

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais  
e Metalóides em Sedimentos Limnicos e Fluviais  
da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP.***

**MARCOS ROBERTO LOPES DO NASCIMENTO**

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS, NA ÁREA  
DE CONCENTRAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

São Carlos – SP  
2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

N244pv

Nascimento, Marcos Roberto Lopes do.

Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos limnicos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê, SP / Marcos Roberto Lopes do Nascimento . -- São Carlos : UFSCar, 2003, 111 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Sedimentos. 2. Metais pesados. 3. Valores de referência (química). I. Título.

CDD: 551.304 (20<sup>a</sup>)

Ao Sr. Osvaldo e Dona Nena,  
meus queridos pais,  
pelo incentivo aos estudos desde a tenra idade

À Nenê, e aos meus filhos  
pela presença e amor constantes

*Não herdamos a terra dos nossos pais,  
nos a emprestamos de nossos filhos.*

Helmut Troppmair

---

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio A. Mozeto pela orientação segura, confiança, incentivo e oportunidade de integrar o Grupo de Biogeoquímica Ambiental do DQ-UFSCar.

À UFSCar e ao Programa de Pós Graduação em Química do Departamento de Química pela atenção e apoio.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo auxílio financeiro ao **Projeto QualiSed**, do qual este estudo fez parte.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN, e à Coordenação do Laboratório de Poços de Caldas, COLAB, por terem possibilitado a oportunidade de realização do Curso.

Ao companheiro de curso Raul Cazotti pelas acolhidas e discussões pertinentes em São Carlos; aos colegas do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Aluísio, Patrícia, Marcelo, Júlio e Maria de Lourdes e aos demais colegas, graduandos, pós-graduandos e pesquisadores, do **Projeto QualiSed** da UNICAMP e CETESB (São Paulo, SP) pelo apoio e atenção.

Aos técnicos Airton e Luís da UFSCar pelo excelente trabalho de campo.

Ao Henrique Fukuma e demais colegas do Laboratório de Poços de Caldas pelas discussões e sugestões. Aos técnicos e dedicados companheiros de longa data do Setor de Análises Químicas, Wilson, Luísa, José Pereira, Carlos, João, Paulo Lima, Pedro e Maria de Lourdes pela amizade e execução das análises químicas; aos técnicos do Setor de Radioproteção pelas análises radiométricas.

À Od, pela dedicação, amor, companheirismo e tolerância.

---

## Lista de Abreviaturas

- AAS – “Atomic Absorption Spectrophotometry”.
- BPC – Bifenilas Policloradas.
- CEQG – “Canadian Environmental Quality Guidelines”.
- CETEC – Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.
- CNEN- Comissão Nacional de Energia Nuclear.
- COLAB – Coordenação do Laboratório de Poços de Caldas.
- CV-AAS – “Cold Vapor - Atomic Absorption Spectrophotometry”.
- ERM – “Effect Range-Median”.
- ERL – “Effect Range-Low”.
- FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.
- GF-AAS – “Graphite Furnace - Atomic Absorption Spectrophotometry”.
- HG-AAS – Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrophotometry”.
- HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.
- IAEA – “International Atomic Energy Agency”.
- IAWR – “ International Association of Waterworks in the Rhine Catchment”.
- IBP – Índice de Bioprodução.
- ICP-AES – “Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy”.
- ISQG – “Interim Sediment Quality Guidelines”.
- NRGG – Níveis de Referência Geológico Global.
- NSTP – “National Status and Trends Program”.
- PEL – “Probable Effect Level”.
- SEADE – Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados.
- SSTT – “Spiked-Sediment Toxicity Test”.
- TEL – “Threshold Effect Level”.
- UGRH – Unidades de Gestão de Recursos Hídricos.
- UNESCO – “United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization”.
- USEPA – “United States Environmental Protection Agency”.

---

## Lista de Tabelas

		P.
Tabela 1.1	Valores de referência globais.....	10
Tabela 1.2	Conteúdo médio de metais em material suspenso particulado dos sete maiores rios do mundo.....	11
Tabela 1.3	Valores de referência para solos.....	11
Tabela 2.1	Municípios onde foram feitas as amostragens de sedimentos e respectivas UGRH.....	16
Tabela 3.1	Métodos e limites de quantificação de metais e metalóides para amostras de sedimentos.....	30
Tabela 4.1	Teores recomendados e obtidos para a amostra do sedimento referência IAEA-SL1.....	32
Tabela 4.2	Caracterização química de sedimentos de represas na bacia do Rio Tietê. ....	33
Tabela 4.3	Análise granulométrica de sedimentos de represas na bacia do Rio Tietê.....	35
Tabela 4.4	Denominação arbitrária da região da bacia e municípios integrantes com base nos valores de referência propostos.....	37
Tabela 4.5	Valores de referência para sedimentos em ambientes fluviais. Região Alto Tietê.....	38
Tabela 4.6	Valores de referência para sedimentos em ambientes limnicos. Região Alto Tietê.....	39
Tabela 4.7	Valores de referência para sedimentos em ambientes fluviais. Região Médio Tietê.....	40
Tabela 4.8	Valores de referência para sedimentos específicos para a represa de Barra Bonita.....	41
Tabela 4.9	Valores de referência para sedimentos em ambientes fluviais. Região Médio-baixo Tietê.....	43
Tabela 4.10	Valores de referência para sedimentos em ambientes fluviais. Região Baixo Tietê.....	44
Tabela 4.11	Valores de referência propostos para sedimentos em ambientes fluviais e limnicos por região.....	45

	P.	
Tabela 4.12	Valores de referência e concentração de metais totais e contaminantes orgânicos (BPCs e HAPs totais) em amostras de sedimentos da camada superficial, (0-5cm).....	49
Tabela 4.13	Fatores ( $F_c$ ) e graus ( $G_c$ ) de contaminação em represas do Rio Tietê.....	50
Tabela 4.14	Intensidade de contaminação e respectivos contaminantes em represas na bacia do Rio Tietê.....	51
Tabela 4.15	Fatores tóxicos ( $F_t$ ) de metais e compostos orgânicos em sedimentos.....	53
Tabela 4.16	Características de lagos de vários níveis trófico.....	54
Tabela 4.17	Relação entre os teores de carbono e nitrogênio, e índices de bioprodução (IBP), em amostras de sedimentos de represas do Rio Tietê.....	55
Tabela 4.18	Fatores de resposta tóxico ( $F_{rt}$ ) para metais e compostos orgânicos.....	55
Tabela 4.19	Fatores ( $F_{e_r}$ ) e índices de risco ecológico ( $I_{e_r}$ ) potencial em represas do Rio Tietê.....	57
Tabela 4.20	Índices de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) para metais e compostos orgânicos, e o somatório de seus valores ( $\Sigma I_{geo}$ ) em represas do Rio Tietê.....	59
Tabela 4.21	Comparação dos índices de qualidade da IAWR (International Association of Waterworks in the Rhine Catchment), com índices de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) de metais e compostos orgânicos em sedimentos de represas do Rio Tietê.....	60
Tabela 4.22	Critérios provisórios de qualidade de sedimentos de água doce (ISQGs), níveis de efeito provável (PELs) e incidência (%) de efeitos biológicos adversos nos intervalos de concentração definidos pelo ISQG e PEL adotados pelo CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines). Aplicação dos critérios do CEQG em represas do Rio Tietê.....	63



---

	P.	
Tabela A.1	Condições de operação do espectrômetro ICP-AES Jarrell-Ash, modelo 975.....	91
Tabela A.2	Composição dos padrões de calibração, em mg L <sup>-1</sup> , para AAE e ICP-AES.....	92
Tabela A.3	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, com chama ar-acetileno.....	93
Tabela A.4	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, Modelo FS-220, para determinação de Ag e Cd em forno de grafite.....	95
Tabela A.5	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220 com chama ar-acetileno, para análise de As e Se com gerador de hidretos.....	96
Tabela A.6	Composição dos padrões de calibração de As e Se para HG-AAS.....	96
Tabela A.7	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, para análise, sem chama, de mercúrio, com vapor frio.....	97
Tabela A.8	Valores de referência determinados por ponto de amostragem. Região Alto Tietê.....	100
Tabela A.9	Valores de referência determinados por ponto de amostragem. Região Médio Tietê.....	101
Tabela A.10	Valores de referência determinados por ponto de amostragem. Região Médio-baixo Tietê.....	101
Tabela A.11	Valores de referência determinados por ponto de amostragem. Região Baixo Tietê.....	102

---

## Lista de Figuras

	P.
Figura 2.1 Mapa hidrográfico do Estado de São Paulo com indicações dos pontos de coleta de amostras de sedimentos.....	17
Figura 2.2 Mapa do Estado de São Paulo com a localização dos reservatórios nas bacias dos rios Tietê e Paraná.....	22
Figura 3.1 Amostradores de sedimentos tipo draga (A) e tubular de gravidade (B).....	27
Figura 3.2 Fluxograma dos procedimentos de preparação e análise de metais totais em amostras de sedimentos.....	29
Figura 4.1 Mapa hidrológico do Estado de São Paulo com destaque para as quatro regiões arbitrariamente denominadas.....	36
Figura 4.2 Distribuição histórica de metais pesados em perfis de sedimento da represa de Barra Bonita.....	42
Figura 4.3 Comparação dos valores de referência fluviais propostos entre as diferentes regiões da bacia do rio Tietê e níveis do folhelho médio mundial.....	46
Figura 4.4 Graus de contaminação nas represas no Rio Tietê.....	52
Figura 4.5 Índices de risco ecológico potencial em represas do Rio Tietê.....	58
Figura A.1 Espectrômetro de emissão atômica, ICP-AES.....	92
Figura A.2 Espectrofotômetro de absorção atômica com os módulos de chama convencional, forno de grafite e gerador de hidretos.....	93
Figura A.3 Diagrama esquemático do módulo gerador de hidretos do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220.....	95
Figura A.4 Difratoformas de fases mineralógicas majoritárias em amostras de sedimentos de represas na bacia do Rio Tietê.....	99

---

## Lista de Apêndices

P.

Apêndice 1	Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência em Nascentes, Córregos, Ribeirões e Rios na bacia do rio Tietê.....	82
Apêndice 2	Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas Dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência nas Represas.....	87
Apêndice 3	Procedimentos para Solubilização de Amostras de Sedimentos.....	90
Apêndice 4	Procedimentos para as Análises Químicas.....	92
Apêndice 5	Difratogramas de fases mineralógicas majoritárias em amostras de sedimentos de represas na bacia do rio Tietê.....	101
Apêndice 6	Valores de referência por ponto de amostragem, com as respectivas coordenadas geográficas.....	102
Apêndice 7	Toxicidade de Metais Pesados.....	103

---

## Resumo

Por se tratar de importantes subsídios em estudos ambientais e geoquímicos, são propostos neste estudo valores de referência para concentração de metais e metalóides em amostras de sedimentos limnicos e fluviais para a bacia do Rio Tietê, SP. Na consolidação dos valores, foram feitas aproximadamente 1.100 determinações com 95 amostras analisadas, abrangendo pontos de coleta em 29 municípios no Estado de São Paulo, desde as nascentes até próximo à foz do Rio Tietê, numa extensão aproximada de 800 km. As amostras foram coletadas em córregos e ribeirões próximos às suas nascentes, rios e represas em locais onde se supõem que sejam minimamente afetados pela contaminação antropogênica. O procedimento analítico envolveu a separação granulométrica da fração abaixo de 63  $\mu\text{m}$ , secagem a 50  $^{\circ}\text{C}$ , solubilização multiácida forte ( $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$  e HCl) e análise química por espectrometria de emissão atômica por plasma de indução acoplada (Cr, Ti, Zn e V), espectrofotometria de absorção atômica usando chama convencional (Co, Cu, Ni e Pb), forno de grafite (Cd e Ag), gerador de hidretos (As e Se) e vapor frio (Hg). Foram determinados ainda U e Th por espectrofotometria de absorção molecular usando o reagente cromogênico arsenazo III. Face às características geoquímicas regionais, os valores de referência determinados neste estudo apresentaram, para alguns elementos, diferenças significativas em relação aos níveis considerados como de referência geológico global, e também entre as concentrações de um mesmo elemento para diferentes regiões da bacia em estudo. Em consequência dessas variações litológicas, a bacia foi subdividida em diferentes regiões gerando valores de referência específicos em função das mesmas. As variações regionais nas concentrações dos metais chumbo, níquel, vanádio, e principalmente cromo e cobre, foram determinantes na separação da bacia por região, visando o uso mais correto dos valores de referência propostos. A constatação das diferenças geoquímicas regionais neste estudo, demonstra que o uso de valores de referência considerados globais é inadequado e reforça a necessidade de determinação regional de valores de concentração de metais/metalóides em pesquisas que tratam da avaliação de ecossistemas aquáticos, usando sedimentos como indicadores. Este estudo apresenta ainda, a aplicação de três modelos de classificação da qualidade de sedimentos e de índice de risco ecológico potencial para as represas de Bariri, Billings, Rasgão, Barra

Bonita e Promissão, segundo modelos da literatura. Os resultados obtidos com a aplicação desses modelos constataram uma drástica atenuação da contaminação na seqüência de represas do sistema estudado, desde a parte mais a montante (Billings) para a parte mais a jusante (Promissão), que reflete as contribuições do parque industrial da Região Metropolitana da Grande São Paulo, versus as contribuições de fontes naturais e difusas típicas de esgotos municipais e da ocupação e uso dos solos da região média e baixa da bacia.

---

## ABSTRACT

This project represents the first efforts in Brazil in the proposition and establishment of reference concentration values for metals and metalloids in limnic and fluvial sediments. The selected study site is the Tietê River basin (São Paulo State, southeast region), a watershed which is under significative environmental impact and degradation since the onset of the Brazilian revolution at early-midd 50's. In order to consolidate the analytical values 1,100 analyses were performed encompassing 95 sampling points in 29 municipalities, from the upper stream parts of the river down to its mouth at the Paraná River, covering an extension of approximate 800 km. Sediment samples were collected in small streams and rivers as closest as possible to their upper reaches, as well as in rivers and reservoirs in locations minimally affected by human contamination. Samples were initially sieved for separation of the particles <63 µm, dried at 50 °C, and extracted with a mixture of strong acid solution (HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub> and HCl). Chemical analyses were performed by induced coupled plasma atomic emission spectrometry for Cr, Ti, Zn and V, and via atomic absorption spectrometry using conventional flame for Co, Cu, Ni and Pb, graphite furnace for Cd and Ag, hydride generation for As and Se, and cold vapor for Hg. U and Th were analysed by molecular absorption spectrophotometry using the chromogenic reagent Arsenazo III. The reference concentrations determined by this study showed significant differences with respect to the assumed global geological reference for some elements; differences were also detected among the concentrations of the same element from different basin regions and are attributed to differences in regional geochemical characteristics. As a consequence of these lithological variations, four different sets of reference concentration values are proposed valid to the different regions of the studied basin. This study also presents application of different sediment quality classification models and potential ecological risk index for Bariri, Billings, Rasgão, Barra Bonita and Promissão reservoirs.

---

## Sumário

	P.
Lista de Tabelas.....	vii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Apêndices.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1 - Preâmbulo.....	1
1.2 - Objetivos e Justificativas.....	4
1.3 - A Geoquímica dos Sedimentos.....	5
1.4 - A Questão Granulométrica.....	7
1.5 - Valores de Referência Globais.....	9
1.6 - Critérios de Qualidade para Sedimentos.....	12
2. Área de Estudo.....	15
2.1 - Caracterização Geral das Áreas.....	15
2.1.1 - Região Alto Tietê.....	15
2.1.1.1 - Represa Billings.....	18
2.1.1.2 - Represa Ponte Nova.....	19
2.1.1.3 - Represa Ribeirão do Campo.....	19
2.1.1.4 - Represa Pedro Beicht.....	19
2.1.1.5 - Represa de Rasgão.....	20
2.1.2 - Região Sorocaba-Médio Tietê; Piracicaba, Capivari e Jundiaí; Tietê-Jacaré.....	20
2.1.2.1 - Represa da UHE de Barra Bonita.....	21
2.1.2.2 - Represa da UHE Álvaro de Souza Lima (Bariri).....	23
2.1.3 - Região do Tietê Batalha.....	23
2.1.4 - Região do Baixo-Tietê.....	24
2.1.4.1 - Represa da UHE Mário Lopes Leão (Promissão).....	25
3. Materiais e Métodos.....	26
3.1 - Amostragem, Acondicionamento e Preparação das Amostras .....	26
3.2 - Solubilização das Amostras.....	26
3.3 - Análises Químicas.....	27
3.3.1 - Limites de Determinação.....	29

	P.
3.4 - Geocronologia com $^{210}\text{Pb}$ e Análises Radioquímicas.....	29
3.5 - Análises Mineralógicas.....	31
3.6 - Análises Granulométricas.....	31
4. Resultados e Discussão.....	32
4.1 – Avaliação dos Métodos de Análises Empregados.....	32
4.2 - Caracterização Química, Mineralógica e Granulométrica dos Sedimentos.....	32
4.3 - Valores de Referência para Sedimentos na Bacia do Rio Tietê.....	34
4.3.1 - Região Alto Tietê.....	37
4.3.2 - Região Médio Tietê.....	38
4.3.2.1 - Valores de Referência Específicos para a Represa de Barra Bonita...	40
4.3.3 - Região Médio-Baixo Tietê.....	42
4.3.4 - Região Baixo Tietê.....	42
4.3.5 - Comparação de Teores dos Elementos entre as Regiões da Bacia e Valores Globais.....	43
4.4 - Aplicação de Modelos de Classificação da Qualidade de Sedimentos em Represas da Bacia do Rio Tietê, SP.....	47
4.4.1 - Modelo de Hakanson.....	48
4.4.2 - Modelo de Müller.....	58
4.4.3 - Modelo do CEQG – “Canadian Environmental Quality Guidelines”.....	61
4.4.4 - Comparação entre os Modelos Aplicados na Avaliação da Toxicidade nos Sedimentos em Represas do Rio Tietê.....	65
4.4.5 - Proposta do Projeto QualiSed para Avaliação da Qualidade de Sedimentos.....	66
5. Conclusões.....	70
Referências.....	73
Apêndices.....	81
Apêndice 1- Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência em Nascentes, Córregos Ribeirões e Rios Na Bacia do Rio Tietê.....	82
Apêndice 2 - Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência nos Reservatórios.....	87
Apêndice 3 - Procedimentos para Solubilização de Amostras de Sedimentos..	89



---

	P.
1. Solubilização para Determinação de Metais Totais.....	89
2. Solubilização para Determinação de Metais Biodisponíveis.....	89
Apêndice 4 - Procedimentos para as Análises Químicas.....	91
1. Determinação de Cr, Ti, V e Zn por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Indução Acoplada, ICP-AES.....	91
2. Determinação de Co, Cu, Ni e Pb por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama Convencional, AAS.....	93
3. Determinação de Ag e Cd por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, GF-AAS.....	94
4. Determinação de As e Se por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos, HG-AAS.....	94
5 - Determinação de Mercúrio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Vapor Frio, CV-AAS.....	97
Apêndice 5 - Difrátogramas de Fases Mineralógicas Majoritárias em Amostras de Sedimentos de Represas na Bacia do Rio Tietê.....	99
Apêndice 6 - Valores de Referência Determinados por Ponto de Amostragem	100
Apêndice 7 - Toxicidade de Metais Pesados.....	103

## 1. Introdução

### 1.1 – Preâmbulo

A contaminação ambiental com metais começou com a descoberta do fogo. A queima da madeira libera pequenas quantidades de metal no ar, e as cinzas enriquecidas com metais geralmente são descartadas no ambiente. Na época do império romano, grandes quantidades de metais, especialmente chumbo, eram requisitadas para suprir o alto padrão de costumes de diversos segmentos da sociedade. As minas eram operadas em pequena escala, mas as fundições a céu aberto, sem controle das cinzas e gases liberados, resultavam em elevada contaminação local. Xenófono e Lucrécio observaram que as emissões de minas de metais preciosos em Laurion na Grécia e em outros locais, eram perigosos para a saúde humana. Durante o século XVI, com o desenvolvimento de grandes fornos equipados com altas chaminés, estendeu-se drasticamente a esfera de influência das fundições e instalações industriais. A detecção de metais traços em perfis de amostras de turfas, sedimentos e camadas de gelo, no final do século XVII, já indicava que metais poluentes liberados por indústrias na Grã-Bretanha e Europa central estavam alcançando a maioria das regiões na Escandinávia ( NRIAGU, 1990).

A partir da revolução industrial, aumentou exponencialmente a exploração de reservas minerais, a produção e usos de metais. Conseqüentemente, também aumentou a magnitude do impacto ambiental causado por essas atividades. Entre 1850 e 1900 as emissões de cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco para a atmosfera, proveniente da indústria, foram em média respectivamente  $0,4 \times 10^3$ ;  $1,8 \times 10^3$ ;  $2,2 \times 10^4$ ;  $2,4 \times 10^2$  e  $1,7 \times 10^4$  toneladas por ano; dados do início da década de 90 já indicavam que esses valores aumentaram respectivamente 19, 194, 15, 2.330 e 7,6 vezes (HERING & KRAEMER, 1998).

Registros sobre poluição atmosférica com metais, desde a antiguidade, são preservados em vários tipos de depósitos naturais, especialmente em camadas de gelo polar, lodos ombrogênicos (“peat bogs”) e sedimentos aquáticos. Devido às taxas altas de acumulação, os depósitos de gelo propiciam um registro de poluição fóssil mais detalhado; lodos ombrogênicos e sedimentos são depositados a taxas muito mais lentas, sendo portanto registros mais compactos. Apesar das diferenças na eficiência de acumulação e natureza dos arquivos ambientais, esses depósitos têm mostrado um quadro coerente da contaminação em metais ao longo

---

da história (NRIAGU, 1996). Lodos ombrogênicos são mais apropriados para estudos de paleopoliuição. Considerando períodos mais recentes da atividade humana, os sedimentos aquáticos são os arquivos ambientais mais usados para a avaliação da contaminação antropogênica, pois congrega as componentes de contaminação oriundas da atmosfera, solo e água.

Mesmo com o avanço da legislação, com leis específicas de preservação ambiental e do alerta da comunidade científica, as múltiplas atividades antropogênicas continuam causando uma significativa degradação da qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos, sobretudo nas áreas mais desenvolvidas e urbanizadas do Globo. Na avaliação de recursos hídricos, os sedimentos de fundo têm sido um dos mais importantes indicadores do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos, pois se constituem num compartimento potencial para o acúmulo de elementos traços metálicos e outros contaminantes (geoacumulação), que pode resultar em efeitos ecológicos adversos.

Em diversas regiões do Brasil, o abastecimento de água para consumo doméstico ou industrial está seriamente comprometido, pois os mananciais limnicos, lacustres ou fluviais apresentam-se eutrofizados e contendo substâncias tóxicas prejudiciais à biota e saúde humana. A bacia do Rio Tietê no Estado de São Paulo, objeto deste estudo, enquadra-se neste tipo de ambiente, pois tem sido uma das principais fontes de abastecimento de diversas comunidades numa extensa área do Estado, mas também, o repositório de esgotos domésticos e dejetos industriais, predominantemente não tratados. A intensa atividade industrial, inicialmente, na região metropolitana de São Paulo e, posteriormente nas suas proximidades, tem sido a principal causa da contaminação de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos no sistema alto Tietê. No interior do Estado, as principais componentes de degradação ambiental são os sistemas produtivos agrícolas, com predominância do cultivo da cana de açúcar e laranja, o parque agro-industrial para a produção de açúcar, álcool e sucos cítricos, e os esgotos domésticos ainda com elevada carga sem tratamento (JARDIM, 1992; MOZETO & PATELLA, 1997; MARTINELLI, 2001).

No contexto ambiental, valores de referência ou de “background” para a concentração de metais, metalóides e outras substâncias tóxicas, é uma questão central em todas as pesquisas que tratam sedimentos como indicadores de poluição, pois são imprescindíveis para determinação de índices de contaminação e, por conseguinte, no estabelecimento de valores ou critérios de qualidade de sedimento

---

(que congrega dados químicos, ecotoxicológicos e biológicos) e avaliação de risco ecológico. Em estudos geológicos o conhecimento dos valores de “background” de metais em sedimentos é, por exemplo, importante no reconhecimento geoquímico regional e nacional, avaliação de anomalias para fins de extração mineral e na recentíssima área de geologia médica ([www.cprm.gov.br/pgagem](http://www.cprm.gov.br/pgagem)).

A concentração de metais no ambiente natural varia amplamente, e em algumas áreas não afetadas pela atividade humana, pode alcançar níveis que em outros locais poderiam causar efeitos biológicos nos ecossistemas (PAINTER *ET AL.*, 1994, CHAPMAN *ET AL.*, 1999). A literatura tem registrado três modos distintos para a obtenção de valores de referência: (1) níveis de referência geológico global, NRRG, que comumente são valores médios mundiais de rocha sedimentar do tipo folhelho (“shale”), (2) valores de referência correspondentes ao período pré-civilização ou pré-industrialização em amostras de testemunhos longos pré-datados pelos isótopos  $^{14}\text{C}$  ou  $^{210}\text{Pb}$ , ou a determinação da idade do pólen, ao longo do perfil, com isótopo específico e (3) valores obtidos de amostras coletadas de lagos, nascentes de córregos, ribeirões e rios tributários, supostamente imunes à contaminação antropogênica, em locais próximos do ambiente de estudo, tendo a bacia de drenagem como referência espacial.

A avaliação dos efeitos da poluição com base nos NRRG não é, muitas vezes, satisfatória devido a presença de anomalias regionais na litologia (FÖRSTNER, 1977). A aplicação de NRRG implica que todas as variações locais são ignoradas, ou seja, as características geoquímicas regionais não são consideradas. Dessa forma, há o risco de se atribuir falsamente um fator ou índice de contaminação ao ambiente em estudo, visto que as concentrações determinadas podem ter valores naturais típicos da região. Ressalte-se, ainda, que estudos conduzidos desde 1988 como parte do Projeto de Mapeamento Geoquímico Internacional, coordenado pela UNESCO (DARNLEY *ET AL.*, 1995), confirmaram que os dados atualmente disponíveis referentes à composição geoquímica da superfície terrestre são substancialmente incompletos e internamente inconsistentes. Acredita-se que este resultado seja em consequência dos processos naturais geológicos e ambientais, onde as abundâncias dos elementos nos materiais naturais, variam enormemente dentro de pequenas distâncias. Essas variações são inadequadamente documentadas e sua existência é freqüentemente negligenciada na elaboração de políticas públicas.

A importância da disponibilidade de concentrações de referência pode ser exemplificada, dentre outras, pela publicação de CROMMENTUIJN ET AL. (2000), que trata de critérios de qualidade de sedimentos na Holanda. Neste trabalho os autores fazem uma auto crítica reconhecendo que foi inadequado o uso de valores de referência de solos para as amostras de sedimentos, pela não disponibilidade de dados, acarretando em notória deficiência em algumas das formulações propostas, visto que os valores de referência de sedimentos provavelmente seriam concentrações diferentes daquelas dos solos.

Face ao acima exposto, é que se postula que valores de referência regionais são mais apropriados para subsidiar estudos ambientais e geoquímicos devido às peculiaridades litológicas que alteram a abundância elementar para diferentes regiões no globo.

## 1.2 – Objetivos e Justificativas

O objetivo principal deste estudo é a determinação de valores de referência para a concentração de metais e metalóides na bacia do Rio Tietê, a partir dos seguintes tipos de amostras: (1) sedimentos coletados em nascentes, córregos e ribeirões tributários do Rio Tietê, em locais supostamente ainda não afetados por contaminação antropogênica; (2) sedimentos de três represas de abastecimento público (Ponte Nova, Ribeirão do Campo e Pedro Beicht), em área de proteção ambiental na cabeceira do Rio Tietê, e (3) sedimentos de fundo em testemunhos longos obtidos na represa de Barra Bonita com idade cronológica determinada pelo método de  $^{210}\text{Pb}$ .

É importante destacar que este estudo fez parte de um projeto mais amplo, denominado **Projeto QualiSed**, (MOZETO ET AL., 2003A e MOZETO ET AL., 2003B) que objetivou estabelecer as bases técnico-científicas para a derivação de critérios de qualidade de sedimentos para metais, metalóides e compostos orgânicos xenobióticos. Este projeto foi financiado pela FAPESP, (processo nº 98/12177-0), com participação da UFSCar, CETESB e Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, sob coordenação geral do Prof. Dr. Antonio Mozeto do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UFSCar ([www.biogeoquimica.dq.ufscar.br/qualised](http://www.biogeoquimica.dq.ufscar.br/qualised)).

O critério de escolha dos metais Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e os metalóides As e Se, baseou-se no interesse toxicológico, além de serem os mais significativamente afetados no ciclo geoquímico global por atividades

antropogênicas. Não menos importante, este estudo incorporou, ainda, determinações de Th, U, Ti e V, visando subsidiar futuros levantamentos geológicos e geoquímicos, e também estabelecer referências para estudos ambientais.

Outro objetivo deste estudo foi a aplicação dos valores de referência determinados em modelos de classificação da qualidade de sedimentos e de índice de risco ecológico potencial, segundo modelos encontrados na literatura (MÜLLER, 1979; HAKANSON, 1980 e CEQG, 1999) para as represas de Promissão, Bariri, Barra Bonita, Billings e Rasgão.

### **1.3 – A Geoquímica dos Sedimentos**

Sedimento é uma mistura complexa de fases sólidas que pode incluir argila, sílica, matéria orgânica, óxidos metálicos tais como FeOOH, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbonatos, sulfetos, minerais e uma população bacteriológica (HART, 1982). A SEDNET, European Sediment Research Network (2003), define sedimentos como “sólidos (constituídos por matéria orgânica e/ou inorgânica), suspensos ou depositados, atuando como o principal componente de uma matriz que é susceptível de ser transportada pela água”.

A matéria formadora do sedimento é proveniente da atmosfera, do solo transportado pelas águas e dos organismos vivos ou degradados do sistema aquoso. Segundo GIANNINI & RICCOMINI (2000), o tamanho de partícula nos sedimentos é atualmente classificado nas seguintes categorias: argila (< 4 µm), silte (4 - 62 µm), areia (62 – 2000 µm) e cascalho (> 2000 µm). As partículas menores que 4 µm, também chamadas de fração pelítica, são usualmente mais pobres em quartzo e feldspato potássico, porém mais ricas em argilas minerais como a caolinita, montmorilonita, muscovita e paragonita do que as partículas maiores, silte e areia. A fração pelítica é também enriquecida em ferro, tanto como minerais de óxido de ferro ou como ferro associado a argilas, e em matéria orgânica (WARREN, 1981).

Um esquema de classificação proposto por CALVERT (1976) considera um sedimento como sendo composto de três componentes:

- (a) componente detrítico ou alotígeno: fragmentos de rocha e minerais derivados da terra pelo intemperismo e fornecidos aos lagos e oceanos por rios, gelo e vento.
- (b) componente biogênico: esqueleto inorgânico remanescente de organismos e matéria orgânica produzida pela degradação de tecidos orgânicos.

(c) componente autigênico: precipitados de origem inorgânica que são formados na água, mas que também podem ser formados após deposição no sedimento.

As partículas do componente detrítico são comumente grãos de quartzo, feldspato, illita, montmorilonita, caolinita e minerais pesados (BAKER, 1962 APUD WARREN, 1981) tais como turmalina, zircônia, rutilo e ilmenita. As argilas minerais, os oxi-hidróxidos de ferro e manganês e os minerais pesados são os que retêm a maioria dos metais pesados como Pb, Cd e Zn no componente autigênico (CALVERT, 1976; ALLAN & BRUNSKILL, 1977). Quartzo sendo usualmente o mineral dominante no componente detrítico pode ser considerado como diluente pois contém muito pouco metal pesado de origem natural. O compartimento biogênico pode conter material proveniente de esqueleto calcáreo ou silicoso, matéria orgânica finamente dispersa e populações de microorganismos. Segundo WENHUA ET AL. (1999), ainda neste compartimento, os microorganismos tendem a colonizar na superfície do particulado por substâncias poliméricas extracelulares, principalmente exopolissacarídeos secretados das células. Desenvolve-se então um biofilme, que recobre o particulado. Um biofilme representa um ecossistema estável constituído de uma mistura complexa com capacidade de reagir com poluentes na interface com a água.

Os metais podem estar associados com várias fases do sedimento. Por exemplo, podem estar (1) adsorvidos nas partículas de superfície (como argilas, ácidos húmicos e oxi-hidróxidos metálicos); (2) ligados a carbonatos; (3) ocluídos nos óxi-hidróxidos de ferro e/ou manganês; (4) ligados com matéria orgânica; (5) ligados a sulfetos e (6) ligados a matriz, comumente formada de alumínio silicatos (SALOMONS & FÖRSTNER, 1980; TESSIER & CAMPBELL, 1987). O risco de contaminação da biota está relacionado, sobretudo, com a fração fracamente ligada dos metais, que é, basicamente composta por metais absorvidos às superfícies por forças iônicas, mais a parte do conteúdo metálico coprecipitado em hidróxidos e carbonatos, e parte do incorporado à matéria orgânica e sulfetos (SALOMONS, 1980). Presume-se que metais ligados a óxidos e materiais orgânicos refratários, e os que fazem parte da estrutura cristalina dos minerais, estão presos por ligações extremamente fortes que não são rompidas pelas atividades metabólicas, tanto por plantas como por animais.

Conceitualmente as diferentes fases sólidas dos sedimentos podem ser seletivamente extraídas mediante procedimentos de extração semelhantes aos empregados em análise química de solos. Esses procedimentos podem ser

agrupados em (1) métodos para apenas separar os metais ligados à fração refratária da biodisponível e (2) esquemas mais elaborados que empregam extrações sequenciais simples ou combinadas (GIBBS, 1973; TESSIER *ET AL.*, 1979, FÖRSTNER & SCHOER, 1984; TESSIER & CAMPBELL, 1987; QUEVAUVILLER *ET AL.*, 1994). Os primeiros métodos normalmente envolvem uma extração simples (por exemplo, com HCl 0,1 M) podendo oferecer um contraste mais nítido entre amostras de referência (não afetadas pela contaminação antropogênica) e amostras enriquecidas (pela contaminação antropogênica) do que seria o procedimento da determinação total da concentração do metal. Apesar da rapidez e relativa simplicidade, os métodos de extração simples sofrem da dificuldade de encontrar um reagente efetivo na dissolução quantitativa das formas não residuais do metal sem atacar as formas detríticas. O uso de extração seqüencial, embora mais demorado, pode fornecer informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e química, mobilização e transporte dos metais (TESSIER *ET AL.*, 1979).

De acordo com SALOMONS (1980) as técnicas de extração seqüencial são usadas para determinar as associações químicas de metais com fases específicas do sedimento, onde o potencial de disponibilidade dos compostos tóxicos para a biota pode eventualmente ser estimado. Apesar do considerável número de pesquisas que empregam a extração seqüencial para identificar as frações físico-químicas com as quais os metais estão associados, ANKLEY *ET AL.* (1996) argumentam que uma deficiência importante neste modelo é que muito do trabalho é feito com sedimentos já oxidados, em decorrência das etapas do procedimento, tal como a de secagem. Assim, estas técnicas são apropriadas somente para examinar a disponibilidade do metal em sedimentos oxidados, subestimando a importância das combinações metal-sulfeto no horizonte anaeróbico, um dos mais importantes dos ambientes aquáticos.

Comparando com as abordagens mais recentes de avaliação da qualidade de sedimentos, nas quais ensaios físico-químicos, ecotoxicológicos e biológicos *in situ* são cada vez mais utilizados, as técnicas de extração seqüencial têm sido consideradas insuficientes e inócuas para o entendimento das relações de causa-efeito.

#### **1.4 – A Questão Granulométrica**

Um dos parâmetros que mais afetam as interações do metal com sedimento



no ciclo biogeoquímico é o tamanho de partícula no sedimento. Elementos traços de origem antropogênica e natural estão principalmente concentrados nas frações argila e silte do sedimento, consistindo de partículas com tamanho de grão  $< 63 \mu\text{m}$  (FORSTNER, 1977; WARREN, 1981; SALOMONS E FORSTNER, 1984; ARAUJO ET AL., 1988; KRUMGALZ ET AL., 1992). O enriquecimento de contaminantes da fração argila/silte é devido a grande superfície específica desta fração e ao forte poder sorptivo das argilas minerais. Entretanto, já foi constatado (KRUMGALZ, 1989) enriquecimento de metal e matéria orgânica em frações do sedimento com tamanho de partícula maior que  $250 \mu\text{m}$  o que foi explicado como sendo o resultado da formação de grandes aglomerados ("clusters"  $>250 \mu\text{m}$ ) a partir de partículas de sedimentos menores enriquecidas por contaminantes.

Quando se estuda contaminação em sedimentos devem ser consideradas as diferentes texturas e mineralogias de amostras coletadas em regiões distintas, assim como a partição dos metais de origem antropogênica nas várias frações e componentes do sedimento. O efeito do tamanho do grão é um dos maiores problemas que afetam dados analíticos e, portanto, a comparabilidade de resultados entre laboratórios. Dessa forma, um procedimento normalizador é recomendável de modo que as frações mais grossas (areia), normalmente com concentração mais baixa de metais pesados e distribuídos randomicamente, não exerçam o efeito diluidor na amostra de sedimento. A literatura sugere diversos métodos para minimizar o efeito do tamanho de partícula, sendo que os mais comuns são aqueles que empregam os modelos granulométrico e geoquímico. Todos esses procedimentos baseiam-se essencialmente na mesma suposição de que os metais de origem antropogênica são adsorvidos predominantemente nas frações mais finas do sedimento, como acima discutido

O modelo geoquímico envolve a comparação da concentração do metal pesado com a concentração de um elemento conservativo, não influenciado antropogenicamente, tais como Al (HIRST, 1962; KEMP et al., 1974; WINDOM et al. 1989), Fe (HELTZ et al., 1985; HORNUNG et al., 1989), Lí (LORING, 1990), Sc e Cs (ACKERMANN, 1980). Supõe-se neste modelo, que para amostras regionais, a relação metal/elemento normalizador permanece constante com mudanças no tamanho do grão. No modelo granulométrico considera-se a concentração de contaminante numa fração particular do sedimento. As seguintes frações já foram objeto de estudo:  $< 75 \mu\text{m}$  (MARTINCIC ET AL., 1989),  $< 63 \mu\text{m}$  (ALLAN, 1971; FÖRSTNER &

---

SALOMONS, 1980; ACKERMANN ET AL., 1983), < 40  $\mu\text{m}$  (CAUWET, 1987), < 20  $\mu\text{m}$  (ACKERMANN, 1980; ACKERMANN ET AL., 1983), < 16  $\mu\text{m}$  (DE GROOT, 1964), < 2  $\mu\text{m}$  (SCHOER ET AL., 1982; IRION & MULLER, 1987).

No presente estudo optou-se por um procedimento granulométrico empregando-se a fração de sedimento < 63  $\mu\text{m}$ , conforme recomendado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1982 APUD ACKERMANN ET AL., 1983), FÖRSTNER & SALOMONS, (1980) e FÖRSTNER & SCHOER (1984), pelas seguintes razões: (1) metais pesados estão associados principalmente nas frações argila e silte; (2) esta fração é equivalente ao material carregado em suspensão, que é o modo principal de transporte dos sedimentos; (3) peneiramento da amostra não altera as concentrações de metal, particularmente quando se usa a própria água do local onde foi coletada a amostra e (4) grande parte dos estudos sedimentológicos empregam procedimento de normalização com a fração < 63  $\mu\text{m}$ , permitindo melhor comparação de resultados.

### **1.5 – Valores de Referência Globais**

O folhelho (“shale”), genericamente, é uma rocha sedimentar folheada de granulometria finíssima semelhante às argilas. Como os sedimentos de fundo são majoritariamente constituídos por partículas finas, esse tipo de rocha tem sido usado como referência em muitas pesquisas que tratam da avaliação da qualidade de sedimentos. Diversas tabelas com a distribuição geoquímica da crosta, que incluem os valores do folhelho, já foram publicadas (RANKAMA & SAHAMA, 1950; FLEISCHER, 1953; GOLDSCHMIDT, 1954; VINOGRADOV, 1956; GREEN, 1959; TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; TAYLOR, 1964; HORN & ADAMS, 1966; BOWEN, 1966). Os valores compilados por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), têm sido os mais usados em estudos sedimentológicos dada a quantidade de fontes utilizadas para compor a distribuição geoquímica global. Entretanto deve-se salientar, que face às diferenças litológicas existentes na crosta, essas tabelas não são adequadas como referência geral e irrestrita, e seu uso é motivado, sobretudo, pela falta de condições (técnicas e econômicas) de se determinar os valores na região em estudo.

Para calcular fatores de contaminação, ou índice de enriquecimento de metais em sedimentos de lagos da Suécia, HAKANSON (1980), empregou como valores de referência da época pré-industrial, dados de 50 lagos de diferentes regiões da Europa, Canadá e Estados Unidos. O nível de referência pré-industrial

Tabela 1.1 – Valores de referência globais. Concentração em mg kg<sup>-1</sup> sobre peso seco.

	Rocha sedimentar tipo "shale". Turekian & Wedepohl (1961)	Valores médios em amostras de sedimentos de Lagos da Europa, USA e Canadá. Hakanson (1980)	Níveis de "background" em sedimentos no mar Kara, Oceano Ártico. Siegel & Kravitz (2001)
Ag	0,06	-	-
As	13	15	22
Cd	0,3	1,0	< 0,5
Co	19	30	23
Cr	90	90	112
Cu	45	50	30
Hg	0,4	0,25	0,031
Ni	68	70	51
Pb	20	70	17
Se	0,6	-	< 3
Th	12	-	8,3
Ti	4600	-	4200
U	3,7	-	2,4
V	130	-	187
Zn	95	175	96

para cada substância (metal ou composto orgânico) foi definido como sendo o valor médio mais um desvio padrão. SIEGEL & KRAVITZ (2001) determinaram valores de "background" em sedimentos no mar Kara, Oceano Ártico, como ponto de partida para avaliar os riscos de poluição em metais em ecossistemas próximos à região ártica. Para fins de comparação, a Tabela 1.1 mostra esses valores, assim como os compilados por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) e os usados por HAKANSON (1980).

Em relação a ambientes fluviais, um trabalho muito interessante do ponto de vista comparativo, pois cobre todo o espectro de variações climáticas e geográficas, foi publicado por MARTIN & MEYBECK (1979) com análises químicas de material particulado suspenso dos sete maiores rios do mundo. Alguns valores compilados são apresentados na Tabela 1.2. Neste trabalho, as amostras foram previamente filtradas (cerca de 300 L) em membrana de 0,45 µm, e depois calcinadas a 600 °C. O procedimento de calcinação certamente contribuiu para o aumento relativo da concentração dos metais devido à perda de matéria orgânica e outras espécies degradáveis eventualmente presentes, tal como o carbonato. Mesmo assim, os

Tabela 1.2 – Conteúdo médio de metais em material suspenso particulado dos sete maiores rios do mundo. Concentração em  $\text{mg kg}^{-1}$  (material calcinado à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

	Amazonas	Congo	Ganges	Magdalena	Mekong	Orinoco	Paraná
Ag	-	38	-	-	-	-	-
As	5,3	3,8	-	7,1	27	-	3,9
Cd	-	-	-	-	2	-	-
Co	41	25	14	19	20	10	23
Cr	193	175	71	136	102	70	90
Cu	266	-	30	-	107	73	-
Ni	105	74	80	-	99	30	-
Pb	105	455	-	-	113	76	-
Th	13	16,2	17,5	12,6	17	15,8	15,7
Ti	7000	8400	5300	-	3600	8600	9400
U	2,5	3	2,8	-	5,8	4,5	-
V	232	163	-	-	175	127	-
Zn	426	400	163	-	300	119	-

Fonte: MARTIN & MEYBECK (1979)

teores de cobre no Rio Amazonas e de chumbo do Rio Congo, por exemplo, ainda são significativamente altos quando comparados com os da Tabela 1.1.

Visando a comparação entre teores de solo e sedimento, a Tabela 1.3 mostra concentrações de referência para metais em solos do Estado de São Paulo, da Holanda e do Estado de Washington nos Estados Unidos.

Tabela 1.3 – Valores de Referência para Solos

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Estado de São Paulo (1)	3,5	< 0,5	40	35	0,05	13	17	60
Holanda (2)	29	0,8	100	36	0,3	35	85	140
Estado de Washington, USA (3)	7	1	42	36	0,07	38	17	86

Fonte: (1) CETESB, 2001b; (2) CROMMENTUIJN ET AL., 2000; (3) USGS, 1994

Os teores do Estado de São Paulo são valores médios de amostras coletadas nas regiões de Assis, Piracicaba, Pariquera-Açú, Rio Claro, Ubatuba,

Campos do Jordão, Pindamonhangaba e São Carlos; do Estado de Washington, referem-se à média de quatro regiões do estado e os teores da Holanda são valores médios nacionais obtidos de dados da literatura.

Em princípio, comparando as concentrações em solo e sedimento de uma mesma região, este último compartimento deveria apresentar uma concentração mais alta de metais traços por congregar uma maior porcentagem de particulados finos. Para regiões distintas, as diferenças mais acentuadas nas concentrações podem ser atribuídas às variações litológicas.

### **1.6 – Critérios de Qualidade para Sedimentos**

Guias ou critérios ou ainda, valores de qualidade de sedimentos, propiciam uma base científica, ou uma referência, através dos quais se pode avaliar o potencial de efeitos adversos às comunidades biológicas de um sistema aquático. O grau de contaminação em metais e compostos orgânicos nos sedimentos, não garante, necessariamente, que efeitos adversos possam estar ocorrendo à comunidade bentônica e outros componentes da biota de fundo. Partição, biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes são fatores preponderantes para o estabelecimento de critérios de qualidade de sedimentos dos quais depende também, a avaliação de risco ecológico.

Existe na literatura uma grande variedade de métodos para definir a qualidade de sedimentos baseados em critérios químicos e/ou biológicos que têm o objetivo de avaliar o grau de efeitos adversos que os contaminantes presentes nos sedimentos podem causar na biota aquática. Segundo CHAPMAN ET AL. (1999), os modelos que estabelecem os critérios de qualidade de sedimentos são dominados por duas correntes filosóficas diferentes, sendo que cada uma contém um nível de incerteza inerente à metodologia específica. Uma corrente é empírica e envolve a combinação de química de sedimentos e dados de efeitos biológicos para determinar a concentração de contaminantes individuais associados com toxicidade nos sedimentos. A outra corrente é mecanística e baseia-se no equilíbrio de partição e biodisponibilidade entre os metais, partículas dos sedimentos e a biota e usa (1) as relações entre o AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) e as concentrações SEM (metais extraídos simultaneamente) e (2) as concentrações de metais das águas intersticiais como critérios de qualidade. Abaixo são citados sucintamente alguns dos principais modelos de guias ou critérios de qualidade:

- 
- “Background”: compara dados da camada superficial (atual) do sedimento com um valor de concentração natural ou com nível insignificante de poluentes. Esse modelo é essencialmente numérico e apenas classifica o nível de poluentes no sedimento (FÖRSTNER *ET AL* 1993) .
  - Equilíbrio de partição (“EqP Model”): é o modelo do critério mecanístico, adotado pela USEPA, no qual foram estabelecidos dois métodos. Num deles, as determinações químicas são específicas aos metais extraídos simultaneamente (MES) aos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA). No outro as determinações químicas são feitas na água intersticial, extraída em atmosfera inerte. Esse modelo estabelece, através de equações de equilíbrio, que o metal no sistema não estará biologicamente disponível com uma concentração estequiométrica excedente de sulfeto. A fração dos MES é considerada fracamente ligada e, portanto, potencialmente disponível, o mesmo acontecendo com a concentração de metais dissolvidos nas águas intersticiais (DITORO *ET AL.* 1992; ALLEN *ET AL.*, 1993).
  - Efeito limiar aparente: Intervalos de concentração de poluentes são associados com a incidência ou não de efeitos biológicos adversos. Os dados de ocorrência são compilados em um banco de dados, a partir do qual se calcula os valores de avaliação. Neste modelo os critérios mais difundidos são os que utilizam o intervalo de efeitos baixos (“ERL”) e intervalo de efeitos médios (“ERM”), propostos por LONG *ET AL.* (1995), e o nível limiar de efeitos (“TEL”) e nível de efeitos prováveis (“PEL”) estabelecidos pela CEQG (1999).
  - Modelo da Tríade de Qualidade de Sedimento: originalmente proposto por CHAPMAN (1986), trata-se de um modelo que combina concentrações químicas dos sedimentos, bioensaios e resultados de estudos biológicos *in situ* (estrutura da comunidade bentônica). Trata-se de um modelo que congrega ainda um bom número de seguidores, mas há que se considerar que se trata de um modelo que nem sempre permite, claramente, o estabelecimento das relações causa(s)-efeitos(s).
  - Modelo de regressão logística: define a natureza probabilística da relação causa-efeito ou resposta biológica com base em um extenso banco de dados. Capacita os usuários na seleção da probabilidade de efeitos segundo a avaliação específica ou as metas do manejo desejado para os sedimentos em estudo. Os usuários podem também estimar a probabilidade de efeitos biológicos específicos

observáveis em função de um dado nível de contaminação selecionado (FIELD ET AL., 1999).

MOZETO ET AL. (2003A e 2003B) no **Projeto QualiSed** propõem um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQS) onde, através da execução de etapas iniciais que incluem o emprego de determinações físicas, várias análises químicas específicas, testes de toxicidade com vários organismos e estudos da estrutura da comunidade bentônica, e de análises, testes e estudos especiais em etapas mais avançadas, define-se a classificação dos sedimentos e o tipo ou forma de manejo, recuperação ou remediação que deve ser aplicada aos sedimentos. Nesta proposta os guias ou critérios de qualidade de sedimentos são usados apenas como valores orientadores de ações a serem implementadas nos sedimentos a fim de definir sua qualidade e/ou sua classificação, remediação e seu destino de disposição.

## 2. Área de Estudo

Realizaram-se amostragens em 31 municípios da bacia do Rio Tietê com pontos de coletas compreendidos desde as nascentes, em Salesópolis, até próximo à foz, no extremo oeste, em Mirandópolis, numa extensão aproximada de 800 km. Nos apêndices 1 e 2 são dadas as coordenadas geográficas e a descrição sucinta dos 93 pontos amostrados, sendo 69 em nascentes, córregos, ribeirões e rios tributários e 24 nas represas Ponte Nova, Ribeirão do Campo, Pedro Beicht, Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão.

A bacia do Rio Tietê é dividida em 6 Unidades de Gestão de Recursos Hídricos, UGRH, de acordo com a legislação do Estado de São Paulo que prioriza o planejamento ambiental por bacias (CETESB, 2001). A Tabela 2.1 relaciona os municípios onde foram feitas as amostragens, com a respectiva UGRH à qual pertence. A Figura 2.1 mostra o mapa hidrográfico do Estado de São Paulo, com os locais amostrados em nascentes, córregos e ribeirões, por região ao longo da bacia, e a localização das represas.

### 2.1 – Caracterização Geral das Áreas

#### 2.1.1 – Região Alto Tietê

Segundo o Mapa Geológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981a), publicado na escala 1:500.000, a região das nascentes do Rio Tietê está localizada sobre rochas do embasamento cristalino pré-Cambriano, que formam toda a borda da Região Metropolitana de São Paulo, contornando os sedimentos terciários da bacia de São Paulo. Esta é constituída de sedimentos predominando intercalações entre arenitos e arenitos conglomeráticos a conglomerados, e lamitos e argilitos. Os depósitos aluvionares recentes aparecem ao longo de planícies aluvionares, sendo mais expressivos ao longo dos rios principais. São formados por areias, areias conglomeráticas, cascalhos e lentes lamíticas.

Em Biritiba Mirim as cabeceiras das drenagens estão sobre rochas cristalinas, predominando migmatitos heterogêneos, de estruturas variadas. Nas calhas dos rios podem aparecer sedimentos aluvionares (arenosos, siltsos, cascalhos, etc.). Ocorrem pequenos corpos de arenito correlacionáveis à Formação São Paulo. Em Salesópolis as drenagens correm sobre rochas



cristalinas, que podem ser tanto granitos, como rochas metassedimentares (xistos, quartzitos,

Tabela 2.1 – Municípios onde foram feitas as amostragens de sedimentos e respectivas UGRH.

UGRH*					
Alto Tietê	Piracicaba-Capivari-Jundiaí	Sorocaba-Médio Tietê	Tietê-Jacaré	Tietê-Batalha	Baixo Tietê
<b>Salesópolis</b> <b>Biritiba Mirim</b> <b>Cotia</b> <b>São Paulo</b> <b>Pirapora do Bom Jesus</b>	<b>Santa Maria da Serra</b>	<b>Dois Córregos</b>	<b>Botucatu</b> <b>Torrinha</b> <b>São Manuel</b> <b>Barra Bonita</b> <b>Bocaina</b> <b>Jaú</b> <b>Bariri</b> <b>Ibitinga</b>	<b>Borborema</b> <b>Itápolis</b> <b>Itajobi</b> <b>Baurú</b> <b>Avaí</b> <b>Pirajuí</b> <b>Guarantã</b> <b>Lins</b>	<b>Promissão</b> <b>Avanhandava</b> <b>Penápolis</b> <b>Araçatuba</b> <b>Rubiaceia</b> <b>Valparaíso</b> <b>Lavínia</b> Mirandópolis

\* Unidade de Gestão de Recurso Hídrico

mármore, metassiltitos) e migmatitos.

Com respeito a geomorfologia esta região insere-se na unidade morfológica denominada Planalto Paulistano/Alto Tietê (ROSS & MOROZ, 1997). Nesta unidade predominam formas de relevo denudacionais cujo modelado constitui-se basicamente em morros médios e altos com topos convexos.

As altimetrias predominantes estão entre 800 e 1.000 m e as declividades dominantes são entre 10 a 20%. A litologia do Planalto Paulistano/Alto Tietê é basicamente constituída por migmatitos e granitos e os solos são do tipo podzólico vermelho-amarela e cambissolos. A drenagem apresenta um padrão dentrítico, as vezes obedecendo às direções estruturais regionais, mas em alguns casos podem ter traçados independentes das direções estruturais.

Por ser uma unidade de formas de dissecação média a alta, com vales entalhados e densidade de drenagem média a alta, esta área apresenta um nível de fragilidade potencial médio, estando, portanto, sujeita a fortes atividades erosivas.

O clima da bacia do Alto Tietê, segundo a classificação de Köppen, situa-se no limite da zona Cfb (sem estação seca, verões tépidos) com a zona Cwb (inverno

---

Figura 2.1 – Mapa hidrográfico do Estado de São Paulo com indicações dos pontos de coleta de amostras de sedimentos

seco), com total de chuvas entre 30 e 60 mm para o mês mais seco.

O uso do solo nas cabeceiras da bacia é caracterizado por atividades hortifrutigranjeiras em pequenas propriedades rurais. Por tratar-se de uma região de preservação ambiental, com mananciais que fornecem água para o consumo doméstico da Região Metropolitana de São Paulo, o uso e ocupação do solo são fiscalizados por órgãos governamentais regulatórios.

Na região da represa Billings o uso do solo da região tem se caracterizado pela substituição da vegetação natural e da pequena atividade agrícola por um processo de intensa urbanização. Apesar das condições físicas desfavoráveis, que acabam ocasionando problemas como escorregamento, erosão e assoreamento e da existência da Lei da Proteção aos Mananciais, a ocupação da área vem se acelerando. A região atualmente caracteriza-se por grandes contrastes, associando chácaras de recreio com favelas e loteamentos irregulares e clandestinos (CETESB, 2001). Nos últimos dez anos, a urbanização da região da represa aumentou 31,7% e mais de 45% desse aumento ocorreu onde havia sérias restrições ambientais, ou seja, muito próximo à represa (O Estado de SÃO PAULO, 2002).

#### 2.1.1.1 – Represa Billings

Está localizada na região sudeste próximo à cidade de São Paulo. Abrange áreas dos municípios de São Paulo, Santo André, São Bernardo do Campo, Diadema, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra (S 23° 42'e 23° 45'; WO 46° 27'e 46° 22'). É a represa de maior volume de acumulação da Região Metropolitana da Grande São Paulo, com cerca de 1,1 bilhão de m<sup>3</sup>. A área inundada é de 127,5 km<sup>2</sup>. Foi construído em 1937, com o objetivo de receber as águas dos rios Tietê e Pinheiros através do bombeamento pelas estações elevatórias de Traição e de Pedreira, além de sua própria bacia, para geração de energia elétrica na Usina Henry Borden, em Cubatão. A represa tem uma profundidade média de 10 m; a altitude média da área é de 746 m. Atualmente, seus recursos hídricos são utilizados para fins múltiplos, como geração de energia elétrica, saneamento, controle de cheias, lazer, além de abastecimento público (CETESB, 1994).

Em 1981, a represa foi seccionada por meio da construção da Barragem Anchieta, no Riacho Grande, junto à Via Anchieta, resultando em 2 compartimentos: o de Pedreira e o do Rio Grande. O objetivo desse seccionamento foi preservar a qualidade das águas do compartimento do Rio Grande, no qual a SABESP faz a

captação de água para abastecimento público. A partir de 1992 passou a ocorrer um menor aporte das águas poluídas provenientes dos Rios Pinheiros e Tietê para o compartimento Pedreira do Reservatório Billings, em razão do menor volume de água bombeado na Usina Elevatória de Pedreira, em atendimento à Resolução Conjunta SMA/SES n° 3, de 04/09/92, que autoriza o bombeamento das águas do canal do Pinheiros em condições específicas, principalmente riscos de enchentes na RMSP. Este fato propiciou nos anos seguintes uma melhoria na qualidade das águas deste compartimento (CETESB, 2001).

A represa Billings atua como elemento regularizador das descargas de sua bacia contribuinte e das descargas do Rio Tietê, o qual recebe através do Rio Pinheiros (CETESB, 2001).

#### 2.1.1.2 – Represa Ponte Nova

Foi construída em 1972 para fins de abastecimento público e controle de cheias. A descarga d'água é feita para o Sistema Cantareira na grande São Paulo. Está localizada (S 23° 34'; WO 45° 54') a uma altitude de 764 m no município de Salesópolis em área de preservação ambiental. Seus formadores são os rios Tietê e Claro. Tem volume de acumulação de  $336 \times 10^6 \text{ m}^3$  e profundidade média de 9 m (MAIER & TAKINO, 1985).

#### 2.1.1.3 – Represa Ribeirão do Campo

Está localizada (S 23° 38'; WO 45° 50') em área de preservação ambiental, a uma altitude de 880 m no município de Salesópolis. Foi construída em 1958 e seu uso é exclusivo para abastecimento público. A descarga d'água é também feita para o Sistema Cantareira. Seu formador é o Ribeirão do Campo. Tem profundidade média de 10 m com volume de acumulação de  $14 \times 10^6 \text{ m}^3$  (ARCIFA ET AL., 1981).

#### 2.1.1.4 – Represa Pedro Beicht

Foi construída no ano de 1913 com fim exclusivo de abastecimento público para a zona oeste da grande São Paulo. É formado pelos rios Claro e Guaratuba. Está localizado (S 23° 43'; WO 46° 57') no município de Cotia em região de preservação ambiental a uma altitude de 921 m. Seu volume de acumulação é de  $14,9 \times 10^6 \text{ m}^3$ , com profundidade média de 4,3 m (ARCIFA ET AL., 1981).

#### 2.1.1.5 – Represa de Rasgão

Possui capacidade para armazenamento útil de 6.128.000 m<sup>3</sup>, tendo como principal contribuinte o Rio Tietê. A área inundada é de 128 km<sup>2</sup>. Sua profundidade média é de 4 m. A represa foi construída para produção de energia elétrica em 1925. Está localizado no município de Pirapora do Bom Jesus (S 23<sup>o</sup> 23' - WO 47<sup>o</sup> 01'). O local é densamente poluído, tanto por descarga de esgotos municipais como por dejetos das indústrias da região.

#### 2.1.2 – Região Sorocaba-Médio Tietê; Piracicaba, Capivari e Jundiá; Tietê-Jacaré

Este trecho está sobre rochas da bacia sedimentar do Paraná, do Mesozóico, e coberturas sedimentares do Cenozóico. Em uma seqüência das mais antigas para as mais novas, são encontrados os seguintes tipos de rochas (IPT, 1981a):

- areníticas das Formações Pirambóia (arenitos de origem fluvial, granulação fina a média, síltico-argilosos) e Botucatu (arenitos de origem eólica, granulação fina a média);
- derrames de basaltos da Formação Serra Geral, que são rochas vulcânicas de coloração cinza a negra;
- arenitos das Formações Adamantina (arenitos finos a muito finos, de origem fluvial, às vezes com cimentação carbonática) e Marília (arenitos de granulação fina a grossa);
- coberturas cenozóicas da Formação Itaqueri (arenito de cimento argiloso, com lentes de folhelhos e conglomerados).

As cabeceiras das drenagens estão sobre rochas da Formação Marília em Botucatu, Formação Adamantina em São Manuel e Formação Itaqueri em Santa Maria da Serra, Torrinha e Dois Córregos. Nestes municípios os cursos correm sobre rochas da formação Serra Geral, Botucatu e Pirambóia (IPT, 1981a).

Em relação a geomorfologia a região insere-se na unidade denominada Depressão do Médio Tietê (ROSS & MOROZ, 1997).

Nesta unidade as formas de relevo são denudacionais com modelado que se constitui basicamente por colinas de topos amplos tubulares e convexos, onde os vales tem entalhamnto preferencial até 20 m e dimensão interfluvial que varia de 750 a 3.750 m. As altimetrias predominantes estão entre 500 e 650 m enquanto as declividades variam entre 5 a 10 %. A litologia é basicamente constituída por diabásios e arenitos e os solos são do tipo latossolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho-escuro e latossolo roxo. A rede de drenagem apresenta-se bem

organizada e nela destacam-se o Rio Tietê e seus dois afluentes, o Rio Piracicaba e o Rio Sorocaba.

Esta unidade apresenta formas de dissecção média, com vales entalhados e densidade de drenagem média a alta, o que implica, portanto em um nível de fragilidade potencial médio a baixo. A área é susceptível a fortes atividades erosivas nos terrenos mais dissecados da parte oeste onde o substrato rochoso é constituído por arenitos das Formações Botucatu e Pirambóia e por siltitos do Permiano.

Os tipos climáticos encontrados, com base na classificação Köppen, são: Cfb, sem estação seca e verão fresco; Cfa, sem estação seca e verão quente; e Cwa, inverno seco e verão quente (CETEC, 2000). A precipitação média, segundo dados da Fundação SEADE (1999), foi de 1.382 mm/ano.

Os principais usos do solo são as pastagens, agricultura, (com predomínio da cana de açúcar), além de hortifruticultura. São desenvolvidas na área as atividades industriais de produção de açúcar e álcool, papel e celulose, têxteis, curtumes, metalúrgicas e químicas (CETESB, 2001). Ocorre na área desta bacia, a exploração mineral de: areia para a construção civil e para fins industriais, argila para cerâmica vermelha, brita (pedreiras de granito, diabásio e basalto) e calcário dolomítico. Secundariamente ocorrem explorações de granito ornamental, feldspato, quartzo e saibro. A areia para emprego na construção civil é explorada nos principais cursos d'água, com as extrações sendo feitas diretamente no leito dos cursos mediante dragagem direta, e em menor escala nas planícies aluviais (CETEC, 2000).

#### 2.1.2.1 – Represa da UHE de Barra Bonita

Barra Bonita é a primeira de uma série de seis grandes represas do sistema rio Tietê (Barra Bonita, Bariri, Ibitinga, Avanhadava, Promissão e Três Irmãos), construídos em cascata no centro-oeste do Estado de São Paulo, para a geração de energia elétrica. A localização destas represas, relativa às bacias dos rios Tietê e Paraná, é mostrada na Figura 2.2.

Desde sua construção, em 1962, a represa de Barra Bonita tem sido utilizada para outros fins como irrigação, piscicultura, abastecimento e recreação. Está localizada no município de Barra Bonita (S 22<sup>o</sup> 29' – WO 48<sup>o</sup> 34'); seu volume de acumulação é de aproximadamente 3,6 x 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> e profundidade máxima de 25 m no

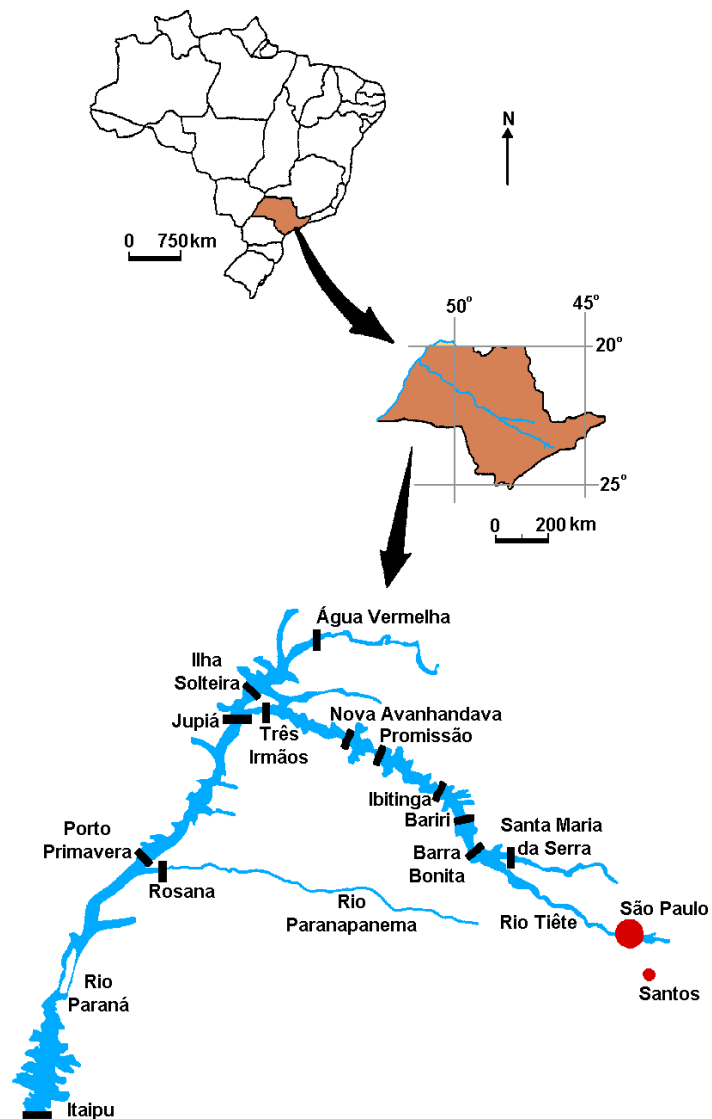


Figura 2.2 – Mapa do Estado de São Paulo com a localização das represas nas bacias dos Rios Tietê e Paraná.

Fonte: GUNTZEL (2000)

período chuvoso. Dada sua extensão, e por estar localizado numa região muito desenvolvida e populosa, a represa tem sido objeto de muitas pesquisas. Diversos estudos constataram um rápido processo de eutrofização devido as entradas de dejetos domésticos, industriais e da agricultura (TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, 1990; CALIJURI & SANTOS, 1996).



### 2.1.2.2 – Represa da UHE Álvaro de Souza Lima (Bariri)

Esta represa faz parte do complexo de barragens construídas em série (sistema de cascatas), no centro oeste do Estado de São Paulo. Bariri é a segunda barragem de aproveitamento deste rio, construída em 1965. Localiza-se a S 22° 6' – WO 48° 45', numa altitude de 420 m, à jusante da represa de Barra Bonita e a montante da represa de Ibitinga, junto à ilha de Bariri Grande, entre os municípios de Bariri e Boracéia. A represa é formada pelo represamento de águas do Rio Tietê e seu volume útil médio de acumulação é de  $60 \times 10^6 \text{ m}^3$ . Está localizada (S 22° 6' – WO 48° 45') à jusante da represa de Barra Bonita e a montante da represa de Ibitinga, junto à ilha de Bariri Grande, entre os municípios de Bariri e Boracéia. O volume útil médio de acumulação é de  $60 \times 10^6 \text{ m}^3$ . A usina hidrelétrica da represa teve início de operação em 1965.

### 2.1.3 – Região do Tietê Batalha

Esta região está situada sobre rochas sedimentares e vulcânicas da bacia do Paraná, mais precisamente na transição entre basaltos da Formação Serra Geral e arenitos da Formação Adamantina. Também aparece cobertura sedimentar da Formação Itaqueri (IPT, 1981a). Em Jaú e Bocaina, as cabeceiras das drenagens estão sobre cobertura sedimentar da Formação Itaqueri e os cursos das drenagens estão sobre basaltos da Formação Serra Geral. Em Bariri, Ibitinga e Borborema o alto curso das drenagens está sobre arenitos da Formação Adamantina e as calhas próximo ao rio Tietê estão entalhadas nos basaltos.

Em relação a geomorfologia, esta região está inserida na unidade morfoescultural denominada Planalto Centro Ocidental (ROSS & MOROZ, 1997). Esta unidade ocupa a maior parte da morfoestrutura denominada Bacia sedimentar do Paraná, onde predominam formas de relevo denudacionais cujo modelado constitui-se basicamente em colinas amplas e baixas com topos convexos e topos aplanados ou tubulares.

As altimetrias variam de 400 e 700 m e as declividades médias predominantes das vertentes estão entre 2 e 10 %. A litologia desta unidade é basicamente constituída por arenitos com lentes de siltito e argilito com solos dos tipos latossolo vermelho-amarelo que ocorrem de modo generalizado e podzóico vermelho-amarelo que aparecem com maior freqüência nas vertentes mais inclinadas.

Por apresentar formas de dissecação baixa e vales pouco entalhados e com densidade de drenagem baixa, esta unidade apresenta um nível de fragilidade potencial baixo, nos setores aplanados dos topos das colinas, entretanto face às características texturais dos solos, os setores de vertentes pouco mais inclinados são extremamente susceptíveis aos processos erosivos, principalmente quando se desenvolvem escoamento concentrados.

Os principais usos do solo da bacia são as áreas destinadas às atividades urbanas, industriais e agropecuárias (CETESB, 2001). Os centros urbanos caracterizam-se por serem de pequeno e médio porte. As agroindústrias sucocitrícolas e sucoalcooleiras são o centro da economia da região de Araraquara; encontram-se nesta área importantes centros de produção e exportação de suco de laranja e sucoalcooleiro, que fomentam as indústrias mecânicas e de implementos agrícolas. Na região de Lins predominam as indústrias de produtos alimentícios, frigoríficos, couros/peles, laticínios e álcool. As atividades industriais poluidoras são principalmente usinas de açúcar e álcool, engenhos, curtumes e indústrias alimentícias. A cobertura vegetal pode ser dividida em natural (mata, capoeira, cerrado, cerradão e várzea), reflorestamentos, agropecuária (horticultura, pastagens e culturas, como café, cana-de-açúcar, milho e citrus) (CETESB, 2001).

O clima da área caracteriza-se por verão quente e úmido e inverno seco, com temperatura de verão entre 18 e 35 °C, variando de tropical a subtropical. A precipitação média anual é de 1232 mm/ano (CETEC, 2000).

#### *2.1.4 – Região do Baixo-Tietê*

Esta região está situada sobre rochas sedimentares da Bacia do Paraná, mais precisamente sobre arenitos das Formações Adamantina e Marília. Também aparecem manchas de basaltos em Itápolis, Bauru e Araçatuba (IPT, 1981a).

Em relação a geomorfologia, esta região também está inserida na unidade morfoescultural denominada Planalto Centro Ocidental, que já foi descrita no item anterior.

Os principais usos do solo estão relacionados a atividades urbanas e industriais, além de extensa área de pastagens cultivadas (criação de gado extensiva). As atividades industriais principais são usinas de açúcar e álcool, indústrias alimentícias e curtumes. A área ocupada por vegetação nativa na bacia é de 85.701 ha, perfazendo 5,43 % do total (SEADE, 1999).

---

A região insere-se numa zona climática do tipo tropical sub-quente e úmido. Temperaturas máximas de verão atingem valores próximos de 40 °C. A precipitação média anual é de 1210 mm/ano (SEADE, 1999).

#### 2.1.4.1 – Represa da UHE Mário Lopes Leão (Promissão)

Está localizada no Rio Tietê (S 21° 18' – WO 49° 44') no município de Promissão numa altitude de 380 m. Recebe influência de vários tributários, sendo os rios Dourado, Cervo Grande, Batalha e Ribeirão dos Porcos seus maiores formadores. O volume útil de acumulação é de  $2.128 \times 10^6 \text{ m}^3$ , com profundidade média de 12 m. A área inundada é de 530 km<sup>2</sup>.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 - Amostragem, Acondicionamento e Preparação das Amostras

Amostras de sedimentos foram coletadas empregando os seguintes tipos de amostradores: (a) draga, adaptada do modelo Birge-Ekman (SLY, 1969), em aço inoxidável, dimensões aproximadas de 15x15x30 cm, para coleta de sedimentos em ambientes com altura da coluna d'água acima de 1 m; (b) tubular de gravidade, adaptado do modelo de AMBUHL & BUHRER (1975) comprimento 1m, diâmetro do tubo em acrílico de 7,0 cm, suporte em ferro carbono, e (c) improvisado, a partir de garrafa plástica, em forma de pá, dimensões aproximadas de 10x10x20 cm, para coleta de sedimentos em pequenas nascentes e/ou córregos com altura da coluna d'água menor que 1 m. Os coletores draga e improvisado foram utilizados para a coleta de sedimentos referência; o tubular foi usado para a coleta de amostras de sedimentos nas quais foram feitas datações com  $^{210}\text{Pb}$  e também as determinações, ao longo do perfil, para avaliação da contaminação histórica. Foi coletada uma amostra de sedimento por ponto de coleta, com peso da amostra variando aproximadamente de 0,5 a 2 kg. A Figura 3.1 mostra os coletores tipo draga e tubular de gravidade empregados nas coletas.

Até serem analisadas as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e mantidas em refrigerador à temperatura de 4 °C.

A preparação das amostras para análise envolveu a separação granulométrica da fração abaixo de 63  $\mu\text{m}$  (250 mesh Tyler), com peneira de náilon, a úmido, empregando água do próprio local de coleta, e secagem a 50 °C até peso constante. O peneiramento foi introduzido na preparação das amostras como procedimento normalizador e pelos motivos já explicitados e justificados no item 1.4 deste estudo. Todas as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e arquivadas para estudos complementares futuros.

#### 3.2 – Solubilização das Amostras

Na solubilização das amostras de sedimentos empregaram-se três procedimentos distintos: (1) abertura nítrico-sulfúrica para o mercúrio, (2) ataque ácido drástico ( $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$  e HCl), para a extração dos metais totais (ASTM, 1997), e (3) extração de metais lixiviáveis com HCL 1:1. No procedimento ácido drástico foi incorporada uma adição final de HCl visando propiciar o meio adequado



(A)



(B)

Figura 3.1 – Amostradores de sedimentos: (A) tipo draga Birge-Ekman e (B) tubular de gravidade  
AMBUHL & BUHRER

para as determinações de arsênio e selênio (BRODIE ET AL., 1983). Os procedimentos de solubilização dos sedimentos estão descritos detalhadamente no Apêndice 3.

### 3.3 – Análises Químicas

As análises químicas para determinação de metais totais e fracamente ligados (potencialmente biodisponíveis) foram realizadas na Coordenação do Laboratório de Poços de Caldas, COLAB, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN. Foram empregados os seguintes métodos: espectrofotometria de emissão atômica por plasma de indução acoplada, ICP-AES, para as determinações de Cr, Ti, V e Zn; espectrofotometria de absorção atômica com chama convencional, AAS, para Co, Cu, Ni e Pb; forno de grafite, GF-AAS para Ag e Cd; gerador de hidretos, HG-AAS, para os metalóides As e Se; vapor frio, CV-AAS, para o mercúrio e espectrofotometria no visível usando o reagente cromogênico arsenazo III para

tório e urânio. Esses dois últimos elementos foram analisados conforme Manual de Procedimentos Analíticos da COLAB (1983). Os métodos analíticos para os demais elementos estão descritos detalhadamente no Apêndice 4. A Figura 3.2 mostra o fluxograma de preparação e análise de metais totais das amostras de sedimentos e as Figuras A1 e A2, no Apêndice 4, as fotos dos espectrômetros de emissão ICP e de absorção atômica, respectivamente, usados nas análises. As determinações de Cr, Ti, V e Zn foram feitas por ICP-AES e as de Co, Cu, Ni e Pb por AAS pelos seguintes motivos:

- O espectrômetro ICP-AES de determinação simultânea da COLAB não dispõe dos canais de Co e Ni.
- A sensibilidade para determinações de Ti e de V é bem melhor por ICP-AES do que por AAS.
- Na COLAB, em amostras de sedimentos, as determinações de Cu e Pb são feitas preferencialmente por AAE, visto que no espectrômetro ICP-AES sofrem interferência do alto teor de ferro. Ao contrário, mas pelo mesmo motivo, optou-se pela dosagem do Cr por ICP-AES.
- A sensibilidade e qualidade analítica para a determinação de Zn são equivalentes nas duas técnicas. Optou-se por ICP-AES pois este método apresenta maior alcance dinâmico linear da curva de calibração do que a AAE, evitando assim procedimentos de diluição.

Tratando-se da mesma matriz utilizaram-se os mesmos padrões de calibração para os dois equipamentos.

Ainda na COLAB foram feitas as seguintes determinações:

- Nitrogênio total e orgânico, usando o método de destilação de Kjeldahl, para o cálculo do índice de bioprodução.
- Bário e chumbo, por ICP-AES, para o cálculo de rendimento das análises radioquímicas de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ .
- Sódio e potássio por AAS; magnésio, cálcio, bário, titânio, zircônio, ferro, alumínio e manganês por ICP-AES; fósforo por espectrofotometria (VIS) e

sílica por gravimetria na caracterização química dos sedimentos dos reservatórios.

As dosagens de carbono orgânico, para determinações dos índices de bioprodução, foram feitas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do DQ-UFSCar usando um analisador Shimadzu, modelo TOC 5000, com módulo SSM 5000A para amostras sólidas.

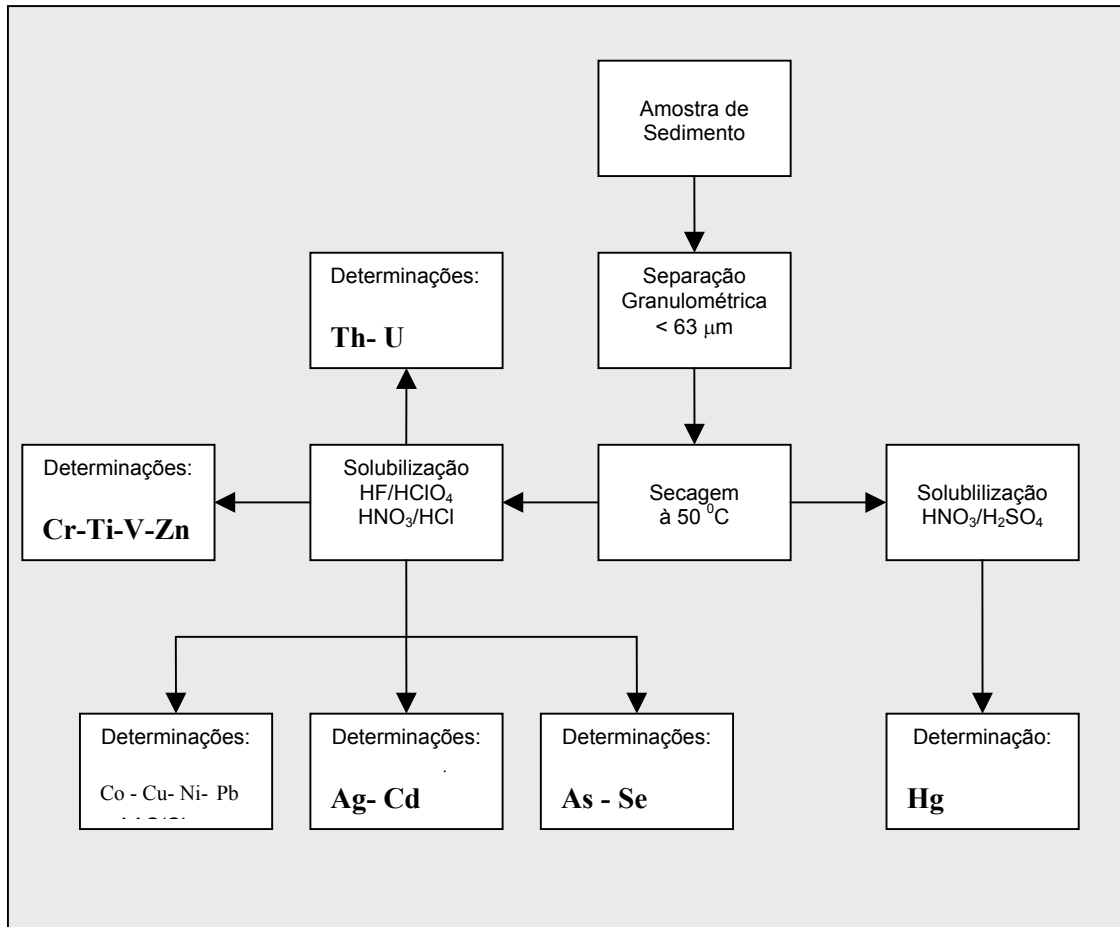


Figura 3.2 – Fluxograma dos procedimentos de preparação e análise de metais totais em amostras de sedimentos.

### 3.3.1 – Limites de Determinação

Os limites de determinação de metais e metalóides nas análises de amostras de sedimentos, nas condições propostas da metodologia empregada, são apresentados na Tabela 3.1. Os valores referem-se a 10 vezes o desvio padrão de 10 leituras do branco, e considerando uma solução de amostra de 20 g L<sup>-1</sup>. O branco, conforme mostrado na Tabela A2 do Apêndice 4, é preparado com todos

os reagentes usados nas análises, com a inclusão dos macroconstituintes alumínio e ferro.

### 3.4 – Geocronologia com $^{210}\text{Pb}$ e Análises Radioquímicas

A avaliação do perfil histórico e determinação de valores basais em amostras de sedimentos da represa de Barra Bonita foram feitas por datação com  $^{210}\text{Pb}$  sendo esse radionuclídeo membro da série de decaimento natural do  $^{238}\text{U}$  e um produto do decaimento radioativo do  $^{222}\text{Rn}$ . O  $^{210}\text{Pb}$  é incorporado aos solos e,

Tabela 3.1 – Métodos e limites de determinação de análises químicas de metais e metalóides para amostras de sedimentos.

Elemento	Método (1)	Limite de determinação (mg kg <sup>-1</sup> )
Ag	GF-AAS	0,009
As	HG-AAS	0,012
Cd	GF-AAS	0,008
Co	AAS	4,0
Cr	ICP-AES	2,5
Cu	AAS	0,7
Hg	CV-AAS	0,05
Ni	AAS	7,0
Pb	AAS	2,0
Se	HG-AAS	0,012
Th	EF	2,0
Ti	ICP-AES	0,25
U	EF	3,0
V	ICP-AES	5,0
Zn	ICP-AES	1,0

(1) AAS: Espectrofotometria de absorção atômica com chama convencional, forno de grafite (GF), gerador de hidretos (HG) e vapor frio (CV).

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica com plasma de indução acoplada.

EF: espectrofotometria de absorção molecular com arsenazo III.

por processos de erosão/escoamento superficial, é transportado aos sedimentos dos ambientes lacustres que, em adição à fração depositada diretamente na superfície da água desses ambientes, compõe a deposição total de  $^{210}\text{Pb}$ . Como esse radionuclídeo exibe uma meia vida de 22,3 anos, ocorre com o tempo, uma



---

diminuição na sua atividade com a profundidade das camadas de sedimentos depositadas, a partir do que, pode-se obter a velocidade de sedimentação dos mesmos e, portanto a cronologia de deposição das camadas.

As amostras de sedimentos de Barra Bonita, obtidas com coletores tubulares de 1 m de comprimento, foram datadas conforme procedimento adotado pelo Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do DQ-UFSCar. Os detalhes da metodologia, envolvendo a preparação, solubilização e análises radioquímicas são descritos por CAZOTTI (2003), cuja pesquisa também integrou o **Projeto QualiSed**.

### **3.5 – Análises Mineralógicas**

As análises mineralógicas para caracterização de fases majoritárias em amostras de sedimentos dos reservatórios, foram feitas no Laboratório Instrumental de Eletroquímica e Cerâmica do DQ-UFSCar usando um espectrômetro de difração de raios-x Siemens, modelo D5000. As amostras submetidas as análises, foram previamente calcinadas a 700 °C e depois cominuídas em almofariz de ágata.

### **3.6 – Análises Granulométricas**

Análises granulométricas foram feitas na Alcoa Alumínio S/A, em Poços de Caldas-MG, usando um classificador granulométrico Malvern, modelo Mastersize.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 - Avaliação dos Métodos de Análises Químicas Empregados

Para avaliar os métodos de análises químicas adotados nesta pesquisa, foi analisado o material de referência, IAEA-SL1, sedimento de lago, fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica. Os resultados obtidos, mostrados Tabela 4.1, enquadram-se dentro do intervalo de confiança de valores recomendados. Os maiores desvios padrão relativo foram do arsênio, níquel e selênio, respectivamente de 15, 12 e 58%. Com respeito ao selênio e arsênio, a precisão analítica é mais pobre devido ao erro associado à etapa de recuperação do hidreto volátil.

Tabela 4.1 – Teores recomendados e obtidos para a amostra do sedimento referência IAEA-SL1. Resultados expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ , sob material seco.

Elemento	<i>Valores recomendados</i>			<i>Valores obtidos</i>	
	$\bar{x}$	Intervalo de confiança (95%)	N (1)	$\bar{x} \pm s$	N (2)
Ag	-	-	-	0,30 ± 0,06	8
As	27,6	24,7 – 30,5	24	26 ± 4	4
Cd	0,26	0,21 – 0,31	7	0,27 ± 0,05	8
Co	19,8	18,3 – 31,3	35	20 ± 2	8
Cr	104	95 – 113	34	96 ± 3	8
Cu	30	24 – 36	31	31 ± 1	8
Hg	0,13	0,08 – 0,18	5	0,09 ± 0,02	4
Ni	44,9	36,9 – 53,9	11	51 ± 6	8
Pb	37,7	30,3 – 45,1	20	42 ± 1	8
Se	2,85	1,31 – 4,37	7	2,4 ± 1,4	4
Th	14	13 – 15	18	12,1 ± 1,2	3
Ti	5170	4740 – 5600	15	5090 ± 157	4
U	4,02	3,69 – 4,35	15	3,9 ± 0,3	4
V	170	155 – 185	20	172 ± 6	4
Zn	223	213 - 233	26	222 ± 17	4

N (1) – Número de médias de laboratórios aceitos para calcular os valores recomendados e intervalos de confiança.

N (2) – Números de replicatas

### 4.2 – Caracterização Química, Mineralógica e Granulométrica dos Sedimentos

Visando apresentar uma caracterização dos componentes principais dos sedimentos da bacia do Rio Tietê, a Tabela 4.2, e Figura A4 no Apêndice 5, mostram

Tabela 4.2 – Caracterização química de sedimentos de represas na bacia do Rio Tietê. Resultados em porcentagem sobre material seco.

Componente	Billings	Rasgão	Barra Bonita	Bariri	Promissão
SiO <sub>2</sub>	32,9 ± 0,2	40,1 ± 0,3	47,7 ± 0,1	40,0 ± 0,3	43,6 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5 ± 0,1	23,6 ± 0,3	17,35 ± 0,07	21,6 ± 0,1	21,4 ± 0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,65 ± 0,09	7,25 ± 0,05	9,10 ± 0,07	12,9 ± 0,1	8,59 ± 0,07
PPC*	26,3 ± 0,9	22,9 ± 0,4	20,0 ± 0,2	20,3 ± 0,8	21,0 ± 0,4
TiO <sub>2</sub>	1,74 ± 0,03	1,10 ± 0,05	1,19 ± 0,06	1,82 ± 0,02	1,81 ± 0,04
MnO <sub>2</sub>	0,52 ± 0,04	0,074 ± 0,008	0,497 ± 0,005	0,331 ± 0,002	0,109 ± 0,003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,2 ± 0,1	1,08 ± 0,06	0,74 ± 0,08	0,93 ± 0,02	0,48 ± 0,01
Na <sub>2</sub> O	0,50 ± 0,02	0,74 ± 0,01	0,45 ± 0,02	0,42 ± 0,05	0,43 ± 0,07
K <sub>2</sub> O	0,994 ± 0,009	1,50 ± 0,05	0,68 ± 0,03	0,404 ± 0,007	0,670 ± 0,006
CaO	0,45 ± 0,02	1,36 ± 0,06	0,45 ± 0,02	0,588 ± 0,008	0,651 ± 0,004
MgO	0,57 ± 0,01	0,89 ± 0,07	0,549 ± 0,009	0,54 ± 0,02	0,56 ± 0,04
BaO	0,047 ± 0,005	0,080 ± 0,003	0,046 ± 0,003	0,040 ± 0,005	0,048 ± 0,003
ZrO <sub>2</sub>	0,033 ± 0,008	0,030 ± 0,002	0,028 ± 0,008	0,034 ± 0,002	0,051 ± 0,002
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,040 ± 0,009	0,028 ± 0,001	0,040 ± 0,006	0,058 ± 0,002	0,039 ± 0,002
F	0,011 ± 0,002	0,040 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,026 ± 0,004	0,010 ± 0,002

\*Porcentagem de perda por calcinação a 1000 °C.

respectivamente, resultados de análises químicas e mineralógicas (difratogramas por raios-X) das represas estudadas pelo **Projeto QualiSed** e por esta tese. Os teores médios mostrados na Tabela 4.2 são referentes às campanhas amostrais de outubro de 2000 e outubro de 2001, no horizonte de 0-5 cm dos sedimentos. Os difratogramas da Figura A.4 foram feitos com amostras coletadas em outubro de 2001, também referentes à fatia superficial de 0-5 cm.

Considerando os teores de sílica, em base calcinada, os sedimentos das represas Billings, Rasgão e Bariri são originários de rochas básicas, com teor de sílica compreendido entre 45 a 52%, podendo ser gabro, diabásio e/ou basalto. Já os sedimentos de Barra Bonita e Promissão são originários de rochas com acidez intermediária, com teores de sílica entre 52 a 65%. Neste caso as rochas de origem podem ser sienito, porfiro e/ou andesito (SZABÓ ET AL., 2000).

---

As fases mineralógicas principais, mostradas nos difratogramas da Figura A4, são consistentes com as concentrações químicas dos macroconstituintes (Si, Al e Fe). Sedimentos das represas de Promissão e Barra Bonita, com teores maiores de sílica, apresentaram, proporcionalmente, picos mais elevados de quartzo. As composições minerais com cálcio, sódio e potássio não foram nítidas em nenhum dos espectros.

A análise granulométrica do sedimento é importante do ponto de vista toxicológico, mineral, geoquímico e também na correlação de *habitats* com espécies bentônicas na pesquisa de campo. A Tabela 4.3 apresenta resultados da classificação granulométrica feita com sedimentos das represas Billings, Bariri, Barra Bonita e Promissão. Nestes dois últimos ambientes as análises são referentes às coletas efetuadas em janeiro de 2000; nas represas Billings e Bariri as análises foram feitas com amostras coletadas em outubro de 2001. As classificações granulométricas apresentadas são típicas para amostras de sedimentos, com predominância das frações abaixo de 63  $\mu\text{m}$  nas quatro represas. A fração arenito, que é predominantemente constituída de quartzo, aparece em maior porcentagem nas represas de Barra Bonita e Promissão, sendo esses dados consistentes com os teores de sílica mostrados na Tabela 4.2.

#### **4.3 – Valores de Referência para Sedimentos na Bacia do Rio Tietê**

Na determinação dos valores propostos neste estudo, constatou-se para alguns elementos diferenças significativas em relação aos valores considerados globais, e também entre os teores de um mesmo elemento para diferentes regiões da bacia. Dos metais de interesse toxicológico as variações mais significativas foram de Cr, Ni e Cu. Foram relevantes ainda, as variações de V, Th, Ti e Pb. Essas diferenças são aqui atribuídas a características regionais de litologia, visto que resultados semelhantes foram persistentes em número considerável de amostras.

Para compatibilizar os valores determinados, a bacia foi dividida em quatro regiões, arbitrariamente denominadas de (1) Alto Tietê, (2) Médio Tietê, (3) Médio-baixo Tietê, e (4) Baixo Tietê. A Figura 4.1 mostra novamente o mapa hidrográfico do Estado de São Paulo desta vez com destaque das quatro regiões arbitrariamente denominadas. Observa-se que a região do Médio-baixo Tietê, em sua parte mais a jusante, sobrepõe-se ao início da região Baixo Tietê. A Tabela 4.4 mostra os municípios componentes de cada região que propiciará ao usuário deste banco de dados a escolha adequada dos valores em função de sua área de estudo. No Anexo

6 são apresentadas as Tabelas A.8 até A.11 com os valores de referência determinados por ponto de amostragem.

Ressalte-se que as diferenças geoquímicas regionais, sobretudo aquelas

Tabela 4.3 – Análise granulométrica de sedimentos de represas na bacia do Rio Tietê.

Granulometria		Classificação	Volume Retido (%)			
µm	US Mesh		% Total	Billings	Bariri	Barra Bonita
+0,020 – 1,30	-400	<b>Argila</b>	0,14	0,32	0,17	0,11
+1,30 – 3,50	-400		12,3	18,6	6,19	5,5
			<b>12,4</b>	<b>18,9</b>	<b>6,4</b>	<b>5,6</b>
+3,50 –9,50	-400	<b>Silte</b>	33,3	33,9	21,0	17,2
+9,50 –20,0	-400		23,1	24,4	24,7	21,2
+20,0 –22,0	-400		2,2	2,4	2,6	2,7
+22,0 –37,9	-400		10,6	9,6	13,0	14,1
+37,9 –44,0	+400 –325		2,4	1,6	3,5	4,4
+44,0 –53,0	+325 –270		2,8	1,4	4,2	2,9
+53,0 –62,0	+270 –230		2,1	0,85	3,3	3,0
			<b>76,5</b>	<b>74,2</b>	<b>72,3</b>	<b>65,5</b>
+62,0 –74,0	+230 –200	<b>Areia</b>	2,0	0,64	3,2	3,0
+74,0 –88,0	+200 –170		1,7	0,46	2,5	2,8
+88,0 –101	+170 –140		1,2	0,34	1,7	2,1
+101 –125	+140 –120		1,5	0,62	2,3	3,5
+125 –150	+120 –100		1,1	0,69	2,0	3,2
+150 –212	+100 –80		1,8	1,7	4,2	5,9
+212 –300	+80 –70		1,4	1,8	4,1	4,4
+300	+70		0,20	0,63	1,4	3,9
			<b>10,9</b>	<b>6,9</b>	<b>21,4</b>	<b>28,8</b>

devidas ao cromo e cobre, só foram percebidas apenas quando quase metade das amostras tinham sido analisadas. É oportuno salientar, como constatação das diferenças geoquímicas regionais, que no início dos trabalhos de campo do **Projeto QualiSed**, em janeiro de 2000, foi feita uma campanha “screening” em algumas represas do Rio Tietê, que incluiu a da UHE de Três Irmãos, na parte mais a jusante da bacia. Neste local, foi coletada apenas uma amostra de sedimento com draga. Por motivos técnicos e logísticos essa represa foi excluída do Projeto depois da avaliação da campanha “screening”. Apesar disso, essa amostra de Três Irmãos foi analisada, tendo sido determinado  $162 \text{ mg kg}^{-1}$  de cromo. Como esse resultado estava bem acima dos valores típicos considerados globais e daqueles das represas

---

de Barra Bonita e Promissão, presumiu-se, na época, a possibilidade de contaminação pontual no ambiente. Agora, no entanto, essa concentração de cromo insere-se numa faixa de teores típicos para a região do Baixo Tietê.

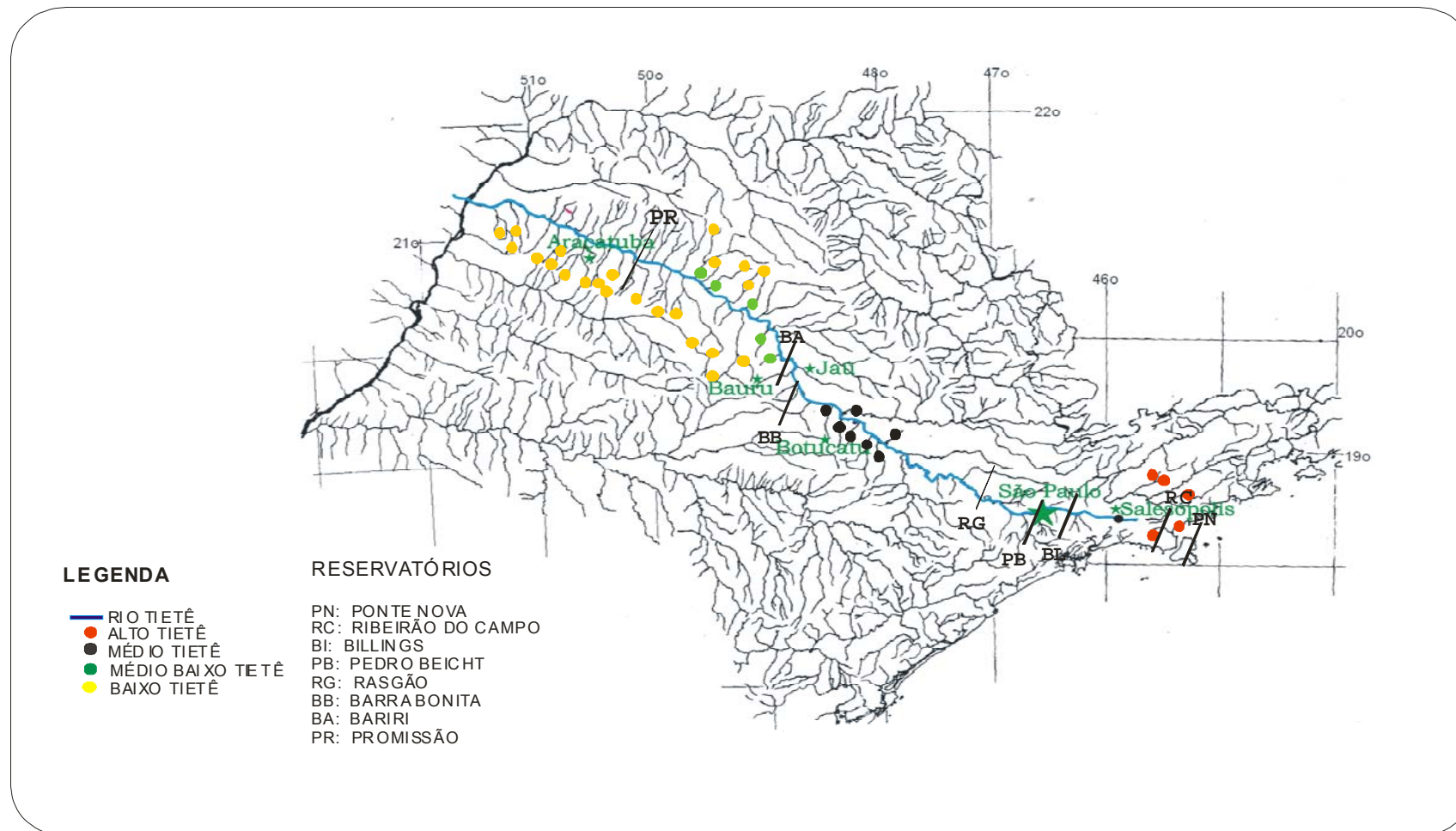


Figura 4.1 – Mapa hidrológico do Estado de São Paulo com destaque para as quatro regiões arbitrariamente denominadas

Tabela 4.4 – Denominação arbitrária da região da bacia e municípios integrantes com base nos valores de referência propostos.

<b><i>Denominação arbitrária da região da bacia</i></b>	<b><i>Município</i></b>
<b><i>Alto Tietê</i></b>	<b><i>Salesópolis Biritiba Mirim Cotia São Paulo Pirapora do Bom Jesus</i></b>
<b><i>Médio Tietê</i></b>	<b><i>Santa Maria da Serra Torrinha Dois Córregos Barra Bonita Botucatu São Manuel</i></b>
<b><i>Médio-Baixo Tietê</i></b>	<b><i>Bocaina Jaú Bariri Ibitinga Borborema</i></b>
<b><i>Baixo Tietê</i></b>	<b><i>Itápolis Itajobi Baurú Avaí Pirajuí Guarantã Lins Promissão Avanhandava Penápolis Araçatuba Rubiaceia Valparaíso Lavínia Mirandópolis</i></b>

#### 4.3.1 – Região Alto Tietê

Foram coletadas nesta região 29 amostras de sedimentos, sendo 11 fluviais (nascentes, córregos, ribeirões e rios) e 18 limnicos (represas de Ponte Nova, Ribeirão do Campo e Pedro Beicht,). As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores de referência médios, respectivamente para os ambientes lóticos e limnicos, com a estatística básica de cada metal analisado. Para esta região e as demais, com respeito às concentrações altamente dispersas e inconsistentes com os demais membros da série, aplicou-se o teste “Q” de rejeição de valor(es), ao nível de 95% de confiança. A estes resultados mais dispersos atribui-se contaminação pontual



e/ou peculiaridades da matriz. Concentrações abaixo do limite de determinação (10 vezes o desvio padrão do branco) do método analítico, também foram incorporadas na série de resultados para obtenção do valor médio, considerando-se, neste caso, o limite de determinação desse método. As concentrações relativas à represa de Pedro Beicht, devem ser consideradas apenas como valores indicativos, e não propostas como de referência, visto que foram efetuadas apenas duas amostragens neste ambiente.

Tabela 4.5 – Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para sedimentos em ambientes fluviais. Região Alto Tietê.

	<b>Média</b>	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>
Ag	0,46	0,24	0,17	0,90	10
As	30	26	7,3	73	9
Cd	0,24	0,10	0,12	0,38	10
Co	18	2	15	22	10
Cr	30	4	24	35	8
Cu	18	7	12	33	10
Hg	0.16	0.06	0.11	0.31	10
Ni	20	6	12	29	9
Pb	61	9	51	75	9
Se	0.46	0,14	0,24	0,61	9
Th	28	10	13	38	7
Ti	6672	1487	3400	8510	10
U	12	4	7,3	20	8
V	68	18	55	97	9
Zn	82	16	63	106	11

#### 4.3.2 – Região Médio Tietê

A Tabela 4.7 mostra as concentrações médias dos valores de referência, juntamente com a estatística básica das espécies determinadas em 20 amostras de sedimentos fluviais. Quando se comparam esses dados com os da região Alto Tietê, as diferenças mais significativas nas concentrações médias, levando em conta a amplitude de dispersão dos resultados, estão nos metais Cu, V, Ti, Pb, Th e U,

Tabela 4.6 – Valores de referência (mg kg<sup>-1</sup>) para sedimentos em ambientes limnicos. Região Alto Tietê.

	<i>Ponte Nova</i>					<i>Ribeirão do Campo</i>					<i>Pedro Beicht</i>				
	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>
Ag	0,21	0,06	0,13	0,30	7	0,22	0,08	0,13	0,32	8	0,23	0,03	0,21	0,25	2
As	20	5	15	28	7	18	6	7,7	24	6	14	1	13	15	2
Cd	0,20	0,04	0,14	0,24	7	0,20	0,08	0,10	0,32	7	0,25	0,03	0,23	0,27	2
Co	20	2	17	23	8	20	2	17	24	8	14	1	13	14	2
Cr	38	8	29	50	8	38	7	26	45	6	44	1	43	44	2
Cu	17	2	13	20	8	20	4	13	26	8	40	-	-	-	1
Hg	0,11	0,04	0,05	0,17	8	0,15	0,04	0,08	0,20	7	0,14	0,01	0,13	0,14	2
Ni	26	6	19	35	8	25	7	18	36	6	26	1	25	26	2
Pb	64	5	56	72	8	58	6	49	65	8	62	4	59	64	2
Se	0,57	0,10	0,40	0,70	6	0,57	0,2	0,38	0,85	3	0,58	-	-	-	1
Th	22	4	15	25	4	26	3	23	28	4	14	9	8	21	2
Ti	5798	847	5080	7000	4	6278	562	5630	6920	4	5704	-	-	-	1
U	8,8	2,9	6,3	8,6	4	17	3	13	21	4	7,3	0,6	6,9	7,7	2
V	41	6	34	48	4	45	13	30	58	4	67	-	-	-	1
Zn	74	7	67	89	7	90	14	66	107	8	81	4	78	84	2

Tabela 4.7 – Valores de referência (mg kg<sup>-1</sup>) para sedimentos em ambientes fluviais. Região Médio Tietê.

	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>
Ag	0,28	0,11	0,12	0,57	19
As	24	11	12	47	12
Cd	0,15	0,04	0,10	0,24	19
Co	24	9	12	39	14
Cr	44	14	20	64	19
Cu	61	13	41	81	16
Hg	0,10	0,03	0,05	0,17	16
Ni	41	8	22	48	19
Pb	30	6	18	37	17
Se	0,23	0,17	0,06	0,71	18
Th	11	3	4,2	15	9
Ti	16063	9914	4350	34100	19
U	3,8	1,2	3	6,3	9
V	271	92	104	454	17
Zn	104	10	93	130	18

sendo os três primeiros 3,4; 4,0 e 2,4 vezes maiores e os três últimos 1,9; 2,5 e 3,2 menores respectivamente.

#### 4.3.2.1 – Valores de Referência Específicos para a Represa de Barra Bonita

Tendo em vista que na bacia do Rio Tietê a represa de Barra Bonita tem sido o foco de muitos projetos em limnologia, por estar situada numa região bastante desenvolvida e populosa, foram analisadas ainda amostras desta represa referentes a dois perfis de camadas de sedimentos para avaliar historicamente a variação nos teores de metais pesados mais comuns, desde a sua construção (1962) até a época atual, e também determinar as concentrações das camadas da base do testemunho como valores de referência específicos para essa represa.

O comprimento dos perfis coletados, BAB-A e BAB-B, descritos no Apêndice 2, foram respectivamente de 65 e 95 cm. Esses testemunhos, fatiados em intervalos de 5 cm, foram datados pelo método do <sup>210</sup>Pb, conforme procedimento estabelecido por CAZOTTI (2003).

A Tabela 4.8 apresenta os valores de referência dos dois perfis, com a média

Tabela 4.8 – Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para sedimentos, específicos para a represa de Barra Bonita.

	Intervalo 45-50 cm do perfil BAB-A	Intervalo 90-95 cm do perfil BAB-B	Valores médios
Ag	0.25	0,19	0.22
As	26	32	29
Cd	0.21	0,24	0.23
Co	14	20	17
Cr	40	30	35
Cu	48	48	48
Hg	0.09	0,11	0.10
Ni	34	27	30
Pb	32	23	28
Se	0.25	0.19	0.22
Th	5,3	14	9,6
Ti	7454	6676	7065
U	4,0	<3,0	3,5
V	118	98	108
Zn	98	66	82

atribuída à represa como referência específica. A Figura 4.2 mostra a distribuição histórica dos metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nestes dois conjuntos de amostras. O perfil BAB-A apresentou, a partir da profundidade 50 cm (período anterior a 1976), uma queda brusca na concentração dos metais, como pode ser observado na Figura 4.2, presumindo-se que o amostrador no intervalo de 50 a 65 cm tenha coletado material com alta concentração de areia ou solo, ultrapassando a camada de sedimento. Dessa forma, considerou-se para esse perfil os teores do intervalo 45-50 cm como valores de referência, que na Figura 4.2 corresponde ao ano de 1976.

O testemunho BAB-A apresentou resultados bastante condizentes com a idade do ambiente (cerca de 40 anos). Já o testemunho BAB-B, apesar de mais longo, alcançou apenas cerca de 25 anos; o mesmo foi obtido mais próximo à barragem e, possivelmente, o coletor pode não ter atingido o final da camada total de sedimentos. Ressalte-se que as represas do Rio Tietê apresentam características próprias que as diferenciam de um ambiente lântico típico, sobretudo por apresentarem tempos de residência relativamente curtos com dinamismo hidrológico muito acentuado e também considerando os múltiplos usos e a grande variabilidade

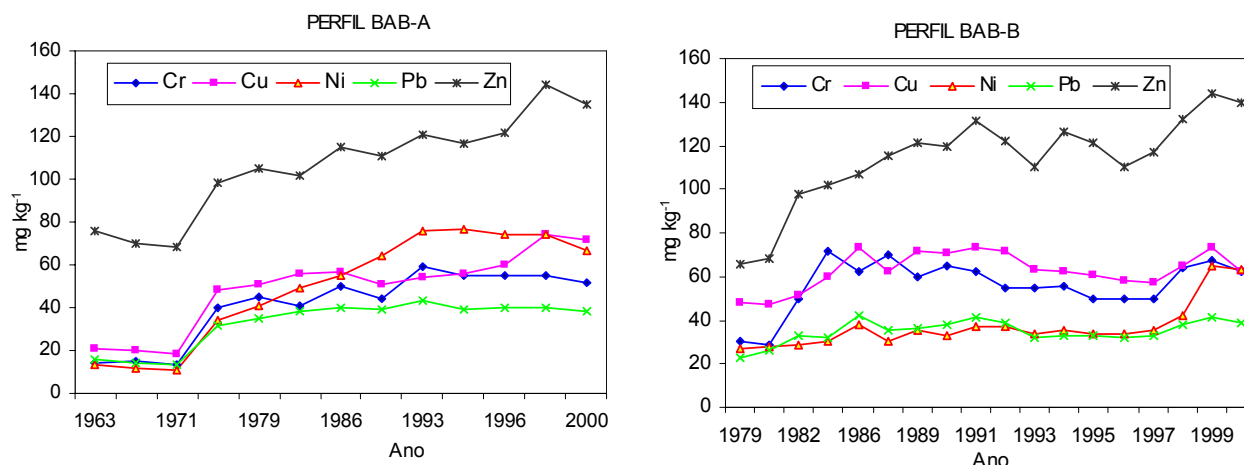


Figura 4.2 – Distribuição histórica de metais pesados em perfis de sedimento da represa de Barra Bonita (CAZOTTI ET AL., 2002)

do manejo das mesmas, dificultando dessa forma a aplicação de qualquer modelo de datação e o resgate histórico dos aportes antropogênicos. Por esse motivo, e aliando-se o fato que a represa de Barra Bonita apresenta ainda um nível de contaminação relativamente baixo, é que se pode justificar a tendência de aumento na concentração dos metais pouco acentuada, observada na Figura 4.2, considerando-se o aumento das atividades antropogênicas ocorridas nas últimas décadas (CAZOTTI ET AL., 2002).

#### 4.3.3 – Região Médio-Baixo Tietê

A Tabela 4.9 mostra os valores médios para a região com a estatística básica de cada elemento para as amostras analisadas. Considerando apenas resultados de ambientes fluviais, as maiores diferenças entre esta região e as anteriores estão entre os teores de Ti, Cr, Cu e Ni, que são respectivamente 5,6; 3,9; 7,5 e 3,2 vezes maiores que a do Alto Tietê e também maiores 2,3; 2,6; 2,2 e 1,6 vez que a do Médio Tietê.

#### 4.3.4 – Região Baixo Tietê

O que motivou a separação desta região da anterior foi a queda brusca no teor de cobre (4,1 vezes menor), visto que persistiu o alto teor de cromo regional. As concentrações de vanádio e zinco tiveram também um decréscimo acentuado, respectivamente 3,6 e 2,0 vezes. A Tabela 4.10 mostra os valores médios com a estatística básica de cada elemento nas amostras analisadas.

Tabela 4.9 – Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para sedimentos em ambientes fluviais. Região Médio-baixo Tietê.

	Média	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>
Ag	0,35	0,13	0,21	0,56	10
As	16	12	5,9	41	9
Cd	0,21	0,09	0,10	0,34	10
Co	29	8	18	47	10
Cr	117	42	45	174	10
Cu	135	43	46	190	10
Hg	0,07	0,02	0,05	0,12	8
Ni	65	10	45	79	10
Pb	36	6	26	44	10
Se	0,19	0,07	0,11	0,28	5
Th	14	5	8,4	15	5
Ti	37057	10447	18900	46300	7
U	6,6	4,2	3	11	4
V	470	124	241	635	8
Zn	126	31	84	175	10

#### 4.3.5 – Comparação de Teores dos Elementos entre as Regiões da Bacia e Valores Considerados Globais

Para melhor visualizar e comparar resultados, a Tabela 4.11 agrupa os valores de referência propostos para sedimentos, em ambientes limnicos e fluviais, nas diferentes regiões da bacia, que mostra ainda os valores médios considerando toda a bacia, e os do folheto médio mundial compilados por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961). A Figura 4.3 compara, nos ambientes fluviais, os teores dos elementos agrupados por faixa de concentração. São pertinentes os comentários e observações feitas a seguir com respeito às concentrações determinadas:

- prata: são pequenas as variações entre as concentrações nas diferentes regiões. Entretanto, o valor médio da bacia é 5,3 vezes maior que o NRRG.
- arsênio: do grupo de metais/metalóides de interesse toxicológico, foi o que apresentou maior dispersão na série de resultados por região. Os desvios padrão relativo foram de 87%, 46%, 75% e 44% respectivamente para as Regiões Alto, Médio, Médio-Baixo e Baixo Tietê. Existem cerca de 150 formas minerais de

Tabela 4.10 – Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para sedimentos em ambientes fluviais. Região Baixo Tietê.

	<b>Média</b>	Desvio padrão	Valor mínimo	Valor máximo	<i>n</i>
Ag	0,38	0,14	0,10	0,61	26
As	18	8	8,8	34	25
Cd	0,26	0,06	0,17	0,40	28
Co	24	6	16	35	26
Cr	189	49	107	310	28
Cu	33	8	18	52	27
Hg	0,07	0,02	0,05	0,10	25
Ni	52	10	28	69	28
Pb	39	4	31	48	28
Se	0,23	0,11	0,06	0,37	15
Th	19	4	13	29	17
Ti	15177	2708	11100	20000	22
U	4,2	1,5	3	7,1	10
V	130	23	84	176	25
Zn	63	9	53	83	26

arsênio (KIRK-OTMER, 1967) nas quais este metalóide apresenta caráter anfótero em relação à associação iônica. A diversidade nas concentrações, para uma mesma região da bacia, pode estar relacionada com as condições de potencial iônico do meio.

- cádmio: ao longo da bacia as concentrações médias estiveram ao nível de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor típico desse metal em sedimento.
- cobalto: as diferenças entre as regiões da bacia e o NRGG são pouco significativas.
- cromo: apresentou concentrações bastante elevadas nas Regiões Médio-Baixo e Baixo Tietê, estando esses valores ainda 1,3 e 2,1 respectivamente acima do NRGG. Cromo e cobre foram os metais determinantes na separação da bacia por região.
- cobre: constatou-se uma concentração significativamente alta na Região Médio-Baixo Tietê, quando comparada com as de outras regiões da bacia e aos valores do NRGG.

Tabela 4.11 – Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) propostos para sedimentos em ambientes fluviais e limnicos por região, valor médio considerando toda a bacia do Rio Tietê e níveis de referência geológico global (NRGG).

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

(1) Média de valores das represas de Ponte Nova e Ribeirão do Campo

(2) Média de valores para a represa de Barra Bonita

(3) Nível de referência geológico, considerado global. Valores compilados por Turekian & Wedepohl (1961)



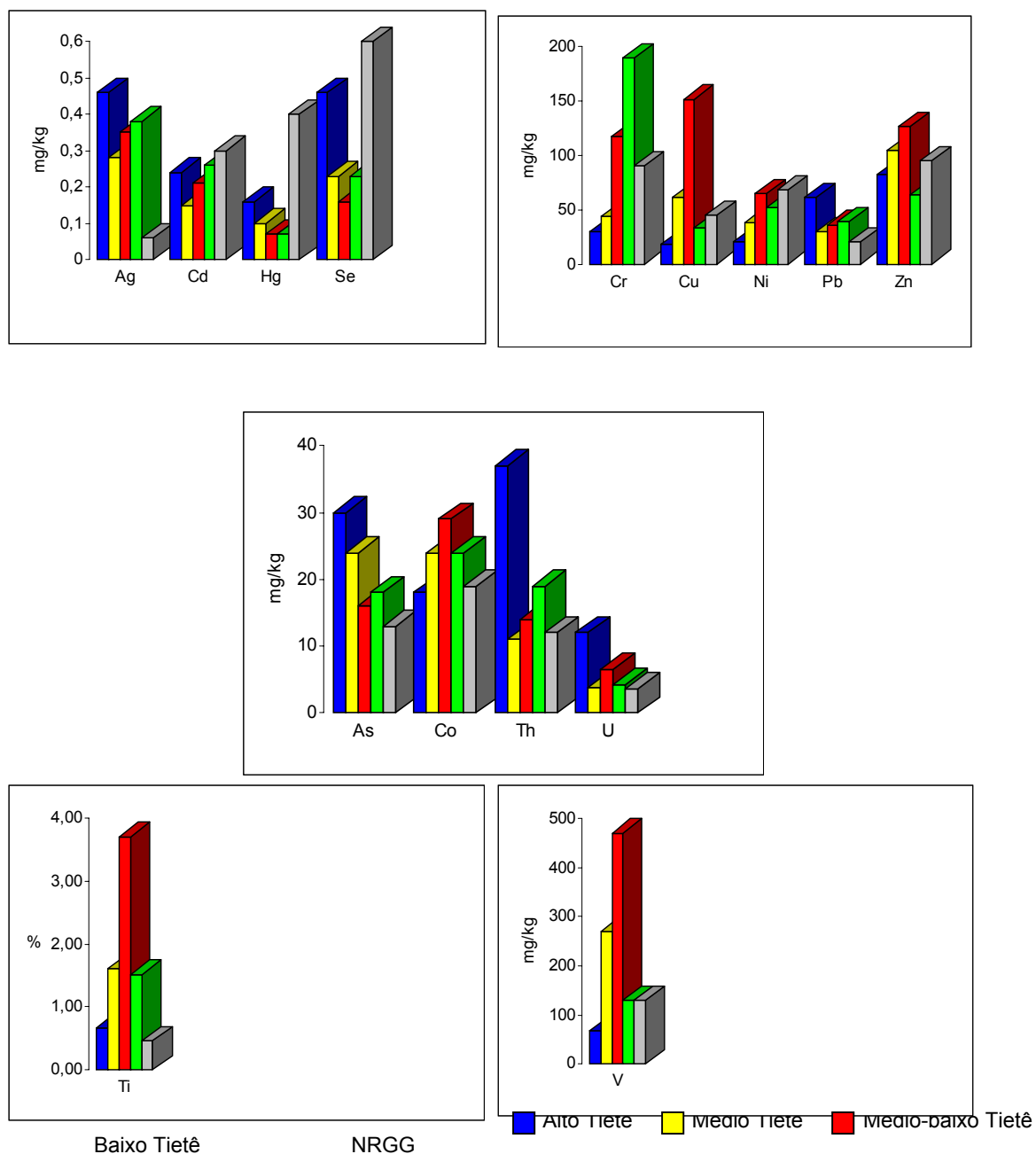


Figura 4.3 – Comparação dos valores de referência fluviais propostos entre as diferentes regiões da bacia do Rio Tietê e os NRGG do folhelho médio (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

- mercúrio: concentrações tipicamente baixas, sendo as da Região Alto Tietê ligeiramente maior, presumivelmente devido a características geoquímicas locais. A média da bacia está 3,6 abaixo do NRGG. Os métodos mais recomendados

---

para a dosagem do mercúrio em baixos teores empregam os procedimentos de geração de mercúrio metálico em meio fortemente redutor. Esses métodos foram introduzidos nos anos 60. Portanto, pode-se presumir que os valores compilados por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) para esse metal, tenham sido determinados por métodos pouco ou nada confiáveis.

- níquel: os valores são mais altos na parte mais a jusante da bacia. O valor médio para a bacia é 1,7 vez menor que o NRGG.
- chumbo: a Região Alto Tietê tem um valor superior em relação às demais. O valor médio para a bacia é 2,1 vezes maior que o NRGG.
- selênio: o valor médio da bacia está 50% abaixo do NRGG. Essa diferença é irrelevante tendo em vista que a precisão analítica é mais pobre neste nível de concentração, sobretudo para o selênio, que é considerado um elemento difícil de ser determinado. Assim, por exemplo, no material de referência usado (IAEA-SL1) para avaliar a metodologia, o valor de selênio recomendado para esse padrão é de  $2,85 \pm 1,54 \text{ mg kg}^{-1}$ . Esta precisão ao nível de 95% de confiança, alcança a amplitude de  $\pm 54\%$  em relação ao valor médio.
- zinco: os valores não diferem significativamente entre as regiões da bacia e o NRGG.
- tório e urânio: constatou-se para as diferentes regiões, abundâncias típicas de material sedimentar. Os valores das nascentes são nitidamente superiores.
- titânio: as concentrações são bem mais altas na Região Médio-Baixo. A média da bacia é 3,2 vezes maior que o NRGG.
- vanádio: destaca-se a concentração relativamente baixa das nascentes em relação às demais regiões e ao NRGG.

#### **4.4 – Aplicação de Modelos de Classificação da Qualidade de Sedimentos em Represas da Bacia do Rio Tietê, SP.**

Neste estudo foram aplicados, para as represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão, os seguintes modelos de classificação de qualidade de sedimentos: HAKANSON (1980), MÜLLER (1979), e do CEQG (“Canadian Environmental Quality Guidelines”, 1999). Nos dois primeiros, que utilizam concentração total dos metais, foram empregados os valores de referência determinados neste estudo; no modelo do CEQG utiliza-se a concentração referente

---

à fração fracamente ligada ou potencialmente biodisponível dos metais, que no presente estudo, foi obtida por lixiviação com solução de HCl 1:1.

Na aplicação dos modelos foram considerados os metais Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, os metalóides As e Se, além dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e das bifenilas policloradas (BPCs), sendo que estes compostos orgânicos foram determinados por ALMEIDA (2003), que também integrou o **Projeto QualiSed**. No modelo da CEQG não foram considerados Ni e Se, pois a CEQG ainda não apresenta critérios para esses elementos. Deve-se salientar que essas espécies determinadas para a aplicação nos modelos, são as mais importantes do ponto vista toxicológico. Uma descrição dos aspectos mais relevantes da toxicidade dos metais pesados é apresentada no Anexo 7.

Em seu modelo, HAKANSON (1980) estabelece um índice de risco potencial com base em fatores de enriquecimento das substâncias e “fatores de resposta tóxico” das mesmas, sendo esses últimos formulados em base puramente empírica. O método de MULLER (1979) é o do “background”; apenas classifica os ambientes de acordo com o nível de contaminação dos metais. Como já mencionado previamente, o método do CEQG (efeito limiar aparente), utiliza um banco de dados de ocorrência que associa dados químicos e efeitos biológicos adversos.

#### 4.4.1 – Modelo de HAKANSON (1980)

Um “índice de risco ecológico potencial” foi introduzido por esse pesquisador e testado em 15 lagos suecos de variados tamanhos, nível de poluição e estado trófico. O modelo utiliza as concentrações totais das substâncias (metais e compostos orgânicos) e dados empíricos de toxicidade. No presente estudo foram utilizadas amostras superficiais de sedimento, na profundidade 0-5 cm, referente às campanhas de coleta de outubro de 2000 e outubro de 2001. A metodologia para preparação, solubilização das amostras e análise química dos metais foi a mesma usada para obtenção dos valores de referência.

A Tabela 4.12 mostra as concentrações das espécies determinadas na camada superficial de sedimentos (no horizonte de 0-5 cm) e os respectivos valores de referência. Inicialmente, no modelo de HAKANSON, são calculados os fatores e graus de contaminação a partir dos dados da Tabela 4.12. Logicamente, para os

Tabela 4.12 – Valores de referência (Ref.) e concentração de metais totais e contaminantes orgânicos (BPCs e HAPs totais) em amostras de sedimentos da camada superficial (Sup.), (0 - 5 cm). Teores expressos em mg kg<sup>-1</sup>.

	<i>Billings</i>		<i>Rasgão</i>		<i>Barra Bonita</i>		<i>Bariri</i>		<i>Promissão</i>	
	Ref.	Sup.	Ref.	Sup.	Ref.	Sup.	Ref.	Sup.	Ref.	Sup.
Ag	0,22	4,3	0,22	7,4	0,22	0,72	0,35	1,2	0,38	0,49
As	19	82	19	57	29	18	16	32	18	30
Cd	0,20	3,1	0,20	2,7	0,23	0,28	0,21	0,25	0,26	0,19
Cr	38	215	38	184	35	54	117	74	189	106
Cu	18	293	18	272	48	70	135	95	33	58
Hg	0,19	0,39	0,19	0,22	0,10	0,09	0,07	0,12	0,07	0,07
Ni	20	78	20	92	30	58	65	62	52	54
Pb	61	140	61	129	28	32	36	44	39	34
Se	0,48	0,59	0,48	2,3	0,22	0,25	0,16	0,32	0,23	0,28
Zn	82	574	82	982	98	104	126	120	63	84
BPCs	0,004	1,89	0,004	0,20	0,004	0,016	0,004	0,025	0,004	0,004
HAPs	0,294	12,2	0,294	3,11	0,294	0,522	0,294	0,574	0,294	0,294

metais foram usados como valores de referência às concentrações já estabelecidas neste estudo que são aquelas já mostradas na Tabela 4.11. Especificamente são os seguintes: para as represas Billings e Rasgão são empregados os valores limnicos da Região Alto Tietê; para a represa de Barra Bonita, valores limnicos da Região Médio Tietê e para as represas de Bariri e Promissão, respectivamente, os valores fluviais das Regiões Médio-Baixo e Baixo Tietê. Como referência para HAPs e BPCs, consideraram-se as concentrações médias determinadas em Promissão para todas as represas.

Segundo o modelo de HAKANSON (1980), define-se um fator de contaminação ( $F_c$ ) e grau de contaminação ( $G_c$ ), ou seja, a soma de todos os fatores de contaminação, conforme expressões abaixo:

$$F_c^i = \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i} \quad (1) \quad G_c = \sum_{i=1}^n F_c^i = \sum_{i=1}^n \frac{C_{0-1}^i}{C_n^i} \quad (2)$$

onde  $C_{0-1}^i$  é o conteúdo médio da substância (metal ou outro contaminante) e  $C_n^i$  é a concentração de referência (“background” ou valor pré-industrial). A seguinte terminologia é usada para classificar os fatores e graus de contaminação:

$F_c < 1$ : baixo	$G_c < 12$ : baixo
$1 \leq F_c < 3$ : moderado	$12 \leq G_c < 36$ : moderado
$3 \leq F_c < 6$ : considerável	$36 \leq G_c < 72$ : considerável
$F_c \geq 6$ : muito alto	$G_c \geq 72$ : muito alto

Fatores de contaminação, que leva em conta a contaminação de uma única substância, e graus de contaminação nas represas são apresentados na Tabela 4.13. Para uma melhor visualização da contaminação, a Tabela 4.14 apresenta as espécies determinadas agrupadas por represa, com as respectivas intensidades de contaminação e a Figura 4.4 ilustra a comparação de valores entre as represas, mostrando a contaminação total, e aquela só devida aos metais.

Tabela 4.13 – Fatores ( $F_c$ ) e graus ( $G_c$ ) de contaminação em represas do Rio Tietê, conforme aplicação do modelo de Hakanson (1980).

	$F_c$												$G_c$
	A g	A s	C d	C r	C u	H g	N i	P b	S e	Z n	B P C <sub>s</sub>	H A P <sub>s</sub>	$\Sigma$
Billings	1 9	4 , 3	1 6	5 , 6	1 6	2 , 4	3 , 9	2 , 3	1 , 2	7 , 0	47 2	42	59 2
Rasgão	3 4	3 , 0	1 3	4 , 8	1 5	1 , 3	4 , 6	2 1	4 8	1 2	50	11	15 6
Barra Bonita	3 , 2	0 , 6	1 , 2	1 , 5	1 4	0 , 9	1 , 9	1 , 1	1 1	1 1	4, 0	1, 8	20
Bariri	3 , 4	2 , 0	1 , 2	0 , 6	0 6	1 , 7	1 , 0	1 , 2	2 0	0 9	6, 2	2, 0	23
Promissão	1 , 3	1 , 7	0 , 7	0 , 7	1 8	1 , 0	1 , 0	0 , 9	1 2	1 3	1, 0	1, 0	14

---

É nítida a diferença de contaminação para as espécies Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, BPCs e HAPs nos sedimentos das represas Billings e Rasgão quando comparada com a das outras represas. Em relação as espécies Ag, Cd, Cu, Zn, BPCs e HAPs os fatores de contaminação são muito altos ( $F_c \geq 6$ ) para as represas Billings e Rasgão. Fatores de contaminação são consideráveis ( $3 \leq F_c < 6$ ) para As, Cr, e Ni na represa Billings, tendo essa mesma classificação a de Rasgão com respeito a Cr, Ni, Se e As, e as de Bariri e Barra Bonita em relação a Ag e BPCs. Apenas a represa de Promissão apresentou todos os fatores na faixa de baixo a moderado.

Para os metais Hg, Cd e Ag, e o metalóide Se, como o nível de referência é

Tabela 4.14 – Intensidade de contaminação e respectivos contaminantes em represas na bacia do Rio Tietê, conforme aplicação do modelo de Hakanson (1980).

Intensidade da contaminação	Fator de Contaminação ( $F_c$ )	Billings	Rasgão	Barra Bonita	Bariri	Promissão
Muito alta	$F_c \geq 6$	BPCs > HAPAs > Ag > Cd = Cu > Zn	BPCs > Ag > Cu > Cd > Zn > HAPAs		BPCs	
Considerável	$6 > F_c \geq 3$	Cr > As > Ni	Cr = Se > Ni > As	BPCs > Ag	Ag	
Moderada	$3 > F_c \geq 1$	Hg > Pb > Se	Pb > Hg	Ni > Cr > Cu > Cd > Pb = Se = Zn	As = Se > Hg > Pb = Cd = HAPAs > Ni	Cu > As > Ag = Zn > Se > Hg = Ni = BPCs = HAPAs
Baixa	$F_c < 1$			Hg > HAPAs > As	Zn > Cu = Cr	Pb > Cd > Cr





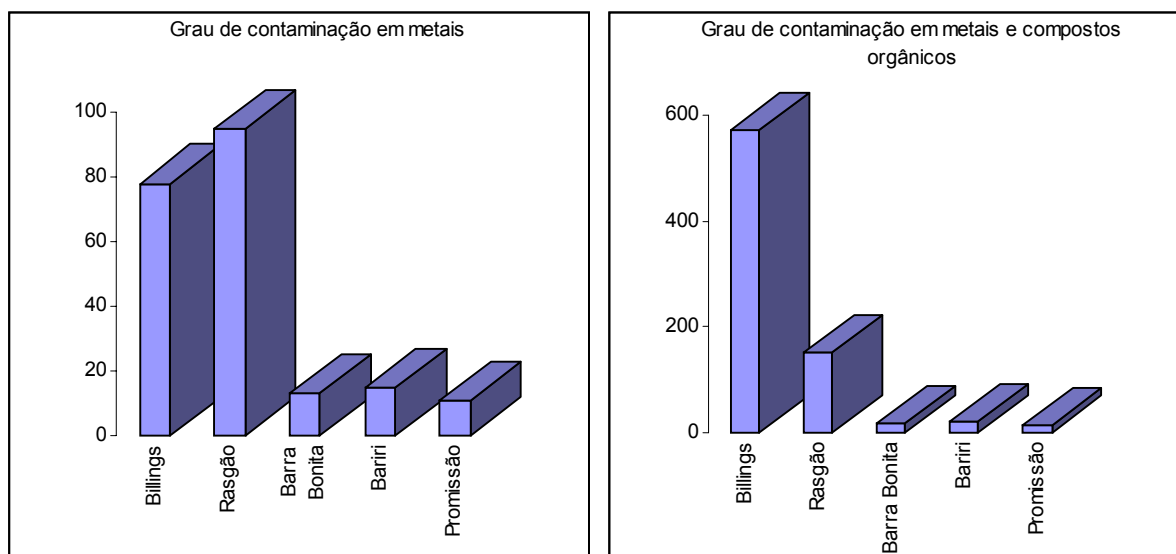


Figura 4.4 – Grau de contaminação nas represas no Rio Tietê, segundo aplicação do modelo de HAKANSON (1980)

relativamente muito baixo, estes elementos quando são detectados, por exemplo, em concentrações próximas de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , já acarreta num fator de contaminação alto. O mesmo argumento é válido para os compostos orgânicos.

Como pode ser observado na Figura 4.4, os compostos orgânicos contribuem substancialmente para o aumento da contaminação, sobretudo nas represas Billings e Rasgão. É preponderante a parcela de contribuição (80%) de BPCs no elevadíssimo grau de contaminação da Billings. Somados BPCs, HAPs, Ag, Cd e Cu esta parcela atinge 96%. Para Rasgão, as contribuições de Ag, Cd, Cu, Zn, e sobretudo, de PCBs correspondem a 82% do total da contaminação.

Como já previsto, a influência da zona industrializada da Região Metropolitana de São Paulo justifica o grau de contaminação ser muito alto ( $G_c \geq 72$ ) para as represas Billings e Rasgão. As represas de Bariri e Barra Bonita enquadram-se na faixa de contaminação moderada ( $12 \leq G_c < 36$ ) devido principalmente a Ag e BPCs. É razoável supor que a contaminação de metais nos sedimentos das represas de Barra Bonita e Bariri seja do arraste da zona industrializada da Região Metropolitana de São Paulo, visto que nesta região, é predominante o cultivo da cana de açúcar e a indústria sucro-alcooleira que são empreendimentos nos quais presume-se que não há geração de efluentes contendo metais. A represa de Promissão, com um grau de contaminação praticamente baixo, pode até ser considerada como referência para a região.

Com base no princípio empírico de que uma substância é potencialmente mais tóxica quanto menos abundante for na natureza e apresentar menor tendência de se depositar no sedimento, Hakanson formula fatores de toxicidade,  $F_t$ , a partir de relações de equilíbrio e dados de concentração natural em diversos meios. Esses valores são apresentados na Tabela 4.15.

As espécies Ni, Ag, Se e HAPs não fazem parte da relação de Hakanson; neste estudo foram introduzidos pelo interesse toxicológico, sendo que para os dois últimos foram considerados os mesmos fatores tóxicos de As e BPC, respectivamente, supondo o mesmo comportamento e abundância na natureza. Para Ni e Ag, os valores foram obtidos através de dados disponíveis da concentração natural desses elementos em água doce e em sedimentos referência de época pré-industrial.

Tabela 4.15 – Fatores tóxicos ( $F_t$ ) de metais e compostos orgânicos em sedimentos, segundo Hakanson (1980).

Ag	5
As	10
Cd	30
Cr	2
Cu	5
Hg	40
Ni	5
Pb	5
Se	10
Zn	1
BPCs	40
HAPs	40

A biodisponibilidade de um contaminante é dependente do nível trófico ou índice de bioprodução (IBP) do sistema aquático. HANSEN (1961) descreve as relações entre o valor de IBP e outros parâmetros que indicam ou caracterizam o estado trófico de lagos europeus, conforme mostrado na Tabela 4.16.

O valor do parâmetro IBP para um dado sistema aquático pode ser obtido através da perda por ignição (PPI) e o conteúdo de nitrogênio das amostras de sedimentos. O valor de IBP é então definido como o conteúdo de nitrogênio na linha

Tabela 4.16 - Características de lagos de vários níveis trófico.

Característica	Nível Trófico			
	<i>Oligotrófico</i>	<i>Mesotrófico</i>	<i>Eutrófico</i>	<i>Muito trófico</i>
Produção Primária (g cm <sup>-2</sup> ano)	< 30	25-60	40-200	130-600
Transparência no disco de Secci (m)	> 5	3-6	1-4	0-2
Clorofila $\alpha$ (mg m <sup>-3</sup> )	< 2	2-8	6-35	30-400
Volume de Alga (g m <sup>-3</sup> )	< 0,8	0,3-1,9	1,2-2,5	2,1-20,0
P total (mg m <sup>-3</sup> )	< 5	5-20	20-100	> 100
N total (mg m <sup>-3</sup> )	< 300	300-500	350-600	> 1000
IBP	< 3,1	2,8-4,5	4,3-6,8	6,5-10

Fonte: HANSEN (1961)

de regressão para PPI igual a 10% (HANSEN, 1961). A PPI a 500 °C corresponde ao teor de carbono orgânico total (COT) da amostra. Neste estudo determinou-se diretamente o teor de COT, usando um analisador de carbono. A concentração de nitrogênio total foi determinada pelo método de Kjeldahl. A Tabela 4.17 mostra os valores de IBP e a linha de regressão para os teores de carbono e nitrogênio nos

ambientes estudados. Cada linha de regressão foi obtida de quatro pontos amostrais. Há uma forte correlação entre os valores de nitrogênio e carbono, e todas as represas apresentam-se muito eutrofizadas comparando-se os dados das Tabelas 4.16 e 4.17.

A sensibilidade de um lago, do ponto de vista da bioprodução, em relação aos contaminantes presentes, é baseada em dois princípios: (1) exceto o As e Se, para os quais se supõe apresentar um comportamento especial na coluna d'água e sedimento, o efeito tóxico dos demais metais parecem estar relacionados com o grau de bioprodução do mesmo modo que o mercúrio, ou seja, o efeito tóxico tende a aumentar com o decréscimo da bioprodução. Este modelo supõe que o efeito é mais acentuado para o mercúrio e menor para os outros metais, mas todos estes na

Tabela 4.17 - Relação entre os teores de carbono e nitrogênio, e índices de bioprodução (IBP), em amostras de sedimentos de represas do Rio Tietê, segundo aplicação do modelo de HAKANSON (1980).

	r	Linha de Regressão	IBP
Billings	0,974	$N = 0,560C + 2,81$	8,4
Rasgão	0,998	$N = 0,697C + 2,57$	9,5
Barra Bonita	0,998	$N = 0,520C + 1,56$	6,8
Bariri	0,929	$N = 0,636C + 1,08$	7,4
Promissão	0,991	$N = 0,426C + 3,98$	8,2

mesma ordem de magnitude; (2) os valores de BPCs, HAPs e outras substâncias lipofílicas respondem de modo oposto, isto é, o efeito tóxico aumenta com o aumento da bioprodução. Com base nestes dois princípios define-se um fator de resposta tóxico ( $F_{rt}$ ) que incorpora os valores de IBP e  $F_t$ . Os valores de  $F_{rt}$  são mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Fatores de resposta tóxico ( $F_{rt}$ ) para metais e compostos orgânicos.

As e Se	10
BPCs e HAPs	40.IBP/ 5

---

Hg	$40.5 / \text{IBP}$
Cd	$30. \sqrt{5/\sqrt{\text{IBP}}}$
Ag, Cu, Ni e Pb	$5. \sqrt{5/\sqrt{\text{IBP}}}$
Cr	$2. \sqrt{5/\sqrt{\text{IBP}}}$
Zn	$\sqrt{5/\sqrt{\text{IBP}}}$

---

Para BPCs e HAPs os  $F_{rt}$  aumentam com o aumento dos valores de IBP. Os valores de  $F_{rt}$  estão relacionados a um valor intermediário de IBP igual a 5, que pode ser visto como um valor normativo neste contexto, isto é, todas as comparações estão relacionadas para um ambiente aquático moderadamente eutrófico. Para os metais o  $F_{rt}$  diminui com o aumento do IBP. Entretanto, esta relação é mais acentuada para o mercúrio do que para os outros metais. O valor  $F_{rt}$  para As e Se não está relacionado ao IBP, isto é, ele não depende da bioprodutividade do sistema aquático.

Estabelecidos os conceitos de fator e grau de contaminação, fator tóxico e fator de resposta tóxico, são definidos os fatores e índices de risco ecológico.

Segundo o modelo do Hakanson, o fator de risco ecológico,  $Fe_r$ , para um dado contaminante num sistema aquático pode ser formulado quantitativamente pela seguinte expressão:

$$Fe_r = F_{rt} \cdot F_c \quad (3)$$

Em analogia com os conceitos prévios de fator e grau de contaminação, conforme equações (1) e (2) respectivamente, podemos definir o índice de risco ecológico potencial,  $le_r$ , como a soma dos fatores de risco, conforme expressão abaixo:

$$le_r = \sum Fe_r = \sum_{i=1}^{12} F_{rt} \cdot F_c \quad (4)$$

Com base na terminologia adotada por Hakanson, e nos metais e substâncias orgânicas considerados neste estudo, a classificação dos fatores ( $Fe_r$ ) e índices de risco ( $le_r$ ) ecológico potencial, é a seguinte:

$Fe_r < 40$ : baixo	$le_r < 250$ : baixo
$40 \leq Fe_r < 80$ : moderado	$250 \leq le_r < 500$ : moderado
$80 \leq Fe_r < 160$ : considerável	$500 \leq le_r < 1000$ : considerável
$160 \leq Fe_r < 320$ : alto	$le_r \geq 1000$ : muito alto
$Fe_r \geq 320$ : muito alto	

Para um sistema medianamente trófico ( $IBP = 5$ ), o índice de risco ecológico ( $le_r$ ) mínimo calculado seria de 220; entretanto considerando que todas as represas estudadas apresentam IBP acima de 5, o valor mínimo do  $le_r$  foi estabelecido em 250.

A Tabela 4.19 mostra os fatores e índices de risco ecológico potencial nas represas. Para melhor visualizar os índices, a Figura 4.5 compara os valores totais, e aqueles devido apenas aos metais.

Tabela 4.19 - Fatores ( $Fe_r$ ) e índices de risco ecológico ( $le_r$ ) potencial em represas do Rio Tietê, segundo aplicação do modelo de HAKANSON (1980).

	$Fe_r$				
	<i>Billings</i>	<i>Rasgão</i>	<i>Barra Bonita</i>	<i>Bariri</i>	<i>Promissão</i>
Ag	124	216	22	23	8,6
As	43	30	6	20	16
Cd	629	495	50	49	28
Cr	15	12	4,1	1,6	1,5
Cu	105	96	9,7	4,1	12
Hg	57	27	26	46	24
Ni	26	29	13	6,8	6,6
Pb	15	13	7,6	8,2	5,9
Se	12	48	11	20	12
Zn	9,2	15	1,5	1,2	1,7
BPCs	31718	3800	218	367	66
HAPs	2822	836	98	118	66

---

$le_r(\sum Fe_r)$	35575	5617	467	661	249
-------------------	-------	------	-----	-----	-----

---

Em relação a BPCs, HAPs e Cd os fatores de risco são muito altos ( $Fe_r \geq 320$ ) nas represas de Billings e Rasgão, principalmente devido aos compostos orgânicos, que contribuem com 97% e 82%, respectivamente do total do índice. Em Bariri e Barra Bonita os fatores de risco em relação a BPCs ainda são elevados, sendo que a soma de todos os compostos orgânicos analisados corresponde a 71% e 63%, respectivamente, do total do índice de risco. Levando em conta todos os contaminantes analisados, apenas a represa de Promissão apresentou um índice de risco baixo, podendo assim ser considerada como um ambiente referência para a bacia. Em relação apenas aos metais, os índices de risco são consideráveis em Billings e Rasgão, devido principalmente a Cd, Ag, e Cu; nas demais represas o índice é baixo.

Os dados da Tabela 4.19 e Figura 4.5 constataam mais uma vez uma das hipóteses formulada pelo **Projeto QualiSed** de que há uma drástica atenuação da contaminação na seqüência de represas do sistema estudado, desde a parte mais a montante (Billings) para a parte mais a jusante (Promissão), que reflete as contribuições do parque industrial da Região Metropolitana de São Paulo, versus as contribuições de fontes naturais e difusas típicas da ocupação e uso dos solos da

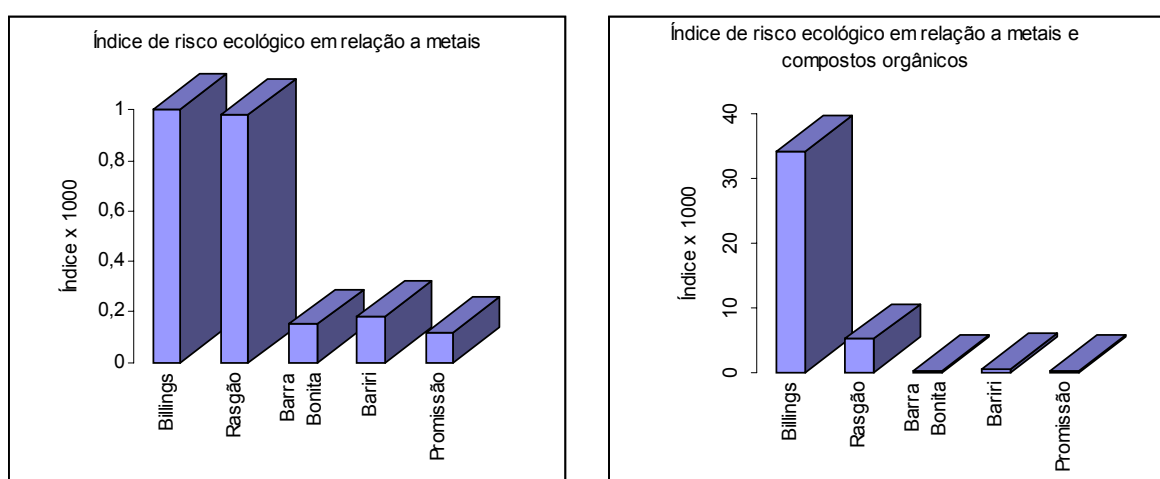


Figura 4.5 - Índices de risco ecológico potencial em represas do Rio Tietê, segundo modelo de HAKANSON (1980).

região média e baixa da bacia ("agri-bussiness").

#### 4.4.2 – Modelo de Müller (1979)

Foi um dos primeiros métodos quantitativos utilizados para medir a poluição de metais em sedimentos aquáticos. É denominado de “Índice de Geoacumulação”, ou seja, o enriquecimento no substrato geológico. Genericamente é o modelo do “background” no qual se aplicam apenas os atributos químicos calculados para classificar a intensidade de poluição. Neste modelo é necessário a padronização das amostras e referência, com respeito à fração granulométrica empregada.

O índice de geoacumulação é obtido pela seguinte expressão:

$$I_{\text{geo}} = \frac{\log_2 C_n}{1,5 \cdot B_n} \quad (5)$$

onde  $C_n$  representa a concentração do metal na superfície (atual) e  $B_n$  seu valor de “background” ou referência. A Tabela 4.20 apresenta os índices de geoacumulação calculados de acordo com a equação (5), a partir dos dados da Tabela 4.10, assim como a somatória dos  $I_{\text{geo}}$  por represa.

O índice de geoacumulação proposto por MÜLLER (1979) consiste de 7 graus, onde o mais alto grau (6) reflete um enriquecimento de 100 vezes acima do valor de “background”. FÖRSTNER ET AL. (1992) aplicou o modelo de Müller em sedimentos do Rio Reno, comparando os dados com a escala de índices de

Tabela 4.20 - Índices de geoacumulação ( $I_{\text{geo}}$ ) para metais e compostos orgânicos, e o somatório de seus valores ( $\Sigma I_{\text{geo}}$ ) em represas do Rio Tietê.

	$I_{\text{geo}}$				
	<i>Billings</i>	<i>Rasgão</i>	<i>Bariri</i>	<i>Barra Bonita</i>	<i>Promissão</i>
Ag	3,7	4,5	1,2	1,1	- 0,22
As	1,5	1,0	0,4	- 1,3	0,15
Cd	3,4	3,2	- 0,33	- 0,30	- 1,0
Cr	1,9	1,7	- 1,4	0,04	- 1,4
Cu	3,4	3,3	- 1,2	- 0,04	0,22
Hg	0,45	- 0,37	0,19	- 0,71	- 0,58
Ni	1,4	1,62	- 0,65	0,37	- 0,53
Pb	0,6	0,50	- 0,30	- 0,39	- 0,78
Se	- 0,29	1,7	0,42	- 0,40	- 0,30
Zn	2,2	3,0	- 0,66	- 0,50	- 0,17



BPCs	8,3	5,1	2,1	1,4	- 0,58
HAPs	3,9	2,0	-0,36	- 0,87	- 0,58
$\Sigma_{geo}$	<b>31</b>	<b>28</b>	<b>5,0</b>	<b>2,9</b>	<b>0,37</b>

intensidade de poluição proposta pela IAWR (“International Association of the Rhine Catchment”), que é baseada em dados bioquímicos.

O mesmo tipo de comparação usado por Förstner, também foi feito neste estudo aplicando os índices de geoacumulação calculados para as represas do Rio Tietê. A Tabela 4.20 mostra os resultados obtidos.

Da mesma forma como foi constatado no Modelo de Hakanson, as represas Billings e Rasgão, também pelo Modelo de Müller, são as que exibem a mais alta acumulação de contaminantes nos sedimentos, sobretudo devido as espécies BPCs, HAPs, Ag, Cd e Cu. De um modo geral, com a aplicação desses dois modelos, constatou-se a mesma tendência de contaminação ao longo da bacia.

A maior deficiência, sem dúvida, do Modelo de Müller é que ele é apenas numérico, ou seja, não leva em conta os efeitos biológicos dos poluentes.

FÖRSTNER ET AL. (1993) argumentam que o “fator de resposta tóxico”, no Modelo de Hakanson, é formulado de uma série de suposições muito complexas, sendo que esse fator poderia ser obtido de um modo mais simples através de bioensaios, como por exemplo testes Microtox padronizados. Da mesma forma, o Modelo de Müller poderia também incorporar um fator para toxicidade relativa dos

Tabela 4.21 - Comparação dos índices de qualidade da IAWR (International Association of Waterworks in the Rhine Catchment), com índices de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) de metais e compostos orgânicos em sedimentos de represas do Rio Tietê, com aplicação do modelo de MÜLLER (1979).

Índice IAWR	Intensidade de poluição IAWR	$I_{geo}$	Classe de $I_{geo}$	Billings	Rasgão	Bariri	Barra Bonita	Promissão
4	Muito forte	$I > 5$	6	BPCs	BPCs			
3-4	Forte a muito forte	$5 \geq I_{geo} > 4$	5		Ag			
3	Fortemente poluído	$4 \geq I_{geo} > 3$	4	HAPs, Ag, Cd e Cu	Cu e Cd			
2-3	Moderada a forte	$3 \geq I_{geo} > 2$	3	Zn	Zn	BPCs		
2	Moderadamente poluído	$2 \geq I_{geo} > 1$	2	As, Cr e Ni	HAPs, Cr, Se e Ni	Ag	BPCs e Ag	
1-2	Não poluído a moderado	$1 \geq I_{geo} > 0$	1	Pb e Hg	As e Pb	Se, As e Hg	Ni e Cr	As e Cu
1	Praticamente não poluído	$I_{geo} < 0$	0	Se	Hg	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e HAPs	As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se, Zn e HAPs	Ag, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, BPCs e HAPs

poluentes, derivados de bioensaios.

#### 4.4.3 - Modelo do CEQG – “Canadian Environmental Quality Guidelines” (1999)

Os critérios são derivados de informações toxicológicas de acordo com o protocolo formal estabelecido pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment”. Este protocolo é formado pelos modelos do NSTP (‘National Status and Trends Program’) e o SSTT (“spiked-sediment toxicity test”), este último referindo-se a ensaios com a adição de um ou mais contaminantes no sedimento para incrementar o efeito tóxico.

O modelo NSTP usa dados de numerosos estudos conduzidos nos Estados Unidos e Canadá (LONG & MORGAN, 1990; LONG 1992; LONG & MACDONALD, 1992;

MACDONALD 1994; e LONG ET AL. 1995), que sinóticamente congrega dados químicos e biológicos (dados de co-ocorência) para estabelecer uma associação entre a concentração de cada medida química no sedimento e o efeito biológico observado. Os dados de co-ocorrência são compilados em um banco de dados, a partir do qual se calcula dois valores de avaliação. O valor mais baixo refere-se ao nível de efeito limiar (do inglês: “threshold effect level” ou o TEL), que representa a concentração abaixo da qual os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente, e um valor superior, nível de efeitos prováveis (do inglês: “probable effect level” ou o PEL), que define um nível acima do qual os efeitos adversos ocorrem freqüentemente. No cálculo de TELs e PELs, de acordo com fórmula padrão, três intervalos de concentrações químicas são definidos: (1) intervalo de efeito mínimo, dentro do qual efeitos adversos raramente ocorrem (isto é, menos do que 25% de efeitos adversos ocorrem abaixo de TEL); (2) intervalo de possível efeito, dentro do qual efeitos adversos ocorrem ocasionalmente (ou seja, o intervalo entre TEL e PEL) e (3) intervalo de provável efeito, dentro do qual efeitos biológicos adversos ocorrem freqüentemente (isto é, mais de 50% de efeitos adversos ocorrem acima de PEL).

O modelo SSTT consiste numa avaliação independente de informação dos ensaios com toxicidade incrementada nos sedimentos (“spiked-sediment toxicity tests”) para estimar a concentração da substância (metal ou composto orgânico tóxico) abaixo da qual os efeitos adversos não ocorrem. Neste modelo, um valor SSTT é derivado usando dados de laboratório nos quais os organismos estão expostos aos sedimentos com toxicidade incrementada com concentrações

conhecidas de uma substância ou mistura específica de substâncias. Tais estudos propiciam relações quantitativas de causa/efeito entre a concentração de uma substância no sedimento e a resposta biológica observada (por exemplo, sobrevivência, reprodução bem sucedida, ou crescimento).

Após a avaliação da informação toxicológica, o CEQG verifica se esta informação está apoiada conforme prescrito nos dois modelos, NSTP e SSTT. Geralmente o mais baixo dos dois valores derivados em ambos modelos, é recomendado como o critério do CEQG. Quando a informação de toxicidade é apoiada em apenas um dos modelos recomendam-se os critérios, ou guias, provisórios de qualidade de sedimentos (ISQGs – do inglês: “interim sediment quality guidelines”). Dados com SSTT são limitados; portanto, ISQGs que são derivados usando apenas o modelo NSTP (isto é, o TEL), são reportados ao invés dos guias totais de qualidade de sedimentos. Na versão de 1999 do CEQG, aplicada neste estudo, ISQGs e PELs são recomendados para 7 metais, 13 PAHs e 11 compostos organoclorados, tanto para sedimentos de água doce como para os de água de mar.

Os valores recomendados referem-se à camada superficial do sedimento (profundidade até 5 cm). Para a quantificação analítica dos metais no sedimento, a escolha do método de digestão é dependente do uso dos resultados (por exemplo, para quantificação da fração biodisponível ou para aplicação em geoquímica). Como os ISQGs e PELs são usados para avaliar o potencial de efeitos biológicos, a CEQG propõe que a lixiviação do sedimento seja conduzida com um ataque ácido que não seja drástico e sugere, como exemplo, o uso de água régia (3 HCl:1HNO<sub>3</sub> - v/v) mas não afirma que é o procedimento efetivamente adotado. É razoável admitir, que no caso da CEQG, tenham sido empregados diferentes tipos de extração para a quantificação da fração biodisponível por se tratar de um modelo que utiliza um banco de dados, e portanto com resultados de diversas procedências. Neste estudo, aplicando o modelo da CSQG, o procedimento de extração adotado para os metais, envolveu a lixiviação, em erlenmeyer de 125 mL, de 1 g de sedimento com 50 mL de HCl 1:1, em mesa agitadora por 2 h, na temperatura ambiente. Optou-se por esse procedimento pois o mesmo acarreta numa extração mais branda para os metais, quando comparado com a extração por água régia.

A Tabela 4.22 mostra os valores limites de ISQGs e PELs para cada metal, BPCs totais, HAPs, a porcentagem de incidência de efeitos biológicos adversos nos

intervalos de concentração definidos por esses valores e os teores determinados nas represas do Rio Tietê.

Tabela 4.22 – Critérios provisórios de qualidade de sedimentos de água doce (ISQGs), níveis de efeito provável (PELs) e incidência (%) de efeitos biológicos adversos nos intervalos de concentração definidos pelo ISQG e PEL adotados pelo CEQG (Canadian Environmental Quality Guidelines). Aplicação dos critérios do CEQG em represas do rio Tietê. Teores expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

	<i>Teor na represa</i>	<i>Critérios</i>		<i>Incidência (%) de efeitos</i>		
		<b>ISQG</b>	<b>PEL</b>	<b>% &lt; ISQG</b>	<b>ISQG &lt; % &lt; PEL</b>	<b>% &gt; PEL</b>
		5,9	17	5	25	12
<b>Arsênio</b>						
Billings	14				♦	
Rasgão	6,7				♦	
Barra Bonita	4,2			♦		
Bariri	4,2			♦		
Promissão	4,0			♦		
		0,6	3,5	11	12	47
<b>Cádmio</b>						
Billings	3,0				♦	
Rasgão	2,4				♦	
Barra Bonita	0,16			♦		
Bariri	0,18			♦		
Promissão	0,094			♦		
		37	90	2	19	49
<i>Cromo</i>						
Billings	112					♦
Rasgão	142					♦
Barra Bonita	18			♦		
Bariri	34			♦		
Promissão	36			♦		
		36	197	4	38	44
<i>Cobre</i>						
Billings	169				♦	
Rasgão	224					♦
Barra Bonita	40				♦	
Bariri	47				♦	
Promissão	31			♦		
		35	91	5	23	42
<i>Chumbo</i>						
Billings	82				♦	
Rasgão	104					♦
Barra Bonita	22			♦		
Bariri	36			♦		
Promissão	18			♦		
		0,17	0,486	8	34	36
<i>Mercurio</i>						
Billings	0,39				♦	
Rasgão	0,22				♦	
Bariri	0,12			♦		
Barra Bonita	0,09			♦		
Promissão	0,07			♦		

		123	315	5	32	36
<i>Zinco</i>						
Billings	423					♦
Rasgão	858					♦
Barra Bonita	55			♦		
Bariri	59			♦		
Promissão	30			♦		
<b>BPC totais</b>						
(Aroclor 1254)		0,034	0,277	4	40	50
Billings	1,89					♦
Rasgão	0,20				♦	
Barra Bonita	0,016			♦		
Bariri	0,025			♦		
Promissão	0,004			♦		
<b>HAP</b>						
<b>Acenaftaleno</b>		0,00587*	0,128**			
Billings	0,014					
Rasgão	0,011					
Barra Bonita	0,025					
Bariri	0,026					
Promissão	0,023					

Tabela 4.22 - Continuação

	<i>Teor na represa</i>	<i>Crítérios</i>		<i>Incidência (%) de efeitos</i>		
		<b>ISQG</b>	<b>PEL</b>	<b>% &lt; ISQG</b>	<b>ISQG &lt; % &lt; PEL</b>	<b>% &gt; PEL</b>
<b>Acenafteno</b>		0,00671*	0,0889**			
Billings	0,542					
Rasgão	0,052					
Barra Bonita	0,006					
Bariri	0,003					
Promissão	0,012					
<b>Antraceno</b>		0,0469*	0,245**			
Billings	0,446					
Rasgão	0,092					
Barra Bonita	0,018					
Bariri	0,014					
Promissão	0,029					
<b>Benzo(a)antraceno</b>		0,0317	0,385	13	6	38
Billings	0,709					♦
Rasgão	0,194				♦	
Barra Bonita	0,0066			♦		
Bariri	0,0121			♦		
Promissão	0,0155			♦		
<b>Benzo(a)pireno</b>		0,0319	0,782			
Billings	0,216				♦	
Rasgão	0,120				♦	
Barra Bonita	0,019			♦		
Bariri	0,028			♦		
Promissão	0,030			♦		
<b>Criseno</b>		0,0571	0,862			
Billings	0,624				♦	
Rasgão	0,320				♦	
Barra Bonita	0,025			♦		
Bariri	0,024			♦		
Promissão	0,006			♦		
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>		0,00622*	0,135**			

Billings	0,015					
Rasgão	0,056					
Barra Bonita	0,014					
Bariri	0,016					
Promissão	0,011					
<b>Fenantreno</b>		0,0419	0,515			
Billings	4,539					♦
Rasgão	1,002					♦
Barra Bonita	0,079				♦	
Bariri	0,095				♦	
Promissão	0,042			♦		
<b>Fluoranteno</b>		0,111	2,355			
Billings	1,980				♦	
Rasgão	0,455				♦	
Barra Bonita	0,128				♦	
Bariri	0,097			♦		
Promissão	0,040			♦		
<b>Fluoreno</b>		0,0212*	0,144**			
Billings	1,020					
Rasgão	0,146					
Barra Bonita	0,013					
Bariri	0,012					
Promissão	0,008					

Tabela 4.22 - Continuação

<b>HAP</b>	<b>Teor na represa</b>	<b>Critérios</b>		<b>Incidência (%) de efeitos</b>		
		<b>ISQG</b>	<b>PEL</b>	<b>% &lt; ISQG</b>	<b>ISQG &lt; % &lt; PEL</b>	<b>% &gt; PEL</b>
<b>Naftaleno</b>		0,0346*	0,391**			
Billings	0,080					
Rasgão	0,093					
Barra Bonita	0,080					
Bariri	0,131					
Promissão	0,044					
<b>Pireno</b>		0,0530	0,875			
Billings	1,984					♦
Rasgão	0,570				♦	
Barra Bonita	0,109				♦	
Bariri	0,116				♦	
Promissão	0,034			♦		
<b>PAHs Totais</b>						
Billings	12,2					
Rasgão	3,11					
Barra Bonita	0,522					
Bariri	0,574					
Promissão	0,294					

\* Valor provisório; adoção do ISQG marinho

\*\*Valor provisório; adoção do PEL marinho

Os metais Cr e Zn em sedimentos das represas Billings e Rasgão, Cu e Pb em Rasgão, BPCs totais e os HAPAs acenaftaleno, antraceno, benzoantraceno, fenantreno, fluoreno e pireno na Billings apresentaram concentrações acima do limite PEL, que representa o intervalo de provável efeito, dentro do qual é esperado

que efeitos biológicos adversos ocorram freqüentemente. Os sedimentos de Barra Bonita e Bariri apresentaram concentrações de cobre, fenantreno e fluoranteno entre os limites de ISQG e PEL, mas muito próximas do limite ISQG, podendo-se esperar que raramente efeitos biológicos vão ocorrer nesses ambientes devido a essas espécies. Acresce-se ainda que em relação à Bariri, o valor de referência regional para o cobre está acima da concentração superficial (0-5cm) da represa, como pode ser observado na Tabela 4.11. Ainda no limite entre ISQG e PEL, dentro do qual efeitos adversos ocorrem ocasionalmente, estão inseridos As, Cd, Hg, e diversos compostos orgânicos em Billings e Rasgão. Reforçando a condição de ambiente referência, Promissão é a única que apresenta a concentração de todas as espécies abaixo do limite de ISQG, não considerando os valores marinhos adotados.

#### *4.4.4 - Comparação entre os Modelos Aplicados na Avaliação da Toxicidade nos Sedimentos em Represas do Rio Tietê*

Na comparação numérica dos modelos de Hakanson, que utiliza critérios químicos e conceitos de toxicidade empíricos, e no de Müller, que usa apenas critérios químicos, obteve-se um coeficiente de correlação (r) logarítmico igual a 0,976 entre os parâmetros semelhantes nos dois modelos (grau de contaminação no de Hakanson e somatória dos índices de geoacumulação no de Müller). A vantagem do Modelo de Hakanson é a incorporação de fatores de risco ecológico potencial, apesar de serem totalmente empíricos. Do ponto de vista prático, e estritamente para usos na avaliação da contaminação ambiental, o modelo de Müller parece ser mais racional pois sua formulação é mais tolerante com respeito às diferenças de concentração do contaminante com seu valor de “background”. Essa diferença entre os modelos é mais visível, se considerarmos a represa de Bariri na posição mediana da seqüência de contaminação na bacia. Pelo Modelo de Hakanson, apenas as contaminações em Cr, Cu e Zn estão categorizadas como baixa ( $F_c < 1$ ), ao passo que no de Müller Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e PAHs se enquadram na categoria equivalente ( $I_{geo} < 0$ ). Dessa forma pequenas variações nos valores de referência ou “background”, por critério de opção ou outro motivo, serão menos sensíveis com a aplicação do Modelo de Müller. A análise anterior constata a importância do uso de valores regionais de referência que, em relação aos valores considerados globais, propiciam menos erro na avaliação da contaminação.



Com a aplicação do modelo da CEQG constatou-se também que os sedimentos das represas Billings e Rasgão são os mais afetados pela contaminação antropogênica com o prognóstico de efeitos biológicos adversos. Por incorporar critérios químicos e biológicos, presume-se que o modelo da CEQG possa resultar em avaliações mais bem sucedidas. Mas, há que se registrar que esses critérios são bastante restritivos e, como constatado por extenso programa de avaliação da qualidade de sedimentos do Canadá (PAINTER, 1992) onde para vários elementos a concentração de referência de mais de 10 mil lagos é maior do que esses critérios, e que portanto, têm de ser empregados com muita cautela.

#### 4.4.5 – Proposta do **Projeto QualiSed** para Avaliação da Qualidade dos Sedimentos

Nas últimas décadas, a evolução do entendimento do trinômio partição-biodisponibilidade-toxicidade, mudou o paradigma da previsão da toxicidade embasada simplesmente em estoques químicos de nutrientes e contaminantes (abordagem determinística) para um novo paradigma segundo o qual as concentrações dessas espécies químicas, além de serem determinadas em fases específicas, o são em associações a estudos biológicos in situ e também com avaliação ecotoxicológica (abordagem probabilística) (MOZETO ET AL., 2003B)

A proposta do **Projeto QualiSed** (MOZETO ET AL., 2003A e MOZETO ET AL., 2003B) para avaliação da qualidade dos sedimentos na bacia do Rio Tietê faz uso de vários critérios ou valores orientadores em um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQS) que segue as tendências modernas deste tipo de avaliação conforme as apresentadas por CHAPMAN ET AL. (1999), AHLF ET AL. (2002) E CALMANO (2001; 2002). O programa AIHQS usa os critérios como corte de qualidade, que tem a função de subsidiar a etapa seguinte de avaliação que um sedimento terá ou não de passar, para finalmente, ser classificado segundo uma dada classe de qualidade, e ter definido o destino de disposição que lhe será atribuído. O modelo proposto, que incorpora dados físicos, químicos, biológicos e toxicológicos, pode ser adaptado e melhorado para atender as características específicas de outros ambientes aquáticos.

A abordagem é composta pelas seguintes etapas:

(1) motivação da aplicação do programa de AIHQS: refere-se à identificação dos vetores que motivam a aplicação de um programa de AIHQS em um manancial,

tais como usos atuais e pretendidos do manancial, denúncias de contaminação, pedidos de licenciamento para dragagem, etc.

(2) inventário de dados: compilação do inventário histórico de dados físico-químicos, biológicos, hidrológicos e toxicológicos. Nesta etapa os critérios de corte são “TEL”, qualidade dos bentos e toxicidade. O ambiente pode ser considerado não degradado (Classe A) se: a concentração dos metais, metalóides e compostos orgânicos for menor que o limite “TEL”; a estrutura da comunidade bentônica analisada estiver enquadrada numa diversidade saudável e normal e os resultados dos testes de toxicidade forem negativos. Passa-se a etapa seguinte se a qualidade do sedimento não atender aos três requisitos mencionados.

(3) levantamento (inicial) de dados: envolve análises físicas (granulometria), químicas (oxigênio dissolvido, metais, metalóides, nutrientes e compostos orgânicos), ensaios biológicos in situ (estrutura da comunidade bentônica) e ecotoxicológicos (bioensaios com um organismo bentônico). Os critérios de corte são os mesmos da etapa anterior, acrescentando-se fósforo total  $< 0,1\%$ , nitrogênio total  $< 2\%$ . O ambiente será classificado como altamente degradado (Classe E) se: azóico em relação aos bentos observados; concentração zero de oxigênio dissolvido e resultados positivos dos testes de toxicidade. Para o ambiente Classe E são recomendadas as ações necessárias para a sua recuperação. Ainda nesta etapa, o ambiente pode ser classificado como potencialmente degradado (Classes B, C, e D) se: análises químicas revelarem teores acima de “TEL”, o exame da comunidade bentônica for ruim e os resultados dos testes de toxicidade forem positivos. Se identificada a(s) causa(s) são providenciadas as ações necessárias para a recuperação do ambiente; em caso contrário passa-se à etapa seguinte.

(4) investigação detalhada: compreende análises químicas complementares (MES, SVA, metais dissolvidos nas águas intersticiais, organoclorados, ftalatos e fenóis); dinâmica do ambiente (perfis térmicos, oxigênio dissolvido,  $E_H$ , pH, sulfetos, amônia, óxi-hidróxidos de ferro e manganês); fluxos de nutrientes e contaminantes na interface sedimento-água e efeitos biológicos (bioensaios, mutagenicidade, bioconcentração/bioacumulação, bioturbação/bioirrigação e deformidades). Nesta etapa é possível discernir o ambiente potencialmente degradado na Classe B (quando se apresentar apenas eutrofizado, decorrente da carga elevada de nutrientes), ou Classe C (eutrofização mais xenobióticos), ou Classe D (eutrofização e/ou xenobióticos bioacumulados). Quando se tratar apenas de eutrofização passa-

se às ações recomendadas para a recuperação. Se o ambiente for enquadrado nas Classes C ou D, passa-se à etapa final.

(5) identificação da(s) causa(s) dos efeitos: envolve a análise química de novos compostos emitidos para o ambiente, testes de toxicidade com sedimentos fortificados e avaliação da identificação da toxicidade. Passa-se às ações recomendadas para a recuperação.

O estudo de caso representado pelo Projeto QualiSed, com aplicação do programa AIHQS, classificou os sedimentos da represa de Promissão como Classe A (não degradado), o que gerou a base conceitual para o emprego deste sítio como um ambiente referência. Os sedimentos das represas de Barra Bonita e Bariri, similarmente, são classificados como Classe B (potencialmente degradado), enquanto que os da represa Billings podem ser classificados como Classe C ou D (potencialmente degradado), uma vez que em certas regiões desta represa, pode apresentar bioconcentração de xenobióticos orgânicos (Classe D) em outras não (Classe C). Os sedimentos da represa de Rasgão, como é amplamente demonstrado pelos dados do Projeto QualiSed, bem como desta tese, são classificados na Classe E (altamente degradados).

É importante que se observe que no programa de AIHQS proposto pelo Projeto QualiSed critérios de qualidade do tipo “TEL” e “PEL” são usados apenas como valores orientadores e não como critérios do tipo ‘pass or fail’, ou seja de corte. Trata-se portanto de uma abordagem progressista onde é priorizada a base ecotoxicológica no processo de avaliação da qualidade dos sedimentos ou seja, é uma abordagem probabilística em oposição à abordagem determinística, outrora empregada (MOZETO ET AL, 2003a).

Deve-se considerar que a aplicação de modelos mais antigos como os de HAKANSON (1980) e mesmo o de MÜLLER (1979) em pesquisas recentes (por exemplo, Machado, 2000; FERNANDES, 1997; KWON ET LEE, 1998), em detrimento das abordagens mais modernas como a proposta do Projeto QualiSed, é justificada sobretudo pela falta de capacitação técnica e disponibilidade financeira para a execução de testes tais como bioensaios de campo e testes de toxicidade em organismos. Assim, a avaliação fica restrita ao conhecimento da contaminação e do risco ecológico potencial, que apesar de insuficientes ainda são úteis como ferramenta inicial de trabalho.

## 5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se constatar que valores de referência de concentração de metais e metalóides em sedimentos determinados regionalmente são mais adequados do que aqueles de referência considerados globais face às peculiaridades litológicas da área em estudo.

No caso da bacia do Rio Tietê, variações significativas nas concentrações de um mesmo metal em diferentes regiões, dificultam o estabelecimento de valores de referência para toda a bacia. Considerando as diferenças geoquímicas regionais, são propostas neste estudo, quatro tabelas de valores de concentrações para metais e metalóides em sedimentos para diferentes regiões da bacia, arbitrariamente denominadas de Alto Tietê, Médio Tietê, Médio-Baixo Tietê e Baixo Tietê. As variações regionais nas concentrações dos metais chumbo, níquel, vanádio, e principalmente cromo e cobre, foram determinantes na separação da bacia por região, visando o uso mais correto dos valores de referência propostos. A aplicação de uma tabela específica, de acordo com a região pesquisada, propiciará ao usuário maior probabilidade de acerto em seus estudos sedimentológicos e/ou ecotoxicológicos.

Como exemplificado neste estudo, a relevância na determinação de valores de “background” naturais em sedimentos não se restringe apenas à obtenção de fatores de contaminação do metal analisado. Sua aplicação estende-se a modelos de classificação da qualidade de sedimentos, outros estudos sedimentológicos e como subsídio em diversas áreas da geologia, como por exemplo, no reconhecimento geoquímico regional e avaliação de anomalias para fins de extração mineral.

Os valores aqui propostos logicamente não são definitivos, e idealmente devem estar sujeitos a atualizações. Para o estabelecimento de valores de referência numa base mais consistente deve-se obrigatoriamente aumentar o número amostral. É notório que o volume de dados deva ser incrementado, sobretudo na margem esquerda, e direita, respectivamente das regiões aqui denominadas arbitrariamente de Médio-Baixo e Baixo Tietê. Entretanto presume-se que, em função dos sítios já amostrados, as incorporações de resultados através de novas campanhas de amostragens não alterarão de modo significativo os teores até o momento estabelecidos. Considerando que esses valores de referência aqui propostos sejam provisórios pela falta de um peso estatístico mais portentoso,

certamente ainda serão de uso mais apropriado do que os valores de referência considerados globais, tendo em vista as nítidas diferenças regionais constatadas nas concentrações de alguns dos metais e metalóides estudados.

Certamente a contribuição desta pesquisa foi importante para o *Projeto QualiSed*, e seus resultados poderão ser referendados (mesmo que ainda provisórios, e portanto sujeitos a alterações) por um eventual grupo de trabalho institucionalizado, com a tarefa de estabelecer esses valores subsidiando políticas de gerenciamento de áreas contaminadas, a fim de controlar os riscos a saúde humana e ambiental.

Como sugestão para trabalho futuro, recomenda-se que a proposta e metodologia deste estudo sejam estendidas a outras bacias hidrográficas do Brasil, que ainda não dispõem destes dados, pois se trata de um subsídio imprescindível em projetos de pesquisa ambientais (ecotoxicológicos ou não), bem como daqueles eminentemente geoquímicos.

Com respeito à aplicação dos modelos de classificação da qualidade de sedimentos o de HAKANSON (1980), que emprega critérios químicos e conceitos empíricos, e o de MÜLLER (1979) que usa critérios essencialmente químicos, apresentaram a mesma tendência de contaminação crescente na seqüência das represas Promissão, Barra Bonita, Bariri, Rasgão e Billings, sendo que em ambos há um aumento acentuado nas duas últimas represas por influência da zona industrializada da Região Metropolitana de São Paulo. A aplicação do método da CEQG (1999), que utiliza um banco de dados químicos e efeitos biológicos observados, também mostrou a mesma tendência de contaminação na bacia, e, presume-se que, sua aplicação possa resultar em maior êxito nas avaliações, por incorporar critérios químicos e biológicos. No entanto, como antes salientado, esta abordagem também apresenta problemas, pois se constitui em critérios numéricos que, em muitos casos, são valores que violam as concentrações de referência para diversas espécies químicas.

Sem dúvida, o programa de AIHQs proposto no *Projeto QualiSed* (MOZETO ET AL, 2003A) no estudo de caso da avaliação da qualidade de sedimentos das represas da bacia do Rio Tietê, representa uma contribuição mais relevante para o avanço da ecotoxicologia brasileira, visto que propõe o uso de ferramentas múltiplas de natureza física, química, ecotoxicológica e biológica. Apesar do banco de dados ser ainda restrito às represas do Rio Tietê, o programa proposto, alcançou desde já, um

bom grau de validação. O banco de dados de concentrações de referência gerado por esta tese é de fundamental importância para a aplicação do programa de AIHQS, onde esses valores, após alcançarem maior peso estatístico e representatividade da bacia hidrográfica, através da incorporação de resultados de novos sítios amostrados (maior N), deverão ser empregados em lugar de critérios de qualidade do tipo TEL e PEL.

Como sugestão para trabalhos futuros, diversas pesquisas poderiam ser conduzidas para a implementação progressiva de um banco de dados nacional, com a participação de diversas instituições, visando estabelecer institucionalmente critérios para a avaliação da qualidade de sedimentos tanto de águas doce como marinhos. Nesta linha de pesquisa poderiam ser desenvolvidos os seguintes estudos: estabelecimento de valores de referência (“background”) para metais, metalóides e compostos orgânicos nas regiões limnias, fluviais e marinhas, consideradas mais impactadas pela atividade humana; testes de toxicidade com maior número de organismos alvos; exame da diversidade bentônica e zooplanctônica em sedimentos de sítios específicos; desenvolvimento de métodos de análises químicas para a determinação de novos compostos emitidos para o ambiente; testes de toxicidade com sedimentos fortificados, avaliação da identificação da toxicidade e propostas de ações para recuperação de ambientes degradados.

**REFERÊNCIAS**

- ACKERMANN, F. A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 518-527, 1980
- ACKERMANN, F., BERGMANN, M. & SCHLEICHERT, G. U.. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – a question of grain size: < 20 µm versus < 60 µm. *Environ. Technol. Lett.*, 4: 317-328, 1983.
- AHLF, W.; HOLLER, H.; NEUMAN-HENSEL, H. & RICKING, M. A guidance for the assessment and evaluation of sediment quality. A German approach based on ecotoxicological and chemical measurements. *J. Soils & Sediments* (online first) <http://dx.doi.org/10.1065/jss2002.02.35>, 2002, 6 pp.
- ALMEIDA, F. V. *Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes à compostos orgânicos não-iônicos*. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química – UNICAMP, 2003. Tese de doutorado, 85 p.
- AMBUHL, H. & BUHER, H. Zur technik der entnahme ungestorer grosse proben von sedimenter; ein verbessertes bohrlot. *Schweiz z. Hydrol.*, 37: 175-186, 1975.
- ANKLEY, G.T.; DI TORO, D.; HANSEN, D. & BERRY, W. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2056-2066, 1996.
- ARCIFA, M. S.; CARVALHO, M.A.J.; GIANESELHA-GALVÃO, S.M.F.; SHIMIZU, G.Y.; FROELICH, C. G. & CASTRO, R. M. C. Limnology of ten reservoirs in Southeastern Brazil. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 21: 1048-1053, 1981.
- ALLAN, R. J. Lake sediment, medium for regional geochemical exploration of Canadian shield. *Can. Inst. Min. Met. Bull.*, 64: 43-59, 1971.
- ALLAN, R. J. Sediment-related fluvial transmission of contaminant. *Regina, Canada, Inland Waters Directorate*. Scientific Series No. 107, 1979.
- ARAUJO, M.F.D.; BERNARD, P.C. & VAN GRIEKEN, R.E. 1988. Heavy metal contamination in sediments from the Belgium coast and Scheldt estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 19: 269-273.
- ASTM – American Society for Testing and Materials. Total digestion of sediment samples for chemical analysis of various metals. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02, D 4698, pp. 570-574, 1997.

- BAKER, G. *Detrital heavy minerals in natural accumulates*. Melbourne, Australia Inst. Min. Metall, 1962.
- Brodie, K; Frary B.; Sturman, B. & Voth L. An automated vapor generation accessory for atomic absorption analysis. *Instruments At Work*, Varian Series, Number AA-38, pp.2-4, 1983.
- CALIJURI, M. C. & SANTOS A. C. A. Short-term changes in the Barra Bonita reservoir (São Paulo, Brazil): emphasis on the phytoplankton communities, *Hydrobiologia* 330: 163-175, 1996.
- CALMANO, W. *Investigation and assessment of sediments: ecotoxicological and chemical tests methods*. Springer Verlag Heidelberg, 2001, 551 pp.
- CALMANO, W. Risk assessment of aquatic sediments – recommendations and proposals for an integrated approach. *SedNet Workshop: Chemical analysis and risk assessment of emerging contaminants in sediments and dredged material*. Barcelona, Spain. 28-30 November 2002. pp 102-106.
- CALVERT, S.E. 1976. The mineralogy and geochemistry of near-shore sediment. In: *Chemical Oceanography*, 2nd ed., J.P. Riley & R. Chester Eds., 6: 187-280. London, Academic Press, 1976.
- CAMPBELL, P.G.C. Biologically available metals in sediments. NRCC Report 27694, Ottawa, Canada, p. 15, 1988.
- CAUWET, G. Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. *Mar. Chem.*, 22: 221-234, 1987.
- CAZOTTI, R.; NASCIMENTO, M. R. L.; SILVÉRIO, P. & MOZETO, A. A. Datação de sedimentos do represa de Barra Bonita, Rio Tietê, SP, com Pb-210: Distribuição histórica de metais pesados. VI ENAN – National Meeting on Nuclear Applications, 11<sup>th</sup> to the 16<sup>th</sup> August, 2002.
- CAZOTTI, R. I. *Geocronologia de sedimentos recentes com <sup>210</sup>Pb: metodologia e critérios para sua aplicação em lagos e represas*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 140 p.
- CEQG - Canadian Environmental Quality Guidelines. Chapter 6, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 1999.
- CETEC - Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação. Situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Relatório Técnico Final, 2000.



- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, 1993. São Paulo, CETESB, Séries Relatórios, 1994.
- IBIDEM*. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, 2000. São Paulo, CETESB, Séries Relatórios, 2001a.
- IBIDEM*. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001b.
- CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.R. & GREEN, A. *Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids*. Environ. Sci. Technol. 33: 3937-3941, 1999.
- COLAB – Coordenação do Laboratório de Poços de Caldas. Manual de Procedimentos Analíticos. Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, 1983.
- CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; BRUIJN, J. DE; VAN DEN HOOP, M; VAN LEEUWEN, K & VAN DE PLASSCHE, E. *Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations*. Journal of Environmental Management, 60: 121-143, 2000.
- DE GROOT, A. J. Mud transport studies in coastal waters from the western Scheldt to the Danish frontier. In: *Deltic and Shallow Marine Deposits*. L. M. Y. U. van Straaten (Ed.). Dev. Sedimentol., 1: 93-103, 1964.
- DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BOLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.; PLANT, J. A.; STENFELT, A.; TAUCHID, M.; XIE XUEJING. A global geochemical database for environmental and resource management. UNESCO, *Earth Sciences*, 19. Paris, 122p., 1995.
- European Sediment Research Network – SedNet. The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management. Pg.8, 2003.
- FERNANDES, H. M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment; the role of diagenetic process in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environmental Pollution*, 97: 317-325, 1997.
- FIELD, L. J.; MACDONALD, D.; NORTON, S. B.; SEVEN, C. G. & INGERSOLL, C. G. Evaluating sediment chemistry and toxicity data using logistic regression modeling. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 1311-1322, 1999.
- FÖRSTNER, U. Metal concentrations in freshwater-sediments-natural background and cultural effects. In: *Interactions Between Sediments and Fresh Water*. H.L. Golterman (Ed.), Junk, The Hague, pp. 94-103, 1977.

- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 494-505, 1980.
- FÖRSTNER, U. & SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In: *Sediments and Pollution in waterways-General Considerations*. IAEA – TECDOC 302, 1984.
- FÖRSTNER, U.; AHLF, W. & CALMANO. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Wat. Sci. Tech.* 28: 307-316, 1993.
- FUSP – FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. *Plano da Bacia do Alto Tietê - Relatório de Situação dos Recursos Hídricos - Revisão I*. FUSP, Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2000.
- GIANNINI, P. C. & RICCOMINI, C. Sedimentos e processos sedimentares. In: *Decifrando a Terra*. Teixeira, W. (Ed.), São Paulo, Universidade de São Paulo, Oficina de textos, p. 169, 2000.
- GUNTZEL, A. M. Variações espaço-temporais da comunidade zooplânctônica nos reservatórios do médio e baixo Rio Tietê/Paraná-SP. São Carlos-SP. Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar. Tese de doutorado, 2000, 500 p.
- GIBBS, R. J. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, 180: 71-73, 1973.
- HAKANSON, L. *An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach*. *Water Res.*, 14: 975-1001, 1980.
- HART, B. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrobiologia*, 91: 299-313, 1982.
- HELTZ, G. R.; SINEX, S. A.; FERRI, K. L. & NICHOLS, M. Processes controlling Fe, Mn and Zn in sediments of northern Chesapeake Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 21: 1-16, 1985.
- HERING, J. G. & KRAEMER, S. Environmental chemistry of trace metals. In: *Perspectives in Environmental Chemistry*. Chapter 3. Donald L. Macalady., Ed., New York. Oxford University Press, 1998.
- HIRST, D. H. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26: 309-334, 1962.
- HORN, M. K. & ADAMS, J. Computer derived geochemical balances and element abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30: 279-297, 1966.
- HORNUNG, H.; KROM, M. D. & COHEN Y. Trace metal distribution in sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 28: 43-56, 1989.

- IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. *Mapa geológico do Estado de São Paulo – São Paulo*, V. 1 (IPT – Monografias), 1981a.
- Ibidem*. *Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo – São Paulo*, V. 1 (IPT – Monografias), 1981b.
- IRION, G. & MULLER, G. Heavy metals in superficial sediments of the North Sea. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Vol 2, New Orleans, LA, pp. 38-41, 1987.
- KEMP, A. L. W.; THOMAS, R. L. & MUDROCHOVA, A. Sedimentation rates and recent sediment history of Lakes Ontario, Erie and Huron. *J. Sedim. Petrol.*, 44: 207-218, 1974.
- KNON, Y. & LEE, C. Application of multiple ecological risk indices for the evaluation of heavy metal contamination in a coastal dredging area. *The Science of the Total Environment*, 214: 203-210, 1998.
- KRUMGALZ, B.S.; FAINSHTEIN, G. & COHEN A. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. *The Science of the Environment*, 116: 15-30, 1992.
- LONG, E.; MACDONALD; SMITH, S. & CALDER, F. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19: 81-97, 1995.
- LORING, D. H. Lithium – A new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.*, 29: 155-168, 1990.
- MACHADO, N. A. F. *Análise multiescalonada e diagnóstico ambiental aplicado ao litoral norte da planície costeira do Rio Grande do Sul, Brasil*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais UFSCar, 2000. Tese de doutorado, 246 p.
- MADUREIRA FILHO, J. B.; ATENCIO, D. & McCREATH, I. Minerais e rochas: constituintes da terra sólida. In: *Decifrando a Terra*. Teixeira, W. (Ed.), São Paulo, Universidade de São Paulo, Oficina de textos, pp. 27-37, 2000.
- MAIER, M. H. & TAKINO, M. Limnologia de reservatórios do sudeste do Estado de São Paulo, Brasil. III. Qualidade da Água. *Bol. Inst. Pesca*, 12: 45-73, 1985.
- MARTIN, J.M. & MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by majors world rivers. *Marine Chemistry*, 7: 173-206, 1979.
- MARTINELLI, L. A. A biogeoquímica dos rios da bacia do Piracicaba – Profundas alterações já ocorreram. In: *Coletânea do Notícias PiraCena – A bacia do Rio Piracicaba*. Editado por E. S. B. Ferraz, L. A. Martinelli e R. L. Victória,

- Universidade de São Paulo. Centro de Energia Nuclear da Agricultura. Pg. 85, 2001.
- MARTINCIC, D.; KWOKAL, Z.; STOEPLER, M. & BRANICA, M. Trace metals in sediments from the adriatic Sea. *Sci. Total Environ.*, 84: 135-147, 1989.
- MOZETO, A. A. & PATELLA, E. Como avaliar a qualidade da água de mananciais. *Ciência Hoje*, 22 (127): 16-19, 1997.
- MOZETO, A. A.; JARDIM, W. F. & VALENT, G. U. *Projeto Qualised: Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos: experimentos de campo e laboratório*. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Processo Nº 98/12177-0, 2003a.
- MOZETO, A. A.; JARDIM, W.; SILVÉRIO, P. F.; ALMEIDA, F.; SOARES, A. & NASCIMENTO, M. R. L. O papel da química ambiental na avaliação da qualidade da água e sedimentos de ambientes aquáticos. *Livro de Resumos da 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Poços de Caldas-MG, 2003b, Resumo AB-130.
- MÜLLER, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. *Umschau in Wissenschaft und Technik*, 79: 778-783. *Apud Förstner U. et al. Wat. Sci. Tech.*, 28: 307-316, 1993.
- MUROZUMI, M.; CHOW, T. & PATTERSON C. Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 1247-1294, 1969.
- NRIAGU, J. O. Global metal pollution. *Environment*, 32: 7-34, 1990.
- NRIAGU, J. A history of global pollution. *Science*, 272: 223-224, 1996.
- O ESTADO DE SÃO PAULO. Mananciais contaminados. 1º de maio de 2002, p. A3.
- PAINTER, SCOTT; CAMERON, EION.; ALLAN, ROD & ROUSE, JEREMY. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *Journal of Geochemical Exploration*, 51: 213-246, 1994.
- POVINELLI, J. Ação de metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Tese de Livre Docência. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1987, 160 p.
- QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; MUNTAU, H.; URE, A. M.; RUBIO, R.; LÓPEZ-SANCHES, J. F.; FIEDLER, H. D. & GRIEPIT, B. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349: 808-814, 1994.

- ROSS, J. L. S. & MOROZ, I. C. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. Vol. I. Eds.: FFLCH-USP, IPT, FAPESP, 1997.
- RUDD, T. Heavy metals in wastewater and sludge treatment process. Vol. 1: Sources, analysis and legislation. CRC Press, John Lester Ed., London, 1987, p.2.
- SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters*. 1: 506-517, 1980.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of Environmental Impact. *Environmental Technology Letters*, 1: 506-517, 1980.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. *Metals in Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin. 1984.
- SCHOER, J. U.; NAGEL, U.; EGGERSGLUESS, D. & FÖRSTNER, U. Metals contents in sediments from the Elbe, Weser, and Ems estuaries and from the German Bight (southeastern North Sea) . Mitt. Geol.- Palaeont. Inst. Univ. Hamburg SCOPE/UNEP, Spec. Vol., 52: 687-702, 1982.
- SEADE - Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. Dados do meio ambiente, 1999.
- SIEGEL, F. R. & KRAVITZ, J. H. Natural background levels of heavy metals and associated elements in trough sediments. Geological Society of America, 2001 annual meeting. Boston, MA, USA, Nov. 1-10, 2001.
- SLY, P.G. Bottom sediment sampling. Proc. 12th Conf. Great Lakes. *Internat. Assoc. Great Lakes Res.*, pp. 883-898, 1969.
- SUZUKI, Y. & BANFIELD, J. Geomicrobiology of uranium. In: *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment*. Vol. 38, p. 415. Burns, P. & Finch R. Eds., Virginia Pol. Inst, 1999.
- SZABÓ, G. A. J.; BABINSKI, M & TEIXEIRA W. Rochas ígneas. In: *Decifrando a Terra*, Cap. 16. Organizadores: W. Teixeira, M. C. Motta de Toledo, T. R. Fairchild e F. Taioli, USP - Oficina de Textos, p. 331, 2000.
- TAYLOR, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285, 1964.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851, 1979.
- TESSIER, A. & CAMPBELL, P. G. C. Partitoning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52, 1987.

- TUNDISI, J. G. & MATSUMURA-TUNDISI, T. Limnology and eutrophication of Barra Bonita reservoir, S. Paulo State, Southern Brazil. *Arch. Hydrobiol. Beih.*, 33: 661-676, 1990.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72: 175-192, 1961.
- USGS – United States Geological Survey. Natural background soil metals concentrations in Washington State. Publication number 94-115. 1994.
- WARREN, L.J. Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: a review. *Environ. Pollut.*, Ser. B, 2: 401-436, 1981.
- Wenhua, Wang; Yabin, Huang; Junhua, Liu & An, Peng. Interaction between the biofilm and mercury in natural waters. Book of Abstracts of the 8<sup>th</sup> *International Symposium on the Interactions between Sediments and Waters*, Sept. 13-17, Beijing, China. p. 139, 1999.
- WINDOM, H. L.; SCHROPP, S. J.; CALDER, F. D.; RYAN, J. D.; SMITH JR., R. G.; BURNEY, L. C.; LEWIS F. G. & RAWLINSON, C. H. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United states. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 314-320, 1989.
- WHO - World Health Organization. Euro-Reports and Studies, Number 61, Micropollutants in River Sediments, Copenhagen. 1982.
- Ibidem*. Assessing humam health risks of chemical: derivation of guidance values for health based exposures limits. Geneve, 1994. 73 p.

## **Apêndices**

## Apêndice 1

Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência em Nascentes, Córregos, Ribeirões e Rios na Bacia do Rio Tietê.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
SMA01	Foz do Rio Araguazinho, tributário do Rio Tietê, margem esquerda, próximo à barragem de Barra Bonita. São Manuel.	S 22° 34. 003 WO 48° 27. 355	28-06-00
SMA02	Foz do Rio Araguá, tributário do Rio Tietê, margem esquerda, próximo à barragem de Barra Bonita, à montante (100-150 m) do Clube Água Comprida. São Manuel.	S 22° 35. 684 WO 48° 26. 769	28-06-00
SMA03	Foz do rio Araguá , tributário do rio tietê, margem esquerda, próximo à barragem de Barra Bonita, à montante (800 m) do Clube Água Comprida. São Manuel.	S 22° 36. 002 WO 48° 26. 978	28-06-00
SMA04	Foz do rio Verde, tributário do Rio Tietê, margem esquerda, próximo à barragem de Barra Bonita. São Manuel.	S 22° 39. 736 WO 48° 22. 847	28-06-00
SMA05	Foz da confluência dos rios Lavapés e Capivara, tributários do rio Tietê, margem esquerda, próximo à barragem de Barra Bonita. São Manuel.	S 22° 40. 947 WO 48° 21. 601	28-06-00
SMA06	Rio Araguazinho, tributário do rio Tietê, margem esquerda, parte média, próximo à barragem de Barra Bonita. São Manuel.	S 22° 36. 825 WO 48° 29. 772	28-06-00
SMA07	Rio Araguá, tributário do rio Tietê, margem esquerda, parte média, próximo à barragem de Barra Bonita. São Manuel.	S 22° 39. 424 WO 48° 27. 374	29-06-00
DCO08	Foz do rio Turvo, tributário do rio Piracicaba, margem direita, próximo à barragem de Barra Bonita. Dois Córregos.	S 22° 33. 767 WO 48° 18. 905	29-06-00
DCO09	Nascente de tributário do rio Turvo , tributário do Rio Piracicaba , margem direita, Fazenda Dois Irmãos, próximo à barragem de Barra Bonita. Dois Córregos.	S 22° 34. 106 WO 48° 19. 101	29-06-00
DCO10	Rio da Prata, próximo à nascente, tributário do rio Piracicaba, margem direita, fazenda Santa Isabel, próximo à barragem de Barra Bonita. Dois Córregos.	S 22° 29. 671 WO 48° 19. 467	29-06-00
BTC11	Rio Araguá, próximo à nascente, tributário do Rio Tietê, margem direita, Fazenda Santa Maria de Araguá, próximo à bacia de Barra Bonita. Botucatu-SP.	S 22° 47. 337 WO 48° 29. 137	29-06-00
BIM12	Rio Claro, a jusante 300 m da estação de tratamento de água Casa Grande da SABESP. Biritiba Mirim.	S 23° 38' 011 WO 45° 57' 007	27-11-00
BIM13	Tributário do rio Claro, a jusante 1 km da Estação de tratamento de água Casa Grande da SABESP. Biritiba Mirim.	S 23° 38' 027 WO 45° 57' 379	27-11-00
BIM14	Rio Tietê, sob a ponte , na saída de Biritiba Mirim para Salesópolis. Biritiba Mirim.	S 23° 33' 534 WO 46° 00' 587	27-11-00
SAL15	Nascente do rio Tietê, na gruta do museu. Salesópolis. Altitude 1054 m, vazão 3120 L/h. Nota: A extensão do rio Tietê da nascente até a foz é de 1.136 km	S 23° 34' 200 WO 45° 44' 072	27-11-00
SAL16	Córrego tributário do rio Tietê, bairro Miranda, sítio do Sr. João Pinto. Salesópolis.	S 23° 33' 233 WO 45° 49' 016	27-11-00



## Apêndice 1 - Continuação da página anterior.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
SMS17	Córrego, tributário do rio Piracicaba, próximo à rodovia de Torrinha para Santa Maria da Serra, Sítio Santa Isabel. Santa Maria da Serra.	S 22° 31' 642 WO 48° 11' 860	15-11-01
SMS18	Córrego tributário do rio Piracicaba, Sítio Santa Isabel . Santa Maria da Serra.	S 22° 31' 742 WO 48° 11' 973	15-11-01
BTC19	Córrego Água da Lica, tributário do rio Piracicaba, estrada vicinal depois do distrito de Vitoriana. Botucatu.	S 22° 46' 695 WO 48° 22' 430	15-11-01
BTC20	Rio Capivara, tributário do rio Piracicaba, embaixo da ponte, distrito de Vitoriana. Botucatu.	S 22° 46' 690 WO 48° 22' 482	15-11-01
BTC21	Córrego, tributário do rio Tietê, na ponte da SP 191, que liga Santa Maria da Serra a São Manoel. Botucatu.	S 22° 42' 540 WO 48° 17' 430	15-11-01
SMS22	Rio Jipé, tributário do rio Piracicaba, ponte de estrada vicinal de terra para Torrinha. Santa Maria da Serra.	S 22° 31' 044 WO 48° 10' 014	15-11-01
SMS23	Córrego, tributário do rio Jipé. Santa Maria da Serra.	S 22° 30' 808 WO 48° 09' 988	15-11-01
TOR24	Córrego, tributário do rio Jacaré Pepina, rodovia Torrinha – Dois Córregos. Torrinha.	S 22° 26' 401 WO 48° 10' 621	16-11-01
DCO25	Nascente, tributária do rio Jaú, rodovia Torrinha – Dois Córregos, ponte próxima à entrada da cidade. Dois Córregos.	S 22° 23' 479 WO 48° 21' 476	16-11-01
BOC26	Córrego tributário do Ribeirão da Prata, Sítio São José do Retiro, Chácara Janaúba. Bocaina.	S 22° 10' 395 WO 48° 30' 480	16-11-01
BOC27	Córrego Queixada, tributário do Ribeirão da Prata, bairro Queixada. Bocaina.	S 22° 08' 294 WO 48° 41' 416	16-11-01
BAR28	Córrego, tributário do Ribeirão dos Alves, tributário do rio Jaú, Fazenda Bolini. Bariri.	S 22° 05' 637 WO 48° 41' 842	16-11-01
BAR29	Córrego Queixada, tributário do Ribeirão da Prata. Bariri.	S 22° 08' 565 WO 48° 42' 231	16-11-01
JAU30	Ribeirão da Prata, tributário do rio Jaú. Jaú.	S 22° 09' 618 WO 48° 39' 005	16-11-01
JAU31	Córrego Pouso Alegre, tributário do rio Jaú, fazenda Ibicapitanga, saindo da SP 304 e entrando em estrada vicinal. Jaú.	S 22° 10,748' WO 48° 36,765'	16-11-01
IBI32	Rio São Lourenço, tributário do rio Tietê, na ponte que separa os municípios de Ibitinga e Borborema, Rodovia SP 304. Ibitinga.	S 21° 41 887' WO 49° 00 225'	19-12-01
BOR33	Córrego Águas Espraidas, prolongamento que sai na rodovia SP 333. Borborema.	S 21° 36 482' WO 49° 04 368'	19-12-01

## Apêndice 1 – Continuação da página anterior.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
BOR34	Córrego Fugido, bairro Fugido, estrada vicinal por terra que liga Borborema a Itajobi. Borborema.	S 21° 35 560' WO 49° 04 659'	19-12-01
BOR35	Afluente do córrego Fugido, estrada vicinal por terra que ligu Borborema a Itajobi. Borborema.	S 21° 34 716' WO 49° 04 703'	19-12-01
ITJ36	Córrego, estrada vicinal por terra que liga Borborema a Itajobi, próxima a Vila Cardoso, fazenda Faquini. Itajobi	S 21° 23 577' WO 49° 04 549'	19-12-01
ITJ37	Córrego tributário do ribeirão das Pombas, estrada vicinal por terra que liga Borborema a Itajobi. Itajobi.	S 21° 22 212' WO 49° 04 415'	19-12-01
ITJ38	Ribeirão das Pombas, estrada vicinal por terra que liga Borborema a Itajobi. Itajobi.	S 21° 21 516' WO 49° 04 341'	19-12-01
ITJ39	Afluente do ribeirão da Pombas, estrada vicinal por terra que liga Borborema a Itajobi. Itajobi.	S 21° 20 431' WO 49° 03 865'	19-12-01
ITJ40	Córrego na estrada por terra que liga Itajobi a Açaí. Itajobi.	S 21° 22 103' WO 49° 00 368'	19-12-01
ITA41	Córrego das Formigas, estrada por terra de Vila Açaí para Itápolis. Itápolis.	S 21° 27 226' WO 48° 55 699'	19-12-01
ITA42	Córrego tributário do Rio dos Porcos, Estrada por terra de Vila Açaí para Itápolis. Itápolis.	S 21° 28 613' WO 48° 53 971'	19-12-01
BAU43	Córrego que deságua no reservatório de Bariri. Ref.: rodovia SP 300, (Marechal Rondon), km 349. Baurú.	S 22° 15.354 WO 49° 06.758	05-03-02
AVI44	Córrego que deságua no reservatório de Bairi. Ref.: rodovia SP 300, km 369. Avai.	S 22° 09.367 WO 49° 15.300	05-03-02
PIR45	Córrego Dourado, tributário do rio Dourado. Ref.: km 399 da SP 300. Pirajuí.	S 21° 58.401 WO 49° 27.249	05-03-02
GUA46	Córrego Coqueirão, tributário do rio Dourado. Ref.: km 411 da SP 300. Guarantã.	S 21° 53,681' WO 49° 32,216'	05-03-02
LIN47	Córrego, tributário do rio Feio. Ref.: km 435 da SP 300. Lins.	S 21° 43,926' WO 49° 42,554'	05-03-02
PRO48	Córrego dos Patos que deságua no reservatório de Promissão. Ref.: km 458 da SP 300. Promissão.	S 21° 36,558' WO 49° 52,260'	05-03-02
PRO49	Córrego Barra Mansa, na ponte que limita os municípios de Promissão e Avanhandava. Ref: km 467 da SP 300. Promissão.	S 21° 33,707' WO 49° 56,389'	05-03-02
PEN50	Córrego tributário do Ribeirão dos Dois Córregos. Ref.: km 483 da SP 300. Penápolis.	S 21° 28,970' WO 50° 04,178'	05-03-02

## Apêndice 1 – Continuação da página anterior.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
PEN51	Córrego sob ponte que limita Penápolis e Glicério. Desagua na Represa de Nova Avanhandava. Penápolis	S 21° 25,600' WO 50° 10,459'	05-03-02
ARA52	Córrego da Divisa, tributário do ribeirão Azul sob ponte que faz divisa entre os municípios de Araçatuba e Guararapes. Ref.: km 545 da SP 300. Araçatuba.	S 21° 12,022' WO 50° 34,628'	05-03-02
VAL53	Córrego Dr. Leite, tributário do Ribeirão Jacaré-Catinga. Esse último desagua próximo ao reservatório Três Irmãos. Ref.: Km 580 da SP 300. Valparaíso.	S 21° 11,897' WO 50° 53,919'	06-03-02
MIR54	Córrego com nascente próxima à cidade de Mirandópolis, tributário do córrego Água Parada que desagua no Tietê. Rodovia vicinal, km 3 que liga a SP 300 com Mirandópolis. Mirandópolis.	S 21° 06,462' WO 51° 04,837'	06-03-02
MIR55	Córrego, que desagua no ribeirão Água Parada, 3 km após trevo, km 598 da SP 300. Mirandópolis.	S 21° 05,939' WO 51° 02,579'	06-03-02
LAV56	Córrego pouco antes da entrada de Lavívia. Ref. km 594 da SP 300. Lavínia.	S 21° 07,200' WO 51° 00,581'	06-03-02
VAL57	Córrego Pau d'alho, tributário do ribeirão Jacaré-Catinga, km 584 da SP 300. Valparaíso	S 21° 10,686' WO 50° 55,476'	06-03-02
VAL58	Córrego do Suspiro, tributário do Ribeirão Jacaré-Catinga, km 577 da SP 300. Valparaíso.	S 21° 12,601' WO 50° 52,483'	06-03-02
VAL59	Córrego do Suspiro Km 576 da SP 300. Valparaíso	S 21° 12,865' WO 50° 51,625'	06-03-02
RUB60	Córrego Borboleta, tributário do ribeirão Azul que deságua no Tietê, km 3 da estrada vicinal que começa no km 561 da SP 300. Rubiacéia.	S 21° 14,385' WO 50° 43,669'	06-03-02
ARA61	Córrego Eliseu, tributário do Ribeirão Bogaçu. Saída 535 da SP 300 na Rodovia Araçatuba-Bilac, km 31. Araçatuba.	S 21° 18,488' WO 50° 28,011'	06-03-02
AVA62	Córrego Grande, tributário do Ribeirão dos Baixotes que desagua diretamente no Tietê depois da Represa de Avanhandava. Ref.: SP 300, km 513. Avanhandava.	S 21° 20,979' WO 50° 18,832'	06-03-02
AVA63	Córrego Capituva, tributário do ribeirão dos Patos. Ref.: SP 300, km 473. Avanhandava.	S 21° 31,694' WO 49° 59,335'	06-03-02
SAL64	Pequena nascente, 100 m abaixo da portaria de entrada para o reservatório de Ponte Nova. Salesópolis.	S 23° 34,373' WO 45° 58,214'	08-03-02
SAL65	Ribeirão Perobinha, a 1 km da portaria de entrada para o reservatório de Ponte Nova. Salesópolis.	S 23° 34,049' WO 45° 58,495'	08-03-02
SAL66	Rio Paraitinga, aproximadamente a 3 km da vila dos Remédios, na ponte, a jusante à barragem. Salesópolis.	S 23° 31,720' WO 45° 57,380'	08-03-02
SAL67	Córrego tributário do rio Paraitinga a 1 km da ponte, próximo a entrada da rodovia para Guararema. Salesópolis.	S 23° 31,512' WO 45° 57,364'	08-03-02

## Apêndice 1 - Continuação da página anterior.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
SAL68	Córrego tributário do rio Paraitinga, estrada por terra, a 5 km da vila dos Remédios, fazenda São Sebastião. Salesópolis.	S 23° 30,942' WO 45 57,403'	08-03-02
SAL69	Córrego, bairro do Serrote, tributário do rio Paraitinga, na estrada por terra para Guararema. Salesópolis.	S 23° 30,763' WO 45 57,384'	08-03-02

## Apêndice 2

Descrição Sucinta e Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta de Sedimentos Referência nas Represas.

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
PRO-A	Reservatório de Promissão, 1 km da barragem, próximo a bóia 6.	S 21 <sup>o</sup> 18.29 WO 49 <sup>o</sup> 44.990	14-01-00
PRO-B	Reservatório de Promissão, a 2 km da barragem, próximo a bóia 4.	S 21 <sup>o</sup> 18.04 WO 49 <sup>o</sup> 45.551	14-01-00
BAB-A	Reservatório de Barra Bonita, parte central, a 1 km da barragem.	S 22 <sup>o</sup> 31.728 WO 48 <sup>o</sup> 31.480	20-10-00
BAB-B	Reservatório de Barra Bonita, parte central, a 500 m da barragem.	S 22 <sup>o</sup> 31.516 WO 48 <sup>o</sup> 31.887	20-10-00
RAG- A	Reservatório de Rasgão, Pirapora do Bom Jeus, à 410 m da barragem.	S 23 <sup>o</sup> 23.120 WO 47 <sup>o</sup> 01.512	08-10-00
BIL-A	Reservatório Billings, próximo à barragem de Pedreira	S 23 <sup>o</sup> 43.344 WO 48 <sup>o</sup> 39.611	09-10-00
BAR-A	Reservatório de Bariri, à 500m da barragem	S 22 <sup>o</sup> 09.838 WO 48 <sup>o</sup> 44.370	17-10-00
BAB-C	Reservatório de Barra Bonita, a 800 m da barragem.	S 22 <sup>o</sup> 31.488 WO 48 <sup>o</sup> 31.892	19-10-00
PRO-C	Reservatório de Promissão, à 1,5 km da barragem	S 21 <sup>o</sup> 19.511 WO 49 <sup>o</sup> 44.606	20-10-00
PB-01	Reservatório de Pedro Beicht, Cotia, a 200 m da barragem, parte central.	S 23 <sup>o</sup> 42.850' WO 46 <sup>o</sup> 57.710'	07-11-00
PB-02	Represa de Pedro Beicht, a 50 m da barragem, parte central.	S 23 <sup>o</sup> 43.149 WO 46 <sup>o</sup> 57.632	07-11-00
PN-1	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, parte central, a 800m do canal do Rio Tietê.	S 23 <sup>o</sup> 33.281 WO 45 <sup>o</sup> 54.280	10-04-01
PN-2	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, sua parte central para margem direita, a 1000 m da barragem	S 23 <sup>o</sup> 33.489 WO 45 <sup>o</sup> 54.380	10-04-01
PN-3	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, parte central para margem esquerda, a 1000 m da barragem.	S 23 <sup>o</sup> 34.489 WO 45 <sup>o</sup> 55.053	10-04-01
PN-4	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, parte central, a 500 m da barragem	S 23 <sup>o</sup> 34.441 WO 45 <sup>o</sup> 57.541	10-04-01

## Apêndice 2 - Continuação da página anterior

Ponto de coleta	Descrição do local	Coordenadas	Data da coleta
RC-1	Reservatório de Ribeirão do Campo, Salesópolis, parte central à 1000 m da barragem	S 23 <sup>o</sup> 39.454 WO 45 <sup>o</sup> 49.062	10-04-01
RC-2	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 500 da barragem, parte central para margem esquerda	S 23 <sup>o</sup> 38.151 WO 45 <sup>o</sup> 49.247	10-04-01
RC-3	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 500 m da barragem, parte central para margem direita	S 23 <sup>o</sup> 38.430 WO 45 <sup>o</sup> 49.507	10-04-01
RC-4	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 200 m da barragem, parte central.	S 23 <sup>o</sup> 38.179 WO 45 <sup>o</sup> 49.531	10-04-01
RAS-B	Reservatório de Rasgão, Pirapora do Bom Jesus, à 500 m da barragem	S 23 <sup>o</sup> 23.420 WO 47 <sup>o</sup> 01.827	10-10-01
BIL-B	Reservatório Billings, próximo à barragem de Pedreira	S 23 <sup>o</sup> 43.494 WO 46 <sup>o</sup> 39.537	16-10-01
BAB-D	Reservatório de Barra Bonita, à 700 m da barragem	S 22 <sup>o</sup> 31.516 WO 48 <sup>o</sup> 31.887	22-10-01
BAR-B	Reservatório de Barirí, à 600 da barragem	S 22 <sup>o</sup> 09.584 WO 48 <sup>o</sup> 44.851	23-10-01
PRO-D	Reservatório de Promissão, à 2 km da barragem	S 21 <sup>o</sup> 19.067 WO 49 <sup>o</sup> 45.097	25-10-01
PN-5	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, parte central, a 2 km do canal de entrada do rio Tietê.	S 23 <sup>o</sup> 33.487 WO 45 <sup>o</sup> 52.545	07-03-02
PN-6	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, a 1 km da barragem, margem direita	S 23 <sup>o</sup> 34.039 WO 45 <sup>o</sup> 54.621	07-03-02
PN-7	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, a 1 km da barragem, margem esquerda	S 23 <sup>o</sup> 35.317 WO 45 <sup>o</sup> 54.886	07-03-02
PN-8	Reservatório Ponte Nova, Salesópolis, a 500 da barragem, parte central	S 23 <sup>o</sup> 38.279 WO 45 <sup>o</sup> 54,540'	07-03-02
RC-5	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 200 m da barragem, margem direita.	S 23 <sup>o</sup> 38.279 WO 45 <sup>o</sup> 49.985	08-03-02
RC-6	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 200 m da barragem, parte central	S 23 <sup>o</sup> 38.300 WO 45 <sup>o</sup> 49.968	08-03-02
RC-7	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 200 da barragem, margem esquerda	S 23 <sup>o</sup> 38.332 WO 45 <sup>o</sup> 49.975	08-03-02

RC-8	Reservatório Ribeirão do Campo, Salesópolis, a 50 m da barragem parte central	S 23 <sup>U</sup> 38.304 WO 45 <sup>O</sup> 50.012	08-03-02
------	---	---	----------

### Apêndice 3

#### Procedimentos para Solubilização de Amostras de Sedimentos

#### 1. Solubilização para Determinação de Metais Totais: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Th, Ti, U, V e Zn.

##### 1.1 - Materiais e Equipamentos

1.1.1 - Capela adequada para trabalhos com ácido perclórico.

1.1.2 - Béqueres de TPFE (TEFLON<sup>R</sup>), 250 mL de capacidade, forma alta, providos com tampa do mesmo material.

1.1.3 - Chapa elétrica ou banho de areia capaz de alcançar temperatura de pelo menos 200 °C.

##### 1.2 - Reagentes

Nota: Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica. A água usada para diluição deve ser destilada e deionizada

1.2.1 - Ácido clorídrico (HCl) concentrado, d = 1,19.

1.2.2 - HCl 6 M .

1.2.3 - Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado, d = 1,41.

1.2.4 - Ácido Fluorídrico (HF) concentrado, d = 1,19.

1.2.1 - Ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) concentrado, d = 1,64.

##### 1.3 - Procedimento

1.3.1 - Transferir 2,0000 g da amostra para o béquer. Usar dois ou mais béqueres vazios como branco.

1.3.2 - Adicionar em cada béquer 20 mL de HNO<sub>3</sub>, 20 mL de HF e 5 mL de HClO<sub>4</sub>. Tampar os béqueres e aquecer a secura.

1.3.3 - Remover os béqueres da chapa, deixar esfriar e repetir a etapa anterior.

1.3.4 - Remover os béqueres da chapa, deixar esfriar, adicionar 10 mL de HCl e aquecer a secura com os béqueres destampados.

1.3.5 - Remover os béqueres da chapa, deixar esfriar, adicionar 50 mL de HCl 6M e aquecer até dissolução dos resíduos.

1.3.5 - Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.

## 2. Solubilização para Determinação de Metais Biodisponíveis

### 2.1 - Materiais e Equipamentos

2.1.1 - Agitador mecânico.

2.1.2 - Erlenmeyers de 125 mL.

2.1.3 - Filme vedador plástico.

2.1.4 – Papel de filtro de velocidade de filtração média (faixa branca)

### 2.2 – Reagente

2.2.1 - HCl 1:1

### 2.3 - Procedimento

2.3.1 - Transferir 2,000 g da amostra de sedimento para o Erlenmeyer; adicionar 50 mL de HCl 1:1, tampar o Erlenmeyer com o filme vedador plástico e colocar na mesa agitadora por 2 h.

2.3.2 – Filtrar para balão volumétrico de 100 mL, lavando o resíduo do filtro com água, até completar o volume do balão.



---

## Apêndice 4

### Procedimentos para as Análises Químicas

#### 1. Determinação de Cr, Ti, V e Zn por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Indução Acoplada, ICP-AES.

##### 1.1 - Equipamento

*A Figura A1, mostra o espectrômetro ICP-AES Jarrell-Ash, modelo AtomComp 975 de determinação simultânea, usado nas análises. As condições de operação do equipamento são apresentadas na Tabela A.1.*

*Tabela A.1 - Condições de operação do espectrômetro ICP-AES Jarrell-Ash, modelo 975.*

---

<i>Potência Incidente:</i>	<i>1,1 kW</i>
<i>Potência refletida:</i>	<i>10 W</i>
<i>Nebulizador:</i>	<i>pneumático “cross flow”</i>
<i>Tempo de exposição:</i>	<i>10 s</i>
<i>Altura de observação:</i>	<i>15 cm</i>
<i>Fluxos de argônio (L min<sup>-1</sup>)</i>	
<i>Refrigerante:</i>	<i>15</i>
<i>Amostra:</i>	<i>0,5</i>
<i>Linhas analíticas (nm)</i>	
<i>Cr:</i>	<i>238,89</i>
<i>Ti:</i>	<i>334,94</i>
<i>V:</i>	<i>309,31</i>
<i>Zn:</i>	<i>213,86</i>

---

##### 1.2 - Padrões de calibração

*Os padrões de calibração são preparados empregando ferro e alumínio como matriz. Para os elementos determinados uso-se soluções padrões de uso comum em análises por AAS e ICP-AES. Transferir para cada um de três béqueres de TPFPE, de 250 mL, 0,15 g de ferro metálico e 0,35 g de alumínio metálico. Esses elementos metálicos devem ser de alta pureza analítica. Proceder a solubilização dos metais em cada béquer usando o mesmo procedimento que foi feito com as amostras, conforme Apêndice 3, desde 1.3.2 até 1.3.5. Transferir o conteúdo de cada béquer para balão volumétrico de 100 mL. Preparar cada padrão de calibração pipetando o volume de solução de cada elemento para o balão*



*Figura A.1 – Espectrômetro de emissão atômica, ICP-AES.*

*volumétrico e completar o volume com água. A composição dos padrões é mostrada na Tabela A.2.*

*Tabela A.2 - Composição dos padrões de calibração, em mg L<sup>-1</sup>, para AAS e ICP-AES.*

---

<i>Elemento</i>	<i>Padrão 1</i>	<i>Padrão 2</i>	<i>Padrão 3</i>
	<i>(Branco)</i>	<i>(Baixo)</i>	<i>(Alto)</i>
<i>Fe</i>	<i>1500</i>	<i>1500</i>	<i>1500</i>
<i>Al</i>	<i>3500</i>	<i>3500</i>	<i>3500</i>
<i>Co</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>
<i>Cr</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>5,0</i>
<i>Cu</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>5,0</i>
<i>Ni</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>
<i>Pb</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>4,0</i>
<i>Ti</i>	<i>-</i>	<i>100</i>	<i>200</i>
<i>V</i>	<i>-</i>	<i>2,0</i>	<i>5,0</i>
<i>Zn</i>	<i>-</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>

---

### **1.3 - Procedimento de Análise**

*Deixar o equipamento em condições de operação conforme parâmetros da Tabela A.1. Efetuar a padronização do instrumento e analisar amostras conforme recomendações do fabricante. Obter resultados em mg kg<sup>-1</sup>.*

## **2. Determinação de Co, Cu, Ni e Pb por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama Convencional, AAS.**

### **2.1 - Equipamento**

*A Figura A2 mostra o espectrofotômetro de absorção atômica Varian modelo FS-220, empregado nas análises. As condições de operação do aparelho são mostradas na Tabela A.3.*



*Figura A.2 – Espectrofotômetro de absorção atômica com os módulos de chama convencional, forno de grafite e gerador de hidretos.*

*Tabela A.3 – Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, com chama ar-acetileno.*

<i>Parâmetro</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>Modo de amostragem</i>	<i>manual</i>	<i>manual</i>	<i>manual</i>	<i>manual</i>
<i>Modo de medida</i>	<i>integração</i>	<i>integração</i>	<i>integração</i>	<i>integração</i>
<i>Tempo de exposição (s)</i>	<i>5</i>	<i>5</i>	<i>5</i>	<i>5</i>
<i>Corrente da lâmpada (mA)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>Linha analítica (nm)</i>	<i>324,8</i>	<i>240,7</i>	<i>232,0</i>	<i>217,0</i>
<i>Fenda (nm)</i>	<i>0,5</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>1,0</i>

## *2.2 - Padrões de calibração*

*São os mesmos usados nas análises por ICP-AES. Preparação conforme 1.2 acima.*

## *2.3 – Procedimento de análise*

*Efetuar a padronização do instrumento e analisar amostras conforme recomendações do fabricante. Obter resultados em mg kg<sup>-1</sup>.*

### **3. Determinação de Ag e Cd por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, GF-AAS.**

#### **3.1 – Equipamento**

*Usou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, com forno de grafite modelo GTA-100, equipado com corretor de fundo de deutério e amostrador automático (mostrado na Figura A2). Foram utilizados tubos de grafite convencionais recobertos piroliticamente. As análises foram efetuadas sem modificador. O amostrador automático foi programado para pipetar 10  $\mu\text{L}$  da amostra. O volume final no tubo para o branco, padrão ou amostras foi de 25  $\mu\text{L}$ . Outras condições e parâmetros de operação são apresentadas na Tabela A.4.*

#### **3.2 – Padrões de calibração**

*Foram preparados padrões de calibração intermediários para Ag e Cd, respectivamente de 4 e 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , por diluições sucessivas de soluções estoque padrão 100  $\text{mg L}^{-1}$ . O amostrador foi programado para preparar padrão baixo de 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ag e 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  Cd e alto de 6  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ag e 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  Cd.*

#### **3.3 – Procedimento de análise**

*Diluir as soluções de amostras em água na proporção 1:5. Deixar o equipamento em condições de operação conforme parâmetros da Tabela A.4. Efetuar a padronização do instrumento e analisar amostras conforme recomendações do fabricante. Obter resultados em  $\text{mg kg}^{-1}$ .*

### **4. Determinação de As e Se por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos, HG-AAS.**

#### **4.1 - Equipamento**

*Espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220 (mostrado na Figura A2), equipado com gerador de hidretos VGA-77. A Figura A.3 mostra um*

Tabela A.4 – Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, para determinação de Ag e Cd em forno de grafite

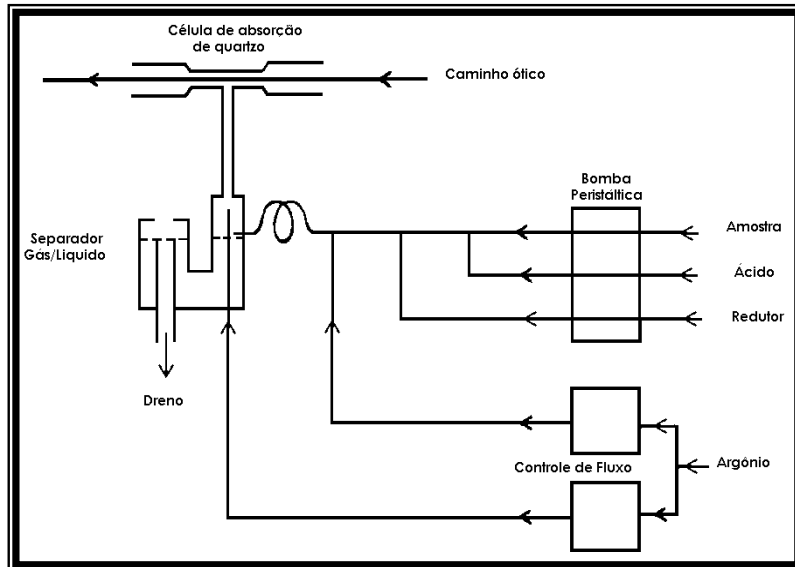
---

---

---

<i>Parâmetro</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
<i>Modo de amostragem</i>	<i>auto mistura</i>	<i>auto mistura</i>
<i>Modo de medida</i>	<i>Altura de pico</i>	<i>Altura de pico</i>
<i>Corrente da lâmpada (mA)</i>	<i>5</i>	<i>5</i>
<i>Linha analítica (nm)</i>	<i>328,1</i>	<i>228,8</i>
<i>Fenda</i>	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>
<i>Vazão do gás argônio de purga</i>	<i>3 L min<sup>-1</sup></i>	<i>3 L min<sup>-1</sup></i>
<i>Programa de aquecimento:</i>		
<i>T (°C) de secagem/ tempo (s)</i>	<i>85/5; 95/40; 120/10</i>	<i>85/5; 95/40; 120/10</i>
<i>T (°C) de pirólise/ tempo (s)</i>	<i>400/5; 400/1; 400/2</i>	<i>250/5; 250/1; 250/2</i>
<i>T (°C) de atomização/ tempo (s)</i>	<i>2000/0,9; 2000/2; 2000/2</i>	<i>1800/0,8; 1800/2; 1800/2</i>
<i>Gás desligado</i>	<i>Etapa de atomização</i>	<i>Etapa de atomização</i>

---



*Figura A.3 – Diagrama esquemático do módulo gerador de hidretos do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220.*

*desenho esquemático do gerador de vapor. As condições de operação do equipamento são apresentadas na Tabela A.5.*

## **4.2 - Reagentes**

### **4.2.1 - Ácido clorídrico 10M**

*Adicionar 420 mL de HCl concentrado em 80 mL de água. Homogeneizar e estocar em frasco plástico.*

### **4.2.2 - Solução mista – NaBH<sub>4</sub> 0,6%; NaOH 0,5%; KI 10% (m/v)**

*Dissolver com 250 mL de água, em um mesmo bequer, 1,5 g de NaBH<sub>4</sub>, 1,25*

*Tabela A. 5 – Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, com chama ar-acetileno, para análise de As e Se com gerador de hidretos.*

---

*Parâmetro*

*As*

*Se*

---



---



---

<i>Modo de amostragem</i>	<i>manual</i>	<i>manual</i>
<i>Modo de medida</i>	<i>integração</i>	<i>integração</i>
<i>Gás de arraste</i>	<i>argônio</i>	<i>argônio</i>
<i>Tempo de medida (s):</i>		
<i>Amostra</i>	<i>5</i>	<i>5</i>
<i>Espera</i>	<i>45</i>	<i>45</i>
<i>Corrente da lâmpada (mA)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>Linha analítica (nm)</i>	<i>193,7</i>	<i>196,0</i>
<i>Fenda</i>	<i>0,5</i>	<i>1,0</i>

---

*g de NaOH e 25 g de KI.*

#### *4.4.2.3 – Padrões de calibração*

*Os padrões de calibração são preparados em meio HCl 7M. A composição dos padrões mistos é mostrada na Tabela A.6. Usar soluções de arsênio e selênio apropriadas para análises em AAS. Obter as concentrações finais por diluições sucessivas de uma solução padrão estoque de 100 mg L<sup>-1</sup>.*

*Tabela A. 6 - Composição dos padrões de calibração de As e Se para HG-AAS*

---

<i>Padrões em meio HCl 7M</i>	<i>As (µg L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Se (µg L<sup>-1</sup>)</i>
-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

---

<i>1 (branco)</i>	-	-
<i>2</i>	<i>5</i>	<i>2</i>
<i>3</i>	<i>20</i>	<i>10</i>

---

#### **4.4.3 – Procedimento de análise**

*Para as análises de selênio, pipetar 5 mL da solução a ser analisada para balão volumétrico de 25 mL; adicionar 15 mL de HCl concentrado e completar volume com água. Para o arsênio, pipetar 5 mL da solução já diluída anteriormente, para balão volumétrico de 25 mL, adicionar 15 mL de HCl concentrado e completar volume com água. Transferir um volume adequado, em função da quantidade de amostras a serem analisadas, da solução de HCl 10M e da solução mista com borohidreto de sódio respectivamente para os compartimentos do canais ácido e redutor do gerador de hidretos. Deixar o instrumento nas condições de operação conforme Tabela A.5. Efetuar a padronização do instrumento e analisar amostras conforme recomendações do fabricante. Obter resultados em  $\text{mg kg}^{-1}$ .*

### **5 - Determinação de Mercúrio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Vapor Frio, CV-AAS.**

#### **5.1 – Equipamento**

*Espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, equipado com o módulo VGA-77 (mostrado na Figura A2). As condições de operação do equipamento são apresentadas na Tabela A.7.*

*Tabela A.7 - Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo FS-220, para análise, sem chama, de mercúrio, com vapor frio.*

---

---

---

*Modo de amostragem:* manual

*Modo de medida:* integração

*Gás de arraste:* argônio

*Tempo de medida (s)*

*amostra:* 10

*espera:* 45

*Corrente da lâmpada (mA):* 4

*Linha analítica (nm):* 253,7

*Fenda:* 0,5

---

## 5.2 - Reagentes

5.2.1 - *Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado, d = 1,41.*

5.2.2 - *Ácido nítrico 5M.*

*Adicionar 180 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em 320 mL de água*

5.2.3 - *Solução padrão estoque de mercúrio 100 mg L<sup>-1</sup> Hg.*

*Dissolver 0,1354 g de cloreto de mercúrio, HgCl<sub>2</sub>, em cerca de 100 mL de água; adicionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e diluir a 1000 mL com água.*

5.2.4 - *Soluções padrões de mercúrio com 1,0; 3,0 e 5,0 µg L<sup>-1</sup> Hg.*

*Preparar por diluições sucessivas da solução estoque padrão.*

5.2.5 - *Solução de dicromato de potássio 5% (m/v)*

*Dissolver 25 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em água e diluir a 500 mL.*

5.2.6 - *Solução de persulfato de potássio 5% (m/v)*

*Dissolver 25 g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em água e diluir a 500 mL*

5.2.7 - *Solução de cloreto de hidroxilamina 12% (m/v).*

*Dissolver 12 g do sal em água e diluir a 100 mL.*

#### *5.2.8 - Solução de cloreto estanoso 5%*

*Dissolver 25 g de SnCl<sub>2</sub> em água contendo 100 mL de HCl e diluir a 500 mL. Borbulhar argônio nesta solução por 10 min, para eliminar eventual contaminação de mercúrio.*

#### *5.2.9 - Ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrado, d = 1,84.*

### *5.3 - Preparação dos padrões de calibração*

*5.3.1 - Transferir 20 mL de cada uma das soluções padrão (1,0; 3,0 e 5,0 µg L<sup>-1</sup> Hg) e um branco de 20 mL de água para frascos erlenmeyers de 250 mL.*

*5.3.2 - Adicionar 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 2 mL de HNO<sub>3</sub> em cada frasco erlenmeyer. Adicionar 15 mL da solução de dicromato de potássio e 8 mL da de persulfato de potássio. Tampar os erlenmeyers com vidro de relógio e colocá-los em banho Maria a 95 °C por 2 h. Remover os frascos do banho, deixar esfriar em temperatura ambiente e gotear solução de hidroxilamina até mudança de cor do dicromato. Transferir a solução resultante para balão volumétrico de 100 mL e completar volume com água.*

### *5.4 - Preparação das amostras*

*5.4.1 - Transferir 2,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250. Adicionar 10 mL de água e prosseguir como 5.3.2.*

### *5.5 - Procedimento de análise*

*Transferir um volume adequado, em função da quantidade de amostras a serem analisadas, das solução de HNO<sub>3</sub> 5M e solução de cloreto estanoso, respectivamente para os compartimentos do canais ácido e redutor do gerador de hidretos. Deixar o instrumento nas condições de operação conforme Tabela A.7. Efetuar a padronização do instrumento e analisar amostras conforme recomendações do fabricante. Obter resultados em mg kg<sup>-1</sup>.*

## Apêndice 5

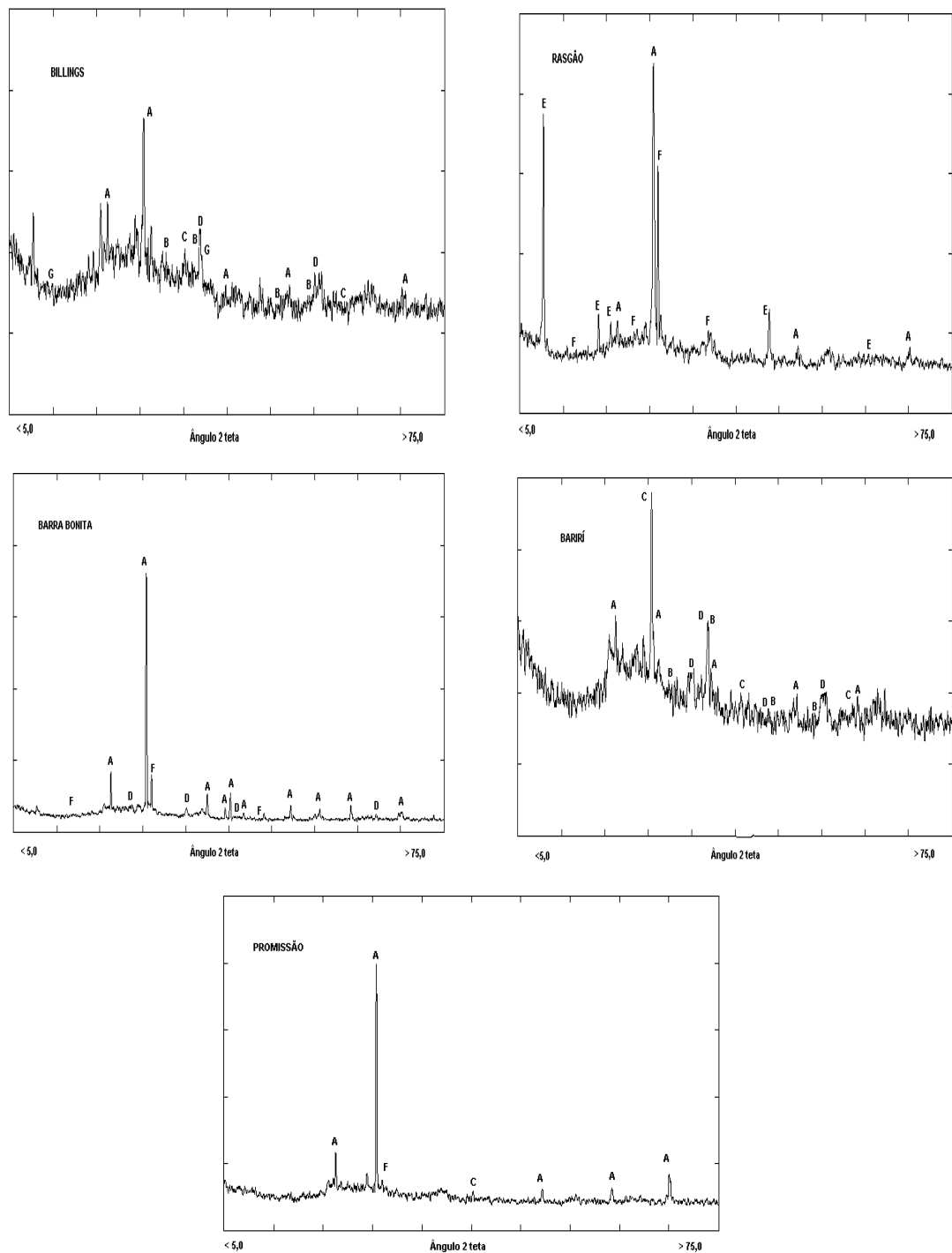


Figura A4 - Difratogramas de fases mineralógicas majoritárias em amostras de sedimentos de represas na bacia do rio Tietê: Fases – A: Quartzo [ $\text{SiO}_2$ ]; B: Óxido de cálcio [ $\text{CaO}$ ]; C: Óxido de

---

cálcio e alumínio [ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ ]; D: Hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]; E: Ilita:  $[(\text{k}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2\text{Si}_3 \text{AlO}_{10} (\text{OH})_2]$ ; F: Sanidina  $[(\text{Na}, \text{K}) (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_8]$ .



<i>BIM13</i>	<i>Biritiba Mirim</i>	23° 38,02'	45° 57,37'	0,17	53	0,36	20	24	-	0,31	13	51	0,58	36	8510	7,3	97	100
<i>BIM14</i>	<i>Biritiba Mirim</i>	23° 33,53'	46° 00,58'	0,19	73	0,36	22	27	12	0,14	22	66	0,24	38	7430	7,3	83	90
<i>RC-1</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 39,45'	45° 49,06'	0,30	15	0,15	17	-	13	0,14	32	50	-	-	-	-	-	66
<i>RC-2</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,15'	45° 49,24'	0,24	-	0,16	24	-	16	0,16	36	54	0,48	-	-	-	-	82
<i>RC-3</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,43'	45° 49,50'	0,24	-	0,10	21	26	18	0,16	-	57	0,38	-	-	-	-	91
<i>RC-4</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,17'	45° 49,53'	0,31	14	0,14	19	39	24	0,20	-	63	0,85	-	-	-	-	95
<i>RC-5</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,27'	45° 49,98'	0,13	7,7	0,32	21	36	26	-	20	49	-	24	5630	13	30	76
<i>RC-6</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,30'	45° 49,96'	0,32	24	0,24	23	36	19	0,08	18	62	-	28	6040	21	39	101
<i>RC-7</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,33'	45° 49,97'	0,13	23	-	19	45	23	0,17	21	65	-	23	6520	18	58	107
<i>RC-8</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,30'	45° 50,01'	0,13	23	0,29	18	44	23	0,14	21	65	-	28	6920	17	53	102
<i>PN-1</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 33,28	45° 54,28'	0,22	15	0,18	20	49	16	0,13	19	62	0,52	-	-	-	-	89
<i>PN-2</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 33,48'	45° 54,38'	0,23	16	0,19	17	30	17	0,13	30	63	0,70	-	-	-	-	74
<i>PN-3</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 34,48'	45° 55,05'	0,28	28	0,17	21	29	16	0,17	24	60	-	-	-	-	-	68
<i>PN-4</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 34,44'	45° 57,54'	0,30	-	0,14	18	38	20	0,13	-	72	-	-	-	-	-	67
<i>PN-5</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 33,48'	45° 52,54'	0,14	24	-	21	37	15	0,06	21	65	0,40	25	5750	13	44	79
<i>PN-6</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 34,03'	45° 54,62'	0,20	15	0,23	23	42	19	0,05	24	69	0,57	15	5080	6,3	39	-
<i>PN-7</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 35,31'	45° 54,88'	-	23	0,23	19	30	13	0,10	35	56	0,52	24	7000	8,6	34	72
<i>PN-8</i>	<i>Salesópolis</i>	23° 38,48'	45° 54,54'	0,13	22	0,23	18	50	19	0,12	-	69	0,60	22	5360	7,5	48	71
<i>PB-01</i>	<i>Cotia</i>	23° 42,85'	46° 57,71'	0,21	13	0,23	13	43	40	0,13	25	59	0,58	8	-	6,9	67	78
<i>PB-02</i>	<i>Cotia</i>	23° 43,14'	46° 57,63'	0,25	15	0,27	14	44	-	0,14	26	64	-	21	5704	7,7	-	84



Tabela A.9 - Valores de referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) por ponto de amostragem para a Região Médio Tietê.

Ponto de Coleta		Coordenadas Geográficas		Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Th	Ti	U	V	Zn
Código	Município	S	WO															
SMS17	Santa Maria da Serra	22° 31,64'	48° 11,86'	0,29	38	0,17	-	26	57	0,14	34	33	0,36	4,2	10600	< 3,0	209	-
SMS18	Santa Maria da Serra	22° 31,74'	48° 11,97'	0,32	34	0,24	37	32	67	0,17	39	29	0,14	-	12400	-	292	130
SMS22	Santa Maria da Serra	22° 31,04'	48° 10,01'	0,32	26	0,15	39	39	72	-	40	31	0,17	-	20800	-	332	127
SMS23	Santa Maria da Serra	22° 30,80'	48° 09,98'	0,38	32	0,15	-	34	81	-	43	31	0,24	-	16500	-	285	100
TOR24	Torrinha	22° 26,40'	48° 10,62'	0,28	47	0,12	18	20	41	0,13	30	36	< 0,06	15	9910	< 3,0	209	94
DCO08	Dois Córregos	22° 33,76'	48° 18,90'	0,18	12	0,14	33	56	82	0,09	41	25	0,10	13	25700	3,5	275	100
DCO09	Dois Córregos	22° 34,10'	48° 19,10'	0,15	-	-	30	32	43	0,07	29	23	0,22	11	8070	3,0	142	93
DCO10	Dois Córregos	22° 29,67'	48° 19,46'	0,12	-	0,18	-	53	80	0,13	45	18	0,17	-	31300	-	367	101
DCO25	Dois Córregos	22° 23,47'	48° 21,47'	0,18	-	0,12	36	58	-	-	48	34	0,12	-	18100	-	308	101

<i>BTC11</i>	<i>Botucatu</i>	22° 47,33'	48° 29,13'	0,42	14	0,14	-	64	64	0,09	48	35	0,14	8,2	34100	< 3,0	454	108
<i>BTC19</i>	<i>Botucatu</i>	22° 46,69'	48° 22,43'	0,32	-	0,21	28	41	74	0,10	34	37	0,08	14	10400	3,9	217	103
<i>BTC20</i>	<i>Botucatu</i>	22° 46,69'	48° 22,48'	0,29	-	0,10	24	63	50	0,11	41	-	-	-	24100	-	284	108
<i>BTC21</i>	<i>Botucatu</i>	22° 42,54'	48° 17,43'	0,57	-	0,24	20	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-	-
<i>SMA01</i>	<i>São Manuel</i>	22° 34,00'	48° 27,35'	0,22	16	0,11	17	46	59	0,08	51	29	0,60	-	7000	-	-	99
<i>SMA02</i>	<i>São Manuel</i>	22° 35,68'	48° 26,76'	0,23	13	0,10	12	38	50	< 0,05	52	23	0,29	-	5670	-	-	97
<i>SMA03</i>	<i>São Manuel</i>	22° 36,00'	48° 26,97'	0,20	17	0,10	15	41	60	0,07	52	25	0,14	-	6730	-	179	98
<i>SMA04</i>	<i>São Manuel</i>	22° 39,73'	48° 22,84'	-	20	0,16	12	62	50	0,07	-	40	0,71	13	4350	6,3	212	105
<i>SMA05</i>	<i>São Manuel</i>	22° 40,94'	48° 21,60'	0,43	17	0,12	17	59	52	0,09	50	34	0,26	-	5150	-	104	104
<i>SMA06</i>	<i>São Manuel</i>	22° 36,82'	48° 29,77'	0,20	-	0,16	-	27	-	0,07	39	23	0,16	11	3310	5,2	403	108
<i>SMA07</i>	<i>São Manuel</i>	22° 39,42'	48° 27,37'	0,24	-	0,21	-	53	-	0,09	42	-	0,24	11	2120	< 3,0	333	100

Tabela A.10 - Valores de referência (mg kg<sup>-1</sup>) por ponto de amostragem para a região Médio-baixo Tietê.

Ponto de Coleta		Coordenadas Geográficas																
<i>Código</i>	<i>Município</i>	<i>S</i>	<i>WO</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Se</i>	<i>Th</i>	<i>Ti</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>
<i>JAU30</i>	<i>Jaú</i>	22° 09,61'	48° 39,00	0,28	41	0,11	22	115	167	-	68	41	0,14	-	46300	-	537	114

<i>JAU31</i>	<i>Jaú</i>	<i>22° 10,74'</i>	<i>48° 36,76</i>	<i>0,31</i>	<i>7,3</i>	<i>0,22</i>	<i>34</i>	<i>140</i>	<i>190</i>	<i>0,09</i>	<i>75</i>	<i>35</i>	<i>-</i>	<i>11</i>	<i>44900</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>548</i>	<i>175</i>
<i>BOC26</i>	<i>Bocaina</i>	<i>22° 10,39'</i>	<i>48° 30,48</i>	<i>0,28</i>	<i>16</i>	<i>0,14</i>	<i>21</i>	<i>133</i>	<i>46</i>	<i>0,07</i>	<i>45</i>	<i>35</i>	<i>0,18</i>	<i>-</i>	<i>18900</i>	<i>-</i>	<i>241</i>	<i>84</i>
<i>BOC27</i>	<i>Bocaina</i>	<i>22° 08,24'</i>	<i>48° 41,41</i>	<i>0,55</i>	<i>9,0</i>	<i>0,10</i>	<i>35</i>	<i>58</i>	<i>167</i>	<i>0,12</i>	<i>64</i>	<i>26</i>	<i>-</i>	<i>15</i>	<i>38100</i>	<i>-</i>	<i>545</i>	<i>154</i>
<i>BAR28</i>	<i>Bariri</i>	<i>22° 05,63'</i>	<i>48° 41,84</i>	<i>0,26</i>	<i>8,3</i>	<i>0,12</i>	<i>28</i>	<i>92</i>	<i>123</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>61</i>	<i>37</i>	<i>0,26</i>	<i>-</i>	<i>37600</i>	<i>-</i>	<i>470</i>	<i>115</i>
<i>BAR29</i>	<i>Bariri</i>	<i>22° 08,56'</i>	<i>48° 42,23</i>	<i>0,21</i>	<i>14</i>	<i>0,16</i>	<i>47</i>	<i>45</i>	<i>165</i>	<i>-</i>	<i>58</i>	<i>28</i>	<i>-</i>	<i>8,4</i>	<i>46200</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>635</i>	<i>165</i>
<i>IBI32</i>	<i>Ibitinga</i>	<i>21° 41,88'</i>	<i>49° 00,22</i>	<i>0,37</i>	<i>33</i>	<i>0,30</i>	<i>31</i>	<i>139</i>	<i>122</i>	<i>0,08</i>	<i>79</i>	<i>44</i>	<i>0,28</i>	<i>-</i>	<i>27400</i>	<i>-</i>	<i>375</i>	<i>124</i>
<i>BOR33</i>	<i>Borborema</i>	<i>21° 36,48'</i>	<i>49° 04,36</i>	<i>0,23</i>	<i>-</i>	<i>0,34</i>	<i>31</i>	<i>120</i>	<i>155</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>73</i>	<i>38</i>	<i>-</i>	<i>14</i>	<i>-</i>	<i>9,4</i>	<i>-</i>	<i>132</i>
<i>BOR34</i>	<i>Borborema</i>	<i>21° 35,56'</i>	<i>49° 04,65</i>	<i>0,44</i>	<i>5,9</i>	<i>0,34</i>	<i>26</i>	<i>174</i>	<i>120</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>67</i>	<i>38</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>410</i>	<i>113</i>
<i>BOR35</i>	<i>Borborema</i>	<i>21° 34,71'</i>	<i>49° 04,70</i>	<i>0,56</i>	<i>11</i>	<i>0,23</i>	<i>18</i>	<i>158</i>	<i>96</i>	<i>0,06</i>	<i>59</i>	<i>42</i>	<i>0,11</i>	<i>22</i>	<i>-</i>	<i>11</i>	<i>-</i>	<i>86</i>

Tabela A.11 - Valores de referência (mg kg<sup>-1</sup>) por ponto de amostragem para a região Baixo Tietê.

Ponto de Coleta		Coordenadas Geográficas																
Código	Município	S	WO	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Th	Ti	U	V	Zn
				<i>ITA41</i>	<i>Itápolis</i>	<i>21° 27,22'</i>	<i>48° 55,69'</i>	<i>0,25</i>	<i>20</i>	<i>0,19</i>	<i>19</i>	<i>198</i>	<i>28</i>	<i>0,06</i>	<i>59</i>	<i>45</i>	<i>0,09</i>	<i>20</i>
<i>ITA42</i>	<i>Itápolis</i>	<i>21° 28,61'</i>	<i>48° 53,97'</i>	<i>-</i>	<i>38</i>	<i>0,35</i>	<i>33</i>	<i>161</i>	<i>25</i>	<i>0,10</i>	<i>69</i>	<i>43</i>	<i>0,06</i>	<i>18</i>	<i>-</i>	<i>4,1</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>ITJ36</i>	<i>Itajobi</i>	<i>21° 23,57'</i>	<i>49° 04,54'</i>	<i>0,25</i>	<i>34</i>	<i>0,35</i>	<i>18</i>	<i>146</i>	<i>26</i>	<i>0,05</i>	<i>56</i>	<i>41</i>	<i>0,09</i>	<i>-</i>	<i>11200</i>	<i>-</i>	<i>118</i>	<i>55</i>

<i>ITJ37</i>	<i>Itajobi</i>	<i>21° 22,21'</i>	<i>49° 04,41'</i>	<i>0,40</i>	<i>-</i>	<i>0,25</i>	<i>24</i>	<i>107</i>	<i>-</i>	<i>0,06</i>	<i>65</i>	<i>39</i>	<i>-</i>	<i>13</i>	<i>-</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>-</i>	<i>59</i>
<i>ITJ38</i>	<i>Itajobi</i>	<i>21° 21,51'</i>	<i>49° 04,34'</i>	<i>0,57</i>	<i>27</i>	<i>0,28</i>	<i>16</i>	<i>244</i>	<i>27</i>	<i>0,05</i>	<i>53</i>	<i>42</i>	<i>0,13</i>	<i>-</i>	<i>15000</i>	<i>-</i>	<i>115</i>	<i>53</i>
<i>ITJ39</i>	<i>Itajobi</i>	<i>21° 20,43'</i>	<i>49° 03,86'</i>	<i>0,44</i>	<i>-</i>	<i>0,26</i>	<i>32</i>	<i>160</i>	<i>25</i>	<i>0,07</i>	<i>65</i>	<i>40</i>	<i>-</i>	<i>16</i>	<i>-</i>	<i>7,1</i>	<i>-</i>	<i>58</i>
<i>ITJ40</i>	<i>Itajobi</i>	<i>21° 22,10'</i>	<i>49° 00,36'</i>	<i>0,23</i>	<i>17</i>	<i>0,22</i>	<i>22</i>	<i>159</i>	<i>24</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>60</i>	<i>44</i>	<i>0,06</i>	<i>-</i>	<i>12400</i>	<i>-</i>	<i>130</i>	<i>62</i>
<i>BAU43</i>	<i>Baurú</i>	<i>22° 15,35'</i>	<i>49° 06,75'</i>	<i>0,18</i>	<i>12</i>	<i>0,32</i>	<i>18</i>	<i>162</i>	<i>44</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>40</i>	<i>36</i>	<i>-</i>	<i>15</i>	<i>18900</i>	<i>-</i>	<i>176</i>	<i>64</i>
<i>AVI44</i>	<i>Avai</i>	<i>22° 09,36'</i>	<i>49° 15,30'</i>	<i>0,54</i>	<i>14</i>	<i>0,28</i>	<i>31</i>	<i>297</i>	<i>52</i>	<i>0,10</i>	<i>62</i>	<i>45</i>	<i>0,30</i>	<i>18</i>	<i>14200</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>161</i>	<i>71</i>
<i>PIR45</i>	<i>Pirajuí</i>	<i>21° 58,40'</i>	<i>49° 27,24'</i>	<i>0,61</i>	<i>20</i>	<i>0,20</i>	<i>16</i>	<i>213</i>	<i>46</i>	<i>-</i>	<i>41</i>	<i>43</i>	<i>0,29</i>	<i>16</i>	<i>16800</i>	<i>-</i>	<i>157</i>	<i>-</i>
<i>GUA46</i>	<i>Guarantã</i>	<i>21° 53,68'</i>	<i>49° 32,21'</i>	<i>0,45</i>	<i>28</i>	<i>0,28</i>	<i>29</i>	<i>206</i>	<i>33</i>	<i>-</i>	<i>48</i>	<i>42</i>	<i>0,21</i>	<i>15</i>	<i>12000</i>	<i>-</i>	<i>140</i>	<i>72</i>
<i>LIN47</i>	<i>Lins</i>	<i>21° 43,92'</i>	<i>49° 42,55'</i>	<i>0,26</i>	<i>11</i>	<i>0,20</i>	<i>31</i>	<i>138</i>	<i>33</i>	<i>0,11</i>	<i>52</i>	<i>42</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>11100</i>	<i>-</i>	<i>104</i>	<i>83</i>
<i>PRO48</i>	<i>Promissão</i>	<i>21° 36,55'</i>	<i>49° 52,26'</i>	<i>0,53</i>	<i>12</i>	<i>0,30</i>	<i>-</i>	<i>141</i>	<i>23</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>28</i>	<i>31</i>	<i>0,31</i>	<i>19</i>	<i>11300</i>	<i>4,1</i>	<i>103</i>	<i>49</i>
<i>PRO49</i>	<i>Promissão</i>	<i>21° 33,70'</i>	<i>49° 56,38'</i>	<i>0,24</i>	<i>18</i>	<i>0,22</i>	<i>18</i>	<i>180</i>	<i>30</i>	<i>0,06</i>	<i>38</i>	<i>38</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>13100</i>	<i>-</i>	<i>84</i>	<i>59</i>
<i>AVA62</i>	<i>Avanhandava</i>	<i>21° 20,97'</i>	<i>50° 18,83'</i>	<i>0,30</i>	<i>-</i>	<i>0,20</i>	<i>18</i>	<i>170</i>	<i>43</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>52</i>	<i>41</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>16000</i>	<i>-</i>	<i>130</i>	<i>66</i>
<i>AVA63</i>	<i>Avanhandava</i>	<i>21° 31,69'</i>	<i>49° 59,33'</i>	<i>0,10</i>	<i>10</i>	<i>0,40</i>	<i>20</i>	<i>130</i>	<i>32</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>47</i>	<i>39</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>13400</i>	<i>-</i>	<i>101</i>	<i>81</i>
<i>PEN50</i>	<i>Penápolis</i>	<i>21° 28,97'</i>	<i>50° 04,17'</i>	<i>0,37</i>	<i>25</i>	<i>0,22</i>	<i>21</i>	<i>205</i>	<i>31</i>	<i>0,06</i>	<i>47</i>	<i>40</i>	<i>0,32</i>	<i>20</i>	<i>13400</i>	<i>3,4</i>	<i>111</i>	<i>55</i>
<i>PEN51</i>	<i>Penápolis</i>	<i>21° 25,60'</i>	<i>50° 10,45'</i>	<i>0,58</i>	<i>11</i>	<i>0,24</i>	<i>35</i>	<i>144</i>	<i>25</i>	<i>0,07</i>	<i>51</i>	<i>39</i>	<i>0,28</i>	<i>20</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>119</i>	<i>58</i>
<i>ARA52</i>	<i>Araçatuba</i>	<i>21° 12,02'</i>	<i>50° 34,62'</i>	<i>0,56</i>	<i>9,0</i>	<i>0,20</i>	<i>24</i>	<i>215</i>	<i>37</i>	<i>0,06</i>	<i>60</i>	<i>41</i>	<i>0,26</i>	<i>22</i>	<i>17400</i>	<i>4,6</i>	<i>152</i>	<i>62</i>
<i>ARA61</i>	<i>Araçatuba</i>	<i>21° 18,488'</i>	<i>50° 28,01'</i>	<i>0,28</i>	<i>17</i>	<i>0,36</i>	<i>28</i>	<i>185</i>	<i>34</i>	<i>-</i>	<i>53</i>	<i>39</i>	<i>-</i>	<i>26</i>	<i>14900</i>	<i>-</i>	<i>118</i>	<i>66</i>

<i>RUB60</i>	<i>Rubiácéia</i>	<i>21° 14,38'</i>	<i>50° 43,66'</i>	<i>0,48</i>	<i>16</i>	<i>0,26</i>	<i>17</i>	<i>188</i>	<i>33</i>	<i>0,06</i>	<i>42</i>	<i>33</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>13600</i>	<i>-</i>	<i>118</i>	<i>60</i>
<i>VAL53</i>	<i>Valparaiso</i>	<i>21° 11,89'</i>	<i>50° 53,91'</i>	<i>-</i>	<i>17</i>	<i>0,28</i>	<i>29</i>	<i>243</i>	<i>29</i>	<i>0,06</i>	<i>40</i>	<i>35</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>124</i>	<i>53</i>
<i>VAL57</i>	<i>Valparaiso</i>	<i>21° 10,68'</i>	<i>50° 55,47'</i>	<i>0,35</i>	<i>12</i>	<i>0,28</i>	<i>18</i>	<i>310</i>	<i>50</i>	<i>0,07</i>	<i>64</i>	<i>42</i>	<i>0,34</i>	<i>15</i>	<i>13400</i>	<i>-</i>	<i>106</i>	<i>72</i>
<i>VAL58</i>	<i>Valparaiso</i>	<i>21° 12,60'</i>	<i>50° 52,48'</i>	<i>0,46</i>	<i>8,8</i>	<i>0,26</i>	<i>36</i>	<i>249</i>	<i>37</i>	<i>0,07</i>	<i>58</i>	<i>48</i>	<i>0,37</i>	<i>29</i>	<i>18900</i>	<i>6,5</i>	<i>158</i>	<i>69</i>
<i>VAL59</i>	<i>Valparaiso</i>	<i>21° 12,86'</i>	<i>50° 51,62'</i>	<i>0,48</i>	<i>20</i>	<i>0,17</i>	<i>-</i>	<i>143</i>	<i>30</i>	<i>0,10</i>	<i>53</i>	<i>30</i>	<i>0,29</i>	<i>23</i>	<i>20000</i>	<i>-</i>	<i>136</i>	<i>58</i>
<i>LAV56</i>	<i>Lavinia</i>	<i>21° 07,20'</i>	<i>51° 00,58</i>	<i>0,34</i>	<i>19</i>	<i>0,30</i>	<i>19</i>	<i>214</i>	<i>33</i>	<i>0,10</i>	<i>42</i>	<i>37</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>17600</i>	<i>-</i>	<i>115</i>	<i>59</i>
<i>MIR54</i>	<i>Mirandópolis</i>	<i>21° 06,46'</i>	<i>51° 04,83</i>	<i>0,29</i>	<i>24</i>	<i>0,38</i>	<i>25</i>	<i>231</i>	<i>34</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>57</i>	<i>32</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>17800</i>	<i>&lt; 3,0</i>	<i>151</i>	<i>76</i>
<i>MIR55</i>	<i>Mirandópolis</i>	<i>21° 05,93'</i>	<i>51° 02,57</i>	<i>0,26</i>	<i>9,8</i>	<i>0,49</i>	<i>18</i>	<i>162</i>	<i>33</i>	<i>&lt; 0,05</i>	<i>45</i>	<i>36</i>	<i>-</i>	<i>18</i>	<i>16300</i>	<i>-</i>	<i>101</i>	<i>58</i>

## Apêndice 7

### Toxicidade de Metais Pesados

Há considerável dissensão a respeito da definição de metais pesados, e conseqüentemente, de quais elementos deveriam ser incluídos nesta categoria. Uma das definições mais comuns, é a que considera metais pesados como sendo aqueles que possuem peso específico maior ou igual a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . O grupo inclui metais das séries de transição e os grupos IIA, IIIB, IVB, VB e VIB da tabela periódica dos elementos químicos. Entretanto, o termo metal pesado é freqüentemente aplicado onde há a conotação de toxicidade, e assim uma definição menos rígida do grupo normalmente usada no contexto ambiental, é aquela que inclui metais mais leves como alumínio e berílio, e metalóides como arsênio, selênio e antimônio (RUDD, 1987).

Os organismos aquáticos, sejam da coluna d'água ou do sedimento, requerem certos metais traços para manter o metabolismo normal. Quando presentes em excesso, metais essenciais como Co, Cu, Zn e Se, podem exercer efeitos tóxicos; outros como Hg, Cd e Pb não são requeridos no metabolismo e podem exercer efeito deletério mesmo quando biologicamente disponíveis em níveis baixos de concentração (CAMPBELL, 1988).

A toxicidade de um metal ou composto metálico pode ser definida como sua capacidade intrínseca de causar efeito deletério às espécies vivas, incluindo os efeitos potenciais carcinogênico, mutagênico e teratogênico. A toxicidade pode ser manifestada de forma crônica ou aguda, sendo esta última comumente avaliada em animais pelo uso de testes padrões como o  $DL_{50}$ , que é a dose letal requerida para matar 50% da população dos organismos testes num período de tempo fixado. De grande interesse ambiental, com respeito aos metais pesados, são os efeitos de longo tempo de exposição com baixas concentrações do contaminante. Essa forma, toxicidade crônica, é difícil de avaliar sob condições de laboratório devido à longa duração requerida para os experimentos. Outro aspecto da toxicidade crônica, que pode não ser aparente de estudos de laboratório sobre grupos de organismos testes, inclui o modo no qual a toxicidade crônica pode reduzir a capacidade geral do organismo visto que ele torna-se vulnerável a outros fatores potencialmente letais tal

como a infecção. Se não morrer pela exposição crônica ao metal, o organismo ainda pode sofrer efeitos subletais tal como a redução no sucesso reprodutivo.

O modo preliminar de ação pelo qual os metais pesados exercem toxicidade no homem e animais é pela reação com os átomos doadores de enxofre das proteínas, resultando mais comumente na desativação da proteína. Além disso, substituindo outros elementos essenciais como cálcio e magnésio, os metais pesados podem desestabilizar a estrutura das biomoléculas. No caso de ácidos nucleicos, uma combinação de reações pode levar a falha de replicação e resultar em efeitos genotóxicos e mutagênicos produzindo câncer e desordem genética hereditável (RUDD, 1987).

A seguir, descrevem-se resumidamente os principais efeitos tóxicos de alguns dos mais acessíveis metais pesados, segundo WHO (1994) e RUDD (1987).

### *Arsênio*

Este metalóide ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg kg<sup>-1</sup>, principalmente como complexos de sulfitos e óxidos. Os principais usos estão em inseticidas, dessecante de plantas, detergentes e aplicações na indústria farmacêutica e têxtil.

Os efeitos tóxicos causados por espécies inorgânicas do arsênio, diferem consideravelmente daqueles causados por compostos orgânicos. Formas tri e penta valentes predominam na água, mas a maioria das reações *in vivo* é atribuída a espécies trivalentes. Em corpos d'água o arsênio é predominantemente encontrado no sedimento. Sua deserção é controlada principalmente pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio.

Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver diversos órgãos incluindo os sistemas respiratório, gastrointestinal, cardiovascular, nervoso e a pele. Baixos níveis de ingestão (1 a 10 mg L<sup>-1</sup>) em grandes períodos, podem levar a um quadro de toxicidade aguda. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema nervoso central, levando a coma e morte eventual. O arsênio (III) inorgânico é metilado no fígado da maioria dos mamíferos e o arsênio (V) antes de ser metilado é reduzido no sangue. Aproximadamente 70% do arsênio ingerido é excretado pela urina, tendo uma meia vida de 10 a 30 h. Intoxicação crônica resulta em desordens neurológicas, fraqueza muscular, perda de apetite, náuseas, hiperpigmentação e queratoses. Exposição ocupacional é reportada em fundições,

onde o alto nível de arsênio inorgânico encontrado no ar, pode provocar lesões nas membranas mucosas do sistema respiratório, incluindo perfurações do septo nasal. Quanto a carcinogenicidade, o arsênio inorgânico é classificado no grupo 1 (evidência inadequada em animais e evidências suficientes em humanos). Há evidência substancial epidemiológica de carcinogenicidade respiratória em associação com exposição a arsênio inorgânico durante a fabricação de inseticidas. Também pode causar câncer de pele. Isto tem sido observado, acompanhando a absorção do arsênio pela ingestão de água ou drogas. Em mamíferos ele é prontamente transportado para o feto, podendo apresentar ainda efeitos teratogênicos e ser letal ao feto. Vários estudos indicam que o arsênio inorgânico afeta os mecanismos de reparo do DNA.

Muitas nações adotam como padrão de potabilidade a recomendação da Organização Mundial de Saúde, de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ .

### *Cádmio*

O cádmio ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este metal é introduzido no ambiente por mineração, produção de metais não ferrosos, aplicação de fertilizantes fosfatados e lodos de efluentes domiciliares. O cádmio é usado em galvanoplastia, ligas para proteção contra corrosão, manufatura de baterias, cerâmicas de vidro e alguns biocidas.

A absorção e acumulação por plantas ocorre de forma limitada. Em locais onde há alta concentração (centenas de  $\text{mg kg}^{-1}$ ) ocorre redução do crescimento vegetal. Plantas expostas por longos períodos ao cádmio podem desenvolver tolerância a esse metal.

Exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em pneumotites agudas com edema pulmonar, podendo ser letal. Ingestão de sais de cádmio solúvel causa gastroenterites agudas podendo provocar também náuseas, vômitos, salivação e caimbra. Casos severos podem mostrar injúrias no fígado, convulsões, choque, problemas renais e depressões cardiopulmonares podendo levar a morte. O efeito crônico geralmente ocorre no rim em decorrência do acúmulo do cádmio neste órgão. O sintoma mais comum é a proteinúria. Também são reportados disfunções renais e danos no rim. Exposição crônica ocupacional tem causado efeitos severos predominantemente em pulmões e rins. Não há uma firme conclusão sobre efeito carcinogênico; existem poucas evidências de carcinogenicidade pela via oral, sendo



classificado para exposição via inalação no grupo 2B (evidências limitadas no homem e evidências suficientes em animais).

Muitas nações usam como padrão de potabilidade a recomendação da Organização Mundial de Saúde, de 0,005 mg L<sup>-1</sup>.

### *Chumbo*

O chumbo ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 15 mg kg<sup>-1</sup>. É usado para a produção de baterias, pigmentos e químicos. Está presente no combustível fóssil, embora a partir da década de 80 sua concentração diminuiu drasticamente.

A concentração natural típica em águas superficiais é próxima de 0,02 µg L<sup>-1</sup>. Na água potável se o encanamento residencial contiver chumbo, a concentração pode chegar a 100 µg L<sup>-1</sup>. A sorção ao sedimento tem papel chave em sua dinâmica ambiental. Preferencialmente adere as frações de tamanhos menores. A desorção é um processo lento. A presença de cobre, zinco e outros metais retardam sua absorção. O chumbo inorgânico pode ser metilado para diversas formas orgânicas. É encontrado em altas concentrações em plantas aquáticas que crescem em corpos d'água que recebem rejeitos industriais ou de minerações. De uma maneira geral, para a população adulta não fumante, a principal via de exposição é pela ingestão de alimentos e água.

O efeito agudo geralmente é restrito a exposição ocupacional. Os primeiros sintomas são fadiga, anemia e desordens neurológicas. A anemia é decorrente de sua ação negativa sobre a síntese de hemoglobina. Dependendo do nível e duração da exposição, o chumbo pode resultar em uma variedade muito grande de efeitos, desde os subcelulares a mal funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e morte. Os efeitos crônicos produzem sintomas de perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólica e dores musculares e nas juntas. Os efeitos incluem, hipertensão, disfunção renal, mal formações congênitas, diminuição da quantidade de espermatozoides e danos ao sistema nervoso periférico, afetando principalmente a camada de mielina das fibras motoras. Quando o chumbo atinge o sistema nervoso central, as crianças são mais susceptíveis que os adultos. O efeito sobre o coração é indireto, pois o chumbo atua no sistema nervoso autônomo. Não há indícios de carcinogenicidade para humanos.

Aparentemente o valor de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  como padrão de potabilidade providência adequada proteção aos consumidores. Entretanto, estudos mais recentes indicam que uma tolerância de  $3 \text{ mg/semana}$  é alta, e que o padrão deveria ser reduzido para  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ .

### *Cobre*

O cobre ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Na indústria é usado para fiação elétrica, galvanização, produção de ligas, conservante de pintura, em construção e tubulações hidráulicas.

Na água, o cobre é detectado em baixas concentrações, geralmente inferior a  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . Devido sua forte afinidade com argilas, óxidos de ferro e manganês, e materiais carbonatados, a concentração em sedimentos é geralmente elevada. Tipicamente o valor de concentração sedimento/água excede a 100. Quando o pH está em torno do neutro, a maioria do cobre inorgânico da solução está complexado com carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos. Em algumas águas, mais de 90% pode estar aderido ácidos húmicos. A concentração em plantas aquáticas é tipicamente abaixo de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  em base seca, exceto perto de fontes de poluição onde já foram encontrados valores acima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

No caso de seres humanos, o alimento contribui com pelo menos 78% do total de cobre ingerido diariamente, seguido pelo consumo de água. Existem poucos casos reportados para efeitos agudos. O principal sintoma após a ingestão é a queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do mal de Wilson, doença congênita que provoca o acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim resultando em anemia hemolítica, anormalidades neurológicas e córnea opaca. Em relação a carcinogenicidade, o cobre é classificado como grupo D (informações humanas inadequadas e em experimentos com animais).

Muitas nações usam como limite máximo na água, para proteção à saúde humana,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

### *Cromo*

O cromo ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . O uso primário metalúrgico do cromo é a produção de ligas empregadas em

aço inox e outros produtos especializados. As cromitas são primeiramente convertidas em dicromato de sódio e depois usadas na manufatura do ácido crômico, pigmentos e agentes tânicos para couro. As emissões atmosféricas de cromo são provenientes das indústrias, queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos.

Na água teores típicos situam-se entre 0,001 a 0,01 mg L<sup>-1</sup>. Nos sedimentos teores basais variam de 9 a 86 mg kg<sup>-1</sup>. Níveis altos, acima de 600 mg kg<sup>-1</sup> são encontrados em sedimentos de embasamento ricos em cromo. Em plantas aquáticas a concentração é geralmente baixa, menor que 5 mg kg<sup>-1</sup> do peso seco. Lodo de esgoto pode conter elevados níveis de cromo (900 mg kg<sup>-1</sup>). Estudos em áreas com aplicação do lodo no solo mostram aumento de teor deste metal no solo e nas plantas. A maior parte do cromo absorvido pela planta é retido nas raízes. Particularmente importante, é a concentração encontrada nas forragens para animais. Estudos mostram altos níveis de cromo em gramíneas.

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação. Os compostos de Cr(VI) são mais tóxicos aos humanos do que o Cr(III). A exposição aguda ao Cr(VI) produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rins, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda do Cr(III) raramente reflete em efeitos tóxicos. A exposição crônica geralmente está associada com alergias. Envenenamento por ingestão de cromo pode provocar necrose no fígado e rins. No caso de inalação (exposição ocupacional) pode provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal. Também tem sido reportado, bronquite, rinite e pneumonia. Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de cromatos. Estudos em trabalhadores da produção de sais e pigmentos cromados mostram aumento no risco de desenvolver carcinoma bronquial e no septo nasal. Não existem evidências de carcinogenicidade por ingestão oral.

Muitos países usam o padrão de potabilidade recomendado pela Organização Mundial de Saúde de 0,05 mg L<sup>-1</sup>, neste caso é assumido que o Cr(VI) é a espécie dominante.

### *Mercúrio*

O mercúrio ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 0,08 mg kg<sup>-1</sup>. Tem ampla aplicação em biocidas e na indústria farmacêutica. Os principais usos são na fabricação de aparelhos elétricos e produção de soda cáustica. Devido suas propriedades estereoespecíficas, tem sido empregado como catalizador, principalmente na manufatura de polímeros sintéticos. Valores típicos de mercúrio na água situam-se entre 10 e 100 ng L<sup>-1</sup>; no sedimento varia entre 0,1 e 0,5 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco.

O mercúrio é complexado por um grande número de ligantes orgânicos e inorgânicos, formando compostos estáveis, principalmente aqueles que contém enxofre. No ambiente o mercúrio inorgânico pode ser metilado para formas altamente solúveis e espécies tóxicas. Estes compostos são rapidamente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais.

Nos seres humanos uma das principais vias de exposição é a ingestão de alimentos como os peixes. O efeito agudo geralmente é caracterizado por faringite, dores abdominais, náuseas, vômitos e diarreias sanguinolentas. Nefrites e hepatites podem ocorrer seguido de morte por lesões intestinais e renais. A dose letal varia de 29 a 50 mg kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo. A exposição crônica pode provocar o mal de Minamata. Em casos severos o cérebro torna-se atrófico com neuroses de neurônios. Mercúrio inorgânico é geralmente considerado não carcinogênico.

### *Níquel*

O níquel ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 75 mg kg<sup>-1</sup>. Na água, a concentração típica varia de 0,001 a 0,003 mg L<sup>-1</sup>. A principal aplicação do níquel é na indústria siderúrgica para a produção de aços inoxidáveis.

A inalação é uma via importante de exposição ao níquel e seus sais em relação a riscos à saúde. A ocorrência de toxicidade aguda é rara; exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatites são um resultado comum à sua exposição; rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido reportados em exposição ocupacional de trabalhadores de refinaria e siderúrgicas. Há falta de carcinogenicidade através da inalação de níquel presente em poeira.

### *Selênio*

O selênio ocorre na crosta da terrestre em uma concentração média de 0,1 mg kg<sup>-1</sup>. É usado principalmente em células fotoelétricas, produção de vidro e cerâmica, retíficas e produção de ligas metálicas e borracha. Sob condições naturais, sua concentração em águas varia de 0,3 a 3 µg L<sup>-1</sup>. Na água a maior parte do selênio está em complexos orgânicos, resultante de sorções em partículas biogênicas e metilações. Em condições anóxicas ele é remobilizado para a coluna d'água; em condições oxidantes e alcalinas há um favorecimento da formação de selenatos, que são solúveis e facilmente transportados.

A principal via de exposição humana não ocupacional é através dos alimentos. A ingestão típica é de 20 a 300 µg/dia. Os sinais de toxicidade mais marcantes documentados são a queda de cabelos e problemas nas unhas. Exposição industrial freqüentemente resulta em respostas alérgicas e/ou irritação, primeiro nas mucosas e olhos. Efeitos crônicos são raros. Não há dados conclusivos sobre a sua carcinogenicidade ao homem. Alguns casos de câncer estão ligados à deficiência de selênio.

### *Urânio*

O urânio ocorre na crosta da terrestre em uma concentração média de 2,4 mg kg<sup>-1</sup>. A toxicidade do urânio é derivada de suas propriedades químicas e radioatividade. Esta última não é letal a microrganismos devido a longa meia vida do urânio ( $t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$  anos) e ao curto ciclo de vida dos microrganismos (EHRlich, 1996, APUD SUZUKI & BANFIELD, 1999). As propriedades químicas do urânio causam efeitos tóxicos similares àqueles induzidos pelos metais pesados que incluem bloqueio de rotas biologicamente essenciais, deslocamento ou substituição de íons essenciais das biomoléculas, desnaturação e inativação de enzimas, etc. Por exemplo, urânio é muitas vezes assimilado mais que certos metais tais como cobre, zinco e níquel que tem funções essenciais em algumas enzimas. O urânio pode substituir esses metais e destruir a função enzimática (SUZUKI & BANFIELD, 1999).

### *Zinco*

O zinco ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 70 mg kg<sup>-1</sup>. As principais aplicações do zinco são no revestimento de proteção do ferro e aço, e fabricação de ligas de latão. Valores típicos em água potável estão

---

compreendidos entre 0,007 a 0,3 mg L<sup>-1</sup>. Em condições aeróbias, Zn(II) é a espécie predominante para pH ácido; em condições anaeróbias, forma ZnS entre pH 1 a 14. O zinco é rapidamente complexado por ligantes orgânicos, principalmente na presença de compostos de nitrogênio e enxofre. Em plantas aquáticas, em áreas não poluídas, a concentração de zinco varia entre 5 a 35 mg kg<sup>-1</sup>, base seca.

A principal via de exposição humana é a ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Ingestão superior a 72 g de Zn produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunção do fígado. O zinco não é considerado carcinogênico.