

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ELEMENTOS TRAÇO EM PERFIL DE SEDIMENTO DO RIO TIETÊ, PELA TÉCNICA DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Amanda P. Ambrosio¹, Thaís M. Igarí¹, Flávio R. Rocha², Déborah I.T. Fávaro¹

¹Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN-CRPq, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP), Av. Professor Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, Brazil,

amandapitta18@gmail.com, defavaro@ipen.br,

RESUMO

O rio Tietê é composto por seis sub-bacias hidrográficas, com 1100 km de extensão sendo um dos rios mais poluídos do mundo. O presente estudo apresenta a avaliação da concentração de metais e elementos traço em um perfil de sedimento, coletado na região de Itú, região do médio Tietê. Utilizou-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental e determinou-se a concentração de As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn. Os impactos antropogênicos foram avaliados a partir das ferramentas de Fator de Enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*Igeo*). Comparando-se os valores de *Igeo* com os valores de FE, verificou-se que somente os elementos As, Br e Zn parecem apresentar influência antrópica no perfil de sedimento analisado. Comparando-se os valores orientadores TEL e PEL para classificação de qualidade de sedimentos, para o semi-metal As e os metais Cr e Zn, observou-se que para As, a metade das amostras analisadas apresentaram valores de concentração < TEL (5,9 mg kg⁻¹), indicando uma ótima qualidade de sedimentos para esse elemento. Para o Cr, observou-se que nenhuma das amostras apresentou valores de concentração < TEL (37,5 mg kg⁻¹), sendo a maior parte com valores entre > 63,7 e < 90 mg kg⁻¹. Para o Zn, somente as amostras correspondentes às profundidades de 26 a 28 cm e 32 a 34 cm apresentaram valores < TEL (123 mg kg⁻¹) e nenhuma das demais, excedeu os valores de PEL (473 mg kg⁻¹).

Palavras chave: metais, elementos traço, sedimentos, INAA, testemunho, rio Tietê.

1. INTRODUÇÃO

O Tietê é o mais importante rio do Estado de São Paulo devido, principalmente, ao seu potencial hidroelétrico, o qual é bem explorado em quase toda a sua extensão de 1.100 km. Com o crescimento populacional e industrial da cidade de São Paulo, o rio Tietê passou a ser fortemente influenciado pela geração, sem controle, de esgotos domésticos e industriais, deteriorando a qualidade de suas águas e sedimentos e também um dos rios mais poluídos do mundo, especialmente no trecho do município de São Paulo. [1]

Os sedimentos de fundo desempenham um papel importante no estudo de poluição dos rios por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Agem como carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles, e podem ser ressolubilizados para a água por mudanças nas condições ambientais [2].

No Brasil, até o presente momento, foram feitos alguns estudos com sedimentos na bacia do Rio Tietê. Nascimento & Mozetto [3], avaliaram as concentrações de metais e metalóides em sedimentos de fundo na bacia do Rio Tietê. As diferenças mais significativas nas concentrações médias dos elementos analisados, nas regiões Alto e Médio Tietê, foram encontradas para os metais Cu, V, Ti, Pb, Th e U e em comparação com Baixo-Médio Tietê, diferenças nas concentrações dos metais Ti, Cr, Cu e Ni. [3]

Mortatti e colaboradores [1] avaliaram a distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do Rio Tietê. Observaram, para a maioria dos metais pesados identificados nos sedimentos de fundo do rio Tietê, elevadas concentrações junto às estações de Santana do Parnaíba e Tietê, regiões à jusante da zona metropolitana, conhecida como “grande São Paulo”, receptoras de grande carga de efluentes urbanos sem tratamento prévio [1].

Em outro estudo, Mortatti e colaboradores [4] estudaram a distribuição e possível origem de metais pesados nos sedimentos de fundo, ao longo da bacia do Alto Tietê. Nesse estudo aplicaram a normalização geoquímica sucessiva, onde foi possível verificar, de maneira geral, que os metais pesados analisados apresentaram distribuições homogêneas ao longo dos perfis amostrados, com exceção do Cu, o qual se mostrou mais concentrado na parte superficial dos sedimentos [4].

Almeida e colaboradores [5] fizeram um estudo comparativo da qualidade dos sedimentos de reservatórios do Rio Tietê, onde observaram que os reservatórios de Rasgão e Billings apresentaram a pior qualidade de sedimento, seguidos por Barra Bonita e Bariri. A distribuição espacial dos sedimentos potencialmente tóxicos acompanhou o grau de trofia do rio, ou seja, a qualidade dos ecossistemas melhorou com a distância da Região Metropolitana de São Paulo, evidenciando que a origem da maioria das substâncias poluidoras é oriunda dessa região [6].

Bevilacqua e colaboradores [6], estudaram a extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, onde as amostras que apresentaram baixos valores de E_h sugeriram um nível elevado de estagnação e anaerobiose, caracterizando-se assim um ambiente fortemente impactado por poluição, especialmente de origem orgânica, desde a região metropolitana até a entrada do Reservatório de Barra Bonita [6].

Favaro e colaboradores [7] quantificaram elementos maiores e traço em sedimentos coletados em 5 pontos do rio Tietê, em 3 campanhas de amostragem, desde a sua cabeceira até a cidade de Suzano. Os elementos maiores foram quantificados por FRX e traços, por NAA. Os metais foram determinados por GF AAS (Cd e Pb) e CV AAS (Hg) após digestão pelo método US EPA 3051 e comparados com os valores orientadores TEL e PEL. As amostras P₃ e P₄, situadas perto de áreas industrializadas, apresentaram os maiores valores de concentração principalmente para Hg e Pb. Observou-se um forte enriquecimento para As, Br, Sb, Th, U e Zn obtidos por NAA, quando comparados aos valores da crosta. Os resultados evidenciaram contaminação por efluentes industriais e esgotos mesmo relativamente próximos à cabeceira do rio Tietê. Os piores efeitos biológicos (toxicidade aguda) em testes com organismo bentônico *Hyalella azteca*, também foram observados nos pontos P₃ e P₄.

Desta forma, as análises de metais pesados em sedimentos fluviais têm contribuído, de forma significativa, para melhor compreensão das concentrações e grau de toxicidade desses metais

em função das influências antrópicas em bacias de drenagem, relacionados aos efluentes domésticos, industriais e agrícolas.

Em vista do acima exposto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a concentração de metais e elementos traço em amostras de perfil de sedimento, coletado na região de Itú, região do Médio Tietê. O perfil, fatiado a cada 2 cm, foi analisado pela técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e os seguintes elementos foram determinados: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn. Para o semi-metal As e os metais Cr e Zn os valores de concentração obtidos foram comparados aos valores guias do *Environmental Canada* (TEL e PEL) [8]. Também foram estimados os impactos antropogênicos a partir das ferramentas de Fator de Enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (*Igeo*). O FE foi calculado utilizando-se o Sc como elemento normalizador e os valores do folhelho médio do NASC (*North American Shale Composite*), como valores de referência.

O presente estudo faz parte de um projeto de pesquisa que tem por objetivo avaliar a concentração de metais e elementos traço presentes em sedimentos (superficial e testemunhos) do Rio Tietê, desde a sua nascente até a sua foz no Rio Paraná.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Local de Estudo

Conforme já mencionado, o projeto irá avaliar a concentração de metais e elementos traço presentes no sedimento do Rio Tietê desde sua nascente até o encontro com as águas do Rio Paraná (foz). Serão coletadas amostras de sedimento (34 pontos de amostragem) abrangendo os trechos do Alto, Médio, Tietê/Jacaré, Tietê/Batalha e baixo Rio Tietê, nos pontos descritos, subdivididos nos trechos do rio. Os pontos de amostragem foram escolhidos de acordo com a contribuição das bacias de drenagem no rio Tietê e que levam a carga poluidora para o rio.

A Figura 1 apresenta a localização dos pontos de coleta e áreas de 1 a 6 no mapa, correspondem as seguintes regiões:

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

O ponto de coleta do testemunho apresentado nesse estudo corresponde ao ponto 5, situado na região 2, Médio Tietê, cidade de Salto de Itú (Condomínio Terras de Santa Rosa – Salto de Itú- Rod. do Açúcar; Coordenada: 23° 10' 18" S 47° 22' 37").

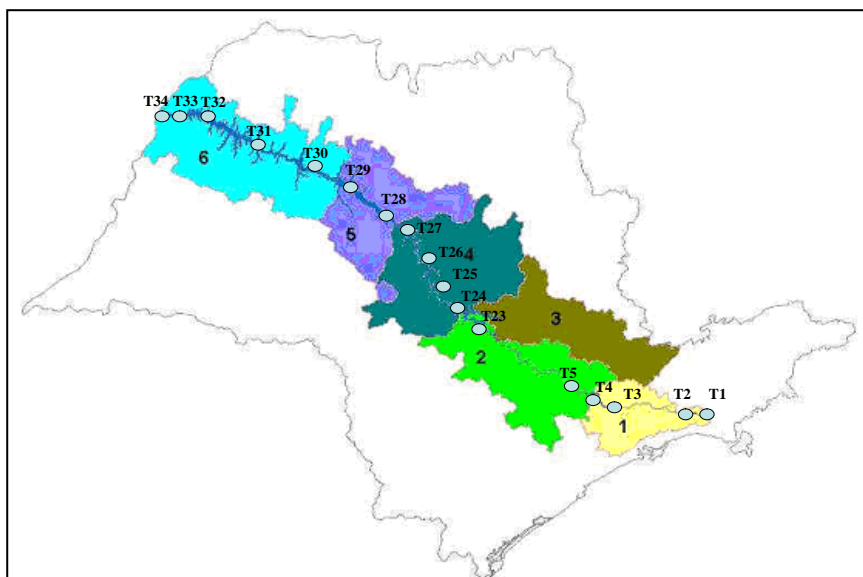


Figura 1: Localização do ponto de amostragem (T5)

2.2. Preparo das amostras de sedimentos (testemunho)

O testemunho de sedimento foi coletado com o auxílio de um amostrador desenvolvido a partir de um modelo “core sample”, ao qual foi acoplado um tubo de PVC de 100 cm de comprimento com aproximadamente 70 mm de diâmetro.

Logo após a coleta, o testemunho foi congelado e mantido em freezer até o momento da sua abertura. Retirou-se o testemunho do freezer um dia antes da sua abertura e fatiou-se o mesmo, a cada 2 cm no laboratório. No laboratório, uma parte das amostras já fatiadas a cada 2 cm, foram separadas para análise granulométrica e datação pelo método do ^{210}Pb . A outra parte, foi seca em estufa ventilada a 40°C até massa constante, peneirada para separação da fração inferior a 2 mm. Em seguida as amostras foram quarteadas, moídas em almofariz de ágata e passadas novamente em peneiras de granulometria de 115 mesh. Esse procedimento se faz necessário para melhor homogeneidade das amostras para análises químicas.

O testemunho coletado no presente estudo apresentou 41 cm de profundidade, gerando 20 amostras de sedimento para análise, sendo que a última amostra do testemunho correspondeu aos últimos 3 cm.

2.3. Determinação de Metais e Elementos Traço por INAA

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

presentes na amostra pela comparação das áreas de picos referentes à contagem dos elementos do padrão, que é ativado juntamente com a amostra.

2.3.1 Irradiação das amostras e espectrometria gama

Cerca de 150 mg de cada amostra (duplicata) e de material de referência foram acondicionados em pequenos invólucros de duplo polietileno previamente descontaminados com HNO₃ diluído e água ultra pura (Milli-Q). Amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a 5 10¹² n cm⁻² s⁻¹, por um período de oito horas e duas séries de contagem foram realizadas. Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados, em termos de exatidão e precisão foram: *Soil-5* (IAEA), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e *BEN* (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados de concentração para quase todos os elementos analisados.

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro gama da marca CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV no pico de 121,97 keV do ⁵⁷Co e de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co, respectivamente. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de sete dias, por uma hora para amostras e materiais de referência. Os radioisótopos de T_{1/2} (tempo de meia vida) intermediária ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴⁷Ca, ⁴²K, ²⁴Na, ²³⁹Np e ¹²²Sb foram determinados. 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 radioisótopos de T_{1/2} longa: ¹³¹Ba, ⁶⁰Co, ⁵⁷Cr, ¹³⁴Cs, ⁵⁹Fe, ¹⁸¹Hf, ²³³Pa, ⁸⁶Rb, ¹²⁴Sb, ⁴⁶Sc, ¹⁸²Ta e ⁶⁵Zn foram determinados.

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

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

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

Onde:

C_i: concentração do elemento i na análise do MR;

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

σ_i: incerteza da concentração do elemento i na análise do MR;

σ_{ref,i}: incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

No caso da técnica de INAA, o uso do valor de “Z” para aprovação dos resultados considera que se $|Z| < 3$, tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado [9].

2.4. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Para se estimar os impactos antropogênicos em sedimentos, é comum se calcular o fator de enriquecimento (FE) normalizado para concentrações acima do nível “background”. O FE é definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, onde se avalia a extensão da poluição por metais [10]. No presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador, um dos elementos indicados para propósitos de normalização [11]. Os valores do Fator de Enriquecimento (FE) podem ser obtidos através da equação 2:

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

Onde:

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

$(C_x / C_{ref})_{"Background"}$: relação entre o elemento e o elemento normalizador na amostra de referencia ou “background”.

No presente estudo, o FE foi calculado utilizando-se os valores do folhelho médio do NASC (*North American Shale Composite*), como valores de referência [12]. Se $0,5 < FE < 1,5$ a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de $1,5$ indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor de FE, mais grave a contribuição antropogênica [13].

2.5 Cálculo do Índice de Geoacumulação (*Igeo*)

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

O índice de geoacumulação (*Igeo*) foi determinado, pela primeira vez, através da equação de Müller (1979) [14], que foi usada também no presente estudo:

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

Onde:

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

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

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Para a verificação da precisão e exatidão do método de INAA, foi utilizado o método do *Z-Score* (Z_i) [9]. Somente foram calculados os valores de Z para os elementos que possuem valores certificados de concentração. Valores de informação foram excluídos dessa verificação.

Conforme pode ser visto pelas Figuras de 2 a 4, todos os elementos analisados, nos 3 materiais de referência analisados, apresentaram valores de Z dentro do intervalo de -3 a 3, indicando uma boa precisão e exatidão do método de INAA.

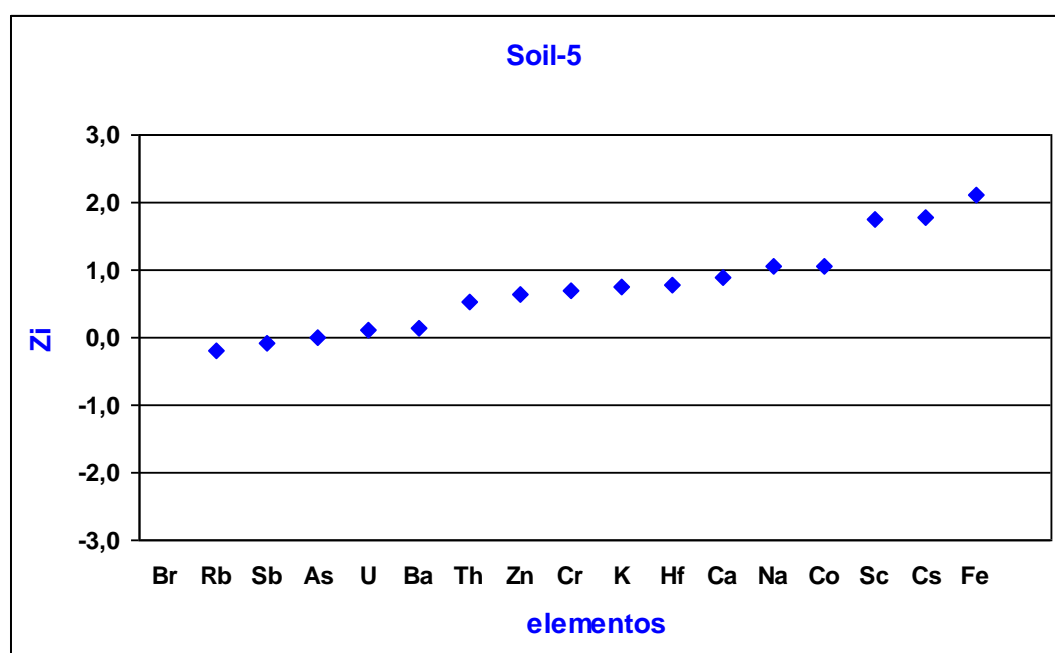


Figura 2: *Z-Score* para o material de referência *Soil-5*

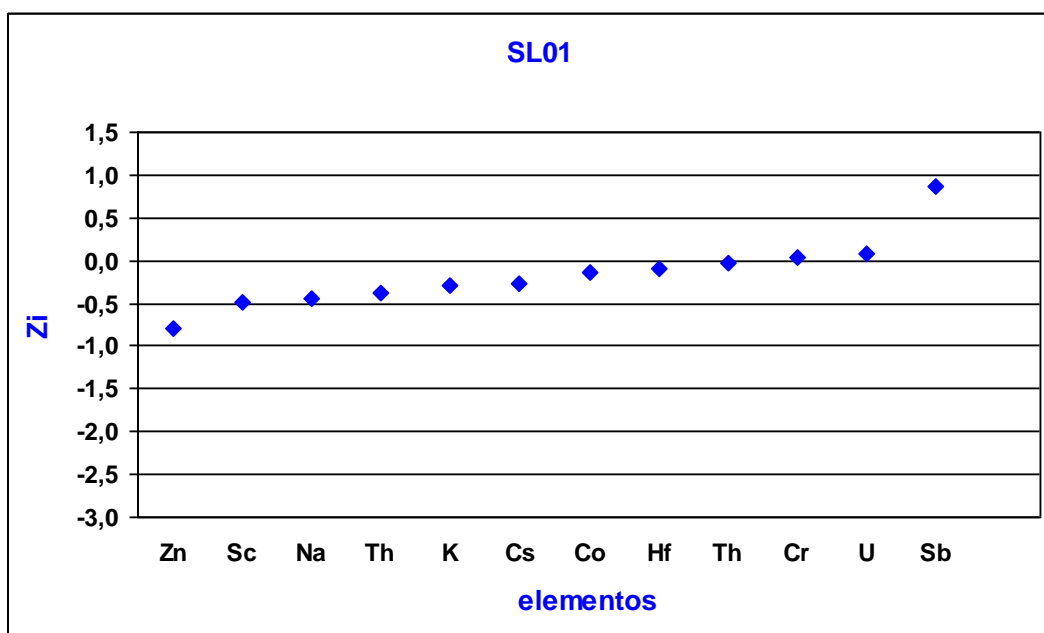


Figura 3: Z-Score para o material de referência SL01

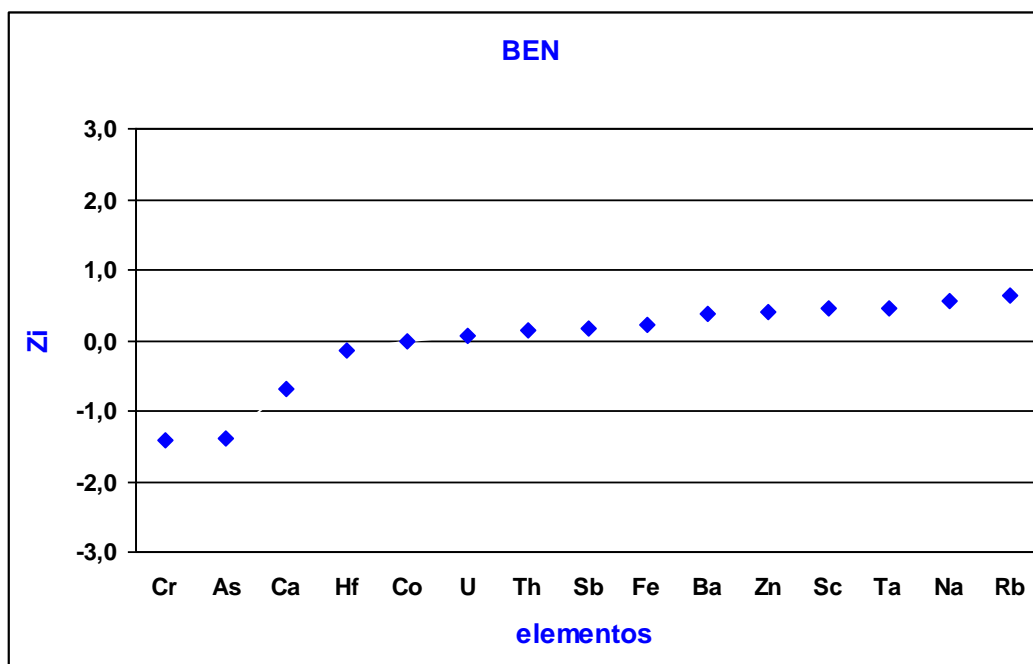


Figura 4: Gráfico do Z-Score para os materiais de referência BEN

As Figuras de 5 a 8 apresentam os valores de concentração obtidos por INAA em função da profundidade, agrupados por ordem de concentração, no testemunho de sedimento analisado. Pela análise das figuras, podemos destacar 3 categorias de comportamento dos elementos:

- 1) Elementos que apresentaram, em geral, decréscimo de concentração com a profundidade:
Cr, Na, Rb e Zn;

2) Elementos que apresentaram, em geral, aumento de concentração com a profundidade: As e Cs;

3) Elementos que não apresentaram, em geral, variação acentuada de concentração com a profundidade: Ba, Br, Co, Fe, Hf, Sc, Ta, Th e U.

Entretanto vale ressaltar que alguns elementos apresentaram um aumento significativo de concentração na última camada do perfil, a saber: As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Th e U.

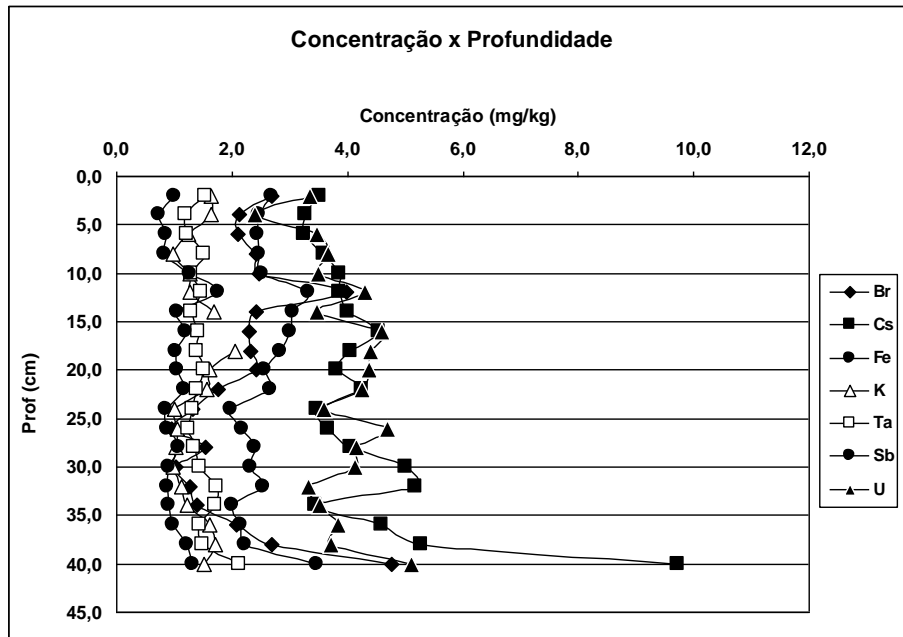


Figura 5: Variação de concentração (mg kg^{-1}) x profundidade (cm), para os elementos que apresentaram valores de concentração entre 1 e 5 mg kg^{-1}

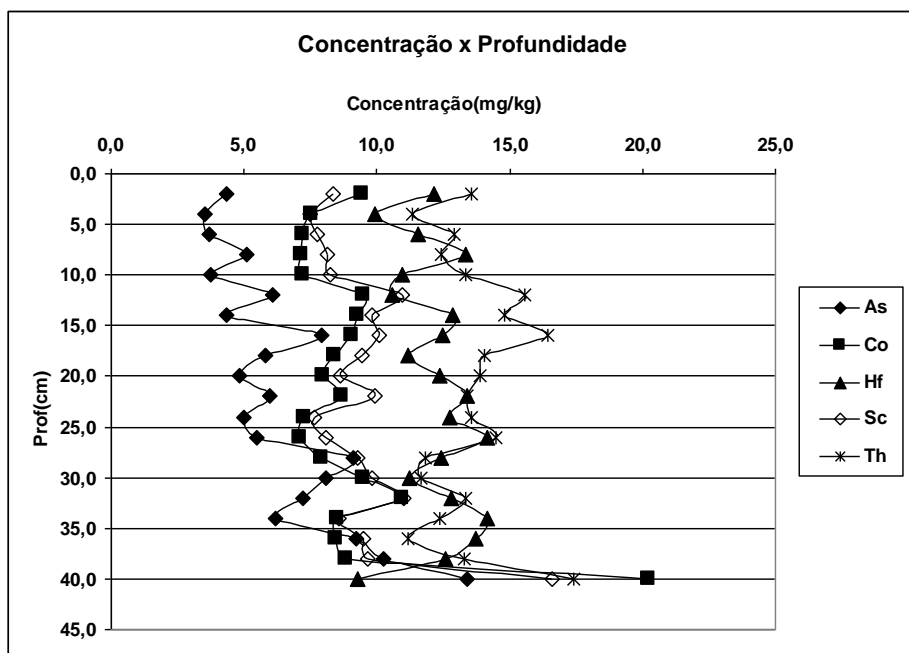


Figura 6: Variação de concentração (mg kg^{-1}) x profundidade (cm) para os elementos que apresentaram valores de concentração entre 3 e 15 mg kg^{-1}

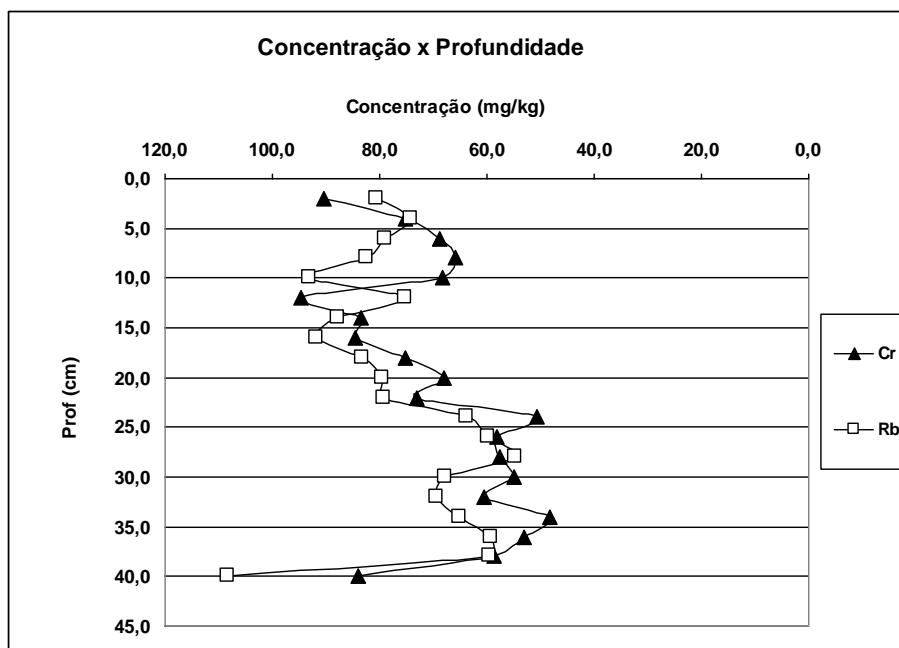


Figura 7: Variação de concentração (mg kg^{-1}) x profundidade (cm) para os elementos Cr e Rb que apresentaram valores de concentração entre 50 e 110 mg kg^{-1}

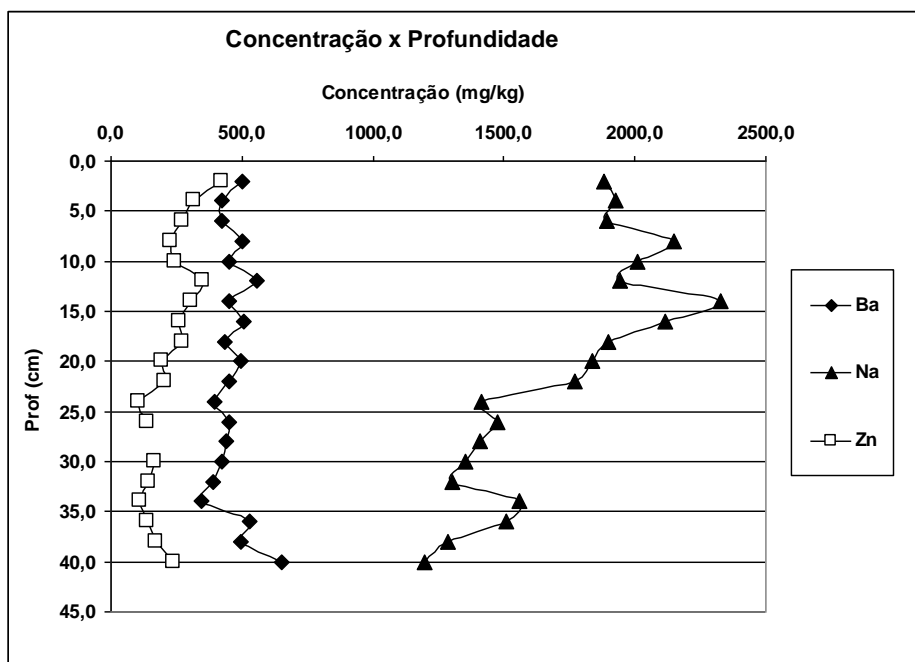


Figura 8: Variação de concentração (mg kg^{-1}) x profundidade (cm), para os elementos que apresentaram valores de concentração entre 100 e 3000 mg kg^{-1}

3.3 Resultados do Fator de Enriquecimento (FE)

A partir dos resultados obtidos de concentração por INAA, foram calculados os FE, utilizando-se os valores do NASC como valores de referência. Obtiveram-se $\text{FE} < 2$ para a maioria dos elementos analisados, indicando um não enriquecimento em relação aos valores do NASC; $2 < \text{FE} < 5$, moderadamente enriquecido, para os elementos Hf, Ta, Th e U; $5 < \text{FE} < 20$, significativamente enriquecido, para As nas quatro amostras mais profundas (32-41cm), para Br, na maioria das amostras e Zn nas amostras na profundidade de 0 a 18 cm. A Figura 9 apresenta os $\text{FE} > 1,5$ para os elementos analisados. Observou-se um comportamento bastante similar para os elementos As, Br, Hf, Ta, Th, U e Zn, que apresentaram $\text{FE} > 1,5$, indicativo da presença de contribuição antrópica para esses elementos.

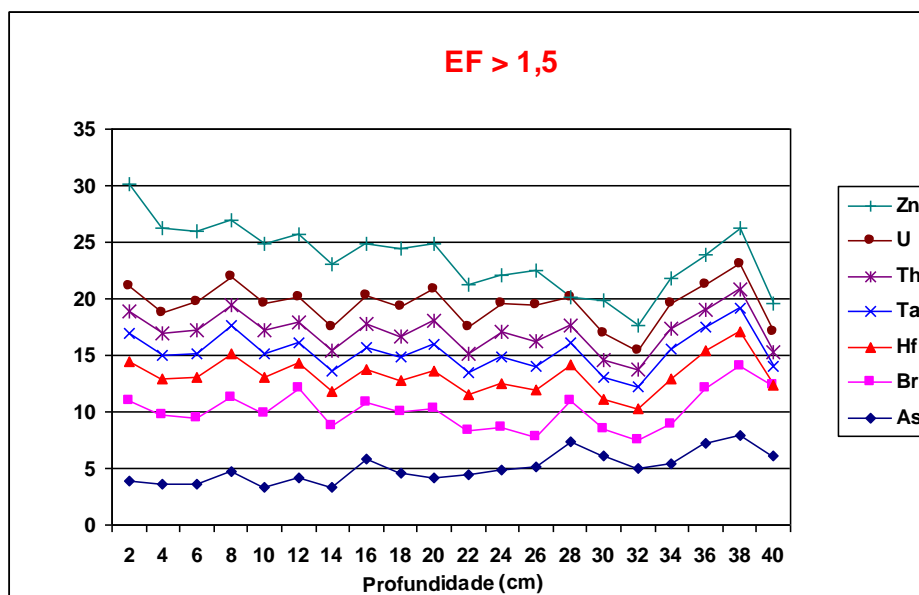


Figura 9: Fator de Enriquecimento (FE) > 1,5, para os elementos analisados

3.4. Resultados dos valores de *Igeo*

A Figura 10 apresenta os valores de *Igeo*, para os elementos analisados que apresentaram valores de *Igeo* > 0,5. Em geral, a maioria dos elementos apresentaram valores *Igeo* < 0, considerados como valores basais. Foram encontrados $0 < IGEO < 1$, não poluído, para Hf em todas as profundidades do testemunho; $1 < IGEO < 2$, moderadamente poluído para As nas profundidades de 26-41 cm, Br para a maioria das amostras e Zn, para as amostras de 0-18 cm de profundidade.

Comparando-se os valores de *Igeo* com os valores de FE, verificou-se que somente os elementos As, Br e Zn parecem apresentar influência antrópica no perfil de sedimento analisado.

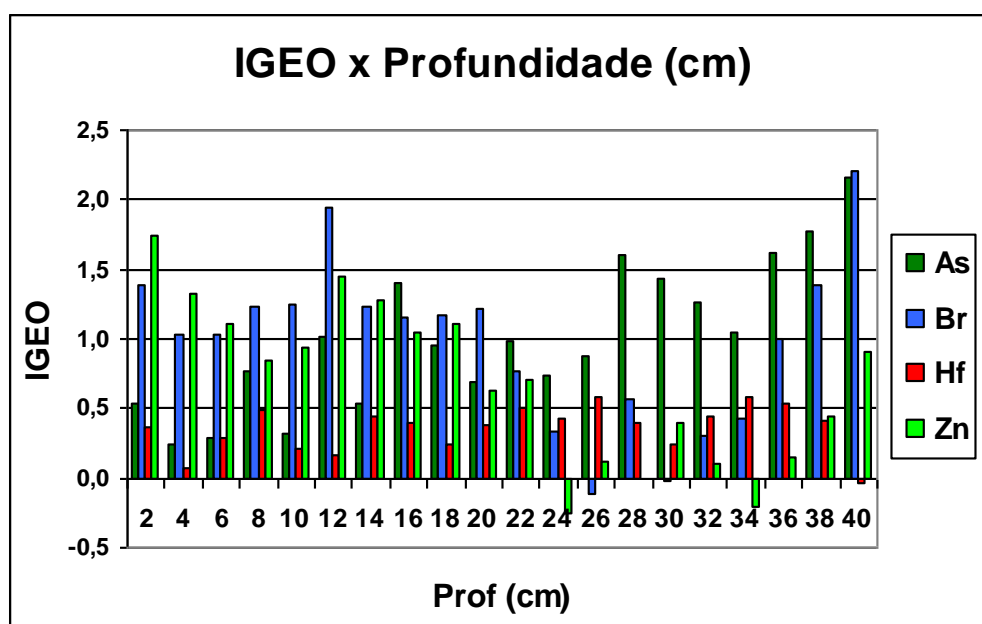


Figura 10: Valores de *Igeo* em função da profundidade (cm), para os elementos As, Br, Hf e Zn

3.5. Comparação com os valores orientadores TEL e PEL

A Tabela 1 apresenta os valores orientadores para avaliação da qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (água doce) utilizada pela CETEB [15] e as Figuras de 11 a 13, apresentam os valores de concentração para os elementos As, Cr e Zn encontrados no presente estudo, comparados aos valores orientadores TEL e PEL. TEL representa a concentração abaixo da qual são esperados raramente a ocorrência de efeitos biológicos adversos e PEL, nível acima do qual são frequentemente esperados a ocorrência de efeitos adversos a biota aquática. [8]

Comparando-se os valores orientadores TEL e PEL para o semi-metal As, observou-se que metade das amostras apresentaram valores de concentração $< \text{TEL}$ ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), indicando uma ótima qualidade dos sedimentos para esse elemento. Entretanto as demais amostras, apresentaram concentrações de As com classificação entre boa ($\geq 5,9$ - $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e regular ($>11,5$ - $<17,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Nenhuma das amostras de sedimento excedeu os valores de PEL ($25,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 11).

Para o Cr, observou-se que nenhuma das amostras analisadas apresentou valores de concentração $< \text{TEL}$ ($37,5 \text{ mg kg}^{-1}$). A maior parte das amostras apresentou valores $\geq 37,3$ - $63,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $>63,7$ - $<90,0 \text{ mg kg}^{-1}$, com classificação boa e regular, respectivamente. Nenhuma das amostras excedeu o valor de PEL (135 mg kg^{-1}) para Cr (Figura 12).

Para o Zn, somente as amostras correspondentes às profundidades 22 à 24cm e 32 à 34cm apresentaram valor $< \text{TEL}$ (123 mg kg^{-1}). As demais amostras apresentaram valores de concentração ≥ 213 - 219 mg kg^{-1} , >219 - $<315 \text{ mg kg}^{-1}$ e 315 - 473 mg kg^{-1} , correspondendo as classificações de boa, regular e ruim, respectivamente. Nenhuma das amostras excedeu os valores de PEL (473 mg kg^{-1}) para Zn (Figura 13).

Tabela 1: Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg^{-1}) (água doce) (CETESB, 2013) [15]

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

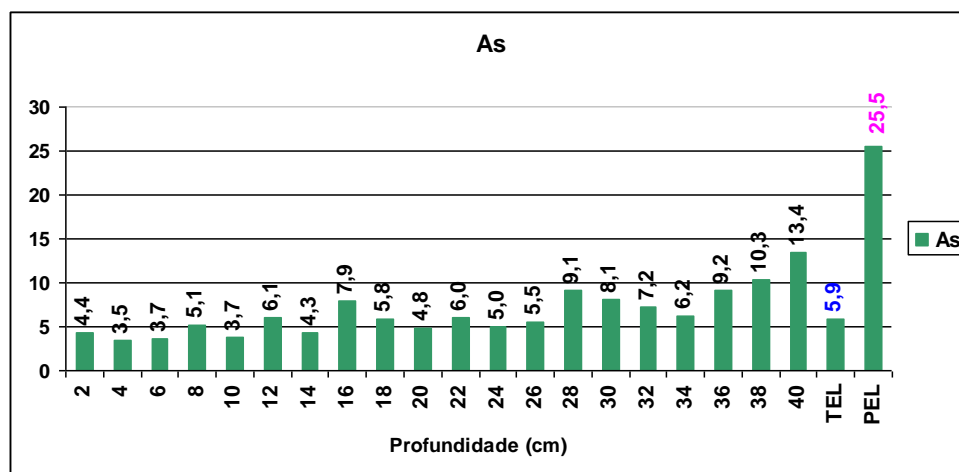


Figura 11: Valores de concentração para As (mg kg^{-1}) em comparação com os valores de TEL e PEL

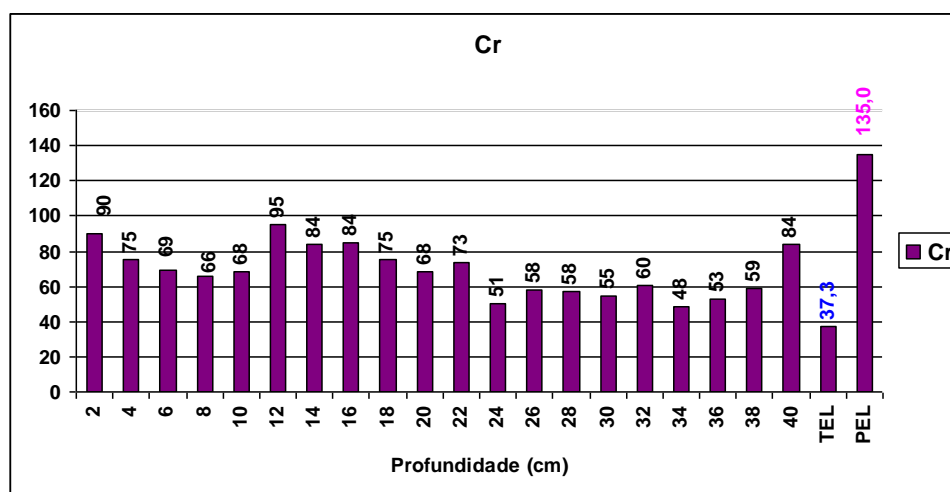


Figura 12: Valores de concentração para Cr (mg kg^{-1}) em comparação com os valores de TEL e PEL

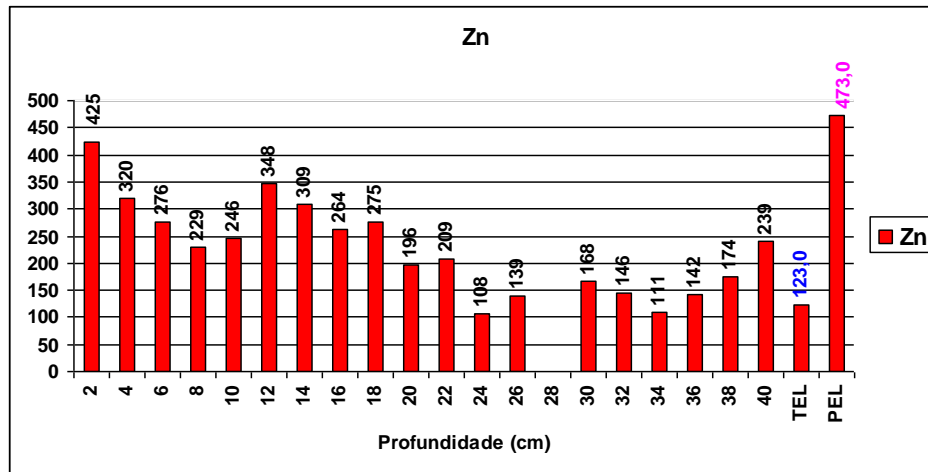


Figura 13: Valores de concentração para Zn (mg kg⁻¹) em comparação com os valores de TEL e PEL

4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA se mostrou uma técnica analítica precisa e exata para análise de alguns elementos maiores, traço e metais em sedimentos. A análise de testemunho de sedimentos, permitiu uma avaliação da variação de concentração dos elementos com a profundidade.

Quando o fator de enriquecimento (FE) foi calculado para os elementos determinados no presente estudo, utilizando-se os valores do NASC como referência e o Sc, como elemento normalizador, foram encontrados $FE < 1,5$ para a maioria dos elementos analisados, indicando um não enriquecimento em relação aos valores do NASC. Valores de $FE > 1,5$, indicativo de contribuição antrópica, foram encontrados para os elementos As, Br, Hf, Ta, Th, U e Zn.

Quando os valores de *Igeo* foram calculados, também se utilizando os valores do NASC como valores de referência, em geral, a maioria dos elementos apresentaram valores *Igeo* < 0 , considerados como valores basais. Foram encontrados $0 < Igeo < 1$, não poluído, para Hf em todas as profundidades do testemunho; $1 < Igeo < 2$, moderadamente poluído para As nas profundidades de 26-41 cm, Br para a maioria das amostras e Zn, para as amostras de 0-18 cm de profundidade.

Comparando-se os valores de *Igeo* com os valores de FE, verificou-se que somente os elementos As, Br e Zn parecem apresentar influência antrópica no perfil de testemunho de sedimento analisado.

Quando os valores de concentração de **As**, **Cr** e **Zn** foram comparados aos valores TEL e PEL, foram observados que o elemento **As** apresentou, ao longo do perfil, classificação de ótima a regular para esse elemento, principalmente para as amostras de maior profundidade. Para **Cr**, a maioria das amostras apresentou classificação entre boa e regular, principalmente para as amostras mais superficiais. Para o **Zn**, poucas amostras apresentaram qualidade ótima ($< TEL$), sendo a maioria classificada de boa a ruim, principalmente nas amostras mais superficiais do testemunho. Os valores de concentração para esses 3 elementos não

ultrapassaram os valores de PEL (classificação péssima), ao longo de todo o perfil de sedimento analisado.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. J. Mortatti, C. Hissler, J. Probst “Distribuição de Metais pesados nos Sedimentos de Fundo ao Longo da Bacia do Rio Tietê, S.P”. *Revista do Instituto de Geociências*, **Vol.10**, p. 3-11 (2010).
2. J.E. Bevilacqua. “*Estudos Sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê, S.P.*” Tese (Doutorado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (1996).
3. M. R. L. Nascimento and Mozeto, A. Antonio “Reference Values for Metal and Metalloid Concentrations in Bottom Sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil”. *Soil and Sediment Contamination*, **Vol 17**, p.269-278 (2008).
4. J. Mortatti, G.M. Moraes, C.H Kiang. “*Distribuição e possível origem de metais pesados no sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto Rio Tietê: Aplicação da normalização geoquímica sucessiva*” *Revista do Instituto de Geociências (UNESP - São Paulo)*, **Vol. 31 (2)**, p.175-184 (2012)
5. C.A. Almeida, O. Rocha “Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê” *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, **Vol 1 (2)**, p.141-145 (2006).
6. J.E. Bevilacqua, I.S. da Silva, J. Lichtig J.C Masini “Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo”. *Quím. Nova*, **Vol.32 (1)**, pp. 26-33 (2009).
7. D.I.T Favaro, G.F Alegre, S.I Borrely, W Vukan, A.S Vieira, S.M.O Oliveira. “Metal, major and trace element assessment of Tietê River Sediments”, São Paulo, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **Vol 229**, p. 797-805 (2014).
8. CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, (1999) <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/317> , acessado em 07/07/2015.
9. P. Bode, *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Delft, Interfaculty Reactor Institut Netherlands, p.147 (1996).
10. S. Aundry, J. Schaefer, G. Blanc, J-M. Jousnneau, “Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France)”, *Environmental Science and Pollution Research*, **Vol 132**, pp. 413-426 (2004).
11. F. C. Gomes, J. M. Godoy, M. L. D. P. Godoy, Z. L. Carvalho, R. T. Lopes, J. A. Sanchez-Cabeza, L. D. Lacerda, J. C. Wasserman, “Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study”, *Marine Pollution Bulletin*, **Vol 59**, pp. 123-133 (2009).

12. K. H. Wedepohl, "The composition of the continental crust" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol 59**, pp.1217-1232 (1995).
13. J. Zhang, C. L. Liu, "Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **Vol 54(6)**, pp.1051–1070 (2002).
14. F. C. Gomes, J. M. Godoy, M. L. D. P. Godoy, Z. L. Carvalho, R. T. Lopes, J. A. Sanchez-Cabeza, L. D. Lacerda, J. C. Wasserman, "Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study", *Marine Pollution Bulletin*, **Vol 59**, pp. 123-133 (2009).
15. CETESB. Cia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatórios. Disponíveis em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>. (2013), acessado em 07/07/2015.