

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO TIETÊ, ESTADO DE SÃO PAULO, POR INAA

Heloise R. A. Henrique¹, Leticia L. Turushima¹, Flávio R. Rocha¹, Déborah I.T. Fávoro¹

¹Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN-CRPq, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Professor Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, Brazil, heloise.henrique@hotmail.com, lee.ticia@hotmail.com, flavio@baquara.com, defavaro@ipen.br

RESUMO

O rio Tietê é um importante rio brasileiro que se estende por 1100 km, porém é um dos rios mais poluídos do mundo. O presente estudo teve por objetivo determinar a composição de sedimentos superficiais, coletados em 12 pontos, de Porto Feliz a Anhembi. Para tal, utilizou-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e os elementos determinados foram: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn. A validação da metodologia foi feita por meio da análise dos materiais de referência certificados: Soil-5 (IAEA), SL1-Lake Sediment (IAEA), BEN (Basalt IWG GIT). Os resultados obtidos por INAA foram comparados aos valores de referência do NASC (North American Shale Composite) e valores basais regionais. Valores de FE >1,5, foram obtidos para os elementos As, Ba, Br, Hf, Ta, Th, U, Cs, Rb e Zn. Valores de $1 < I_{geo} < 3$ foram obtidos para As, Br e Zn. De modo geral, pode-se dizer que há contribuição antrópica para esses elementos pelas duas ferramentas de avaliação de contaminação usadas. Comparando-se os valores orientadores TEL e PEL para classificar os sedimentos, o semi-metal As e os metais Cr e Zn, observou-se que para As, todos os pontos amostrados apresentaram valores de concentração < TEL, exceto nos pontos 13 e 18, que excederam o valor TEL. Para o Cr e Zn observou-se que suas concentrações foram maiores que PEL nos pontos 13 e 18 (para Cr e Zn) e 17 (somente para Zn). De uma maneira geral, os pontos 13, 17 e 18 apresentaram valores de concentração maiores para a maioria dos elementos e nível de classificação ruim, de acordo com os critérios de TEL e PEL, para Cr e Zn.

Palavras chave: elementos traço, metais, sedimentos, INAA, Rio Tietê.

1. INTRODUÇÃO

O rio Tietê é um dos principais rios do Brasil. Sua influência econômica ainda é pouco explorada, pois apresenta capacidade de escoar as produções industriais e agrícolas, que possibilitaria ao estado de São Paulo exportar suas riquezas através do rio para outros países da América Latina [1]. Possui uma extensão de 1100 km, atravessa o estado de São Paulo e banha 62 municípios ribeirinhos e 6 sub-bacias hidrográficas. Também é famoso pelo seu alto nível de poluição, inclusive no trecho do município de São Paulo, em função do grande e desordenado crescimento populacional, industrial e agrícola da cidade e seus arredores. [2]

Os sedimentos de fundo desempenham um papel importante no esquema de poluição dos rios, por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Agem como carreadores e

possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles, e podem ser ressolubilizados para a água por mudanças nas condições ambientais [3]. São partes essenciais e dinâmicas das bacias hidrográficas, incluindo estuários e zonas costeiras. Derivam do intemperismo e da erosão de rochas e solos das porções mais altas da área de drenagem. [4]

Vários estudos foram realizados desde o século XX para o possível aproveitamento de suas águas, como em 1927, quando foi assinada uma lei de um projeto elaborado pelo engenheiro F. Saturnino Rodrigues de Brito, para a canalização do rio Tietê, que posteriormente foi revogada. Outros estudos foram feitos visando o seu monitoramento, assim como projetos de despoluição, quando esta situação começou a se agravar. Atualmente há também muitos projetos para a vigilância da qualidade da água realizados pela CETESB e a Agência Nacional de Águas, que foram criadas para acompanhar a qualidade das águas não só do rio Tietê, mas também de diversos outros rios brasileiros. [5,6]

A preocupação com a qualidade da água, especialmente na bacia de drenagem do Rio Tietê e nos reservatórios de abastecimento de São Paulo, tem gerado um grande número de pesquisas diretamente relacionados com a avaliação da qualidade do sedimento. Dentre eles cabe citar, o trabalho conduzido por Padial [7], que apresenta resultados para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Zn e outros parâmetros em um total de onze amostras de sedimento coletadas ao longo do Reservatório Guarapiranga. A técnica utilizada para a quantificação dos metais foi Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos mostraram incremento na concentração dos metais, ao longo dos pontos analisados, no sentido montante-barragem, exceto para as concentrações de Pb, que se encontraram abaixo do limite de detecção do método para todos os pontos. Os valores mostraram concentrações de Cd e Cu acima de PEL para todos os pontos, Cr em apenas um ponto, Ni em seis pontos e Zn, em apenas um ponto.

Mortatti e colaboradores [2] estudaram a distribuição de metais pesados (Cr, Cu, Ni, Zn e Pb) nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê e verificaram que na parte alta da bacia de drenagem, a distribuição dos metais ocorreu na seguinte ordem: decrescente Zn>Cr>Pb>Ni>Cu, enquanto que à jusante, na parte média da bacia (região sob forte influência antrópica), elevadas concentrações de Zn, Cu e Cr com 648, 200 e 183 mg kg⁻¹, respectivamente, foram encontradas. As elevadas concentrações observadas na parte média da bacia de drenagem, quando comparadas com as concentrações médias do fundo geoquímico natural, se mostraram em termos de FE e *Igeo*, fortemente poluídas para Zn e de moderada para fortemente poluída para Ni, no sentido da foz.

Favaro e colaboradores [8] quantificaram elementos maiores e traço em sedimentos coletados em 5 pontos do rio Tietê, em 3 campanhas de amostragem, desde a sua cabeceira até a cidade de Suzano. Os elementos maiores foram quantificados por FRX e traços, por NAA. Observou-se enriquecimento para As, Br, Sb, Th, U e Zn obtidos por NAA, quando comparados aos valores da crosta. Os resultados evidenciaram contaminação por efluentes industriais e esgotos mesmo relativamente próximos à cabeceira do rio Tietê. Os piores efeitos biológicos (toxicidade aguda) em testes com organismo bentônico *Hyalella azteca*, também foram observados nos pontos P₃ e P₄.

Em vista do acima exposto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a concentração de metais e elementos traço presentes, em 12 amostras de sedimentos superficiais captados desde Porto Feliz até Laras (distrito do município de Laranjal Paulista), pela técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Foram quantificados os elementos majoritários (Ca, Fe, K e Na) e os elementos traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn), nas amostras de sedimento de superfície. Os valores obtidos foram comparados com os valores de referência do NASC (North American Shale Composite) [9]. Foram calculados também os fatores de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*I_{geo}*), ferramentas usadas para avaliação do grau de contaminação por metais em estudos geoquímicos, para todos os pontos amostrados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O presente estudo está inserido no projeto de pesquisa intitulado: **Avaliação da Extensão e do Histórico de Poluição por Metais e Elementos Traço em Sedimentos Fluviais – Estudo de Caso, Rio Tietê, Estado de São Paulo**. Os pontos de coleta, inseridos nesse projeto, englobam os pontos de coleta desde a nascente do Rio Tietê (Salesópolis) até a confluência com o Rio Paraná, totalizando cerca de 34 pontos. As áreas de 1 a 6 no mapa (Figura 1) correspondem as seguintes regiões:

1. Alto Tietê – desde a nascente em Salesópolis até barragem de Pirapora do Bom Jesus – T1 a T4 – região de maior poluição pela grande São Paulo
2. Médio Tietê – desde Itú até a represa de Barra Bonita – T5 a T23
3. Piracicaba / Jundiá – bacia de drenagem do Rio Piracicaba
4. Tietê / Jacaré – Represa de Barra Bonita até encontro com Rio Jacaré na cidade de Itiacanga – T24 a T27
5. Tietê / Batalha – Iacanga (Rio Jacaré) até barragem de Promissão – T28 e T29
6. Baixo Tietê – barragem de Promissão até cidade de Itapura (confluência com Rio Paraná) – T30 a T34.

O presente estudo apresenta os resultados para os pontos T08 a T19, inseridos na região do Médio Tietê (região 2), compreendendo desde o município de Porto Feliz até Laras (Anhembí). A Tabela 1 apresenta a descrição dos pontos de amostragem e suas respectivas coordenadas geográficas.

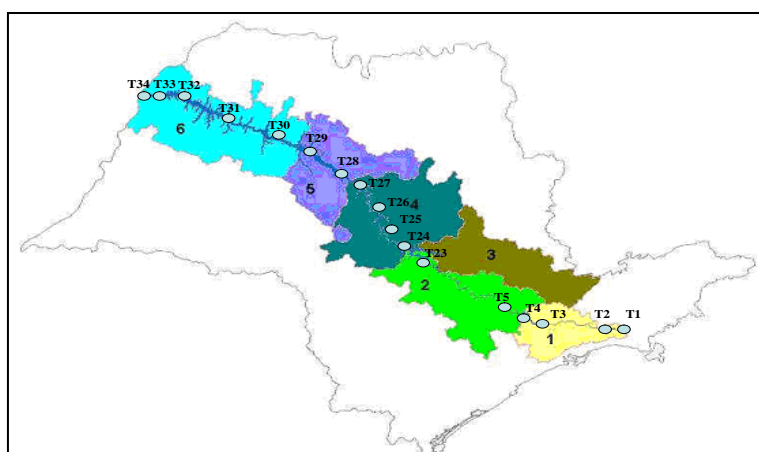


Figura 1: Localização dos pontos de amostragem

Tabela 1: Localização dos pontos de amostragem e suas respectivas coordenadas geográficas

Pontos de Amostragem	Local de amostragem	Coordenadas
SSRT08	Após Porto Feliz	23° 13' 47" S 47° 34' 27"
SSRT09	Tietê	23° 11' 33" S 47° 34' 54"
SSRT10	Tietê	23° 08' 31" S 47° 36' 11"
SSRT11	Tietê	23° 07' 089" S 47° 40' 178"
SSRT12	Tietê a Laras	23° 04' 31" S 47° 44' 25"
SSRT13	Tietê a Laras	23° 01' 37" S 47° 47' 34"
SSRT14	Tietê a Laras	22° 58' 45" S 47° 47' 33"
SSRT15	Tietê a Laras	22° 58' 59" S 47° 51' 30"
SSRT16	Laras a Anhembi	22° 54' 01" S 47° 56' 28" O
SSRT17	Laras a Anhembi	22° 53' 34" S 47° 59' 28" O
SSRT18	Laras a Anhembi	22° 49' 55" S 48° 03' 00" O
SSRT19	Laras a Anhembi	22° 47' 54" S 48° 06' 46" O

SSRT – Sedimento Superficial Rio Tietê

2.2. Amostragem e preparação das amostras de sedimentos

Para a amostragem dos sedimentos, as coletas foram feitas em embarcação própria (barco de alumínio) motorizada e adaptada com um coletor tipo Van Veen, cedido pela empresa DIGIMED Ind. e Comércio. Após a coleta, as amostras de sedimentos de superfície foram armazenadas em frascos de polipropileno previamente descontaminados e mantidas sob refrigeração até a chegada ao laboratório.

No laboratório, as amostras foram peneiradas com peneira de aço inoxidável e malha de nylon com 2 mm de abertura, da Granutest, para retirada do material não inerente ao sedimento. Em seguida, as amostras de sedimento foram acondicionadas separadamente, em bandejas de polietileno e secas a 40°C em estufa de circulação mecânica até massa constante. Após secagem, as amostras foram peneiradas na fração < 2 mm e em seguida, maceradas em almofariz de ágata com auxílio de pistilo de ágata e novamente peneiradas em peneiras de aço inoxidável com malha de nylon de 0,075 mm de abertura, também da Granutest. Após este procedimento, a fração total dos sedimentos (< 2 mm), na granulometria de 115 mesh, estava pronta para análise.

2.3. ANÁLISE QUÍMICA

2.3.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

As determinações dos elementos por INAA foram feitas utilizando-se o método comparativo, em que a amostra é irradiada por um determinado fluxo de nêutrons – produzidos por um reator nuclear – juntamente com um padrão de composição similar, ambos nas mesmas condições de irradiação e medida. Após um período conhecido de decaimento, amostra e padrão foram medidos no mesmo detector e a partir das taxas de contagem da amostra e do padrão, conhecendo-se as massas de ambos, foi possível calcular a concentração dos elementos presentes na amostra pela comparação das áreas de picos referentes à contagem dos elementos do padrão, que é ativado juntamente com a amostra. [10]

2.3.1.1. Preparação das amostras, irradiação e contagem

Inicialmente, foram preparados padrões sintéticos dos elementos de interesse, compostos por dois ou mais elementos e divididos em grupos, de modo a evitar interferências espectrais e químicas entre os elementos. Foram pipetadas cerca de 50 µL das soluções-estoque da marca *SPEX CERTIPREP* ou de soluções diluídas, em uma tira de papel de filtro *Whatman* n°40 e, posteriormente deixadas à temperatura ambiente, em uma capela, para secagem. Posteriormente, as tiras de papel foram acondicionadas em invólucros de polietileno, previamente limpos em banho de ácido nítrico e água deionizada, selados e limpos externamente com álcool etílico P.A.

Cerca de 150 mg de amostra (duplicata) e materiais de referência foram acondicionados em pequenos invólucros de polietileno, previamente descontaminados com HNO₃ diluído e água ultrapura (Milli-Q). Amostras, materiais de referência e padrões

sintéticos foram submetidos à irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por um período de oito horas e duas séries de contagem foram realizadas. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de cinco a sete dias e os radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia vida) intermediária ^{76}As , ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{42}K , ^{24}Na , ^{239}Np e ^{122}Sb foram determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem de uma hora. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta e ^{65}Zn foram determinados.

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro da CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV no pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co , respectivamente.

2.3.2. Validação da metodologia de INAA - Cálculo do Z-Score

A validação de metodologia de INAA, para verificação da precisão e exatidão do método, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência certificados: *Soil-5* (IAEA), *SLI-Lake Sediment* (IAEA), *BEN* (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados. O cálculo da diferença padronizada ou valor de “Z” de um resultado analítico é dado pela equação 1:

$$Z_i = \frac{C_i - C_{\text{ref},i}}{(\sigma_i^2 + \sigma_{\text{ref},i}^2)^{1/2}} \quad (1)$$

Onde:

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

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

σ_i : incerteza da concentração do elemento i na análise do material de referência;

$\sigma_{\text{ref},i}$: incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

No caso da técnica de INAA, o uso do valor de “Z” para aprovação dos resultados considera que se $|Z| < 3$, tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado [11].

2.4. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Para verificar se está ocorrendo ou não uma influência antropogênica em um dado local, utiliza-se certas ferramentas de avaliação, como por exemplo, o fator de enriquecimento (FE)[12,13]. No presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador. Os valores de Fator de Enriquecimento (FE) podem ser obtidos através da equação 2:

$$FE = \frac{(C_x/C_{\text{ref}})_{\text{amostra}}}{(C_x/C_{\text{ref}})_{\text{Background}}} \quad (2)$$

Onde:

$(C_x/C_{\text{ref}})_{\text{amostra}}$: relação entre o elemento na amostra de sedimento e o elemento normalizador, na amostra;

$(C_x/C_{ref})^{Background}$: relação entre o elemento na amostra de referência e o elemento normalizador, no material de referência ou valor de “background”.

No presente estudo, o FE foi calculado utilizando-se como valores de referência os valores do NASC (North American Shale Composite). Se $0,5 < FE < 1,5$, indica que a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de 1,5 indicam contribuições antropogênicas. [12,13,14]

2.5. Índice de Geoacumulação (*Igeo*)

O índice de geoacumulação (*Igeo*), assim como o fator de enriquecimento é usado para diferenciar a origem dos metais por processos naturais das atividades humanas, indicando assim o grau de influência da ação antropogênica no meio.

O índice de geoacumulação (*Igeo*) foi determinado pela primeira vez através da equação 3 de Müller (1979) [12], que foi usada também no presente estudo:

$$Igeo = \log_2(C_n / 1,5 \cdot B_n) \quad (3)$$

Onde:

C_n é a concentração do metal ($mg \cdot kg^{-1}$) no sedimento da região

B_n é a concentração de background ($mg \cdot kg^{-1}$) do metal e o fator 1,5, é utilizado para compensar possíveis variações de background devido a efeitos litogênicos.

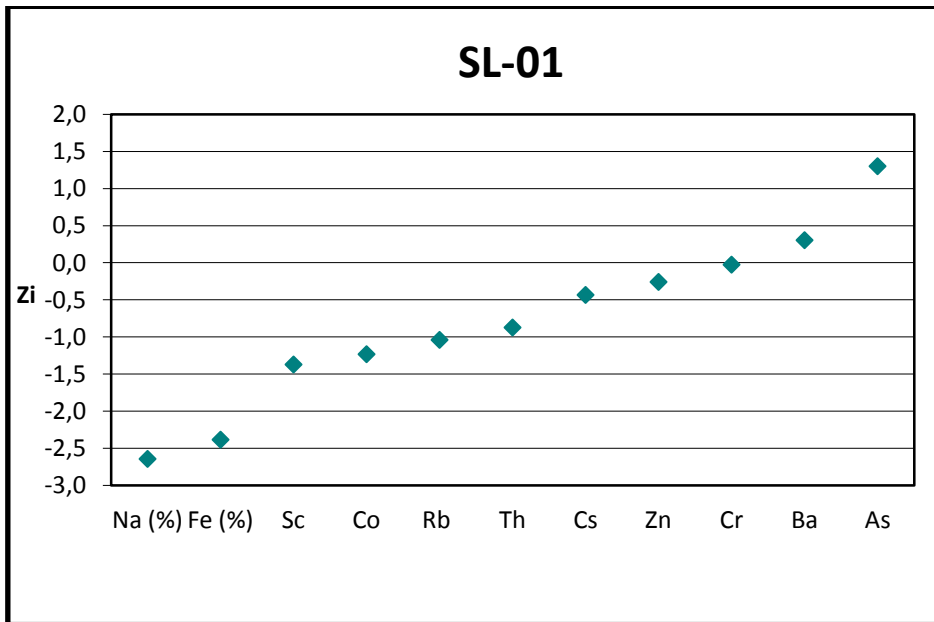
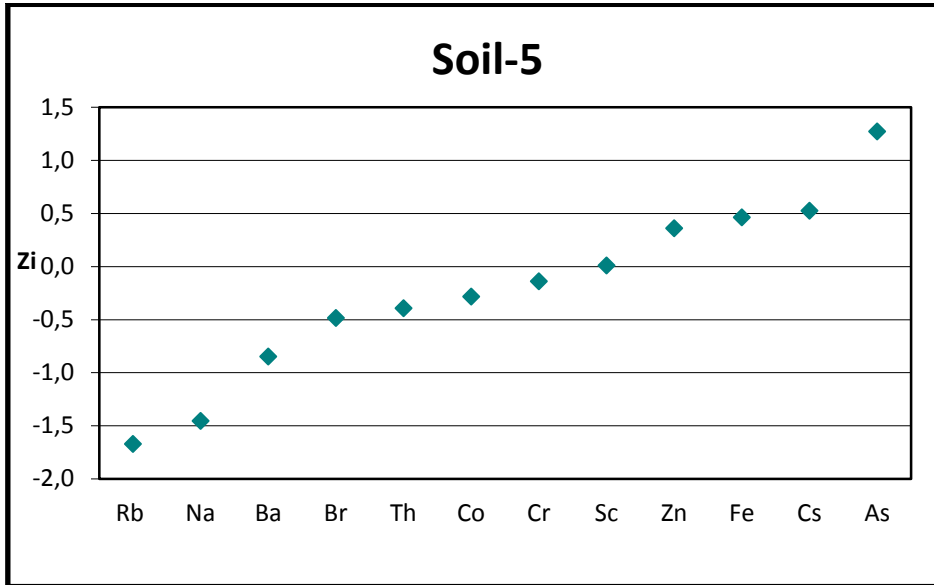
O índice de geo-acumulação (*Igeo*) possui sete graus de intensidade de contaminação: (*Igeo*) < 0, significa sedimento não-contaminado e/ou deficiente do metal (background) (classe 0); $0 < Igeo < 1$, não poluído (classe 1); $1 < Igeo < 2$, moderadamente poluído (classe 2); $2 < Igeo < 3$, moderadamente à poluído (classe 3); $3 < Igeo < 4$, poluído à altamente poluído (classe 4); $4 < Igeo < 5$, muito poluído (classe 5); $Igeo > 5$, altamente poluído (classe 6).[15]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Validação da Metodologia de INAA: Cálculo do Z-Score (Z)

Para a verificação da precisão e exatidão do método de INAA, utilizou-se o método do Z-Score (Z) [11], que foram calculados somente para os elementos que possuem valores de referência certificados. Os resultados encontrados podem ser verificados na Figura 2.

Conforme pode ser visto na Figura 2, todos os valores de Z-score se encontraram dentro do intervalo de $-3 < Z < 3$, indicando que o método de INAA apresentou-se preciso e exato, para a determinação desses elementos, nos materiais de referência analisados.



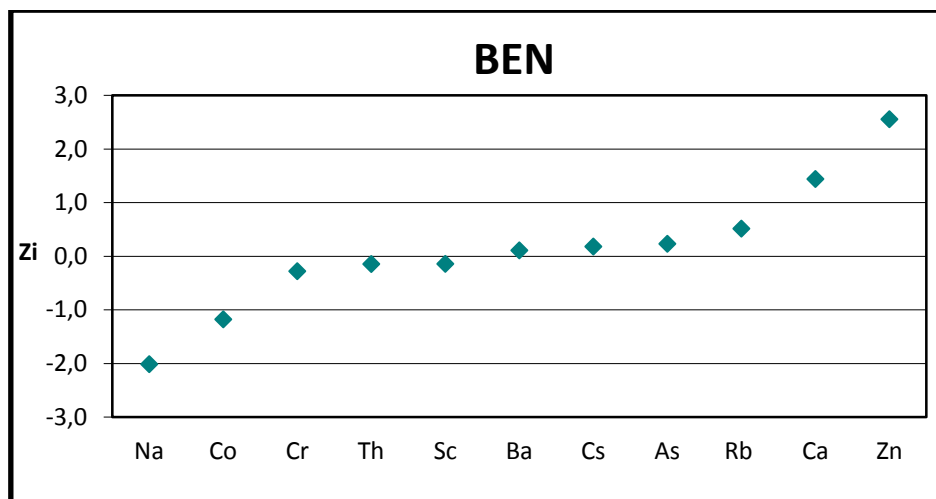


Figura 2: Z-Score para os materiais de referência Soil-5, SL-1 e BEN

3.2. Resultados das análises de sedimento por INAA

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises das amostras de sedimento superficial pela técnica de INAA, média, desvio padrão da média, valor máximo e mínimo, para cada um dos elementos determinados. Os maiores valores encontrados se concentraram, para a maior parte dos elementos, nos pontos 13 e 18. O ponto 13 apresentou valores altos para Cr, K, Ta, U e Zn e os outros elementos tiveram valores na média, com exceção do Hf, cujo valor foi o menor em comparação com os outros pontos e abaixo da média. O ponto 18 apresentou valores altos de concentração para quase todos os elementos, a saber: As, Ba, Br, Co, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc e Th, porém não foi possível a quantificação do K. O ponto 17, também apresentou altos valores para quase todos os elementos. Os pontos 14 e 15 apresentaram maiores valores para Hf. Os demais pontos amostrados não apresentaram valores muito discrepantes em relação à média. De uma maneira geral, pode-se dizer que os pontos com as maiores concentrações encontradas, de todos os elementos analisados, foram os pontos 13 e 18.

No trecho Tietê a Laras, ponto 13, temos várias indústrias que podem estar contribuindo para o aumento de concentração dos elementos analisados, tais como: indústrias químicas, plásticos (fábricas de brinquedos), tintas e vernizes e estruturas metálicas, contribuindo principalmente para os metais Cr, Fe e Zn. Os rios Sorocaba, Capivari e Pederneiras desembocam nesse trecho do rio Tietê, o que pode estar colaborando para o aumento da poluição dos sedimentos do rio.

No trecho Laras a Anhembi (ponto 18) temos a presença de atividades agropecuárias, mineração de areia, estruturas metálicas e algumas indústrias químicas, que podem estar contribuindo com o aumento de concentração dos elementos analisados. Temos também nesse trecho quatro rios que desembocam no rio Tietê: rio do Peixe, Ribeirão das Conchas, rio Moquém e Ribeirão da Jibóia, que podem estar contribuindo significativamente para o aumento de poluição nos sedimentos do rio Tietê.

3.3. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Conforme mencionado anteriormente, o FE foi calculado utilizando-se os valores do NASC como valores de referência e o Sc, como elemento normalizador (Tabela 3). A Figura 3 apresenta os valores de EF somente para os elementos analisados que apresentaram valores de $EF > 2,0$, indicativo de contribuição antropogênica, nos respectivos pontos de amostragem. Os demais elementos apresentaram valores de $EF < 2,0$, indicativo de concentração provavelmente relacionada à origem natural ou consequência de intemperismo. Os elementos As, Br, Hf, Ta, Th, U e Zn apresentaram, para todos os pontos amostrados, valores de $EF > 2,0$ o que indica poluição com provável origem antropogênica. O elemento Ba apresentou $EF > 2,0$ somente em alguns pontos: pontos 8, 9, 10 e 19.

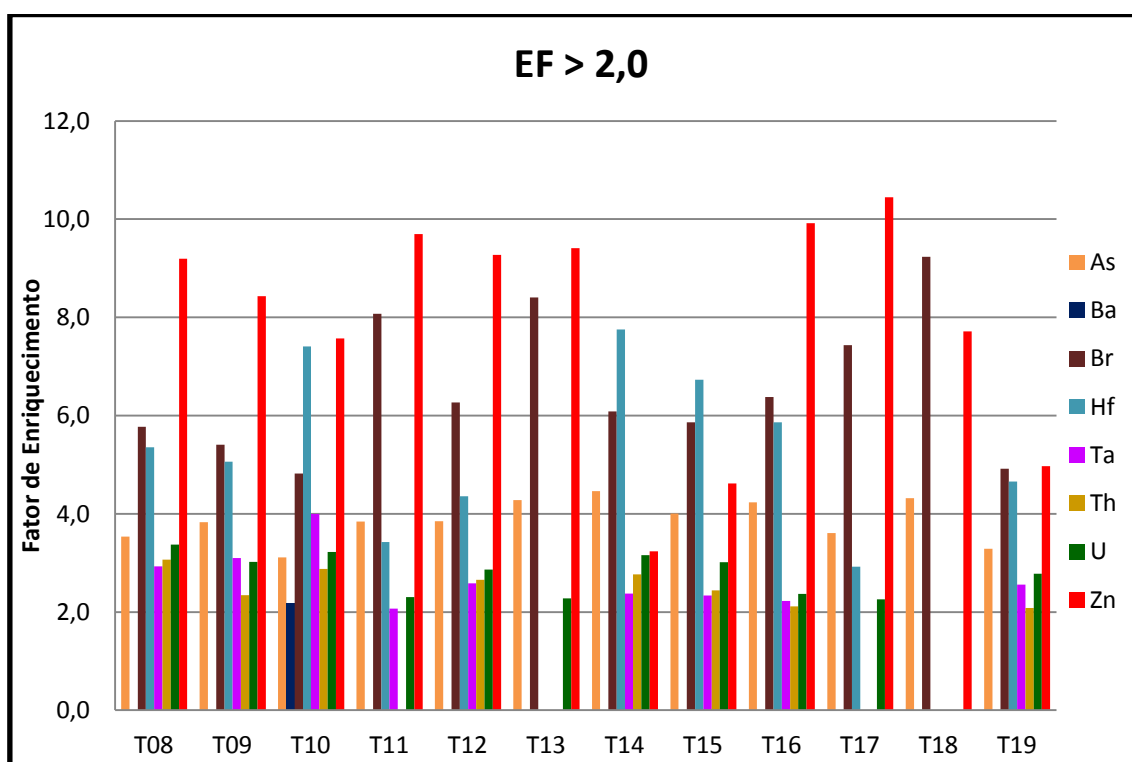


Figura 3: Valores de $EF > 2,0$ para os elementos analisados e seus respectivos pontos de amostragem

Tabela 3: Fator de Enriquecimento (FE) para os elementos analisados

EF	As	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn
T08	3,54	1,88	5,77	0,82	1,24	1,28	1,27	5,35	0,72	1,63	0,84	1,0	2,93	3,07	3,37	9,19
T09	3,83	1,73	5,41	0,80	1,19	1,45	1,28	5,06	0,72	1,59	1,00	1,0	3,10	2,34	3,02	8,43
T10	3,11	2,17	4,82	0,77	1,12	1,60	1,23	7,41	0,95	1,89	0,89	1,0	4,00	2,88	3,22	7,57
T11	3,84	1,42	8,08	0,57	1,36	1,28	1,25	3,42	0,43	1,29	1,01	1,0	2,07	1,96	2,30	9,70
T12	3,85	1,42	6,27	0,86	1,22	1,21	1,27	4,36	0,52	1,03	0,83	1,0	2,58	2,66	2,86	9,27
T13	4,28	1,07	8,40	0,74	1,36	1,15	1,28	1,66	0,26	0,77	0,91	1,0	1,87	1,68	2,28	9,41
T14	4,46	1,30	6,08	0,62	0,83	1,31	1,11	7,76	0,51	1,01	0,93	1,0	2,37	2,76	3,15	3,23
T15	4,00	1,33	5,86	0,57	0,95	1,20	1,21	6,73	0,57	1,10	0,79	1,0	2,34	2,44	3,01	4,62
T16	4,23	1,45	6,38	0,93	1,26	1,12	1,37	5,86	0,51	1,02	0,86	1,0	2,23	2,12	2,37	9,92
T17	3,61	1,15	7,44	0,91	1,32	1,04	1,37	2,92	0,32	0,88	0,83	1,0	1,60	1,83	2,26	10,45
T18	4,32	1,00	9,23	0,79	1,11	1,12	1,27	1,51	0,19	0,76	0,83	1,0	1,54	1,59	1,71	7,71
T19	3,29	1,74	4,92	0,67	0,91	1,24	1,24	4,66	0,63	1,12	0,58	1,0	2,56	2,08	2,78	4,97

3.4. Cálculo dos valores de *Igeo*

Os valores de *Igeo* também foram calculados utilizando-se os valores do NASC como valores de referência (Tabela 4). A maior parte dos valores de *Igeo* foram negativos ou abaixo de 1, sendo considerados da classe 0 (não poluídos). Alguns valores de As, Br e Zn estiveram entre 1 e 3, avaliados como moderadamente poluídos a poluídos, como o As (1,3 (13) e 1,6). O Br, nos pontos 11 e 17, com valores considerados moderadamente poluídos (1,5 e 1,8, respectivamente); já nos pontos 13 e 18, seus valores aumentam para 2,3 e 2,7 respectivamente, sendo considerado como moderadamente poluído a poluído (classe 3). O Zn nos pontos 12 e 16, foi considerado como moderadamente poluído (1,7); já nos pontos 13, 17 e 18, foi classificado como moderadamente a poluído com valores de 2,4, 2,3 e 2,4, respectivamente (Figura 4).

Tabela 4: Valores de *Igeo* para todos os elementos analisados e seus respectivos pontos de amostragem

<i>Igeo</i>	As	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Fe	Hf	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn
T8	-0,42	-1,33	0,29	-2,54	-1,93	-1,89	-1,89	0,18	-2,71	-1,54	-2,49	-2,24	-0,69	-0,62	-0,49	0,96
T9	-0,05	-1,19	0,45	-2,30	-1,74	-1,45	-1,63	0,36	-2,45	-1,32	-1,99	-1,98	-0,35	-0,75	-0,39	1,09
T10	-0,94	-1,46	-0,31	-2,96	-2,43	-1,90	-2,28	0,31	-2,65	-1,66	-2,75	-2,58	-0,58	-1,06	-0,90	0,34
T11	0,45	-0,99	1,52	-2,31	-1,05	-1,14	-1,18	0,28	-2,72	-1,12	-1,48	-1,49	-0,45	-0,52	-0,29	1,78
T12	0,42	-1,03	1,12	-1,74	-1,24	-1,25	-1,19	0,60	-2,48	-1,49	-1,79	-1,53	-0,16	-0,12	-0,01	1,68
T13	1,29	-0,71	2,26	-1,24	-0,36	-0,61	-0,45	-0,08	-2,77	-1,19	-0,95	-0,81	0,09	-0,06	0,38	2,42
T14	0,40	-1,39	0,84	-2,46	-2,03	-1,38	-1,61	1,19	-2,73	-1,75	-1,87	-1,76	-0,52	-0,30	-0,10	-0,07
T15	0,35	-1,24	0,90	-2,47	-1,72	-1,39	-1,38	1,10	-2,45	-1,52	-2,00	-1,65	-0,43	-0,37	-0,06	0,55
T16	0,46	-1,08	1,06	-1,72	-1,28	-1,46	-1,17	0,93	-2,58	-1,59	-1,84	-1,62	-0,46	-0,54	-0,37	1,69
T17	0,77	-0,88	1,81	-1,22	-0,68	-1,03	-0,63	0,47	-2,73	-1,27	-1,35	-1,08	-0,41	-0,21	0,09	2,30
T18	1,55	-0,56	2,65	-0,89	-0,40	-0,39	-0,21	0,04	-2,97	-0,96	-0,83	-0,56	0,06	0,11	0,22	2,39
T19	-0,32	-1,24	0,26	-2,62	-2,17	-1,73	-1,73	0,18	-2,70	-1,87	-2,82	-2,04	-0,69	-0,98	-0,57	0,27

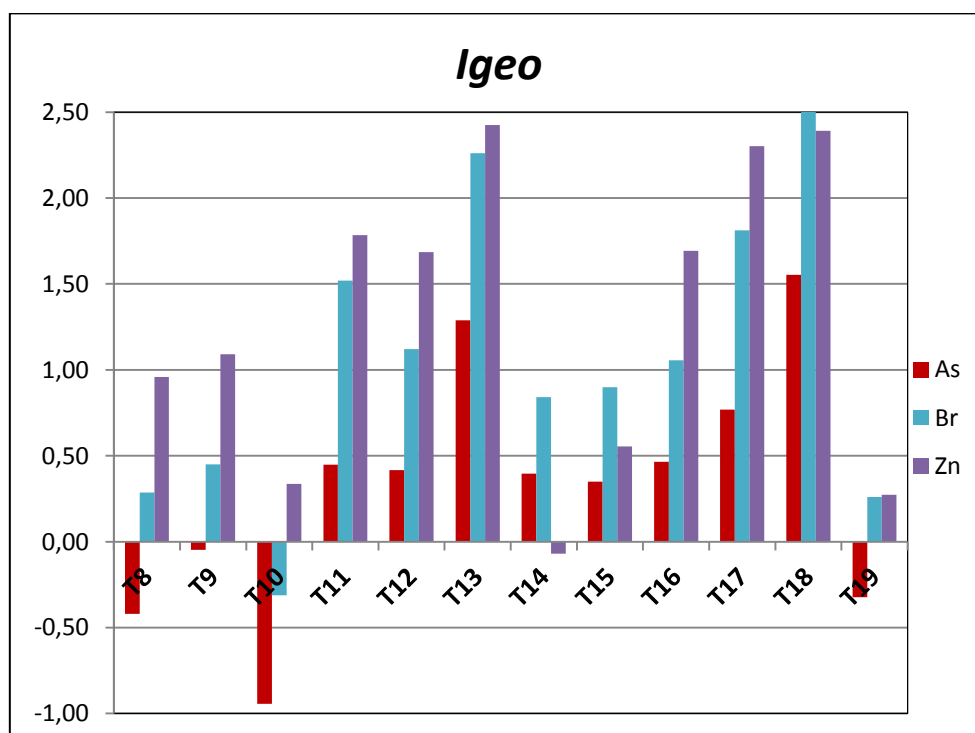


Figura 4: Valores de *Igeo*>1,5 (As, Br e Zn) e seus respectivos pontos de amostragem

3.5. Comparação com os valores orientadores TEL e PEL

A Tabela 5 apresenta os valores orientadores para avaliação da qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (água doce) utilizada pela CETESB [16] e a Figura 5, apresenta os valores de concentração para os elementos As, Cr e Zn encontrados no presente estudo, comparados aos valores orientadores TEL e PEL. TEL representa a concentração abaixo da qual são raramente esperados a ocorrência de efeitos biológicos

adversos e PEL, nível acima do qual são frequentemente esperados a ocorrência de efeitos adversos a biota aquática [6].

Para o semi-metal As, a maioria dos pontos amostrados apresentou valores $< \text{TEL}$ ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), podendo-se classifica-los como de ótima qualidade. Foram encontrados valores maiores que TEL somente nos pontos: 13 ($7,33 \text{ mg kg}^{-1}$) e 18 ($8,81 \text{ mg kg}^{-1}$), no intervalo de $\geq 5,9$ - $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$, com classificação de boa qualidade para As (Tabela 5).

Para o Cr, somente o ponto 10 esteve abaixo de TEL ($37,3 \text{ mg kg}^{-1}$), com classificação ótima. Os demais pontos apresentaram classificação boa, regular e ruim e os pontos 13 e 18, excederam o valor de PEL (135 mg kg^{-1}), sendo classificados como de péssima qualidade para esse metal (Tabela 5).

Para o Zn, somente o ponto 14 apresentou valor de concentração $< \text{TEL}$ (123 mg kg^{-1}), com classificação de ótima qualidade. Os demais pontos tiveram suas classificações variando de boa, regular e ruim. Os pontos 13, 17 e 18, excederam o valor de PEL (473 mg kg^{-1}), sendo classificados como de péssima qualidade para esse metal.

Em geral, verificou-se que os pontos 13 e 18, excederam os valores de PEL para os elementos Cr e Zn, com os seus sedimentos sendo classificados como de péssima qualidade, de acordo com o critério adotado pela CETESB.

Tabela 5: Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce) (CETESB, 2013) [6]

	ÓTIMA	BOA	REGULAR	RUIM	PÉSSIMA
As	$< 5,9$	$\geq 5,9$-$11,5$	$> 11,5$-$< 17,0$	$17,0$-$25,5$	$> 25,5$
Cr	$< 37,3$	$\geq 37,3$-$63,7$	$> 63,7$-$< 90,0$	$90,0$-$135,0$	$> 135,0$
Zn	< 123	≥ 123-219	> 219-< 315	315-473	> 473

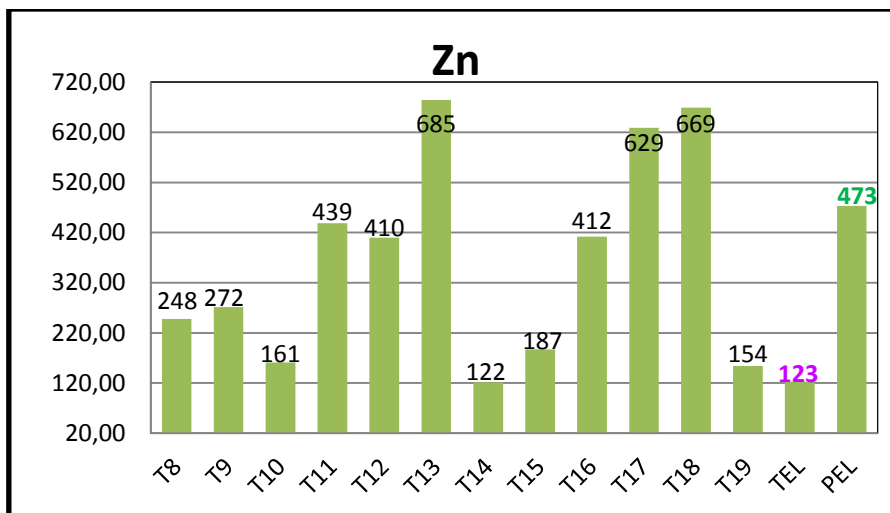
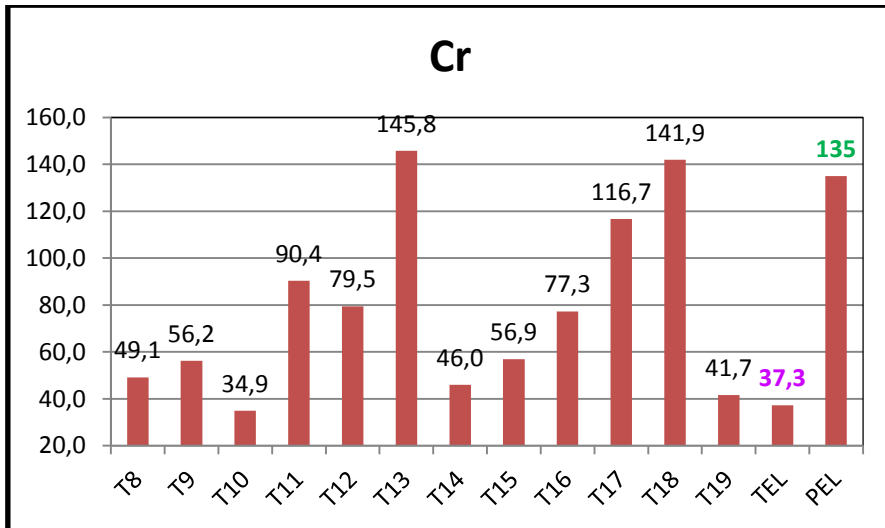
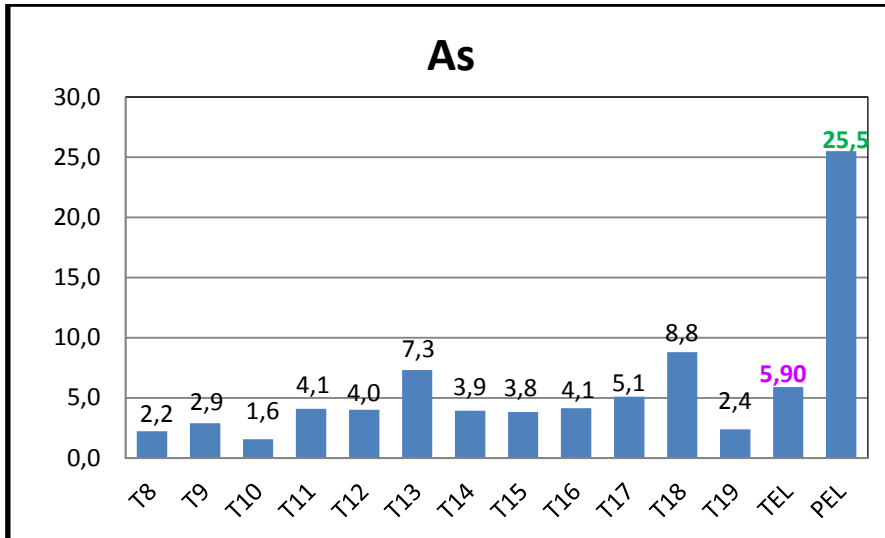


Figura 5: Comparação dos valores de concentração de As, Cr e Zn com os valores orientadores TEL e PEL

4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA se mostrou bastante adequada, apresentando precisão e exatidão para análise de alguns elementos maiores, traço e metais, em amostras de sedimentos.

Quando o fator de enriquecimento (FE) foi calculado para os elementos determinados no presente estudo, utilizando-se os valores do NASC como referência e o Sc, como elemento normalizador, foram encontrados $FE < 1,5$ para a maioria dos elementos analisados, indicativo de concentração provavelmente relacionada à origem natural ou consequência de intemperismo. Os elementos As, Br, Hf, Ta, Th, U e Zn apresentaram, para todos os pontos amostrados, valores de $EF > 1,5$ o que pode indicar poluição com origem antropogênica. Os elementos Ba, Cs e Rb apresentaram $FE > 1,5$ somente em alguns pontos: pontos 8, 9, 10 e 19 (Ba), pontos 9 e 10 (Cs) e 8, 9 e 10 (Rb).

A maior parte dos valores de *Igeo* obtidos no presente estudo foram negativos ou abaixo de 1, sendo considerados como classe 0 (não poluídos). Foram encontrados valores de $Igeo > 1,0$, somente para os elementos As, Br e Zn nos pontos 13, 17 e 18.

Quando os valores de concentração de As, Cr e Zn foram comparados aos valores orientadores TEL e PEL, observou-se que os pontos 13 e 18, excederam os valores de PEL para os três elementos analisados, tendo os seus respectivos sedimentos classificados como de péssima qualidade, de acordo com os valores orientadores para avaliação da qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (água doce) utilizada pela CETESB. Nesses pontos tem-se a presença de várias indústrias e tributários que desembocam no rio Tietê, que podem estar contribuindo, significativamente, para o aumento de contaminação dos sedimentos nesse trecho do rio Tietê.

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos, que os pontos de amostragem 13 e 18 foram aqueles que apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos elementos analisados e foram classificados como de péssima qualidade, para os elementos Cr e Zn, de acordo com o critério da CETESB.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica concedida e a FAPESP, pelo auxílio financeiro (FAPESP, processo: 2014/20805-6).

REFERÊNCIAS

1. “O Rio Tietê: O Processo Histórico e sua Importância para São Paulo”<http://www.unifal-mg.edu.br/simgeo/system/files/anexos/Ana%20Beatriz%20K%C3%B6nig%20de%20Oliveira.pdf>.(2014), acessado em maio de 2015.

2. J. Mortatti, C.Hissler, J. Probst, “Heavy Metal Distribution in the Bottom Sediments along Tietê River Basin”.*Rev. Geol. USP, Ser. Cient*, São Paulo, **Vol. 10**, n.2, pp. 3-11, (2010).
3. J.E. Bevilacqua. “Estudos sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê, S.P”. *Tese (Doutorado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo*, São Paulo (1996).
4. J. C. Pereira, A. K. Guimarães-Silva, H. A. N. Júnior, J. C. de Lena, “Distribuição, Fracionamento e Mobilidade de Elementos Traço em Sedimentos Superficiais”, *Química Nova*, **Vol.30**, n.5, pp. 1-3(2007).
5. ANA (Agência Nacional de águas), “Cadernos de Recursos Hídricos, Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil”, acessado em 24/6/2015, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília - Distrito Federal, **Vol.1**,pp.147-159 (2005).
6. CETESB - Cia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatórios. Disponíveis em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios> (2013), acessado em maio 2015.
7. PADIAL, P. R. “Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)”. *Tese (Mestrado)*, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo (2008).
8. Favaro, D.I.T., Alegre, G.F., Borrelly, S.I., Vukan, W., Vieira, A.S., Oliveira, S.M.O. “Metal, major and trace elements assessment of Tietê River sediments, São Paulo, Brazil”. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **Vol.299**, p. 797-805 (2014).
9. TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. “The continental crust: its composition and evolution”. London: Blackwell, (1985).
10. BOSTELMANN, E. “Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande”, São Paulo, Brasil. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.
11. P. Bode, *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Delft, Interfaculty Reactor Institut, Netherlands, p.147 (1996).
12. M. L. T. G. de Mendonça, ”Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos” *Tese (Doutorado), Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Química*, Rio de Janeiro-RJ, pp. 90-92(2006)
13. F. C. Gomes, J. M. Godoy, M. L. D. P. Godoy, Z. L. Carvalho, R. T. Lopes, J. A. Sanchez-Cabeza, L. D. Lacerda, J. C. Wasserman, “Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study”, *Marine Pollution Bulletin*, **Vol.59**, pp. 123-133 (2009).
14. J. Zhang, C. L. Liu, “Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **Vol.54(6)**, pp.1051–1070 (2002).
15. E. A. R. de Lima, G. W. Siqueira, W. N. de Lima, “Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas”, *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **Vol.1**, pp. 107-108(2006).
16. CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, (1999) <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/317>, acessado em 07/07/2015.

Tabela 2: Concentração e os respectivos desvios (mg kg^{-1}) para os elementos determinados nas amostras de sedimentos, nos pontos amostrados, pela técnica de INAA, valores do NASC [9] e valores orientadores [16]

Pontos amostragem	As	Ba	Br	Ca (%)	Co	Cr	Cs	Fe (%)	Hf	K(%)	Na	Rb	Sb	Sc	Ta	Th	U	Zn
SSRT08	2,2±0,1	379±17	1,3±0,2	0,80±0,04	7,2±0,1	49±2	2,1±0,2	1,61±0,01	10,7±0,2	1,3±0,1	1719±33	65±3	0,56±0,04	4,8±0,1	1,04±0,07	11,7±0,3	2,9±0,2	248±10
SSRT09	2,9±0,2	412±18	1,4±0,2	0,78±0,04	8,5±0,1	56±2	2,9±0,2	1,94±0,02	12,1±0,3	1,4±0,1	2056±42	75±3	0,79±0,07	5,7±0,1	1,32±0,06	10,7±0,3	3,1±0,2	272±9
SSRT10	1,6±0,1	346±12	0,8±0,1	0,70±0,03	5,4±0,1	35±1	2,1±0,1	1,23±0,01	11,7±0,4	1,2±0,1	1789±37	59±2	0,47±0,04	3,8±0,1	1,12±0,04	8,6±0,2	2,2±0,1	161±5
SSRT11	4,1±0,2	480±25	3,0±0,3	0,93±0,04	8,5±0,1	90±3	3,5±0,2	2,66±0,02	11,5±0,3	n. d.	1712±37	86±4	1,1±0,1	8±0,2	1,23±0,06	12,5±0,3	3,3±0,3	439±15
SSRT12	4,0±0,2	469±27	2,3±0,3	0,95±0,03	12,5±0,2	79±5	3,3±0,2	2,64±0,02	14,3±0,4	1,4±0,2	2014±41	67±3	0,9±0,1	7,8±0,2	1,5±0,1	16,6±0,5	4,0±0,3	410±14
SSRT13	7,3±0,4	582±35	5,0±0,3	1,18±0,04	17,8±0,3	146±5	5,1±0,3	4,38±0,04	9,0±0,3	2,2±0,4	1655±34	82±4	1,6±0,1	12,8±0,3	1,8±0,2	17,3±0,5	5,3±0,3	685±24
SSRT14	4,0±0,2	365±15	1,9±0,2	0,83±0,02	7,6±0,2	46±2	3,0±0,2	1,97±0,01	21,6±0,5	1,0±0,1	1690±34	56±2	0,9±0,1	6,6±0,2	1,18±0,04	14,7±0,3	3,8±0,2	122±4
SSRT15	3,8±0,2	403±17	1,9±0,2	0,88±0,02	7,6±0,2	57±2	3,0±0,2	2,31±0,02	20,2±0,5	1,3±0,2	2058±42	66±2	0,8±0,1	7,2±0,2	1,25±0,04	14,0±0,3	3,9±0,2	187±6
SSRT16	4,1±0,5	450±21	2,2±0,2	0,90±0,03	12,7±0,2	77±2	2,8±0,1	2,67±0,02	18,1±0,4	n. d.	1885±32	62±2	0,9±0,1	7,3±0,1	1,22±0,07	12,4±0,3	3,1±0,2	412±11
SSRT17	5,1±0,2	512±25	3,6±0,2	1,19±0,04	18,0±0,2	17±3	3,8±0,2	3,87±0,03	13,0±0,3	1,3±0,2	1700±29	78±3	1,2±0,1	10,6±0,2	1,27±0,08	15,5±0,3	4,3±0,3	629±16
SSRT18	8,8±0,4	646±53	6,5±0,5	1,16±0,04	22,6±0,3	42±4	5,9±0,2	5,20±0,03	9,7±0,3	n. d.	1439±23	97±4	1,8±0,1	15,3±0,3	1,8±0,1	19,4±0,4	4,7±0,3	669±17
SSRT19	2,4±0,1	404±29	1,2±0,1	0,58±0,02	6,9±0,1	42±1	2,3±0,1	1,81±0,01	10,7±0,3	1,7±0,3	1736±29	51±2	0,44±0,03	5,5±0,1	1,0±0,1	9,1±0,2	2,7±0,2	154±4
Média	4,2	455	2,6	0,91	11,3	78	3,3	2,69	13,5	1,4	1788	70	0,95	7,9	1,31	13,5	3,6	366
Dp	2,0	86	1,6	0,18	5,3	37	1,1	1,15	4,0	0,33	177	13	0,40	3,3	0,24	3,2	0,8	199
Máx	8,8	646	6,5	1,19	22,6	146	5,9	5,20	21,6	2,22	2058	97	1,76	15,3	1,79	19,4	5,3	685
Min	1,6	346	0,8	0,58	5,4	35	2,1	1,23	9,0	1,03	1439	51	0,44	3,8	1,04	8,6	2,2	122
NASC	2,0	636	0,69		28	125	5,2	4	6,3		7500	125	2,09	15	1,1	12	2,7	85
TEL	5,90					37,3												123
PEL	25,50					135												473

n.d.- não determinado