



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**ANÁLISE DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE E SEDIMENTOS DE  
RIOS DA REGIÃO DE IPERÓ, SP, POR ESPECTROMETRIA  
DE ABSORÇÃO ATÔMICA E POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

**DJAIR ROBLES ARINE**

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

**Orientadora:  
Dra. Débora Inês Teixeira Fávaro**

**São Paulo  
2000**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**ANÁLISE DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE E SEDIMENTOS DE RIOS DA REGIÃO  
DE IPERÓ, SP, POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E POR  
ATIVACÃO NEUTRÔNICA**

**DJAIR ROBLES ARINE**

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

**Orientadora:**

**Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro**

**SÃO PAULO**

**2000**



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. E. N.**

*... "Cada rio murmurante, cada bruma nos bosques, cada clareira, cada zumbido de insetos é sagrado na lembrança e na vivência do meu povo. Nós somos uma parte da terra e ela faz parte de nós. As flores perfumadas são nossas irmãs; o cervo, o cavalo, a grande águia, são nossos irmãos... A água cintilante que corre nos riachos e rios não é só água, mas também o sangue dos nossos ancestrais. Os rios são nossos irmãos... ensinai também, a vossos filhos, aquilo que ensinamos aos nossos: que a terra é nossa mãe. Dizei a eles que a respeitem, pois tudo que acontecer à terra, acontecerá aos filhos da terra. Se os homens cospem sobre o chão, cospem sobre si mesmos: a terra não é do homem; o homem pertence à terra. Não foi o homem que teceu a teia de sua vida, ele não passa de um fio dessa teia. Tudo que fizer para essa teia, estará fazendo para si mesmo" ...*

*(Trecho da carta do chefe Seattle ao presidente F.Pierce, que em 1854 pretendia comprar as terras e fornecer-lhes em troca uma reserva)*

**A Ude, Bruno, João Paulo e Tota.**

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, pela amizade e pela dedicação na orientação deste trabalho.

À Dra. Sônia M.B. de Oliveira, do Instituto de Geociências da USP, pelas análises de difração de raios-X, e pelos valiosos comentários, sugestões e auxílio na interpretação dos dados obtidos.

À Dra. Marlene Sotto-Mayor F. Szeles, pelas inestimáveis sugestões.

À equipe da Divisão de Gestão Ambiental do LARE (CTMSP-CEA), pelas amostras e informações pertinentes.

À toda a equipe da Divisão de Análises e Ensaios (CTMSP-CEA), e em especial aos técnicos Renato Francisco Pereira, Márcio Delanhesi, e à auxiliar de laboratório Eliana Pires, pela colaboração.

Aos demais integrantes da Supervisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP, pela convivência e pelas sugestões.

À Dra. Bárbara P. Mazzilli, do IPEN/CNEN-SP, pelo empréstimo do material de referência certificado "Trace Metals in Drinking Water, HPS".

# **Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica**

**Djair Robles Arine**

## **RESUMO**

No presente trabalho foi adaptada metodologia para a determinação por espectrometria de absorção atômica (EAA) dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, em amostras de sedimentos e de águas de superfície, coletados próximo ao Centro Experimental Aramar, Iperó, SP. Os sedimentos foram analisados também por ativação com nêutrons (AIAN), e os seguintes elementos puderam ser determinados: As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. A frequência das coletas foi semestral para os sedimentos, e mensal para as águas de superfície, durante dois anos. Os sedimentos secos em estufa a 105 °C (frações < 0,125 mm) foram extraídos com ácido acético 25% e as águas foram digeridas em meio nítrico a 5 %, previamente às análises por EAA. A exatidão e precisão dos métodos de análises foram verificados analisando-se paralelamente os materiais de referência certificados : Buffalo River Sediment (NIST SRM-2704), Estuarine Sediment (NIST SRM-1646a), Soil-7 (AIEA) e Trace Metals in Drinking Water (High Purity Standards). As amostras de sedimentos foram analisadas também pela técnica de difração de Raios-X, no Instituto de Geociências da USP, para conhecer os principais minerais constituintes. Foram avaliadas as correlações entre os teores de metais e % Al, % Fe e % C orgânico, nas amostras de sedimentos. Os resultados de metais tóxicos em águas de superfície foram comparados com os limites do CONAMA 20 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para rios classe 2. Verificou-se que os teores de metais tóxicos são inferiores aos preconizados pelo CONAMA 20 nos rios Sorocaba e Ipanema, com exceção dos metais Al e Mn, que todavia parecem possuir um nível natural mais alto na região estudada. Para avaliar as correlações entre os elementos determinados pelas duas técnicas analíticas nos sedimentos, foram aplicadas Análise Fatorial e de Agrupamentos.

## **Analysis of surface waters and sediments from rivers of the region of Iperó,SP, by atomic absorption spectrometry and neutron activation**

**Djair Robles Arine**

### **ABSTRACT**

In this work a survey is presented on determination of the heavy metals Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn by atomic absorption spectrometry in sediment and surface water samples collected around Centro Experimental Aramar, Iperó, SP. Several other elements were also determined by neutron activation analysis in the sediment samples : As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. The samples were collected every six months for sediments and monthly for surface waters, during two years. The sediment samples were oven dried at 105 °C and sieved to retain the fraction <120 mesh and then extracted with a 25 % acetic acid solution. The surface water samples were treated with 5% nitric acid prior to analysis by EAA. The INAA was applied directly in portions of the dried sieved sediments at Radiochemistry Division, IPEN/CNEN-SP. Precision and accuracy of the methods employed were verified by paralel analysis of the standard reference materials Buffalo River Sediment, Soil-7, Estuarine Sediment NIST SRM-1646a, and Trace Metals in Drinking Water ( High Purity Standards). In order to get additional knowledge on the mineralogical characteristics of the sediments they were submitted to X-Ray diffraction analysis at Geoscience Institute-USP. The correlations between the elements determined in the sediment samples and % organic carbon, Fe and Al have been investigated. The concentrations of heavy metals in surface waters compared to limiting values established by CONAMA 20 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) for "class 2" rivers were found to be well bellow those limits, excepted for Al and Mn, that seem to occur with higher background in the studied region. Cluster and Factor analysis were applied to the results obtained for both analytical techniques for sediments in order to verify possible correlations.

## SUMÁRIO

*Página*

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Metais no meio ambiente.....	2
1.1.1.	Cromo.....	3
1.1.2.	Cadmio.....	4
1.1.3.	Níquel.....	5
1.1.4.	Cobre.....	6
1.1.5.	Chumbo.....	6
1.1.6.	Manganês.....	7
1.1.7.	Zinco.....	7
1.1.8.	Alumínio e ferro.....	8
1.1.9.	Outros elementos traços importantes pela toxicidade.....	9
1.1.9.1.	Arsenio.....	9
1.1.9.2.	Antimônio.....	9
1.1.9.3.	Bário.....	10
1.1.9.4.	Cobalto.....	10
1.1.10	Outros elementos importantes como indicadores .....	10
1.2.	Aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica à determinação de metais tóxicos em águas de superfície e sedimentos.....	11
1.2.1.	Técnicas de preparação de águas para análises por EAA.....	13
1.2.2.	Técnicas de preparação de sedimentos para análises por EAA.....	13
1.3.	Aplicação da técnica de ativação por nêutrons às análises de amostras ambientais.....	17
1.4.	Objetivos do trabalho.....	19

<b>2. METODOLOGIA ANALÍTICA.....</b>	<b>20</b>
2.1. Espectrometria de absorção atômica (EAA).....	21
2.1.1. Generalidades sobre a atomização na chama.....	22
2.1.2. Outros fatores a serem considerados.....	23
2.1.3. Generalidades sobre a atomização em forno de grafite.....	24
2.1.4. Ajuste do programa de aquecimento do forno de grafite.....	26
2.2. Análises por ativação neutrônica.....	27
2.2.1. Análises instrumentais por ativação com nêutrons (AIAN).....	28
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
3.1. Região de estudo e pontos de amostragem.....	30
3.2. Coleta das amostras de águas de superfície.....	34
3.3. Análises das amostras de águas de superfície por EAA na chama.....	34
3.3.1. Preparação das amostras de águas de superfície .....	34
3.3.2. Validação da metodologia.....	35
3.3.3. Soluções padrões usadas nas análises das águas por EAA na chama.....	35
3.3.4. Parâmetros operacionais utilizados nas análises de águas por EAAFG....	36
3.3.5. Parâmetros operacionais utilizados nas análises de águas por EAA na chama.....	42
3.4. Procedimento para coleta e preparo das amostras de sedimentos.....	44
3.5. Análises das amostras de sedimentos por EAA.....	46
3.5.1. Extração dos metais com ácido acético 25% .....	46
3.5.2. Soluções padrões usadas nas análises dos sedimentos por EAA.....	46
3.5.3. Parâmetros operacionais utilizados nas análises dos sedimentos por EAAFG.....	47
3.5.4. Parâmetros operacionais utilizados nas análises dos sedimentos por EAA na chama.....	51
3.6. Determinação do teor de carbono orgânico nas amostras de sedimentos.....	53
3.6.1. Preparação dos reagentes.....	53
3.6.1.1. Solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata.....	53
3.6.1.2. Solução padrão de dicromato de potássio 1 N.....	53
3.6.1.3. Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N.....	54
3.6.1.4. Solução indicadora ferroína.....	54

3.6.2. Procedimento.....	54
3.6.3. Cálculo.....	54
3.6.4. Validação da metodologia.....	55
3.7. Análises das amostras de sedimentos por AIAN.....	55
3.7.1. Preparação das amostras e padrões.....	55
3.7.2. Irradiação das amostras e padrões.....	56
3.7.3. Medidas das atividades gama induzidas.....	57
3.7.4. Validação da metodologia.....	57
3.8. Análise mineralógica dos sedimentos por difração de raios-X.....	57
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
4.1. Análises de águas de superfície por EAA.....	59
4.1.1. Validação da metodologia para as análises de águas.....	59
4.1.2. Resultados das análises de águas por EAA.....	59
4.1.3. Limites de detecção obtidos nas análises de águas de superfície por EAA.....	73
4.2. Análises totais dos sedimentos .....	74
4.2.1. Resultados das análises por difração de raios-X das amostras de sedimentos.....	74
4.2.2. Análises dos sedimentos pela técnica de AIAN.....	75
4.2.2.1. Validação da metodologia para análise dos sedimento por AIAN.....	75
4.2.2.2. Limites de detecção obtidos nas análises dos sedimentos por AIAN.....	78
4.2.2.3. Resultados das análises das amostras de sedimentos por AIAN.....	80
4.2.2.4. Comparação dos teores dos elementos determinados em sedimentos por AIAN com os valores crustais médios.....	83
4.3. Análises dos elementos extraídos parcialmente dos sedimentos.....	85
4.3.1. Análises por EAA.....	85
4.3.1.1. Validação da metodologia para análise dos sedimentos por EAA.....	85
4.3.1.2. Resultados das análises dos sedimentos por EAA.....	85

4.3.1.3. Limites de detecção alcançados nas análises de sedimentos por EAA.....	86
4.3.2. Determinação de carbono orgânico.....	87
4.3.2.1. Validação da metodologia.....	87
4.3.2.2. Resultados das análises de carbono orgânico nos sedimentos.....	87
4.4. Coeficientes de correlação de Pearson entre os metais tóxicos determinados por EAA e o carbono orgânico dos sedimentos.....	87
4.5. Tratamento do conjunto de dados obtidos para os sedimentos, pelas técnicas EAA e AIAN.....	89
4.5.1. Comparação das concentrações dos elementos Cr, Fe e Zn obtidas por extração parcial (EAA) e total (AIAN), nas amostras de sedimentos.....	89
4.5.2. Comparação das concentrações dos metais tóxicos e U em sedimentos, a montante e a jusante do CEA.....	90
4.5.3. Tratamento estatístico do conjunto de dados obtidos para os sedimentos por EAA e AIAN.....	97
4.5.3.1. Análise de agrupamentos.....	97
4.5.3.2. Análise fatorial modo R.....	100
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>118</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Metais no meio ambiente

A ocorrência de metais tóxicos em ambientes aquáticos, principalmente os metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, tem causado muita preocupação quanto à sua influência sobre estes ecossistemas. Esses poluentes encontram-se amplamente disseminados no ambiente aquático, e podem ser provenientes tanto de processos naturais como das atividades humanas (origem antrópica), porém apenas concentrações acima daquelas consideradas “naturais” representam riscos à biota (IUPAC, 1988).

Com os avanços tecnológicos nas últimas décadas, aumentaram as quantidades destes elementos na hidrosfera. A acumulação destes elementos tóxicos pelos animais, plantas e formas menores de vida marinha, representa uma das maiores influências das atividades do homem sobre a biosfera.

A detecção e determinação destes metais em águas naturais são de considerável importância, não só como uma forma de estabelecer sua influência nos vários ecossistemas, mas também para monitorar e controlar as vias críticas pelas quais eles atingem a hidrosfera.

Um inventário mundial feito por NRIAGU (1988, 1989) sugere que a contribuição antrópica é o agente chave no ciclo atmosférico global dos metais tóxicos e metalóides. As maiores fontes de contaminação dos sistemas aquáticos por metais traços são os esgotos domésticos, fábricas a carvão, fundições e siderúrgicas. A contaminação por metais dos recursos hídricos pode ser muito mais severa do que as estimativas. A toxicidade total de todos os metais mobilizados excede as toxicidades somadas de rejeitos radioativos e orgânicos anualmente, levando-se em conta os padrões para água potável.

De acordo com ADAMS et al. (1992), o fato de muitas espécies de valor comercial e organismos que participam da cadeia alimentar passarem boa parte de sua vida em sedimentos aquáticos é preocupante, considerando-se que estes meios podem adsorver

produtos químicos. Desta forma, aves, peixes, a fauna selvagem e o homem podem se contaminar. A transferência direta de contaminantes dos sedimentos aos organismos vivos é considerada a principal via de exposição para muitas espécies. Sedimentos são um importante nicho de ecossistemas aquáticos, pois neste substrato vivem camarões, peixes cascudos, lagostas, caranguejos, e muitas espécies de vermes, anfípodas, oligoquetas, chironomidae, bivalves e insetos.

Os sedimentos, em especial, são tanto carreadores como fontes em potencial de contaminantes dos sistemas aquáticos, e podem também contaminar águas subterrâneas quando dispostos sobre o solo, segundo BELKIN E SPARCK (1993).

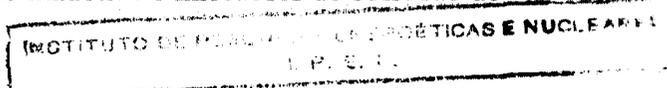
BRYAN & LANGSTON (1992) afirmam que as concentrações de metais em sedimentos podem, em alguns casos, exceder em cinco vezes as ordens de grandezas presentes nas águas, e que a transformação em compostos organo-metálicos, dependendo do meio, pode aumentar em muito a sua toxicidade, principalmente no caso de chumbo e mercúrio. Este fato também é apontado por HORVAT (1996).

O termo “metais tóxicos” tem sido usado muitas vezes como sinônimo de “metais traços”, porém geralmente se aplica aos elementos cuja densidade é maior que 5,0. Os metais traços ocorrem tanto em sistemas naturais como em sistemas perturbados, isto é, alterados pelo homem, e quando presentes em concentrações acima de determinados limites, podem ser tóxicos aos organismos vivos (ADRIANO, 1986).

Por todos os motivos citados acima, a determinação de metais e elementos traços nas águas e sedimentos de fundo de rios é extremamente importante.

### 1.1.1 Cromo (IUPAC,1988)

A Cromita,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , é a única liga comercialmente importante de cromo. A produção em 1975 foi de cerca de 7,9 milhões de toneladas. Os maiores usos da cromita são na metalurgia, produção de refratários, manufatura de pigmentos e curtimento de couros. Outros usos menores são na coloração de vidros, cerâmicas, fungicidas, preservantes de madeiras e inibidores de corrosão de caldeiras.



Os únicos estados de oxidação importantes do cromo são Cr III e Cr VI em águas naturais, sendo as espécies mais prováveis  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  respectivamente.

Dados sobre a distribuição de cromo no meio ambiente são apresentados na tabela 1.1 abaixo.

**TABELA 1.1:** Distribuição de Cromo no meio ambiente

Crosta	80 – 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Argilas	30 – 590 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Solos	10 – 150 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Carvão	10 – 1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$
Petróleo	0,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ( média )
Água do mar	1 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Rios	1 – 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Água municipal	0 – 35 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Ar no meio urbano	0,01 – 0,03 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Ar no meio rural	0,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$

### 1.1.2 Cádmi

O Cádmi aparece no grupo IIB da tabela periódica dos elementos, juntamente com zinco e mercúrio. Geralmente, ele se apresenta associado com zinco na natureza, e como zinco tem maior tendência para reagir com ácidos, Zn pode deslocar  $\text{Cd}^{2+}$ , liberando a forma Cd, de acordo com CHIZIKOV (1966), apud WALDRON (1980).

Cd tem forte tendência de formar complexos solúveis com cloreto, sulfato, hidróxido, pirofosfato e com derivados de ácidos húmicos (este último está presente em sedimentos de fundo de rios).

Cd encontra utilização em pigmentos, baterias recarregáveis de Ni-Cd, estabilizantes de plásticos, fotocélulas, litografia, no ciclo do combustível nuclear devido à sua propriedade de absorver nêutrons, e em banhos de eletrodeposição onde atua como anodo.

Segundo WALDRON (1980), águas naturais não contaminadas podem conter de 0,01 a 1,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de Cd, e sedimentos de fundo de lagos dos EUA apresentam valores típicos de 1,4 – 1,7  $\text{mg.kg}^{-1}$  de Cd. Concentrações muito altas foram reportadas próximo à fábrica de baterias de Ni-Cd Foundry Cove (1930  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e à mineração de zinco do Tennessee (41  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e de 0,2 a 5,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de zinco. A determinação de concentrações tão baixas de metais requer técnicas analíticas muito sensíveis.

Cádmio é muito perigoso à saúde por ser veneno cumulativo e cancerígeno. A OMS (Organização Mundial de Saúde), apud IUPAC (1988), estabelece concentrações extremamente baixas deste elemento em água potável ( $< 1\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

### 1.1.3 Níquel

Níquel geralmente não está presente em águas potáveis, mas tem sido observado com frequência em águas minerais em concentrações de até 20  $\text{mg.L}^{-1}$ ; e em água do mar varia de 0,12 a 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Grandes concentrações de níquel aparecem em águas de drenagem de minas apenas, e sempre no estado divalente (IUPAC, 1988).

### 1.1.4 Cobre

Em águas potáveis o teor de cobre é da ordem de  $0,001 - 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ; em água do mar varia entre  $0,05 - 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ; águas minerais podem conter vários  $\text{mg.L}^{-1}$  de Cu, e águas de drenagem de minas até várias centenas de  $\text{mg.L}^{-1}$  (IUPAC,1988).

### 1.1.5 Chumbo

Chumbo tem sido usado pelo homem há pelo menos 4000 anos. Embora no início ele mesmo não tivesse valor algum, era a principal fonte para a extração de prata, e as minas de prata eram na verdade minas de galena (PbS), que podiam conter até 1,5% de prata. Atualmente, cerca de 4 milhões de toneladas de Pb são consumidas mundialmente, sendo que cerca da metade desta quantia é reciclada.

O chumbo encontra aplicação em baterias de automóveis, pigmentos inorgânicos anticorrosivos (como cromatos de chumbo), soldas, tubulações, munições e já foi usado inclusive como inseticida (arsenato de chumbo).

Águas naturais podem conter de  $0,1$  a  $2,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  de Pb (IUPAC,1988).

Em águas potáveis, a OMS (apud IUPAC, 1988) recomenda um limite máximo de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 1.1.6 Manganês

Manganês é o 20º metal mais abundante da crosta terrestre. É um oligoelemento essencial, embora sua concentração em tecidos seja muito pequena. O fígado excreta prontamente o excesso do metal na bile, e a absorção máxima fica em torno de 3% do manganês ambiental que porventura chegue até o intestino. Animais com dieta balanceada toleram ingestão de até 1000 mg.kg<sup>-1</sup> de Mn. Doses maiores afetam o metabolismo do ferro e provocam inibição da regeneração da hemoglobina.

O metal tem sido usado na fabricação de aços, bronzes, ligas de magnésio, de alumínio e de cobre. O efeito do manganês em aços é de neutralizar os efeitos danosos do enxofre, age como antioxidante e melhora a dureza da liga.

Em águas, o manganês encontra-se geralmente na forma divalente. O cátion Mn<sup>2+</sup> forma complexos inorgânicos e orgânicos. Nos EUA, tem sido encontrada a faixa de concentração de 0,02-1,5 mg.L<sup>-1</sup> nos rios Allegheny, Pittsburg e Pennsylvania (WALDRON,1980).

### 1.1.7 Zinco

De acordo com ADRIANO (1986), o zinco é considerado um elemento essencial na nutrição, sendo que a necessidade diária gira em torno de 15 mg para adultos e 10 mg para crianças. Toxicologicamente, Zn é insignificante para o homem, pois pode estar presente em águas potáveis em concentrações da ordem de 5000 µg.L<sup>-1</sup> sem maiores problemas.

Assim, nem a OMS, nem a FDA (Food and Drug Administration), estabelecem limites para Zn que não sejam no papel de micronutriente. Ele não é particularmente danoso ao homem, mas pode ser tóxico para outros organismos, e é problemático nas cadeias alimentares.

Cerca de 2000 toneladas de Zn são usadas anualmente como fertilizantes, só nos EUA. Outra fonte de Zn que está ganhando importância, é a compostagem de esgoto municipal tratado.

### 1.1.8 Alumínio e ferro

Alumínio e ferro não são tão preocupantes quanto os demais metais citados, devido à sua baixa toxicidade, segundo ESTEVES (1988).

A ação do Al se resume às alterações no pH do meio em que se encontra. Alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo em minérios, rochas, e argilas. Esta ampla distribuição reflete-se na presença do Al em praticamente todas as águas naturais, na forma de sais solúveis, colóides, ou compostos insolúveis (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

O Fe tem participação em processos de óxido-redução. Ele pode estar presente em águas tanto na forma oxidada  $Fe^{3+}$ , como na forma reduzida  $Fe^{2+}$ . As concentrações destas duas formas são controladas por fatores como pH e potencial redox do meio e temperatura. Na forma  $Fe^{2+}$ , o ferro é solúvel na presença de bicarbonato como  $Fe(HCO_3)_2$ . O ferro pode também aparecer complexado com substâncias orgânicas, ou precipitado como  $Fe(OH)_2$ ,  $FeCO_3$  e  $FeS$ .

O Fe tem papel biológico importante, pois aparece na ferredoxina, e ocorre juntamente com o Cu nos citocromos.

### **1.1.9 Outros elementos traços importantes pela toxicidade**

Em ecossistemas aquáticos, os elementos traços participam dos processos de precipitação de matéria orgânica dissolvida, influenciando a produção de fitoplânctons na medida em que melhoram as condições óticas da coluna d'água.

#### **1.1.9.1 Arsenio**

Nos sedimentos dos Grandes Lagos, o As aparece em concentrações da ordem de 0,50-14 ppm. Algumas plantas apresentam sensibilidade ao As, para as quais ele é fitotóxico, entre elas o arroz, a cebola, a melancia e soja. Tal como o fosfato, o As é fortemente adsorvido por óxidos de ferro amorfos, mas mostra afinidade bem menor por Al do que os fosfatos (ADRIANO, 1986).

Compostos de arsenio competem com seus análogos de fósforo, formando ligações covalentes com a maioria dos metais e ametais, produzindo compostos orgânicos estáveis. Um envenenamento grave pode ocorrer pela ingestão de diminutas quantidades de As, devido ao acúmulo nos tecidos do corpo. Compostos arsenicais orgânicos ou inorgânicos podem aparecer em águas naturais por dissolução de minerais, descargas industriais e até mesmo pelo uso indiscriminado de herbicidas. Atribui-se propriedades carcinogênicas a compostos de As (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

#### **1.1.9.2 Antimônio**

Antimônio não é essencial para as plantas, mas pode ser rapidamente absorvido por raízes quando está presente em formas solúveis. Níveis de 5-10 mg.kg<sup>-1</sup> de Sb têm sido relatados como fitotóxicos. Concentrações de Sb em esgotos variam de 2.6 a 44.4 mg.kg<sup>-1</sup> nos EUA e de 15-19 mg.kg<sup>-1</sup> no Reino Unido. Compostos de metilantimônio têm sido encontrados em águas naturais, mas não há dados sobre sedimentos e solos. As maiores fontes antrópicas de Sb são as fundições de não-ferrosos (ALLOWAY, 1995).

### **1.1.9.3 Bário**

O bário aparece no estado de oxidação II, e seu comportamento no ambiente acompanha o do Ca e Sr. O bário pode acumular-se nos óxidos de manganês. A captura de Ba por nódulos de Fe-Mn no fundo dos oceanos produz um dos maiores depósitos de Ba conhecidos (ADRIANO, 1986).

O Ba estimula o músculo cardíaco, e uma dose de 600 mg é considerada fatal para o homem. Seus efeitos são sentidos no coração, vasos sanguíneos e nos nervos. Apesar de ser o 16º elemento em termos de abundância na natureza, ele ocorre apenas em quantidades traços em águas (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

### **1.1.9.4 Cobalto**

O Co é geoquímicamente similar ao Ni, e exibe estados de oxidação II e III. Ocorre nos minerais cobaltita, esmaltita e eritrita, geralmente associado com minerais de Ag, Ni, Pb, Cu, e Fe, dos quais geralmente é obtido como subproduto. A maior parte da produção mundial de Co é usada na produção de ligas metálicas e vidros coloridos. O cobalto não é essencial pelo que se sabe até agora, porém algumas algas azuis dependem dele. Ele é essencial para fixação de N<sub>2</sub> por bactérias, algas azuis e sistemas simbióticos (como os Rizóbios que fixam nitrogênio nos nódulos das raízes).

### **1.1.10 Outros elementos importantes como indicadores**

Os elementos terras raras, e Br, Co, Cs, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, Zr, são encontrados nos sedimentos, e sua distribuição é considerada indicadora de fontes de

poluição. Pesquisas demonstraram que correlações positivas entre a constituição mineralógica dos sedimentos (calcita, dolomita, argila, feldspato e quartzo) e estes microelementos auxiliam na interpretação da origem da fonte poluidora (DINESCU et al., 1998).

## 1.2 Aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica à determinação de metais tóxicos em águas e sedimentos

A espectrometria de absorção atômica (EAA) tem sido muito utilizada na determinação de metais tóxicos em matrizes ambientais, principalmente em águas. REDDY (1979) empregou a técnica de EAA nas análises de sedimentos fluviais do rio Genesee, para verificar as variações nas concentrações metálicas devido a combinações dos efeitos naturais e daqueles provocados pelo homem.

TESSIER et al. (1979), empregaram a EAA na determinação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn, após extrações sequenciais de sedimentos de rios.

GOLDBERG (1979), empregou a técnica de EAA para análises de perfis no estuário do rio Savannah, para demonstrar a poluição nas últimas décadas por metais tóxicos.

HEIT et al. (1980) obtiveram as concentrações de 18 elementos em perfis de sedimentos do lago Standley no Colorado, mediante análises feitas por EAA em tres laboratórios, para estudos de enriquecimento.

KINGSTON e GREENBERG (1984) utilizaram a EAA na determinação de vários elementos em 51 amostras de água da baía de Chesapeak, após separações químicas para pré-concentrar os elementos e eliminar interferências da matriz.

Os métodos de referência para determinação de metais em água adotados pelas normas ASTM empregam a EAA (AMERICAN STANDARDS AND TESTING OF MATERIALS, 1986).

MALM et al. (1989) utilizaram o acessório de geração de vapor frio na análise de mercúrio em sedimentos, cabelo e peixes.

ODUOZA e MAPHEN (1993) empregaram a técnica de EAA nas determinações de vários metais em extrações de sedimentos aquáticos de rios da Nigéria, para avaliação das eficiências das diferentes soluções extratoras utilizadas.

DAUVALTER (1994) investigou os teores de metais tóxicos em sedimentos de lagos da Rússia, de 1989 a 1992, em pontos localizados próximos a fundições. Foi utilizada a técnica de EAA com adição de padrões, e digestões totais das amostras em bombas de teflon com  $\text{HNO}_3$  conc.

SAHUQUILLO et al. (1995) utilizaram a EAA na determinação de Cr em materiais de referência e sedimentos do Rio dos Sinos ( Rio Grande do Sul), para avaliação de várias soluções extratoras e possíveis interferências.

Para alguns elementos, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (AAFG) apresenta limites de detecção melhores do que a espectrometria por plasma indutivamente acoplado (ICP), embora as duas técnicas sejam adotadas atualmente como referência para determinações de metais em águas (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

### 1.2.1 Técnicas de preparação de águas para análises por EAA

As análises de águas de superfície por EAA não apresentam problemas significativos quanto à preparação. Um cuidado a ser considerado é a destruição do material orgânico, e a solubilização dos metais através de uma digestão em meio nítrico, pois este ácido é o mais adequado entre os ácidos fortes pela sua menor interferência, tanto para atomização na chama como na atomização eletrotérmica. Outro cuidado a ser tomado na preparação das amostras é a descontaminação da vidraria utilizada e a máxima limpeza do ambiente de trabalho, pois os teores de metais em águas de superfície podem situar-se na faixa de ppb e sub-ppb para águas não poluídas. O método escolhido, no presente trabalho, para as análises de águas foi o adotado pelas normas da American Society for Testing and Materials (1986a; 1986b) e (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

### 1.2.2 Técnicas de preparação de sedimentos para análises por EAA

Várias técnicas de preparação têm sido propostas para a análise de metais tóxicos em sedimentos. A grande maioria delas envolve o uso de misturas de ácidos fortes, capazes de liberar tanto os metais incorporados aos sedimentos a partir da água (ligados fracamente), como aqueles que fazem parte das estruturas cristalinas dos minerais constituintes, geralmente silicatos.

BRULAND (1974), utilizou calcinação dos sedimentos a 400 °C e sucessivos tratamentos com HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, e HClO<sub>4</sub>, para solubilizar os metais de interesse.

FISZMAN et al. (1984) concluíram, durante seus estudos com sedimentos da Baía de Sepetiba, que a lixiviação com HCl 0,1 mol/L sob agitação durante 16 horas à temperatura ambiente, produz resultados muito similares aos obtidos pela soma de lixiviações sequenciais parciais.

◁ O método D3974-81 do ASTM (1986), também estabelece a preparação de sedimentos e extração para análise de metais, e utiliza o mesmo procedimento, porém empregando HCl 5%. Este trabalho menciona que, ao utilizar-se as frações menores que 80 mesh do sedimento, normaliza-se as variações nos resultados que poderiam ser causadas pelo tamanho das partículas. ▷

A utilização de forno de microondas para dissolução total com água régia foi utilizada por VAN DELFT (1988).

WINDOM (1989) utilizou digestão dos sedimentos em frascos de teflon com mistura de HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub> em várias adições sucessivas, e retomada final do resíduo em ácido nítrico 10%.

VAN DELFT (1991) também utilizou forno de microondas e dissolução total, para amostras de solos, sedimentos e lamas, comparando os resultados com aqueles obtidos nas análises utilizando métodos convencionais de extrações totais.

√ Segundo ADAMS (1992) e QUEVAUVILLER (1993a, 1993b), para avaliação da poluição antrópica, a fração extra-reticular é mais importante que a concentração metálica total, além de permitir estudos da camada ativa dos sedimentos. ▷

GRIEPINK (1993) discutiu algumas variáveis nas análises que empregam soluções para extração, e utilização de EAA, AAFG e ICP, na detecção de metais tóxicos.

SMITH (1993) utilizou dissolução total para comparar resultados de metais analisados por ICP com os obtidos pela técnica de diluição isotópica.

PAI et al. (1993) utilizaram a técnica de extrações parciais na determinação de Cd, Cu, Ni e Pb em sedimentos. Os comportamentos de volatilização dos elementos em forno de grafite foram investigados. As concentrações obtidas somando as concentrações das extrações parciais apresentaram boa concordância com valores de digestões totais.

RAVICHANDRAN(1995) também utilizou microondas e dissolução total com água régia nas análises de sedimentos.

CARRAL et al. (1995) investigaram sedimentos de estuários na Espanha empregando três extrações paralelas com ácidos fortes: com HCl, com HNO<sub>3</sub> e mistura HNO<sub>3</sub>/HF.

KANE (1995) discutiu a questão da lixiviação versus digestão total, concluindo que é essencial o desenvolvimento de materiais de referência para extrações, principalmente para estudos ambientais e para estudos de agronomia. O NIST até agora possui apenas os SRM 2709, 2710 e 2711 (todos solos) e mesmo assim certificados só para a metodologia EPA 3050, que consiste em extração por ácido nítrico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

DASSENAKIS et al. (1995) sugeriram a utilização de extrações, para estudar a força relativa das associações físico-químicas entre os metais e os sólidos. Testaram várias soluções para as extrações: extração com HCl 0,5 mol/L, digestão com HNO<sub>3</sub> concentrado, extrações sequenciais com MgCl<sub>2</sub> 1 mol/L, ácido acético-hidroxilamina 1 mol/L e EDTA 0,05 mol/L, e também mistura concentrada HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>.

TACK e VERLOO (1996) determinaram, por EAA, a distribuição de metais em procedimentos de extrações sequenciais, concluindo que elas nem sempre refletem sua associação com fases discretas dos sedimentos, sendo operacionalmente definidas pelo método de extração.

PESTANA et al. (1997), utilizaram extrações sequenciais, e também digestões totais com mistura HF/HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> para estudar metais tóxicos em sedimentos coletados próximos a minas de cobre do sul do Brasil.

RAURET (1998) discutiu os diversos esquemas de extração de metais tóxicos em solos e sedimentos contaminados, enfatizando o esforço do BCR (Community Bureau of Reference) na tentativa de certificar teores de metais tóxicos em sedimentos, determinados por extração.

SIAKA et al. (1998) avaliaram alguns métodos de digestão para a determinação de metais tóxicos em sedimentos por EAA. Foram comparadas as misturas  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  e técnicas de digestão envolvendo placas aquecedoras, forno de microondas e banho de ultrassom. O método escolhido pelos autores como mais eficiente, para os nove metais dos materiais de referência certificados SRM 2704 e AGAL-11, foi o uso de mistura  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  3:1, com ultrassom por 45 min a 60 °C e depois aquecimento em placa aquecedora por 45 min.

FLORIAN (1998) comparou técnicas de lixiviação, que empregavam auxílio de forno de microondas, para a determinação de metais tóxicos em materiais de referência de sedimentos, solos e lamas, com detecção dos metais por EAAFG e ICP-MS.

O problema maior com as extrações sequenciais é a dificuldade de comparação dos resultados de diferentes autores, pois normalmente os métodos são definidos operacionalmente, e dependem de fatores como tempo de extração, tipo e concentração da solução extratora, pH, entre outros. Há falta, até o momento, de materiais de referência certificados para análises por extração, além de uma harmonização dos métodos. Todavia muitas tentativas estão sendo feitas neste sentido (QUEVAUVILLER, 1992,1993a, 1993b e 1996; GRIEPINK, 1993; FIEDLER, 1994; DAVIDSON, 1998).

No presente trabalho optou-se por efetuar não só as determinações dos teores dos metais Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Fe, Al, Zn e Cu presentes nas águas dos rios Sorocaba e Ipanema, mas também determinar os teores destes metais em sedimentos de fundo, com potencial para se tornarem biodisponíveis. Com esta finalidade foi escolhida a extração pelo ácido acético a 25 %. Este é o ácido mais fraco capaz de remover seletivamente os metais fracamente ligados à matéria orgânica, ou retidos nos hidróxidos amorfos de ferro e alumínio por sedimentos, sem atacar os retículos cristalinos, de acordo com o manual UNEP/IOC/IAEA (1995). As informações obtidas quando se determina os teores de metais tóxicos utilizando extrações parciais são mais realistas em termos de biodisponibilidade (apesar de diversos fatores também exercerem influência, tais como presença de complexantes, o estado de oxidação dos metais, existência de substâncias capazes de provocar alterações por óxido-redução, entre outros). De qualquer modo, os metais retidos no interior de retículos possuem um potencial muito menor de serem

liberados ao meio aquático, do que aqueles que se encontram fracamente adsorvidos na superfície dos sedimentos.

### **1.3 Aplicação da técnica de ativação por nêutrons às análises de amostras ambientais**

Uma outra técnica analítica utilizada no presente trabalho foi a análise por ativação com nêutrons (AAN). A AAN é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. A sua principal vantagem é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade sendo possível a sua determinação em níveis de ppb até %, com exatidão e precisão.

O método de análise por ativação preenche dois requisitos básicos das técnicas não destrutivas: 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 é a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais da mesma natureza.

A ativação neutrônica tem sido largamente utilizada para a análise de solos e sedimentos (CHATTOPADHYAY,1978; MADARO E MOAURO,1987; FONG E CHATT,1987; JAMES E BOOTHE, 1988; LIU E JERVIS, 1992; JUNDI et al, 1993; BULNAYEV E VALCHROMEYEV, 1993; ROBINSON et al, 1994; BRUGMANN, 1995; BULNAYEV, 1995; PERESEDOV et al, 1996; VAEUMANN et al, 1993; CRESPI et al, 1993; DINESCU et al, 1998), sendo possível a determinação de vários metais tóxicos como Hg, Zn, Mn, Cd e outros elementos como As, Sb, Se, Ba, Br, Fe, Cr, Cs, Co, Ca, Ta, Hf, W, Zr, U, Th e terras raras, em uma análise puramente instrumental.

CHATTOPADHYAY E KATZ (1978) determinaram 22 elementos em amostras geológicas por análise instrumental por ativação neutrônica. A precisão e a exatidão do método foram verificadas por meio da análise dos materiais de referência do USGS (United States Geological Survey).

MADARO E MOAURO (1987) analisaram amostras de rochas e sedimentos por ativação com nêutrons e fizeram uma comparação entre as técnicas de análise AANE (análise por ativação com nêutrons epitérmicos) e AANT (análise por ativação com nêutrons térmicos). Os resultados obtidos para os elementos Ba, Cs, Gd, Rb, Sb, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, Yb e Zn foram melhores utilizando-se a técnica AANE. Melhores resultados foram obtidos para os elementos Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Sc e Zn com AANT.

JAMES E BOOTHE (1988) usaram a AAN para analisar sedimentos marinhos de várias regiões do Golfo do México e determinaram a concentração dos elementos Ba, Cr, Ce, Co, Hf, Rb, Sc e Th.

LIU E JERVIS (1992) analisaram elementos maiores e traços em solos canadenses e chineses, totalizando 32 elementos por ativação neutrônica instrumental. As concentrações dos elementos determinadas em diferentes camadas dos solos foram usadas para comparação entre eles com o objetivo de se verificar características gerais e algumas diferenças significativas.

HOFFMAN (1992) e PARRY (1992) apresentaram um review a respeito do uso da AIAN e da RNAA (análises por ativação neutrônica com separação radioquímica) em geoanálises, mostrando suas potencialidades e limitações.

AL JUNDI et al. (1993) analisaram 2 materiais de referência de sedimentos (MESS-1, PACS-1) por AIAN para determinar a concentração de 18 elementos e averiguar a homogeneidade de cada padrão.

BULNAYEV e VALKHROMEYEV (1993) determinaram 19 elementos por AIAN em 2 materiais de referência: Bottom Silt Lake Baikal (BIL-1) e Brown Coal Ash (ZUK-1).

ROBINSON et al. (1994) desenvolveram um procedimento usando análise por ativação com nêutrons para a determinação de Hg e outros elementos como As, Cr, Sb, Sc, U e Zn em solos contaminados por Hg.

BULNAYEV (1995), determinou a concentração de 18 elementos em 40 amostras de sedimentos de fundo do Lago Baikal por análise por ativação com nêutrons. Verificou-se a ausência de poluição antrópica dos sedimentos por elementos menores, e que eles estão enriquecidos pelos elementos terras raras leves, e deficitários em Cs e Ta.

PERESEDOV et al. (1996) analisaram amostras de solos e “pine-needles” utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica com o objetivo de determinar a concentração de diferentes elementos químicos (metais tóxicos e terras raras) nessas amostras coletadas em várias regiões industriais da Rússia. Compararam-se as concentrações normais desses elementos em plantas e solos não contaminados com os resultados obtidos no presente trabalho.

A análise de microelementos, presentes em concentrações da ordem de  $\text{mg.kg}^{-1}$ , é de fundamental importância, pois fornece informações para o estudo dos processos pedogenéticos e sedimentares, além de permitir o estabelecimento de peculiaridades geoquímicas de uma área, segundo MONIZ (1972).

A análise multielementar pode ainda auxiliar o pesquisador a formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuições e interações físico-químicas dos vários minerais que fazem parte do solo e sedimento, de acordo com a IAEA (1990).

#### **1.4 Objetivos do trabalho**

Este trabalho teve como objetivo principal monitorar a qualidade das águas dos rios Sorocaba e Ipanema em 6 pontos da região de Iperó, SP, com relação aos metais tóxicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, por um período de dois anos. Para esta finalidade, foi preciso adequar a metodologia para determinação por EAA dos metais em águas de superfície e sedimentos. Para avaliar possíveis correlações entre os elementos das duas matrizes, e conhecer as características mineralógicas dos sedimentos da região, foram também efetuadas análises instrumentais por ativação neutrônica (AIAN) e por difração de raios-X dos sedimentos.

## **2. METODOLOGIA ANALÍTICA**

## 2 METODOLOGIA ANALÍTICA

### 2.1 Espectrometria de absorção atômica (EAA) (HITACHI, 1990)

A espectrometria de absorção atômica (EAA), é uma técnica analítica relativamente seletiva, muito utilizada nas análises de elementos metálicos nas mais diversas matrizes, e sua sensibilidade a torna particularmente útil na análise de amostras ambientais.

Nesta técnica, um feixe de luz proveniente de uma lâmpada construída a partir do elemento que se pretende analisar, é dirigido através de uma nuvem do elemento atomizado em uma chama ou cubeta do forno de grafite, passando por um monocromador até atingir o detector. A quantidade de energia absorvida naquele comprimento de onda específico é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra, e obedece a lei de Beer dentro de limites definidos.

A principal interferência é a química, e resulta da falta de absorção por átomos não dissociados. Ela ocorre quando a temperatura não é suficiente para dissociar as moléculas ou se o átomo dissociado se oxidar logo em seguida, formando um composto refratário. A interferência de sílica na análise de Mn, por exemplo, pode ser contornada pela adição de cálcio.

Outro tipo de interferência comum é a presença de elevado teor de sólidos. Neste caso costuma-se utilizar extração com solventes, que além de baixar a radiação de fundo melhora o limite de detecção.

O terceiro tipo de interferência ocorre devido à ionização de elementos de baixo potencial de ionização, reduzindo a população de átomos no estado fundamental. Neste caso a adição de 2000 ppm de K ou Cs em solução, que são facilmente ionizáveis, resolvem o problema, pois estes íons se ionizam preferencialmente, inibindo a ionização do analito.

A radiação de fundo na análise por absorção atômica é causada por banda de absorção ou por espalhamento de luz dependendo da matriz da amostra. A correção de radiação de fundo pode ser feita utilizando-se uma lâmpada de deutério ou pela aplicação do efeito Zeeman. Esta última técnica é mais vantajosa porque consegue eliminar valores muito mais altos de radiação de fundo do que no caso da correção por deutério, como no caso de fumaça provocada pela queima de orgânicos.

O efeito Zeeman consiste na aplicação de um forte campo magnético que divide a linha espectral em dois feixes lineares polarizados, sendo um paralelo e um perpendicular ao campo magnético, que têm exatamente o mesmo comprimento de onda, só diferindo no plano de polarização. A linha  $\pi$  é absorvida pelo analito e também pela radiação de fundo. A linha  $\sigma$  é absorvida somente pela radiação de fundo. A diferença resulta num sinal isento de ruído, com uma pequena perda de sensibilidade.

Os metais em concentrações da ordem de ppm em solução são analisados por atomização na chama, enquanto que os metais presentes ao nível de ppb e ppt costumam ser analisados via atomização eletrotérmica (EAAFG) em forno de grafite. Neste caso, a sensibilidade resultante é muito maior, porque o vapor atômico que vai absorver a energia da lâmpada de cátodo oco fica mais tempo confinado no caminho do feixe luminoso. As temperaturas atingidas no forno de grafite por indução atingem de 2000 a 3400 °C, maiores do que nas chamas de ar e acetileno (2300 °C) ou acetileno e óxido nítrico (2995 °C).

### 2.1.1 Generalidades sobre a atomização na chama

-Chama ar e acetileno: é a chama mais utilizada, que se aplica a cerca de 35 elementos. Os elementos que formam compostos de difícil dissociação na chama ou elementos que formam óxidos muito estáveis (Al, B, Ba, Be, Ge, Si, Ti, V, W) não podem ser analisados nesta chama. Para os trabalhos com esta chama emprega-se o queimador padrão.

-Chama óxido nitroso e acetileno : é uma chama capaz de atingir altas temperaturas e é fortemente redutora. Aplica-se à determinação de elementos cujos óxidos são difíceis de dissociar na chama de ar e acetileno. É menos sujeita a interferências químicas. Não se deve usá-la para determinar elementos para os quais a chama ar e acetileno é suficiente, pois o grau de ionização é muito maior devido às temperaturas mais altas, deixando menos átomos no estado fundamental para absorverem; isso provoca uma queda muito grande na sensibilidade. Um queimador especial de titânio, dedicado exclusivamente para esta chama precisa ser utilizado.

-Outras chamas : A chama de ar e hidrogênio é menos utilizada devido ao maior perigo de explosões, e também pela maior ocorrência de interferências químicas devido à baixa temperatura (2045 °C). Tem boa transparência para elementos determinados a 230 nm ou menos. Já a chama de argônio e hidrogênio (1600 °C) presta-se mais às determinações de As e Se, cujas linhas espectrais estão em 200 nm ou menos e podem ser medidos facilmente. Deve-se atentar também para a possibilidade de interferências químicas, devido à baixa temperatura da chama.

### **2.1.2 Outros fatores a serem considerados**

-Altura do queimador : entre os fatores que influenciam a sensibilidade na análise via chama estão a altura do queimador, que deve ser determinado experimentalmente para cada elemento a ser analisado.

-Razão combustível/oxidante: outro fator é a razão gás combustível/gás oxidante, pois a formação de átomos absorventes no estado fundamental é feita através de processos complexos, que incluem a dissociação térmica e reação com os gases da chama.

-Largura da fenda: a largura da fenda afeta a resolução do monocromador, que é a capacidade de separar duas linhas adjacentes, e o nível de ruído. Ao selecionar uma abertura adequada da fenda considera-se o status das linhas adjacentes à linha de ressonância emitidas pela lâmpada de cátodo oco. Se não houver linhas adjacentes

interferentes, pode-se selecionar uma fenda maior. Se houver linhas adjacentes interferentes, uma fenda estreita produz o efeito desejável; porém, fendas muito estreitas diminuem a intensidade da luz, e a razão sinal/ruído cai. Neste caso, para compensar, aumenta-se a corrente da lâmpada.

-Auto-absorção : as curvas de calibração nas análises por absorção atômica seguem a lei de Lambert-Beer, mantendo-se lineares se obedecidas as condições ótimas para tal. Todavia, é comum a ocorrência do fenômeno de auto-absorção provocada quando o analito se encontra presente em concentrações mais altas, pois passa a haver uma população de átomos muito grande na nuvem absorvedora no estado fundamental. Isto reduz drasticamente a quantidade de luz que chega ao detetor, causando um desvio negativo muito acentuado na curva absorbância x concentração do analito. Nestes casos, pode-se contornar o problema diluindo-se a amostra, para trazer o sinal à região linear da curva, ou escolher uma linha de ressonância secundária para as análises, com menor sensibilidade.

### **2.1.3 Generalidades sobre a atomização em forno de grafite**

As mesmas considerações feitas para as análises via chama, quanto à abertura da fenda, corrente da lâmpada, correção de radiação de fundo, interferências químicas, principalmente por excesso de sólidos, e auto-absorção, aplicam-se às análises por atomização eletrotérmica em forno de grafite.

Há três tipos de cubetas de grafite recomendadas pelo fabricante Hitachi para o espectrofotômetro Z-8100. Elas são escolhidas de acordo com o elemento a ser analisado.

-Cubeta tipo tubo : alcançam temperaturas de 3000 °C no máximo; para elementos com alto ponto de fusão, como Al, As, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Fe, Ge, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Rh, Sb, Si, Sn, Sr, etc.

-Cubeta tipo copo : é projetada para prevenir difusão da solução da amostra. São recomendadas para amostras que tendem a borbulhar no estágio de secagem devido à presença de substâncias orgânicas, como urina por exemplo. Usadas para elementos com baixos pontos de fusão, como Ag, Bi, Cd, In, K, Mg, Na, Pb, Se e Zn. A temperatura máxima de uso é cerca de 2600 °C ou menos, portanto a sensibilidade obtida com esta cubeta para alguns metais é menor do que nas outras.

-Cubeta pirolítica : para elementos formadores de carbetos, como Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Rh, Sr, Ti e V. A superfície da cubeta pirolítica é recoberta com grafite de densidade ultra-alta, suprimindo a formação de carbetos quando comparada com as outras cubetas. Quando se utiliza esta cubeta, deve-se ter a precaução de minimizar a difusão da amostra, selecionando uma baixa temperatura e um tempo mais longo, particularmente no estágio de secagem.

-gás carreador : usa-se um gás inerte como o argônio, que flui pela cubeta, para isolá-la do contato com o ar a fim de diminuir a deterioração da grafite. São os seguintes os efeitos:

-expulsão dos gases gerados nas etapas de secagem e calcinação das amostras, que poderiam causar interferências por altas radiações de fundo.

-Previne difusão durante a secagem, pois evita borbulhamento da amostra.

-Reduz contaminação da cubeta entre uma amostra e outra.

-Pode reduzir o sinal se necessário, para baixar a sensibilidade no caso de amostras mais concentradas, desde que se use altas taxas de fluxo.

#### 2.1.4 Ajuste do programa de aquecimento do forno de grafite

Se uma amostra entra em ebulição repentinamente, ela espirra para fora da cubeta de grafite, degradando a exatidão e sensibilidade pela difusão da amostra na cubeta. No estágio de secagem a amostra deve ser seca na cubeta sempre o mais lentamente possível. Uma atomização insuficiente da amostra pode degradar não só a sensibilidade, mas também a exatidão devido a contaminação ou interferência acentuada de substâncias presentes .

Como regra geral, uma amostra aquosa é seca a 100 °C por 2 a 3 segundos por microlitro de amostra.

No estágio de secagem, pode-se evitar que a amostra espirre pela adição de ácido acético 10 % ou ácido acético/MIBK (MIBK = metilisobutilcetona).

Após a secagem, as amostras são calcinadas para eliminar interferência de excesso de orgânicos presentes que possam provocar excessiva produção de fumaça, ou provocar espirros da amostra na etapa de atomização, onde a temperatura é elevada abruptamente.

Geralmente o fabricante do equipamento fornece um guia geral das condições mais empregadas, mas ele serve apenas como referência. As melhores condições são determinadas na prática para cada tipo de amostra.

Uma vez que a técnica de EAA é comparativa, é muito importante contar com soluções padrões confiáveis, pois padrões mal preparados podem inviabilizar a análise, de acordo com FORSTNER (1993) e QUEVAUVILLER et al. (1993).

## 2.2 Análises por ativação neutrônica

A análise por ativação com nêutrons (AAN) consiste no bombardeamento de um dado material seguido da medida da radioatividade induzida. Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade resultante é medida usando-se a espectrometria gama dos raios gama emitidos por cada radioisótopo.

Uma vez que cada isótopo produzido no processo de ativação possui características de emissão próprias (meia vida e energia das partículas ou radiação gama emitidas) é possível efetuar determinações quantitativas da concentração por comparação com padrões.

A concentração 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:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_i - t_r)}}{A_p^i m_a}$$

onde:

$C_a^i$  : Concentração do elemento i na amostra

$C_p^i$  : Concentração do elemento i no padrão

$A_a^i$  : Atividade do elemento i na amostra

$A_p^i$  : Atividade do elemento i no padrão

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

$\lambda$  : constante de decaimento do radioisótopo

$t$  : tempo de espera para iniciar a espectrometria gama.

### **2.2.1 Análises instrumentais por ativação com nêutrons (AIAN)**

A AIAN é um método de análise não destrutivo que permite, em alguns casos, determinar as concentrações de 20 a 40 elementos numa única amostra . Para uma análise multielementar completa, os elementos são divididos em 3 grupos dependendo da meia-vida de seus produtos da irradiação com nêutrons:

- a) curta (2min-15horas)
- b) intermediária (0.5 -5 dias)
- c) longa (maior que 5 dias)

Alguns elementos aparecem em mais do que um grupo. As mesmas amostras usadas para a irradiação curta podem ser utilizadas para irradiações longas, ou novas amostras podem ser preparadas.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Região de estudo e pontos de amostragem

Em Iperó, SP, próximo à cidade de Sorocaba, o CTMSP ( Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo ) mantém o CEA - Centro Experimental Aramar, que conta com diversos laboratórios onde são desenvolvidas atividades relacionadas ao ciclo do combustível nuclear, com destaque para o enriquecimento isotópico do urânio (este centro de pesquisas está ligado ao Ministério da Defesa, e maiores informações sobre ele podem ser obtidas via internet na página oficial da marinha do Brasil: [www.mar.mil.br](http://www.mar.mil.br)). Outros municípios também próximos são : Capela do Alto, Boituva, Porto Feliz, e Araçoiaba da Serra.

O município de Sorocaba é caracterizado por intensa atividade industrial e dista cerca de 20 km de Aramar.

A região onde se situa o CEA é rural, com algumas vilas espalhadas. No município de Iperó: Bacaetava a 6,5 km a WNW; George Oetterer, a 7 km a SE e Vila Ipanema a 3,5 km ao S. . No município de Araçoiaba: Araçoiabinha, a 7 km a S-SSE.

Nesta região localiza-se a Floresta Nacional do Ipanema, uma área de preservação ambiental criada pelo governo federal em 1992. No seu projeto de reestruturação está prevista a adoção do turismo ecológico como proposta de educação ambiental.

Os rios mais importantes que cortam a região são o Sorocaba e o Ipanema, sendo que este último atravessa o CEA. Ambos são classificados segundo a legislação estadual como Classe 2, porque são utilizados para abastecimento público após tratamento convencional pelos municípios, e também para irrigação de hortaliças e árvores frutíferas, além de recreação de contato primário.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Região de estudo e pontos de amostragem

Em Iperó, SP, próximo à cidade de Sorocaba, o CTMSP ( Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo ) mantém o CEA - Centro Experimental Aramar, que conta com diversos laboratórios onde são desenvolvidas atividades relacionadas ao ciclo do combustível nuclear, com destaque para o enriquecimento isotópico do urânio (este centro de pesquisas está ligado ao Ministério da Defesa, e maiores informações sobre ele podem ser obtidas via internet na página oficial da marinha do Brasil: [www.mar.mil.br](http://www.mar.mil.br)). Outros municípios também próximos são : Capela do Alto, Boituva, Porto Feliz, e Araçoiaba da Serra.

O município de Sorocaba é caracterizado por intensa atividade industrial e dista cerca de 20 km de Aramar.

A região onde se situa o CEA é rural, com algumas vilas espalhadas. No município de Iperó: Bacaetava a 6,5 km a WNW; George Oetterer, a 7 km a SE e Vila Ipanema a 3,5 km ao S. . No município de Araçoiaba: Araçoiabinha, a 7 km a S-SSE.

Nesta região localiza-se a Floresta Nacional do Ipanema, uma área de preservação ambiental criada pelo governo federal em 1992. No seu projeto de reestruturação está prevista a adoção do turismo ecológico como proposta de educação ambiental.

Os rios mais importantes que cortam a região são o Sorocaba e o Ipanema, sendo que este último atravessa o CEA. Ambos são classificados segundo a legislação estadual como Classe 2, porque são utilizados para abastecimento público após tratamento convencional pelos municípios, e também para irrigação de hortaliças e árvores frutíferas, além de recreação de contato primário.

A vazão mínima média do Rio Sorocaba é cerca de 10 m<sup>3</sup>/s e a do Rio Ipanema é 0,200 m<sup>3</sup>/s (CETESB,1995).

Como parte das atividades executadas dentro do plano de monitoração ambiental do CEA, são coletadas amostras de águas de superfície e sedimentos. As águas de superfície são coletadas mensalmente, enquanto que os sedimentos são coletados semestralmente nos mesmos pontos de coleta de água (Tabela 3.1 e Figura 3.1). Na figura 3.2 aparecem as atividades minerárias próximas à região de estudo.

**TABELA 3.1: Coordenadas dos pontos de amostragem de sedimentos e águas de superfície em Unidades Transversas de Mercator**

PONTO	IDENTIFICAÇÃO DO PONTO	COORDENADA UTM
1	Represa da Fazenda Ipanema – Rio Ipanema	234738E 7406988N
2	Ponte de madeira ao lado do LARE (a jusante do lançamento de efluentes do CEA, no Rio Ipanema)	235051E 7409710N
3	Ponte da Estrada Sorocaba – Iperó, no Rio Ipanema	235179E 7409948N
4	Fazenda Yuri – Rio Ipanema	235290E 7412106N
5	Caçapava, ponte de concreto – Rio Sorocaba, antes da confluência com o Rio Ipanema.	236449E 7413912N
6	Corumbá – ponte de madeira sobre o Rio Sorocaba, após a confluência do Rio Ipanema.	232708E 7413615N

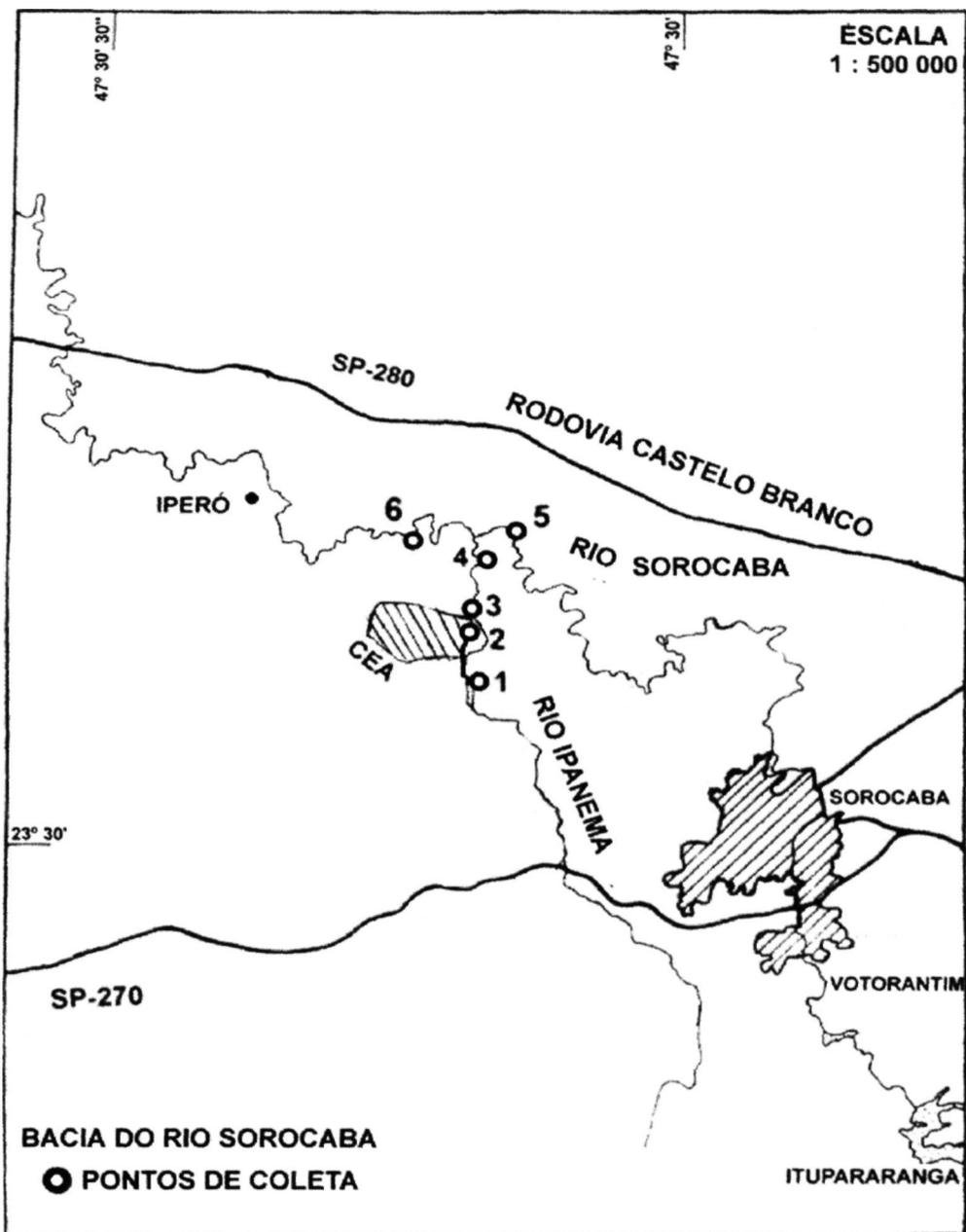


Figura 3.1: A região de estudo e os pontos de coleta de águas de superfície e sedimentos.

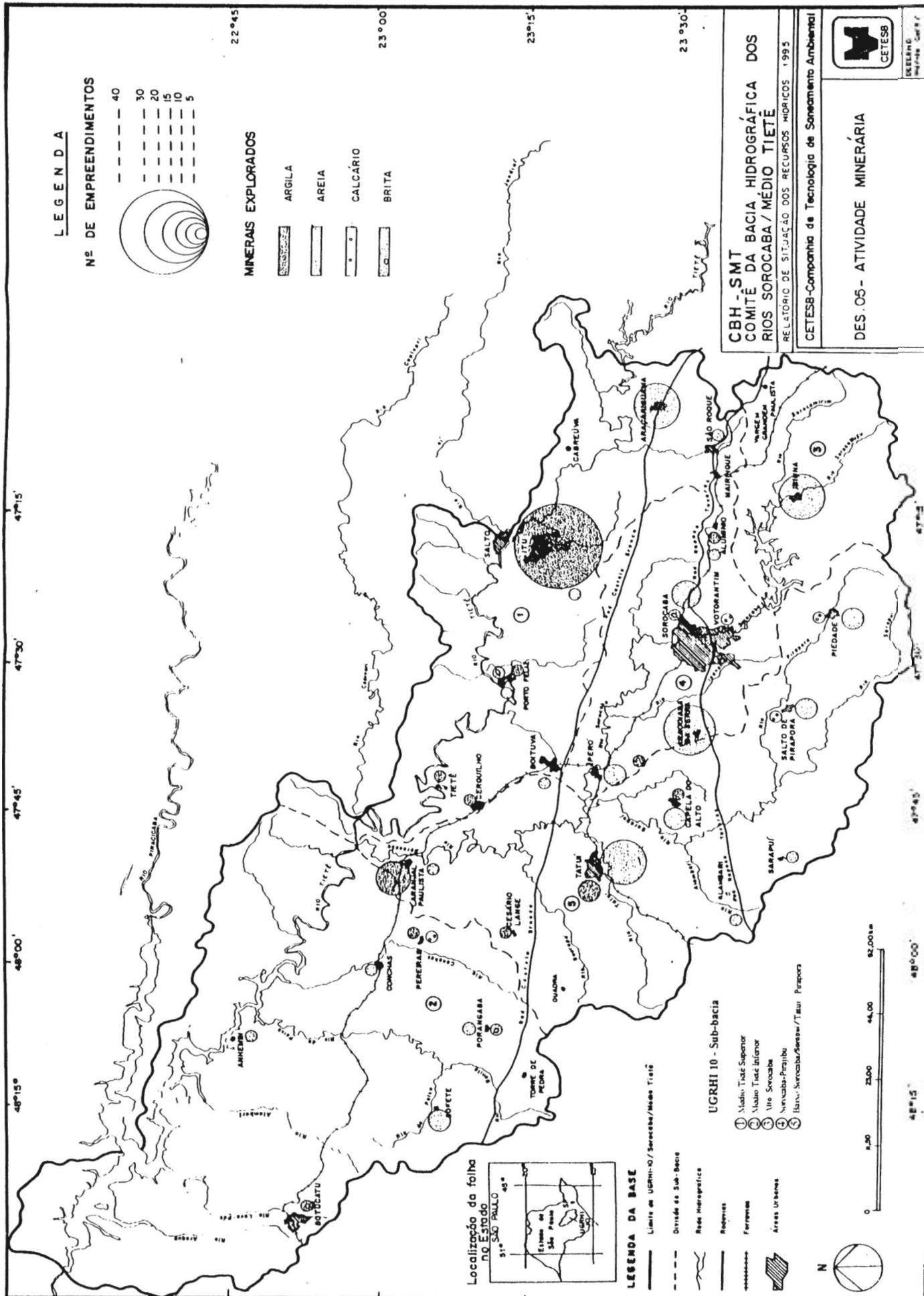


Figura 3.2: Atividades de mineração na região de estudo (CETESB, 1995)

As amostras após serem coletadas em pontos no Rio Sorocaba e Rio Ipanema, que cortam a região de interesse, foram processadas e analisadas nos laboratórios da Divisão de Análises e Ensaio do CTMSP/CEA, pela técnica de absorção atômica. A frequência de coleta das amostras de água de superfície foi mensal e a de sedimentos semestral.

### **3.2 Coleta das amostras de água de superfície**

As amostras de águas de superfície foram coletadas diretamente em bombonas de polietileno de 10 litros, descontaminadas previamente com ácido nítrico a 10% e enxaguadas vigorosamente com água destilada e deionizada. A amostragem foi feita a uma profundidade de 15 a 30 cm abaixo da superfície da água, para evitar contaminantes superficiais. O material coletado foi transportado ao abrigo da luz solar.

As amostras não analisadas no mesmo dia da coleta foram preservadas por adição de ácido nítrico até obtenção de  $\text{pH} < 2$ .

### **3.3 Análises das amostras de águas de superfície por EAA na chama**

#### **3.3.1 Preparação das amostras de águas de superfície**

As amostras de água de superfície foram preparadas digerindo-se uma alíquota de 100 mL com 5 mL de ácido nítrico conc. em chapa de aquecimento, para solubilização dos elementos de interesse e para garantir a destruição de material orgânico. As amostras foram evaporadas em ebulição suave até obtenção de um volume de cerca de 20 mL, filtradas se necessário, e a seguir avolumadas novamente a 100 mL em balão

volumétrico, conforme procedimento adotado nas normas da American Society for Testing and Materials (1986a; 1986b) e (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

As amostras foram analisadas por adição de padrão via atomização na chama ou por forno de grafite, dependendo da concentração do metal presente.

As concentrações de metais nas amostras de águas de superfície foram obtidas diretamente das curvas de adição de padrão.

### **3.3.2 Validação da metodologia**

A solução de referência certificada Trace Metals in Drinking Water (High Purity Standards) colocada diretamente em vial de polietileno, previamente descontaminado com lavagens sucessivas de  $\text{HNO}_3$  1+1 e água destilada-deionizada, foi analisada em triplicata por EAAFG, pela técnica de adição de padrão.

### **3.3.3 Soluções padrões utilizadas nas análises das águas por EAA na chama**

As soluções padrões utilizadas foram soluções obtidas por diluição de soluções padrões certificadas dos metais a  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo que as de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn foram da Merck. A solução de Mn foi procedente da Aldrich e a de Ni foi proveniente da Carlo Erba. Os ácidos empregados nas diluições das soluções estoques foram da Merck, grau PA.

### 3.3.4 Parâmetros operacionais utilizados nas análises de águas por EAAFG

As condições de partida foram as sugeridas no manual do fabricante do instrumento (HITACHI, 1990), e modificadas conforme necessário para obter-se os melhores resultados na prática. Foram observados o comportamento das amostras durante as rampas de aquecimento e nas atomizações (com espelho), bem como as curvas analíticas obtidas e recuperações de padrões adicionados. Os cuidados tomados foram os descritos no item 2.1 deste trabalho.

**Tabela 3.2: Parâmetros instrumentais para o alumínio**

Corrente da lâmpada ( mA )	10,0
Comprimento de onda ( nm )	394,4
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização (mL/min)	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	10
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.2.a: Rampa de aquecimento para o alumínio**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	40
Calcinação	700	700	30
Atomização	2950	2950	7
Limpeza	3000	3000	3

**TABELA 3.3: Parâmetros instrumentais para o cádmio**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	228,8
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização (mL/min)	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	5
Controle ótico de temperatura	Off

**Tabela 3.3.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	95	10
	95	95	10
	95	140	20
Calcinação	450	450	30
Atomização	2200	2200	7
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.4: Parâmetros instrumentais para o cromo**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	359,3
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização (mL/min)	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	40
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.4.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	95	10
	95	95	10
	95	140	20
Calcinação	700	700	30
Atomização	2900	2900	7
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.5: Parâmetros instrumentais para o cobre**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	324,8
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	20
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.5.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	40
Calcinação	600	600	30
Atomização	2700	2700	7
Limpeza	2900	2900	3

**Tabela 3.6: Parâmetros instrumentais para o níquel**

Corrente da lâmpada ( mA )	10
Comprimento de onda ( nm )	232,0
Largura da fenda ( nm )	0,2
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	20
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.6.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	95	10
	95	95	10
	95	140	20
Calcinação	700	700	30
Atomização	3000	3000	10
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.7: Parâmetros instrumentais para o chumbo**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	283,3
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Copo
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	30
Controle ótico de temperatura	Off

**Tabela 3.7.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	30
Calcinação	550	550	30
Atomização	2000	2000	10
Limpeza	2400	2400	3

### 3.3.5 Parâmetros operacionais utilizados nas análises de águas por EAA na chama

Quando os teores de Al, Fe e Mn encontram-se na faixa de  $\text{mg.L}^{-1}$ , as determinações são efetuadas por atomização na chama. As condições de trabalho foram determinadas experimentalmente, observando-se as curvas analíticas obtidas e as recuperações de padrões adicionados, para otimização da sensibilidade, reprodutibilidade e exatidão. Os cuidados observados foram os descritos no item 2.1 deste trabalho.

**Tabela 3.8: Parâmetros instrumentais para o alumínio**

Corrente da lâmpada ( mA )	10,0
Comprimento de onda ( nm )	309,3
Abertura da fenda ( nm )	1,3
Queimador	TITANIO
Chama	ACETILENO-ÓXIDO NITROSO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	6,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	4,5
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.9: Parâmetros instrumentais para o Ferro**

Corrente da lâmpada ( mA )	12,0
Comprimento de onda ( nm )	248,3
Abertura da fenda ( nm )	0,2
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,7
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.10: Parâmetros instrumentais para o manganês**

Corrente da lâmpada ( mA )	8,0
Comprimento de onda ( nm )	279,6
Abertura da fenda ( nm )	0,4
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,5
Altura do queimador ( mm )	7,5

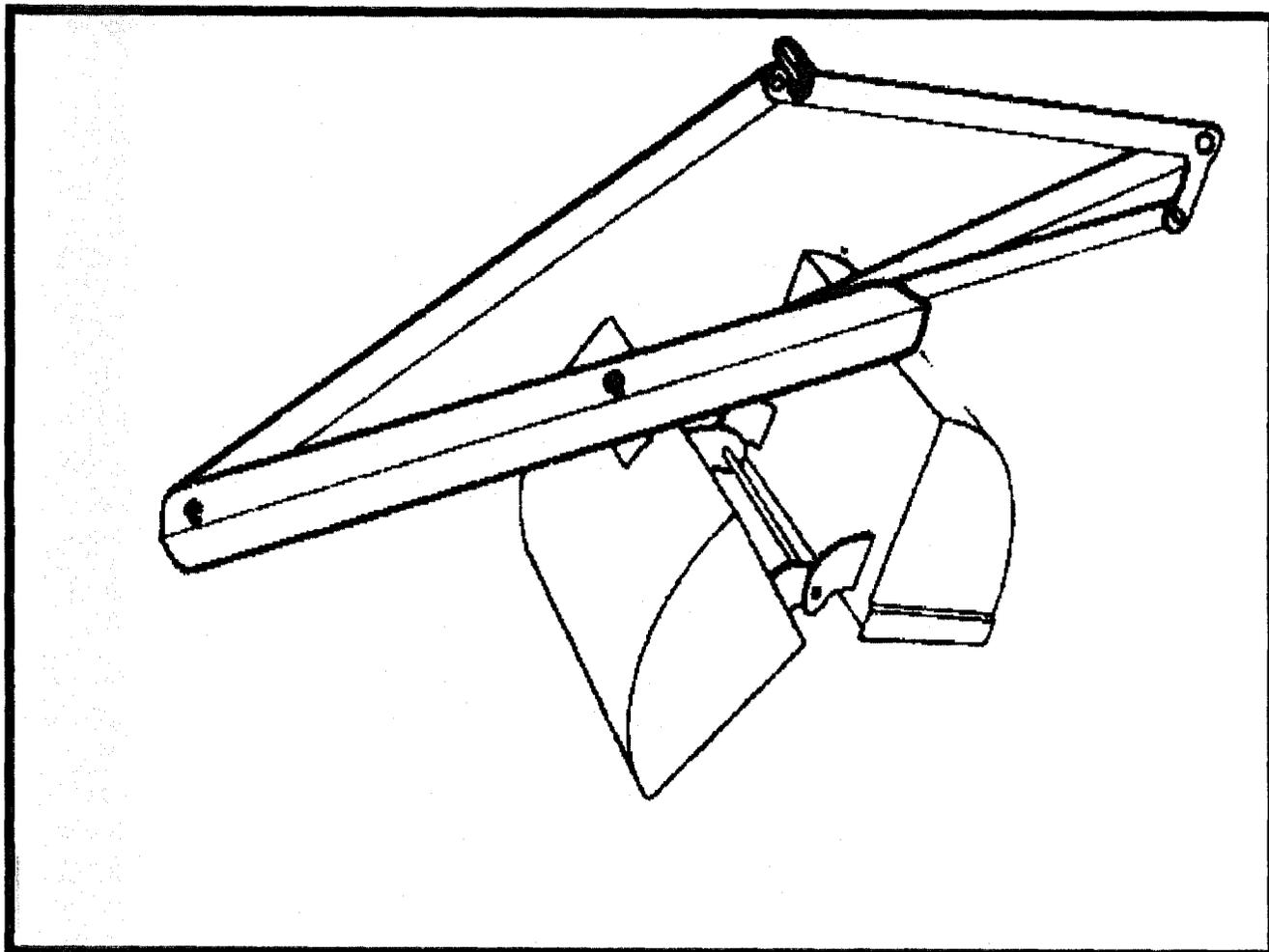
**Tabela 3.11: Parâmetros instrumentais para o zinco**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	213,9
Abertura da fenda ( nm )	1,3
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,7
Altura do queimador ( mm )	7,5

### 3.4 Procedimento para coleta e preparo das amostras de sedimentos

Foram coletadas amostras de sedimento de fundo nos pontos de amostragem de números 1 a 6 da região em estudo, nos mesmos locais onde se amostraram águas de superfície.

As amostragens foram efetuadas com draga de Petersen modificada por Nonato (Figura 3.3). A draga foi lançada por gravidade, a partir das pontes existentes, atingindo as regiões centrais dos leitos dos rios, para coletar até 5 kg de sedimento de fundo (amostragem até profundidade de 5 a 10 cm). O material coletado após cada lançamento foi colocado em bandeja plástica. Nesta etapa foram retirados os materiais como pedras, pedaços de madeira, moluscos bivalves, folhas, etc. O material foi acondicionado em balde plástico com tampa, previamente identificado. O material foi transportado ao abrigo da luz solar e permaneceu sob refrigeração a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o processamento. As amostras foram submetidas a uma secagem em bandejas de vidro Pyrex, em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ , e depois a uma separação granulométrica, reservando-se a fração  $<120\text{ mesh}$  ( $<0,125\text{ mm}$ ) e desprezando-se as demais. A coleta foi realizada por funcionários do CTMSP/CEA e o preparo das amostras foi feito no Laboratório de Análises e Ensaios, conforme protocolo já estabelecido para as análises radiométricas.



Característica : Mordida =  $0,039 \text{ m}^2$

**Figura 3.3 : Draga de Petersen modificada por Nonato, utilizada na coleta dos sedimentos deste trabalho.**

### **3.5 Análises das amostras de sedimentos por EAA**

#### **3.5.1 Extração dos metais com ácido acético 25 %**

Pesou-se em balança analítica com precisão de 0,1 mg, cerca de 1 g de cada amostra de sedimento seco e peneirado, preparado conforme 3.1.3 acima, e transferiu-se para tubo de vidro de boca esmerilhada, com tampa de polietileno bem ajustada. Pipetou-se 25 mL de solução de ácido acético 25% e colocou-se em agitador mecânico horizontal por 6 horas. Após este tratamento, filtrou-se por papel Whatman 42 (filtração lenta) para balão volumétrico de 100 mL e avolumou-se até a marca com solução de ácido acético 25 % (UNEP/IOC/IAEA, 1995).

#### **3.5.2 Soluções padrões usadas nas análises dos sedimentos por EAA**

As soluções padrões utilizadas foram as mesmas descritas no item 3.3.3.

### 3.5.3 Parâmetros operacionais utilizados nas análises dos sedimentos por EAAFG

Foram seguidos os mesmos princípios descritos no item 2.1 deste trabalho, adotando-se as orientações do fabricante (HITACHI, 1990) preliminarmente, e alterando-se os parâmetros conforme necessário, para obter as melhores condições operacionais.

**Tabela 3.12: Parâmetros instrumentais para o cádmio**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	228,8
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	5
Controle ótico de temperatura	Off

**Tabela 3.12.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	40
Calcinação	450	450	30
Atomização	2200	2200	7
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.13: Parâmetros instrumentais para o cromo**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	359,3
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	10
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.13.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	40
Calcinação	700	700	30
Atomização	2900	2900	7
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.14: Parâmetros instrumentais para o níquel**

Corrente da lâmpada ( mA )	10
Comprimento de onda ( nm )	232,0
Largura da fenda ( nm )	0,2
Tipo de cubeta	Pirolítica
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	20
Controle ótico de temperatura	On

**Tabela 3.14.a: Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	140	50
Calcinação	700	700	30
Atomização	3000	3000	10
Limpeza	3000	3000	3

**Tabela 3.15: Parâmetros instrumentais para o chumbo**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	283,3
Largura da fenda ( nm )	1,3
Tipo de cubeta	Copo
Fluxo de gás argônio ( mL/min )	200
Fluxo de argônio na atomização ( mL/min )	30
Volume de amostra ( $\mu$ L )	10
Controle ótico de temperatura	Off

**Tabela 3.15.a:Rampa de aquecimento**

Estágio	Temperatura Início ( °C )	Temperatura Final ( °C )	Tempo ( s )
Secagem	80	120	30
Calcinação	550	550	30
Atomização	2000	2000	10
Limpeza	2400	2400	3

### 3.5.4 Parâmetros operacionais utilizados nas análises dos sedimentos por EAA na chama

**Tabela 3.16: Parâmetros instrumentais para o alumínio**

Corrente da lâmpada ( mA )	10,0
Comprimento de onda ( nm )	309,3
Abertura da fenda ( nm )	1,3
Queimador	TITANIO
Chama	ACETILENO-ÓXIDO NITROSO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	6,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	4,5
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.17: Parâmetro instrumentais para o cobre**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	324,8
Abertura da fenda ( nm )	1,3
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,7
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.18: Parâmetros instrumentais para o ferro**

Corrente da lâmpada ( mA )	12,0
Comprimento de onda ( nm )	248,3
Abertura da fenda ( nm )	0,2
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,7
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.19: Parâmetros instrumentais para o manganês**

Corrente da lâmpada ( mA )	8,0
Comprimento de onda ( nm )	279,6
Abertura da fenda ( nm )	0,4
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,5
Altura do queimador ( mm )	7,5

**Tabela 3.20: Parâmetros instrumentais para o zinco**

Corrente da lâmpada ( mA )	7,5
Comprimento de onda ( nm )	213,9
Abertura da fenda ( nm )	1,3
Queimador	STANDARD
Chama	AR-ACETILENO
Fluxo de Oxidante ( L/min )	15,0
Fluxo de Combustível ( L/min )	1,7
Altura do queimador ( mm )	7,5

### 3.6 Determinação do teor de Carbono orgânico nas amostras de sedimentos

Utilizou-se uma modificação do método descrito no manual UNEP/IOC/IAEA (1995). A solução indicadora empregada no método original era difenilamina, cuja viragem é de cinza-azulado para verde. Esta solução indicadora foi substituída neste trabalho por ferroína, que muda de cor de verde para vermelho no ponto final da titulação (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

#### 3.6.1 Preparação dos reagentes

##### 3.6.1.1 Solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata :

Dissolveram-se 2,5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em um litro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. pa.

##### 3.6.1.2 Solução padrão de dicromato de potássio 1 N :

Dissolveram-se 49,04 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  padrão primário em água e avolumou-se até a marca de 1 litro em balão volumétrico.

### 3.6.1.3 Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal :

Dissolveram-se 196,1 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 800 mL de água contendo 20 mL de ácido sulfúrico conc. e avolumou-se até a marca de 1 litro em balão volumétrico.

### 3.6.1.4 Solução indicadora ferroína : Dissolveu-se 1,485 g de

1,10-fenantrolina monohidrato e 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado em água destilada e diluiu-se a 100 mL em balão volumétrico.

## 3.6.2 Procedimento

Pesou-se em balança analítica com precisão de 0,1 mg, cerca de 0,5 g de amostra de sedimento preparado conforme descrito em 3.4 e transferiu-se para erlenmeyer de 500 mL de boca larga. A seguir, pipetaram-se 10 mL da solução de dicromato de potássio 1 N e 20 mL de solução de sulfato de prata 0,25 % em ácido sulfúrico concentrado p.a. A solução foi deixada em repouso por 30 minutos. Em seguida adicionaram-se 200 mL de água destilada, 5 gotas de indicador ferroína e titulou-se o dicromato em excesso com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N, até viragem de verde esmeralda para vermelho vivo, pela adição de 1 gota em excesso do titulante.

## 3.6.3 Cálculo:

$$\% \text{ C orgânico} = 10(1 - \text{Vg}/\text{Br}) \times F$$

Onde :

Br = volume em mL gasto de sulfato ferroso na titulação do branco

Vg = volume em mL gasto de sulfato ferroso na titulação da amostra

F = fator derivado como segue :

$F = (1,0) \times 12/4000 \times 1,72 \times 100 / \text{massa da amostra} = 1,03$  quando a amostra pesada for exatamente 0,5 g

12/4000 = equivalentemiligrama do Carbono e 1,72 = fator para matéria orgânica do carbono

### **3.6.4 Validação da metodologia**

Juntamente com as amostras de sedimentos, determinou-se o teor de carbono orgânico do material de referência certificado NIST 2704 (BRS), em triplicata, para verificação da precisão e exatidão do método.

## **3.7 Análises das amostras de sedimentos por AIAN**

### **3.7.1 Preparação das amostras e padrões**

Usaram-se como soluções padrões dos elementos As, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Se, Th e Zn, soluções padrões da marca SPEX CERTIPREP, diluídas a concentrações adequadas para a análise.

Os óxidos de terras raras Eu, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb, da Johnson Matthey, espectroscopicamente puros, foram calcinados a 800°C, por duas horas e posteriormente dissolvidos em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

A seguir, os padrões sintéticos dos elementos analisados foram preparados pipetando-se 50 µL 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 seguida, essas tiras de papel foram

aconditionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico e água destilada, e estes foram selados usando-se ferro de solda.

Os materiais de referência utilizados foram os NIST SRM 2704 (Buffalo River Sediment) e AIEA (Soil-7) , que não sofreram nenhum tratamento prévio. Esses materiais possuem valores certificados de concentração para quase todos os elementos de interesse.

O cuidado na preparação dos padrões é de extrema importância pois, como se trata de uma análise comparativa, a exatidão do método depende da qualidade dos padrões.

### 3.7.2 Irradiação das amostras e padrões

As amostras de sedimentos, preparadas conforme descrito em 3.4, foram irradiadas no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Cerca de 100-150 mg de sedimentos foram pesados, separadamente, em sacos de polietileno previamente limpos assim como os materiais de referência BRS e Soil-7.

As amostras, materiais de referência e padrões foram irradiados por dezesseis horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Neste caso, determinaram-se os radioisótopos de meia vida de dias até anos. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias por aproximadamente duas horas para amostras e materiais de referência, e de 15 a 30 minutos para os padrões sintéticos. Os seguintes elementos puderam ser determinados: As, Br, Ho, K, La, Na, Nd, Sb, Sm e U.

A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os seguintes elementos puderam ser determinados: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Lu, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Yb, Zn, Zr.

A aquisição dos dados na espectrometria gama dos padrões foi efetuada com um tempo de contagem de cerca de meia hora.

### **3.7.3 Medidas das atividades gama induzidas**

As medidas das atividades gama induzidas foram feitas com detector de germanio hiperpuro (HPGe) Canberra Gamma-X e eletrônica associada, com uma resolução de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$ , na Supervisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP. As análises dos espectros de raios gama e a quantificação dos elementos determinados foram feitas com os programas VISPECT2 e ESPECTRO, usados para localizar os picos e calcular as concentrações, respectivamente.

### **3.7.4 Validação da metodologia**

Para verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência certificados NIST 2704 (Buffalo River Sediment) e Soil-7 (AIEA).

## **3.8 Análise mineralógica dos sedimentos por difração de raios-X**

As amostras de sedimentos em pó foram submetidas à difração de raios X, usando-se um difratômetro Phillips com tubo de Cu, de 3 a  $80^\circ$ , à velocidade de  $0,02^\circ$  por segundo, no Instituto de Geociências da USP.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Análises de águas de superfície por EAA

#### 4.1.1 Validação da metodologia para as análises de águas

Na Tabela 4.1 abaixo, são apresentados os resultados das análises do material de referência Trace Metals in Drinking Water (High Purity Standards). Os resultados obtidos mostraram desvios padrões relativos inferiores a 1% para a maioria dos elementos, e erros relativos inferiores a 10%, confirmando a precisão e exatidão do método analítico.

**TABELA 4.1 : Valores obtidos por EAA, nas análises do SRM Trace Metals in Drinking Water (HPS Standards) em três determinações.**

	Al $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cd $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cr $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cu $\mu\text{g.L}^{-1}$	Fe $\mu\text{g.L}^{-1}$	Mn $\mu\text{g.L}^{-1}$	Ni $\mu\text{g.L}^{-1}$	Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.L}^{-1}$
Certificado	120 $\pm$ 1	10,0 $\pm$ 0,1	20,0 $\pm$ 0,1	20,0 $\pm$ 0,1	100 $\pm$ 1	40,0 $\pm$ 0,2	60,0 $\pm$ 0,3	40,0 $\pm$ 0,2	70,0 $\pm$ 0,4
Encontrado	124 $\pm$ 1	10,1 $\pm$ 0,1	21,9 $\pm$ 0,1	18,4 $\pm$ 0,4	101 $\pm$ 6	40,4 $\pm$ 0,2	63,2 $\pm$ 0,5	40,0 $\pm$ 0,4	65,4 $\pm$ 0,4
ER (%)	3,3	1,0	9,5	7,8	1,0	1,0	5,3	0	6,5
DPR (%)	0,8	1	0,4	0,3	6	0,5	0,8	1	0,6

#### 4.1.2 Resultados das análises de águas por EAA

Nas figuras de 4.1 a 4.18 apresentam-se os resultados das análises de águas de superfície por EAA. As tabelas a.1 a a.18 (no APÊNDICE) deram origem a estes gráficos.

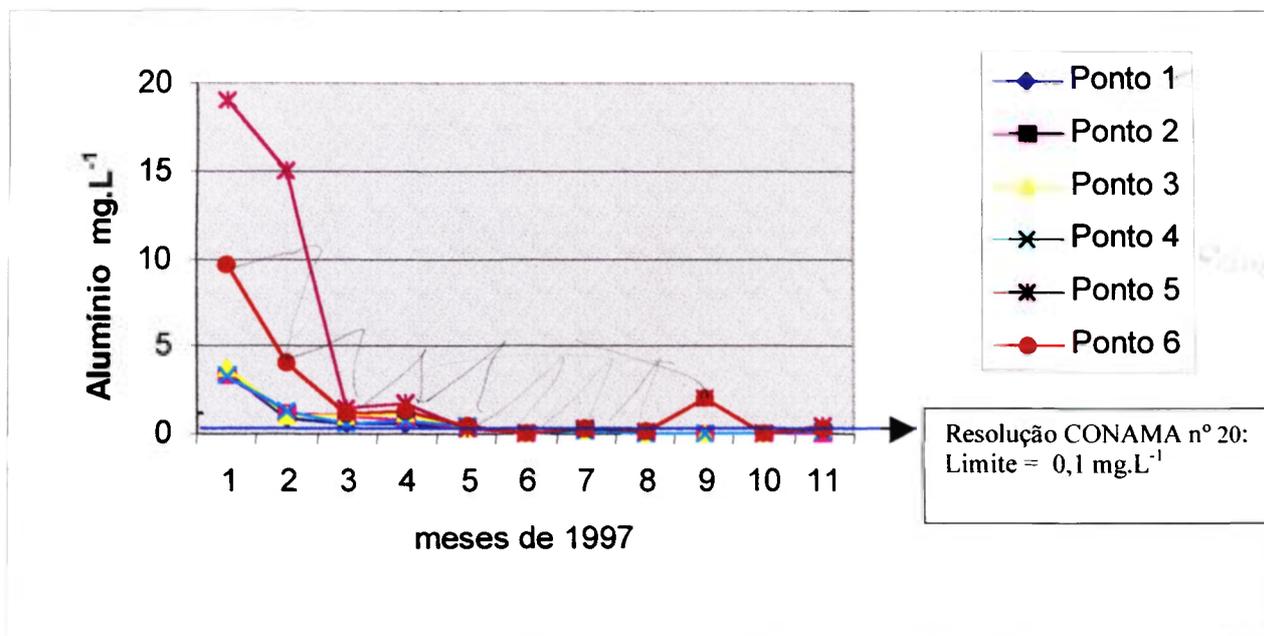


Fig. 4.1: Resultados das determinações de Al por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

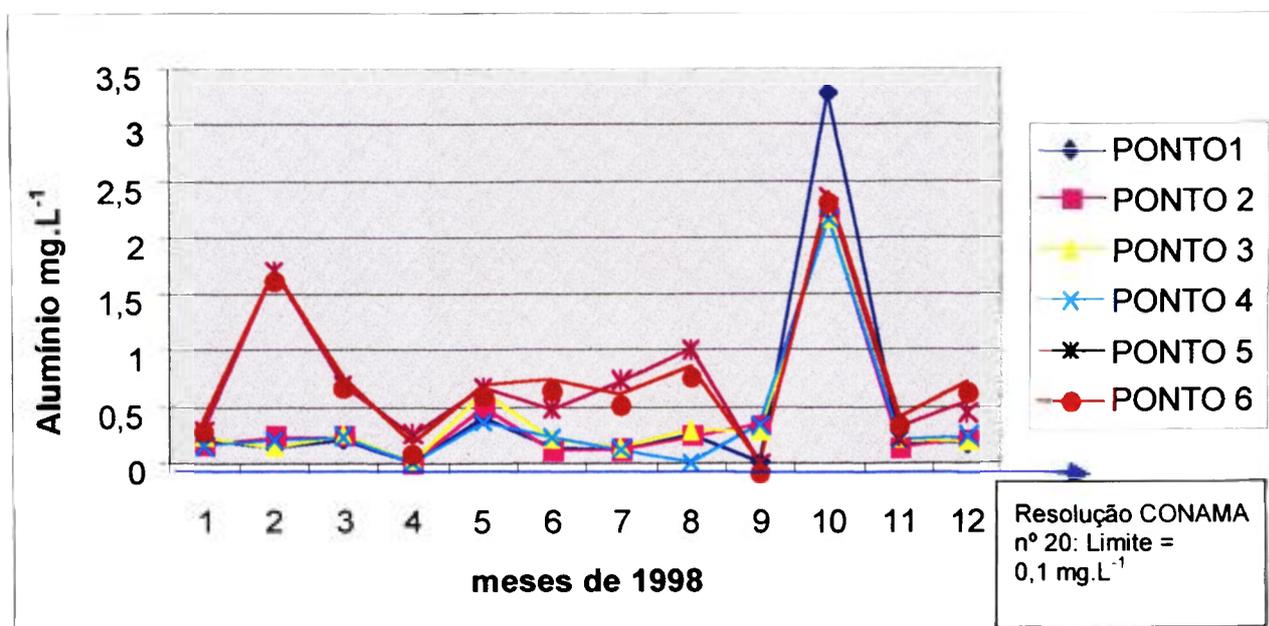


Fig. 4.2: Resultados das determinações de Al por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

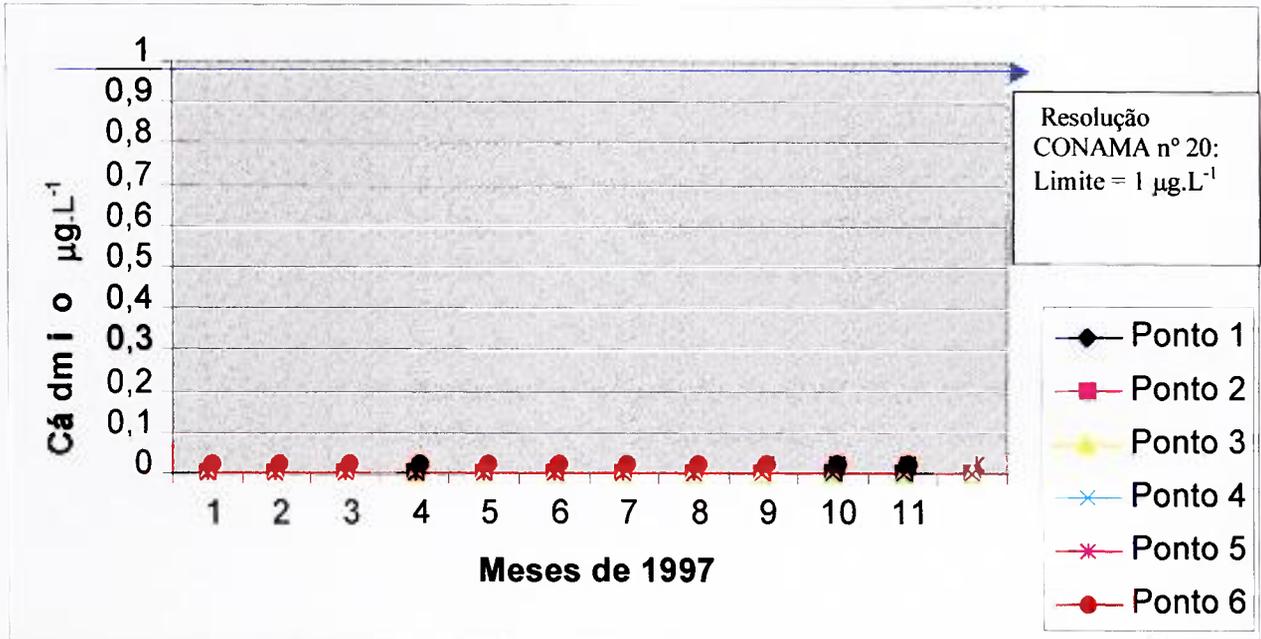


Fig. 4.3: Resultados das determinações de Cd por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

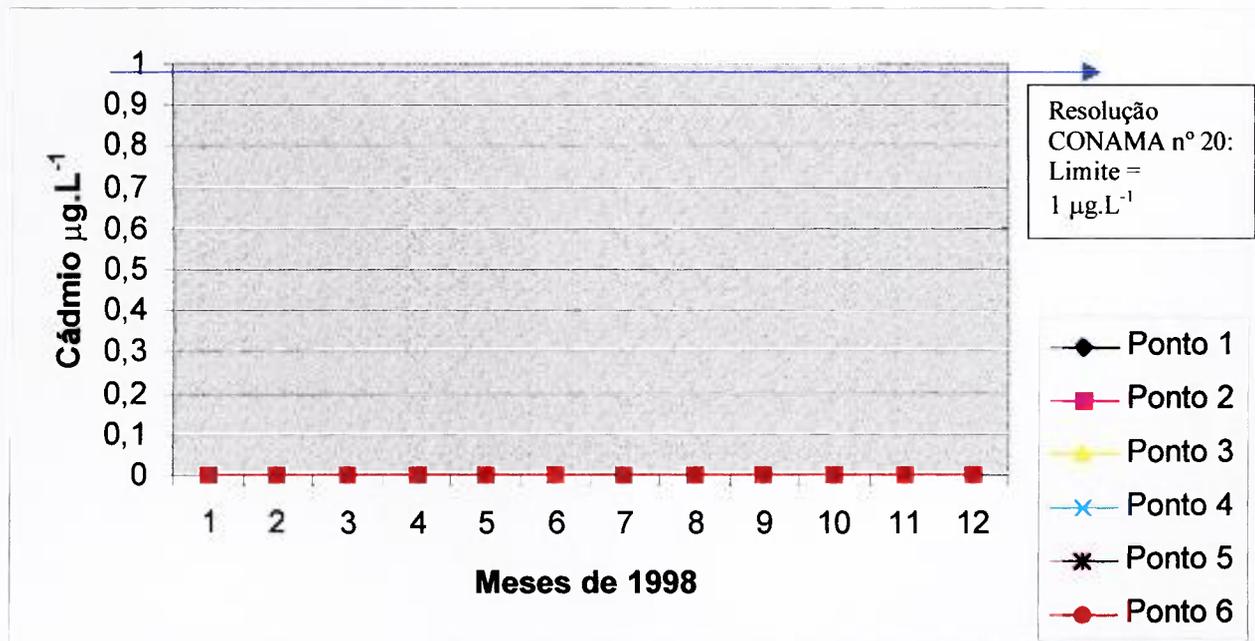


Fig. 4.4: Resultados das determinações de Cd por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

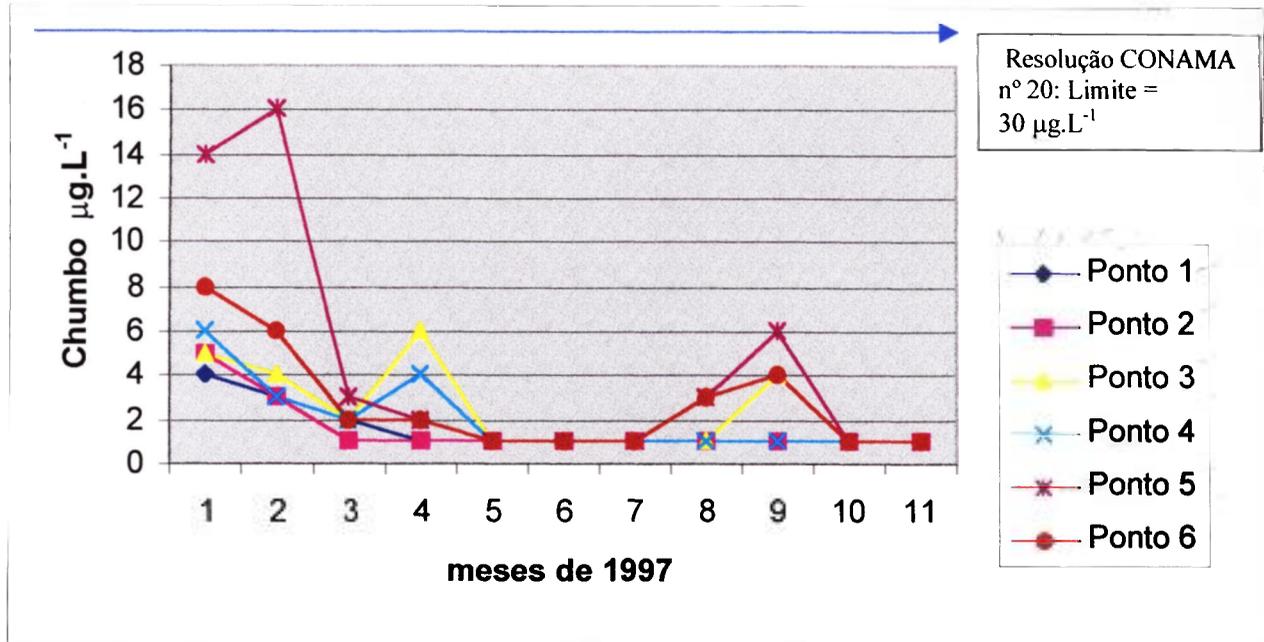


Fig. 4.5: Resultados das determinações de Pb por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

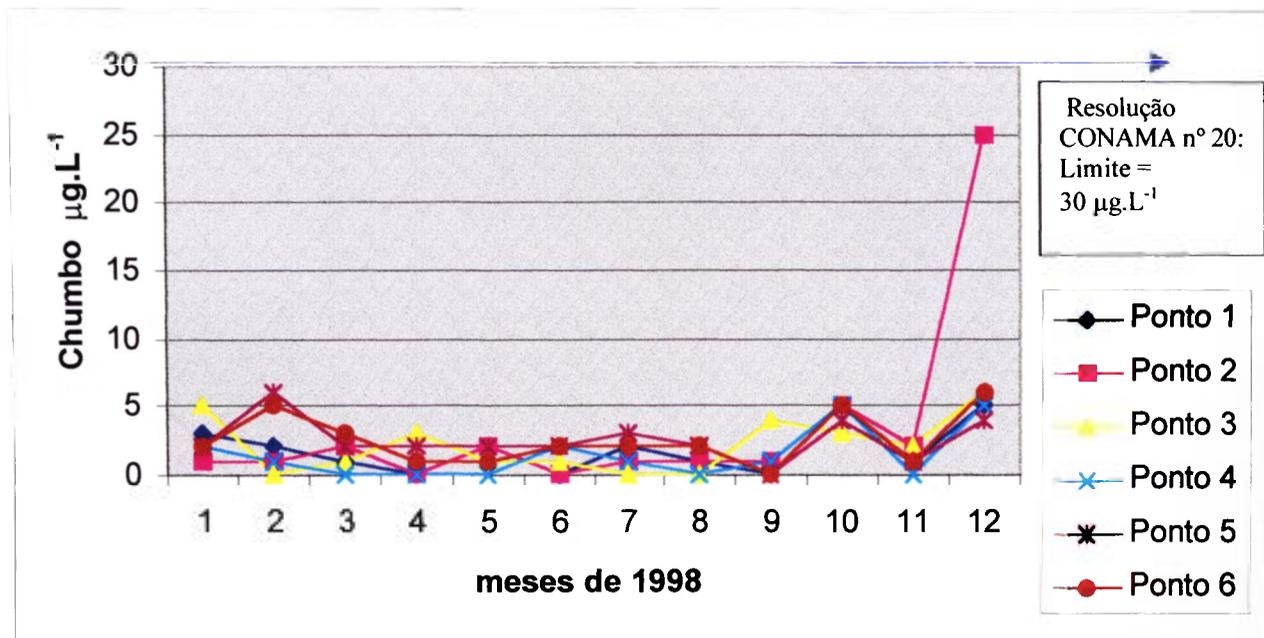


Fig. 4.6: Resultados das determinações de Pb por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

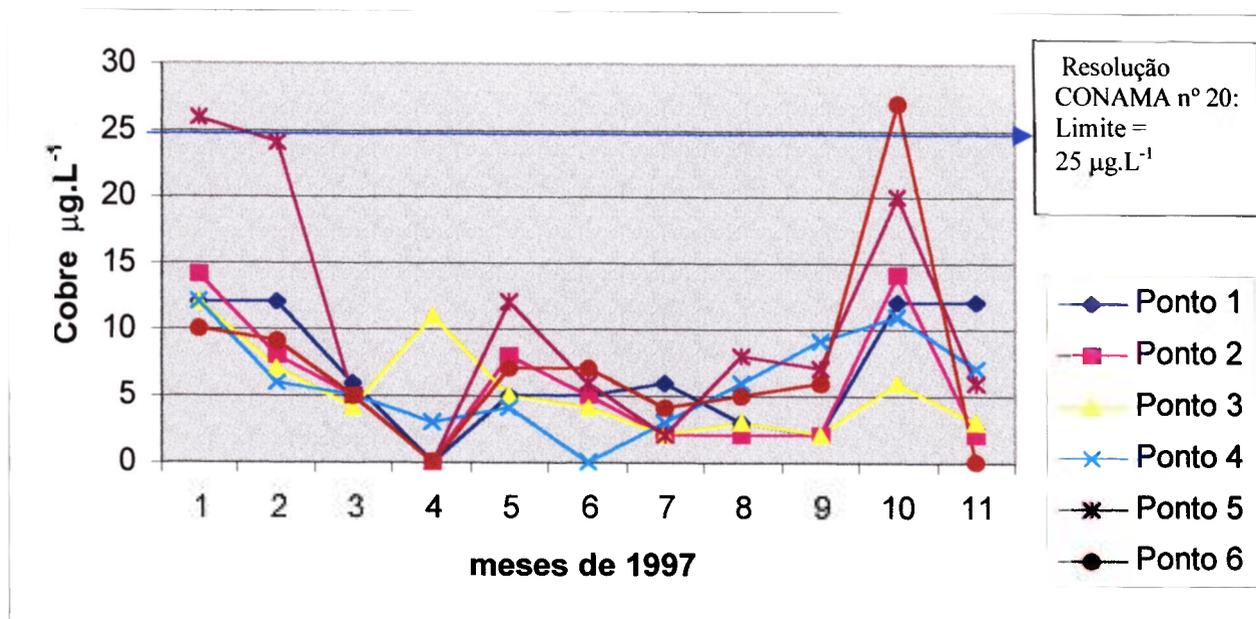


Fig. 4.7: Resultados das determinações de Cu por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

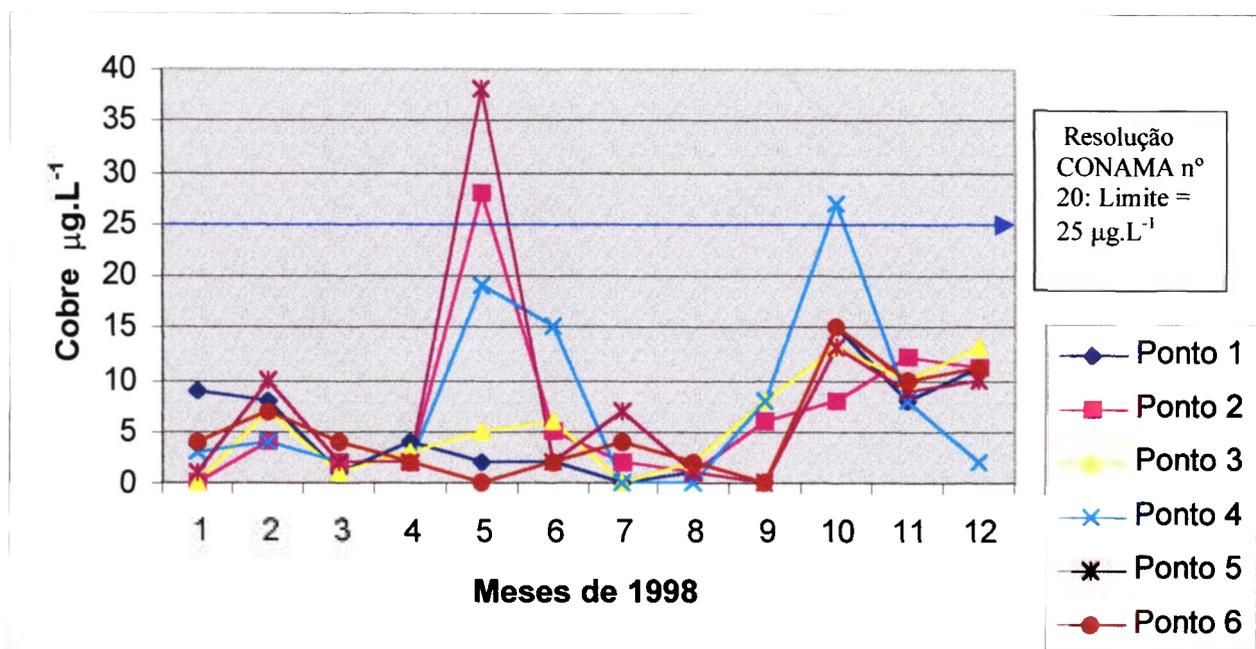


Fig. 4.8: Resultados das determinações de Cu por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

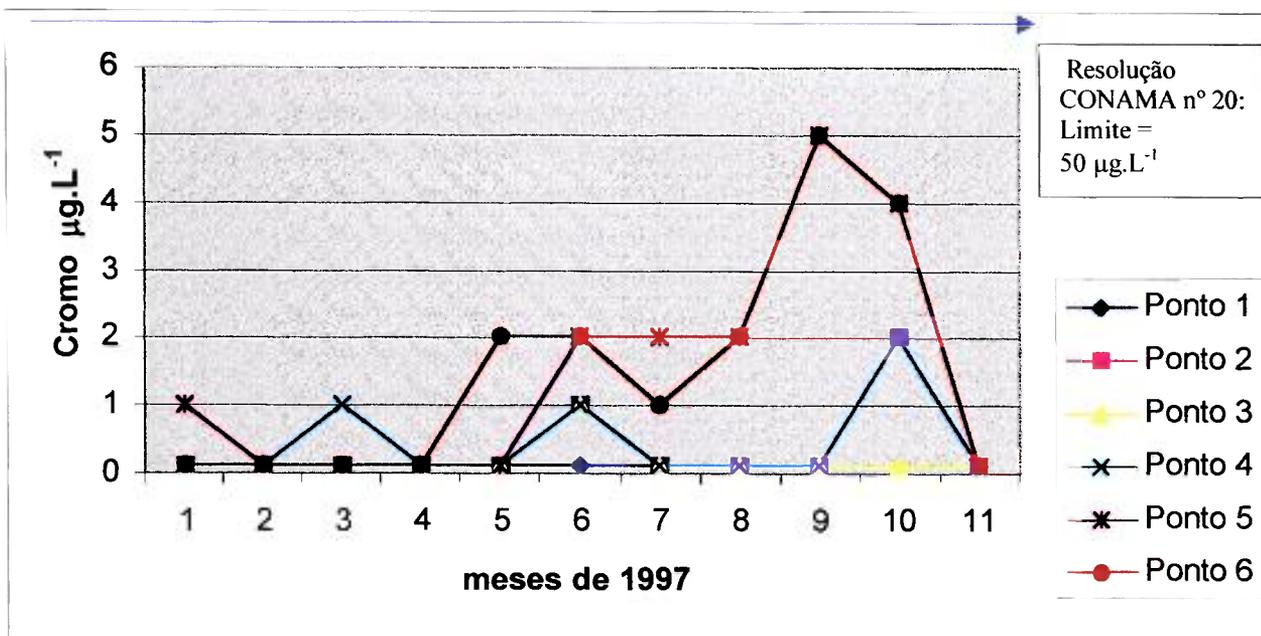


Fig. 4.9: Resultados das determinações de Cr por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

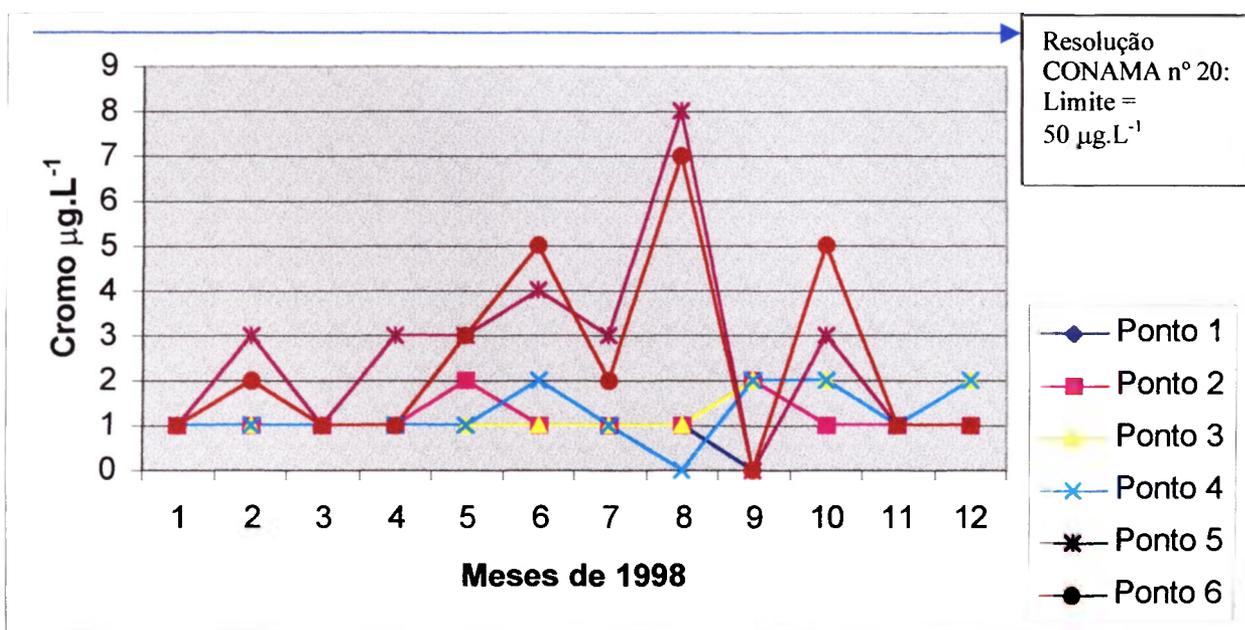


Fig. 4.10: Resultados das determinações de Cr por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

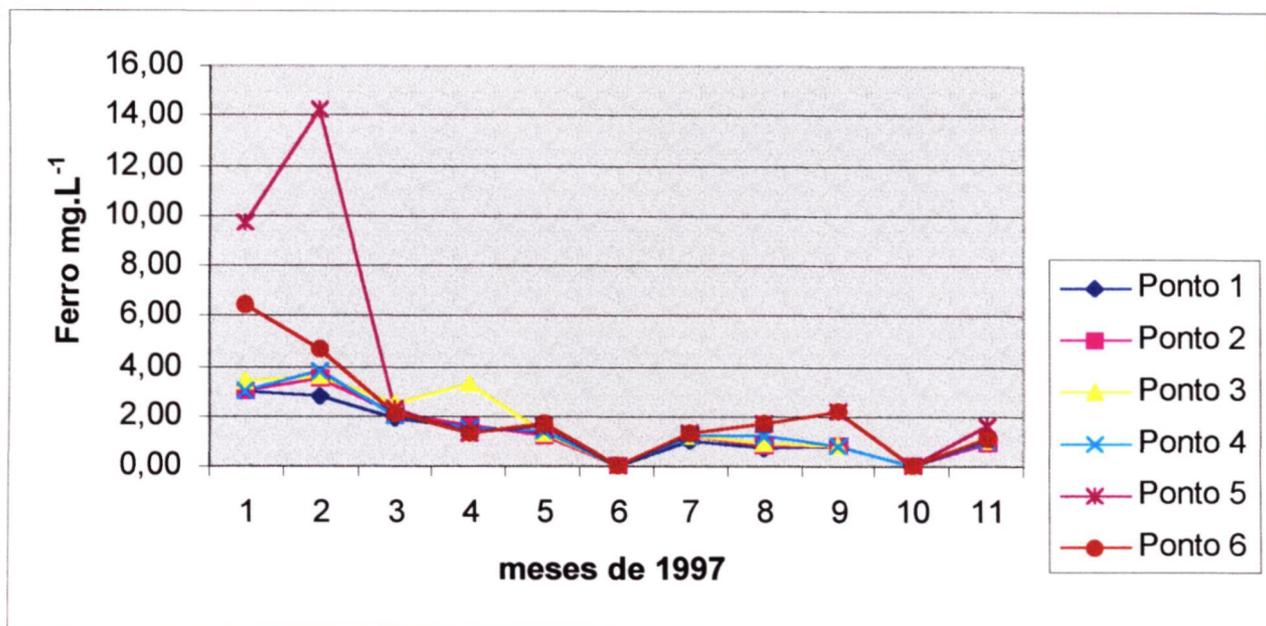


Fig. 4.11: Resultados das determinações de Fe por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

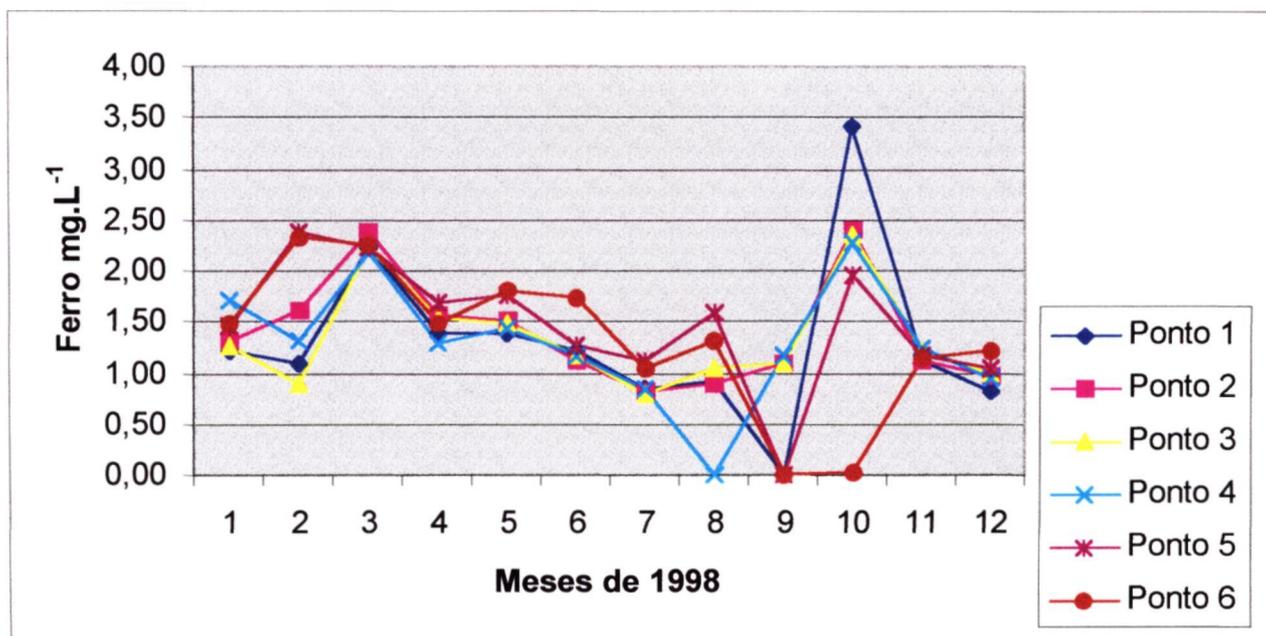


Fig. 4.12: Resultados das determinações de Fe por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

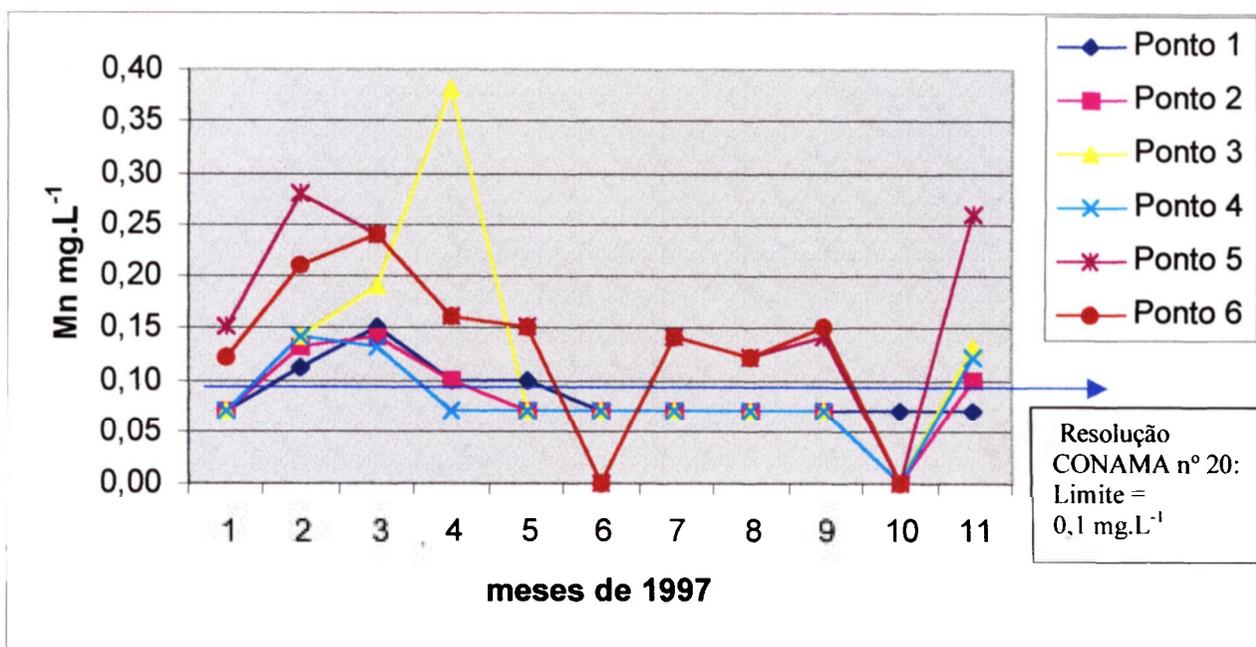


Fig. 4.13: Resultados das determinações de Mn por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

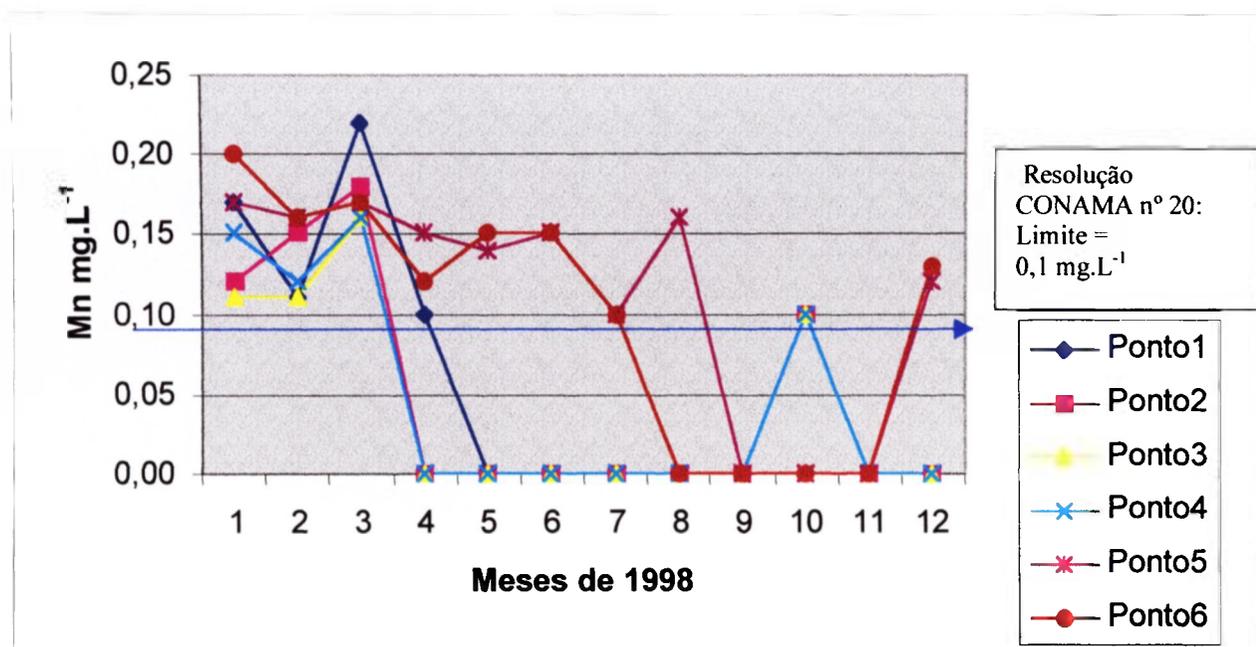


Fig. 4.14: Resultados das determinações de Mn por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

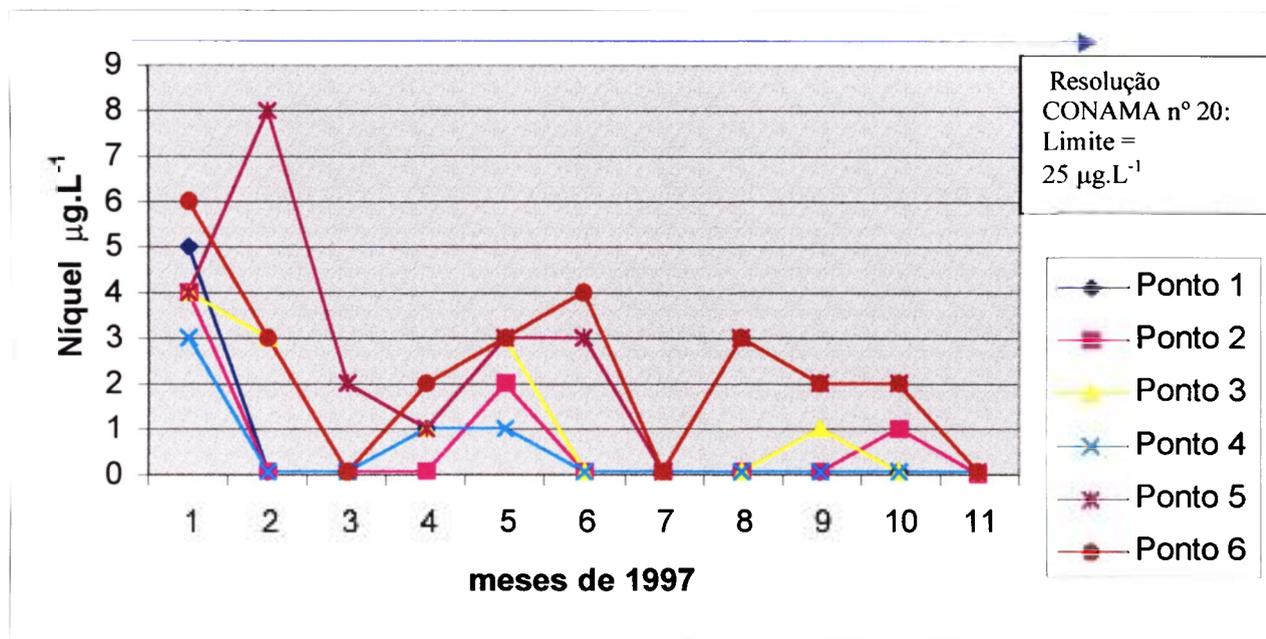


Fig. 4.15: Resultados das determinações de Ni por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

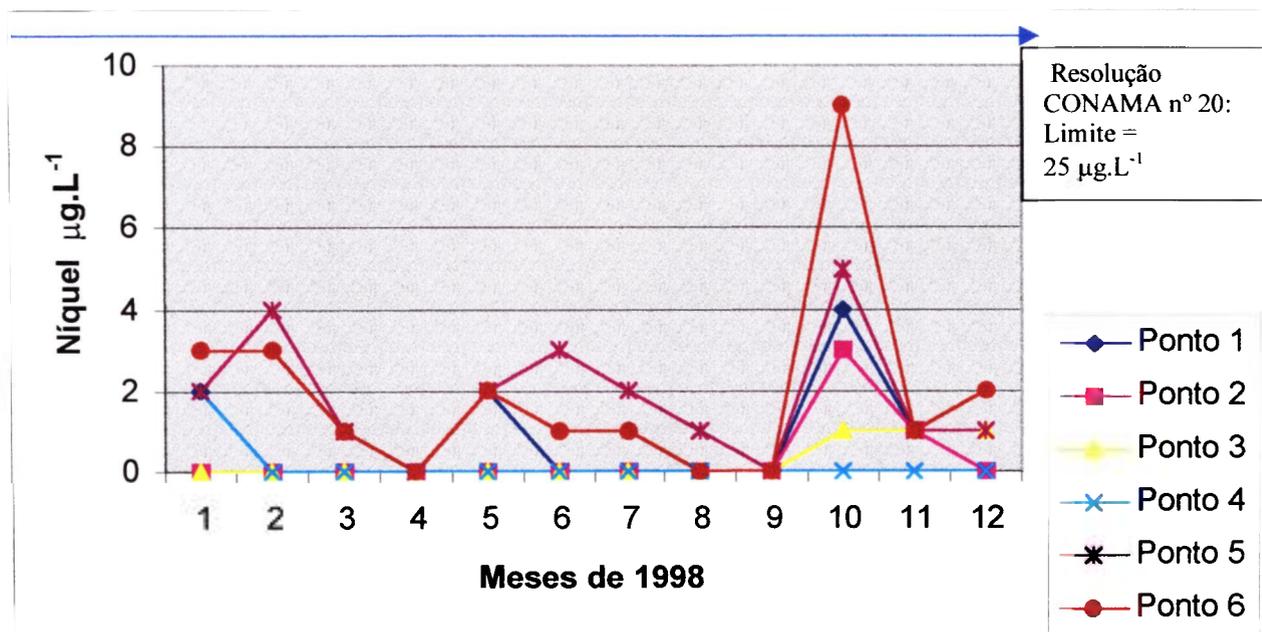


Fig. 4.16: Resultados das determinações de Ni por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

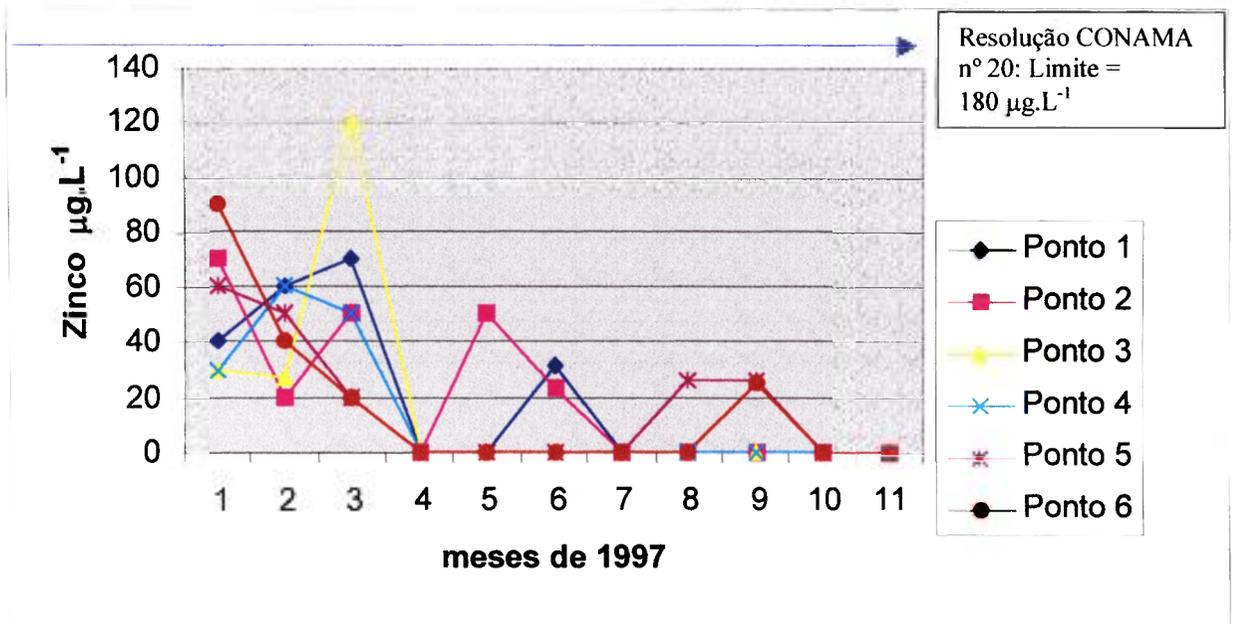


Fig. 4.17: Resultados das determinações de Zn por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1997.

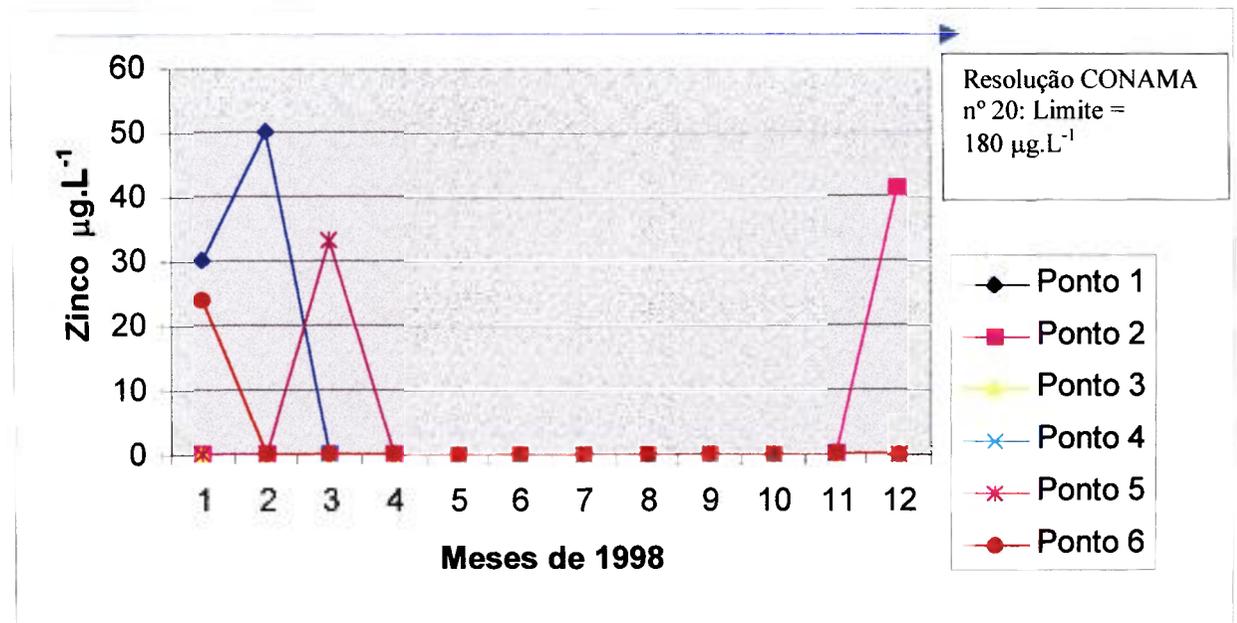


Fig. 4.18: Resultados das determinações de Zn por EAA, nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, no período de 1998.

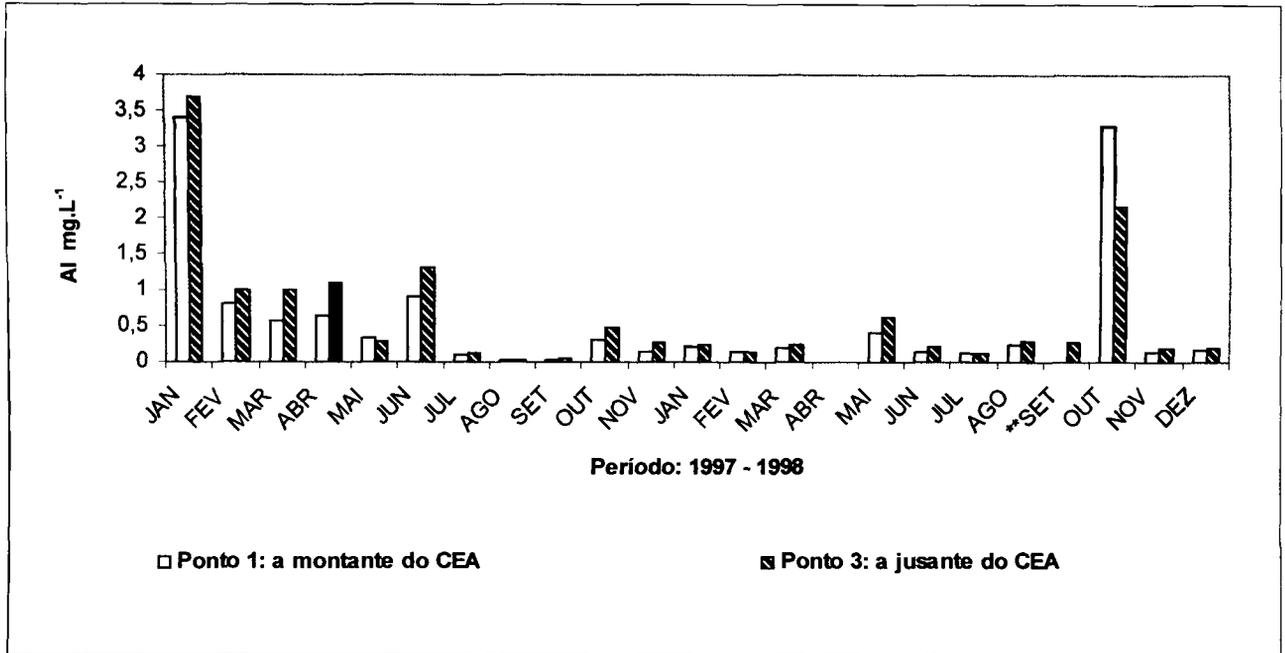
A partir dos resultados apresentados nessas figuras, verificou-se que os teores médios dos elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn, podem ser considerados baixos nas águas de ambos os rios, e situam-se muito abaixo dos valores previstos pela resolução CONAMA nº 20 para rios classe 2. Porém os elementos Al e Mn, ocorreram acima dos valores esperados nas águas de rios classe 2 (Vide Figs. 4.1, 4.2, 4.13 e 4.14).

A Figura 3.2 mostra pontos de exploração de bauxita e argilas na região (vide Seção 2 - PARTE EXPERIMENTAL). Porém, os valores altos encontrados para Al e Mn devem-se provavelmente mais à metodologia utilizada (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995), do que propriamente à composição dos solos típicos da região. Como foram efetuadas análises totais dos elementos, sem filtração das águas, foram determinados juntamente os metais presentes em partículas coloidais em suspensão.

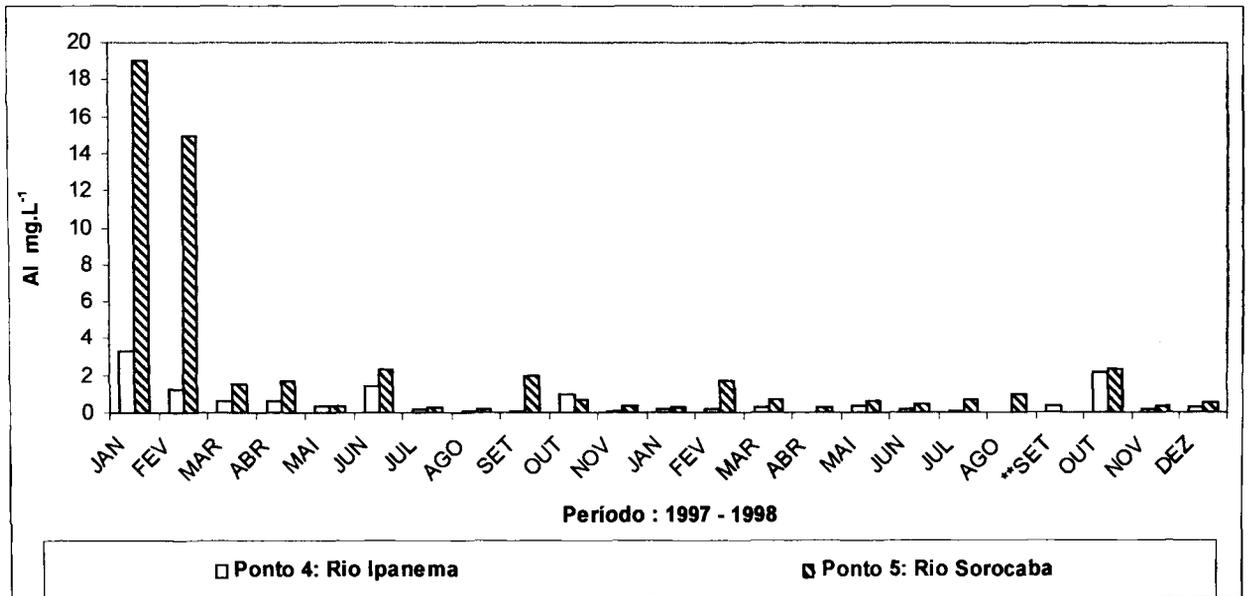
A figura 4.19 apresenta as comparações entre os teores de Al determinados por EAA, nas águas do Rio Ipanema, a montante e a jusante do CEA. Na figura 4.20, comparam-se os teores deste mesmo metal encontrados no Rio Sorocaba, antes e depois da confluência com o Rio Ipanema. Comparações similares são feitas nas figuras 4.21 e 4.22 para o Mn.

Nas figuras 4.19 e 4.20, observa-se ainda picos de concentração de Al nas águas, em janeiro/97 e fevereiro/97. Não foi encontrada uma explicação satisfatória para estas anomalias. Tentou-se correlacionar com a ocorrência de chuvas na região, a partir dos dados pluviométricos registrados pelo CTMSP-CEA, mas o resultado foi inconclusivo. Em fevereiro/97 (109 mm de chuvas), o pico na concentração de Al só ocorreu no rio Sorocaba, sem um correspondente aumento no rio Ipanema. Além disso, houve outros períodos com pluviosidades até maiores, sem um correspondente aumento nas concentrações dos metais considerados (março/98 com 141 mm e novembro/98 com 112 mm) nos dois rios. Isto não elimina todavia, a possibilidade de chuvas em pontos do rio Sorocaba mais distantes, fora da região considerada (bem antes da cidade de Sorocaba), que justificariam alteração no caudal deste rio.

Pelas comparações, não há evidências de contaminação das águas com Al e Mn, pelo CEA, pois as concentrações desses metais a montante e a jusante deste Centro são similares. Pela Figura 4.22, as águas do rio Ipanema apresentam teores menores de Mn que as do rio Sorocaba.



**FIGURA 4.19:** Concentrações de Al determinadas por EAA nas águas do Rio Ipanema determinadas por EAA a montante e a jusante do CEA



**FIGURA 4.20:** Concentrações de Al determinadas por EAA nas águas dos Rios Ipanema e Sorocaba antes da sua confluência.

**Tabela 4.2: Algumas concentrações de Al determinadas pela CETESB no pré-operacional do CTMSP-CEA (resultados em mg.L<sup>-1</sup>)**

AMOSTRA	DEZ/88	MAR/89	ABR/89	MAI/89	JUN/89	JUL/89
Ponto P1	0,12	1,25	1,46	0,41	ND	0,05
Ponto P2	0,14	ND	1,95	ND	0,20	0,05
Ponto P3	0,14	ND	1,71	0,68	0,29	0,05
Ponto P4	0,12	1,75	2,19	1,02	0,29	0,05
Ponto P5	0,12	2,75	2,44	4,43	1,10	0,20
Ponto P6	0,12	2,75	1,00	1,83	0,62	0,20

ND= não detectado

Pelos dados da Tabela 4.2, verifica-se que valores acima dos preconizados pela resolução CONAMA nº 20 para rios classe 2, já ocorriam tanto no rio Ipanema (pontos P1 a P4) como no rio Sorocaba (pontos P4 e P5). Para o elemento Mn não há dados disponíveis no mesmo período.

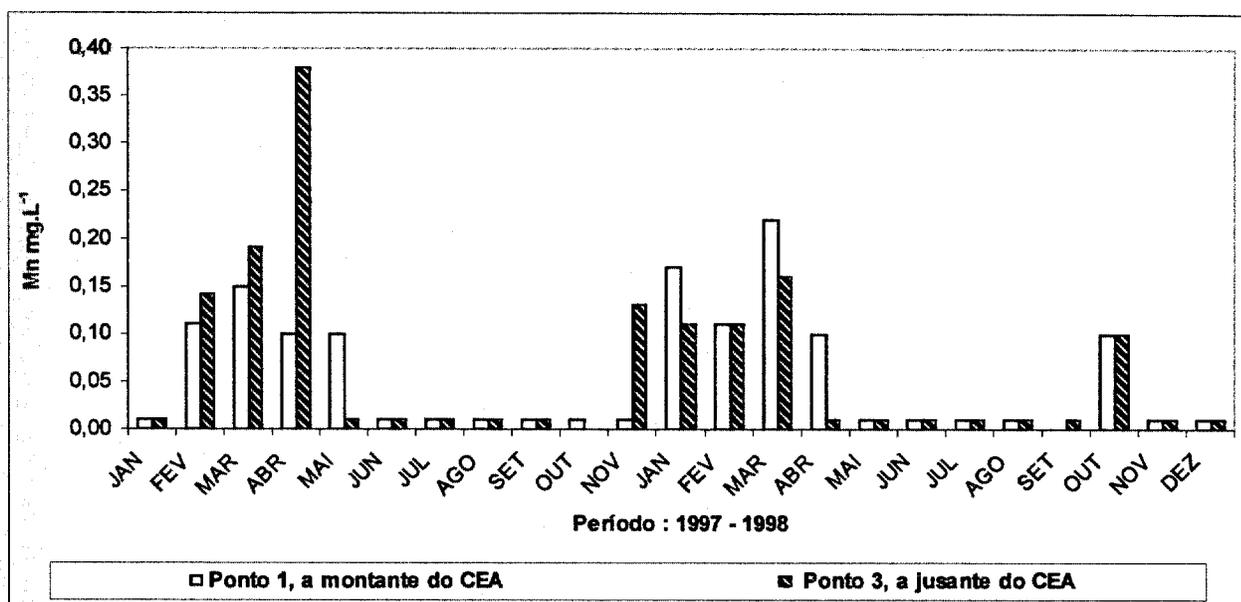
**Tabela 4.3 : Valores de pH das águas de superfície coletadas em 1997**

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Ponto P1	6,6	6,4	6,8	6,4	6,8	6,5	6,7	7,0	6,9	7,1	7,6	**
Ponto P2	6,7	6,6	7,1	6,8	7,0	6,8	7,1	7,0	7,1	7,2	7,6	**
Ponto P3	6,8	6,7	7,1	6,8	6,8	6,8	7,1	7,0	7,2	7,2	7,5	**
Ponto P4	6,8	6,7	7,2	6,8	7,0	6,7	7,1	7,0	7,3	7,3	7,6	**
Ponto P5	6,6	6,6	6,8	6,6	6,4	6,8	6,4	6,6	6,6	7,1	6,8	**
Ponto P6	6,6	6,6	6,8	6,5	6,6	6,9	6,5	6,7	6,8	7,2	7,0	**

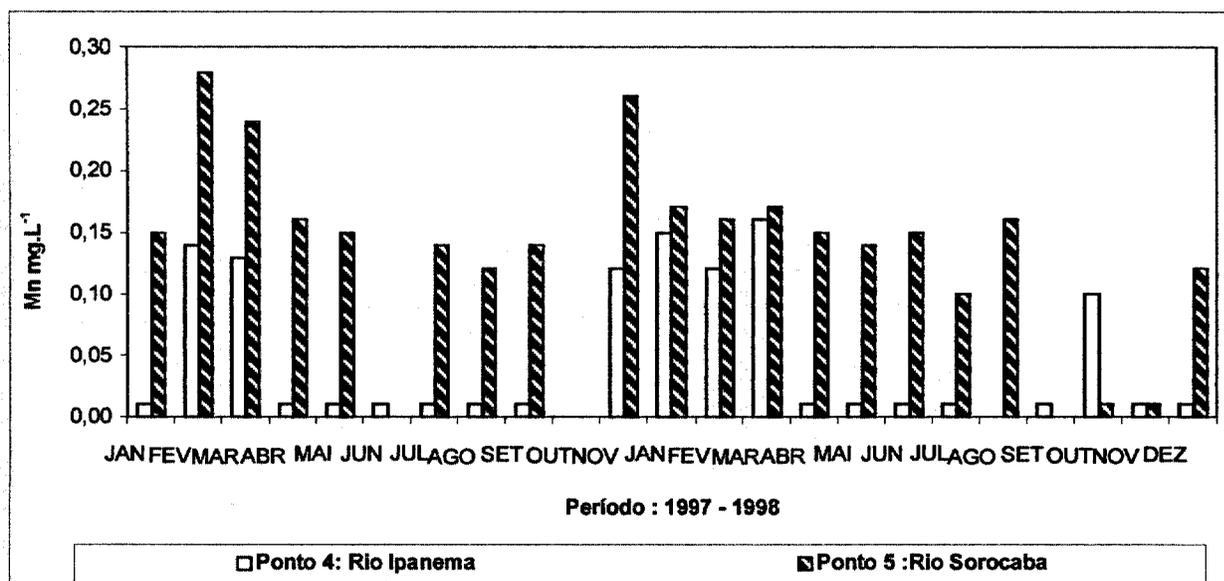
\*\* não coletado

**Tabela 4.4 : Valores de pH das águas de superfície coletadas em 1998**

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ
Ponto P1	6,9	6,9	6,3	6,5	6,7	6,3	6,9	6,6	**	6,7	7,3	7,4
Ponto P2	7,2	7,2	6,7	6,8	6,9	6,7	7,0	6,9	6,7	6,9	7,4	7,4
Ponto P3	7,2	7,2	6,9	6,9	6,9	6,8	7,0	7,0	7,0	7,0	7,3	7,3
Ponto P4	7,3	7,2	6,9	6,9	7,0	6,8	7,1	*	7,1	7,0	7,4	7,3
Ponto P5	6,8	6,9	6,1	6,6	6,4	6,5	6,5	6,5	**	6,6	6,7	7,1
Ponto P6	6,9	7,2	6,4	6,6	6,5	6,6	6,6	6,5	**	6,7	6,8	7,0



**FIGURA 4.21** Concentrações de Mn determinadas por EAA nas águas do R. Ipanema a montante e a jusante do CEA



**FIGURA 4.22:** Concentrações de Mn determinadas por EAA nas águas dos rios Ipanema e Sorocaba, nos pontos 4 e 5 respectivamente, logo antes da confluência.

### 4.1.3 Limites de detecção obtidos nas análises de águas de superfície por EAA

Os limites de detecção das análises de águas por EAA, com 99% de confiança, expressos na Tabela 4.5, foram determinados pela expressão :

$$LD = Br + 3 \cdot \sigma$$

Onde:

LD = Limite de detecção

Br = Valor da leitura do branco das análises

$\sigma$  = Desvio padrão das leituras do branco

**Tabela 4.5 : Limites de detecção obtidos nas análises por EAA em águas de superfície**

ELEMENTO	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Al <i>Alumínio</i>	2
Cd <i>Cádmio</i>	1
Cr <i>Cromo</i>	1
Cu	1
Fe	100 *
Mn	100 *
Ni	1
Pb	1
Zn	20 *

\* Atomização na chama. Em forno de grafite, os LD são similares aos demais elementos.

## 4.2 Análises totais dos sedimentos

### 4.2.1 Resultados das análises por difração de raios-X das amostras de sedimentos.

A tabela 4.6 apresenta os resultados dos difratogramas das amostras de sedimentos.

**Tabela 4.6 – Resultados dos difratogramas das amostras de sedimentos**

Ponto/ Período de coleta	Quartzo	Mica	Caulinita	Gibbsita	Argila 2:1	Feldspato	Goethita
P1 SET/97	+++		+	+		+	
P1 MAR/98	+++	+	(+)		++	+	
P1 NOV/98	+++		++	+		+	(+)
P1 MAR/99	+++	(+)	+	+		+	
P2 SET/97	+++	(+)	(+)		++	+	+
P2 MAR/98	+++	(+)	++	(+)	++	+	+
P2 NOV/98	+++	(+)	(+)		(+)	+	+
P2 MAR/99	+++		+			+	(+)
P3 SET/97	+++		+	(+)	++	+	+
P3 MAR/98	+++		+			+	
P3 NOV/98	+++		+		(+)		(+)
P3 MAR/99	+++	(+)	+			+	
P4 SET/97	+++		(+)			+	
P4 MAR/98	+++	(+)	++	(+)	+	+	
P4 NOV/98	+++					+	
P4 MAR/99	+++	(+)	+		+	+	
P5 SET/97	+++	+	+			+	
P5 MAR/98	+++	++	++	+	(+)	+	
P5 NOV/98	+++	(+)	+			+	
P5 MAR/99	+++	+	+			+	
P6 SET/97	+++	+	+			+	
P6 MAR/98	+++	(+)	+			+	
P6 NOV/98	+++	+	+	(+)		+	
P6 MAR/99	+++	+	+			+	

(+) : traços; + : presente; ++ : dominante; +++ : predominante

Pelos resultados podemos concluir que a composição mineralógica dos sedimentos consiste principalmente de quartzo e caulinita, com pequenas quantidade de goethita e gibbsita. Também podem ser encontrados traços de mica e feldspato.

As argilas, devido à sua estrutura e uma área grande por unidade de peso, têm uma forte tendência de adsorver espécies químicas da água. Portanto as argilas possuem um

importante papel no transporte e reação de rejeitos biológicos, compostos químicos orgânicos, gases e outras espécies poluentes na água (MANAHAN, 1994). Analisando-se a Tabela 4.6, verifica-se que as amostras de sedimentos com maior quantidade de argila 2:1, aquelas com maior capacidade de troca, são as amostras P1 MAR/98 (2ª coleta), P2 SET/97 (1ª coleta) e P2 MAR/98 (2ª coleta) e P3 SET/97 (1ª coleta). Analisando-se a concentração dos metais pesados nas amostras de sedimentos para cada ponto de coleta separadamente, obtidos pela técnica de EAA (tabela a20, no Apêndice), verifica-se uma maior concentração de alguns elementos, nessas amostras, conforme o esperado:

- Amostra P1 MAR/98: %C, Fe, Pb, Cu, Zn e Mn.
- Amostra P2 SET/97: %C, Al, Pb, Cd, Ni, Cr
- Amostra P2 MAR/98: Cu, Zn
- Amostra P3 SET/97: %C, Fe.

#### **4.2.2 Análises dos sedimentos pela técnica de AIAN**

##### **4.2.2.1. Validação da metodologia para análise dos sedimentos por AIAN**

Para a verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência NIST SRM 2704 e Soil-7 (AIEA). Os resultados encontram-se nas tabelas 4.7 e 4.8 respectivamente.

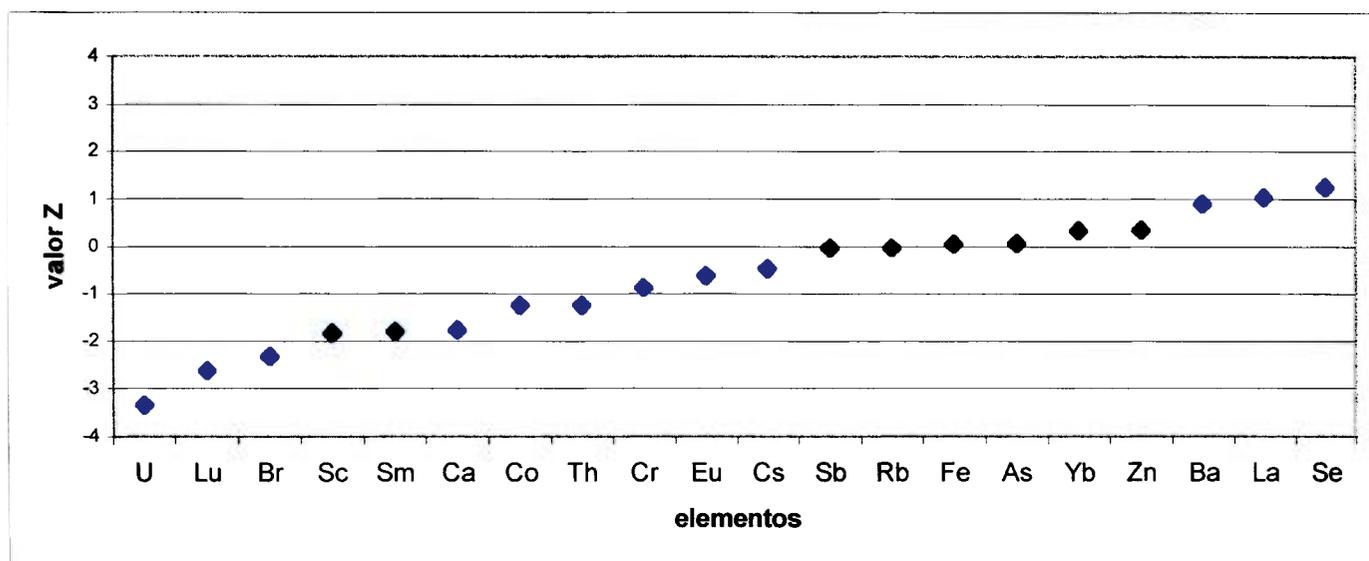
**Tabela 4.7 : Valores médios obtidos para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), por AIAN em 6 determinações (valores em mg.kg<sup>-1</sup> exceto onde indicado %)**

ELEMENTO	Valor certificado	Valor encontrado	DPR %	ER %
As	23,4 +/- 0,8	21,6 +/- 0,5	2,3	7,7
Ba	414 +/- 12	414 +/- 25	6,0	0
Br	[7] +/- .....	5,7 +/- 0,2	3,5	.....
Ca %	2,8 +/- 0,03	2,8 +/- 0,2	9,4	1,9
Ce	[72] +/- .....	83 +/- 1	1,8	.....
Co	14,0 +/- 0,6	12,5 +/- 0,3	2,4	11
Cr	135 +/- 5	134 +/- 3	2,2	0,74
Cs	[6] +/- .....	6,3 +/- 0,2	3,2	.....
Eu	[1,3] +/- .....	1,25 +/- 0,05	4,0	.....
Fe %	4,11 +/- 0,10	4,13 +/- 0,10	2,4	0,49
Hf	[8] +/- .....	7,73 +/- 0,09	1,2	.....
Ho	..... +/- .....	2,3 +/- 0,1	4,3	.....
K %	2,00 +/- 0,04	1,98 +/- 0,03	1,5	1,0
La	[29] +/- .....	28,4 +/- 0,4	1,4	.....
Lu	[0,8] +/- .....	0,40 +/- 0,03	7,5	.....
Na	5470 +/- 140	4707 +/- 65	1,4	14
Nd	..... +/- .....	30 +/- 2	6,7	.....
Rb	[100] +/- .....	95 +/- 4	4,2	.....
Sb	3,79 +/- 0,15	3,70 +/- 0,20	5,4	2,4
Sc	[12] +/- .....	11,8 +/- 0,1	0,8	.....
Se	1,12 +/- 0,05	1,1 +/- 0,4	36,4	1,8
Sm	[6,7] +/- .....	6,5 +/- 0,2	3,1	.....
Ta	..... +/- .....	0,99 +/- 0,04	4,0	.....
Tb	..... +/- .....	0,9 +/- 0,10	11,1	.....
Th	[9,2] +/- .....	9,3 +/- 0,1	1,1	.....
U	3,13 +/- 0,13	3,13 +/- 0,16	5,1	0
Yb	[2,8] +/- .....	2,7 +/- 0,1	3,7	.....
Zn	438 +/- 12	445 +/- 13	2,9	1,6
Zr	[300] +/- .....	301 +/- 37	12,3	.....

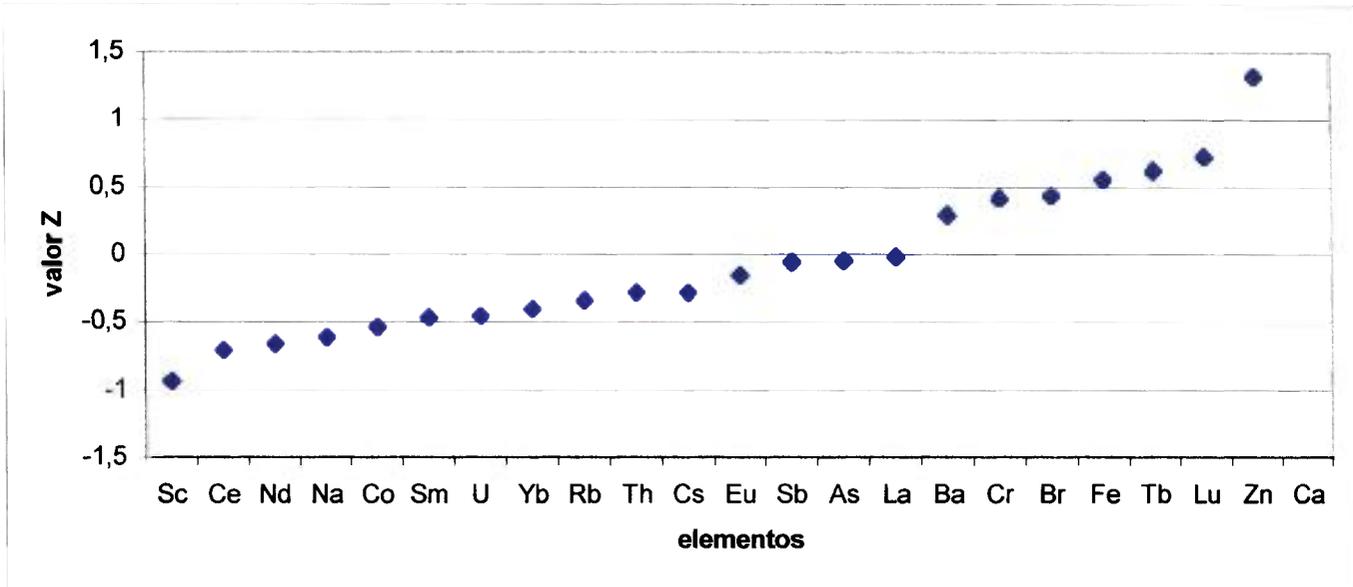
**Tabela 4.8: Valores médios obtidos para o material de referência SOIL-7 (AIEA), por AIAN em 6 determinações (valores em mg.kg<sup>-1</sup> exceto onde indicado %)**

ELEMENTO	Valor certificado	Valor encontrado	DPR %	ER %
As	13,4 +/- 0,84	13,0 +/- 1,0	7,7	3,0
Ba	[159] +/- .....	172 +/- 15	8,7	.....
Br	[7] +/- .....	7,6 +/- 0,1	1,3	.....
Ca %	[16,3] +/- .....	16,5 +/- 1,2	7,3	.....
Ce	61 +/- 7	59 +/- 1	1,7	3,3
Co	8,9 +/- 0,9	8,4 +/- 0,2	2,4	5,6
Cr	60 +/- 13	60 +/- 7	12	0,0
Cs	5,4 +/- 0,7	5,2 +/- 0,1	1,9	3,7
Eu	1,0 +/- 0,2	0,90 +/- 0,04	4,4	10
Fe %	[2,57] +/- .....	2,6 +/- 0,10	3,8	.....
Hf	5,1 +/- 0,4	..... +/- .....	.....	.....
Ho	1,1 +/- 0,4	0,9 +/- 0,3	33	18
K %	[1,21] +/- .....	1,22 +/- 0,02	1,6	.....
La	28 +/- 1	26 +/- 0,3	1,1	6,8
Lu	[0,3] +/- .....	0,40 +/- 0,01	2,5	.....
Na	[2400] +/- .....	2150 +/- 25	1,2	.....
Nd	30 +/- 6	25,5 +/- 2,3	9,0	15
Rb	51 +/- 4,5	52 +/- 3	5,8	2,0
Sb	1,7 +/- 0,2	1,80 +/- 0,10	5,6	5,9
Sc	8,3 +/- 0,1	8,5 +/- 0,1	1,2	2,4
Se	[0,4] +/- .....	0,5 +/- 0,2	40	.....
Sm	5,1 +/- 0,4	4,80 +/- 0,02	0,4	5,9
Ta	0,8 +/- 0,2	..... +/- .....	.....	.....
Tb	0,6 +/- 0,2	0,9 +/- 0,1	11	50
Th	8,2 +/- 1,1	7,5 +/- 0,1	1,3	8,5
U	2,60 +/- 0,5	2,4 +/- 0,1	4,2	7,7
Yb	2,4 +/- 0,4	2,0 +/- 0,1	5,0	17
Zn	104 +/- 6	105 +/- 3	2,9	1,0
Zr	185 +/- 11	..... +/- .....	.....	.....

As figuras 4.23 e 4.24 mostram os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência certificados Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Soil-7 (AIEA), para controle de qualidade da técnica de AIAN. O cálculo da diferença padronizada ou valor-z foi efetuado de acordo com BODE (1996). Se o  $|z| < 3$ , significa que o resultado individual da amostra controle (material de referência) deve estar dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro (ou aceito). Os resultados obtidos são as médias de seis determinações em cada material de referência.



**Fig. 4.23 : Valores de Z obtidos nas análises do material de referência NIST 2704 (Buffalo River Sediment), por AIAN.**



**Fig. 4.24:** Valores de Z obtidos nas análises do material de referência Soil-7 (AIEA), por AIAN.

#### 4.2.2.2 Limites de detecção obtidos nas análises dos sedimentos por AIAN

Os limites de detecção da técnica AIAN, obtidos neste trabalho nas análises dos sedimentos, foram calculados utilizando-se a expressão descrita abaixo para cada elemento determinado no material de referência NIST 2704. Os valores utilizados nos cálculos foram as médias de seis determinações.

$$LD = \frac{V \times 3 \times \sqrt{Bg}}{T \times C}$$

onde:

V = valor certificado (em  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

- Bg** = valor da contagem do background no fotopico do elemento de interesse (em cps)
- T** = tempo vivo (em segundos) = tempo de contagem
- C** = contagem no fotopico do elemento de interesse (em cps)

Os respectivos limites de detecção para cada elemento determinado por AIAN encontram-se descritos na Tabela 4.9.

**TABELA 4.9 : Limites de detecção obtidos nas análises de sedimentos por AIAN neste trabalho, calculados para o NIST SRM 2704 (Buffalo River Sediment).**

Elemento	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )
As	0,3
Ba	30
Br	0,4
Ce	0,5
Co	0,05
Cr	0,6
Cs	0,2
Eu	0,02
Fe	53
Hf	0,08
La	0,05
Lu	0,06
Na	8
Nd	5
Rb	3
Sb	0,07
Sc	0,01
Se	0,1
Sm	0,008
Ta	0,06
Tb	0,07
Th	0,1
U	0,2
Yb	0,2
Zn	0,8
Zr	36

## 4.2.2.3 Resultados das análises das amostras de sedimentos por

AIAN

Nas tabelas 4.10 a 4.13 apresentam-se os resultados das análises das amostras de sedimentos por AIAN.

**TABELA 4.10: Resultados das análises das amostras de sedimentos de setembro/97, por AIAN (valores em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado %).**

	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5	PONTO 6
As	4,0 +/- 0,2	4,1 +/- 0,2	3,7 +/- 0,2	3,5 +/- 0,2	1,2 +/- 0	2,2 +/- 0,1
Ba	368 +/- 26	377 +/- 24	181 +/- 27	779 +/- 48	165 +/- 14	360 +/- 24
Br	1,6 +/- 0,2	1,7 +/- 0,1	1,2 +/- 0	1,0 +/- 0	0,9 +/- 0,1	1,5 +/- 0,1
Ca %	1,66 +/- 0,01	1,66 +/- 0,02	1,26 +/- 0,01	3,88 +/- 0,04	7,30 +/- 0,10	1,97 +/- 0,25
Ce	109 +/- 1	134 +/- 1	69 +/- 11	108 +/- 1	30 +/- 1	44 +/- 1
Co	6,7 +/- 0,3	7,5 +/- 0,2	1,8 +/- 0	16,5 +/- 0,8	1,8 +/- 0	8,8 +/- 0,1
Cr	40 +/- 1	43 +/- 1	32 +/- 1	37 +/- 1	14 +/- 0	19 +/- 0
Cs	3,29 +/- 0,04	3,46 +/- 0,42	1,65 +/- 0,23	2,65 +/- 0,32	0,78 +/- 0,02	1,21 +/- 0,04
Eu	1,84 +/- 0,01	1,81 +/- 0,01	3,25 +/- 0,02	2,06 +/- 0,02	0,40 +/- 0,02	0,71 +/- 0,04
Fe %	1,94 +/- 0,05	1,89 +/- 0,05	1,37 +/- 0,04	4,31 +/- 0,01	0,66 +/- 0,01	2,68 +/- 0,02
Hf	28,5 +/- 0,4	26,4 +/- 0,40	87,2 +/- 1,2	35,3 +/- 0,6	19,6 +/- 0,2	16,0 +/- 0,2
Ho	1,49 +/- 0,04	1,3 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1	1,5 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1	0,9 +/- 0,1
K %	1,2 +/- 0,2	1,3 +/- 0,2	0,23 +/- 0,03	1,2 +/- 0,2	0,44 +/- 0,01	0,76 +/- 0,01
La	40 +/- 1	60 +/- 1	22 +/- 1	41 +/- 1	15 +/- 0	22 +/- 0
Lu	0,7 +/- 0,1	0,7 +/- 0,1	1,2 +/- 0,2	0,7 +/- 0,1	0,47 +/- 0,02	0,32 +/- 0,02
Na	1016 +/- 23	988 +/- 23	403 +/- 10	905 +/- 22	474 +/- 2	981 +/- 4
Nd	32 +/- 8	43 +/- 9	19 +/- 6,0	54 +/- 14	10 +/- 1	16 +/- 2
Rb	65 +/- 4	66 +/- 3	10 +/- 1	42 +/- 4	15 +/- 1	28 +/- 2
Sb	0,64 +/- 0,02	0,67 +/- 0,03	0,46 +/- 0,02	0,60 +/- 0,03	0,21 +/- 0,01	0,24 +/- 0,01
Sc	6,8 +/- 0,1	7,0 +/- 0,1	6,4 +/- 0,1	7,6 +/- 0,1	2,8 +/- 0,1	3,7 +/- 0,1
Se	2,4 +/- 0,2	2,0 +/- 0,2	2,4 +/- 0,3	1,8 +/- 0,4	0,4 +/- 0,1	0,4 +/- 0,1
Sm	6,49 +/- 0,03	7,89 +/- 0,03	4,12 +/- 0,02	7,63 +/- 0,03	2,73 +/- 0,03	3,84 +/- 0,07
Ta	1,96 +/- 0,04	1,90 +/- 0,04	1,42 +/- 0,04	1,54 +/- 0,06	0,44 +/- 0,02	0,65 +/- 0,03
Tb	0,74 +/- 0,06	1,06 +/- 0,08	0,98 +/- 0,09	0,83 +/- 0,08	0,69 +/- 0,04	0,66 +/- 0,05
Th	15,4 +/- 0,4	21,3 +/- 0,3	11,2 +/- 0,6	13,2 +/- 0,6	5,27 +/- 0,04	6,79 +/- 0,05
U	5,1 +/- 0,4	6,3 +/- 0,4	6,5 +/- 0,4	4,4 +/- 0,4	2,6 +/- 0,2	2,2 +/- 0,2
Yb	5,3 +/- 0,3	6,9 +/- 0,3	8,3 +/- 0,5	6,0 +/- 0,3	2,6 +/- 0,1	1,7 +/- 0,1
Zn	63 +/- 2	72 +/- 2	24 +/- 1	49 +/- 2	18 +/- 1	23 +/- 1
Zr	678 +/- 60	666 +/- 58	2031 +/- 174	995 +/- 89	762 +/- 76	590 +/- 60

**TABELA 4.11: Resultados das análises das amostras de sedimentos de março/98, por AIAN (valores em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado %).**

	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5	PONTO 6
As	8,6 +/- 0,1	4,0 +/- 0,1	5,2 +/- 0,1	4,2 +/- 0,1	3,9 +/- 0,1	3,3 +/- 0,1
Ba	338 +/- 49	357 +/- 42	197 +/- 34	264 +/- 37	440 +/- 30	459 +/- 28
Br	2,2 +/- 0,1	1,5 +/- 0,2	1,48 +/- 0,04	1,76 +/- 0,04	3,3 +/- 0,2	2,5 +/- 0,1
Ca %	2,2 +/- 0,8	1,8 +/- 0,9	1,1 +/- 0,9	1,0 +/- 1	1,7 +/- 0,2	1,7 +/- 0,2
Ce	102 +/- 5	72 +/- 4	77 +/- 4	80 +/- 4	94 +/- 2	85 +/- 1
Co	13,1 +/- 0,2	8,5 +/- 0,1	4,5 +/- 0,2	4,0 +/- 0,1	9,6 +/- 0,1	9,3 +/- 0,1
Cr	53 +/- 1	33 +/- 1	31 +/- 1	27 +/- 1	50 +/- 1	47 +/- 1
Cs	2,4 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1	2,4 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1	2,9 +/- 0,1	2,70 +/- 0,04
Eu	1,25 +/- 0,02	0,97 +/- 0,01	0,85 +/- 0,01	0,70 +/- 0,01	1,08 +/- 0,06	1,01 +/- 0,06
Fe %	3,88 +/- 0,12	2,57 +/- 0,08	1,79 +/- 0,06	1,47 +/- 0,05	2,05 +/- 0,02	1,93 +/- 0,02
Hf	14,5 +/- 0,2	35,5 +/- 0,4	37,9 +/- 0,4	22,7 +/- 0,2	19,6 +/- 0,2	19,3 +/- 0,2
Ho	1,5 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1	1,7 +/- 0,2	1,8 +/- 0,1	1,7 +/- 0,2	1,4 +/- 0,1
K %	2,26 +/- 0,01	0,52 +/- 0	0,37 +/- 0	0,47 +/- 0	1,14 +/- 0,02	1,13 +/- 0,02
La	46 +/- 1	30 +/- 1	32 +/- 1	31 +/- 1	47 +/- 1	43 +/- 1
Lu	0,5 +/- 0,1	0,6 +/- 0,1	0,6 +/- 0,1	0,4 +/- 0,1	0,5 +/- 0,1	0,6 +/- 0,1
Na	3681 +/- 34	588 +/- 7	178 +/- 3	299 +/- 5	1160 +/- 6	1148 +/- 6
Nd	53 +/- 18	34 +/- 12	41 +/- 14	45 +/- 15	32 +/- 3	27 +/- 2
Rb	85 +/- 7	43 +/- 4	33 +/- 3	33 +/- 3	59 +/- 3	59 +/- 3
Sb	1,34 +/- 0,05	0,49 +/- 0,02	0,63 +/- 0,02	0,53 +/- 0,02	0,65 +/- 0,02	0,60 +/- 0,02
Sc	11,3 +/- 0,1	7,0 +/- 0,1	7,1 +/- 0,1	6,2 +/- 0,1	7,2 +/- 0,1	6,5 +/- 0,1
Se	1,7 +/- 0,3	2,3 +/- 0,2	2,1 +/- 0,2	1,9 +/- 0,2	1,0 +/- 0,1	1,0 +/- 0,1
Sm	7,42 +/- 0,34	5,36 +/- 0,69	5,26 +/- 0,72	5,12 +/- 0,64	6,95 +/- 0,54	6,30 +/- 0,07
Ta	1,0 +/- 0,1	1,4 +/- 0,1	1,3 +/- 0,1	1,2 +/- 0,1	1,48 +/- 0,01	1,7 +/- 0,1
Tb	0,7 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1	0,7 +/- 0,1	0,7 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1
Th	13,1 +/- 0,1	10,9 +/- 0,1	12,9 +/- 0,1	13,3 +/- 0,1	14,9 +/- 0,1	14,0 +/- 0,1
U	2,6 +/- 0,2	4,1 +/- 0,3	4,1 +/- 0,3	3,8 +/- 0,3	4,7 +/- 0,4	4,3 +/- 0,4
Yb	3,2 +/- 0,2	4,7 +/- 0,2	4,6 +/- 0,2	3,4 +/- 0,2	3,2 +/- 0,1	2,8 +/- 0,1
Zn	132 +/- 3	68 +/- 2	132 +/- 3	68 +/- 2	46 +/- 1	41 +/- 1
Zr	450 +/- 52	971 +/- 101	1029 +/- 107	562 +/- 60	739 +/- 74	752 +/- 76

**TABELA 4.12: Resultados das análises das amostras de sedimentos de novembro/98, por AIAN (valores em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado %).**

	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5	PONTO 6
As	12,6 +/- 0,8	2,6 +/- 0,3	3,09 +/- 0,03	1,66 +/- 0,02	4,3 +/- 0,1	4,9 +/- 0,1
Ba	234 +/- 85	366 +/- 23	372 +/- 85	434 +/- 99	329 +/- 75	368 +/- 84
Br	3,5 +/- 0,3	1,0 +/- 0,1	1,7 +/- 0,2	1,6 +/- 0,1	1,9 +/- 0,3	1,5 +/- 0,2
Ca %	1,6 +/- 0,1	1,6 +/- 0,1	1,3 +/- 0,1	1,8 +/- 0,2	1,41 +/- 0,12	1,29 +/- 0,11
Ce	97 +/- 12	102 +/- 12	58 +/- 5	129 +/- 11	115 +/- 10	114 +/- 10
Co	4,7 +/- 0,2	10,1 +/- 0,5	4,4 +/- 0,1	7,6 +/- 0,1	6,5 +/- 0,2	6,4 +/- 0,1
Cr	68 +/- 2	28 +/- 3	27 +/- 2	33 +/- 3	44 +/- 4	41 +/- 3
Cs	5,9 +/- 0,3	1,1 +/- 0,1	2,1 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1	2,6 +/- 0,2	3,0 +/- 0,2
Eu	0,85 +/- 0,05	0,83 +/- 0,05	0,76 +/- 0,03	0,85 +/- 0,04	0,89 +/- 0,04	0,98 +/- 0,04
Fe %	4,6 +/- 0,2	4,2 +/- 0,2	1,63 +/- 0,03	2,2 +/- 0,1	2,11 +/- 0,03	2,17 +/- 0,04
Hf	27 +/- 2	62 +/- 4	26,2 +/- 0,1	101 +/- 1	39,8 +/- 0,3	35,4 +/- 0,2
Ho	2,2 +/- 0,4	2,1 +/- 0,1	0,9 +/- 0,1	1,9 +/- 0,1	1,0 +/- 0,1	1,3 +/- 0,1
K %	6,3 +/- 0,5	1,1 +/- 0,1	0,3 +/- 0,1	*ND	*ND	0,3 +/- 0,1
La	33,1 +/- 0,4	43 +/- 1	24,2 +/- 0,4	66 +/- 1	47 +/- 1	50 +/- 1
Lu	0,8 +/- 0,1	0,9 +/- 0,2	0,6 +/- 0,1	1,1 +/- 0,2	0,8 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1
Na	365 +/- 15	1118 +/- 40	460 +/- 29	946 +/- 119	1793 +/- 226	1174 +/- 148
Nd	33 +/- 4	48 +/- 2	20 +/- 2	53 +/- 2	43 +/- 1	45 +/- 1
Rb	29 +/- 1	28 +/- 6	27 +/- 3	31 +/- 4	47 +/- 6,0	50 +/- 6
Sb	1,19 +/- 0,09	0,20 +/- 0,02	0,38 +/- 0,02	0,22 +/- 0,01	0,24 +/- 0,01	0,44 +/- 0,02
Sc	14,2 +/- 0,2	4,7 +/- 0,1	6,1 +/- 0,3	5,1 +/- 0,2	7,7 +/- 0,1	7,6 +/- 0,4
Se	2,6 +/- 0,5	1,2 +/- 0,5	2,0 +/- 0,8	1,6 +/- 0,7	2,7 +/- 1,1	2,1 +/- 0,8
Sm	4,4 +/- 0,2	7,8 +/- 0,4	4,4 +/- 0,3	9,8 +/- 0,5	7,6 +/- 0,4	7,8 +/- 0,5
Ta	1,7 +/- 0,1	1,0 +/- 0,2	1,3 +/- 0,3	1,4 +/- 0,3	2,5 +/- 0,4	1,7 +/- 0,3
Tb	0,58 +/- 0,11	1,0 +/- 0,2	0,7 +/- 0,2	1,4 +/- 0,8	0,8 +/- 0,3	0,9 +/- 0,4
Th	18,3 +/- 0,6	16,4 +/- 0,6	9,6 +/- 0,4	23,4 +/- 1,0	18,3 +/- 0,7	18,7 +/- 0,4
U	5,4 +/- 0,4	3,9 +/- 0,5	4,4 +/- 0,7	4,9 +/- 0,2	5,3 +/- 0,2	4,4 +/- 0,2
Yb	3,9 +/- 0,4	4,9 +/- 0,6	3,4 +/- 0,2	7,1 +/- 0,4	3,7 +/- 0,2	3,8 +/- 0,3
Zn	86 +/- 9	39 +/- 5	61 +/- 4	29 +/- 2	55 +/- 4	65 +/- 5
Zr	525 +/- 21	900 +/- 122	603 +/- 165	1632 +/- 448	979 +/- 269	910 +/- 250

\*ND - Não determinado

**TABELA 4.13: Resultados das análises das amostras de sedimentos de março/99, por AIAN (valores em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado %).**

	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5	PONTO 6
As	4,3 +/- 0,3	4,3 +/- 0,3	7,3 +/- 0,7	3,7 +/- 0,2	2,1 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1
Ba	254 +/- 43	401 +/- 68	207 +/- 35	235 +/- 11	341 +/- 15	313 +/- 14
Br	2,4 +/- 0,3	1,7 +/- 0,2	2,7 +/- 0,1	1,4 +/- 0,2	1,2 +/- 0,2	0,9 +/- 0,1
Ca %	1,33 +/- 0,27	0,95 +/- 0,12	1,78 +/- 0,09	0,50 +/- 0,08	2,32 +/- 0,06	1,01 +/- 0,03
Ce	57 +/- 5	65 +/- 6	88 +/- 8	79 +/- 7	89 +/- 7	75 +/- 6
Co	2,4 +/- 0,2	11,2 +/- 0,2	9,2 +/- 0,1	5,1 +/- 0,1	4,6 +/- 0,1	3,7 +/- 0,2
Cr	30 +/- 3	33 +/- 3	39 +/- 4	34 +/- 3	32 +/- 2	26 +/- 2
Cs	2,1 +/- 0,1	2,2 +/- 0,1	3,2 +/- 0,2	1,9 +/- 0,1	2,0 +/- 0,1	1,6 +/- 0,1
Eu	0,55 +/- 0,04	0,95 +/- 0,07	1,11 +/- 0,08	0,84 +/- 0,05	0,75 +/- 0,05	0,62 +/- 0,04
Fe %	1,56 +/- 0,05	3,45 +/- 0,10	2,09 +/- 0,02	1,83 +/- 0,01	1,29 +/- 0,01	1,04 +/- 0,01
Hf	67 +/- 2	21,3 +/- 0,6	23,0 +/- 0,6	42,5 +/- 0,4	27,9 +/- 0,2	21,8 +/- 0,1
Ho	1,6 +/- 0,1	1,2 +/- 0,1	1,4 +/- 0,1	1,7 +/- 0,1	1,4 +/- 0,1	1,2 +/- 0,1
K %	0,28 +/- 0,04	*ND	0,9 +/- 0,1	*ND	0,8 +/- 0,1	0,8 +/- 0,2
La	21 +/- 1	29 +/- 1	35 +/- 1	34,4 +/- 1,4	38,8 +/- 1,6	33,4 +/- 1,1
Lu	1,08 +/- 0,02	0,68 +/- 0,02	0,87 +/- 0,02	0,7 +/- 0,1	0,6 +/- 0,1	0,4 +/- 0,1
Na	465 +/- 67	1079 +/- 157	382 +/- 55	492 +/- 61	1071 +/- 175	1012 +/- 125
Nd	20 +/- 4	32 +/- 3	34 +/- 3	34 +/- 3	37,3 +/- 0,2	33 +/- 3
Rb	15,5 +/- 0,1	41,3 +/- 0,4	46,3 +/- 0,4	31 +/- 1	52 +/- 2,0	44 +/- 2,0
Sb	0,47 +/- 0,02	0,41 +/- 0,02	0,56 +/- 0,03	0,43 +/- 0,06	0,44 +/- 0,02	0,40 +/- 0,02
Sc	6,7 +/- 0,4	6,9 +/- 0,2	8,8 +/- 0,5	6,3 +/- 0,1	6,2 +/- 0,1	4,1 +/- 0,1
Se	1,4 +/- 0,4	0,9 +/- 0,3	1,3 +/- 0,4	1,7 +/- 1,1	0,9 +/- 0,6	1,3 +/- 0,6
Sm	3,8 +/- 0,1	5,9 +/- 0,1	6,2 +/- 0,1	6,2 +/- 0,4	6,2 +/- 0,4	5,2 +/- 0,3
Ta	1,5 +/- 0,3	1,2 +/- 0,1	1,8 +/- 0,4	1,3 +/- 0,1	1,4 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1
Tb	0,6 +/- 0,1	0,8 +/- 0,2	0,8 +/- 0,2	1,0 +/- 0,1	1,0 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1
Th	10,4 +/- 0,8	10,2 +/- 0,7	12,7 +/- 0,6	13,5 +/- 0,7	14,2 +/- 0,8	11,8 +/- 0,6
U	5,3 +/- 0,2	3,4 +/- 0,4	4,0 +/- 0,5	4,4 +/- 0,4	3,4 +/- 0,3	2,6 +/- 0,3
Yb	4,4 +/- 0,3	3,4 +/- 0,4	3,8 +/- 0,2	3,9 +/- 0,1	3,6 +/- 0,1	2,3 +/- 0,1
Zn	23,2 +/- 0,3	35,4 +/- 0,4	78 +/- 1	42 +/- 2	50 +/- 2,0	43 +/- 2
Zr	1639 +/- 215	619 +/- 81	676 +/- 88	802 +/- 42	545 +/- 28	432 +/- 23

\*ND – não determinado

#### 4.2.2.4 Comparação dos dados de concentração em sedimentos obtidos por AIAN com os valores crustais médios

Na Tabela 4.14, comparam-se os valores dos elementos presentes em folhelhos médios e Clarke (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) com os obtidos nas análises dos sedimentos estudados pela técnica de AIAN.

**Tabela 4.14: Comparação entre os valores máximos e mínimos encontrados para os elementos estudados por AIAN nos sedimentos, nos pontos P1 a P6, e os valores presentes em folhelhos médios e os teores médios da crosta. (Valores expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , exceto onde indicado %)**

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	FOLHELHOS MÉDIOS	VALORES MÉDIOS NA CROSTA
As	4.0-12.5	2.6-4.3	3.1-7.2	1.7-4.2	1.2-4.3	2.0-4.9	#	1
Ba	234-368	357-401	181-372	235-779	165-440	313-459	580-650	250
Br	1.5-3.5	1.0-1.7	1.2-2.7	1.0-1.8	0.9-1.9	0.9-2.5	#	#
Ca %	1.3-1.6	0.85-1.8	1.1-1.8	0.50-3.88	1.4-7.30	1.01-1.97	0.93-3.00	#
Ce	57-109	65-134	58-88	79-129	30-115	44-114	50-80	33
Co	2.4-13.1	7.5-11.2	1.8-9.2	4.0-16.5	1.8-9.6	3.7-9.3	23	29
Cr	30-68	28-43	27-39	27-37	14-50	19-47	100-110	185
Cs	2.1-5.9	1.1-3.5	1.6-3.2	1.1-2.65	0.78-2.9	1.21-3.0	5.0-15	1
Eu	0.55-1.84	0.83-1.61	0.76-3.25	0.70-2.06	0.40-1.08	0.62-1.01	1.0-1.1	1.1
Fe %	1.56-4.6	1.89-4.20	1.37-2.09	1.47-4.31	0.66-2.11	1.04-2.88	#	7.07
Hf	14.5-28.5	21.3-52	23.0-87.2	22.7-101	19.6-39.8	16.0-35.4	5.0-6	#
Ho	1.5-2.2	1.2-2.1	0.9-2.0	1.5-1.9	1.0-1.7	0.9-1.4	1	0.78
K %	0.28-6.3	0.52-1.3	0.3-0.9	0.47-1.2	0.44-1.14	0.83-1.1	2.69-3.00	0.91
La	21-46	29-50	22-35	31-56	15-39	22-50	38-40	16
Lu	0.5-1.08	0.6-0.9	0.6-1.2	0.4-1.1	0.5-0.8	0.3-0.8	0.43-0.7	0.30
Na	365-1016	588-1118	178-460	299-946	474-1793	981-1174	8200-11000	2.3
Nd	20-53	32-48	19-41	34-54	10-37.3	16-45	23-32	16
Rb	16-85	28-55	10-46.3	31-42	15-59	28-59	140-160	32
Sb	0.47-1.34	0.20-0.67	0.38-0.63	0.22-0.53	0.21-0.65	0.24-0.60	#	0.2
Sc	6.7-14.2	4.7-7.0	5.4-8.8	5.1-7.6	2.6-7.7	3.7-7.6	10.0-16	30
Se	1.4-2.6	0.9-2.3	1.3-2.1	1.6-1.9	0.4-2.7	0.4-2.1	#	0.05
Sm	3.8-7.42	5.4-7.89	4.1-6.2	5.12-9.8	2.7-7.6	3.9-7.8	5.6-6.5	3.5
Ta	1.0-1.95	1.0-1.9	1.3-1.8	1.2-1.54	0.44-2.5	0.65-1.7	#	#
Tb	0.6-0.74	0.8-1.1	0.7-0.98	0.7-1.4	0.59-1.1	0.65-1.1	0.8-0.9	0.6
Th	10.4-18.3	10.2-21.3	9.5-12.9	13.2-23.4	5.27-18.3	6.8-18.7	11-14.6	3.5
U	2.6-5.4	3.4-5.3	4.0-6.5	3.8-4.9	2.5-4.7	2.2-4.4	3.1-3.2	0.91
Yb	3.2-5.3	3.4-5.9	3.4-8.3	3.4-7.1	2.5-3.7	1.7-3.8	2.8-3.0	2.2
Zn	23-132	35.7-72	24-78	29-68	18-55	23-65	85	80
Zr	450-1639	619-871	603-2031	562-1632	545-979	432-910	200-210	100

Folhelhos médios da Austrália e valores médios da crosta, fonte: TAYLOR & McLENNAN, 1985 (# valor não disponível).

Ao se compararem os teores dos sedimentos com os valores dos folhelhos médios e/ou médios da crosta, alguns elementos apresentaram-se com teores ligeiramente mais altos (As, Ca, Eu, Hf, Sb, Se, Th e Zr), outros (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Na, Rb, Sc e Zn) com teores menores e os demais elementos, em concentrações semelhantes. Não há evidências de enriquecimento de origem antrópica, pois não houve mudança de ordem de grandeza na concentração dos elementos.

### **4.3 Análises dos elementos extraídos parcialmente dos sedimentos**

#### **4.3.1 Análises por EAA**

##### **4.3.1.1 Validação da metodologia para análise dos sedimentos por EAA**

Conforme exposto no Capítulo 1 (INTRODUÇÃO), não há ainda material de referência para sedimentos, disponível para análises por extração, embora várias tentativas estejam sendo feitas neste sentido por organizações da Europa e dos Estados Unidos. A principal finalidade destes materiais seria para certificar procedimentos analíticos para estudos agronômicos e para disposição segura de lodos. Adotou-se então o método de referência com extração por ácido acético 25%, utilizado pela UNEP/IAEA nas análises de sedimentos, no Marine Environmental Studies Laboratory, em Mônaco (UNEP/IOC/IAEA, 1995).

##### **4.3.1.2 Resultados das análises dos sedimentos por EAA**

A Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos nas análises dos sedimentos coletados nos pontos de 1 a 6, para os metais pesados, utilizando-se a técnica de EAA, nos quatro períodos de coleta ( setembro/97, março/98, novembro/98, março/99 ).

Ressalta-se que não há legislação federal nem estadual no Brasil para os teores de metais pesados em sedimentos

**TABELA 4.15: Resultados das determinações de metais nas amostras de sedimentos por EAA (método da extração com ácido acético 25 %) e de % C orgânico por oxidação com dicromato em meio sulfúrico (resultados em mg.kg<sup>-1</sup> exceto onde indicado %).**

amostra/coleta	% C orgân.	% Al	%Fe	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr	Zn	Mn
P1 SET/97	1,23	1,02	0,286	4,07	0,11	5,78	<1	5,64	30	144
P2 SET/97	1,60	0,64	0,220	4,53	0,1	4,58	<1	4,88	33,5	101
P3 SET/97	0,71	0,22	0,168	1,54	0,02	0,22	17,2	0,88	16,2	156
P4 SET/97	0,67	0,18	0,170	2,76	0,04	1,77	21,5	1,08	9,5	146
P5 SET/97	0,38	0,12	0,042	1,78	<0.02	0,19	<1	0,49	8,9	48
P6 SET/97	0,50	0,11	0,112	0,69	<0.02	0,19	<1	0,33	2,6	414
P1 MAR/98	1,33	0,24	0,604	6,48	0,11	5,73	52,2	4,27	38,2	496
P2 MAR/98	0,65	0,22	0,075	2,67	0,04	0,3	66,2	0,98	39,8	120
P3 MAR/98	0,65	0,20	0,085	4,47	<0.02	0,59	47,5	0,80	29,1	66
P4 MAR/98	0,54	0,21	0,032	5,98	<0.02	0,24	33,9	0,88	28,1	63
P5 MAR/98	1,53	0,72	0,148	4,3	0,14	0,19	33,9	5,81	47,2	119
P6 MAR/98	1,32	0,74	0,180	5,16	0,12	4,99	19,4	6,23	37,5	131
P1 NOV/98	0,96	0,41	0,123	6,48	0,03	0,36	29	0,88	17,4	138
P2 NOV/98	0,34	0,11	0,036	2,67	0,03	0,21	2,1	0,23	2,2	124
P3 NOV/98	0,55	0,23	0,074	4,47	0,04	0,29	45,8	1,00	25,3	73
P4 NOV/98	0,65	0,12	0,140	5,98	0,04	0,42	2,4	0,56	11,2	202
P5 NOV/98	0,99	0,46	0,134	4,3	0,1	2,60	7,4	3,64	15	65
P6 NOV/98	1,04	0,58	0,226	5,16	0,12	3,58	9,6	4,00	23,5	92
P1 MAR/99	0,44	0,31	0,020	1,48	<0.02	0,11	7,0	0,43	5,8	39
P2 MAR/99	0,84	0,23	0,382	0,99	0,05	0,76	5,3	1,40	4,8	551
P3 MAR/99	0,54	0,30	0,060	11,48	0,04	0,48	96,1	1,05	51	187
P4 MAR/99	0,50	0,23	0,054	9,36	0,04	0,32	11,8	0,97	10,6	49
P5 MAR/99	0,81	0,48	0,132	2,37	0,12	2,39	5,0	3,55	21,7	68
P6 MAR/99	0,62	0,41	0,101	1,9	0,08	1,97	3,0	3,01	19,6	68
NIST 2704	3,30	0,46	0,246	68,8	2,14	7,21	39	30,6	244	299
NIST1646a	###	0,38	0,208	2,26	0,22	8,11	<1	5,58	16,4	41

#### 4.3.1.3 Limites de detecção alcançados nas análises de sedimentos por EAA

Os LD calculados para as análises de sedimentos por EAA encontram-se na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16 : Limites de detecção das análises de sedimentos por EAA (com 99% de confiança).**

ELEMENTO	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )
Al	60
Cd	0,02
Cr	0,04
Cu	1
Fe	4
Mn	1
Ni	1
Pb	0,05
Zn	1

### **4.3.2 Determinação de carbono orgânico**

#### **4.3.2.1 Validação da metodologia**

Determinou-se o teor de carbono orgânico no material de referência certificado NIST SRM 2704 (BRS), em triplicata, e os resultados comprovaram a precisão e a exatidão do método por oxidação com dicromato em meio sulfúrico. O valor obtido de 3,30% encontra-se em boa concordância com o valor certificado de 3,34%, com erro relativo de 1% (Tabela 4.15).

#### **4.3.2.2 Resultados das análises de carbono orgânico nos sedimentos**

Os resultados obtidos para teores de carbono orgânico nas amostras de sedimentos encontram-se na Tabela 4.15, na página anterior.

### **4.4 Coeficientes de correlação de similaridade de Pearson entre os metais pesados determinados por EAA e carbono orgânico dos sedimentos**

A Tabela 4.17 apresenta os coeficientes de correlação de similaridade de Pearson entre os elementos determinados nas amostras de sedimentos por EAA e a %C orgânico. As correlações positivas encontradas entre o teor de carbono orgânico e: Al, Cd, Cr, e Ni (coeficientes de correlação  $r = 0,7669$  ,  $0,8195$ ,  $0,8879$  e  $0,7220$ , respectivamente),

sugerem que estes elementos estão fracamente ligados a substâncias húmicas, que são insolúveis e efetivamente trocam cátions com a água, podendo acumular metais. Uma correlação positiva também foi observada entre Mn e %Fe ( $r = 0,7225$ ), sugerindo uma associação destes dois elementos nos sedimentos estudados, provavelmente na forma de seus óxidos.

**TABELA 4.17 : Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos determinados nos sedimentos por EAA e carbono orgânico.**

	%C	Al	Fe	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr	Zn	Mn
%C	1									
Al	<b>0,7669</b>	1								
Fe	<b>0,6227</b>	0,2517	1							
Pb	0,1371	0,1049	0,0031	1						
Cd	<b>0,8195</b>	<b>0,7934</b>	<b>0,5012</b>	0,0968	1					
Ni	<b>0,7220</b>	<b>0,6732</b>	<b>0,6792</b>	0,1088	<b>0,7438</b>	1				
Cu	-0,034	-0,159	-0,01	<b>0,5531</b>	-0,127	-0,152	1			
Cr	<b>0,8879</b>	<b>0,8825</b>	0,4962	0,0945	<b>0,9506</b>	<b>0,8081</b>	-0,121	1		
Zn	<b>0,5527</b>	0,4814	0,1933	<b>0,5128</b>	0,489	0,3539	<b>0,7048</b>	<b>0,5523</b>	1	
Mn	0,1680	-0,207	<b>0,7225</b>	-0,115	0,0156	0,1561	0,0587	-0,008	-0,087	1

n=24 (22 graus de liberdade)

nível de significância 1%

$r_{\text{crítico}} = 0,50$

#### **4.5 Tratamento do conjunto de dados obtidos para os sedimentos, pelas técnicas EAA e AIAN.**

##### **4.5.1 Comparação das concentrações dos elementos Cr, Fe e Zn obtidos por extração parcial (EAA) e total (AIAN), nas amostras de sedimentos**

A Tabela 4.18 apresenta os resultados de concentração para os elementos Cr, Fe e Zn obtidos por EAA (extração parcial) e por AIAN (concentração total), nas amostras de sedimentos. Observa-se, pelos resultados, uma grande variação na extração desses elementos, para as amostras em estudo. Para o elemento Cr, observa-se uma pequena % de extração (0,82 a 13,26%), com teores na extração parcial variando de 0,2 a 6,23 mg.kg<sup>-1</sup>, em relação aos resultados de concentração total (de 14 a 68 mg.kg<sup>-1</sup>). Para o elemento Fe, observa-se também uma variação na extração pelo ácido acético 25% (de 0,86 a 15,57%), em comparação com os teores totais. Entretanto, para o elemento Zn, observa-se que houve uma grande variação na % de extração, de 5,6 a 100%, em comparação com os teores totais. Isso leva a crer que o elemento Zn se encontra mais disponível para uma eventual troca com a água. Infelizmente para os demais metais pesados não foi possível a comparação devido a técnica de AIAN não permitir a determinação desses elementos.

**Tabela 4.18 : Resultados obtidos, em mg.kg<sup>-1</sup>, para os elementos Cr, Fe e Zn, nas amostras de sedimentos e a comparação da extração parcial (valores obtidos por EAA) com o valor total ( valores obtidos por AIAN).**

AMOSTRAS	Cr total	Cr parcial	%E	Fe total	Fe parcial	%E	Zn total	Zn parcial	%E
P1 Set/97	40	5,64	14,1	19400	2860	14,74	63	30	47,62
P1 Mar/98	53	4,27	8,06	38800	6040	15,57	132	38,2	28,94
P1 Nov/98	68	0,88	1,29	46000	1230	2,67	86	17,4	20,23
P1 Mar/99	30	0,43	1,43	15600	200	1,28	23,2	5,8	25,00
P2 Set/97	43	4,88	11,35	18900	2200	11,64	72	33,5	46,53
P2 Mar/98	33	0,98	2,97	25700	750	2,92	68	39,8	58,53
P2 Nov/98	28	0,23	0,82	42000	360	0,86	39	2,2	5,64
P2 Mar/99	33	1,4	4,24	34500	3820	11,07	35,4	4,8	13,56
P3 Set/97	32	0,88	2,75	13700	1680	12,26	24	16,2	67,50
P3 Mar/98	31	0,8	2,58	17900	850	4,75	132	29,1	22,05
P3 Nov/98	27	1	3,70	16300	740	4,54	51	25,3	49,61
P3 Mar/99	39	1,05	2,69	20900	600	2,87	78,3	51	65,13
P4 Set/97	37	1,08	2,92	43100	1700	3,94	49	9,5	19,39
P4 Mar/98	27	0,88	3,26	14700	320	2,18	68	28,1	41,32
P4 Nov/98	33	0,56	1,70	21600	1400	6,48	28,6	11,2	39,16
P4 Mar/99	33,8	0,97	2,87	18300	540	2,95	42	10,6	25,24
P5 Set/97	14	0,49	3,50	6600	420	6,36	18	8,9	49,44
P5 Mar/98	50	5,81	11,62	20500	1480	7,22	46	47,2	102,61
P5 Nov/98	44	3,64	8,27	21100	1340	6,35	54,7	15	27,42
P5 Mar/99	31,6	3,55	11,23	12900	1320	10,23	50	21,7	43,40
P6 Set/97	19	0,33	1,74	26800	1120	4,18	23	2,6	11,30
P6 Mar/98	47	6,23	13,26	19300	1800	9,33	41	37,5	91,46
P6 Nov/98	41	4	9,76	21700	2260	10,41	65	23,5	36,15
P6 Mar/99	26	3,01	11,58	10400	1010	9,71	43	19,6	45,58

#### 4.5.2 Comparação das concentrações dos metais pesados e U em sedimentos, a montante e a jusante do CEA.

As Figuras de números 4.25 até 4.33 mostram as comparações entre os teores de cada metal determinado por EAA em amostras de sedimentos dos pontos P1 (montante do CEA, referência) e P3 (jusante do CEA) no período estudado.

As Figs. 4.25 e 4.30 também sugerem que os teores altos de Al e Mn são naturais, pois são similares nos sedimentos a montante (ponto 1, referência) e a jusante do CEA.

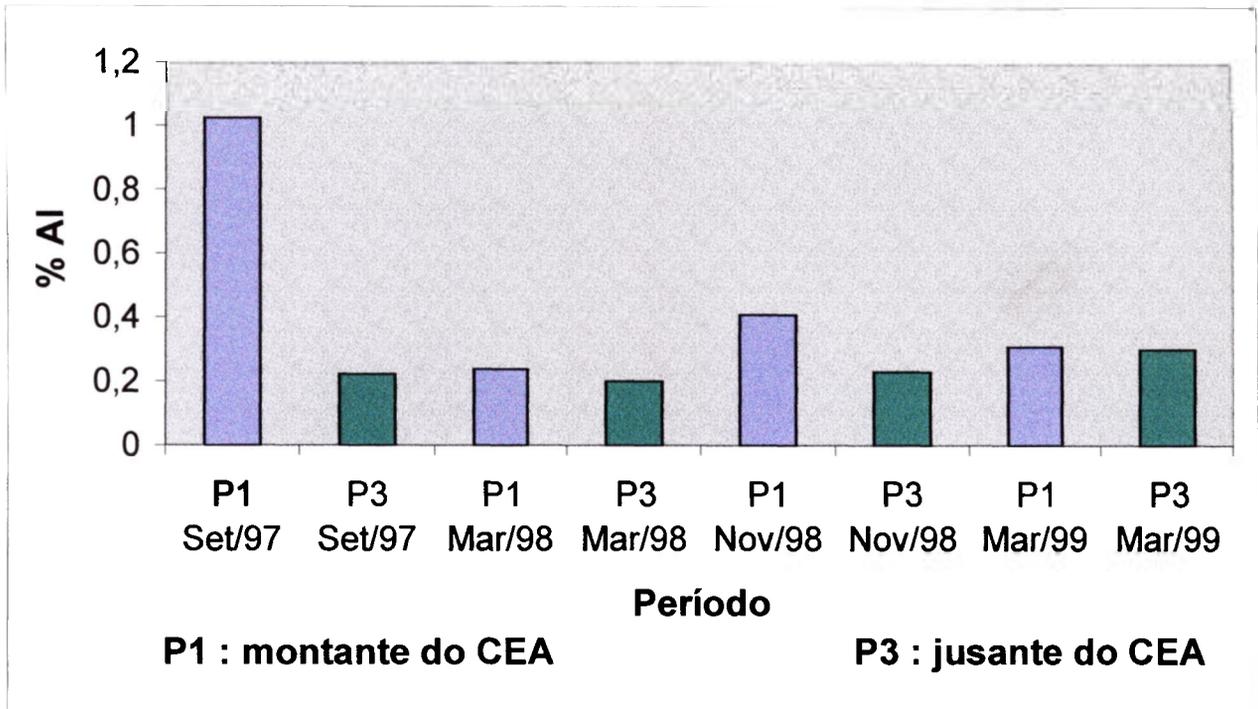


Figura 4.25 : Comparação entre os teores de Al determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.

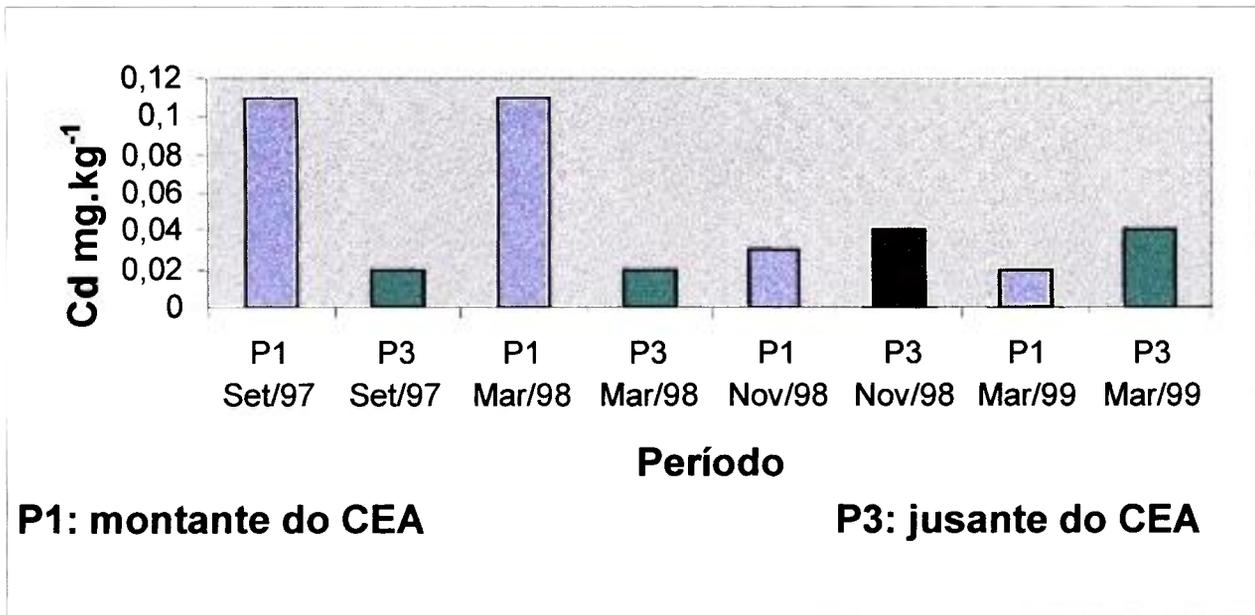


Figura 4.26 : Comparação entre os teores de Cd determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.



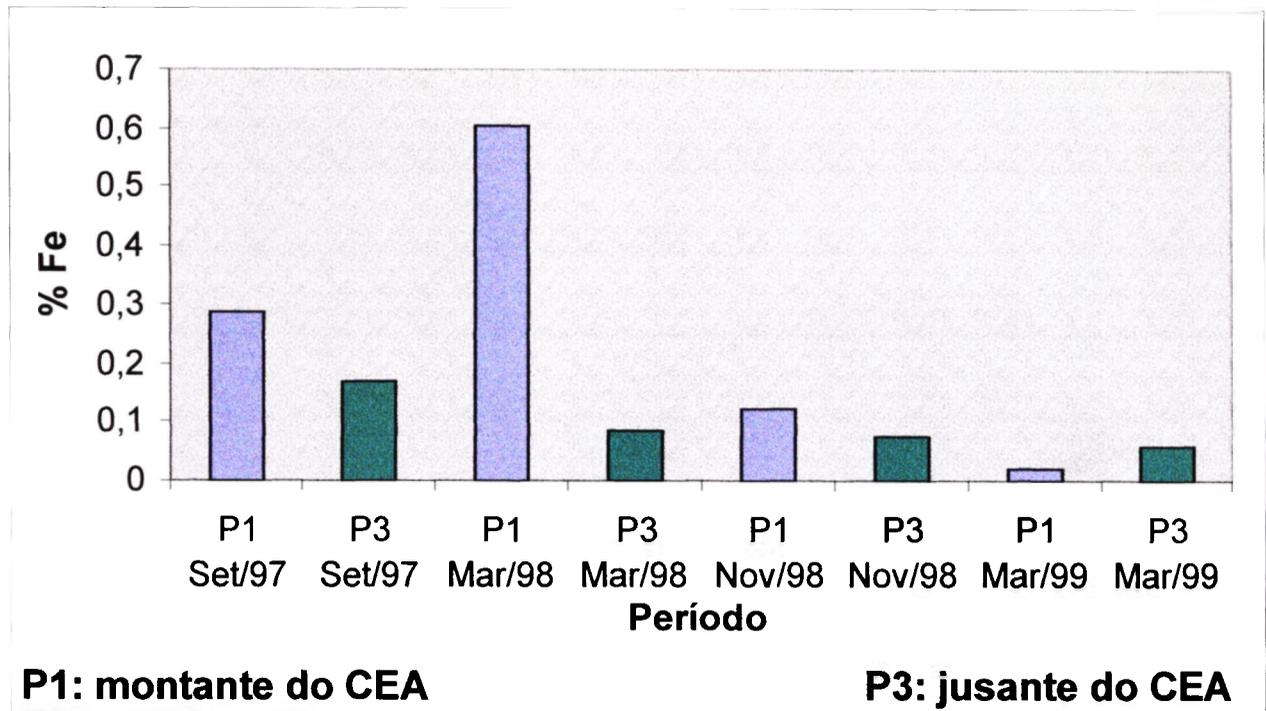


Figura 4.29 : Comparação entre os teores de Fe determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.

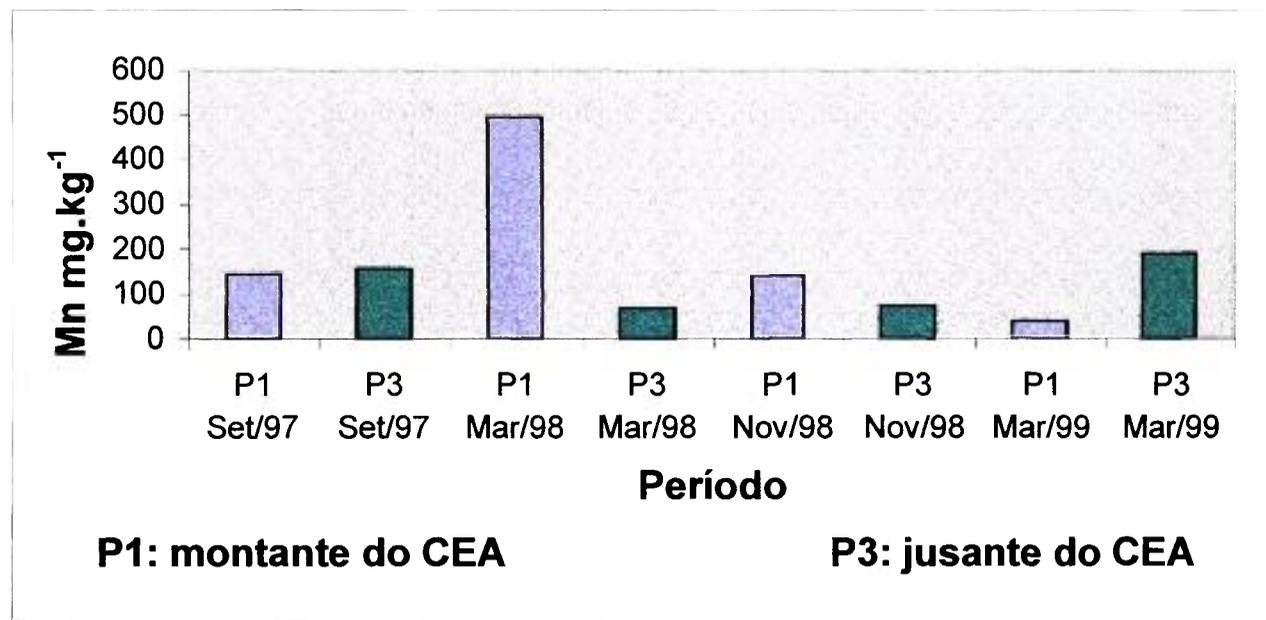


Figura 4.30 : Comparação entre os teores de Mn determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.

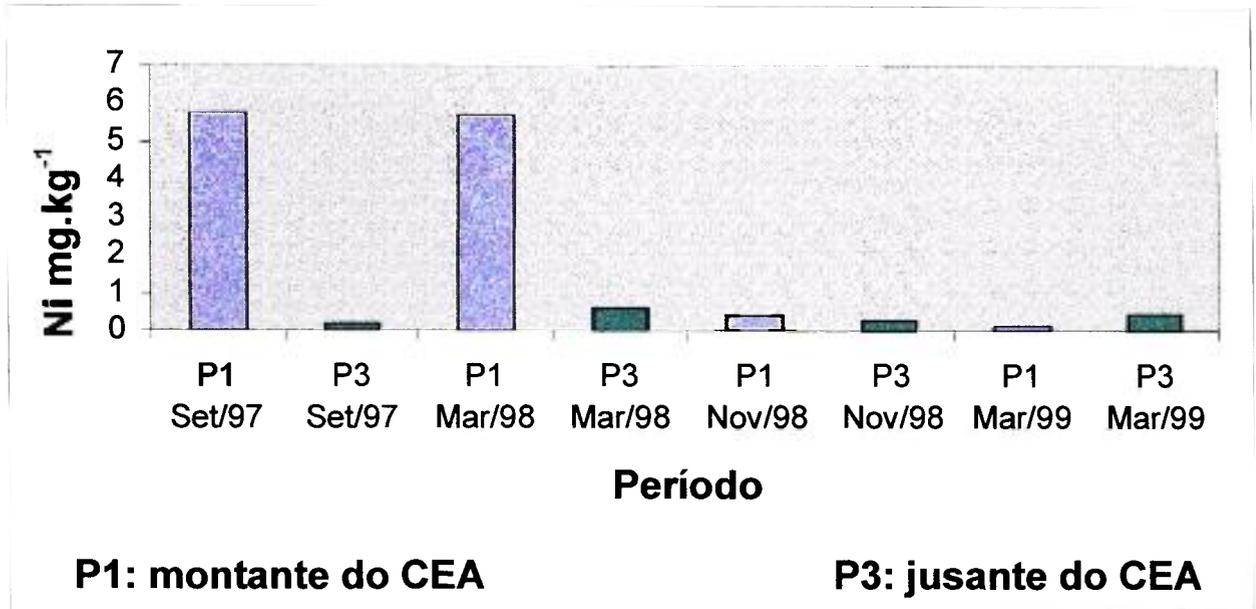


Figura 4.31 : Comparação entre os teores de Ni determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.

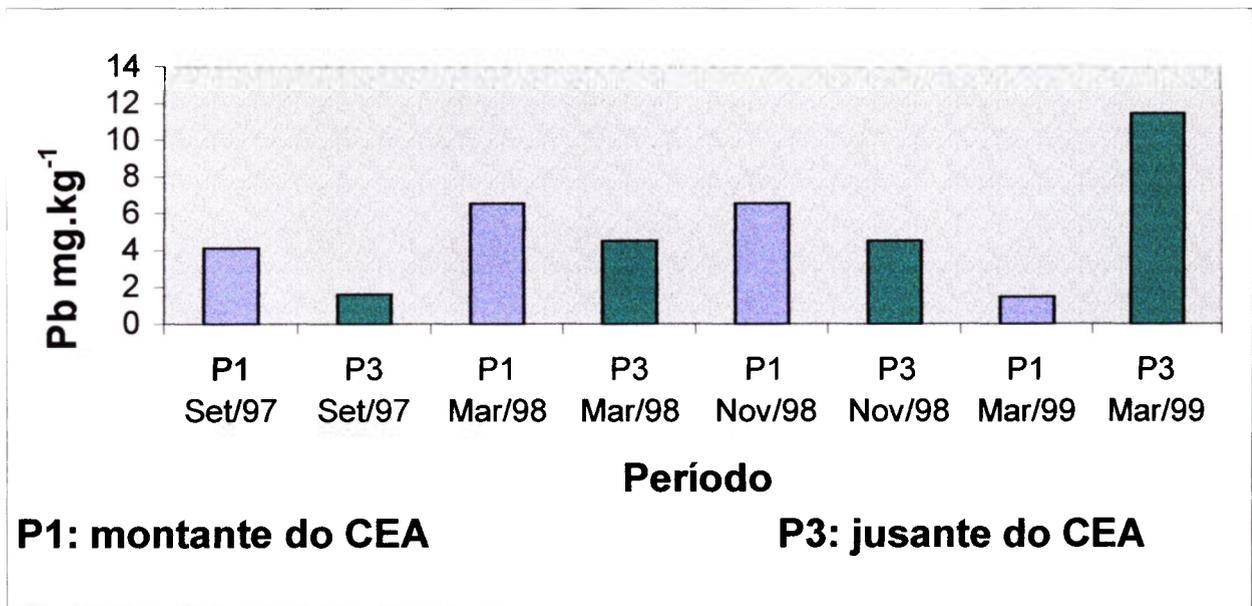
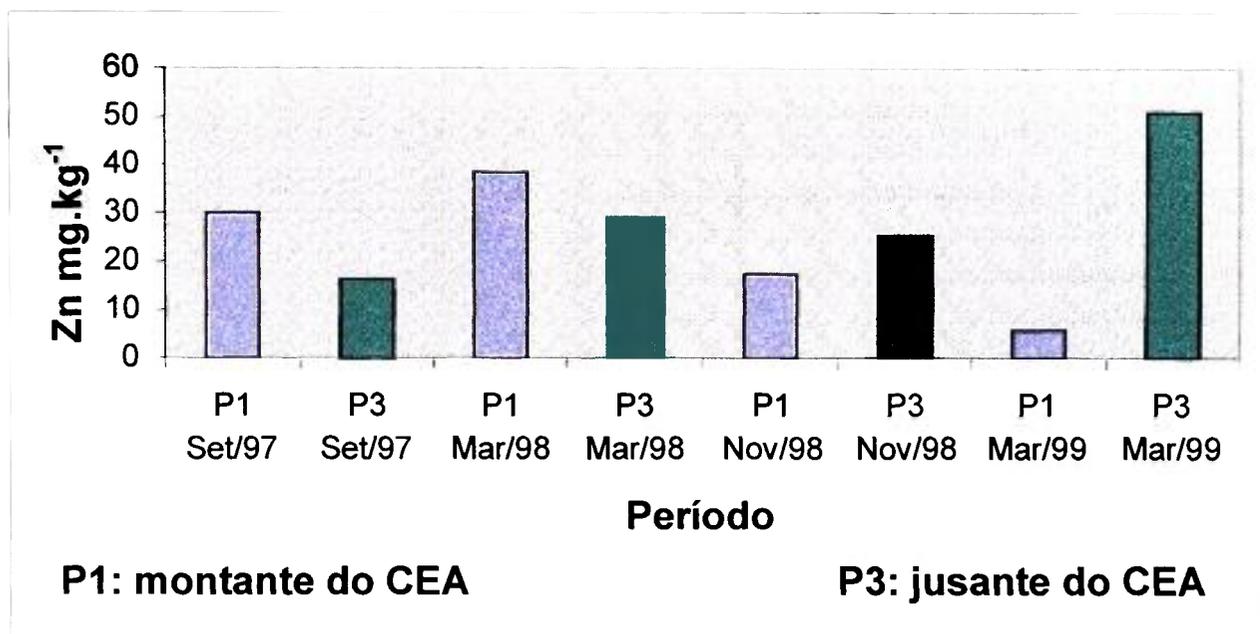
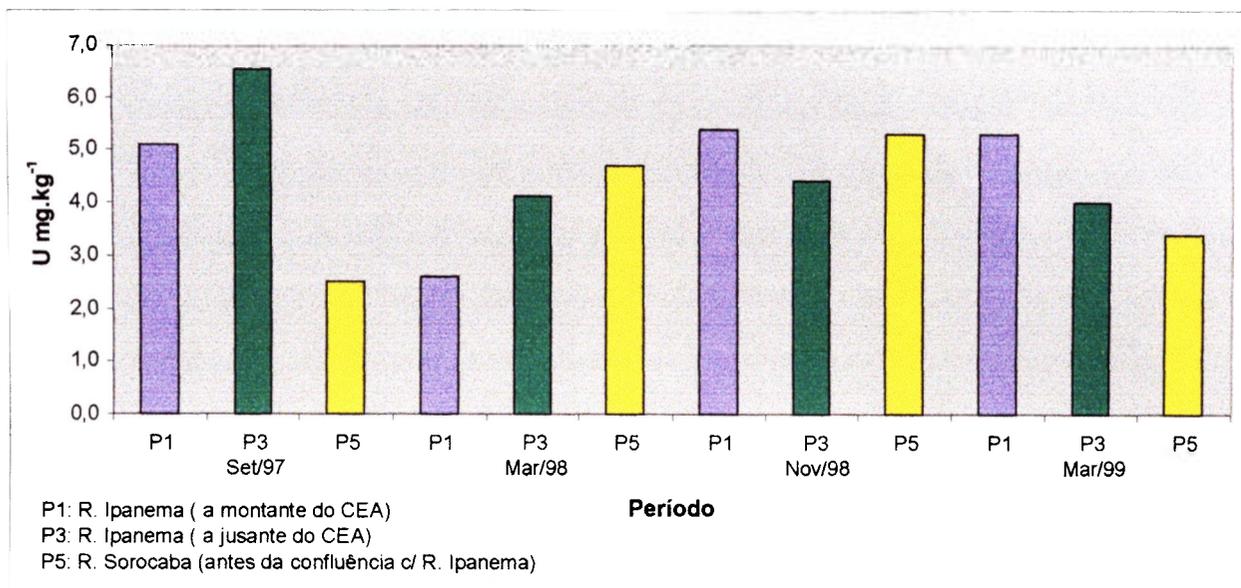


Figura 4.32 : Comparação entre os teores de Pb determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.

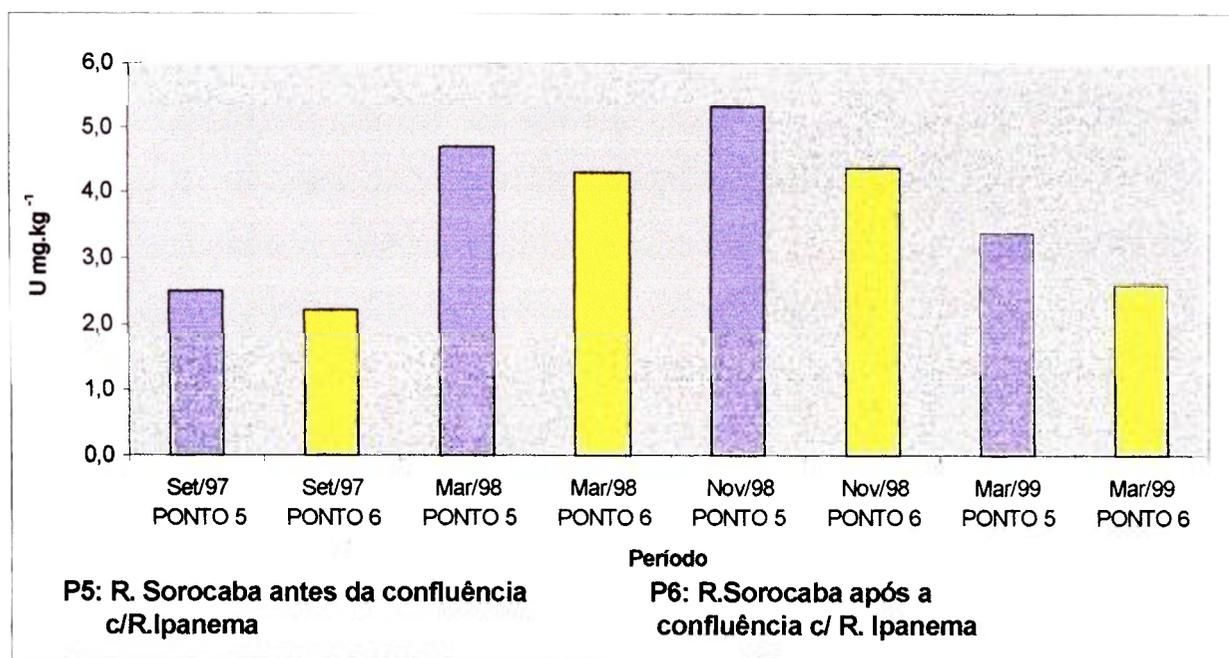


**Figura 4.33 : Comparação entre os teores de Zn determinados por EAA nos sedimentos dos pontos P1 (ponto de referência) e P3 nos quatro semestres.**

As figuras de 4.34 a 4.35 apresentam as comparações entre os teores de urânio determinados pela técnica de AIAN nos sedimentos em pontos a montante e a jusante do CEA, no rio Ipanema, e também com o ponto 5 que fica no Rio Sorocaba antes da confluência com o Rio Ipanema. Observa-se que os teores de U são da mesma ordem em ambos os rios, e também a montante e a jusante do CEA, indicando que as atividades daquele Centro de Pesquisas não provocam alteração nos níveis de concentração deste elemento, ao longo da região estudada.



**Figura 4.34: Concentrações de urânio determinadas por AIAN nos sedimentos dos pontos 1, 3 e 5 no período estudado.**



**Figura 4.35: Concentrações de urânio determinadas por AIAN nos sedimentos dos pontos 5 e 6 no período estudado.**

### **4.5.3 Tratamento estatístico do conjunto de dados obtidos para os sedimentos por EAA e AIAN**

Com a finalidade de avaliar possíveis correlações entre os elementos determinados nos sedimentos por EAA e por AIAN, foram aplicados testes estatísticos. Devido ao grande número de variáveis envolvidas, foram escolhidos dois métodos estatísticos robustos utilizados normalmente em análises geoquímicas, a análise de agrupamentos (“cluster analysis”) e a análise fatorial, modo R, com rotação Varimax conforme citado por ALBA (1998), apud DAVIS (1986).

#### **4.5.3.1 Análise de agrupamentos (“Cluster Analysis”)**

A análise de agrupamentos classifica os indivíduos de um conjunto sem estrutura definida, segundo sub-grupos mais ou menos homogêneos.

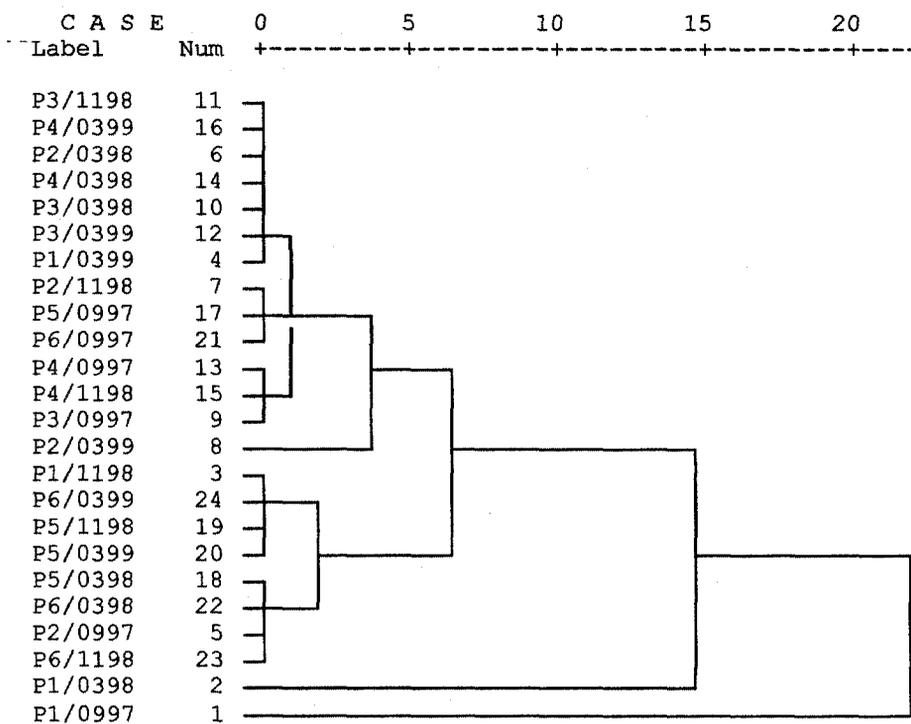
Na “cluster analysis” vários casos são comparados e combinados hierarquicamente em grupos, com o objetivo de identificar grupos relativamente homogêneos, baseados em características selecionadas. Por exemplo, se um determinado elemento tem um comportamento específico em uma amostra, ele estará associado à um grupo de elementos com características semelhantes nessa amostra. Os grupos são formados por casos associados em grupos cada vez maiores até que todos os casos estejam enquadrados num único grupo. O método utilizado no presente trabalho foi o hierárquico, que relaciona as amostras por coeficientes de similaridade.

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos foi feita uma análise de agrupamento que resultou no dendrograma apresentado na Figura 4.36. Esta análise não forneceu resultados conclusivos, provavelmente devido às variações nas concentrações entre os quatro períodos de coleta, para os mesmos pontos, terem sido maiores do que as variações entre pontos diferentes de coleta (Tabelas a19 e a20, no apêndice).

## \* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between

Rescaled Distance Cluster



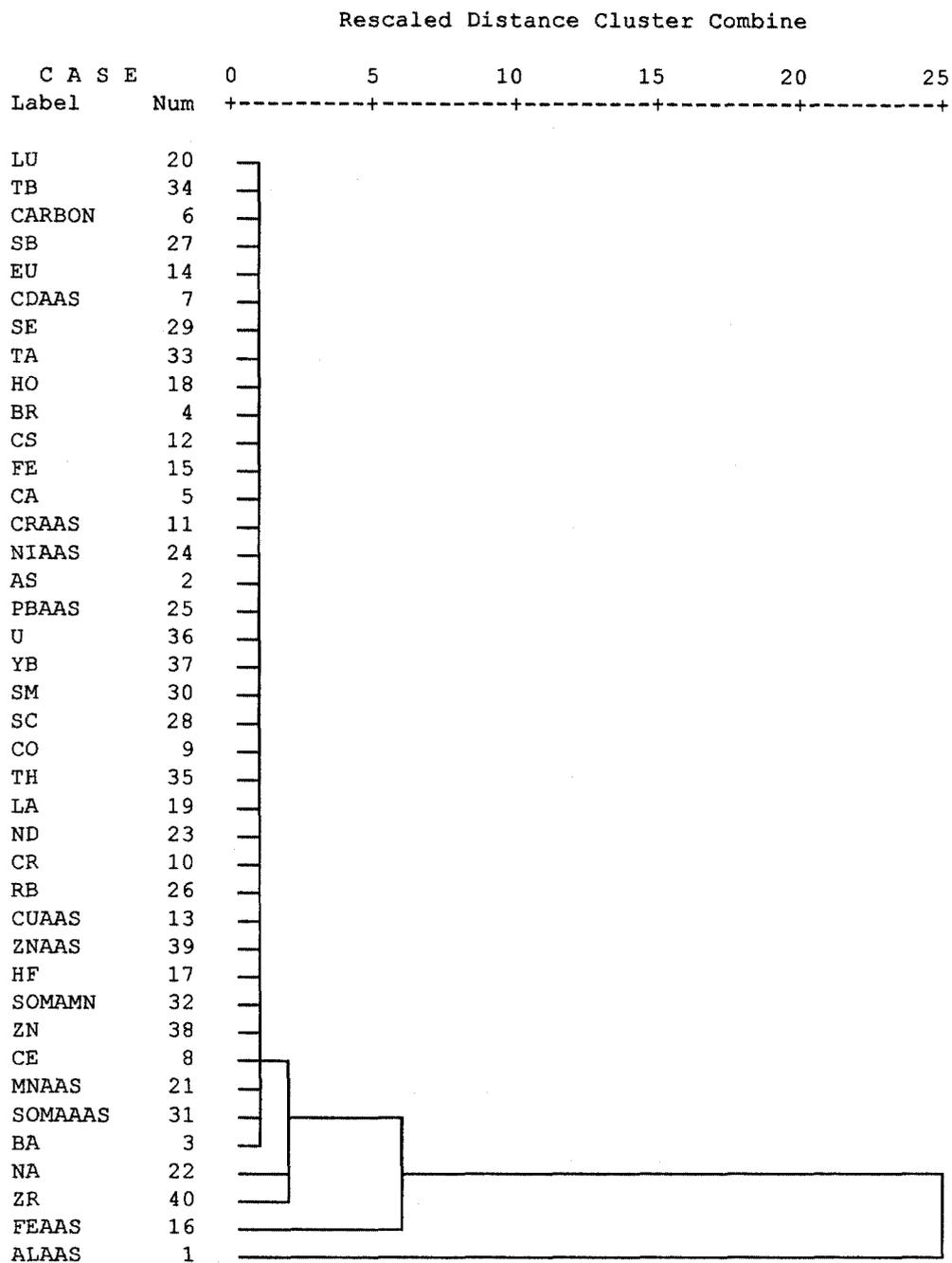
**Figura 4.36: Dendrograma para as amostras de sedimentos nos respectivos pontos e datas de coletas, com 24 variáveis**

Foi feita também uma análise de agrupamento entre os elementos analisados nos sedimentos pelas duas técnicas analíticas, com 40 variáveis, que resultou no dendrograma apresentado na Figura 4.37.

A análise desse dendrograma destaca a separação de 2 grupos: um grande, constituído por todos os elementos analisados por AIAN, %C orgânico e os elementos analisados por EAA (exceto o Al) e um pequeno, constituído somente pelo Al (EAA).

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



Elemento AAS – elemento determinado pela técnica de EAA

Elemento – elemento determinado pela técnica de AIAN

Sum AAS – soma da concentração de todos os elementos (exceto Fe e Al) determinados pela técnica EAA.

Sum AAS-Mn - soma da concentração de todos os elementos (exceto Fe e Al) determinados pela técnica

EAA, menos a concentração do Mn. Carbon - % Carbono orgânico

**Figura 4.37: Dendrograma para os elementos determinados nas 24 amostras de sedimentos por EAA e AIAN, 40 variáveis.**

#### 4.5.3.2 Análise fatorial modo R

A AFR parte de uma matriz quadrada, simétrica e de dimensão  $p$  ( $R_{p \times p}$ ), onde cada elemento está relacionado à variância-covariância das variáveis. A AFR supõe que a variância de cada uma das  $p$  variáveis originais é reproduzida por um conjunto de  $k$  variáveis introduzidas pelo método ( $k < p$ ), que são os fatores, e uma componente residual, denominada fator único ou específico. Este último termo não está correlacionado aos fatores, e deriva de duas fontes importantes de variação independentes: a parte de variância da variável original não explicada pelos fatores, e a variância de erro, de caráter casual e associada à não reprodutibilidade dos dados.

Os parâmetros do método são as cargas fatoriais, scores, e as comunalidades, representando a variância explicada pelos fatores para uma dada variável, e estão relacionadas aos fatores específicos. As cargas e as comunalidades constituem as  $p(k+1)$  incógnitas da equação a resolver. Como existem infinitas soluções, deve-se assumir restrições e aproximações, por critérios matemáticos ou geométricos, para garantir unicidade. Os programas que utilizam AFR trabalham de forma interativa, começam com uma solução aproximada e repetem o procedimento tantas vezes quantas forem necessárias, até conseguir uma diferença inferior a um valor pré-fixado entre duas soluções consecutivas. Isto representa a primeira etapa do processamento. Em seguida procede-se normalmente à rotação dos eixos fatoriais. Esta segunda etapa atribui uma estrutura simples à matriz das cargas, proporcionando a solução mais adequada, permitindo uma melhor interpretação dos fatores. A rotação Varimax supõe independência entre os fatores (baseia-se em eixos ortogonais, isto é, eixos fatoriais perpendiculares).

Pela aplicação do método Varimax aos resultados dos sedimentos, foram extraídos quatro fatores, apresentados na Tabela 4.19.

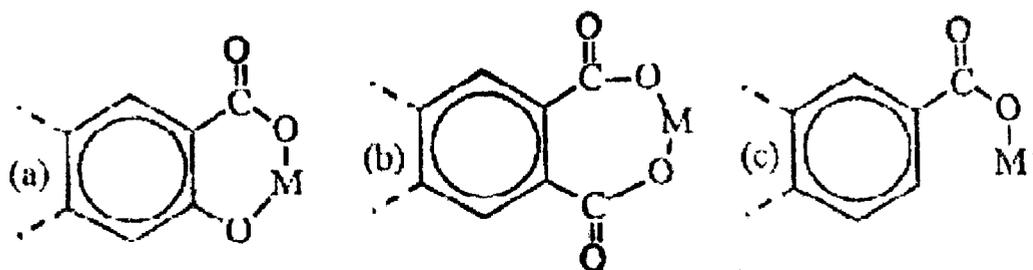
**Tabela 4.19 : Fatores obtidos pela rotação Varimax dos dados obtidos por EAA e AIAN, nas análises dos sedimentos**

Rotated Factor Matrix:

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
AlAAS	,83622	,21709	-,00896	-,27415
As	-,08893	,92071	,09948	,19808
Ba	,36952	-,25715	,13306	,51350
Br	,13061	,73804	,00711	-,03087
Ca	-,13754	-,29250	-,32834	,02532
CARBON	,81332	,33804	,03257	,17070
CdAAS	,94001	,07365	-,11879	,09439
Ce	,63669	,17082	,60785	,29366
Co	,22079	,06171	,00818	,83341
Cr	,43305	,73297	,28365	,22368
CrAAS	,94451	,13663	-,13522	,00744
Cs	,29078	,79913	,16084	-,04510
CuAAS	-,21559	,70329	-,11791	,05913
Eu	,09556	,05952	,49265	,10851
Fe	-,15094	,31709	,20974	,75006
FeAAS	,38675	,19660	-,08940	,69546
Hf	-,26668	-,31071	,83484	-,10638
Ho	-,24280	,30944	,64201	,04855
La	,73558	,06404	,42409	,37572
Lu	-,17516	-,03113	,85078	-,10362
MnAAS	-,12629	,04888	-,22599	,80791
Na	,45590	,04686	-,15639	,67733
Nd	,33770	,12619	,43807	,55186
NiAAS	,78732	,11949	-,08390	,24426
PbAAS	,14590	,59734	,15822	-,01089
Rb	,75847	,32109	-,22036	,46570
Sb	,16801	,81440	-,05497	,29344
Sc	,08846	,88748	,19196	,28026
Se	,10051	,48743	,57387	-,14838
Sm	,59176	-,08068	,50393	,48738
SumAAS	-,08709	,24416	-,25220	,78103
SumAAS-Mn	,12858	,73612	-,12973	,01352
Ta	,54689	,37236	,49985	-,20649
Tb	,45060	-,33657	,53004	,14957
Th	,54081	,15270	,68476	,11507
U	,13332	,24318	,80387	-,36239
Yb	-,05579	-,06119	,88324	-,03075
Zn	,15139	,72618	-,06139	,26017
ZnAAS	,45969	,61240	-,15252	-,10245
Zr	-,29663	-,26788	,71891	-,19052

Ressalta-se que os sedimentos de fundo são importantes fontes de matéria orgânica e inorgânica, pois sofrem contínuas lixiviações. Uma das propriedades mais importantes das substâncias húmicas presentes em sedimentos é a captura de íons metálicos, pois os ácidos húmicos insolúveis trocam cátions com a água (MANAHAN, 1991)

A captura de metais pode ocorrer como quelatação entre um grupo de carboxila e um grupo fenólico (a), ou entre dois grupos carboxilas (b), ou mesmo por complexação com um único grupo carboxila (c), conforme mostrado na Figura 4.38 abaixo.



**Figura 4.38 : Esquema dos tipos de captura de metais (M) por substância húmicas**

Entre os metais capazes de se ligarem às substâncias húmicas destaca-se o ferro.

**Fator 2:** (com 17,2% da variância total) tem alta carga sobre As, Sb e Sc, e **fator 3:** (com 13,7% da variância total) tem alta carga sobre Hf, Lu, U e Yb, indicando talvez assinatura geoquímica primária, herdada da rocha mãe.

**Fator 4:** (10% da variância total) inclui uma correlação entre Fe, Mn e Co, refletindo a associação supérgena de oxihidróxidos de Fe e Mn. A soma dos elementos analisados por AAS se correlaciona, principalmente, devido à contribuição do Mn, por estar em concentrações maiores, e não por causa dos outros elementos.

Os óxidos metálicos hidratados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnO}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$  conseguem também adsorver várias espécies do meio aquoso.

## **5 CONCLUSÕES**

## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi validada uma metodologia para determinação de metais tóxicos em águas pela técnica de EAA, com boa precisão e exatidão.

Com relação à metodologia utilizada para determinação de metais tóxicos em sedimentos por EAA, a partir da extração com ácido acético 25%, não foi possível a sua validação devido à ausência de materiais de referência certificados para essa metodologia. Entretanto, os resultados das análises em duplicata feitas para os materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2407) e Estuarine Sediment (NIST SRM 1646a) utilizando essa metodologia (Tabela 4.15), foram reprodutíveis indicando uma boa precisão do método.

Com base nos resultados obtidos nas análises de águas e sedimentos pela técnica de EAA, conclui-se que os rios Ipanema e Sorocaba podem ser considerados não poluídos na região estudada, com relação aos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, e Zn. Apenas os metais Al e Mn aparecem em níveis acima dos previstos pela legislação do CONAMA 20 para rios de classe 2, porém este fato já havia sido relatado pela CETESB (1989), antes do início das atividades do CEA.

Verificou-se também através dos resultados obtidos nas análises das águas por EAA, que a água do Rio Ipanema apresenta melhor qualidade do que a do Rio Sorocaba.

Os teores dos elementos estudados podem ser considerados baixos nos sedimentos, e os resultados são coerentes com as águas pouco poluídas da região em estudo (CETESB, 1995).

De acordo com os coeficientes de correlação de similaridade de Pearson (Tabela 4.17), entre os teores dos elementos determinados por EAA e os teores de carbono orgânico dos sedimentos, os metais Al, Cd, Cr, Fe e Ni poderiam estar sendo retidos por adsorção em substâncias húmicas. Os óxidos hidrosos de ferro poderiam estar retendo o Mn, pois não há correlação entre Mn e C orgânico, mas sim entre Mn e Fe. Estas conclusões foram reforçadas pelas análises de agrupamentos e pela análise fatorial modo R com rotação Varimax.

Pelos resultados obtidos nas análises dos materiais de referência por AIAN (Tabelas 4.7, 4.8, e Figs. 4.23 e 4.24), verificou-se que esta técnica é adequada para a determinação de vários elementos em sedimentos de fundo de rios, apresentando alta sensibilidade, precisão, e exatidão, para a maioria dos elementos. Apesar do tempo gasto para a execução completa das análises por esta técnica, a AIAN tem a vantagem de permitir determinação simultânea de muitos elementos, além de ser não destrutiva, e necessitar de poucas quantidades de amostra (da ordem de 100 mg).

Demonstrou-se através da técnica AIAN, que os teores de urânio nos sedimentos são baixos e correspondem a um nível natural da região estudada. Conforme se pode observar nas Figs. 4.34 e 4.35, os teores de U nas amostras de sedimentos do Rio Ipanema coletadas em pontos a montante e a jusante do CEA, são similares. Verifica-se ainda, pela Fig. 4.34, que os teores de U total nos sedimentos do Rio Sorocaba (ponto 5, sem a influência dos despejos de efluentes do CEA) são da mesma ordem daqueles do Rio Ipanema (no ponto a jusante do lançamento dos efluentes). Estes teores são similares aos encontrados em folhelhos da Austrália, cujas concentrações de U ficam na faixa de 2,5 – 3,6 mg . kg<sup>-1</sup>, e também similares ao teor médio encontrado nos sedimentos do Rio Mekong, que é 5,8 mg.kg<sup>-1</sup> (TAYLOR e McLENNAN, 1985). Esta conclusão é importante, visto que o CEA desenvolve atividades relativas ao ciclo do combustível nuclear, com ênfase no enriquecimento isotópico de urânio.

A aplicação da técnica de AIAN neste trabalho, aliada à difração de raios-X, foi fundamental para o entendimento das particularidades geoquímicas dos sedimentos analisados. A análise por agrupamentos e a análise fatorial, também forneceram dados importantes a respeito do comportamento dos elementos analisados nas amostras de sedimentos.

Este trabalho contribuiu com dados significativos para o estudo do meio ambiente na região de Iperó, uma vez que havia até o momento falta de dados no entorno do Rio Ipanema, que faz parte da Bacia do Sorocaba.

**APÉNDICE**

**Tabela a.1: Resultados das determinações de Al por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997.**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: ALUMÍNIO ( mg.L<sup>-1</sup> )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	3.4	0.81	0.56	0.64	0.33	0.91	0.1	0.02	0.02	0.30	0.14	-	0.67
ETA Ponto 2	3.3	1.1	0.97	0.7	0.28	1.4	0.16	0.02	0.03	1.5	0.06	-	0.74
Est.Sor./Iperó Ponto 3	3.7	1.0	1.0	1.1	0.28	1.3	0.12	0.03	0.04	0.47	0.27	-	0.84
Fazenda Yuri Ponto 4	3.3	1.3	0.64	0.67	0.4	1.4	0.15	0.06	0.05	1.0	0.09	-	0.74
Caçapava Ponto 5	19	15	1.5	1.7	0.33	2.3	0.26	0.14	2.0	0.75	0.37	-	4.48
Corumbá Ponto 6	96	4.0	1.1	1.3	0.42	2.3	0.22	0.18	2.0	0.77	0.24	-	2.12

**Tabela a.2 : Resultados das determinações de Al por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998.**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: ALUMÍNIO ( mg.L<sup>-1</sup> )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	0.21	0.14	0.2	<0,1	0.41	0.14	0.11	0.25	**	3.28	0.15	0.17	0.51
ETA Ponto 2	0.15	0.24	0.24	<0,1	0.49	0.11	0.12	0.24	0.33	2.17	0.14	0.20	0.40
Est.Sor./Iperó Ponto 3	0.24	0.14	0.25	<0,1	0.63	0.21	0.13	0.29	0.27	2.17	0.20	0.19	0.43
Fda. Yuri Ponto 4	0.15	0.20	0.24	<0,1	0.37	0.22	0.12	*	0.33	2.15	0.20	0.24	0.42
Caçapava Ponto 5	0.29	1.70	0.70	0.26	0.67	0.48	0.73	1.0	**	2.35	0.32	0.53	0.82
Corumbá Ponto 6	0.38	1.70	0.76	0.18	0.69	0.74	0.61	0.86	**	2.39	0.42	0.71	0.86

\*\* não coletado

**Tabela a.3: Resultados das determinações de Cd por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CÁDMIO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1
ETA Ponto 2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1
Est. Sor./Iperó Ponto 3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1
Fazenda Yuri Ponto 4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1
Caçapava Ponto 5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1
Corumbá Ponto 6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1

**Tabela a.4: Resultados das determinações de Cd por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CÁDMIO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	**	<1	<1	<1	<1
ETA Ponto 2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Est. Sor./Iperó Ponto 3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fda. Yuri Ponto 4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	*	<1	<1	<1	<1	<1
Caçapava Ponto 5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	**	<1	<1	<1	<1
Corumbá Ponto 6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	**	<1	<1	<1	<1

\*\* não coletado

**Tabela a.5: Resultados das determinações de Cr por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CROMO TOTAL ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	-	2
ETA Ponto 2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	2	<1	-	2
Est. Sor./Iperó Ponto 3	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	4	<1	-	3
Fazenda Yuri Ponto 4	<1	<1	1	1	<1	1	<1	<1	<1	2	<1	-	1
Caçapava Ponto 5	1	<1	<1	<1	<1	2	2	2	5	4	<1	-	3
Corumbá Ponto 6	<1	<1	<1	<1	2	2	1	2	5	4	<1	-	3

**Tabela a.6: Resultados das determinações de Cr por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CROMO TOTAL ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	<1	<1	<1	<1	2	1	<1	1	**	5	<1	<1	2
ETA Ponto 2	<1	<1	<1	<1	2	1	<1	<1	2	1	1	1	1
Est. Sor./Iperó Ponto 3	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	1	2	2	1	2	1
Fda. Yuri Ponto 4	<1	<1	<1	<1	1	2	<1	*	2	2	1	2	2
Caçapava Ponto 5	1	3	1	3	3	4	3	8	**	3	1	<1	3
Corumbá Ponto 6	<1	2	1	<1	3	5	2	7	**	5	1	<1	3

\*\* não coletado

**Tabela a.7: Resultados das determinações de Pb por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CHUMBO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	4	3	2	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	-	2
E T A Ponto 2	5	3	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	3
Est. Sor./Iperó Ponto 3	5	4	2	6	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	-	4
Fazenda Yuri Ponto 4	6	3	2	4	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	-	3
Caçapava Ponto 5	14	16	3	2	<1	<1	<1	3	6	<1	<1	-	7
Corumbá Ponto 6	8	6	2	2	<1	<1	<1	3	4	<1	<1	-	4

**Tabela a.8: Resultados das determinações de Pb por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998.**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: CHUMBO ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Ipanema Ponto 1	3	2	1	<1	2	<1	2	1	**	5	1	5	2
E T A Ponto 2	1	1	2	<1	2	<2	1	1	1	5	2	25	4
Est. Sor./Iperó Ponto 3	5	<1	1	3	1	1	<1	<1	4	3	2	6	3
Fda. Yuri Ponto 4	2	1	<1	<1	<1	2	1	*	1	5	<1	5	2
Caçapava Ponto 5	2	6	2	2	2	2	3	2	**	4	1	4	3
Corumbá Ponto 6	2	5	3	1	1	2	2	2	**	5	1	6	3

\*\* não coletado

**Tabela a.9: Resultados das determinações de Cu por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: COBRE (  $\mu\text{g.L}^{-1}$  )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	12	12	6	<1	5	5	6	3	2	12	12	-	8
E T A Ponto 2	14	8	5	<1	8	5	2	2	2	14	2	-	6
Est.Sor/Iperó Ponto 3	12	7	4	11	5	4	2	3	2	6	3	-	5
Fazenda Yuri Ponto 4	12	6	5	3	4	2	3	6	9	11	7	-	6
Caçapava Ponto 5	26	24	5	<1	12	6	2	8	7	20	6	-	12
Corumbá Ponto 6	10	9	5	<1	7	7	4	5	6	27	<1	-	9

**Tabela a.10: Resultados das determinações de Cu por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: COBRE (  $\mu\text{g.L}^{-1}$  )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	9	8	1	4	2	2	<1	1	**	15	8	11	6
E T A Ponto 2	<1	4	2	2	28	5	2	1	6	8	12	11	7
Est.Sor/Iperó Ponto 3	<1	7	1	3	5	6	<1	2	8	13	10	13	7
Fda. Yuri Ponto 4	3	4	2	2	19	15	<1	*	8	27	8	2	9
Caçapava Ponto 5	1	10	2	2	38	2	7	1	**	13	9	10	9
Corumbá Ponto 6	4	7	4	2	<1	2	4	2	**	15	10	11	8

\*\* não coletado

**Tabela a.11: Resultados das determinações de Fe por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE													
Parâmetro: FERRO TOTAL (mg.L <sup>-1</sup> )													
	1997												
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
Rep.Ipanema													
Ponto 1	2.93	2.74	1.84	1.5	1.30	1.50	1.02	0.74	0.76	1.33	0.90	-	1.53
ETA													
Ponto 2	3.01	3.41	2.09	1.6	1.23	1.64	1.18	0.75	0.79	1.73	0.84	-	1.66
Est.Sor./Iperó													
Ponto 3	3.33	3.58	2.44	3.25	1.30	1.63	1.20	0.89	0.82	1.37	0.97	-	1.88
Fazenda Yuri													
Ponto 4	2.93	3.71	1.94	1.51	1.42	0.20	1.20	1.14	0.81	2.51	1.03	-	1.74
Caçapava													
Ponto 5	9.72	14.20	2.32	1.27	1.59	1.65	1.32	1.63	2.21	2.27	1.57	-	3.98
Corumbá													
Ponto 6	6.44	4.67	2.08	1.24	1.68	1.69	1.31	1.68	2.17	2.23	1.06	-	2.48

**Tabela a.12: Resultados das determinações de Fe por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE													
Parâmetro: FERRO TOTAL ( mg.L <sup>-1</sup> )													
	1998												
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
Rep.Ipanema	1.22	1.09	2.23	1.39	1.39	1.21	0.83	0.91	**	3.40	1.10	0.82	1.42
Ponto 1													
ETA	1.32	1.60	2.36	1.55	1.51	1.12	0.81	0.88	1.09	2.39	1.10	0.97	1.39
Ponto 2													
Est.Sor./Iperó	1.26	0.90	2.23	1.53	1.49	1.15	0.80	1.04	1.09	2.35	1.21	1.00	1.34
Ponto 3													
Fda. Yuri	1.71	1.32	2.18	1.28	1.43	1.17	0.84	*	1.15	2.28	1.24	0.94	1.41
Ponto 4													
Caçapava	1.46	2.38	2.23	1.67	1.75	1.25	1.12	1.58	**	1.96	1.16	1.03	1.60
Ponto 5													
Corumbá	1.47	2.31	2.24	1.47	1.80	1.72	1.04	1.31	**	0.027	1.14	1.20	1.43
Ponto 6													

\*\* não coletado

**Tabela a.13: Resultados das determinações de Mn por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: MANGANÊS ( mg.L<sup>-1</sup> )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	< 0,1	0,11	0,15	0,1	0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	0,12
E T A Ponto 2	< 0,1	0,13	0,14	0,1	< 0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,16	0,1	-	0,12
Est.Sor./Iperó Ponto 3	< 0,1	0,14	0,19	0,38	< 0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,12	0,13	-	0,21
Fazenda Yuri Ponto 4	< 0,1	0,14	0,13	< 0,10	< 0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,22	0,12	-	0,13
Caçapava Ponto 5	0,15	0,28	0,24	0,16	0,15	0,17	0,14	0,12	0,14	0,20	0,26	-	0,18
Corumbá Ponto 6	0,12	0,21	0,24	0,16	0,15	0,17	0,14	0,12	0,15	0,20	0,22	-	0,17

**Tabela a.14: Resultados das determinações de Mn por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: MANGANÊS ( mg. L<sup>-1</sup> )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	**SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanema Ponto 1	0,17	0,11	0,22	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	**	0,10	< 0,1	< 0,1	0,14
E T A Ponto 2	0,12	0,15	0,18	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,10	< 0,1	< 0,1	0,14
Est.Sor./Iperó Ponto 3	0,11	0,11	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,10	< 0,1	< 0,1	0,12
Fda. Yuri Ponto 4	0,15	0,12	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	*	< 0,1	0,10	< 0,1	< 0,1	0,13
Caçapava Ponto 5	0,17	0,16	0,17	0,15	0,14	0,15	0,10	0,16	**	< 0,1	< 0,1	0,12	0,15
Corumbá Ponto 6	0,20	0,16	0,17	0,12	0,15	0,15	0,10	< 0,1	**	< 0,1	< 0,1	0,13	0,15

\*\* não coletado

**Tabela a.15: Resultados das determinações de Ni por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: NIQUEL (  $\mu\text{g L}^{-1}$  )

	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Iperem Ponto 1	5	<1	<1	1	3	4	<1	<1	<1	<1	<1	-	3
ETA Ponto 2	4	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	1	<1	-	2
Est. Sor./Iper Ponto 3	4	3	<1	1	3	<1	<1	<1	1	<1	<1	-	2
Fazenda Ponto 4	3	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	2
Caçapav Ponto 5	4	8	2	1	3	3	<1	3	2	2	<1	-	3
Corumbá Ponto 6	6	3	<1	2	3	4	<1	3	2	2	<1	-	3

**Tabela a.16: Resultados das determinações de Ni por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998 .**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: NIQUEL (  $\mu\text{g L}^{-1}$  )

	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep. Iperem Ponto 1	2	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	**	4	1	<1	2
ETA Ponto 2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	1	<1	2
Est. Sor./Iper Ponto 3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	1	1
Fda. Yuri Ponto 4	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	*	<1	<1	<1	<1	2
Caçapav Ponto 5	2	4	1	<1	2	3	2	1	**	5	1	1	2
Corumbá Ponto 6	3	3	1	<1	2	1	1	<1	**	8	1	2	3

\*\* não coletado

**Tabela a.17: Resultados das determinações de Zn por EAA nas águas de superfície coletadas em 1997.**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: Zinco ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

Rep./pnome Ponto	1997												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
ETA Ponto 1	40	60	70	< 20	< 20	31	<20	<20	<20	<20	<20	-	50
ETA Ponto 2	70	20	50	< 20	50	23	<20	<20	<20	<20	<20	-	43
Est.Sor./Iperó Ponto 3	30	27	120	< 20	< 20	< 20	<20	<20	<20	<20	<20	-	59
Fazenda Yuri Ponto 4	30	60	50	< 20	< 20	< 20	<20	<20	<20	<20	<20	-	47
Caçapava Ponto 5	60	50	20	< 20	< 20	< 20	<20	26	26	<20	<20	-	36
Corumbá Ponto 6	90	40	20	< 20	< 20	< 20	<20	< 20	25	<20	<20	-	44

**Tabela a.18: Resultados das determinações de Zn por EAA nas águas de superfície coletadas em 1998.**

Amostra: ÁGUA DE SUPERFÍCIE  
Parâmetro: Zinco ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

Rep./pnome Ponto	1998												MÉDIA
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
Rep.Ipanem Ponto 1	30	50	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	**	< 20	< 20	< 20	40
ETA Ponto 2	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	41	41
Est.Sor./Iper Ponto 3	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	<20
Fda. Yuri Ponto 4	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	*	< 20	< 20	< 20	< 20	<20
Caçapav Ponto 5	< 20	< 20	33	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	**	< 20	< 20	< 20	33
Corumbá Ponto 6	24	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	**	< 20	< 20	< 20	24

\*\* não coletado

Tabela a19: Resultados das análises dos sedimentos pela técnica de AIAN por amostra e por data de coleta. (Valores em mg.kg<sup>-1</sup>, exceto para Fe e Ca que estão expressos em %)

AMOSTRAS	As	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	Ho	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr	
P1 SET/97	4	368	1,5	1,56	109	6,7	40	3,29	1,84	1,94	28,5	1,49	40	0,7	1016	32	55	0,64	6,8	2,35	6,49	1,95	0,74	15,4	5,1	5,3	63	678
P1 MAR/98	8,6	338	2,2	2,2	102	13,1	53	2,4	1,25	3,88	14,5	1,5	46	0,46	3681	53	85	1,34	11,3	1,7	7,42	1,01	0,74	13,09	2,59	3,22	132	480
P1 NOV/98	12,5	234	3,5	1,45	97	4,7	68	5,9	0,85	4,6	27	2,2	33,1	0,8	365	33	29,3	1,19	14,2	2,6	4,4	1,7	0,58	18,3	5,4	3,9	86	525
P1 MAR/99	4,3	254	2,4	1,33	57	2,4	30	2,1	0,55	1,56	67	1,6	20,8	1,08	465	20	15,5	0,47	6,7	1,4	3,84	1,51	0,6	10,4	5,3	4,4	23,2	1639
P2 SET/97	4,1	377	1,7	1,55	134	7,5	43	3,46	1,61	1,89	26,4	1,22	50	0,7	988	43	55	0,67	7	1,96	7,89	1,9	1,06	21,3	5,3	5,9	72	656
P2 MAR/98	4	357	1,48	1,8	72	8,5	33	2	0,97	2,57	35,5	2	30	0,81	588	34	43	0,49	7	2,3	5,36	1,38	0,8	10,9	4,05	4,67	68	971
P2 NOV/98	2,6	366	1	1,57	102	10,1	28	1,13	0,83	4,2	52	2,1	43	0,9	1118	48	28	0,2	4,7	1,2	7,6	1	1	16,4	3,9	4,9	39	900
P2 MAR/99	4,3	401	1,7	0,95	65	11,2	33	2,2	0,95	3,45	21,3	1,2	29,4	0,68	1079	32	41,3	0,41	6,9	0,9	5,92	1,23	0,82	10,2	3,4	3,4	35,4	619
P3 SET/97	3,7	181	1,2	1,26	69	1,8	32	1,65	3,25	1,37	87,2	1,99	22	1,2	403	19	10	0,46	5,4	2,4	4,12	1,42	0,98	11,2	6,5	8,3	24	2031
P3 MAR/98	5,2	197	1,48	1,1	77	4,5	31	2,4	0,85	1,79	37,9	1,7	32	0,56	178	41	33	0,63	7,1	2,1	5,26	1,33	0,72	12,94	4,13	4,6	132	1029
P3 NOV/98	3,09	372	1,7	1,3	58	4,43	27	2,1	0,76	1,63	25,2	0,9	24,2	0,56	460	20	27	0,38	6,07	2	4,4	1,3	0,7	9,5	4,4	3,4	51	603
P3 MAR/99	7,3	207	2,71	1,78	88	9,2	39	3,2	1,11	2,09	23	1,4	35	0,87	382	34	46,3	0,56	8,8	1,3	6,19	1,8	0,8	12,7	4	3,8	78,3	676
P4 SET/97	3,5	779	1	3,88	108	16,5	37	2,65	2,06	4,31	35,3	1,51	41	0,7	905	54	42	0,5	7,6	1,8	7,63	1,54	0,83	13,2	4,4	5	49	995
P4 MAR/98	4,2	264	1,76	1	80	4	27	2	0,7	1,47	22,7	1,6	31	0,37	299	45	33	0,53	6,2	1,9	5,12	1,18	0,65	13,26	3,79	3,4	88	562
P4 NOV/98	1,66	434	1,6	1,84	129	7,6	33	1,14	0,85	2,16	101	1,9	55,6	1,1	946	53	31	0,22	5,1	1,6	9,8	1,4	1,4	23,4	4,9	7,06	28,6	1632
P4 MAR/99	3,7	235	1,41	0,5	79	5,14	33,8	1,91	0,84	1,83	42,5	1,7	34,4	0,7	492	34	31	0,43	6,3	1,7	6,2	1,32	1	13,5	4,4	3,9	42	802
P5 SET/97	1,2	165	0,91	7,3	30	1,8	14	0,78	0,4	0,66	19,8	1,09	15,1	0,47	474	10	15	0,21	2,6	0,37	2,73	0,44	0,59	5,27	2,5	2,5	18	762
P5 MAR/98	3,9	440	3,31	1,68	94	9,6	50	2,9	1,08	2,05	19,6	1,7	47	0,54	1160	32	59	0,65	7,2	1	6,95	1,48	1,1	14,9	4,7	3,2	46	739
P5 NOV/98	4,3	329	1,86	1,41	115	6,5	44	2,64	0,89	2,11	39,8	1,01	46,9	0,75	1793	43,1	47	0,24	7,7	2,7	7,6	2,5	0,8	18,3	5,3	3,7	54,7	979
P5 MAR/99	2,09	341	1,2	2,32	89	4,6	31,6	2,02	0,75	1,29	27,9	1,36	38,8	0,64	1071	37,3	52	0,44	5,2	0,9	6,2	1,4	1	14,2	3,4	3,63	50	545
P6 SET/97	2,2	360	1,5	1,97	44	8,8	19	1,21	0,71	2,68	16	0,88	22	0,32	981	16	28	0,24	3,7	0,44	3,94	0,65	0,65	6,79	2,2	1,7	23	590
P6 MAR/98	3,3	459	2,48	1,74	85	9,3	47	2,7	1,01	1,93	19,3	1,4	43	0,55	1148	27	59	0,6	6,5	1	6,3	1,68	1,1	13,97	4,3	2,8	41	752
P6 NOV/98	4,85	368	1,46	1,29	114	6,44	41	3	0,98	2,17	35,4	1,3	50,2	0,76	1174	45,1	50	0,44	7,6	2,1	7,8	1,7	0,9	18,7	4,4	3,8	65	910
P6 MAR/99	1,97	313	0,93	1,01	75	3,7	26	1,62	0,62	1,04	21,8	1,21	33,4	0,42	1012	33	44	0,4	4,1	1,3	5,2	1,14	0,8	11,8	2,6	2,34	43	432

Tabela a20: Resultados das análises dos sedimentos pela técnica de EAA por amostra e por data de coleta. (Valores expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , exceto onde indicado %)

AMOSTRAS	% C	Al(EAA)	Fe(EAA)	Pb(EAA)	Cd(EAA)	Ni(EAA)	Cu(EAA)	Cr(EAA)	Zn(EAA)	Mn(EAA)	SomaEAA	SomaEAA-Mn
Ponto1												
P1 SET/97	1,23	10200	2860	4,07	0,11	5,78	<1	5,64	30	144	189,6	45,6
P1 MAR/98	1,33	2400	6040	6,48	0,11	5,73	52,2	4,27	38,2	496	602,99	106,99
P1 NOV/98	0,96	4100	1230	6,48	0,03	0,36	29	0,88	17,4	138	192,15	54,15
P1 MAR/99	0,44	3100	200	1,48	0,02	0,11	7	0,43	5,8	39	53,84	14,84
P2 MAR/97	1,6	6400	2200	4,53	0,1	4,58	<1	4,88	33,5	101	148,59	47,59
P2 MAR/98	0,65	2200	750	2,67	0,04	0,3	66,2	0,98	39,8	120	229,99	109,99
P2 NOV/98	0,34	1100	360	2,67	0,03	0,21	2,1	0,23	2,2	124	131,44	7,44
P2 MAR/99	0,84	2300	3820	0,99	0,05	0,76	5,3	1,4	4,8	551	564,3	13,3
P3 SET/97	0,71	2200	1680	1,54	0,02	0,22	17,2	0,88	16,2	156	192,06	36,06
P3 MAR/98	0,65	2000	850	4,47	0,02	0,59	47,5	0,8	29,1	66	148,48	82,48
P3 NOV/98	0,55	2300	740	4,47	0,04	0,29	45,8	1	25,3	73	149,9	76,9
P3 MAR/99	0,54	3000	600	11,48	0,04	0,48	96,1	1,05	51	187	347,15	160,15
P4 SET/97	0,67	1800	1700	2,76	0,04	1,77	21,5	1,08	9,5	146	182,65	36,65
P4 MAR/98	0,54	2100	320	5,98	0,02	0,24	33,9	0,88	28,1	63	132,12	69,12
P4 NOV/98	0,65	1200	1400	5,98	0,04	0,42	2,4	0,56	11,2	202	222,6	20,6
P4 MAR/99	0,5	2300	540	9,36	0,04	0,32	11,8	0,97	10,6	49	82,09	33,09
P5 SET/97	0,38	1200	420	1,78	0,02	0,19	<1	0,49	8,9	48	59,38	11,38
P5 MAR/98	1,53	7200	1480	4,3	0,14	0,19	33,9	5,81	47,2	119	210,54	91,54
P5 NOV/98	0,99	4600	1340	4,3	0,1	2,6	7,4	3,64	15	65	98,04	33,04
P5 MAR/99	0,81	4800	1320	2,37	0,12	2,39	5	3,55	21,7	68	103,13	35,13
P6 SET/97	0,5	1100	1120	0,69	0,02	0,19	<1	0,33	2,6	414	417,83	3,83
P6 MAR/98	1,32	7400	1800	5,16	0,12	4,99	19,4	6,23	37,5	131	204,4	73,4
P6 NOV/98	1,04	5800	2260	5,16	0,12	3,58	9,6	4	23,5	92	137,96	45,96
P6 MAR/99	0,62	4100	1010	1,9	0,08	1,97	3	3,01	19,6	68	97,56	29,56

SomaEAA = somatória de concentrações de todos os elementos menos as concentrações de Al e de Fe  
SomaEAA-Mn = somatória das concentrações de todos os elementos menos a concentração de Mn

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 -ADAMS, W.J.; KIMERLE, R.A.; BARRET JR., J.W. Sediment quality and aquatic life assesment. *Environ. Sci. Technol.* v. 26, n. 10, p. 1864-1875, 1992.
- 2 -ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. New York,N.Springer-Verlag, 1986.
- 3 – ALBA, J.M.F., *Análise e integração de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto em um setor do cristalino uruguaio*. São Paulo, 1998. Tese (Doutoramento) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- 4 - ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. Glasgow, UK.: Blackie Academic and Professional, 1995.
- 5 - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Part 3000, Metals. In: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed., p. 3.1-3.106, 1995.
- 6 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Water and environmental technology. 1986 ANNUAL book of ASTM standards. In: Section IV: Inorganic constituents. v. 11.01, p. 303-480.
- 7 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Water and environmental technology. 1986 ANNUAL book of ASTM standards. vol. 11-02, p. 712-777.
- 8 - BELKIN, H.E.; SPARCK, H.M. Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokvin River, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, n. 22, p. 106-110, 1993.

- 9 - BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Interfaculty Reactor Institut, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, p. 147, 1996.
- 10 - BRUGMANN, L. Metals in sediments and suspended matter of the River Elbe. *Science of the Total Environment*, n. 159, p. 53-65, 1995.
- 11 - BRULAND, K. W.; BERTINE, K.; KOIDE, M.; GOLDBERG, E.D. History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technology*, v. 8 n. 5, p. 425-432, 1974.
- 12 - BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution* n. 76, p. 89-131, 1992.
- 13 - BULNAYEV, A.I.; VAKCHROMEYEV, G.S. Instrumental neutron activation analysis of two new geochemical reference samples: bottom silt from Lake Baikal and brown coal ash, ZUK-1. *Geostand. Newsl.* v. 17, n. 2, p. 205, 1993.
- 14 - BULNAYEV, A.I. Neutron activation analysis investigation of the composition and geochemical peculiarities of Lake Baikal bottom sediments. *Analyst* n. 120, p.1445, 1995.
- 15 - CARRAL, E.; PUENTE, X.; VILLARES, R.; CARBALLEIRA, A. Background heavy metals levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis. *The Science of the Total Environment*, n. 172, p. 175-188, 1995.
- 16 - CETESB, *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo em 1988*, p.138-139, 1989.
- 17 - CETESB, *Relatório de situação dos recursos hídricos de 1995*, CBH-SMT, Comitê da bacia hidrográfica dos Rios Sorocaba e Médio Tietê e CETESB, p.30, 1995.

- 18 - CETESB, *Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986*, in Série Documentos, Seção III, Legislação Federal - Controle da Poluição Ambiental, CETESB, p. 24-34, 1992
- 19 - CHATTOPADHYAY ,A.; KATZ, S. A. Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis. *J. of Radioanalytical Chemistry*, n. 46, p.321-332, 1978.
- 20 - CRESPI, V.C.; GENOVA, N.; TOSITTI, L.; TUBERTINI, O.; BETTOLI, G.; ODDONE, M.; MELONI, S.; BERZERO, A. Trace elements distribution in antarctic sediments by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*. v.168, n. 1, p. 107-114, 1993.
- 21 - DASSENAKIS, M.; DEGAITA, A.; SCULLES, M. Trace metals in sediments of mediterranean estuary affected by human activities (Achellos River estuary, Greece). *The Science of Total Environment*. n. 168, p. 19-31, 1995.
- 22 - DAUVALTER, V. Heavy metals in lake sediments of the Kola Peninsula, Russia. *The Science of the Total Environment*, n. 158, p. 51-61, 1994.
- 23 - DAVIDSON, C.M.; DUNCAN, A.L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M.; GARDEN, L. M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, n. 363, p. 45-55 , 1998.
- 24 - DAVIS, J. *Statistics and Data Analysis in Geology*. New York, Willey, 645 p., 1986.
- 25 - DINESCU, L.C.; DULIU, O.G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N.G.; VANGHELIE, I.M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake ( Danube Delta ) sediments by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. v. 238, n. 1-2, p. 75-81, 1998.

- 26 - ESTEVES, F.A. *Fundamentos de limnologia*, Rio de Janeiro, RJ.: Interciência, p.273-303, 1988.
- 27 - FIEDLER, H.D.; LOPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G. Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst*, n. 119, p.1109-1114, 1994.
- 28 - FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; DRUDE, L.L. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Environmental Technology Letters*, n. 5, p. 567-575, 1984.
- 29 - FLORIAN, D.; BARNES, R.M.; KNAPP, G. Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. *Fresenius J. Anal. Chem.* n. 362, p. 558-565, 1998.
- 30 - FONG, B.B.; CHATT, A. Characterization of deep sea sediments by INAA for radioactive waste management purposes; *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 110, n. 1, p. 135, 1987.
- 31 - FORSTNER, U. Metal speciation – General concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 51, p. 5-23, 1993.
- 32 - GOLDBERG, E.D.; GRIFFIN, J.J.; HODGE, V.; KOIDE, M. Pollution history of the Savannah River estuary. *Environmental Science & Technology*, v. 13, n. 5, p. 588-594, 1979.
- 33 - GRIEPINK, B. Some considerations with regard to the quality of results of analysis of trace element extractable contents in soil and sediment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, n. 51, p. 123-128, 1993.
- 34 - HEIT, M.; KLUSEK, C. S.; VOLCHOK, H. L. Time history of trace elements in sediments from Standley lake, Colorado. *Environment International*, v. 4, p. 229-237, 1980.

- 35 - HITACHI. *Z8100 Atomic absorption operating handbook*, Hitachi, 1990.
- 36 - HOFFMAN, E.L. Instrumental neutron activation analysis in geoanalysis. *J. Geochem. Expl.*, n. 44 , p. 297, 1992.
- 37 - HORVAT, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. *International Atomic Energy Agency*. W.Baeyens, p. 1-31, 1996.
- 38 - IAEA - TECDOC - 564, Practical Aspects of Operating a Neutron Analysis Laboratory, *International Atomic Energy Agency*, Viena, 1990.
- 39 - IUPAC, *The determination of trace metals in natural waters*, West, T.S., Blackwell Scientific, p. 10-49, 1988.
- 40 - JAMES, W.D.; BOOTHE, P.N. Ocean - sediment analysis by neutron activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 123, n.1, p. 295, 1988.
- 41 - AL JUNDI, J. ; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G. Elemental analysis of the marine sediment reference materials Mess-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 174, n. 1 , p. 45, 1993.
- 42 - KANE, J. S. Leach data vs total: wich is relevant for SRMs *Fresenius J. Anal. Chem.*, n. 352, p. 209-213, 1995.
- 43 - KINGSTON, H. M.; GREENBERG, R. R. An elemental ratioing technique for assessing concentration data from a complex water system. *Environment International*, v. 10, p. 153-161, 1984.
- 44 - LIU, PULING; R., E., JERVIS. Comparison of major and trace components of chinese and Canadian soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 161, n. 1, p. 215-225, 1992.

- 45 - MADARO, M.; MOAURO, A. Trace element determination in rocks and sediments by Neutron Activation Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 114, n. 2, p. 337-343, 1987.
- 46 - MALM, O; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W. R.; SOUZA, C. M. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análises de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e cultura*, v. 41, n. 1, p.88-92, 1989.
- 47 - MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry, 5th ed., Fla.: Lewis, 1991.
- 48 - MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry, 6th. ed., Fla.: CRC, 1994.
- 49 - MONIZ, A. C. *Elementos de pedologia*, USP – Polígono, São Paulo,SP, p. 459, 1972.
- 50 - NRIAGU, J.O. A global assesment of natural sources of atmosferic trace metals. *Nature*, v. 338, p. 47-49, 1989.
- 51 - NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assesment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, n. 333, p. 134-139, 1988.
- 52 - ODUOZA, C.F.; MIAPHEN, I. K. Assesment of trace metal extraction techniques with reference to aquatic sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, n. 347, p. 243-246, 1993.
- 53 - PAI, S.; LIN, F.; TSENG, C.; SHEU, D. Optimization of heating programs of GFEEA for the determination of Cd, Cu, Ni, and Pb in sediments using sequential extraction technique. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 50, p. 193-205, 1993.

- 54 - PARRY, S.J. The role of neutron activation analysis with radiochemistry in geoanalysis. *J. Geochem. Expl.*, n. 44, p. 321, 1992.
- 55 - PERESDOV, V. F.; CHINAEVA, V. P.; GUNDORINA, S. F.; OSTROVNAYA, T. M. Analysis of soil and pine-needle data from northern terrestrial ecosystems. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 207, n.2, p. 295-302, 1996.
- 56 - PESTANA ,M.H.D.; FORMOSO , M.L.L.; TEIXEIRA, E.C. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brazil. *J. of Geochemical Exploration*, n. 58, p. 133-143, 1997.
- 57 - QUEVAUVILLER, PH.; SLOOT, H.A.; URE, A.; MUNTAU, H.; GÓMEZ, A.; RAURET, G. Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assesment. *The Science of Total Environment*, n. 178, p. 133-139, 1996.
- 58 - QUEVAUVILLER, PH.; URE, A. M.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, 1992.
- 59 - QUEVAUVILLER, PH.; URE, A.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Improvement of analytical measurements within the BCR- Programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, n. 51, p. 129-134, 1993a.
- 60 - QUEVAUVILLER,PH.; DONARD, O.F.X.; MAIER, E.A.; GRIEPINK, B. Improvements of speciation analysis in environmental matrices. *Mikrochimica Acta*, n. 109, p. 169-190, 1992.
- 61 - QUEVAUVILLER,PH.; RAURET, G.; GRIEPINK, B. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, n. 51, p. 231-235, 1993b.

- 62 - RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, n. 46, p. 449-455, 1998.
- 63 - RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCI, P.H.; BIANCHI, T.S. History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, Texas. *Environ. Sci. Technol*, n. 29, p. 1495-1503, 1995.
- 64 - REDDY, M. M. Variations in bottom sediment nutrient and metal concentrations in the Genesee River Watershed, New York. *Environment International*, v. 2, p. 9-12, 1979.
- 65 - ROBINSON, L.; DYER, F.F.; COMBS, D.W.; WADE, J.W.; TEASLEY, N.A.; CARLTON, J.E.; ONDRACEK, A.L.; STOKELY, J.R. Determination of Hg and other trace elements in soils using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 179, n. 2, p. 305, 1994.
- 66 - ROSS, G.R.; GUEVARA, S.R.; ARRIBÉRE, M.A.; KESTELMAN, A.J. 4<sup>th</sup>. Meeting on Nuclear Applications, *IV ENAN Proceedings*, vol. 1.
- 67 - SAHUQUILLO., A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; HATJE, V. Sequential extraction of trace metals from sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, n. 351, p. 197-203, 1995.
- 68 - SIAKA, M.; OWENS, C. M.; BIRCH, G. F. Evaluation of some digestion methods for the determination of heavy metals in sediment samples by flame-EAA. *Analytical Letters*, v. 31, n. 4, p. 703-718, 1998.
- 69 - SMITH, R. G. Determination of mercury in environmental samples by isotope dilution/ICPMS. *Anal. Chem.*, n. 65, p. 2485-2488, 1993.
- 70 - TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 64, p. 171-177, 1996.

- 71 - TAYLOR, S. R.; Mc LENNAN, S. M., *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., p. 25-27, 1985.
- 72 - TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844-850, 1979.
- 73 - UNEP/IOC/IAEA: Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Reference Methods for Marine Pollution Studies* n. 63, UNEP, p. 36-39, 1995.
- 74 - URE, A.; QUEVAUVILLER, PH.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. *Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. BCR Information*. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1993. (EUR 14763 EN)
- 75 - VAEUMANN, R.; ESTEINNES, E.; GUINN, V.P. Feasibility of instrumental neutron activation analysis for trace element studies in natural soils. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 168, n. 1, p.61-68, 1993.
- 76 - VAN DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst*, n. 116, p. 347-351, 1991.
- 77 - VAN DELFT, W. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soil by cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, n. 209, p. 147-156, 1988.
- 78 - WALDRON, H. A. *Metals in the environment*. London, England: Academic, 1980.
- 79 - WINDOM, H.L.; SCHROPP, S.J.; CALDER, F.D.; RYAN, J.D.; SMITH, R.G.; BURNEY, L.C.; LEVIS, F.G.; RAULINSON, C.H. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technology*, v. 23, n. 3, p. 314-320, 1989.