

Excluído: Os t

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: As e

Excluído: m

Excluído: Os v

Excluído: são

Excluído: As

Excluído: m

Excluído: Os t

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: As e

Excluído: m

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: As

Excluído: m

Excluído: Os

Excluído: Nas serras, a

Excluído: é

Excluído: As e

Excluído: n

Excluído: são

Excluído: Os

Excluído: são

Excluído: Nas escarpas, as a

1.4.2 - Formação do Reservatório Rio Grande

A área ocupada atualmente pela Represa Billings foi inundada, a partir de 1927, na construção da Barragem de Pedreira, no curso do Rio Grande, (também denominado Rio

Jurubatuba). O projeto foi implementado pela antiga Light – “The São Paulo Tramway, Light and Power Company Limited”, com o intuito de aproveitar as águas da Bacia do Alto Tietê para gerar energia elétrica na Usina Hidrelétrica de Henry Borden, em Cubatão, aproveitando o desnível da Serra do Mar (Figura 6).



Figura 6: Foto (1928) Construção da Barragem Pedreira (CAPOBIANCO & WHATELY 2002)

No início dos anos 40, iniciou-se o desvio de parte da água do Rio Tietê e seus afluentes para o Reservatório Billings, a fim de aumentar a vazão da represa e, consequentemente, ampliar a capacidade de geração de energia elétrica na usina hidrelétrica Henry Borden. Este processo foi viabilizado graças à reversão do curso do Rio Pinheiros, com a construção das Usinas Elevatórias de Pedreira e Traição, ambas em seu leito (Figura 7).

Excluído: Tiete

Excluído: ,

Esta operação que objetivava o aumento da produção de energia elétrica, também se mostrou útil para as ações de controle das enchentes e de afastamento dos efluentes industriais e do esgoto gerado pela cidade em crescimento.

O bombeamento das águas do Tietê para a Billings, no entanto, começou a mostrar suas grandes consequências ambientais poucos anos depois. O crescimento da cidade de São Paulo e a falta de coleta e tratamento de esgotos levaram à intensificação da poluição do Tietê e seus afluentes que, por sua vez, passaram a comprometer a

Excluído: Tiete

qualidade da água da Billings. Nos primeiros anos da década de 70 a CETESB foi obrigada a iniciar as operações de remoção da mancha anaeróbica presente na Represa.

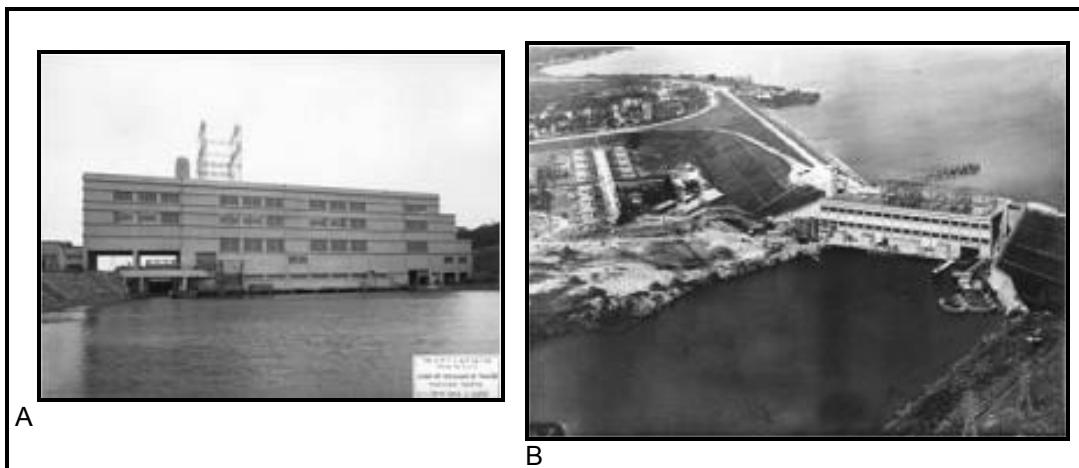


Figura 7: (A) Usina Elevatória de Traição e (B) Barragem Pedreira (CAPOBIANCO & WHATELY 2002)

Em 1982, devido à grande quantidade de esgotos, que resultaram em sérios problemas de contaminação por cianobactérias, potencialmente tóxicas, surgiu a necessidade de interceptação total do Braço do Rio Grande, através da construção da Barragem Anchieta (Figura 8), para garantir o abastecimento de água do ABC, iniciado em 1958 (INSTITUTO SOCIO AMBIENTAL, 2006)

Excluído: algas cianofíceas
Excluído: algumas
Excluído: e



Figura 8: Foto aérea da Barragem Anchieta (INSTITUTO SOCIO AMBIENTAL, 2006)

A Tabela 9 resume as alterações realizadas no espaço do Reservatório Billings ao longo do tempo.

Tabela 9 - Alterações no espaço do Reservatório Billings (FRACALANZA, 2002)

Ano	Obra / Ação	Alterações no espaço
1926	Formação do Reservatório do Rio das Pedras e inauguração de uma casa de máquina externa na Usina Henry Borden.	Represamento do rio das Pedras e início da geração de energia elétrica em Henry Borden.
A partir de 1927	Formação do Reservatório Rio Grande (Billings), construção da estrutura de controle (Summit Control) neste reservatório e de canal que conduz as águas deste reservatório ao reservatório do Rio das Pedras.	Represamento do rio Grande e desvio das águas para o Reservatório do Rio das Pedras.
1939	Construção da Usina Elevatória de Pedreira junto à Barragem do Rio Grande, com desnível de 25m.	Permissão da reversão do curso do rio Pinheiros.
1940	Construção da Usina Elevatória de Traição, no Km 15,46 a partir do Reservatório Billings em direção ao rio Tietê, com desnível de 5 m.	Permissão da reversão do curso do rio Pinheiros.
1942	Construção da Estrutura do Retiro, próxima à confluência do rio Pinheiros com o rio Tietê.	Separação das águas dos rios Tietê e Pinheiros, quando necessário.
1949	Término das obras que permitem a reversão do rio Pinheiros e início do bombeamento na Usina Elevatória de Pedreira	Reversão do rio Pinheiros.
1950	Conclusão da retificação do rio Pinheiros, com aterro de suas várzeas.	Permissão da ocupação das várzeas do rio Pinheiros.
1975	Convênio Operativo entre Light, Furnas e CESP, com interveniência do DNAEE, Eletrobrás e Secret. De Obras e Meio Ambiente de São Paulo	Redução do bombeamento das águas do rio Tietê para o rio Pinheiros, com melhoria da qualidade das águas na Represa Billings.
1981	O compartimento do Rio Grande foi separado do compartimento de Pedreira	Utilização das águas para abastecimento público.
1992	Operação Resolução Conjunta SMA – SES 03/92.	Limitação das possibilidades de reversão do rio Pinheiros.
1994	Nova Regra de Operação para o Reservatório Billings (SMA, SES, SRHSO)	Ampliação da limitação da reversão do rio Pinheiros.
2001	Resolução conjunta SEE SMA SRHSO 1, de 31/01/2001	Permissão da volta da reversão regular do rio Pinheiros, após tratamento adequado.

Excluído: Reservatório do Rio Grande

1.5 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem o objetivo de iniciar um estudo da implementação de metodologias analíticas que permitem caracterizar o sedimento de rios, lagos e reservatórios, criando uma base de dados que possa ser empregada em uma confrontação histórica das mudanças que ocorrem nas águas, e também fornecer um parâmetro que possibilite uma melhor avaliação ou diagnóstico da situação ambiental no que diz respeito às contaminações e poluição das águas, principalmente por metais.

- Excluído: ou
- Excluído: esse
- Excluído: s
- Excluído: s
- Excluído: udesse
- Excluído: para
- Excluído: interiores de um ponto aquífero
- Formatado: Fonte: Não Itálico
- Excluído: ass
- Excluído: foi
- Excluído: reservatório do Rio Grande
- Excluído: contínuo
- Excluído: dos lançamentos

O alvo deste estudo é o Reservatório Rio Grande no Estado de São Paulo, já que suas águas compõem parte do sistema de abastecimento da cidade e são críticas em se considerando não somente os riscos que podem acarretar à saúde da população, como também os riscos ambientais, devido ao recebimento de cargas poluentes residenciais e influência de poluentes industriais, incluindo a grande contribuição de despejos antigos (desde a construção do reservatório), e que permanecem no sedimento dos rios e do reservatório.

- Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado
- Formatado: Não Realce
- Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado
- Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado
- Excluído: .
- Excluído: foi
- Excluído: em seus sedimentos
- Excluído: através
- Excluído: os elementos
- Excluído: cromo

A monitoração dos níveis de contaminação estudada no sedimento, foi efetuada por meio do acompanhamento das concentrações de alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel, selênio e zinco, que se apresentam sazonalmente em sua composição e que são também utilizados na determinação do Índice de Qualidade das Águas (com exceção do Selênio). Paralelamente, foi efetuada a determinação do teor total de antimônio, arsênio, bário, bromo, cálcio, cério, césio, cobalto, cromo, escândio, europio, ferro, hafnio, itérbio, lantânia, lutécio, neodímio, potássio, rubídio, samário, selênio, sódio, tântalo, térbio, tório, urânio e zinco. As determinações desses elementos foram efetuadas utilizando-se as técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica (FAAS, GFAAS e CVAAS), espectrometria de emissão ótica (ICP OES) e análise por ativação neutrônica (AAN).

- Excluído: os
- Excluído: s

O conjunto de dados obtidos pela avaliação da concentração desses elementos nas amostras de sedimento (superficial e testemunho), recolhidos estrategicamente em pontos importantes selecionados do reservatório, proverão um novo parâmetro, que associado a outros já normalizados para a qualidade das águas, possibilitará uma avaliação mais completa dos problemas e ocorrências extraordinárias que processam na

região. Desse modo, diagnósticos ambientais de melhor qualidade serão conseguidos, contribuindo para fornecer – mais que um novo indicador – dados evidenciais e hipóteses mais próximas à realidade, direcionando para ações corretivas que antecipem o acontecimento de quaisquer danos maiores aos existentes hoje, isto é, gerando ações que também conduzam para a implementação de atitudes e formas de manejo desses sistemas, mais apropriados no quesito ambiental e em todos os seus aspectos.

CAPÍTULO 2 - AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS

2.1 - AMOSTRAGEM

O estudo do tamanho da área tem grande influência no esquema de amostragem e na localização e no método mais apropriado. O estudo de área necessita ser claramente definido dentro dos limites das cartas hidrográficas ou mapas topográficos.(U.S. EPA, 2001)

Uma importante função da tecnologia de posicionamento é determinar a localização da amostragem (latitude e longitude), de modo que seja possível efetuar uma reamostragem na mesma posição mais tarde. Existem vários sistemas de navegação e/ou indicadores de posição, incluindo sistemas óticos ou técnica de marcação linear, sistema eletrônico de posicionamento e sistemas de posicionamento via satélite. O Sistema de Posicionamento Global (GPS) é geralmente escolhido como uma técnica de posicionamento exata, de fácil operação e é geralmente mais barato em comparação a muitos outros sistemas mais sofisticados. Dado a mudança de disponibilidade seletiva de satélite de dados do exército americano, o GPS é hoje capaz de alta exatidão de posicionamento (1-10m).

Para pequenos corpos d'água e áreas urbanas à margem d'água, o GPS é freqüentemente capaz de fornecer informação de localização precisa.(U.S. EPA, 2001)

O esquema de amostragem é chamado de multi-estágios em que grandes sub-áreas de estudo são primeiro, selecionadas (usualmente com base em conhecimento profissional ou prévia coleta de informação). Estações são randomicamente localizadas em cada sub-área para produzir uma média ou um grupo de estimativas de variáveis de interesse para cada sub-área. Este tipo de amostragem é especialmente utilizado para comparação estatística entre partes específicas da área de estudo, (Figura 9).(U.S. EPA, 2001)

O esquema de amostragem pontual é utilizado quando o objetivo da investigação está delimitado a áreas de presença ou ausência de contaminação nos níveis de interesse, para o conhecimento do risco ambiental ou toxicidade, ou para comparar

sedimentos específicos contra valores de referência (U.S. EPA, 2001). Em geral, amostragem pontual é apropriada para as seguintes situações:

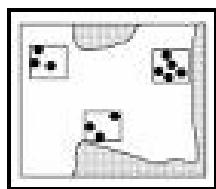


Figura 9: Esquema de amostragem multi-estágio

- As áreas limitantes bem definidas ou localização fisicamente distinta
- Pequeno número de amostras selecionado para análise ou caracterização
- A informação requerida para uma condição ou localização específica
- Existe conhecimento histórico e físico sobre o caráter ou condição de investigação
- Investigação das áreas delimitadas para a presença ou ausência de um determinado nível de contaminação
- Limitação de agenda ou orçamento que impeça a implementação de um esquema estatístico
- Teste experimental de conhecido nível de poluição para desenvolver ou verificar métodos ou modelos

Formatados: Marcadores e numeração

Devido ao esquema de amostragem pontual oferecer uma alternativa de rápida implementação e relativo baixo custo, este modelo tem sido amplamente utilizado. (U.S. EPA, 2001)

2.1.1 - Amostradores

Os amostradores pontuais de superfície ou busca-fundo são geralmente equipamentos leves, podendo ser utilizados em embarcações pequenas e permitem rapidez entre uma amostragem e outra.(FIGUEIREDO, 2000)

Os amostradores pontuais de sub-superfície são aqueles que amostram desde a interface água-sedimento de fundo até dezenas de metros. São equipamentos mais

pesados e tem como principal propriedade preservar a estratigrafia dos sedimentos.(FIGUEIREDO, 2000)

Busca-fundos são tipicamente utilizados para amostragem da camada superficial do sedimento, para uma verificação das características horizontais do sedimento. Os amostradores de testemunho são tipicamente utilizados para amostragem de densos depósitos de sedimento, ou para coletar uma seção vertical do sedimento, de modo a fornecer uma caracterização vertical na coluna de sedimento.(U.S. EPA, 2001)

Na Tabela 10, estão relacionados às aplicações dos amostradores de testemunho e busca-fundo.

Tabela 10 - Aplicações dos amostradores de testemunho e busca-fundo (U.S. EPA, 2001)

<u><i>Testemunhador (piston core)</i></u>	<u><i>Busca-fundo (van Veen)</i></u>
<ul style="list-style-type: none">• Caracterização de contaminação na profundidade do sedimento• Comparação entre a superfície e o histórico de profundidade do sedimento• Redução do grau de rompimento• Redução da exposição ao oxigênio• Amostragem de sedimentos leves e finos	<ul style="list-style-type: none">• Amostragem de grandes volumes• Tamanho de grão grande• Grandes amostragens da camada superficial do sedimento

Formatados: Marcadores e numeração

O amostrador van Veen (Figura 10), pertence ao grupo dos amostradores de superfície do tipo busca-fundo. É um equipamento de funcionamento simples e robusto que, dependendo de seu tamanho pode pegar grande volume de sedimentos. Ele é constituído de duas conchas articuladas por uma dobradiça através de duas barras cruzadas presas ao cabo de aço que vai até a embarcação. A concha se mantém aberta com um sistema de travas, que é liberado assim que o equipamento toca o fundo. O recolhimento do cabo faz com que as conchas se fechem apanhando o sedimento. Por não ter vedação perfeita pode ocorrer lavagem da amostra.(FIGUEIREDO, 2000)



Figura 10: Amostrador van Veen (KC, 2006)

O coletor a pistão (*piston core*), é um coletor pequeno e prático para se obter testemunhos curtos, e pode ser operado manualmente ou de embarcações pequenas. Constitui-se de um tubo com um peso na parte posterior onde se prende o cabo de sustentação e uma ponta cortante que penetra no sedimento. Na parte interna possui um tubo de 2,5 a 6,5 cm de diâmetro com um dispositivo de lâminas na extremidade inferior que impede a perda do material amostrado (Figura 11). Alguns desses coletores possuem uma válvula na parte superior do tubo e outra na parte inferior. A válvula no topo evita a entrada de água e assim a lavagem do sedimento, enquanto a válvula inferior impede a saída do sedimento durante a retirada do fundo.(FIGUEIREDO, 2000)

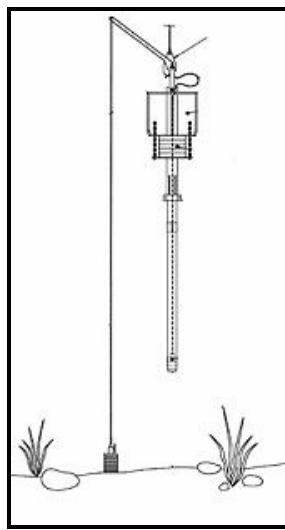


Figura 11: Amostrador *piston corer* (KC, 2006)

2.1.2 - Amostras

As amostras podem ser simples ou compostas.

A amostra simples é constituída do material de uma única amostragem, em um ponto específico, ou sub-amostra dessa única amostragem. Ela representa as características daquele ponto específico.

A amostra composta é aquela que é formada pela combinação de material advinda de mais de uma amostra ou sub-amostra. Devido a amostra composta ser a combinação de alíquotas individuais, ela representa uma média das características de cada amostra. Para caracterização de amostragens únicas, a utilização de amostras compostas é um excelente caminho para prover um dado com incerteza relativa baixa. Além disso, muitos programas procuram utilizar uma média para coletas em ambientes físico-quimicamente heterogêneos, para nivelar uma pequena área. Muitos programas procuram utilizar de 3 a 5 amostras para dada localização ou profundidade (U.S. EPA, 2001)

Amostras de sedimento devem ser estocadas em frascos de polietileno, pré-descontaminado e mantidas sob refrigeração < 4°C, gelo seco, refrigerador ou outro equipamento para refrigeração (U S EPA, 1995).

2.2 - Preparo da Amostra

2.2.1 - Peneiramento

Embora nem sempre recomendável, o peneiramento das amostras de sedimento se faz necessário para a separação do sedimento de outros materiais que não são inerentes a amostra. (U.S. EPA, 2001)

A necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa para o transporte tem feito vários pesquisadores preferirem frações de grãos finos (<0,063mm) para amostragem e análises (LACERDA et al., 1990; DAVIDSON et al., 1994; DROOPPO & JASKOT, 1995; TRUCKENBRODT & EINAX, 1995; GATTI, 1997; LIU et al., 1999; SOARES, 1999; UNEP, 1995 - apud LEMES, 2001). Esta fração corresponde ao material de granulometria mais fina, mostrando uma grande interação na superfície do mesmo. Na fração acima de 0,063 mm, que é considerada essencialmente areia, nota-se que o conteúdo de metais decresce linearmente. (LEMES, 2001)

Peneiras de malha 2mm de abertura são recomendadas para separação do sedimento dos outros materiais (folhas, gravetos, partículas grandes), para a análise de metais, de modo a minimizar as alterações das características físico-químicas da amostra de sedimento, ocorridas no ato de peneiramento. (U.S. EPA, 2001)

2.2 - DIGESTÃO

Procedimentos que envolvem digestão com ácidos fortes e água regia são feitos para avaliar a extensão da poluição causada por metais pesados em solo e sedimento e tem sido largamente utilizados na Europa com essa finalidade. Tais procedimentos também permitem a avaliação de riscos potenciais de efeitos de toxicidade a longo prazo (URE, 1996 ; GRUPTA et al, 1996 - apud MARQUES, 2001)

Os métodos que empregam ácidos minerais como HNO₃ e HCl tem sido utilizados para dissolução e extração de elementos em amostras de solo e sedimento. Ácido nítrico ou misturas de HNO₃ e HCl não extraem totalmente os metais originalmente agregados às matrizes geológicas. A fração lixiviável dos sedimentos, contudo, inclui os metais e outros elementos de origem antrópica ou natural, que se encontram, por exemplo, associados com matéria orgânica ou agregados superficialmente em matrizes argilosas (Hewitt e Reynolds, 1990 - apud MARQUES, 2001). Muitos metais pesados contaminantes dos sedimentos encontram-se nessa categoria (URE, 1995 - apud MARQUES, 2001)

A digestão de amostras utilizando microondas e HNO₃ concentrado tem sido utilizada com sucesso para determinar metais em sedimentos. Após estudos comparativos de métodos com variação de tempo de extração, formas de aquecimento e tipos de misturas ácidas, Lo e Fung (LO & FUNG, 1991 - apud MARQUES, 2001) também concluíram que o uso do HNO₃ concentrado e aquecimento por microondas são apropriados para extração de materiais em sedimentos. (MARQUES, 2001).

Segundo vários estudos (Hewitt e Reynolds, 1990; Alloway, 1995, Bricker, 1996, Duane et al, 1996 - apud MARQUES, 2001), este método é apropriado para solubilizar os metais potencialmente disponíveis presentes em amostras de solos e/ou sedimentos. (MARQUES, 2001)

Por meio desse método, produz-se a lixiviação da amostra, não se extraíndo quantitativamente todos os seus elementos, mas apenas aqueles potencialmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos.

Os métodos de lixiviação permitem extrair os metais presentes em matrizes ambientais como amostras de solos e sedimentos, baseando-se nas piores condições ambientais, nas quais os componentes da amostra tornam-se potencialmente disponíveis sem, contudo, atacar a fração detritica altamente resistente, composta principalmente por óxidos de Al e Si. Embora somente uma pequena fração do material lixiviado seja de fato disponível na maioria dos ambientes naturais, organismos em qualquer ecossistema podem ser somente afetados pela fração lixiviável das partículas.(MARQUES, 2001)

2.3 - Análise de sedimento - Metodologias Analíticas

Para análise de sedimentos utilizam-se técnicas analíticas destrutivas e não destrutivas.

As técnicas analíticas nucleares e relacionadas usadas para análise de sedimento, são consideradas não destrutivas. A espectrometria de raios gama é usada para a determinação de radionuclídeos naturais e/ou artificiais, enquanto a análise por ativação neutrônica (AAN) e fluorescência de raios X (FRX), são usadas para a caracterização multielementar. Outras técnicas não destrutivas utilizadas na análise de sedimento 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 usando técnicas analíticas destrutivas, envolvem técnicas como a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massa (ICP-MS) e técnicas monoelementares como espectrometria de absorção atômica. Alguns métodos eletroquímicos, espectrometria de massa por diluição isotópica, métodos fluorimétricos e espectrofotométricos são usados, mas as técnicas de preparação da amostra são diferentes.

A análise por ativação de nêutrons foi descoberta em 1936, sendo bastante utilizada para análises multielementares (Ward Center Staff, 2000). GLASCOCK (2006), cita aplicações dessa técnica em diferentes áreas como: arqueologia, toxicologia, bioquímica, geologia e análises de solo em geral. (GLASCOCK, 2006)

A avaliação do sedimento e sua correlação com o meio ambiente tornou-se importante e necessária nos últimos anos.

A ativação neutrônica (AAN) vem sendo largamente utilizada para a análise de sedimentos (AL-JUNDI et al., 2000, 2001; DINESCU et al. 1998,2001) e no Brasil, essa técnica está sendo utilizada em diferentes estudos e regiões de interesse, pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN – SP (GONÇALVES et al. 1999; ARINE et al. 2000; FÁVARO et al. 2000, 2006; LARIZZATTI et al. 2001, SILVA et al. 2001, WASSERMAN et al. 2001).

ARINE e colaboradores (2000) analisaram 24 amostras de sedimentos de fundo coletados em 6 pontos distintos (à jusante, nos limites e à montante do Centro Experimental de Aramar) nos rios Ipanema e Sorocaba, durante um período de 2 anos. As concentrações dos metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, após extração parcial com ácido acético 25%. Os demais elementos foram determinados por AAN.

FÁVARO e colaboradores (2001) iniciando um estudo com o objetivo de verificar se havia um registro histórico de atividade antrópica, analisaram amostras de sedimentos de um testemunho de 57 cm de profundidade do reservatório Billings, braço Rio Grande, na região da grande São Paulo, pela técnica de AAN. Determinaram-se a concentração de 26 elementos (metais, terras raras, U, Th, As e Br) e verificou-se uma grande contribuição antrópica para As, Br, Ce, Co, Cr, Fe, Hg, Th e Zn.

LARIZZATTI e colaboradores (2001), analisaram testemunhos de sedimentos da Laguna Mar Chiquita, Argentina, utilizando a técnica de AAN. A partir desses resultados e, dos dados de datação e medida das taxas de sedimentação, obtidas pelo método do ^{210}Pb , foi possível verificar a associação das amostras ao longo dos testemunhos com a origem dos sedimentos e também com as flutuações temporais.

GAFTULLINA e colaboradores (2000), demonstraram por meio da análise de sedimentos utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica, que a área metropolitana de Istambul estava moderadamente contaminada com metais pesados e tóxicos. (GAFTULLINA et al, 2000)

FERREIRA (2000), contribuiu para a compreensão da variação geoquímica dos elementos cartografados e seus fatores de Portugal Continental, por meio da análise de sedimentos dessa região, por AAN.

Outras técnicas analíticas têm sido bastante utilizadas nas análises de sedimentos, em diferentes regiões do Brasil e do mundo.

SILVA e colaboradores (2002), avaliaram o índice de geoacumulação de Hg em sedimentos da superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP), e, utilizando-se da técnica de CVAAS, analisaram 156 amostras de sedimentos, coletadas ao longo de 15 estações em uma área de aproximadamente 30 km² que cobria parte dos manguezais entre as cidades de Cubatão e Santos. Neste estudo, foi observado que o Rio Cubatão é a principal entrada de Hg no estuário, rio este que recebe os efluentes de quase todo o setor industrial da cidade de Cubatão.

ROBAINA e colaboradores (2002), através da técnica de AAS, determinaram os teores de Cu, Cr, Cd, Pb, Zn e Ni em sedimentos coletados no Vale do Rio dos Sinos, RS, sendo que a área de pesquisa representa uma das regiões do Rio Grande do Sul, com intensas atividades industriais e ocupação urbana.

CARDOSO e colaboradores (2001) investigaram 23 amostras da baía do Ribeira, RJ, e foram determinadas por ICP OES as concentrações de Ti, Ca, Mg, Fe, Al, Sr, La, V, Y, Ni, Cu, Cr, Mn e Zn. Hg foi determinado por CVAAS. Utilizando Al como referência, os metais foram classificados como associados, intermediários, inversamente associados e não associados ao Al.

MAIA (2003), estudou a geoquímica dos sedimentos no Lago Paranoá (DF - Brasil), utilizando-se da técnica de ICP OES para a análise de Ca, Mg, Fe, Al, Sr, V, Cu, Cr, Mn, Ba e Zn e, para a análise de Hg, a técnica de CVAAS.

Siqueira e colaboradores (2003), analisaram a distribuição do Hg em sedimentos de fundo no Estuário de Santos/SP, por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio. Concluíram que a distribuição de Hg nos sedimentos de fundo parece ser influenciada pelos efluentes locais e pela circulação de água no sistema, sendo que os teores mais elevados de Hg encontram-se nas proximidades dos setores mais industrializados e na saída do emissário submarino. (SIQUEIRA et al, 2003)

HATJE e colaboradores (2005), produziram materiais de controle de qualidade (QCM), a partir de sedimentos estuarinos, para preencher a lacuna entre a necessidade e disponibilidade de materiais de referência certificados (CRM). A técnica de ICP OES foi utilizada para a determinação de Cr, Cu, Pb, Zn, Ni e Mn.

No ano 2000, a Minnesota Pollution Control Agency, publicou o artigo "Trace Metal Concentrations in Surface Sediments of Nine Minnesota Northern Lakes and Forests Ecoregion Reference Lakes", que apresenta o nível de contaminação de metais pesados em sedimentos na região de Minnesota, EUA, utilizando-se de diferentes técnicas analíticas para a determinação dos metais. Cd, Cr, Cu, Pb e Ni foram determinados por ICP OES, o Se foi determinado pela técnica GFAAS, e o Hg pela técnica de CVAAS.(MPCA, 2000)

A determinação de metais em sedimentos utilizando a técnica de FAAS, GFAAS e CVAAS, vem sendo utilizada há muitos anos, pela CETESB, para monitoramento de qualidade ambiental.(CETESB, 1978; EYSINK, et al., 1985, 2000; CETESB, 1986; AMARAL FILHO et al, 1999)

2.3.1 - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS).

Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) e

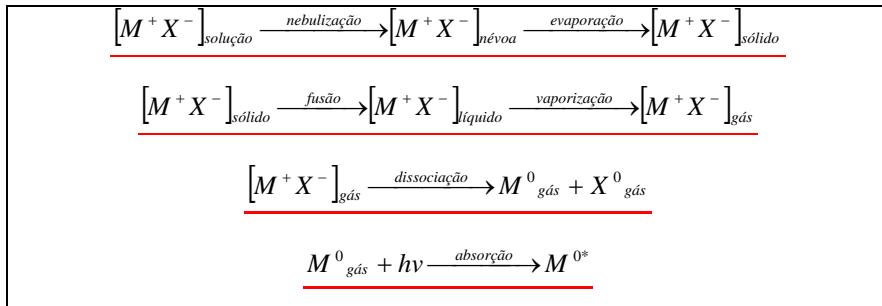
Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)

2.3.1.1 - FAAS

Esta técnica de espectrometria aplica-se à uma grande faixa de metais e é indicada, quando se deseja quantificar, desde baixas concentrações, até níveis de porcentagem (concentrações superiores a 10 mg Metal L⁻¹). Para a atomização, utilizam-se dois tipos de chamas, produzidas pela mistura dos gases ar + acetileno e acetileno + óxido nitroso.

A amostra, pré-digerida, é aspirada para uma câmara de nebulização, e desta para a chama de um queimador, onde os átomos do elemento de interesse da névoa da solução da amostra passam ao estado fundamental e absorvem a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detetor mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorvância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor. 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)

Os processos de nebulização e atomização que ocorrem durante o transporte da amostra até a chama, podem ser representados como é mostrado a seguir, considerando uma amostra em solução aquosa contendo (MX) do metal de interesse:



As interferências são controladas, utilizando recursos como os supressores, corretores de background, ajuste da temperatura da chama, métodos de adição-padrão, entre outros. (BACCAN, 1994)

No presente estudo, esta técnica foi utilizada para a determinação de Bário (Ba), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

2.3.1.2 - GFAAS

Esta técnica aplica-se a determinação de um grande número de metais, e é indicada, quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações (inferiores a 100 µg/L). Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada, com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos.

É baseada no mesmo princípio que o FAAS, mas a atomização se faz por aquecimento eletrotérmico, no lugar de atomização por chama. Um discreto volume da amostra pré-digerida é transportado, por meio de um amostrador, para dentro do tubo de grafite e a atomização ocorre com o aquecimento elétrico do tubo, em 3 estágios, desolvatação (secagem da amostra entre 90-120°C), pirólise (decomposição da matéria orgânica e moléculas inorgânicas - temperaturas superiores a 500 °C) e atomização (os átomos metálicos são excitados).

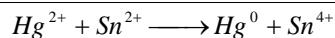
O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorvância, que é diretamente proporcional à densidade numérica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

O gás de purga utilizado é o argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando a oxidação do forno (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998).

Neste estudo, foram determinados por esta técnica, Arsênio (As) e Selênio (Se).

2.3.1.3 - CVAAS

A técnica de Geração de Vapor Frio é utilizada na determinação de Mercúrio (Hg). Ela consiste da redução do mercúrio ao estado fundamental, pela reação com um agente redutor (Cloreto Estanoso). A redução é feita em sistema fechado, usando argônio ou nitrogênio, como gás de arraste, que borbulha na solução.



Os átomos de mercúrio são transportados para a cela de absorção, que é colocada no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica. 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. (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998; BACCAN, 1994)

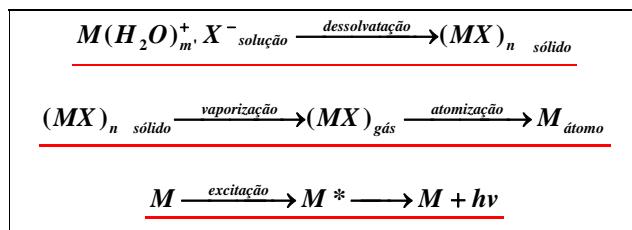
A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, em comparação com o método de atomização por chama, pois todo o mercúrio da solução é quimicamente atomizado e transportado para a cela. Em geral os níveis de detecção desta técnica, atinge concentrações inferiores a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$. (BACCAN, 1994)

2.3.2 - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A técnica de ICP OES aplica-se a um grande número de metais, principalmente para os chamados refratários (que formam óxidos estáveis e não decompõem facilmente com a temperatura da chama). As altas temperaturas geradas nesta técnica fornecem excelentes sensibilidades, para muitos elementos refratários, eliminando interferências químicas. De modo geral, os limites de detecção, estão na faixa de concentração, entre os fornecidos pelo GFAAS e a FAAS.

A espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica que usa plasma de argônio como fonte de excitação. 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.

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 da fonte de 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)



No presente estudo esta técnica foi utilizada para a determinação de Alumínio (Al), Bário (Ba), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromio (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

2.3.3 - Analise por Ativação Neutrônica (AAN)

A AAN é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de tracos. A sua principal vantagem é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade sendo possível a sua determinação em níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$ até %, com exatidão e precisão. É uma técnica não destrutiva que preenche dois requisitos básicos: a especificidade, que é a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua o sinal obtido com o elemento procurado, e a seletividade, que vem a ser a

Formatado: À direita: -2,6
pt

possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais da mesma natureza.

O método de análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento com nêutrons em um dado material, o qual forma os radionuclídeos artificiais, a partir de elementos estáveis (Figura 12).

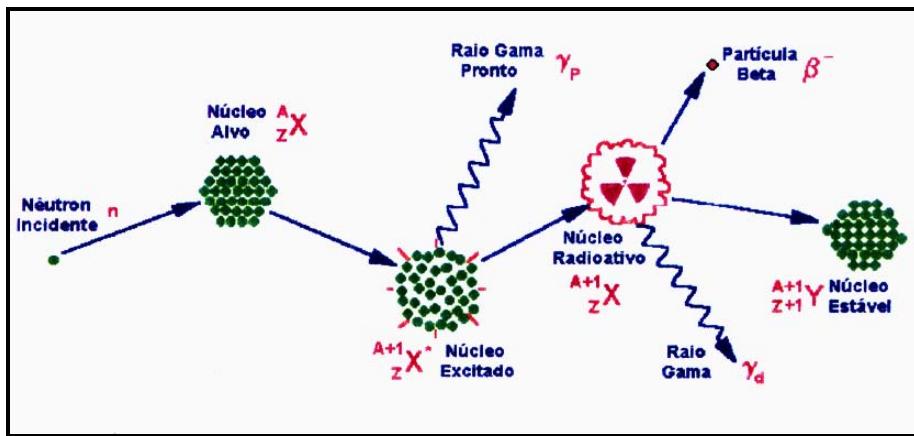


Figura 12: Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.

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

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

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

Onde: C_a^i , é a concentração do elemento i na amostra ; C_p^i , a concentração do elemento i no padrão ; A_a^i , atividade do elemento i na amostra ; A_p^i , atividade do elemento i no padrão m_a , m_p : massas da amostra e padrão, respectivamente ; λ é a constante de decaimento do radioisótopo ; t_a , é o tempo de resfriamento da amostra e t_p , tempo de resfriamento do padrão.

No presente estudo esta técnica foi utilizada para a determinação das concentrações de Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Bromo (Br), Cálcio (Ca), Cério (Ce), Césio (Cs), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Escândio (Sc), Európio (Eu), Ferro (Fe), Háfnio (Hf), Itérbio (Yb), Lantânia (La), Lutécio (Lu), Neodímio (Nd), Níquel (Ni), Potássio (K), Rubídio (Rb), Samário (Sm), Selênio (Se), Sódio (Na), Tântalo (Ta), Térbio (Tb) Tório (Th), Urânio (U) e Zinco (Zn).

2.3.4 - Validação das Metodologias

A validação analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente no laboratório, sendo definido como sendo o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado fazer. Os métodos analíticos devem ser validados antes de serem empregados na rotina e sempre que forem realizadas mudanças na metodologia. O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada. Os parâmetros analíticos que podem ser conhecidos no processo de validação são (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999):

- Limite de detecção e quantificação;
- Linearidade;

Formatados: Marcadores e numeração

- Exatidão:
- Recuperação:

Os materiais de referência (MR) são aqueles cujas características (uma ou mais) são determinadas de modo a serem utilizados para:

- Calibrar um instrumento;
- Verificar um método;
- Controlar a análise de outras amostras.

Formatados: Marcadores e numeração

Os materiais certificados, por sua vez, são materiais de referência, cujas características, determinadas com métodos recomendados como os mais exatos e precisos, são certificados oficialmente. Os MR podem ser utilizados para verificar a precisão e a exatidão de um método. O seu emprego, reveste-se de muita importância no desenvolvimento, padronização e validação dos métodos. (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999)

As melhores informações se obtêm com MR de matrizes e concentrações similares àquelas das amostras. Deve ser salientado ainda que o método a ser utilizado deve contemplar os limites de aceitabilidade fixados pelos MR, isto é, em elevadas concentrações e em concentrações mais baixas do mesmo analito. De forma alguma pode se garantir a mesma precisão para as concentrações elevadas comparando-se com as mais baixas.

Um valor de concentração certificado com um MR permite uma melhor estimativa do valor real e a sua incerteza depende do tipo de método recomendado, utilizado para fixar tal valor. (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999)

2.3.4.1 - Limite de Detecção e Quantificação dos Métodos

a) Limite de Detecção do Método (LDM)

O limite de detecção do método (LDM) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O LDM é determinado por meio da análise completa de uma dada matriz contendo o analito.

O procedimento de determinação do LDM é aplicado a uma grande variedade de tipos de amostras, desde a água reagente (branco) até águas residuárias, todas contendo o analito. O LDM para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, "Branco + 3s" e "0 + 3s", considerando análise de sete ou mais amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente.

A Tabela 11 apresenta a metodologia para medição quantitativa do limite de detecção. (INMETRO, 2003)

Tabela 11 - Determinação de Limite de Detecção

<u>Nº Replicatas</u>	<u>Matriz</u>	<u>Cálculos</u>	<u>Observações</u>
10	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito.	$LD = 0 + ts$ Onde: s: Desvio padrão dos brancos da amostra, com adição; t: Valor de t Student para n-1	A "menor concentração aceitável" é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.

Nota: A forma de cálculo de LD para a técnica de AAN, encontra-se descrita no item 3.4.2.4.

b) Limite de Quantificação do Método (LQ)

O Limite de Quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade (trueness). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios-padrão.

Algumas vezes é também denominado "Limite de Determinação". Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco).

Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se as exatidão e precisão conseguidas são satisfatórias. A Tabela 12 apresenta um resumo do método de determinação do Limite de Quantificação. A diferença entre os Limites de

Detecção e de Quantificação é a ordem de grandeza das incertezas associadas.
(INMETRO, 2003)

Tabela 12 – Determinação do Limite de Quantificação

<u>Nº Replicatas</u>	<u>Matriz</u>	<u>Cálculos</u>	<u>Observações</u>
10	<u>Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito.</u>	<u>$LQ = X + 10s$.</u> <u>Onde:</u> <u>X: Média dos valores dos brancos ; s: Desvio padrão dos brancos da amostra, com adição</u>	<u>A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.</u>

2.3.4.2 - Curvas Analíticas e linearidade

Para qualquer método quantitativo, existe uma faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado. (INMETRO, 2003)

No limite inferior da faixa de concentração, os fatores limitantes são os valores dos limites de detecção e de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade. A extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho.

A faixa linear de trabalho de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio. A faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico.

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado. A concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. Os valores medidos obtidos têm que estar linearmente correlacionados às concentrações. Isto requer que os valores medidos próximos ao limite inferior da faixa de trabalho possam ser distinguidos dos brancos dos métodos. Esse limite inferior deve, portanto, ser igual ou maior do que o limite de detecção do método.

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras em uma dada faixa de concentração. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. (INMETRO, 2003)

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$\underline{y = ax + b}$$

Onde: y é a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.); x , a concentração; a é a inclinação da curva de calibração (sensibilidade) e b , é a interseção com o eixo y , quando $x = 0$.

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculados a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados.

O coeficiente de correlação linear (r) é freqüentemente usado para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada, como modelo matemático. Um valor maior que 0,90 é, usualmente, requerido. O método pode ser considerado como livre de tendências (*unbiased*) se o corredor de confiança da reta de regressão linear contiver a origem. (INMETRO, 2003)

2.3.4.3 - Análise de Materiais de Referência

a) Exatidão

Exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência).

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata) devem ser comparados com os valores certificados do material de referência. (INMETRO, 2003)

Para esta comparação, podem ser utilizados, entre outros:

- erro relativo: Uma forma de avaliar a exatidão do método é através do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem, através da expressão:

$$ER = \frac{C_i - C_{ref.i}}{C_{ref.i}} \times 100$$

Onde: C_i é a concentração do elemento i na análise do MR e $C_{ref.i}$, o valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i

- índice z (z Score): O Z-score é um teste estatístico cujo objetivo é testar a igualdade entre uma média conhecida e uma média calculada. O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z-score (Z) de um resultado analítico é dado por (P. BODE, 1996):

$$Z_i = \frac{C_i - C_{ref.i}}{\sqrt{(\sigma_i^2 + \sigma_{ref.j}^2)}}$$

Onde: C_i é a concentração do elemento i na análise do MR ; $C_{ref.i}$ é o valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i ; σ_i é a incerteza da concentração do elemento i na análise do MR e $\sigma_{ref.i}$ é a incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

Considera que se $|Z| < 3$ tem-se que o resultado individual da amostra controle, no nosso caso o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado. (P. BODE, 1996)

- Recuperação: avalia a eficiência do método de tratamento da amostra

A recuperação é calculada segundo a fórmula:

$$\%R = \frac{C_i}{C_{ref}} \times 100$$

Onde C_i é o resultado obtido, C_{ref} é a melhor estimativa do valor verdadeiro

Formatados: Marcadores e numeração

Formatados: Marcadores e numeração

Formatados: Marcadores e numeração

Para o método de digestão de amostras sólidas U. S. EPA 3051, utilizado no presente estudo, os critérios de aceitabilidade de recuperação são 75% < R < 125%. (U. S. EPA 1995)

Para verificação da exatidão das metodologias analíticas foram analisados os materiais de referência certificados, NIST SRM 2711 (Montana Soil), NIST SRM 2782 (Industrial Sludge); WQB-3 (Lake Ontario Blended Sediment for Trace Elements - Environmental Canada) e BEN (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados para quase todos os elementos determinados (Anexo 1)

2.3.5 - Comparação de Metodologias (INMETRO, 2003)

Duas populações podem ser consideradas semelhantes quando tem médias e variâncias iguais. Se $S_1^2 = S_2^2$ e $Xm_1 = Xm_2$, então População 1 = População 2. (INMETRO, 2003)

Para comparação de variâncias, utiliza-se o Teste F. O Valor de F calculado é comparado com o valor de $F_{crítico}$ obtido em uma Tabela de distribuição F, considerando o nível de significância adotado, os graus de liberdade do numerador ($n-1$) e os graus de liberdade do denominador ($n-1$).

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Onde : S_1^2 é a maior variância e S_2^2 é a menor variância

Se $F_{crítico} > F_{calc.}$, não se rejeita a hipótese de igualdade das variâncias ($H_0 : S_1^2 = S_2^2$)

Quando temos duas amostras com variâncias iguais e que foram tomadas ao acaso de uma população com distribuição normal, a comparação de suas médias pode ser realizada usando o Teste t de Student. O valor t é comparado com o valor de $t_{crítico}$ na Tabela. Nos testes bilaterais, trabalha-se com duas caldas da distribuição t, sendo que a área de não rejeição da hipótese de igualdade de médias variâncias ($H_0 : Xm_1 = Xm_2$) corresponde aos valores $t < t_{crítico}$ e $t > -t_{crítico}$.

$$t = \frac{Xm_1 - Xm_2}{EP(Xm_1 - Xm_2)}$$

Onde: Xm_1 é o valor médio dos resultados da amostra 1 ; Xm_2 , valor médio dos resultados da amostra 2 e $EP_{(Xm1-Xm2)}$, erro padrão da diferença entre as medias.

$$EP_{(Xm1-Xm2)} = \sqrt{\frac{Sp^2}{n_1} + \frac{Sp^2}{n_2}} \quad \text{e} \quad Sp^2 = \frac{(n_1 - 1) \times S_1^2 + (n_2 - 1) \times S_2^2}{n_1 + n_2 - 1}$$

Onde: Sp^2 é a estimativa da variância da população; S_1^2 é a variância da amostra 1 S_2^2 é a variância da amostra 2 ; n_1 , número de observações da amostra 1 e n_2 , numero de observações da amostra 2.

As Tabelas de F e t, encontram-se nos anexos 2 e 3 respectivamente.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - AMOSTRAGEM

Os pontos de amostragem foram definidos, (utilizando aparelho GPS – Garmin, precisão de 10 metros para as condições de satélite da amostragem, coordenadas geográficas no formato “grau minuto segundo”, DGMS), ao longo da área do reservatório visando cobrir a área de possível aporte de contaminantes (desembocadura do Rio Grande e Ribeirão Pires, Pontos P4 e P3), meio do reservatório (P2) e área de captação de água para abastecimento público (P1).

Na Figura 13 estão apresentados os pontos de amostragem de sedimento (P1, P2, P3 e P4), no braço Rio Grande, Reservatório Billings.



Figura 13: Localização dos pontos de amostragem propostos (imagem: EMBRAPA)

As amostras de sedimento do reservatório Rio Grande foram coletadas, no período de estiagem (maio a agosto 2004), por amostragem direta do sedimento de fundo utilizando-se amostradores *piston corer* (tubo de acrílico, 50 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro, capacidade para cerca de 1,6 L) e *van Veen* (aço inoxidável, 16 cm de comprimento e raio de 8 cm, capacidade para cerca de 1,6 L).

Para cada ponto, foi efetuada uma amostragem de testemunho (*piston corer*), no ponto central de uma área triangular de aproximadamente 3200 m², e três amostragens com busca fundo, (*van Veen*), em cada um dos vértices da área triangular distantes do ponto central 50m, conforme Figura 14, que foram homogeneizadas, formando uma amostra composta.

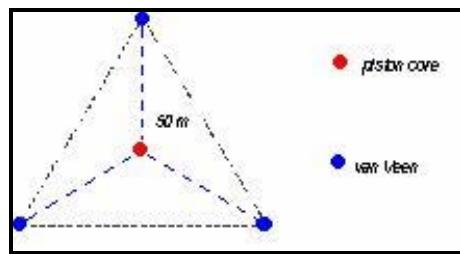


Figura 14: Esquema de amostragem

As amostras coletadas com o *piston corer* foram divididas em seções de 0-5 cm; 5-10 cm; 10-20 cm e 20-30cm de profundidade na coluna de sedimento, conforme Figura 15 e detalhamento na Tabela 13.

As amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno, previamente descontaminados e mantidos sob refrigeração.

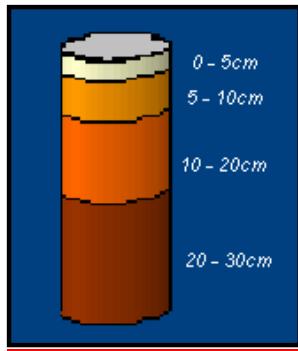


Figura 15: Seccionamento dos Testemunhos Coletados

Tabela 13 - Descrição das amostras de sedimento coletadas

<u>Ponto</u>	<u>Amostra</u>	<u>Amostrador</u>	<u>Seção (cm)</u>	<u>Ponto</u>	<u>Amostra</u>	<u>Amostrador</u>	<u>Seção (cm)</u>
<u>P1</u>	<u>P1-5</u>		<u>0 - 5</u>	<u>P2</u>	<u>P2-5</u>		<u>0 - 5</u>
	<u>P1-10</u>		<u>5 - 10</u>		<u>P2-10</u>	<u>piston core</u>	<u>5 - 10</u>
	<u>P1-20</u>	<u>piston core</u>	<u>10 - 20</u>		<u>P2-20</u>		<u>10 - 20</u>
	<u>P1-30</u>		<u>20 - 30</u>		<u>P2-30</u>		<u>20 - 30</u>
	<u>P1-C</u>	<u>van Veen</u>	<u>---</u>		<u>P2-C</u>	<u>van Veen</u>	<u>---</u>
<u>P3</u>	<u>P3-5</u>		<u>0 - 5</u>	<u>P4</u>	<u>P4-5</u>		<u>0 - 5</u>
	<u>P3-10</u>		<u>5 - 10</u>		<u>P4-10</u>	<u>piston core</u>	<u>5 - 10</u>
	<u>P3-20</u>	<u>piston core</u>	<u>10 - 20</u>		<u>P4-20</u>		<u>10 - 20</u>
	<u>P3-30</u>		<u>20 - 30</u>		<u>P4-30</u>		<u>20 - 30</u>
	<u>P3-C</u>	<u>van Veen</u>	<u>---</u>		<u>P4-C</u>	<u>van Veen</u>	<u>---</u>

As amostras foram coletadas nos seguintes pontos:

PONTO 1

Localização : S 23º 46' 07.59" O 46º 31' 57.51"

Descrição : Reservatório Rio Grande, próximo à rodovia Anchieta junto à captação de água para abastecimento público da SABESP.



Figura 16: Fotos das imediações do Ponto 1.



Figura 17: Foto aérea indicando a localização do Ponto 1. (Google earth)

PONTO 2

Localização : S 23º 45' 10.50" O 46º 28' 20.19"

Descrição : Porção central do Reservatório do Rio Grande, sob a linha de transmissão de eletricidade, próximo ao Clube de Campo ABC.



Figura 18: Fotos das imediações do Ponto 2, (amostragem).

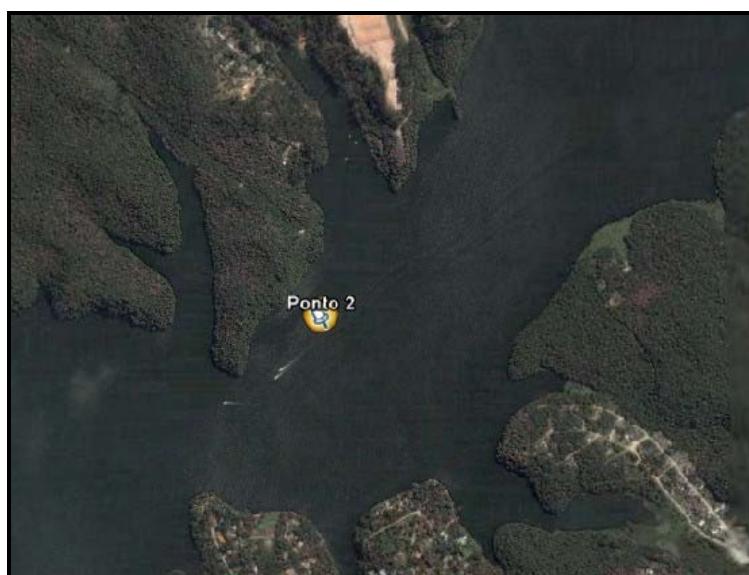


Figura 19: Foto aérea indicando a localização do Ponto 2.(Google earth)

PONTO 3

Localização : S 23º 44' 00.00" O 46º 26' 05.10"

Descrição : Reservatório do Rio Grande, próximo à ponte da Rodovia Índio Tibiriçá.



Figura 20: Fotos das imediações do Ponto 3 (amostragem).

PONTO 4

Localização : S 23º 43' 55.20" O 46º 25' 37.10"

Descrição : Reservatório do Rio Grande, após a ponte da Rodovia Índio Tibiriçá, junto à desembocadura do Rio Grande.



Figura 21: Foto das imediações do Ponto 4, (amostragem).

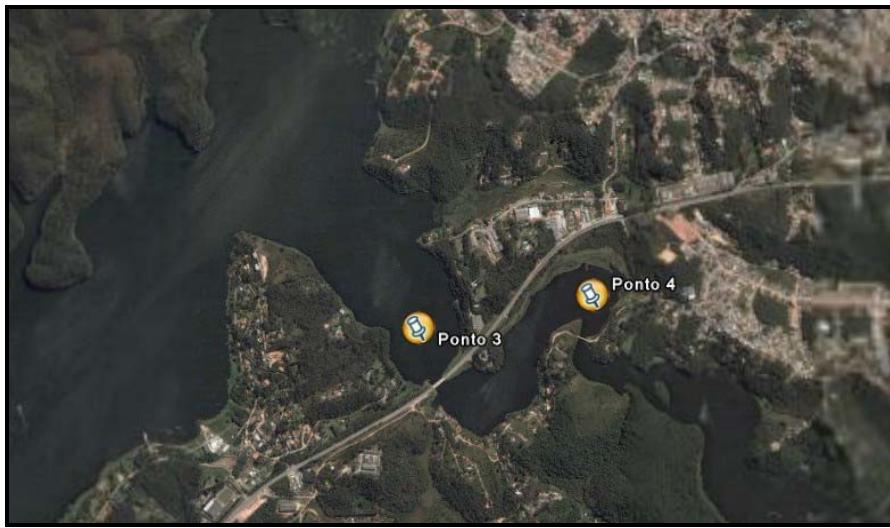


Figura 22: Foto aérea indicando a localização dos Pontos 3 e 4. (Google earth)

3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

O preparo das amostras de sedimento para análise envolveu as seguintes etapas:

- Homogeneização: efetuada manualmente com auxílio de colheres de material plástico previamente descontaminado,
- Secagem: efetuada em frascos de polipropileno injetado (Ziploc - Johnson), em estufa a 40°C (CARTER, 1993; MUDROCH & MACKNIGHT, 1991) até peso constante,
- Pulverização em almofariz e pistilo de ágata,
- Estocagem: frascos de vidro.

Formatados: Marcadores e numeração

Para a determinação dos metais na fração fina, o sedimento previamente seco e pulverizado em almofariz de ágata, foi peneirado em malha de nylon 0,062 mm. Para a determinação dos metais na fração “total”, o sedimento previamente seco e pulverizado em almofariz de ágata, foi peneirado em malha 2mm. Após o preparo, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro com tampa de Teflon®. A Figura 23 ilustra os materiais e as etapas de preparo das amostras.

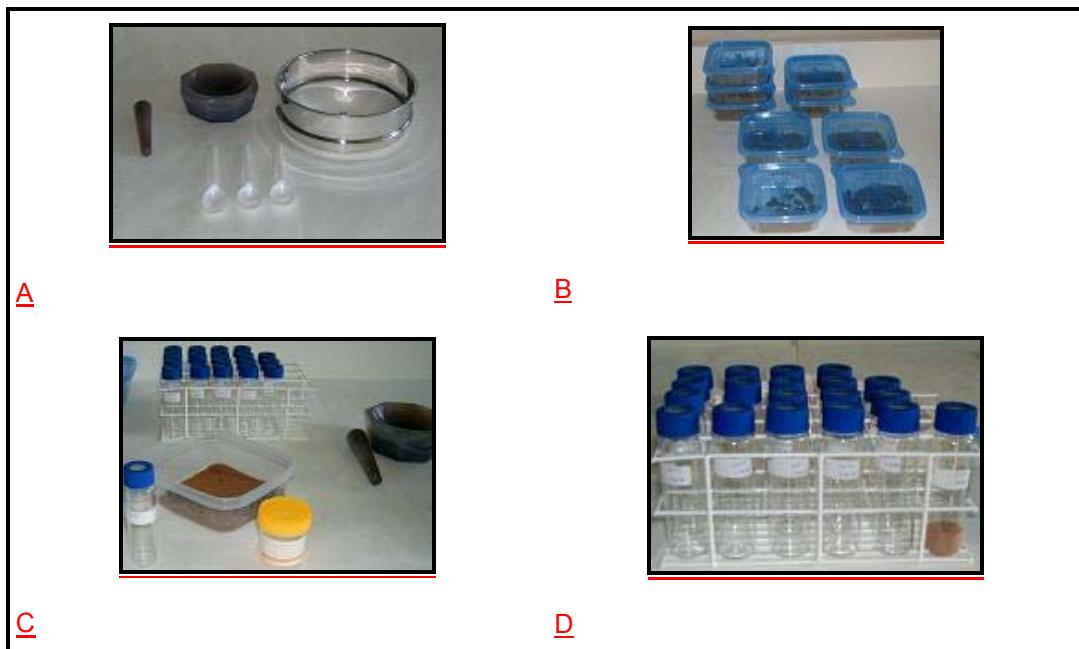


Figura 23: (A) Materiais no preparo das amostras; (B) Amostra seca a 40°C; (C) Pulverização das amostras; (D) Amostra pulverizada.

3.3 - DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO, ASSISTIDA POR MICROONDAS

A determinação da concentração de metais em amostras sólidas, pelas técnicas de FAAS, GFAAS, CVAAS e ICP OES, necessitam de digestão prévia. Optou-se pela digestão assistida por microondas, por sua eficiência, rapidez e baixa contaminação.

A digestão das frações fina e total foi efetuada em frascos de Teflon®, em sistema fechado, com monitoramento de pressão, utilizando ácido nítrico.

O método selecionado para a digestão das amostras, assistida por microondas foi o método SW-846-3051 – US EPA (US EPA, 1992; 1994). Com esse procedimento, obtém-se a fração extraível dos metais na amostra. A amostra preparada (após secagem, maceração e peneiramento), cerca de 0,50 g, foi transferida para vaso de digestão de Teflon®. Adicionou-se 10 mL de ácido nítrico concentrado p.a.. Os vasos foram fechados e levados à digestão assistida por microondas. Ao término da programação, após resfriamento, a amostra digerida foi filtrada e transferida para balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com água desionizada.

Para todas as digestões foi utilizado ácido nítrico p.a. Carlo Erba.

Foram utilizados os digestores, Forno de Microondas CEM, modelo MDS 2100 e Forno de Microondas Milestone, modelo MLS 1200 Mega, e vasos de Teflon® para sistema fechado com controle de pressão.

3.4 - ANÁLISE DO SEDIMENTO

3.4.1 - Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Ótica (ICP OES)

A Tabela 14 apresenta um resumo das condições de análise de sedimento, para a determinação da concentração de metais, utilizadas no presente trabalho, pelas técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica (BEATY & KERBER, 1993; BACCAN, 1994; PERKIN ELMER, 1996) e Emissão Ótica. (SPECTRO, 1999).

Para todas as análises, as soluções analíticas (curva analítica) foram preparadas à partir de soluções padrão certificadas, J.T. Backer, Merck, SpecSol, TecLab, Perkin-Elmer, ácido nítrico p.a. Carlo Erba e água desionizada. As soluções analíticas foram submetidas à mesma digestão efetuada para as amostras. As soluções de supressão, utilizadas no FAAS, foram preparadas com sais Merck, certificados. A solução modificadora de matriz, utilizada na determinação por GFAAS, foi fornecida pela Perkin-Emer. A solução redutora utilizada para determinação de Hg foi preparada com Cloreto Estanoso p.a., e ácidos Merck.

Tabela 14 – Resumo das condições experimentais utilizadas para a determinação dos metais em sedimento por AAS e ICP OES

<u>Técnica</u>	<u>Determinação</u>	<u>Faixa</u>	<u>Curva analítica</u>	<u>Tratamento da amostra</u>	<u>Parâmetros</u>	<u>Controle de interferências</u>
FAAS	Atomização por chama (ar / acetileno) uso de lâmpadas específicas	<u>mg kg⁻¹</u> até %	Necessário	Digestão ácida <u>EPA 3051</u>	Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Corretores de background, ajuste da temperatura da chama, ajuste de nebulização
GFAAS	Atomização por aquecimento elétrico, uso de lâmpadas específicas	<u>mg kg⁻¹</u> até <u>g kg⁻¹</u>	Necessário	Digestão ácida <u>EPA 3051</u>	As e Se	Ajuste das Temperaturas e modificadores químicos
CVAAS	Redução com cloreto estanoso, uso de lâmpada específica	<u>mg kg⁻¹</u> até <u>g kg⁻¹</u>	Necessário	Digestão ácida <u>EPA 3051</u>	Hg	Ajuste no fluxo de Argônio e ajuste da pressão na bomba peristáltica.
ICP OES	Plasma de argônio	<u>mg kg⁻¹</u> até %	Necessário	Digestão ácida <u>EPA 3051</u>	Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Pb, Fe	Uso de linhas de emissão com menor interferência

Formatado: Português (Brasil)

3.4.1.1 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Atomização por Chama (FAAS)

Por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, foram determinados os teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

A determinação foi efetuada no Espectrômetro de Absorção Atômica, Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300.

A Tabela 15 resume as condições de operação do espectrômetro de absorção atômica. (PERKIN ELMER, 1996)

Tabela 15 – Condições de operação do AAnalyst 300

<u>Metal</u>	<u>Comprimento de Onda (nm)</u>	<u>Chama</u>	<u>Queimador (comprimento)</u>	<u>Utilização de Supressor</u>	<u>Limite de Quantificação (mg kg⁻¹)</u>	<u>Faixa de Trabalho (mg kg⁻¹)</u>
Ba	553,6	AC-ON*	5 cm	KCl 25%	15,0	15,0 - 500
Cd	228,8	AR-AC	10 cm	-----	0,70	0,70 - 100
Pb	283,3	AR-AC	10 cm	-----	20,0	20,0 - 1000
Cu	324,8	AR-AC	10 cm	-----	4,00	4,00 - 500
Cr	357,9	AC-ON*	5 cm	-----	7,00	7,00 - 500
Mn	279,5	AR-AC	10 cm	CaCl ₂ 0,1%	3,00	3,00 - 200
Ni	232,0	AR-AC	10 cm	-----	1,70	1,70 - 200
Zn	213,9	AR-AC	10 cm	-----	3,00	3,00 - 100

AR-AC: Chama de Ar Comprimido + Acetileno e pérola de impacto; AC-ON: Chama de Acetileno + Óxido Nitroso e pérola de impacto; LQ: Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.1.b ; Faixa de Trabalho : Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.2.

3.4.1.2 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Atomização por Aquecimento em Forno de Grafite (GFAAS)

Por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica, com Atomização por Aquecimento em Forno de Grafite, foram determinados os teores de As e Se.

A determinação foi efetuada no Espectrômetro de Absorção Atômica, Perkin Elmer, modelo SIMAA 2000. Na Tabela 16 resume as condições de operação do equipamento.(PERKIN ELMER, 1996)

Tabela 16 – Condições de operação do SIMAA 2000

	<u>Comprimento de Onda (nm)</u>	<u>Temperatura de pirólise</u>	<u>Temperatura de atomização</u>	<u>Modificador de Matriz</u>	<u>Limite de Quantificação (mg kg⁻¹)*</u>	<u>Faixa de Trabalho (mg kg⁻¹)</u>
As	193,7	900-1300	2100-2300	Nitrato de Níquel 2%	0,60	0,60 – 10,0
Se	196,0				0,20	0,20 – 10,0

LQ: Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.1.b; Faixa de Trabalho : Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.2.

3.4.1.3 - Espectrometria de Absorção Atômica, com Geração de Vapor Frio (CVAAS)

O teor de Hg das amostras foi determinado por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica, com Geração de Vapor Frio, utilizando Cloreto Estanoso como agente redutor.

Formatado: Espaço Depois de: 6 pt

A determinação foi efetuada no Espectrômetro de Absorção Atômica, Geração de Vapor à Frio, Perkin Elmer, modelo FIMS 100.

A Tabela 17 resume as condições de operação do equipamento FIMS e o limite de quantificação do método. (PERKIN ELMER, 1996)

Formatado: Recuo: Primeira linha: 26,95 pt, Espaço Depois de: 6 pt

Tabela 17 – Condições de operação do FIMS 100

<u>Metal</u>	<u>Comprimento de Onda (nm)</u>	<u>Limite de Quantificação (mg kg⁻¹)</u>	<u>Faixa de Trabalho (mg kg⁻¹)</u>
Hg	253,7	0,05	0,05 – 5,00

LQ: Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.1.b ; Faixa de Trabalho : Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.2.

3.4.1.4. Espectrometria de Emissão Ótica, com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Os teores de Al, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados por meio da Espectrometria de Emissão Ótica, utilizando plasma de argônio.

Formatado: Recuo: Primeira linha: 26,95 pt, Espaço Depois de: 6 pt

A determinação foi efetuada no Espectrômetro de Emissão Ótica, SPECTRO, modelo Spectroflame ModulaS.

A Tabela 18 resume as condições de operação do equipamento ICP OES e os limites de quantificação do método. (SPECTRO, 1999)

Tabela 18 – Condição de Operação do ICP OES - Spectroflame ModulaS

Metal	Linha de emissão (nm)	Limite de Quantificação ($mg\ kg^{-1}$)	Faixa de Trabalho ($mg\ kg^{-1}$)	Metal	Linha de emissão (nm)	Limite de Quantificação ($mg\ kg^{-1}$)	Faixa de Trabalho ($mg\ kg^{-1}$)
Al	167,079	10,0	10,0 - 2500	Cr	267,716	1,00	1,00 - 500
Ba	455,403	10,0	10,0 - 500	Fe	259,940	10,0	10,0 - 2500
Cd	226,502	0,50	0,50 - 200	Mn	257,610	0,20	0,20 - 500
Pb	220,351	10,0	10,0 - 2000	Ni	231,604	2,00	2,00 - 500
Cu	324,754	1,00	1,00 - 500	Zn	213,856	2,00	2,00 - 500

LQ: Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.1.b ; Faixa de Trabalho : Valores obtidos, conforme descrito no item 2.4.4.2.

3.4.2 - Análise por Ativação Neutrônica

3.4.2.1 - Preparação dos padrões sintéticos

No presente trabalho, foram utilizados como solução padrão soluções da marca SPEX CERTIPREP, diluídas a concentrações adequadas para a análise.

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Os padrões sintéticos dos elementos determinados foram preparados pipetando-se 50 μ L das soluções padrão dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre uma tira de papel de filtro Whatman nº 41, a qual foi deixada à temperatura ambiente para sua secagem. Em sequida, as tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno previamente limpos com ácido nítrico e água destilada, e posteriormente selados.

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Os padrões pipetados foram agrupados, de tal forma que não houvesse interferência espectral e química dos elementos entre si:

- Grupo As: As, Ba, Ca;
- Grupo NaBr: Na, Br;
- Grupo KU: K, U;
- Grupo Rb: Cs, Cr, Rb, Sb, Sc;
- Grupo Hf: Hf, Ni, Ta;
- Grupo Zn: Co, Fe, Se, Th, Zn;
- Grupo Elementos Terras Raras: La, Ce, Sm, Eu, Nd, Lu, Tb, Yb.

Formatados: Marcadores e numeração

3.4.2.2 - Irradiação das amostras e padrões

Pesou-se aproximadamente 0,15g de cada amostra (fração fina) e dos materiais de referência NIST SRM 2711 (Montana Soil), NIST SRM 2782 (Industrial Sludge); WQB-3 (Lake Ontario Blended Sediment for Trace Elements - Environmental Canada) e BEN (Basalt-IWG-GIT).

As amostras, juntamente com os materiais de referência e os padrões pipetados foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm $^{-2}$ s $^{-1}$. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana de decaimento e a segunda, após 20 dias de decaimento. As amostras e os materiais de referência foram contados por aproximadamente 1h cada um e os padrões pipetados, durante 15 minutos cada um. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos: ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{122}Sb , ^{153}Sm , ^{239}U , ^{175}Yb e ^{47}Ca . Na segunda contagem foram identificados: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{233}Th , ^{169}Yb e ^{65}Zn .

3.4.2.3 – Medida da atividade gama induzida

A espectrometria gama foi feita utilizando-se dois detectores de Ge hiperpuro da ORTEC e eletrônica associada e um detector de Ge hiperpuro CANBERRA modelo GX2020, acoplado a um sistema multicanal e eletrônica associada também da marca CANBERRA. A análise dos dados foi feita pelos programas VISPECT2 e VERSÃO2 (uma nova versão do programa VISPECT2) para identificar os picos de raios gamas e pelo programa ESPECTRO, para calcular as concentrações. Todos os programas foram desenvolvidos no LAN/CRPq do IPEN.

A Tabela 19 apresenta as características nucleares dos radioisótopos determinados no presente trabalho.

Vale ressaltar que os elementos Th e U, que não estão presentes nesta Tabela, foram identificados nas amostras a partir dos radioisótopos ^{233}Pa e ^{239}Np , respectivamente.

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Tabela 19 – Radioisótopos identificados na análise das amostras de sedimento por Ativação com Nêutrons (IAEA, 1990).

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

<u>Radioisótopo</u>	<u>Energia (kev)</u>	<u>Tempo de meia-vida</u>	<u>Radioisótopo</u>	<u>Energia (kev)</u>	<u>Tempo de meia-vida</u>
<u>⁷⁶As</u>	<u>559,1</u>	<u>26,32 horas</u>	<u>⁸⁶Rb</u>	<u>1076,6</u>	<u>18,66 dias</u>
<u>¹³¹Ba</u>	<u>496,26</u>	<u>11,8 dias</u>	<u>¹²²Sb</u>	<u>564,24</u>	<u>2,7 dias</u>
<u>⁸²Br</u>	<u>554</u>	<u>35,3 horas</u>	<u>¹²⁴Sb</u>	<u>1690,98</u>	<u>60,20 dias</u>
<u>¹⁴¹Ce</u>	<u>145,4</u>	<u>32,5 dias</u>	<u>⁴⁶Sc</u>	<u>889,28</u>	<u>83,81 dias</u>
<u>⁶⁰Co</u>	<u>1173,2</u>	<u>5,27 anos</u>	<u>⁷⁵Se</u>	<u>264,6</u>	<u>119,77 dias</u>
<u>⁵⁷Cr</u>	<u>320,1</u>	<u>27,7 dias</u>	<u>¹⁵³Sm</u>	<u>103,18</u>	<u>46,27 horas</u>
<u>¹³⁴Cs</u>	<u>795,85</u>	<u>2,06 anos</u>	<u>¹⁸²Ta</u>	<u>1221,41</u>	<u>114,5 dias</u>
<u>¹⁵²Eu</u>	<u>1408</u>	<u>13,33 anos</u>	<u>¹⁶⁰Tb</u>	<u>879,38</u>	<u>72,3 dias</u>
<u>⁵⁹Fe</u>	<u>1099,25</u>	<u>44,5 dias</u>	<u>²³³Pa</u>	<u>312,01</u>	<u>27,0 dias</u>
<u>¹⁸¹Hf</u>	<u>482,18</u>	<u>42,39 dias</u>	<u>²³⁹Np</u>	<u>228,18</u>	<u>2,36 dias</u>
<u>¹⁴⁰La</u>	<u>328,7</u>	<u>40,27 horas</u>	<u>¹⁶⁹Yb</u>	<u>177,21</u>	<u>32,2 dias</u>
<u>¹⁷⁷Lu</u>	<u>208,36</u>	<u>6,71 dias</u>	<u>¹⁷⁵Yb</u>	<u>282,52</u>	<u>4,19 horas</u>
<u>²⁴Na</u>	<u>1368,6</u>	<u>14,96 horas</u>	<u>⁶⁵Zn</u>	<u>396,33</u>	<u>243,9 dias</u>
<u>¹⁴⁷Nd</u>	<u>91,10</u>	<u>10,98 dias</u>		<u>1115,5</u>	<u>243,9 dias</u>
	<u>531,01</u>				

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

3.4.2.4 - Cálculo das concentrações

O cálculo das concentrações dos elementos determinados foi efetuado utilizando-se o programa ESPECTRO, desenvolvido no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN). Uma vez que as amostras e padrões são irradiados juntos, conhecendo-se a concentração do elemento de interesse no padrão (sintético e material de referência), a atividade da amostra e padrão (sintético e material de referência) e suas respectivas massas, o programa calculará a concentração do elemento que se deseja determinar na amostra. O programa também faz, automaticamente, as correções para o tempo de decaimento que ocorre para cada elemento na amostra e no padrão, entre uma e outra contagem, quando fornecemos o tempo exato em que são realizadas as medidas da atividade.

Formatado: Fonte: Não Negrito

Formatado: Fonte: Negrito, Sem sublinhado

3.4.2.5 - Cálculo dos Limites de Detecção

Os limites de detecção da técnica AAN, obtidos neste trabalho na análise do sedimento, foram calculados utilizando-se a expressão descrita abaixo (KEITH, 1983)

para cada elemento determinado nos materiais de referência NIST SRM 2704 (Buffalo River Sediment) e IAEA Soil-7 (Solo) Os valores utilizados nos cálculos foram médias de 3 determinações.

$$LD = \frac{3 \cdot \sqrt{Bg}}{T}$$

Onde: Bg é o valor da contagem do background no fotópico do elemento de interesse (em cps) no material de referência e T é o tempo vivo (em segundos) = tempo de contagem

Os respectivos limites de detecção para cada elemento determinado por AAN encontram-se descritos na Tabela 20.

Tabela 20 - Limites de detecção da técnica de AAN

<u>Elemento</u>	<u>NIST</u> <u>(mg kg⁻¹)</u>	<u>IAEA</u> <u>(mg kg⁻¹)</u>	<u>Elemento</u>	<u>NIST</u> <u>(mg kg⁻¹)</u>	<u>IAEA</u> <u>(mg kg⁻¹)</u>
As	0,63	0,30	Nd	---	3,03
Ba	58	42	Rb	4,51	5,07
Br	0,50	0,24	Sb	0,20	0,14
Ce	0,43	0,43	Sc	0,01	0,01
Co	0,09	0,09	Se	0,24	0,23
Cr	1,09	0,99	Sm	0,11	0,08
Cs	0,15	0,19	Ta	---	0,07
Eu	0,03	0,03	Tb	---	0,10
Fe (%)	0,01	0,01	Th	0,46	0,48
Hf	0,11	0,12	U	0,32	0,30
La	0,24	0,19	Yb	0,21	0,23
Lu	0,07	0,04	Zn	2,8	3,6
Na (%)	19,3	10,7	Zr	37	44

3.4.3. Validação das Metodologias Analíticas

Efetuou-se a validação das metodologias de AAS e ICP OES, conforme o descrito no item 2.4.4, com a verificação dos limites de detecção, quantificação, faixas de trabalho, linearidades analíticas, exatidão e recuperação.

Para verificação da exatidão e recuperação dos métodos analíticos foram analisados os materiais de referência certificados, NIST SRM 2711 (Montana Soil), NIST SRM 2782 (Industrial Sludge); WQB-3 (Lake Ontario Blended Sediment for Trace Elements - Environmental Canada) e BEN (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados para quase todos os elementos determinados (Anexo 1).

Formatado: Sem sublinhado

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Formatado: Sem sublinhado

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Formatado: Sem sublinhado

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Formatado: Fonte: Não Negrito, Sem sublinhado

Os procedimentos de digestão e ativação dos materiais de referência foram os mesmos utilizados para as amostras.

A validação da técnica de AAN quanto à precisão e exatidão, foi feita por meio da análise dos materiais de referência *NIST SRM 2711*, *WQB-3* e *BEN*.

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão

Nesse capítulo estão apresentados os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência e das amostras de sedimento, pelas diferentes técnicas analíticas.

As determinações dos elementos foram efetuadas nas frações total (<2mm) e fina (<0,063mm) do sedimento por diferentes técnicas, conforme apresentado na Tabela 21 a seguir:

Tabela 21 - Frações, elementos e técnicas utilizadas no presente estudo

Fração	Al	As	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr				
<2mm (total)	ICP OES	GFAAS	FAAS	--	FAAS	--	--	FAAS				
<0,063mm (fina)	ICP OES	AAN	ICP OES	AAN	FAAS	AAN	AAN	ICP OES				
			AAN		ICP OES							
Fração	Cs	Cu	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La				
<2mm (total)	--	AAS	ICP OES	--	ICP OES	--	CVAAS	--				
<0,063mm (fina)	AAN	ICP OES	AAN	ICP OES	AAN	CVAAS	AAN	AAN				
				AAN								
Fracão	Lu	Mn	Na	Nd	Ni	Pb	Rb	Sb				
<2mm (total)	--	FAAS	ICP OES	--	ICP OES	FAAS	ICP OES	--				
<0,063mm (fina)	AAN	ICP OES	AAN	AAN	ICP OES	FAAS	ICP OES	AAN				
Fracão	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Sc	Se	Sm
<2mm (total)	--	GFAAS	--	--	--	--	--	--	AAS	ICP OES	--	GFAAS
<0,063mm (fina)	AAN	--	AAN	AAN	AAN	AAN	AAN	AAN	ICP OES	AAN	--	AAN

ICP OES - Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado ; FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama; GFAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite; CVAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio e AAN - Análise por Ativação Neutrônica

4.1 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS) E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA (ICP OES)

4.1.1 – Validação das Metodologias

Os resultados obtidos por meio da técnica de AAS e ICP OES, para validação de metodologia se encontram apresentados nos itens seguintes.

4.1.1.1 - Linearidade Analítica

As curvas analíticas utilizadas para a conversão do sinal analítico para concentração, foram preparadas à partir de soluções padrão certificadas, e apresentaram coeficiente de linearidade superiores a 99.5%.

4.1.1.2 - Análise de Brancos

As soluções de branco apresentaram sinais analíticos inferiores aos sinais referentes aos valores de Limite de Detecção do Método.

4.1.1.3 - Exatidão e Recuperação

WQB-3

O certificado do material de referência WQB informa os valores certificados de concentração total para os elementos (Cu, Fe, Pb, Mn, Ni e Zn), concentração total não certificados para os elementos (Cd e Cr) e concentração recuperável (valor orientador), utilizado nas técnicas de avaliação ambiental que utilizam como método de preparo das amostras o método U. S. EPA 3051 (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn).

Na análise dos valores apresentados pelo certificado do MR, verificou-se que os valores de concentração recuperável se encontravam dentro da faixa de incerteza de medição dos valores certificados, para todos os casos. Dessa forma, optou-se pela utilização dos valores de concentração total (que possuem a informação das incertezas de medição) para Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

NIST 2782

O certificado do material de referência NIST 2782 informa os valores de concentração total certificados para os elementos (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn), valor de referência de concentração total (Al, Ba e Fe), valor de concentração para elementos não certificados (Mn) e valor de referência de concentração recuperável, utilizado nas técnicas de avaliação ambiental que utilizam como método de preparo das amostras o método U. S. EPA 3051 (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), com informação das incertezas de medição.

Dessa forma, optou-se pela utilização dos valores de concentração recuperável, exceto para Cd, que possui somente o valor certificado da concentração total.

NIST 2711

O certificado do material de referência NIST 2711 informa os valores de concentração total certificados para os elementos (Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), valor de concentração para não certificado para Cr e valor de referência de concentração recuperável (valor orientador), utilizado nas técnicas de avaliação ambiental que utilizam como método de preparo das amostras o método U. S. EPA 3051, para os elementos Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, com informação do intervalo de valores obtidos na análise do material de referência por diversos laboratórios.

Dessa forma, optou-se pela utilização dos valores de concentração recuperável, não sendo possível estimar o Z-score nesse material de referência.

Os valores de Erro Relativo (ER), Z-score (Z), Recuperação (R) e Diferença Relativa entre replicatas (DR), obtidos nas análises dos Materiais de Referência por meio das técnicas de AAS e ICP OES, dos materiais de referência estão apresentados nas Tabelas 22 e 23, respectivamente. Os valores de concentração dos materiais de referência analisados no presente trabalho se encontram apresentados no Anexo 1. Os critérios de aceitabilidade foram: $|Z| < 3$; $75\% < R < 125\%$; ER e DR $< 25\%$.

Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência por AAS (Tabela 22), exceto As (WQB-3) e (NIST 2782), com $|Z| > 3$ e Ba (NIST 2711) com ER e R fora dos limites de aceitabilidade, os demais elementos apresentaram índices de aceitabilidade.

indicando uma boa precisão e exatidão das técnicas analíticas e do método de digestão utilizados.

Para a análise de Z-score utilizou-se uma incerteza de medição do método de 20% para As e Se, e 10% para os demais elementos.

Tabela 22 – Valores de ER, Z, R e DR, obtidos nas análises dos Materiais de Referência por AAS

<u>WQB-3</u>	<u>As*</u>	<u>Ba**</u>	<u>Cd*</u>	<u>Cr*</u>	<u>Cu*</u>	<u>Hg*</u>	<u>Mn*</u>	<u>Ni*</u>	<u>Pb*</u>	<u>Se*</u>	<u>Zn*</u>
<u>ER</u>	-19.3	---	-7.8	-23.1	16.9	-17.5	---	-11.8	-4.8	-22.6	---
<u>Z</u>	4.5	---	-0.2	-0.9	0.6	-0.9	---	-0.8	-0.2	-1.0	---
<u>R</u>	85.3	---	92.2	76.9	116.9	82.5	---	88.2	95.2	77.4	---
<u>DR</u>	10.8	---	---	6.5	6.5	---	---	6.4	1.4	---	---

<u>NIST 2782</u>	<u>As*</u>	<u>Ba</u>	<u>Cd</u>	<u>Cr</u>	<u>Cu</u>	<u>Hg*</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Pb</u>	<u>Se*</u>	<u>Zn</u>
<u>ER</u>	-22.7	---	---	---	---	-20.0	---	---	---	---	---
<u>Z</u>	3.9	---	---	---	---	-0.8	---	---	---	---	---
<u>R</u>	77.3	---	---	---	---	80.0	---	---	---	---	---
<u>DR</u>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

<u>NIST 2711</u>	<u>As</u>	<u>Ba**</u>	<u>Cd**</u>	<u>Cr**</u>	<u>Cu**</u>	<u>Hg*</u>	<u>Mn**</u>	<u>Ni**</u>	<u>Pb**</u>	<u>Se**</u>	<u>Zn**</u>
<u>ER</u>	---	-28.1	-5.3	---	6.1	8.5	---	---	-12.3	---	-13.0
<u>Z</u>	---	-1.6	-0.8	---	0.6	0.4	---	---	-1.3	---	-1.5
<u>R</u>	---	72.0	94.7	---	106.1	108.5	---	---	87.7	---	87.0
<u>DR</u>	---	6.8	6.6	---	6.5	---	---	---	5.3	---	6.5

* Utilizado como valor de referência o valor de metal total

** Utilizado como valor de referência o valor de metal extraível

Formatado: Fonte: 8 pt

Tabela 23 – Valores de ER, Z, R e DR, obtidos nas análises dos Materiais de Referência por ICP OES

<u>WQB-3</u>	<u>Al**</u>	<u>Ba**</u>	<u>Cd*</u>	<u>Cr*</u>	<u>Cu*</u>	<u>Fe*</u>	<u>Mn*</u>	<u>Ni*</u>	<u>Pb*</u>	<u>Zn*</u>
<u>ER</u>	---	---	173.1	---	-4.4	-16.3	-11.1	-2.3	-3.3	-6.9
<u>Z</u>	---	---	4.7	---	-0.2	-1.5	-1.0	-0.2	-0.1	-0.6
<u>R</u>	---	---	273.1	---	95.6	83.7	88.9	97.7	96.7	93.1
<u>DR</u>	---	---	17.1	---	11.8	2.4	11.9	9.3	8.0	9.9

<u>NIST 2782</u>	<u>Al**</u>	<u>Ba**</u>	<u>Cd*</u>	<u>Cr**</u>	<u>Cu**</u>	<u>Fe**</u>	<u>Mn**</u>	<u>Ni**</u>	<u>Pb**</u>	<u>Zn**</u>
<u>ER</u>	9.8	-17.3	801.2	-4.2	-6.1	0.9	-12.1	7.4	-13.0	6.3
<u>Z</u>	1.0	-1.9	12.7	-0.3	-0.9	0.1	-1.4	0.8	-1.5	0.7
<u>R</u>	109.8	82.7	901.2	95.8	93.9	100.9	87.9	107.4	87.0	106.3
<u>DR</u>	7.3	1.1	1.6	3.3	2.1	1.2	1.5	0.7	1.6	1.2

<u>NIST 2711</u>	<u>Al**</u>	<u>Ba**</u>	<u>Cd*</u>	<u>Cr**</u>	<u>Cu**</u>	<u>Fe**</u>	<u>Mn**</u>	<u>Ni**</u>	<u>Pb**</u>	<u>Zn**</u>
<u>ER</u>	26.3	-14.7	-1.4	-10.2	3.1	---	-9.6	-2.2	-9.5	-5.9
<u>Z</u>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
<u>R</u>	126.3	83.0	89.9	80.4	98.6	---	89.0	92.9	87.4	89.7
<u>DR</u>	6.6	1.2	11.4	1.9	14.2	---	1.3	9.5	9.9	11.3

* Utilizado como valor de referência o valor de metal total

** Utilizado como valor de referência o valor metal extraível

Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência por ICP OES (Tabela 23), com exceção de Cd (WQB-3) e (NIST 2782), com ER, Z e R fora dos limites de aceitabilidade, e Al (NIST 2711), com ER e R fora dos limites de aceitabilidade, todos os demais elementos apresentaram índices de aceitabilidade, indicando uma boa precisão e exatidão da técnica analítica e do procedimento de digestão utilizados. Para o Al (NIST 2711), o resultado obtido na determinação (2,27%), se encontra dentro do intervalo dos valores obtidos entre os 5 laboratórios (de 1,2% a 2,3%), apresentado pelo certificado.

Para a análise de Z-score utilizou-se uma incerteza de medição do método de 7%.

4.1.2 – Análise das Amostras de Sedimento por AAS e ICP OES

Uma vez realizada a validação das metodologias, foram realizadas as análises das amostras de sedimento.

4.1.2.1 - Espectrometria de Absorção Atômica

Os resultados das determinações por meio das técnicas de AAS (FAAS, GFAAS e CVAAS), estão apresentados na Tabela 24.

Os resultados obtidos para Cd (Tabela 24), apresentaram, em sua maioria, teores inferiores ao limite de quantificação do método de $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Para o Pb, com exceção da amostra composta P-3, foram obtidos teores superiores ao limite de quantificação de 20 mg kg^{-1} . Comparando-se os valores obtidos no presente trabalho com os valores orientadores de TEL e PEL para Cd e Pb, verificou-se que todos os resultados estão abaixo dos valores de PEL (Cd: 3,5 e Pb: $91,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Os pontos 2 e 3, na determinação de Pb, para todas as amostras, apresentaram resultados abaixo de TEL; os pontos 1 e 4, apresentaram resultados abaixo dos valores de TEL apenas para P1-30 (profundidade de 20 a 30 cm) e P4-10 (profundidade de 5 a 10 cm). Por meio da técnica de FAAS, nas condições do presente trabalho, (massa: 0,50 g e volume final: 50 mL), o limite de quantificação obtido para Cd, foi superior aos valores de TEL (Cd: $0,60 \text{ mg kg}^{-1}$), não permitindo uma comparação com esse valor orientador.

Com relação aos valores de Se, não foi possível uma comparação, pois não existem valores orientadores. Entretanto, pudemos observar um acréscimo de concentração do ponto 1 para o ponto 4.

Os resultados obtidos para As, com exceção do ponto 1, apresentaram teores inferiores ao valor orientador de PEL (17 mg kg^{-1}) e, em geral, acima do valor orientador TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Com relação aos valores de concentração de Hg, o ponto 1 apresentou valores acima do valor orientador TEL ($0,17 \text{ mg kg}^{-1}$) e todos os demais pontos apresentaram teores acima do valor orientador PEL ($0,49 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tabela 24 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) na análise das amostras de sedimento por AAS, fração total (partículas < 2mm)

Ponto	Amostra	As ^(b)	Ba ^(a)	Cd ^(a)	Cr ^(a)	Cu ^(a)	Hg ^(c)	Mn ^(a)	Ni ^(a)	Pb ^(a)	Se ^(b)	Zn ^(a)
P1	P1-5	27,4	63,2	n.d.	47,7	5852	0,37	554	12,6	44,1	0,84	89,5
	P1-10	13,4	60,2	n.d.	47,1	5796	0,53	568	12,5	42,9	0,41	89,7
	P1-20	31,4	68,9	n.d.	11,6	6349	0,22	540	17,0	44,9	1,03	90,4
	P1-30	14,7	33,4	n.d.	38,1	2171	0,42	259	12,7	30,0	0,22	75,6
	P1-C	40,0	61,9	n.d.	n.d.	2822	0,36	433	14,9	35,9	0,79	75,1
P2	P2-5	12,3	68,6	n.d.	21,9	2853	9,13	358	18,7	30,2	0,73	112
	P2-10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	P2-20	6,24	68,8	n.d.	11,0	3874	13,2	269	17,3	30,4	0,34	110
	P2-30	10,1	65,7	n.d.	12,8	1801	31,9	188	17,3	29,2	0,62	86,4
P3	P2-C	14,8	66,4	n.d.	9,43	1801	4,25	5,90	15,9	32,5	0,79	104
	P3-5	6,66	79,2	1,34	52,1	164	16,5	229	14,8	31,3	0,47	237
	P3-10	7,78	85,4	1,15	58,0	137	11,6	211	18,1	33,5	0,74	243
	P3-20	7,85	83,3	n.d.	52,9	138	10,9	247	17,1	31,5	0,71	240
	P3-30	5,43	72,7	n.d.	48,0	104	12,5	166	15,8	26,7	0,42	136
P4	P3-C	4,94	58,5	n.d.	38,8	101	24,0	173	14,5	n.d.	0,30	155
	P4-5	11,7	127,9	n.d.	70,7	77,3	38,7	185	26,4	37,0	0,84	388
	P4-10	12,3	80,5	3,07	70,9	72,6	30,2	180	27,9	33,7	0,84	439
	P4-20	13,9	79,9	4,38	66,6	72,3	29,5	167	26,3	35,5	0,91	338
	P4-30	13,3	79,3	4,09	76,5	67,3	30,1	213	32,0	45,0	0,92	319
Valores	P4-C	11,0	77,6	4,07	47,7	64,9	45,0	147	20,1	44,1	0,59	375
	TEL	5,9	--	0,6	37,3	35,7	0,17	--	18,0	35	--	123
	PEL	17	--	3,5	90	197	0,486	--	35,9	91,3	--	315

Valores Orient. : ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables, atualizado em 2002 (comparação com fração total, partículas < 2mm)

n.q. : Valores abaixo dos limites de quantificação do método, Cd = $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr = $7,00 \text{ mg kg}^{-1}$; Pb = 20 mg kg^{-1}

As e Se : determinação efetuada na amostra bruta e cálculo na base seca

^(a) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por chama (FAAS)

^(b) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por forno de grafite (GFAAS)

^(c) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, com geração de vapor frio (CVAAS)

A amostra P2-10 não pode ser analisada, pois foi perdida durante procedimento analítico.

Os demais elementos que possuem valores orientadores (Cu, Cr, Hg, Ni e Zn) e os demais elementos determinados, serão discutidos no próximo item.

4.1.2.2 - Espectrometria de Emissão Ótica (ICP OES)

Os resultados da análise de sedimento por meio da técnica de ICP OES em ambas as frações (fina e total), estão apresentados na Tabela 25.

Os resultados de concentração dos elementos Al, Ba, Fe e Mn apresentaram pequenas variações nos pontos de coleta, sendo em geral menores no ponto de captação (ponto 1), exceto para o Mn. Para esses elementos, não existem valores orientadores.

Para os elementos Cr, Ni e Pb, verificou-se pequena variação de concentração entre os pontos de coleta de sedimento. Comparando-se os valores obtidos no presente trabalho com os valores orientadores, verificou-se que todos os teores se encontraram abaixo dos valores orientadores de PEL (Cr: 90 mg kg⁻¹, Ni: 35,9 mg kg⁻¹ e Pb: 91,3 mg kg⁻¹). Em geral, os valores de concentração para esses elementos se encontraram acima dos valores de TEL (Cr: 37,3 mg kg⁻¹, Ni: 18,0 mg kg⁻¹ e Pb: 35,0 mg kg⁻¹), nos 4 pontos amostrados.

Para o elemento Zn, observou-se uma tendência de acréscimo de concentração do ponto 1 para o ponto 4. No ponto 1, todos os valores de concentração se encontraram abaixo do valor de TEL (123 mg kg⁻¹); o ponto 2 e 3, apresentaram valores acima de TEL, mas abaixo de PEL (315 mg kg⁻¹); finalmente, o ponto 4 apresentou valores acima de PEL, para todas as amostras.

Para o Cu, observou-se uma tendência de decréscimo de concentração do ponto 1 para o ponto 4, comportamento esse oposto ao apresentado pelo Zn. Todos os valores de concentração de Cu das amostras dos pontos 1 e 2, estiveram acima do valor de PEL (197 mg kg⁻¹). Nos pontos 3 e 4, todos os valores de concentração das amostras foram superiores ao valor de TEL (35,7 mg kg⁻¹), porém inferiores aos valores de PEL.

Tabela 25 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) na análise das amostras de sedimento por ICP OES, nas frações fina (partículas < 0,063mm) e total (partículas < 2mm)

Ponto	Amostra	AI (%)		Ba		Cd		Cr		Cu		Fe (%)		Mn		Ni		Pb		Zn	
		Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina
<u>P1</u>	P1-5	2,08	2,49	66,8	77,9	12,1	12,7	42,2	44,6	4403	4510	5,97	6,59	629	591	16,4	19,1	58,9	71,7	105	98,6
	P1-10	1,86	2,10	61,0	78,9	10,6	11,7	41,3	43,4	4654	4650	5,30	6,74	649	765	15,5	17,9	59,8	64,2	106	95,2
	P1-20	2,71	2,52	77,6	88,8	12,9	12,7	46,1	46,0	5389	6040	6,37	7,29	639	731	20,5	19,9	66,3	73,0	110	102
	P1-30	--	2,00	--	71,9	--	9,39	--	47	--	3200	--	6,20	--	421	--	19,5	--	62,0	--	88,0
<u>P2</u>	P1-C	2,73	2,13	69,4	61,1	13,4	11,3	49,4	45,8	2500	2740	6,41	7,09	486	535	18,8	15,8	63,1	57,9	87,1	76,9
	P2-5	4,32	3,82	95,6	88,0	13,2	12,5	50,5	54,5	2251	2260	6,33	7,01	391	436	21,6	24,6	67,5	86,2	124	128
	P2-10	--	4,50	--	97,9	--	10,7	--	52,1	--	2100	--	7,68	--	360	--	23,4	--	77,3	--	126
	P2-20	3,06	4,10	77,2	103	11,9	12,3	47,2	54,5	2260	2440	5,75	6,62	274	313	21,0	23,3	56,3	72,5	119	124
	P2-30	2,44	4,79	63,0	105	7,83	10	46,3	58,6	3336	3490	3,86	5,56	187	237	17,8	29,7	49,1	74,2	99,3	121
<u>P3</u>	P2-C	2,67	3,98	69,5	95,9	12,0	13,4	49,8	60,1	1388	1600	5,82	7,91	349	406	17,8	25,1	60,3	82,0	112	113
	P3-5	2,98	3,81	82,1	107	10,3	11,7	43,0	53,5	133	140	5,02	6,43	232	263	18,6	22	54,8	77,5	224	226
	P3-10	4,17	2,86	98,9	85,1	11,8	11,2	49,8	44,9	110	103	5,84	5,01	223	232	15,0	16,2	61,9	58,1	244	211
	P3-20	3,52	2,70	90,5	89,3	10,5	10,8	44,9	43,8	109	105	5,26	4,67	258	274	19,6	16,2	58,1	58,9	239	216
	P3-30	2,87	3,44	76,2	95,7	8,28	8,9	39,7	43,2	75,2	69,3	4,26	4,69	173	194	18,7	18,4	49,8	56,0	140	142
<u>P4</u>	P3-C	2,19	3,20	60,0	102	7,60	11,6	31,5	46,7	74,4	115	3,77	6,50	172	294	18,6	16,5	40,9	63,2	155	225
	P4-5	4,09	3,26	149	132	14,5	14,2	58,8	56,9	50,3	41,3	7,00	7,82	187	245	15,0	21,7	66,1	68,4	372	344
	P4-10	3,51	3,51	95,0	93,6	13,8	13,4	58,4	65,4	47,7	47,1	6,83	8,04	180	189	19,6	20,9	66,3	75,6	421	362
	P4-20	3,63	4,02	94,3	107	14,5	14,6	60,4	61,4	47,5	49,7	7,20	8,92	167	195	18,7	23,0	69,7	72,3	325	328
	P4-30	4,54	4,77	124	115	16,6	14,1	68,3	63,4	50,7	50,2	7,69	8,46	236	174	16,8	24,8	80,0	73,8	309	300
<u>Val.</u> <u>Orient.</u>	TEL	--	--	0,6	37,3	35,7	--	--	--	--	18,0*	35	123								
	PEL	--	--	3,5	90	197	--	--	--	--	35,9*	91,3	315								

Valores Orient. : ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables, atualizado em 2002 (comparação com a fração total, partículas < 2mm)

As amostras P1-30, fração total e P2-10, fração fina, não puderam ser analisadas, pois foram perdidas durante o procedimento analítico.

Com relação ao Cd, todos os valores de concentração encontrados estiveram acima dos valores de PEL ($3,50 \text{ mg kg}^{-1}$). Vale salientar que os valores de ER, Z e R, na validação do método, na análise dos materiais de referência WQB-3 e NIST 2782 não atenderam os critérios de aceitabilidade (ER < 25% ; $|Z| < 3$ e R entre 75 e 125%). Na investigação desse fato, verificou-se uma interferência da matriz sedimento demonstrada através do valor de ruído de fundo (background), muito superior àquele apresentado para as soluções padrão. A partir dessas considerações, concluiu-se que os valores obtidos para Cd em sedimento por meio da técnica de ICP OES, não são confiáveis.

Para o elemento Pb, embora os valores de ER, Z e R na validação do método, na análise dos materiais de referência tenham atendido aos critérios de aceitabilidade, na determinação das amostras de sedimento, verificou-se o mesmo problema apresentado pelo elemento Cd (alto valor de ruído de fundo).

4.1.2.3 - Estudo Comparativo entre os resultados de análise obtidos a partir das frações fina e total e as técnicas analíticas FAAS e ICP OES

Com base nos resultados dos elementos obtidos por meio das técnicas de FAAS e ICP OES, foram efetuados dois estudos comparativos:

- Verificação de semelhança entre os resultados obtidos para a fração fina (< 0,063mm) e fração total (< 2mm).
- Verificação de semelhança entre as técnicas analíticas de FAAS e ICP OES.

Formatados: Marcadores e numeração

A verificação de semelhança entre a fração fina e a fração total, foi efetuado utilizando-se os resultados obtidos para as amostras, por meio da técnica analítica de ICP OES. Nessa verificação foram analisados os resultados dos elementos Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, para cada ponto de amostragem. Os elementos Cd e Pb, não puderam ser comparados, uma vez que os resultados para esses elementos, obtidos por meio da técnica de ICP OES, não foram considerados confiáveis.

A verificação de semelhança entre as técnicas analíticas de FAAS e ICP OES, foi efetuada a partir da análise dos resultados obtidos, para as amostras na fração total (partículas < 2mm), por ambas as técnicas. Nessa verificação, foram analisados os resultados dos elementos Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, e Zn, para cada ponto de amostragem. Os elementos Cd e Pb, não puderam ser comparados, uma vez que os resultados para esses elementos, obtidos por meio da técnica de FAAS, apresentaram valores inferiores

aos limites de quantificação do método e os resultados obtidos por meio da técnica de ICP OES, não foram considerados confiáveis.

Para efetuar os estudos comparativos, utilizaram-se testes estatísticos de comparação de variâncias (teste F) e comparação de médias (teste t), conforme descrito no item 2.4.5.

As Tabelas 26 e 27 apresentam os dados das médias, variâncias e os valores de F e t utilizados na comparação entre os resultados, para o estudo de comparação entre as frações fina e total e estudo de comparação entre FAAS e ICP OES, respectivamente.

Os valores de $F_{crítico}$ e $t_{crítico}$, encontram-se apresentados no Anexo 4.

Ponto 1 : De acordo com o teste F e o teste t, as variâncias e as médias dos resultados das amostras peneiradas em malha 0,063mm e 2mm são semelhantes, exceto para o Fe, que apresentou variância semelhante e média diferente.

Ponto 2: De acordo com o teste F e o teste t, as variâncias e as médias dos resultados das amostras peneiradas em malha 0,063mm e 2mm são semelhantes, exceto para a determinação de Al, Ba, Cr e Ni, que apresentaram variâncias semelhantes e médias diferentes.

Ponto 3: De acordo com o teste F e o teste t, as variâncias e as médias dos resultados das amostras peneiradas em malha 0,063mm e 2mm são semelhantes.

Ponto 4 : De acordo com o teste F e o teste t, as variâncias e as médias dos resultados das amostras peneiradas em malha 0,063mm e 2mm são semelhantes, exceto para a determinação de Cu, que apresentou média semelhante e variância diferente.

=

Tabela 26 - Comparação entre os resultados obtidos pela técnica de ICP OES para as frações fina e total (mg kg⁻¹), nos diferentes pontos de amostragem.

<u>Ponto 1</u>	<u>Al</u>		<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Fe</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Zn</u>	
	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina
Xm	23445	22480	68,7	75,7	44,8	45,3	4237	4228	60126	67820	601	609	17,8	18,4	102	92
n	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5
S ²	2E+07	6E+06	47,9	104	14,1	1,77	2E+06	2E+06	3E+07	2E+07	5910	20091	5,25	2,74	102	98,4
F	3,42		2,16		7,93		1,12		1,44		3,40		1,92		1,04	
F crítico	9,98		15,1		9,98		15,1		15,1		15,1		9,98		9,98	
t	0,42		-1,17		-0,31		0,01		-2,46		-0,10		-0,50		1,46	
t crítico	-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36	
<u>Ponto 2</u>	<u>Al</u>		<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Fe</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Zn</u>	
	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina
Xm	31241	42380	76,3	98,0	48,4	56,0	2309	2378	54407	69560	300	350	19,6	25,2	113	122
n	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5
S ²	7E+07	2e+07	199	44,6	4,09	10,8	6E+05	5E+05	1E+08	9E+07	7990	6192	4,20	6,87	112	32,8
F	4,46		4,47		2,64		1,31		1,35		1,29		1,64		3,42	
F crítico	9,98		9,98		15,1		9,98		9,98		9,98		15,1		9,98	
t	-2,65		-3,06		-3,99		-0,14		-2,25		-0,90		-3,53		-1,64	
t crítico	-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36		-2,36 à 2,36	

Tabela 26 – Continuação

Ponto 3	Al		Ba		Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Zn	
	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina
Xm	31429	32020	81,6	95,8	41,8	46,4	100	106	48309	54600	212	251	18,1	17,8	201	204
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S ²	6E+07	2E+07	218,3	80,2	46,2	17,4	626	652	7,E+07	9,E+07	1443	1533	3	5	2390	1247
E	2,77		2,72		2,65		1,04		1,27		1,06		1,67		1,92	
F crítico	9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60	
t	-0,15		-1,84		-1,30		-0,38		-1,14		-1,63		0,27		-0,12	
t crítico	-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31	
Ponto 4	Al		Ba		Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Zn	
	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina	Total	Fina
Xm	40016	39540	117	113	61,0	62,0	48,4	49,5	68374	79720	185	200	19,2	23,4	358	346
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S ²	2E+07	4E+07	520	196	17,2	10,2	4,26	42,4	7E+07	7E+07	913	714	18,0	5,37	1926	1344
E	1,95		2,65		1,69		9,95		1,08		1,28		3,36		1,43	
F crítico	9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60	
t	0,15		0,34		-0,43		-0,37		0,001		-0,81		-1,92		0,47	
t crítico	-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,36 a 2,36		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31		-2,31 a 2,31	

De um modo geral, pode-se afirmar que para essas amostras de sedimento, não houveram diferenças significativas entre os resultados, obtidos para as amostras peneiradas em malha 0,063mm e malha 2 mm, sugerindo que essas amostras de sedimento são constituídas, principalmente, pelas frações mineralógicas silte e argila (partículas < 0,063mm), confirmando os dados de análise granulométrica apresentados no Relatório de Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2004 (CETESB, 2005), com valores de 41,7% areia, 16,2% silte e 42,0% argila, para a região próxima ao ponto 1 e valores de 23,2% silte e 63,75% argila, para a região próxima ao ponto 2. Para os pontos 3 e 4, não são apresentados dados no relatório.

Discutem-se a seguir, os resultados apresentados na Tabela 27:

Ponto 1: De um modo geral, não existem diferenças significativas entre os resultados obtidos por meio das técnicas de ICP OES e FAAS. O elemento Cr apresentou diferença entre variâncias e os elementos Ni e Pb apresentaram diferenças entre médias.

Ponto 2: De um modo geral, não existem diferenças significativas entre os resultados obtidos por meio das técnicas de ICP OES e FAAS. O elemento Ba, apresentou diferença entre variâncias e o Cr, apresentou diferença entre médias. O elemento Pb, apresentou resultados considerados diferentes, tanto entre variâncias, quanto entre médias.

Ponto 3: Para todos os metais verificou-se igualdade de variâncias, exceto para Pb que apresentou diferença entre médias.

Ponto 4: Para todos os metais, verificou-se variâncias semelhantes entre as duas técnicas de determinação. Os elementos Cr, Ni e Pb apresentaram diferença entre médias.

De um modo geral, não existem diferenças significativas entre as duas técnicas analíticas, exceto para Pb, que em todos os casos apresentou diferença entre médias. Vale salientar que as determinações dos elementos por ambas as técnicas, foram efetuadas na mesma amostra digerida.

Tabela 27 - Comparação entre os resultados obtidos por meio das técnicas de ICP OES e FAAS (mg kg^{-1}), nos diferentes pontos de amostragem.

<u>Ponto 1</u>	<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Pb</u>		<u>Zn</u>	
	<u>ICP</u>	<u>AAS</u>												
Xm	62,1	57,5	42,6	30,1	3679	4598	533	471	17,2	13,9	57,7	39,6	98,1	84,1
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S ²	256	193	34,6	398	3,6E+06	4,6E+06	27271	16868	5,62	3,93	104	41,5	148	63,0
E	1,33		11,5		1,40		1,62		1,43		2,51		2,35	
F crítico	9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60	
t	0,48		1,35		-0,81		0,66		2,36		3,36		2,17	
t crítico	-2,31 à 2,31													
<u>Ponto 2</u>	<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Pb</u>		<u>Zn</u>	
	<u>ICP</u>	<u>AAS</u>												
Xm	76,3	67,4	48,4	13,8	2309	2582	300	205	19,6	17,3	58,3	30,6	113	103
n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
S ²	199	2,37	4,09	31,1	636245	987542	7990	22426	4,20	1,33	59,2	1,88	112	134
E	84,1		7,61		1,55		2,81		3,17		31,5		1,19	
F crítico	15,44		15,44		15,44		15,44		15,44		15,44		15,44	
t	1,26		11,68		-0,43		1,09		1,90		7,10		1,33	
t crítico	-2,47 à 2,47													
<u>Ponto 3</u>	<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Pb</u>		<u>Zn</u>	
	<u>ICP</u>	<u>AAS</u>												
Xm	81,6	75,8	41,8	49,9	100	129	212	205	18,1	16,0	53,1	28,6	201	202
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S ²	218	117	46,2	51,6	626	702	1443	1229	3,12	2,31	66,3	29,4	2390	2751
E	1,86		1,12		1,12		1,17		1,35		2,25		1,15	
F crítico	9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60	
t	0,71		-1,85		-1,74		0,27		1,99		5,61		-0,05	
t crítico	-2,31 à 2,31													
<u>Ponto 4</u>	<u>Ba</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Mn</u>		<u>Ni</u>		<u>Pb</u>		<u>Zn</u>	
	<u>ICP</u>	<u>AAS</u>												
Xm	117	89,0	61,0	70,1	48,4	70,9	185	178	19,2	26,5	70,7	38,5	358	372
n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S ²	520	473	17,2	17,8	4,26	23,6	913	585	18,0	18,3	31,8	20,6	1926	2196
E	1,10		1,03		5,54		1,56		1,02		1,54		1,14	
F crítico	9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60		9,60	
t	1,97		-3,44		-9,52		0,40		-2,70		9,94		-0,47	
t crítico	-2,31 à 2,31													

4.1.2.4 – Resultados Finais das Amostras de Sedimento por ICP OES e AAS

Levando-se em consideração os resultados obtidos na análise dos materiais de referência (Tabelas 22 e 23) e os problemas de interferência encontrados nas determinações de Cd e Pb por meio da técnica de ICP OES, adotou-se as seguintes condições, para os elementos determinados, no presente trabalho:

- GFAAS: As e Se
- CVAAS: Hg
- FAAS: Cd e Pb
- ICP OES: Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn

Formatados: Marcadores e numeração

A Tabela 28 apresenta os resultados de concentração para os elementos determinados nas amostras de sedimento, pelas diferentes técnicas analíticas.

Tabela 28 – Resultados de concentração (mg kg^{-1}), obtidos por AAS e ICP OES, para os elementos determinados nas amostras de sedimento (na fração total)

Formatado: Fonte: 8 pt

Formatado: Espaço Antes: 0 pt, Espaçamento entre linhas: simples

Ponto	Amostra	Al ^(a) (%)	As ^(b)	Ba ^(d)	Cd ^(a)	Cr ^(d)	Cu ^(d)	Fe ^(a) (%)	Hg ^(c)	Mn ^(d)	Ni ^(d)	Pb ^(a)	Se ^(b)	Zn ^(d)
P1	P1-5	2,08	27,4	66,8	n.d.	42,2	4403	5,97	0,37	629	16,4	44,1	0,84	105
	P1-10	1,86	13,4	61,0	n.d.	41,3	4654	5,30	0,53	649	15,5	42,9	0,41	106
	P1-20	2,71	31,4	77,6	n.d.	46,1	5389	6,37	0,22	639	20,5	44,9	1,03	110
	P1-30	--	14,7	--	0,66	--	--	--	0,42	--	--	30,0	0,22	--
	P1-C	2,73	40,0	69,4	n.d.	49,4	2500	6,41	0,36	486	18,8	35,9	0,79	87,1
P2	P2-5	4,32	12,3	95,6	n.d.	50,5	2251	6,33	9,13	391	21,6	30,2	0,73	124
	P2-10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	P2-20	3,06	6,24	77,2	n.d.	47,2	2260	5,75	13,2	274	21,0	30,4	0,34	119
	P2-30	2,44	10,1	63,0	n.d.	46,3	3336	3,86	31,9	187	17,8	29,2	0,62	99,3
	P2-C	2,67	14,8	69,5	n.d.	49,8	1388	5,82	4,25	349	17,8	32,5	0,79	112
P3	P3-5	2,98	6,66	82,1	1,34	43,0	133	5,02	16,5	232	18,6	31,3	0,47	224
	P3-10	4,17	7,78	98,9	1,15	49,8	110	5,84	11,6	223	15,0	33,5	0,74	244
	P3-20	3,52	7,85	90,5	n.d.	44,9	109	5,26	10,9	258	19,6	31,5	0,71	239
	P3-30	2,87	5,43	76,2	n.d.	39,7	75,2	4,26	12,5	173	18,7	26,7	0,42	140
	P3-C	2,19	4,94	60,0	n.d.	31,5	74,4	3,77	24,0	172	18,6	n.d.	0,30	155
P4	P4-5	4,09	11,7	149	n.d.	58,8	50,3	7,00	38,7	187	15,0	37,0	0,84	372
	P4-10	3,51	12,3	95,0	3,07	58,4	47,7	6,83	30,2	180	19,6	33,7	0,84	421
	P4-20	3,63	13,9	94,3	4,38	60,4	47,5	7,20	29,5	167	18,7	35,5	0,91	325
	P4-30	4,54	13,3	124	4,09	68,3	50,7	7,69	30,1	236	16,8	45,0	0,92	309
	P4-C	4,24	11,0	122	4,07	59,2	45,7	5,47	45,0	158	26,2	n.d.	0,59	366
Val.	TEL	--	5,9	--	0,6	37,3	35,7	--	0,17	--	18,0*	35	--	123
Orient.	PEL	--	17	--v	3,5	90	197	--	0,49	--	35,9*	91,3	--	315

Valores Orient. : ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables, atualizado em 2002 (comparação com fração total Partículas <2mm)

n.d. : Valores abaixo dos limites de quantificação do método. Cd = 0,7 mg kg^{-1} ; Pb = 20 mg kg^{-1}

As e Se : determinação efetuada na amostra bruta e cálculo na base seca

(a) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por chama (FAAS)

(b) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, com atomização por forno de grafite (GFAAS)

(c) Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica, geração de vapor frio (CVAAS)

(d) Determinação por Espectrometria de Emissão Ótica, plasma de argônio (ICP OES)

4.1.2.5 – Variação da Concentração dos Elementos em Função da Profundidade

Os gráficos a seguir, apresentam a variação da concentração dos elementos com a profundidade, para os pontos de amostragem P1, P2, P3 e P4 (Figuras 24 a 36). Para os elementos que possuem valores orientadores, eles se encontram apresentados nas respectivas Figuras.

As Figuras 37 a 40, apresentam a variação de concentração dos elementos nos pontos P1, P2, P3 e P4, para as amostras compostas.

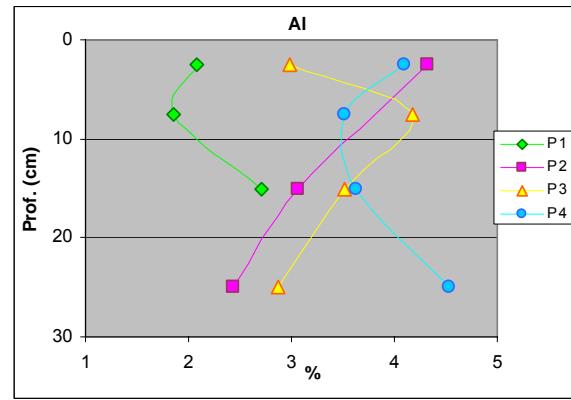


Figura 24: Variação da concentração de Alumínio em função da profundidade

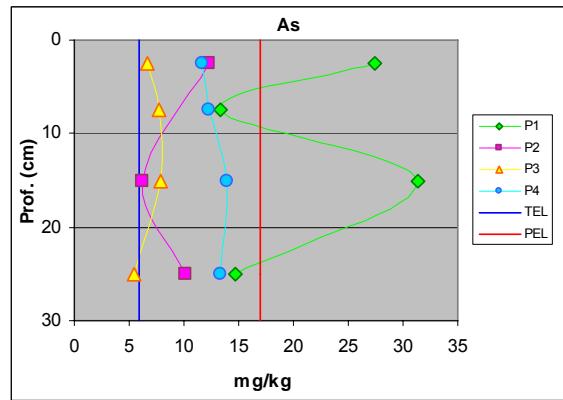


Figura 25: Variação da concentração de Arsênio em função da profundidade

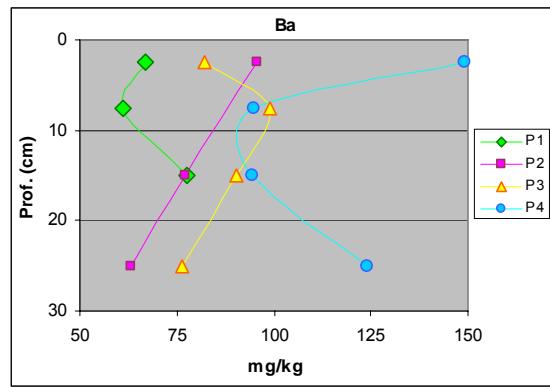


Figura 26: Variação da concentração de Bário em função da profundidade

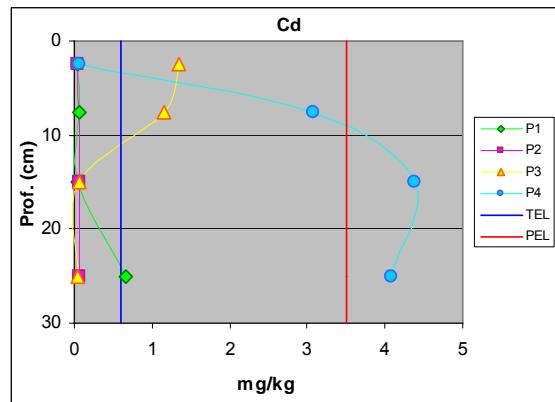


Figura 27: Variação da concentração de Cádmio em função da profundidade

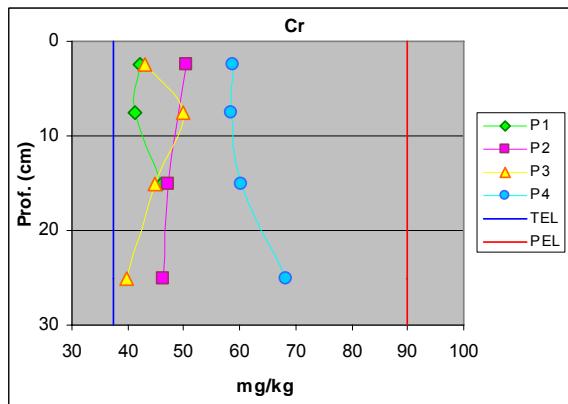


Figura 28: Variação da concentração de Cromo em função da profundidade

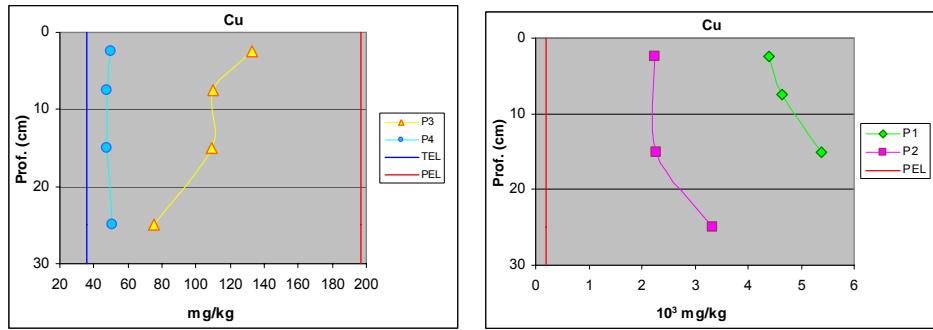


Figura 29: Variação da concentração de Cobre em função da profundidade

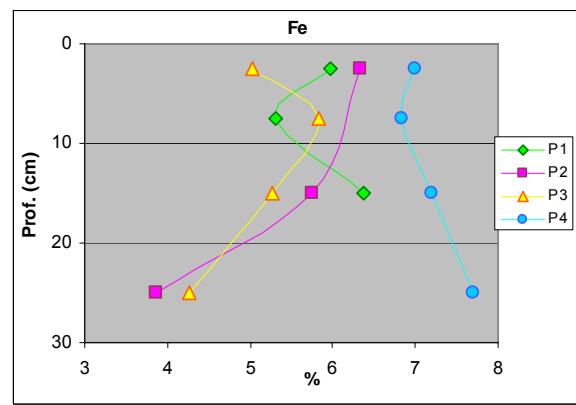


Figura 30: Variação da concentração de Ferro em função da profundidade

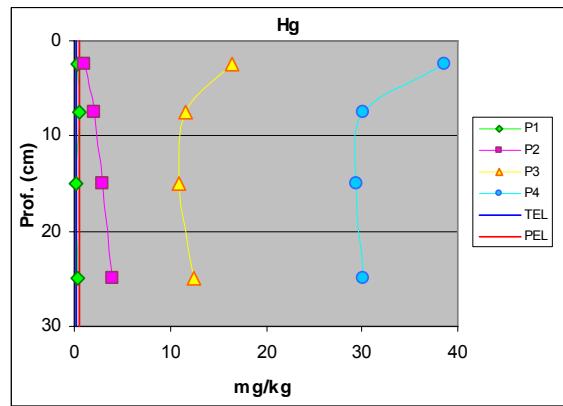


Figura 31: Variação da concentração de Mercúrio em função da profundidade

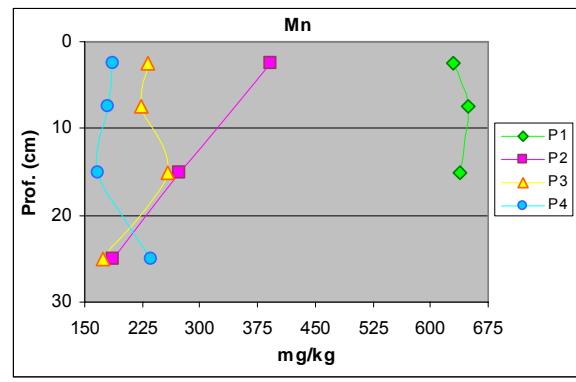


Figura 32: Variação da concentração de Manganês em função da profundidade

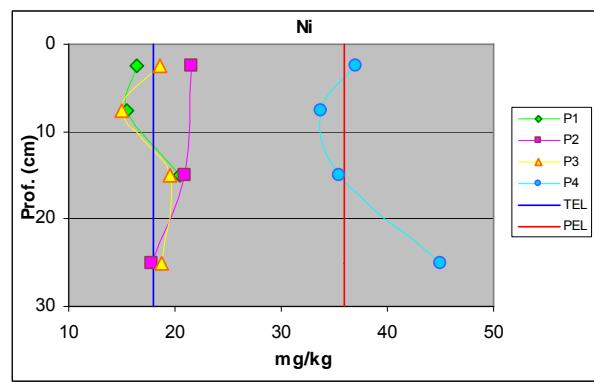


Figura 33: Variação da concentração de Níquel em função da profundidade

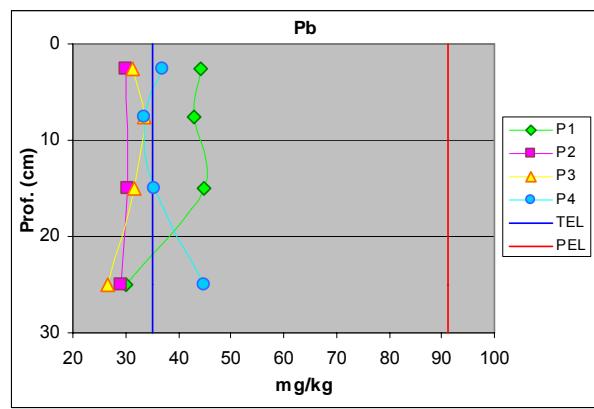


Figura 34: Variação da concentração de Chumbo em função da profundidade

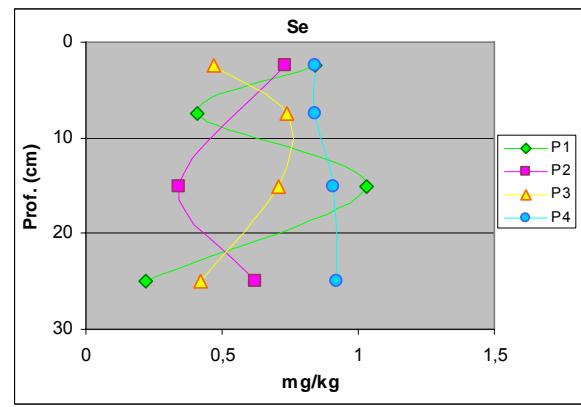


Figura 35: Variação da concentração de Selênio em função da profundidade

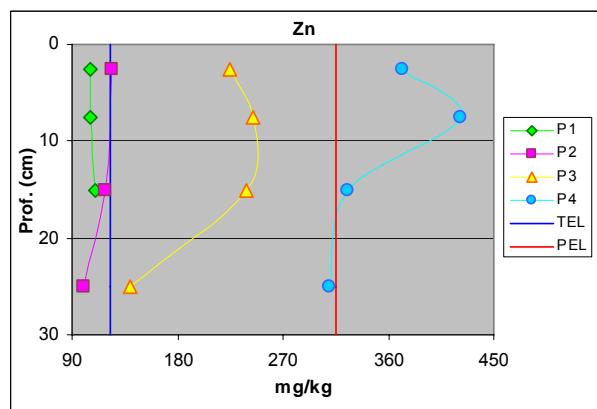


Figura 36: Variação da concentração de Zinco em função da profundidade

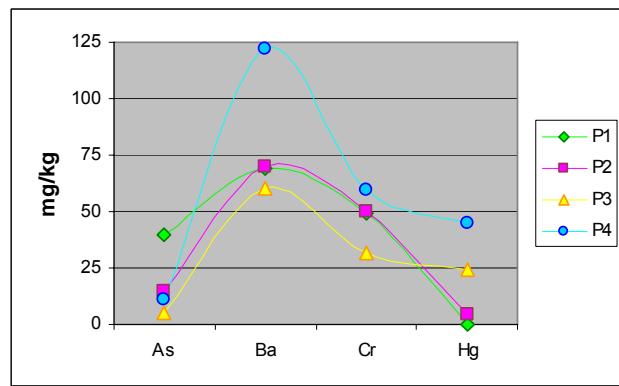


Figura 37: Gráfico da concentração de As, Ba, Cr e Hg nas amostras compostas

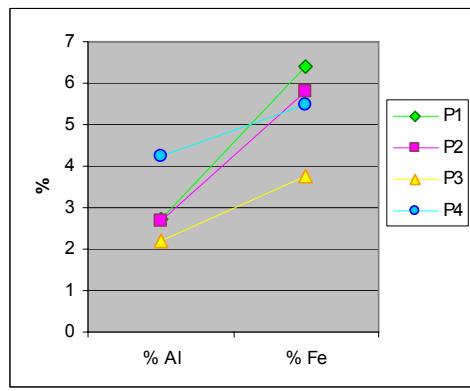


Figura 38: Gráfico da concentração de Al e Fe nas amostras compostas

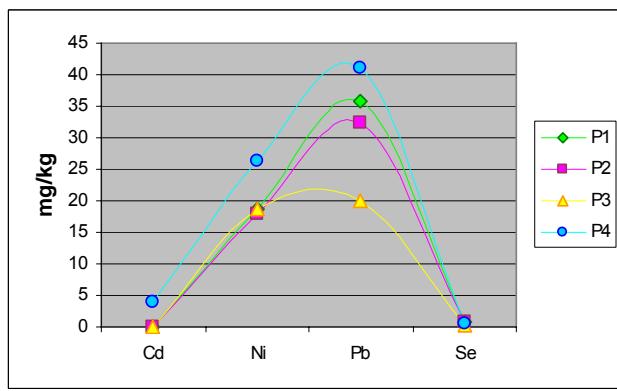


Figura 39: Gráfico da concentração de Cd, Ni, Pb e Se nas amostras compostas

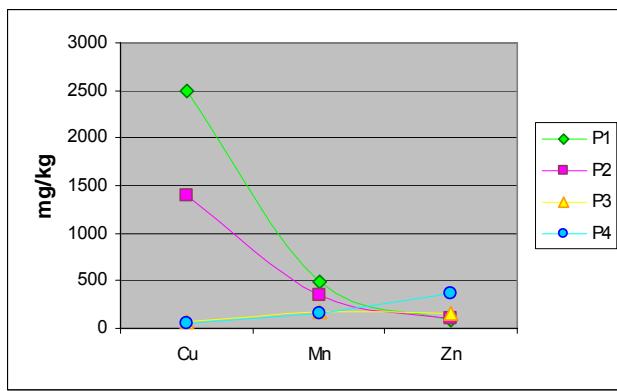


Figura 40: Gráfico da concentração de Cu, Mn e Zn nas amostras compostas

Em geral observaram-se os seguintes comportamentos para os elementos determinados em função da profundidade, conforme as Figuras 24 a 36:

Grupo 1 - Elementos que apresentam aumento de concentração, com o aumento da profundidade. Este comportamento foi verificado para os seguintes elementos e pontos: Al (P1 e P4); Ba (P1); Cd (P4); Cr (P4); Cu (P1 e P2); Fe (P1 e P4); Hg (P1 e P2) e Ni (P4).

Grupo 2 - Elementos que apresentam diminuição da concentração, com o aumento da profundidade. Este comportamento foi verificado para os seguintes elementos e pontos: Al (P2 e P3); Ba (P2, P3 e P4); Cd (P3); Cu (P3); Fe (P2 e P3); Hg (P3 e P4); Mn (P2) e Zn (P2, P3 e P4).

Os elementos As e Se, apresentaram comportamento semelhante, porém sem um padrão definido.

A partir da análise das Figuras 37 a 40, verificaram-se os seguintes comportamentos:

- Elementos cujas concentrações aumentam do ponto 1 (captação de água) para o ponto 4 (possível aporte de contaminantes): Cd, Hg, Ni e Zn.
- Elementos cujas concentrações diminuem do ponto 1 para o ponto 4: As, Cu e Mn
- Elementos que apresentam maior concentração nos pontos 2 e 4 e menor concentração nos pontos 1 e 3: Al, Ba, Cr e Fe.

Formatados: Marcadores e numeração

4.1.2.6 - Análise Estatística

A Figura 41 apresenta a análise de agrupamentos (*cluster analysis*) para as amostras analisadas por AAS e ICP OES. Verifica-se a formação de 2 grupos principais: o Grupo A, constituído pelas amostras do ponto 4 (P4-5, P4-10, P4-20 e P4-30) e o Grupo B, formado pelas demais amostras. No grupo B, verifica-se a formação de 2 subgrupos. O subgrupo B1, é formado pelas amostras do ponto 1 (P1-5, P1-10 e P1-20), o subgrupo B2 é formado pelas amostras dos pontos 2 e 3.

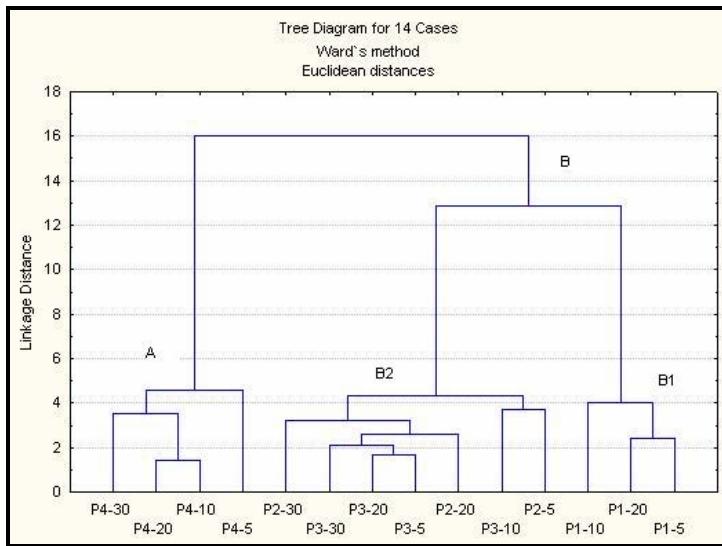


Figura 41: Análise de agrupamento para as amostras analisadas por AAS e ICP OES

Formatado: Recuo: Primeira
linha: 0 pt

4.2 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN)

4.2.1 – Validação da Metodologia

A validação da metodologia de AAN foi verificada quanto à precisão e exatidão, por meio da análise de materiais de referência.

4.2.1.1 - Exatidão e Precisão

WQB-3

O certificado do material de referência WQB informa os valores de concentração total certificados para os elementos (As, Co, Fe e Zn), não certificados para os elementos (Ba, Ce, Cr, La, Na, Rb e U), ambos com valores de incerteza de medição.

NIST 2711

O certificado do material de referência NIST 2711 informa os valores de concentração total certificados para os elementos (As, Ba, Fe, Na, Sb e Zn), valores não certificados para (Br, Ce, Co, Cr, Eu, La, Rb, Sc, Sm, Th, Yb e U). Para esses elementos, não foi possível estimar o Z-score nesse material de referência.

BEN-Basalt

O certificado do material de referência BEN informa os valores de concentração total certificados para os elementos (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn), e valores não certificados para (Ca, Fe, Hg, K, Mn e Na). Para esses elementos, não foi possível estimar o Z-score nesse material de referência.

Os valores de Erro Relativo (ER), Z-score (Z) e Diferença Relativa entre replicatas (DR), obtidos nas análises dos Materiais de Referência por meio da técnica de AAN, estão apresentados na Tabela 29. Os valores de concentração dos materiais de referência analisados no presente trabalho se encontram apresentados no Anexo 1. Os critérios de aceitabilidade foram: $|Z| < 3$; ER e DR $< \pm 20\%$.

Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência apresentaram índices aceitáveis para ER, Z e DR, indicando uma boa precisão e exatidão do método analítico.

De um modo geral, os materiais de referência apresentaram valores de ER de -17,2 à +17,2 e valores de DR, de 1,1 à 19, indicando a precisão e exatidão do método de AAN, exceto para Ba (WQB-3 e BEN-Basalt), Cr e Sc (WQB-3) e U (NIST 2711 e WQB-3) e Fe (BEN-Basalt), que apresentaram valores de ER fora dos limites de aceitabilidade e para Nd (NIST 2711), que apresentou DR fora dos limites de aceitabilidade (Tabela 29).

A Figura 42 apresenta o gráfico de Z-score para cada material de referência analisado. Observou-se que os valores de Z se concentram dentro do intervalo de -3 e +3, para quase todos os elementos, exceto para Ba e Na (BEN-Basalt) e U (WQB-3) com valores de $|Z| > 3$.

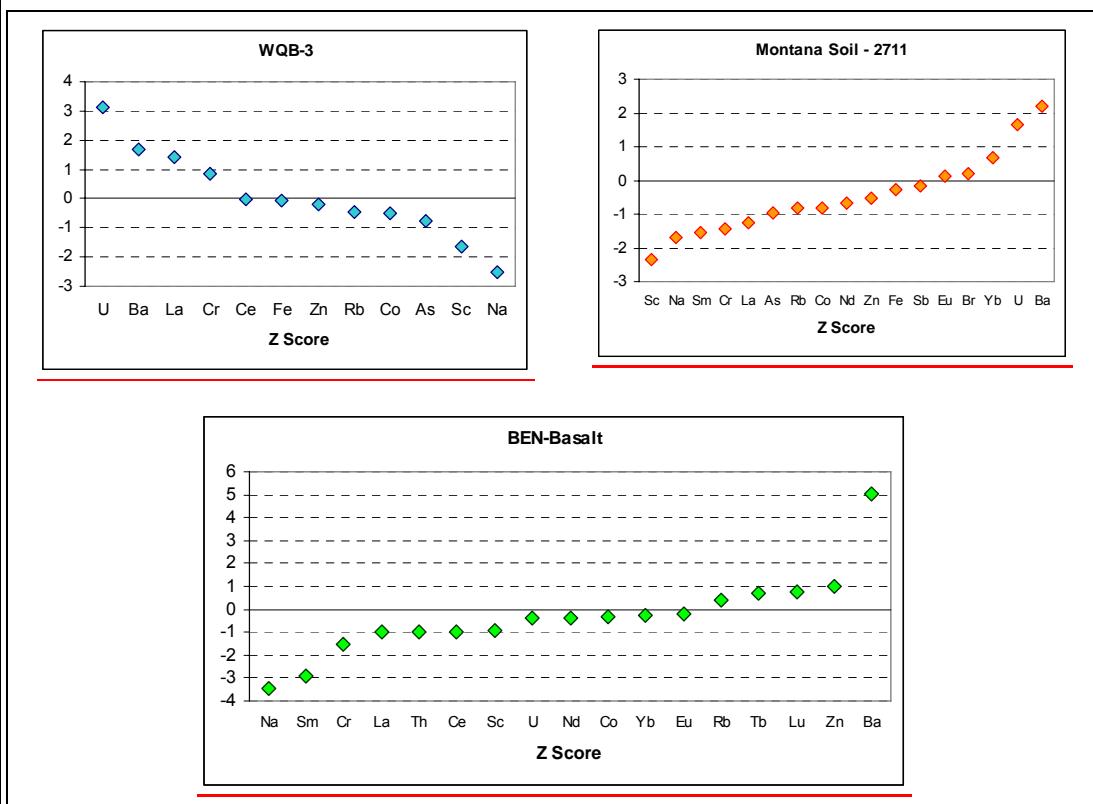


Figura 42: Gráficos de Z-score obtidos na análise dos materiais de referência - AAN

Tabela 29 – Valores de Z-score obtidos nas análises dos Materiais de Referência por AAN

WQB-3	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
ER	-7.0	34.3	—	—	-0.1	-6.0	21.6	—	—	-0.5	—	—	9.8	—	-16.5	—	-3.4	—	-78.6	—	—	—	—	28.8	—	-2.5
Z	-0.75	1.70	—	—	-0.04	-0.52	0.84	—	—	-0.06	—	—	1.44	—	-2.50	—	-0.47	—	-1.66	—	—	—	—	3.13	—	-0.22
DR	5.3	9.2	—	—	2.57	3.47	4.6	—	—	4.4	—	—	3.8	—	2.6	—	5.5	—	1.9	—	—	—	—	6.4	—	9.2
2711	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
ER	-8.5	14.6	4.0	—	0	-3.8	-5.3	—	0.5	-1.4	—	—	7.4	—	-5.6	-17.2	-3.2	-1.8	-3.2	-7.6	—	—	-7.3	36.5	5.0	-3.3
Z	-0.98	2.19	0.20	—	0	-0.82	-1.44	—	0.13	-0.26	—	—	-1.25	—	-1.70	0.68	-0.83	-0.16	-2.34	-1.56	—	—	—	1.65	0.68	-0.51
DR	4.4	8.3	19.0	—	6.6	4.8	3.9	—	3.5	4.9	—	—	6.4	—	2.1	30.4	4.0	7.4	1.4	5.3	—	—	2.0	16.2	7.0	6.6
BEN-t	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
ER	20.8	—	—	—	-8.9	-1.3	-6.5	—	-0.9	65.4	—	—	5.2	14.6	-12.2	-4.9	6.9	—	-6.7	-13.2	—	7.7	-6.7	-6.3	-3.1	10.8
Z	—	5.04	—	—	-0.96	-0.32	-1.55	—	-0.18	—	—	—	-1.01	0.78	-3.47	-0.37	0.41	—	-0.90	-2.93	—	0.71	-0.98	-0.40	-0.24	0.99
DR	—	2.4	—	—	9.8	2.5	2.7	—	1.6	2.7	—	—	5.1	12.1	4.0	13.4	15.1	—	3.3	4.3	—	7.1	3.0	14.7	6.7	1.1

Formatado: À direita

4.2.1.2. Resultados Obtidos para as Amostras de Sedimento por AAN

O folhelho é uma rocha sedimentar de granulação fina (silte e argila), apresentando fissibilidade marcante, isto é, tendência a dividir-se em folhas, segundo a estratificação paralela. Resulta normalmente de deposição em ambientes aquáticos de baixa energia (lagos e mares calmos). (UEPG, 2006)

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos para as amostras de sedimento, médias e valores do folhelho médio mundial (Taylor & Mc Lenann, 1985). Em geral os valores médios de concentração dos elementos Fe, Hf, Sc, Th, U e Zn, e os elementos terras raras Ce, Eu, Nd e Yb se apresentaram enriquecidos em relação aos valores de folhelho. Os elementos Co e Na se apresentaram empobrecidos em relação aos valores de folhelho. O mesmo ocorreu com os elementos Ba, Cr e Rb, exceto para as amostras superficiais do Ponto 1.

Para os demais elementos, não foi possível verificar uma tendência de comportamento.

Observou-se que as amostras P1-5 e P1-10 apresentaram valores de concentração muito superiores, para a maioria dos elementos determinados, do que as outras amostras dos demais pontos amostrados.

Formatado: À direita

Tabela 30 – Resultados obtidos (mg kg^{-1}) nas análises das amostras de sedimento por ativação neutrônica e os valores do folhelho (TAYLOR & MC LENNAN, 1985).

Ponto	Amostra	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Na (%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
P1	P1-5	101.5	1232	4.8	2.8	202	19.9	171	10.7	1.6	17.8	16.8	2.94	35	1.1	1.21	28	231	2.6	44	5.9	3.6	1.01	44.2	2.4	2.7	n.d.
	P1- 10	32.7	1258	8.6	1.7	202	19.7	179	10.8	1.8	16.7	15.1	2.52	27	1.0	0.16	36	219	3.0	44	4.0	4.0	0.80	44.2	5.2	5.1	n.d.
	P1- 20	35.2	673	8.6	1.7	93	9.3	79	5.2	0.8	7.9	6.9	2.59	28	0.4	0.14	44	108	3.5	20	4.5	2.0	0.62	21.3	6.1	2.3	239
	P1- 30	32.0	533	5.5	1.6	99	10.4	87	4.5	0.9	6.7	13.3	2.39	24	1.2	0.13	34	108	2.5	21	5.2	1.9	0.94	22.2	5.8	5.8	116
	média	50.4	924	6.9	2.0	149	14.8	129	7.8	1.3	12.3	13.0	2.6	28.5	0.9	0.4	35.5	167	2.9	32.3	4.9	2.9	0.8	33.0	4.9	4.0	178
P2	P1-C	90.7	591	4.2	1.6	96	8.2	77	4.8	0.7	7.1	7.8	2.72	31	0.5	1.10	25	113	n.d.	22	5.2	1.8	n.d.	21.8	2.1	2.8	224
	P2-5	18.7	436	18.1	2.0	102	10.4	80	5.6	1.2	7.7	11.7	1.24	39	0.6	0.10	30	65	1.6	19	6.2	2.6	0.9	24.2	5.1	3.3	151
	P2- 20	18.8	436	14.8	1.9	97	10.5	81	5.6	1.2	7.9	8.7	1.36	38	0.5	0.09	34	69	1.9	19	6.0	2.7	0.6	24.2	5.2	2.7	143
	P2- 30	16.9	501	11.6	2.2	103	10.4	86	6.2	1.2	6.2	12.3	1.47	40	0.7	0.08	44	78	1.2	43	6.5	2.7	1.0	26.0	5.0	2.9	141
	média	36.3	491	12.2	1.9	99.5	9.9	81.0	5.6	1.1	7.2	10.1	2	37.0	0.6	0.3	33.3	81.3	1.6	25.8	6.0	2.5	0.8	24.1	4.4	2.9	165
P3	P2-C	20.8	475	16.4	1.5	88	10.0	86	6.0	1.0	8.1	7.0	1.19	32	0.5	0.10	37	73	1.9	20	5.0	2.6	0.8	23.5	4.6	2.6	146
	P3-5	10.3	568	12.9	1.7	107	11.5	82	5.2	1.1	6.8	12.8	1.47	48	0.7	0.15	68	71	1.4	19	7.7	2.6	2.6	22.8	5.7	4.2	296
	P3- 10	12.7	525	11.7	1.7	111	11.4	80	5.5	1.1	7.4	11.0	0.83	48	0.6	0.1	57	62	1.5	19	7.8	2.3	2.6	22.6	5.7	3.4	310
	P3- 20	12.4	573	16.0	1.5	113	11.7	76	4.4	1.0	6.9	14.4	n.d.	51	0.7	0.13	91	74	1.7	18	8.4	1.9	1.9	21.9	6.1	3.9	341
	P3- 30	10.4	439	8.2	1.6	124	10.3	76	5.6	1.4	5.8	16.7	0.71	61	0.7	0.11	83	58	1.1	17	9.9	2.1	1.6	22.6	7.1	4.1	236
P4	média	11.5	526	12.2	1.6	114	11.2	78.5	5.2	1.2	6.7	13.7	1.0	52.0	0.7	0.1	74.8	66.3	1.4	18.3	8.5	2.2	2.2	22.5	6.2	3.9	296
	P3-C	12.0	613	14.3	1.5	98	10.9	75	4.9	1.0	6.8	9.2	2.03	48	0.5	0.13	82	62	1.5	17	7.6	2.3	2.3	20.8	4.3	2.9	311
	P4-5	14.7	572	21.6	1.7	91	13.2	86	5.7	1.1	8.5	6.1	n.d.	38	0.4	0.12	26	70	1.3	18	5.5	1.8	0.7	18.3	3.3	2.4	402
	P4- 10	13.5	498	23.1	1.7	95	14.5	89	5.5	1.1	8.4	5.7	n.d.	39	0.3	0.11	38	62	1.2	18	5.6	2.1	0.5	19.2	3.9	2.2	442
	P4- 20	16.2	529	20.8	1.5	98	13.9	93	6.0	1.1	8.8	4.7	n.d.	42	0.3	0.12	45	56	1.0	19	5.7	2.3	0.8	20.0	3.9	2.0	371
P4	P4- 30	16.2	591	21.7	1.6	100	14.4	96	5.8	1.2	9.2	5.8	n.d.	43	0.3	0.12	37	55	1.1	19	5.9	2.0	0.7	19.8	4.9	2.2	327
	média	15.2	548	21.8	1.6	96.0	14.0	91.0	5.8	1.1	8.7	5.6	--	40.5	0.3	0.1	36.5	60.8	1.2	18.5	5.7	2.1	0.7	19.3	4.0	2.2	386
	P4- C	15.8	612	20.2	1.6	102	15.0	93	6.3	1.1	7.6	10.6	n.d.	43	0.5	0.13	47	71	1.4	19	6.3	1.7	n.d.	20.4	4.5	3.0	455
	folhelho	13.0	580-	4.0	--	50-80	23.0	100-	5-15	1.0-	4.7-	5-6	--	38-40	0.4-	0.8-	23-32	140-	1.5	10-16	5.6-	0.8-	0.8-	11-	3.1-	2.8-	85.0
	*amostra composta n.d.: não determinado																										

Formatado: À direita

4.2.1.3 – Variação da Concentração dos Elementos em Função da Profundidade

Os gráficos a seguir, apresentam a variação da concentração dos elementos com a profundidade, para os pontos de amostragem P1, P2, P3 e P4. (Figuras 43 a 46)

A Figura 47 apresenta a variação de concentração dos elementos em função da profundidade, para as amostras compostas.

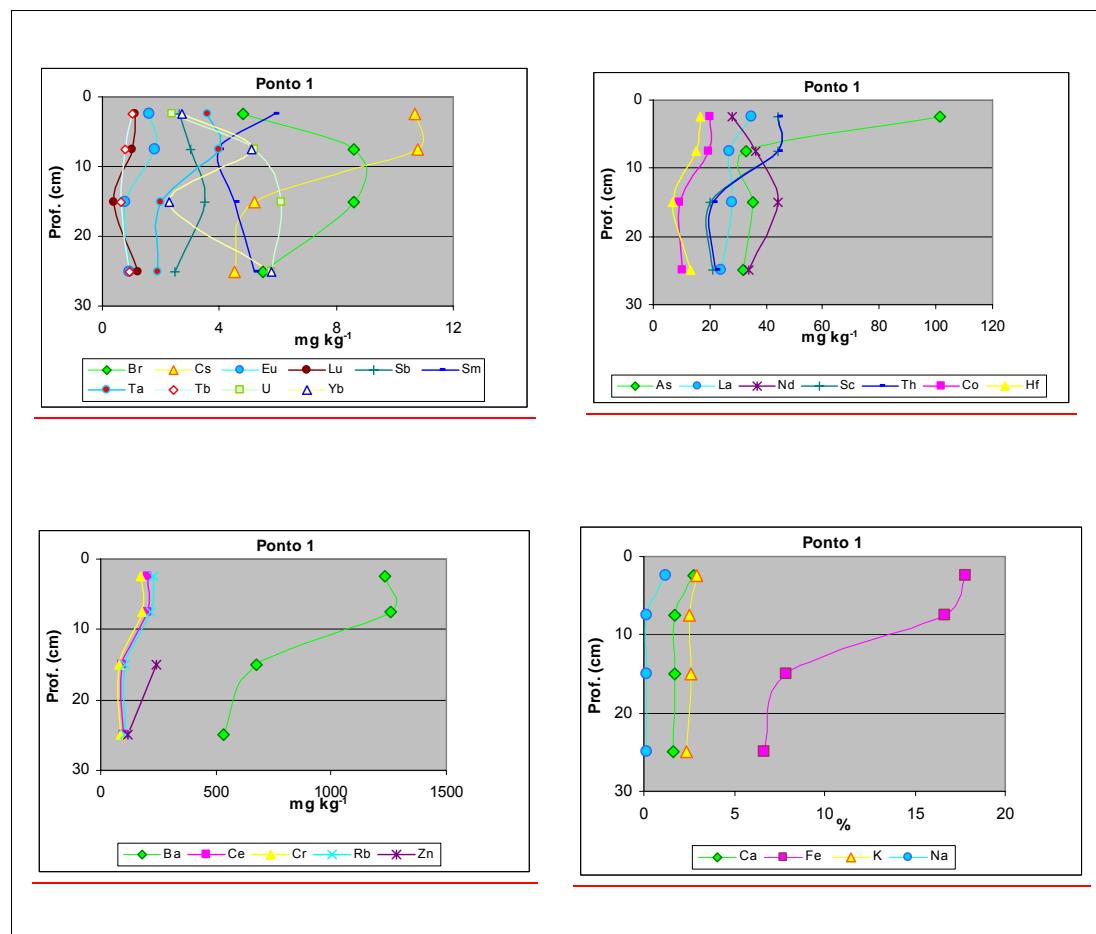


Figura 43: Ponto 1 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade

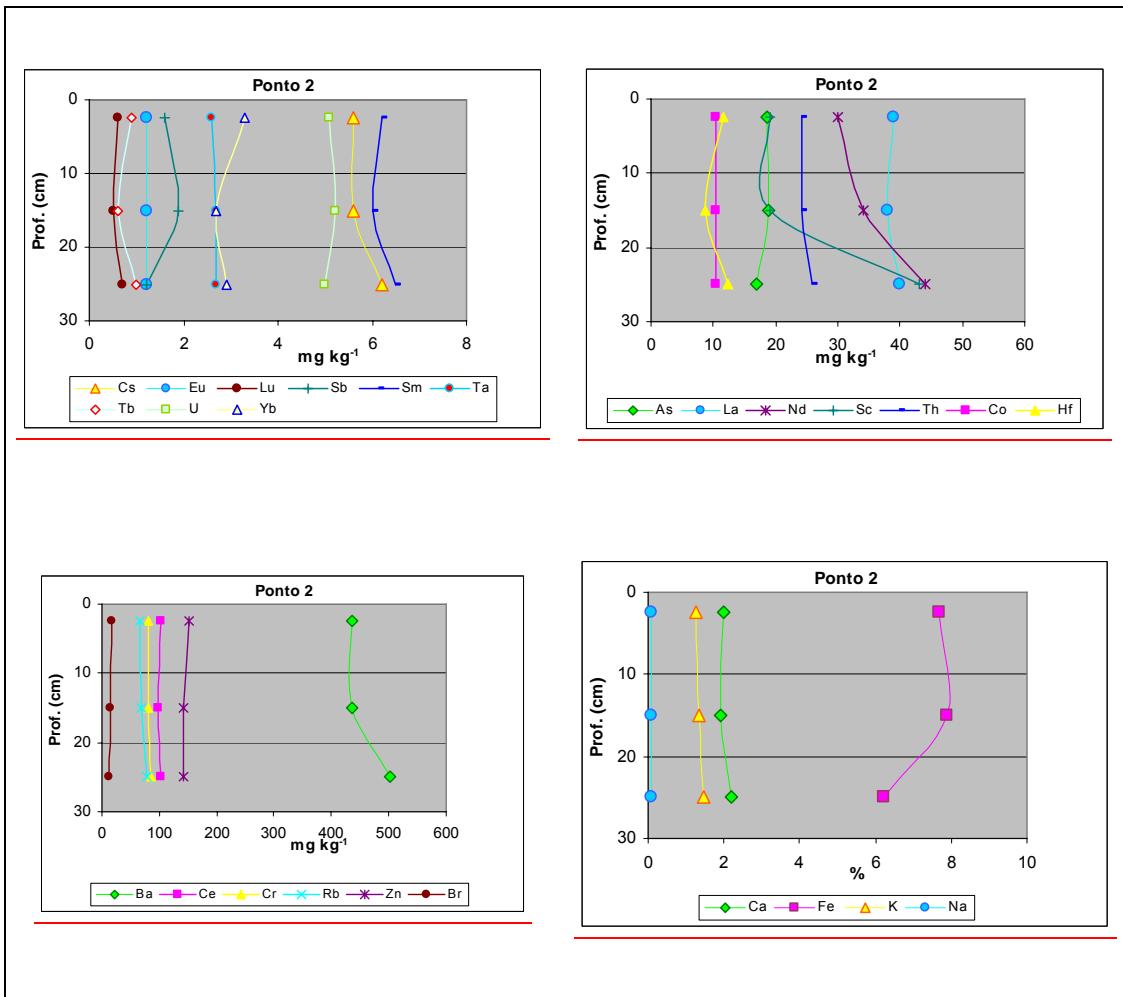


Figura 44: Ponto 2 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade

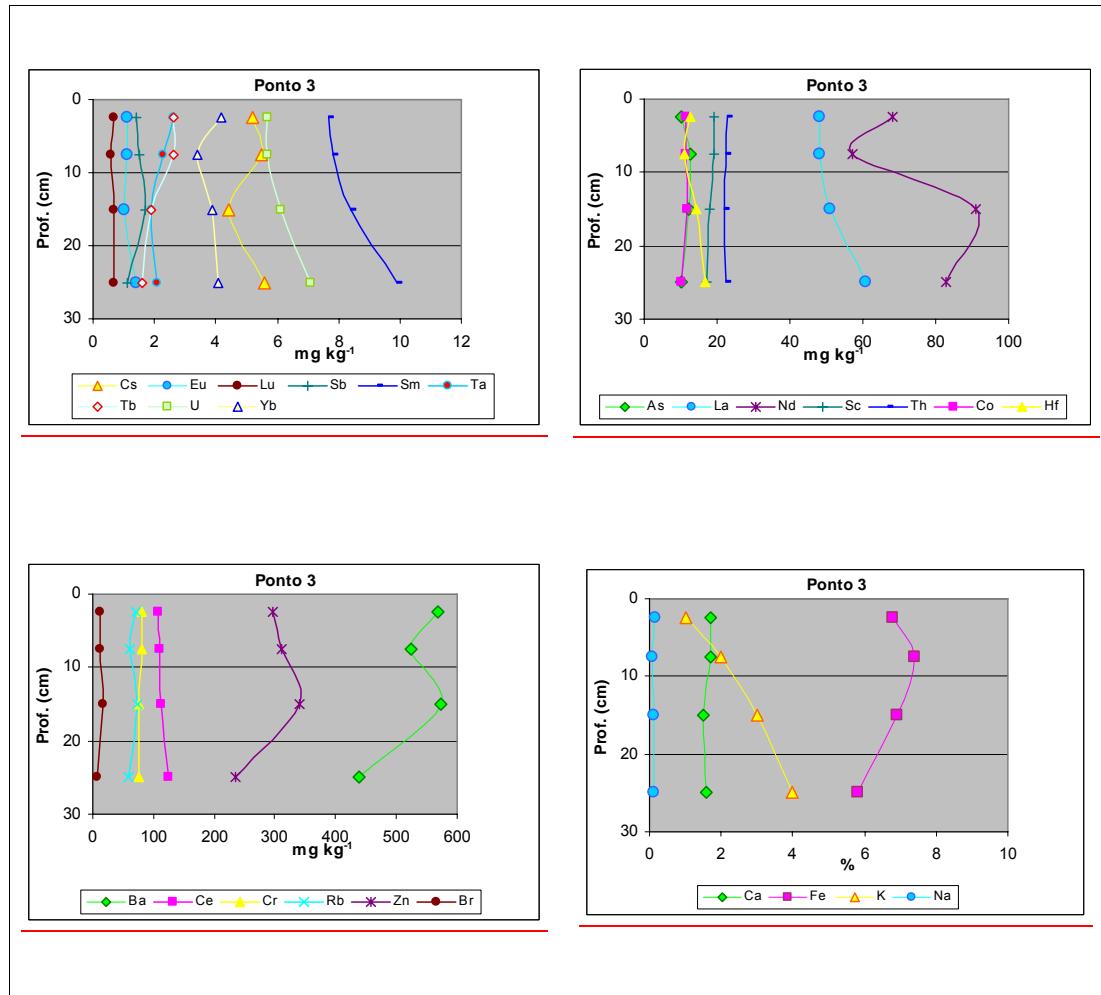


Figura 45: Ponto 3 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade

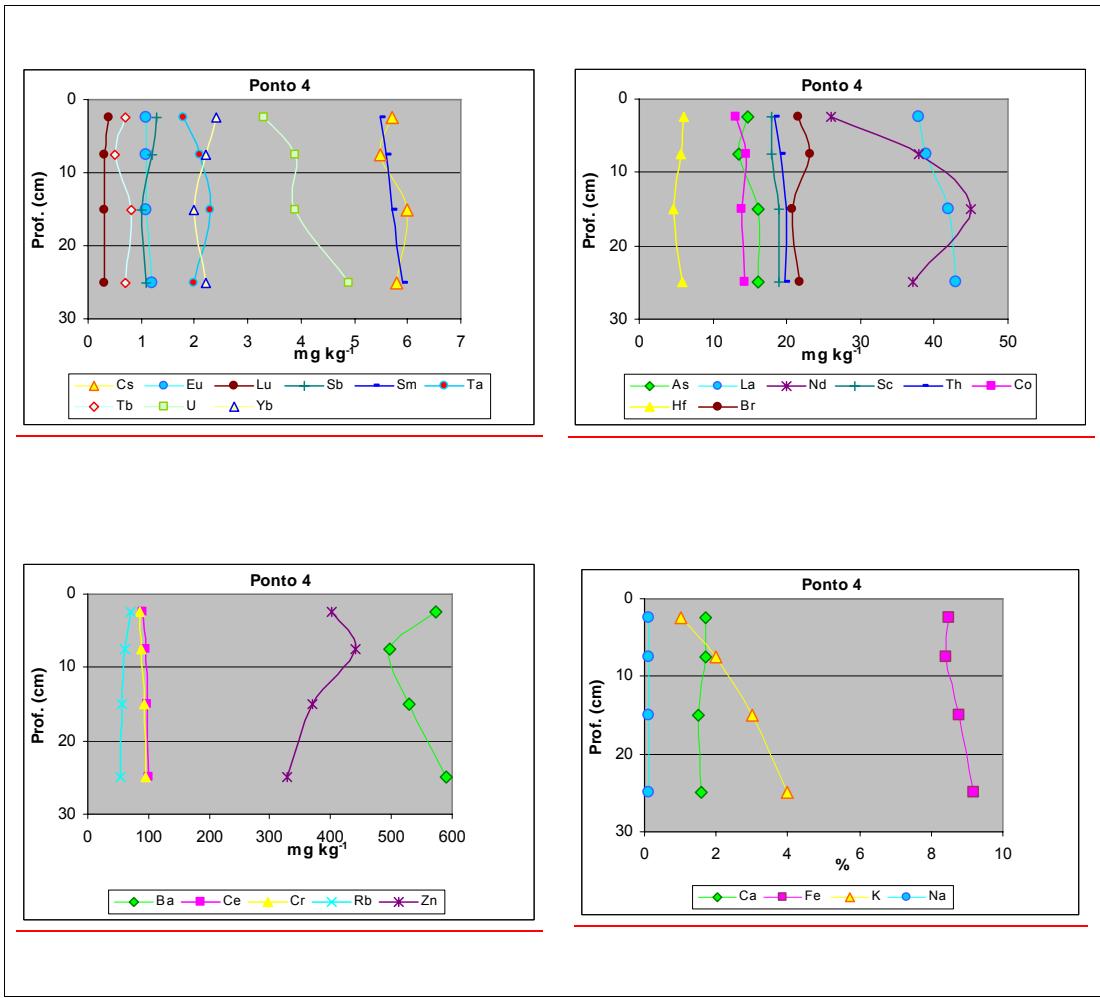


Figura 46: Ponto 4 - Variação da concentração dos elementos em função da profundidade

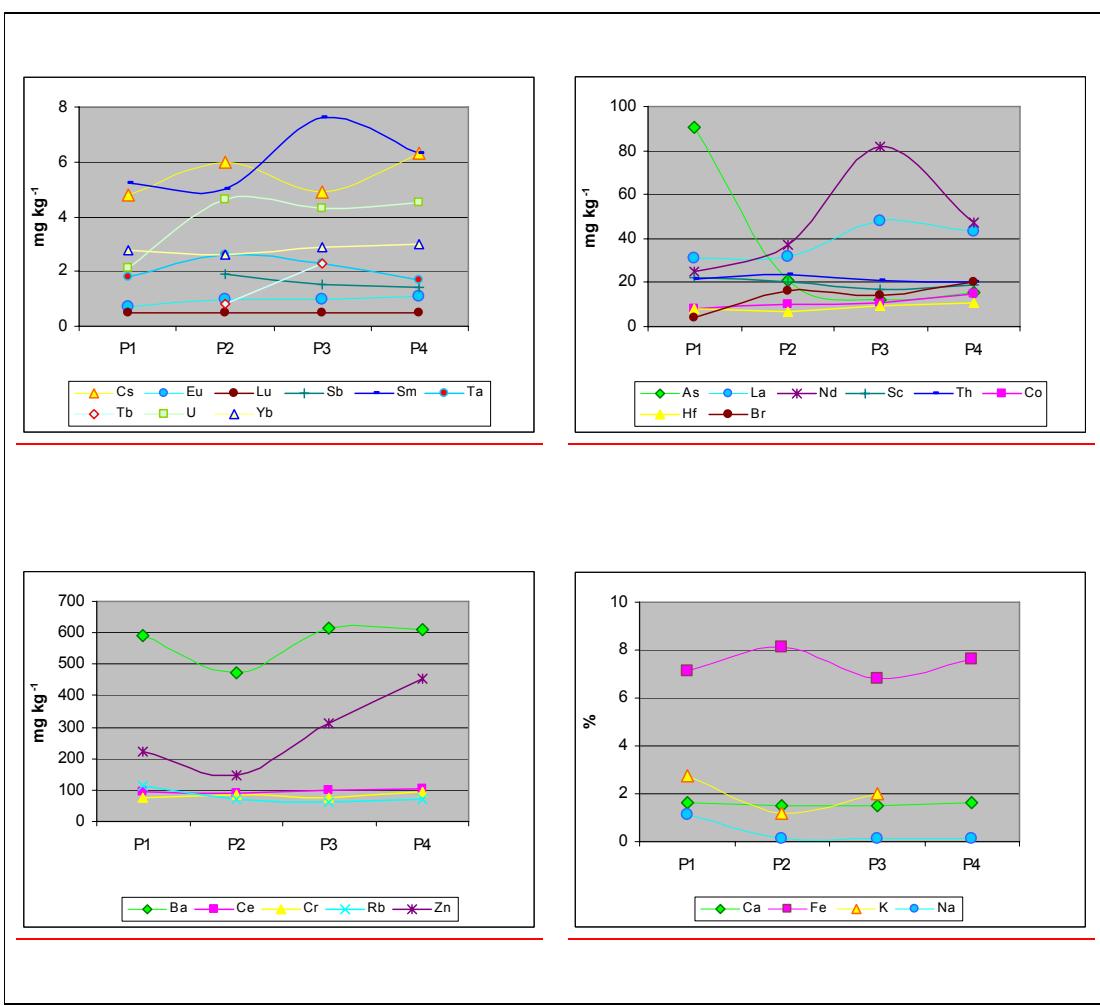


Figura 47: Variação da concentração dos elementos nos pontos P1, P2, P3 e P4 (Amostra Composta)

4.2.1.4 - Análise Estatística

A Figura 48 apresenta a análise de agrupamentos (*cluster analysis*) para as amostras analisadas por AAN. Verifica-se que as amostras P1-5 e P1-10 (ponto 1 - profundidade 0-5 cm e 5-10 cm, respectivamente), formaram um grupo separado das demais amostras do ponto 1, P1-20 e P1-30 (profundidade 10-20 cm e 20-30 cm, respectivamente). Estas, por sua vez, ficaram junto com as demais amostras do ponto 2, P2-5, P2-20 e P2-30 (Profundidade 0-5; 10-20 e 20-30 cm, respectivamente). As demais amostras se agruparam

de acordo com os seus respectivos pontos de amostragem: ponto 3, P3-5 a P3-30 e ponto 4, P4-5 a P4-30.

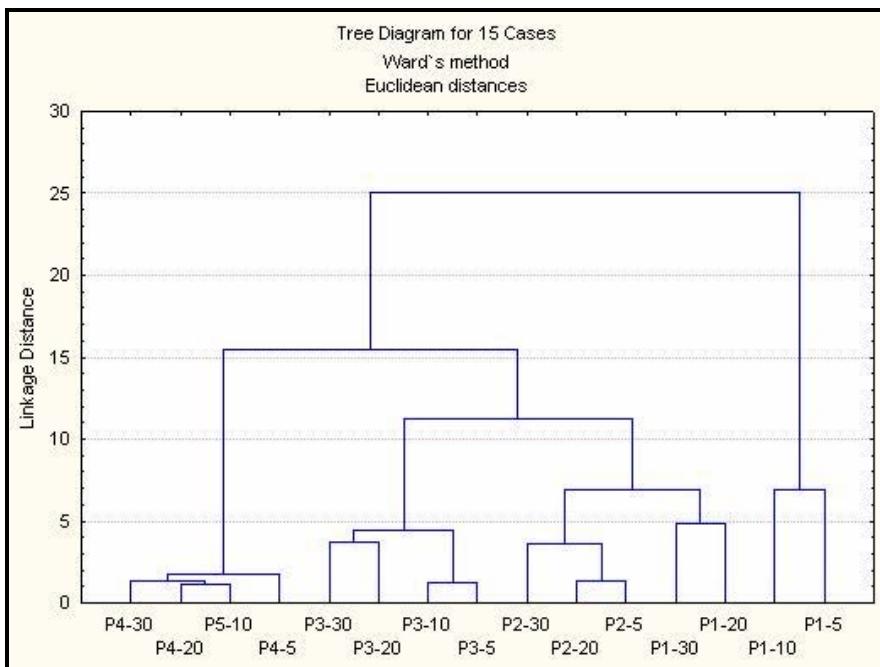


Figura 48 – Análise de agrupamentos para as amostras nos pontos 1, 2, 3 e 4

Com o objetivo de investigar a associação entre os elementos nas amostras de sedimento, a Análise Fatorial, modo R com rotação Varimax, foi realizada. Quatro fatores foram extraídos, de acordo com o critério de Kaiser, correspondendo a 100% da variância total. De acordo com as cargas fatoriais (Tabela 31), as associações entre os elementos são dados a seguir:

• Fator 1 (correspondendo a 52,4 % da variância total) é formado pelos elementos Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Rb, Sc, Ta e Th. Esses elementos estão relacionados, em sua maioria, ao grupo do Fe.

Formatados: Marcadores e numeração

• Fator 2 (19,3% da variância total), onde Br e K apresentaram uma alta correlação negativa com os elementos Hf, Lu e Yb.

• Fator 3 (10,75% da variância total), para os elementos La, Nd, Sm e Tb. Esse fator está ligado a litologia da região, visto que agrupa alguns elementos terras raras.

• **Fator 4** (6,49 % da variância total), para os elementos As, Ca e Na. Os elementos Ca e Na estão relacionados com a litologia da região, porém o elemento As apresentou valores de concentração muito acima dos valores da crosta terrestre (1,0 e 0,20 mg kg⁻¹, respectivamente), indicando possivelmente uma contribuição antrópica.

Tabela 31 – Cargas Fatoriais extraídas por Componentes Principais, com rotação Varimax

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4		Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4															
	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Na (%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb
	0,52	0,26	-0,28	0,70										0,54	0,12	0,00	0,76							
	0,89	0,22	-0,26	0,17										-0,18	0,24	0,79	-0,32							
	-0,22	-0,91	0,02	-0,23										0,79	0,41	-0,33	0,25							
	0,36	0,16	-0,07	0,87										0,26	0,60	-0,61	0,07							
	0,92	0,32	0,03	0,17										0,71	0,29	-0,19	0,32							
	0,93	-0,21	-0,14	0,12										-0,25	0,13	0,95	0,01							
	0,94	0,13	-0,25	0,16										0,83	0,27	-0,10	0,19							
	0,93	0,10	-0,17	0,25										-0,09	0,35	0,74	-0,10							
	0,90	0,08	0,16	0,06										0,87	0,38	-0,12	0,26							
	0,91	0,01	-0,29	0,25										-0,41	0,56	0,31	-0,54							
	0,40	0,76	0,43	0,13										0,17	0,78	0,09	-0,43							
	-0,03	-0,83	0,03	-0,23																				
	-0,17	-0,20	0,95	-0,06																				

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

No presente estudo, foram utilizadas 3 técnicas analíticas para a análise multielementar de sedimentos.

As técnicas de AAS e ICP OES foram utilizadas na determinação dos elementos Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn, utilizando como método de digestão, o método U.S. EPA 3051, que é apropriado para solubilizar os elementos potencialmente disponíveis, presentes em amostras de solos e sedimentos.

A técnica de AAN foi utilizada para determinar os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn, permitindo a quantificação do teor total dos elementos, em diferentes níveis de concentração (mg kg^{-1} a %), numa análise puramente instrumental.

Para a determinação dos elementos As e Se, utilizou-se a técnica de GFAAS e para o Hg, a técnica de CVAAS. Em ambos os casos, as técnicas se apresentaram adequadas para a análise de amostras de sedimento.

Analisando-se os resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas FAAS e ICP OES para Cádmio e Chumbo, optou-se pelos resultados obtidos por FAAS, uma vez que as determinações de Cádmio e Chumbo, por ICP OES apresentaram interferências. Essas interferências foram verificadas, principalmente, na determinação de Cádmio nos materiais de referência (Tabela 23), causando aumento de sinal analítico e consequentemente, aumento no teor do metal. Para o Chumbo, também se optou por FAAS, devido ao melhor resultado obtido na análise dos materiais de referência e ao fato da determinação de Pb, apresentar interferências semelhantes às verificadas para o Cd por ICP OES.

Para os demais elementos, a técnica de ICP OES se apresentou adequada, permitindo a determinação de 8 elementos de interesse ambiental, numa única análise, nas amostras de sedimento.

Para a comparação dos resultados obtidos na determinação dos metais, por ambas as técnicas ICP OES e FAAS, utilizou-se a mesma amostra digerida.

A análise das amostras nas frações fina (partículas < 0,063mm) e total (partículas <

2mm), confirmou os dados de análise granulométrica, apresentados no “Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2004” (CETESB, 2005), que classifica esses sedimentos como sendo praticamente constituídos por silte e argila.

Os níveis de concentração das amostras de testemunho foram analisados em cada ponto de coleta, para os elementos Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fé, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn, por meio das técnicas de AAS e ICP OES.

Para o ponto 1, de um modo geral, os valores mais altos de concentração, encontram-se na seção 10-20 cm do testemunho. A seção 5-10 cm, de um modo geral, apresentou valores mais baixos, com exceção de Hg e Cu. Esse alto valor de concentração encontrado para Cu é devido provavelmente, a aplicação de algicidas próximo à área de captação de água para abastecimento público. O Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2004 (CETESB, 2005), relata a aplicação de cerca de 50 toneladas de algicidas no mês de abril, cerca de 25 toneladas, no mês de maio (período que antecede a data da amostragem para este estudo, junho de 2004) e cerca de 10 toneladas no mês de junho.

No ponto 2, de um modo geral, os valores mais altos de concentração para os elementos, encontram-se na seção 20-30 cm do testemunho, exceto para Zn. As seções 0-5 e 10-20 cm, de um modo geral, não apresentam diferenças significativas nos teores. O Cu no ponto 2, também apresentou altos níveis de concentração, muito acima dos valores encontrados nos pontos 3 e 4.

O ponto 3 apresentou valores mais altos de concentração na seção 0-5 cm do testemunho. A seção 20-30 cm de profundidade, de um modo geral, apresentou valores mais baixos de concentração.

Para o ponto 4, os valores mais altos de concentração, encontraram-se na seção 5-10 cm do testemunho. Os valores de Ba, Hg e Zn encontrados nesse ponto, foram os mais altos dos pontos amostrados. Isso se explica, provavelmente, pela proximidade da descarga de efluentes industriais e domésticos dos rios que deságuam na represa. Com relação ao Hg, esses altos valores se devem, provavelmente, à influência de efluentes industriais despejados nos rios formadores da represa, desde a sua formação.

A tabela 32 resume as características verificadas na análise dos resultados das amostras de testemunho.

Tabela 32: Amostras de Testemunho - Resumo das Condições

<u>Ponto</u>	<u>Maior Teor</u>	<u>Menor Teor</u>	<u>Valor > PEL</u>
<u>P1</u>	<u>10 - 20 cm</u>	<u>5 - 10 cm</u>	<u>As, Hg e Cu</u>
<u>P2</u>	<u>20 - 30 cm</u>	<u>--</u>	<u>Cu e Hg</u>
<u>P3</u>	<u>0 - 5 cm</u>	<u>20 - 30 cm</u>	<u>Hg</u>
<u>P4</u>	<u>5 - 10 cm</u>	<u>--</u>	<u>Hg e Zn</u>

O ensaio de datação do sedimento do Braço Rio Grande (CAMPAGNOLI, 1999; FAVARO et al, 2001), nas proximidades do ponto 3 e 4, relacionando a profundidade no sedimento com a época de sedimentação classificou os sedimentos na profundidade 0 – 5 cm, como processos de sedimentação recentes ocorridos a partir da década de 1990, sedimentos de 5 – 10 cm, sedimentação ocorrida na década de 1980, sedimentos de 10 – 20 cm de profundidade, sedimentação ocorrida nas décadas de 1960 até 1980 e sedimentos encontrados na profundidade de 20 a 30 cm, processos de sedimentação ocorridos na década de 1950. A taxa de sedimentação atual é de cerca de 10 mm/ano.

Desta forma, os altos teores de metais na porção superficial, apresentados nos pontos 3 e 4, (0 – 10 cm), parecem indicar enriquecimentos recentes, ocorridos entre 1980 e a época atual, ou a revolvimento do leito do reservatório proporcionando uma resuspensão de camadas mais profundas (e portanto mais antigas).

Os níveis de concentração das amostras compostas, que representam as porções superficiais do sedimento, foram analisados em cada ponto de coleta, apresentando o seguinte panorama dos processos de sedimentação recentes:

Os elementos Al, Cr, Fe, Ni e Se apresentam semelhança de comportamento nos diferentes pontos amostrados (teores de P1 < P2, teores de P2 > P3 e teores de P3 < P4). Os teores de Ba, Hg e Zn, diminuem do ponto 4 para o ponto 1, ocorrendo o inverso para os teores de As, Cu e Mn.

Novamente, os teores elevados de Cu, nos pontos 1 e 2, podem ter relação com a aplicação de algicidas próximos a área de captação de água, para o abastecimento da SABESP. Os teores elevados de Hg e Zn nos pontos 3 e 4, devem-se provavelmente a influência de efluentes industriais despejados nos rios formadores da represa.

- Formatado: Centralizado, Recuo: Primeira linha: 0 pt
- Formatado: Fonte: Negrito, Itálico
- Formatado: Centralizado
- Tabela formatada
- Formatado: Fonte: Itálico
- Formatado: Centralizado

Na análise de agrupamentos feita para os elementos determinados pelas técnicas de AAS e ICP OES (Figura 41), houve a formação de 2 grupos de amostras (A e B), sendo o grupo A constituído somente pelas amostras do ponto 4. Essas amostras apresentaram valores de concentração maiores para os elementos determinados, com exceção de As, Cu e Mn (Tabela 28). O grupo B ficou constituído pelas demais amostras analisadas.

Já a análise de agrupamento feita para os elementos determinados por AAN (Figura 48), apresentou resultados diferentes. As amostras mais superficiais do ponto 1 (P1-5 e P1-10), constituíram-se num grupo separado das demais amostras. Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 30, verifica-se uma maior concentração para a maioria dos elementos determinados, nessas amostras.

As amostras foram coletadas por dois tipos de amostradores, busca fundo van Veen e testemunhador a pistão (piston core). Verificou-se, a partir da análise dos resultados, que a amostragem de testemunho foi adequada para a investigação mais detalhada da concentração dos elementos, uma vez que existe a possibilidade de separação de seções com diferentes profundidades ao longo da coluna de sedimento. Por meio da análise dos resultados das amostras coletadas pelo amostrador van Veen, em comparação com os resultados apresentados para as amostras coletadas por piston core, verificou-se que de um modo geral, a amostragem com busca fundo, para o Reservatório Rio Grande foi representativa, indicando a possibilidade da utilização dessa técnica (mais simples e de menor custo) para o monitoramento da qualidade dos sedimentos.

Embora os sedimentos analisados tenham apresentado teores, por vezes muito acima dos valores orientadores, os Índices de Qualidade de Água (IAP – Índice de qualidade das águas para fins de abastecimento público e do IQA – Índice de qualidade das águas), classificam as águas da represa como sendo de qualidade boa e ótima. Os valores de concentração referente ao monitoramento da qualidade de água do reservatório em 2004, estão apresentados no anexo 7. (CETESB, 2005)

Vale lembrar que a presença de uma quantidade significativa de matéria orgânica em sua composição desfavorece a disponibilidade de metais e de outras espécies químicas à biota aquática.

Em função dos altos teores de metais nos sedimentos, principalmente Hg, nos sedimentos do Reservatório Rio Grande, desaconselha-se quaisquer ações que venham a

causar alterações nas condições redox desses sedimentos, que possam promover a remobilização dos metais. (CETESB, 2005). Verifica-se a necessidade de:

- Projetos de monitoramento da qualidade do sedimento;
- Programa de ações preventivas da contaminação das águas, por remobilização dos contaminantes do sedimento;
- Estudo mais aprofundado da influência do aporte de matéria orgânica na estabilização dos metais no sedimento;
- Estudo sobre contaminantes orgânicos;
- Estudo biológico do reservatório, para a verificação da influência dos contaminantes, contidos no sedimento, sobre a biota;
- Estudo de saúde pública, com a população que se utiliza das águas e que consome pescado, do reservatório.

Formatados: Marcadores e numeração

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-JUNDI, J.. Determination of trace elements and heavy metals in the Zarka River sediments by instrumental neutron activation analysis. *Nuclear Instrumental Methods Physical Res.*, Sector B, 170 (1-2), p. 180-186, 2000.

Formatado: Português
(Brasil)

AL-JUNDI, J.; RANDLE, K. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 249, nº 2, p. 361-367, 2001.

AMARAL FILHO, G.; BEVILACQUA, J. E.; LAMPARELLI, C. C. - Monitoramento integrado bacias do Alto e Médio Tietê : avaliação da qualidade das águas, sedimento e peixes - relatório final. CETESB, São Paulo, 1999

AMBIENTE BRASIL - Recursos Hídricos -
<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/natural/index.html&conteudo=/natural/recursoshidricos.html#hidrografia>, acessado em maio 2006

ARINE, D. J.; FÁVARO, D. I. T.; OLIVEIRA, S. M. B. Determinação multielementar em amostras de sedimentos da região de Iperó, SP, por absorção atômica e ativação neutrônica. In: V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES. Rio de Janeiro, Anais... Rio de Janeiro, RJ, 2000, Cd-rom.

BACCAN, N. – Introdução à Espectrometria de Absorção Atômica – UNICAMP – Campinas, 1994.

BEATY, R. D. ; KERBER, J. D. – Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry – Perkin Elmer, USA, 1993.

BEVILACQUA, J. E. – Estudos Sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê, S.P. – Tese de Doutorado – Instituto de Química – São Paulo, 1996

BODE, P. 1996 Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory, Interfaculty Reactor Institut, Delft, Netherlands, p. 147, 1996.

CAMPAGNOLI, F; MAZZILLI, B. P.; MOREIRA, S. R. D. Datação de sedimentos aplicada ao monitoramento ambiental de bacias hidrográficas: exemplo da bacia do Rio Grande - Billings, SP. XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Livro de resumos - ABRH, 1999, p. 155

CAMPAGNOLI, F; MAZZILLI, B. P.; MOREIRA, S. R. D. Datação de sedimentos aplicada ao monitoramento ambiental de bacias hidrográficas: exemplo da bacia do Rio Grande - Billings, SP. XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Livro de resumos - ABRH, 1999, p. 155.

CAPOBIANCO, J.P.R. & WHATELY, M. -. Billings 2000: ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo: relatório do diagnóstico ambiental participativo da bacia hidrográfica da Billings no período 1989-99. Instituto Sócio Ambiental, 2002.

CARDOSO, André G. A.;BOAVENTURA, Geraldo R; FILHO, Emmanoel V. S. e. BROD, José A. Metal Distribution in Sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro – Brazil. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 12, No. 6, 767-774, 2001

Formatado: Inglês (EUA)

CARTER, M.R. – Soil Sampling and methods of analysis. Canadian society of soil science, 1993

CCME - Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables -
<http://www.ec.gc.ca/cegg-rcqe/English/cegg/sediment/default.cfm>, acessado em dezembro de 2005

CETESB – ÁGUAS - Rios e Reservatórios – Informações ,
http://www.cetesb.sp.gov.br/Aqua/rios_informacoes.htm ; Rios e Reservatórios – Informações , http://www.cetesb.sp.gov.br/Aqua/rios_monitoramento.html ; Rios e Reservatórios – Rede de Monitoramento – UGRHI 6 ,
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Aqua/ugrhis/u06.asp> , acessado em maio de 2006.

CETESB - Metais pesados e pesticidas na água, sedimento de peixes: Rio Mogi-Guacu, CETESB, São Paulo, 1978.

CETESB - Níveis de contaminação por mercúrio na água, sedimento e peixes da represa da Represa de Barra Bonita e seus rios formadores: Piracicaba e Tietê, CETESB, São Paulo, 1986

CETESB - Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2003 – São Paulo, 2004

CETESB - Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2004 – São Paulo, 2005

CETESB – Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2004 – São Paulo,2005

CONAMA - Processo nº 02000.001361/2002-79 - Diretrizes Gerais para a Avaliação do Material a Ser Dragado em Águas Jurisdicionais Brasileiras, Visando o Gerenciamento de Sua Disposição - 3ª. Reunião da Câmara Técnica Permanente de Controle Ambiental, 28 e 29 de julho de 2003

DELLA ROSA, H.V. ; RIBEIRO-NETO, L.M. - Garantia de Qualidade: Importância da sua Aplicação no Laboratório Toxicológico - Artigo extraído da LAES & HAES (Ano 20 - Nº 117 - Fevereiro/Março 99, pp.100-106) , <http://www.toxikon.com.br/GQ.html>

DINESCU, I. C.; DULIU, O. G. Heavy metal pollution of some Danube Delta lacustrine sediments studied by neutron activation analysis. Applied Radiation and Isotopes, nº 54, p.853-859, 2001.

DINESCU, I. 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. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 238, nºs 1-2, p. 75-81, 1998.

EYSINK, et al - Estudo emergencial dos níveis de contaminação por metais pesados na água, sedimento e peixes do reservatório Rio das Pedras CETESB, São Paulo 1985

EYSINK, et al. - Qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape com relação a presença de metais pesados e arsênio. CETESB, São Paulo, 2000

FAVARO, D.I.T. ; MOREIRA, S.R.D. ; CAMPOS, V. A.; MAZZILLI, B. ; CAMPAGNOLI, F. – Determinação Multielementar por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo –. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5. 2000, Rio de Janeiro, Anais . Rio de Janeiro: ABEN, 2001, CD Rom.

FAVARO, D.I.T. ; MOREIRA, S.R.D. ; CAMPOS, V. A.; MAZZILLI, B. ; CAMPAGNOLI, F. – Determinação Multielementar por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo –. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5. 2000, Rio de Janeiro, Anais ... Rio de Janeiro: ABEN, 2001, CD Rom.

FAVARO, D.I.T. ; MOREIRA, S.R.D. ; CAMPOS, V. A.; MAZZILLI, B. ; CAMPAGNOLI, F. – Determinação Multielementar por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo –. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5. 2000, Rio de Janeiro, Anais ... Rio de Janeiro: ABEN, 2001, CD Rom

FÁVARO, D.I.T.; DAMATTO, S.R.; SILVA, P.S.C.; RIGA, AA; , SAKAMOTO, A.Y.; MAZZILLI, B.P. (2006). Chemical Characterization and ^{210}Pb dating in wetland sediments from the Nhecolândia Pantanal Pond, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (no prelo).

FERREIRA, A.M.P.J. (2000) – Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: estudo de factores de variação regional, 2000. Disponível em: http://www.igm.pt\edicoes_online\teses\antonio_ferreira.htm, acesso em março, 2004

FIGUEIREDO, A. G. ; BREHME, I. – Amostragem Geológica na Pesquisa Mineral – Brazilian Journal of Geophysics, Vol. 18 (3), 2000

FRACALANZA A. P - Reservatório Billings: Apropriação da Água, Conflitos e Gestão - I Encontro Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade - 6 a 9 Novembro de 2002 - Indaiatuba - SP - http://www.anppas.org.br/qt/recursos_hidricos/ANA%20PAULA%20FRACALANZA.pdf

FUSP - Plano da Bacia do Alto Tietê - Relatório de Situação dos Recursos Hídricos - Revisão I. FUSP, Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2000

GAFITULLINA, D.S., MUKHAMEDSHINA, N., AKYUZ, T., AKYUZ, S., ALGAN, A.O., BASSARI, A., PETROVA, R., PERELIGIN, V.P. (2000) – Neutron activation analysis of surficial sediments from south-west part of the black sea, 2000. Disponível em: <http://www.lanl.gov\BAER-conference\BAERCon-46p035.htm>, acesso em abril, 2004

GLASCOCK, M.D. – An Overview of Neutron Activation Analysis, 2003 – Disponível em: http://www.missouri.edu\~glascock\naa_over.htm, acesso em fevereiro, 2006

GONÇALVES , C. , FÁVARO, D.I.T., MELFI, A.J., OLIVEIRA, S.M.B., VASCONCELLOS, M.B.A., FORTI, M.C., FOSTIER, A.H., GUIMARÃES, J.R.D., BOULET,R. Aplicação da Análise por Ativação Neutrônica à Investigação da Composição de Solos e Sedimentos da bacia do rio Vila Nova e vale do rio Amapari, Amapá, Brasil. *Geochim. Bras.*, v.13, n^o 1, p. 27-39, 1999.

HATJE, Vanessa; SANTOS, D.S.S.; KORN, M. G. A., Preparation of an Estuarine Sediment Quality Control Material for the Determination of Trace Metals. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, n^o00, 1-xx, 2005.

INMETRO - DOQ-CGCRE-008 - Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, Revisão 1, março 2003
http://www.farmacia.ufmg.br/lato/downloads/validacao_inmetro.pdf

INMETRO - Norma n^o NIT –DICLA-033 - Política para Implementação da Estimativa de Incerteza de Medição em Laboratórios de Ensaio, Junho 2005 – disponível em <http://www.inmetro.gov.br/kits/nitdicla033r01.doc> - acessado em maio de 2006

INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL - <http://www.socioambiental.org/prg/man.shtm>, acessado em janeiro 2006, acessado em maio de 2006

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements, IAEA-TECDOC-1360, JULY 2003.

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

IPT -. Mapa geológico do Estado de São Paulo; escala 1:500.000. v1 (texto) e v2 (mapa) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Governo do estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1981

KC Denmark Reserach Equipment - <http://www.kc-denmark.dk>

KEITH, L.H.; CRUMMET, W.; DEEGAN, J.R.; LIBBY, R. A.; TAYLOR, J.K.; WENTLER, G. - Principles of environmental analysis. *Anal. Chem.*, v.55, p.2210-2218, 1983.

LARIZZATTI, F. E. ; FAVARO, D. I. T. ; MOREIRA, S. R. D. ; MAZZILLI, B. P. ; PIOVANO, E. L. – Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using 210 Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249(1), p.263-268, 2001.

LEMES, M. J. de L - Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiquaçu e Pardo, São Paulo - Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – IPEN, USP, 2001

MAIA, Poliana D. (2003), Estudo Geoquímico de Metais em sedimentos do Lago Paranoá-DF. Tese de mestrado apresentada no Instituto de Geociências, Universidade de Brasília

MARQUES, K. S. G. - Caracterização Inorgânica dos Sedimentos Marinhos do Litoral norte do Estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Química (Química Analítica) - Universidade de São Paulo, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico., 2001.

MINNESOTA POLLUTION CONTROL AGENCY - Trace Metal Concentrations in Surface Sediments of Nine Minnesota Northern Lakes and Forests Ecoregion Reference Lakes, July, 2000

MOREIRA, R. C. A. ; BOAVENTURA, G. R. . Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos do Lago Paranoá-DF. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820, 2003

Formatado: Inglês (EUA)

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 - CRC, U.S., 1991

PERKIN ELMER – Analytical Methods – Atomic Absorption Spectroscopy – U. S., 1996

Portal de Recursos Hídricos – <http://www.prossiga.br/recursoshidricos/>, acessado em maio de 2006

QUINÁGLIA, G. A. - Estabelecimento de um Protocolo Analítico de Preparação de Amostras de Solos para Determinação de Metais e sua Aplicação em um Estudo de Caso – Dissertação de Mestrado – Faculdade de Saúde Pública – USP, São Paulo, 2001

REDE DAS ÁGUAS - Bacias hidrográficas brasileiras http://www.rededasaguas.org.br/quest/quest_03.asp, acessado em maio 2006

ROBAINA, LUIS E.; FORMOSO, M.L.L. ; PIRES, C. A. F. (2002) Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 23(2), 35-47

SABESP - Sistemas de Captação e Tratamento Região Metropolitana de São Paulo acessado em janeiro de 2006 - <http://www.sabesp.com.br/o que fazemos/captacao e distribuicao de agua/sistemas metropolitan2.htm>, acessado em maio de 2006

Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente – <http://www.mma.gov.br/port/srh/index.cfm>, acessado em maio de 2006

SILVA, P.S.C., MAZZILLI, B.P., FAVARO, D.I.T. Estudo dos Elementos Terras Raras em Sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 21-23 Outubro, 2001, Curitiba, Pr. Anais , CD-ROM, 2001.

SILVA, W.L; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C. - Geoquímica e Índice de Geoacumulação de Mercúrio em Sedimentos de Superfície do Estuário de Santos – Cubatão(SP). Quim. Nova, Vol. 25, N°5, 753-756, 2002

SIQUEIRA, G.W. Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (Baixada santista – São Paulo) e da plataforma

continental do Amazonas (Margem continental norte). Tese de doutorado apresentada no IO-USP. São Paulo, 350p, 2003

SPECTRO - User's Guide of SPECTRO-ICP-AES - Manual do usuário, 1999

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. - 20th edition, Washington (DC), 1998.

UEPG - Dicionário Histórico e Geográfico dos Campos Gerais - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná - <http://www.uepg.br/dicion/verbetes/a-m/folhelho.htm>, acessado em julho de 2006.

Formatado: Português (Brasil)

U.S. EPA - QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water, and Tissues for Dredged Material Evaluations – United States Environmental Protection Agency – EPA 823-B-95-001, April, 1995.

Formatado: Português (Brasil)

Formatado: Português (Brasil)

U. S. EPA – Behavior of Metal in Soil – United States Environmental Protection Agency, Oklahoma, 1992.

U.S. EPA - . Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediment for Chemical and Toxicological Analyses : Technical Manual, EPA 823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC., 2001

U.S. EPA – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediment, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW846, 1994 – <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>

U.S. EPA – QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediment, Water, and Tissues for Dredged Material Evaluations – Chemical Evaluations, U.S., April 1995

WASSERMAN, J.C.; FIGUEIREDO, A.M.G; PELLEGATTI, F.; SILVA-FILHO, E.V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Explor.* 72, 129-146, 2001.

ANEXOS

ANEXO 1 – Valores de Concentração dos Materiais de Referência, utilizados neste estudo mg kg⁻¹

Formatado: Sobrescrito

	<i>NIST SRM 2711</i>		<i>NIST SRM 2782*</i>		<i>WQB-3</i>		<i>BEN</i>
	<i>Total</i>	<i>Extraível</i>	<i>Total</i>	<i>Extraível</i>	<i>Total</i>	<i>Extraível</i>	<i>Total</i>
<i>Al (%)</i>	<u>6,53 ± 0,09</u>	1,8	<u>1,37 ± 0,09</u>	<u>115 ± 82</u>	<u>5,27 ± 2,71</u>	3,56	—
<i>As</i>	<u>105 ± 8</u>	—	<u>166 ± 20</u>	—	<u>18,8 ± 1,5</u>	17,8	<u>1,8 ± 0,3</u>
<i>Ba</i>	<u>726 ± 38</u>	200	<u>254 ± 24</u>	<u>152 ± 11</u>	<u>416 ± 66</u>	220	<u>1025 ± 30</u>
<i>Br</i>	5	—	—	—	—	—	—
<i>Ca (%)</i>	<u>2,88 ± 0,08</u>	—	—	—	<u>4,92 ± 0,28</u>	—	<u>9,91</u>
<i>Cd</i>	<u>41,7 ± 0,25</u>	40	<u>4,17 ± 0,09</u>	—	<u>3,87 ± 1,22</u>	4,70	—
<i>Ce</i>	69	—	—	—	<u>60,2 ± 1,1</u>	—	<u>152 ± 4</u>
<i>Co</i>	10	—	—	—	<u>15,3 ± 1,7</u>	—	<u>60 ± 2</u>
<i>Cr</i>	47	20	<u>109 ± 6,0</u>	<u>66,1 ± 9,3</u>	<u>119 ± 30</u>	105	<u>360 ± 12</u>
<i>Cs</i>	6,1	—	—	—	<u>5,34 ± 0,18</u>	—	<u>0,8 ± 0,1</u>
<i>Cu</i>	<u>114 ± 2</u>	100	—	<u>2435 ± 47</u>	<u>81,6 ± 19,9</u>	80,8	<u>72 ± 3</u>
<i>Eu</i>	1,1	—	—	—	—	—	<u>3,6 ± 0,18</u>
<i>Fe (%)</i>	<u>2,89 ± 0,06</u>	—	<u>26,9 ± 0,7</u>	<u>25,4 ± 1,6</u>	<u>6,00 ± 0,4</u>	5,82	<u>5,24</u>
<i>Hf</i>	7,3	—	—	—	—	—	<u>5,6 ± 0,16</u>
<i>Hg</i>	<u>6,25 ± 0,19</u>	—	<u>1,10 ± 0,19</u>	—	<u>2,75 ± 0,28</u>	—	<u>0,04</u>
<i>K (%)</i>	<u>2,45 ± 0,08</u>	—	—	—	<u>2,03 ± 0,07</u>	—	<u>1,15</u>
<i>La</i>	40	—	—	—	<u>27,5 ± 1,5</u>	—	<u>82 ± 1,5</u>
<i>Lu</i>	—	—	—	—	—	—	<u>0,24 ± 0,03</u>
<i>Mn</i>	<u>638 ± 28</u>	490	<u>300</u>	<u>258 ± 15</u>	<u>1264 ± 91</u>	1207	<u>1550</u>
<i>Na (%)</i>	<u>1,14 ± 0,03</u>	—	—	—	<u>0,80 ± 0,05</u>	—	<u>2,36</u>
<i>Nd</i>	31	—	—	—	—	—	<u>67 ± 1,5</u>
<i>Ni</i>	<u>20,6 ± 1,1</u>	16	—	<u>95,9 ± 4,7</u>	<u>52,0 ± 6,1</u>	53,8	<u>267 ± 7</u>
<i>Pb</i>	<u>1162 ± 31</u>	1100	<u>574 ± 11</u>	<u>554 ± 36</u>	<u>240 ± 63</u>	242	—
<i>Rb</i>	110	—	—	—	<u>91,4 ± 4,5</u>	—	<u>47 ± 2</u>
<i>Sb</i>	<u>19,4 ± 1,8</u>	—	—	—	<u>3,04 ± 0,27</u>	—	<u>0,26 ± 0,05</u>
<i>Sc</i>	9	—	—	—	<u>46,5 ± 22,0</u>	—	<u>22 ± 1,5</u>
<i>Se</i>	<u>1,52 ± 0,14</u>	—	<u>0,44 ± 0,11</u>	—	<u>1,15 ± 0,19</u>	1,63	—
<i>Sm</i>	5,9	—	—	—	—	—	<u>12,2 ± 0,3</u>
<i>Ta</i>	<u>2,47 ± 0,15</u>	—	—	—	—	—	<u>5,7 ± 1,5</u>
<i>Tb</i>	—	—	—	—	—	—	<u>1,3 ± 0,1</u>
<i>Th</i>	14	—	—	—	—	—	<u>10,4 ± 0,65</u>
<i>U</i>	2,6	—	—	—	<u>2,51 ± 0,10</u>	—	<u>2,4 ± 0,18</u>
<i>Yb</i>	2,7	—	—	—	—	—	<u>1,8 ± 0,2</u>
<i>Zn</i>	<u>350,4 ± 4,8</u>	310	<u>1254 ± 196</u>	<u>1167 ± 57</u>	<u>1396 ± 107</u>	1407	<u>120 ± 13</u>

ANEXO 2 – Resultado da análise dos materiais de referência por AAS em mg kg⁻¹

<u>MR</u>	<u>As</u>	<u>Ba</u>	<u>Cd</u>	<u>Cr</u>	<u>Cu</u>	<u>Hg</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Pb</u>	<u>Se</u>	<u>Zn</u>
<u>WQB3</u>	<u>R1</u> 16,0	113	3,57	88,5	92,3	2,27	737	44,4	230	0,89	1011
	<u>R2</u> 14,4	121	--	94,4	98,5	--	787	47,3	227	--	1079
	<u>média</u> 15,2	117	3,57	91,5	95,4	2,27	762	45,9	228	0,89	1045
<u>2782</u>	<u>R1</u> 128,4	--	--	--	--	0,88	--	--	--	--	--
	<u>R2</u> --	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	<u>média</u> 128,4	--	--	--	--	0,88	--	--	--	--	--
<u>2711</u>	<u>R1</u> --	139	38,2	20,7	117	6,78	411	13,0	992	--	295
	<u>R2</u> --	149	40,8	22,1	125	--	439	13,9	1046	--	315
	<u>média</u> --	144	39,5	21,4	121	6,78	425	13,4	1019	--	305

ANEXO 3 – Resultado da análise dos materiais de referência por ICP OES em mg kg⁻¹

<u>MR</u>	<u>Al (%)</u>	<u>Ba</u>	<u>Cd</u>	<u>Cr</u>	<u>Cu</u>	<u>(%) Fe</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>
<u>WQB3</u>	<u>R1</u> 1,625	111	10,6	73,3	69,3	4,90	1124	46,3	214	1435
	<u>R2</u> 2,12	125	12,6	78,9	78,0	5,02	997	50,8	232	1299
	<u>média</u> 1,88	118	11,6	76,1	73,6	4,96	1060	48,6	223	1367
<u>2782</u>	<u>R1</u> 0,16	125	37,3	62,3	2263	25,5	225	103	478	1248
	<u>R2</u> 0,18	126	38,0	64,4	2311	25,8	229	103	486	1233
	<u>média</u> 0,17	126	37,6	63,4	2287	25,6	227	103	482	1241
<u>2711</u>	<u>R1</u> 2,35	170	37,2	18,1	95,8	2,74	440	14,9	947	275
	<u>R2</u> 2,20	172	41,7	17,8	110,4	2,56	446	16,4	1045	308
	<u>média</u> 2,27	171	39,4	18,0	103,1	2,65	443	15,7	996	292

ANEXO 4 – Resultados da análise dos materiais de referência por AAN em mg kg⁻¹

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Eu	Fe (%)	K (%)	La	Lu	Na (%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Tb	Th	U	Yb	Zn
2711																						
R1	93,1	982	4,50	69,0	10,2	45,0	1,06	3,05	--	36,2	0,49	1,06	34,8	112	18,7	8,81	5,12	0,68	13,1	2,80	2,88	364
R2	93,0	--	5,90	68,0	9,70	42,0	1,09	2,83	--	40,5	0,47	1,06	28,9	105	20,9	8,62	5,30	1,01	13,2	3,60	2,61	--
R3	102	832	--	64,0	9,50	46,0	1,15	2,79	--	36,3	0,46	1,09	17,0	107	18,9	8,83	5,72	--	12,6	3,60	2,77	322
R4	96,4	917	--	75,0	9,10	45,0	1,12	2,73	--	35,2	0,51	1,10	22,0	102	17,7	8,60	5,66	1,08	13,0	4,20	3,08	330
média	96,1	910	5,20	69,0	9,63	44,5	1,11	2,85	--	37,1	0,48	1,08	25,7	107	19,1	8,72	5,45	0,92	13,0	3,55	2,84	339
WQB																						
R1	16,5	611	--	61,5	14,9	137	--	6,33	2,55	31,0	0,45	0,66	--	87,0	--	9,97	--	0,69	--	3,40	2,80	1491
R2	16,9	584	18,0	60,0	14,0	148	1,18	5,86	--	28,6	0,38	0,65	--	82,0	--	9,74	--	0,60	--	3,00	2,60	1416
R3	18,5	492	--	58,0	14,7	149	1,28	5,99	--	31,0	0,39	0,69	--	93,0	2,30	10,2	--	--	--	3,30	2,50	1198
R4	18,0	547	19,0	61,0	13,9	--	1,43	5,71	--	30,2	0,50	0,68	--	91,1	--	9,91	--	--	--	--	--	1337
média	17,5	559	18,5	60,1	14,4	145	1,30	5,97	2,55	30,2	0,43	0,67	--	88,3	2,30	9,96	--	0,65	--	3,23	2,63	1361
BEN																						
R1	--	1266	--	131	60,4	--	--	8,99	--	76,0	0,27	2,01	69,0	58,0	--	20,0	10,4	1,50	9,50	2,30	1,81	--
R2	--	1204	--	137	57,3	327	3,60	8,59	--	83,1	0,24	--	61,0	40,0	--	19,9	10,2	1,30	9,40	2,30	1,81	132
R3	--	1261	--	128	60,3	345	3,60	8,66	--	73,8	0,27	2,04	53,0	50,0	--	21,2	10,5	--	10,0	1,80	1,57	--
R4	--	1223	--	158	58,8	338	3,50	8,43	--	78,0	0,32	2,17	72,0	53,0	--	21,0	11,3	1,40	9,90	2,60	1,79	134
média	--	1239	--	139	59,2	337	3,67	8,67	--	77,7	0,28	2,07	63,8	50,2	--	20,5	10,6	1,40	9,70	2,25	1,75	133

ANEXO 5 – Valores Críticos de F ao nível de 5% (Bilateral) ou 2,5% (Unilateral) - (Parcial)

<u>S²₂</u> (denominador)	<u>S²₁ (numerador)</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>1</u>	<u>647,79</u>	<u>79,50</u>	<u>864,16</u>	<u>899,58</u>	<u>921,85</u>
<u>2</u>	<u>38,51</u>	<u>39,00</u>	<u>39,17</u>	<u>39,25</u>	<u>39,30</u>
<u>3</u>	<u>17,44</u>	<u>16,04</u>	<u>15,44</u>	<u>15,10</u>	<u>14,88</u>
<u>4</u>	<u>12,22</u>	<u>10,65</u>	<u>9,98</u>	<u>9,60</u>	<u>9,36</u>
<u>5</u>	<u>10,01</u>	<u>8,43</u>	<u>7,76</u>	<u>7,39</u>	<u>7,15</u>

(<http://www.fcm.unicamp.br/centros/ciped/mp639/teste%20t.pdf>)

ANEXO 6 – Tabela de Distribuição t (parcial)

<u>Unilateral</u>	<u>40%</u>	<u>25%</u>	<u>10%</u>	<u>5%</u>	<u>2,5%</u>	<u>1%</u>	<u>0,5%</u>	<u>0,05%</u>
<u>Bilateral</u>	<u>80%</u>	<u>50%</u>	<u>20%</u>	<u>10%</u>	<u>5%</u>	<u>2%</u>	<u>1%</u>	<u>0,1%</u>
<u>1</u>	<u>0,324920</u>	<u>1.000000</u>	<u>3.077684</u>	<u>6.313752</u>	<u>12.70620</u>	<u>31.82052</u>	<u>63.65674</u>	<u>636.6192</u>
<u>2</u>	<u>0,288675</u>	<u>0,816497</u>	<u>1,885618</u>	<u>2,919986</u>	<u>4,30265</u>	<u>6,96456</u>	<u>9,92484</u>	<u>31,5991</u>
<u>3</u>	<u>0,276671</u>	<u>0,764892</u>	<u>1,637744</u>	<u>2,353363</u>	<u>3,18245</u>	<u>4,54070</u>	<u>5,84091</u>	<u>12,9240</u>
<u>4</u>	<u>0,270722</u>	<u>0,740697</u>	<u>1,533206</u>	<u>2,131847</u>	<u>2,77645</u>	<u>3,74695</u>	<u>4,60409</u>	<u>8,6103</u>
<u>5</u>	<u>0,267181</u>	<u>0,726687</u>	<u>1,475884</u>	<u>2,015048</u>	<u>2,57058</u>	<u>3,36493</u>	<u>4,03214</u>	<u>6,8688</u>
<u>6</u>	<u>0,264835</u>	<u>0,717558</u>	<u>1,439756</u>	<u>1,943180</u>	<u>2,44691</u>	<u>3,14267</u>	<u>3,70743</u>	<u>5,9588</u>
<u>7</u>	<u>0,263167</u>	<u>0,711142</u>	<u>1,414924</u>	<u>1,894579</u>	<u>2,36462</u>	<u>2,99795</u>	<u>3,49948</u>	<u>5,4079</u>
<u>8</u>	<u>0,261921</u>	<u>0,706387</u>	<u>1,396815</u>	<u>1,859548</u>	<u>2,30600</u>	<u>2,89646</u>	<u>3,35539</u>	<u>5,0413</u>
<u>9</u>	<u>0,260955</u>	<u>0,702722</u>	<u>1,383029</u>	<u>1,833113</u>	<u>2,26216</u>	<u>2,82144</u>	<u>3,24984</u>	<u>4,7809</u>
<u>10</u>	<u>0,260185</u>	<u>0,699812</u>	<u>1,372184</u>	<u>1,812461</u>	<u>2,22814</u>	<u>2,76377</u>	<u>3,16927</u>	<u>4,5869</u>

(<http://www.fcm.unicamp.br/centros/ciped/mp639/teste%20t.pdf>)

ANEXO 7 – Monitoramento da Qualidade da Água do Reservatório do Rio Grande - Média Anual - 2004

(mg L⁻¹)

<u>VMP</u>	<u>Pontos de Monitoramento</u>			
	<u>GADE02900</u>	<u>PIRE02900</u>	<u>RGDE02200</u>	<u>RGDE02900</u>
<u>Alumínio</u>	<u>0,1</u>	<u>0,49</u>	<u>0,91</u>	<u>0,22</u>
<u>Cádmio</u>	<u>0,001</u>	<u><0,005</u>	<u><0,005</u>	<u><0,005</u>
<u>Chumbo</u>	<u>0,03</u>	<u><0,1</u>	<u><0,1</u>	<u><0,1</u>
<u>Cobre</u>	<u>0,02</u>	<u><0,01</u>	<u><0,01</u>	<u>0,02</u>
<u>Cromo</u>	<u>--</u>	<u><0,01</u>	<u><0,01</u>	<u><0,01</u>
<u>Ferro</u>	<u>--</u>	<u>2,21</u>	<u>3,15</u>	<u>0,71</u>
<u>Manganês</u>	<u>0,1</u>	<u>0,14</u>	<u>0,36</u>	<u>0,07</u>
<u>Mercúrio</u>	<u>0,0002</u>	<u><0,0001</u>	<u><0,0001</u>	<u><0,0001</u>
<u>Níquel</u>	<u>0,025</u>	<u><0,02</u>	<u>0,02</u>	<u><0,02</u>
<u>Zinco</u>	<u>0,18</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,05</u>

VMP: Valor máximo permitido CONAMA

- Formatado: Sobreescrito
- Formatado: Tabela formatada
- Formatado: Fonte: Negrito, Itálico
- Formatado: Centralizado, Recuo: Primeira linha: 0 pt, Não ajustar espaço entre o texto latino e ásíatico, Não ajustar espaço entre o texto ásíatico e números