

# AVALIAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM PERFIS DE SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO DE PROMISSÃO, ESTADO DE SÃO PAULO, POR INAA

Matheus Angelini<sup>1</sup>, Robson L. Franklin<sup>2</sup>, Flavio R. Rocha<sup>1</sup>, Deborah I. T. Fávaro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP,  
[angelinimatheus@icloud.com](mailto:angelinimatheus@icloud.com)

<sup>2</sup> Setor de Química Inorgânica - ELAI - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
Av. Professor Frederico Hermann Jr. 345  
05459-900, São Paulo, SP,  
[rfranklin@sp.gov.br](mailto:rfranklin@sp.gov.br)

## RESUMO

O presente estudo avaliou a concentração de elementos em dois pontos do reservatório (1 e 3). Foram coletados 2 perfis de sedimentos fracionados em campo, a cada 2,5 cm, gerando 14 e 20 frações, respectivamente, de acordo com as suas profundidades (35 e 50 cm). Utilizou-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e foram determinadas as concentrações dos elementos: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn e os elementos terras raras (Ce, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb). A validação da metodologia foi feita através das análises de materiais de referência certificados. Os valores do NASC (North American Shale Composite) foram utilizados como valores de referência para cálculo de Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (*IGeo*), ferramentas utilizadas para avaliação de níveis de poluição. Comparou-se também a concentração dos elementos As, Cr e Zn com os valores orientadores TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level), valores que fornecem faixas de concentração para esses elementos indicando a presença ou não de prováveis efeitos na biota aquática advinda dessas concentrações.

*Palavras chave: Promissão, Rio Tietê, INAA, sedimento, metais, elementos traço, elementos terras raras.*

## 1. INTRODUÇÃO

O rio Tietê é um importante rio que corta o estado de São Paulo de leste a oeste. Nos seus, aproximadamente, 1.100 km de extensão passa por sessenta e dois municípios e, também, pela importante cidade de São Paulo. Durante seu percurso é dividido em seis sub-bacias hidrográficas: Alto Tietê, onde está inserida a Região Metropolitana de São Paulo; Piracicaba; Sorocaba/Médio Tietê; Tietê/Jacaré; Tietê/Batalha e Baixo Tietê. Sua nascente encontra-se na cidade de Salesópolis e deságua no Rio Paraná. [1]

Em São Paulo, até meados do século XX usufruiu-se muito da sua capacidade de recreação e prática de esportes aquáticos. A partir da década de 50, iniciou-se um forte processo de poluição devido ao irregular descarte de lixo, esgoto doméstico sem tratamento e também

rejeitos industriais. Já na década de 70, a poluição chegou ao patamar de haver um valor próximo a zero de oxigênio dissolvido em suas águas. [2-4]

É de importante destaque, também, o potencial para geração de energia elétrica através de usinas hidrelétricas. Durante seu percurso foram construídas diversas barragens como a Barragem de Barra Bonita e Barragem Edgard de Souza, em Santana do Parnaíba. Atualmente existem seis usinas hidrelétricas: Barra Bonita, Bariri, Ibitinga, Promissão, Nova Avanhandava e Ilha Solteira. [5]

O reservatório de Promissão (**Figura 1**) localiza-se na cidade de Promissão, na região do médio Tietê, possui uma área de 58.548ha, ficando a jusante dos reservatórios de Barra Bonita, Bariri e Ibitinga. O reservatório é composto pelo rio Tietê e por alguns tributários como Fartura, Barra Mansa, Dourado, Cervo Grande, Batalha e dos Porcos. O reservatório em questão é usado principalmente para geração de energia, navegação, lazer e piscicultura. Junto ao reservatório encontra-se a Usina Mário Lopes Leão, que teve sua obra concluída no ano 1974 e iniciou as operações no ano 1975. Trata-se de uma usina com potência total instalada de 264 MW distribuídas por três turbinas, cada uma gerando, individualmente, 88 MW. O valor médio da vazão do rio na usina é de  $640 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$ . [6]

Como substâncias químicas podem ser descartas no meio ambiente através de processos naturais ou atividades humanas, elas podem entrar nos ecossistemas aquáticos e se depositarem em sedimentos onde os contaminantes podem se acumular por longo tempo. Sedimentos então podem atuar como reservatórios de longo prazo de contaminantes no ambiente aquático e para os organismos, que vivem ou estão em contato direto com estes. Dessa forma, os sedimentos representam um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos, proporcionando um habitat para uma grande variedade de organismos bentônicos e epibentônicos, expostos a certas substâncias químicas presentes nos sedimentos que representam um perigo potencialmente significativo a saúde desses organismos. A avaliação da qualidade dos sedimentos a partir de valores orientadores é uma importante ferramenta que sintetiza informações a respeito das relações entre as concentrações dos contaminantes e alguns efeitos biológicos adversos resultantes da exposição a esses reagentes químicos. [7]

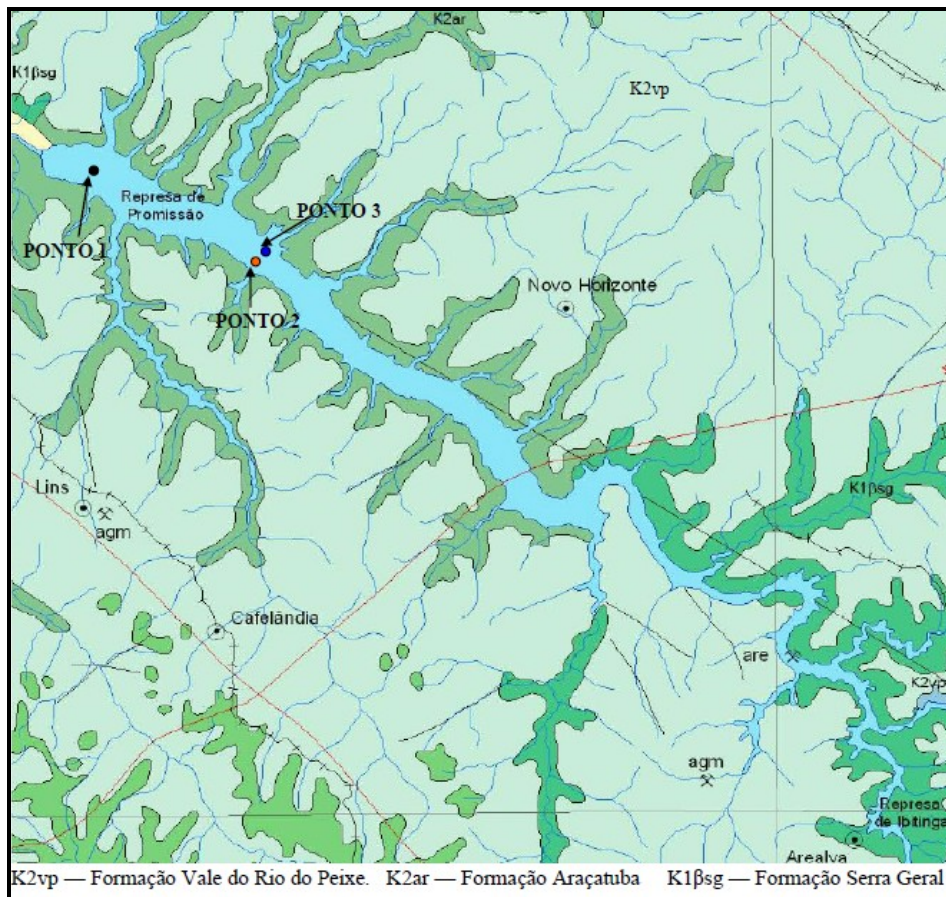
Devido à importância da análise de sedimentos em rios, lagos e reservatórios, vários estudos têm sido desenvolvidos no rio Tietê, ao longo de toda a sua bacia, avaliando a qualidade de seus sedimentos em relação à presença de metais tóxicos. Destacam-se abaixo, alguns estudos desenvolvidos com esse objetivo.

Almeida e colaboradores, em 2006, realizaram um estudo para determinar níveis de poluição dos metais pesados Cd, Cu, Ni, Zn e Pb nos reservatórios do Rio Tietê. Ao realizar o estudo, constataram os piores níveis de poluição nos reservatórios de Rasgão e Billings, quando comparados aos outros reservatórios analisados como Barra Bonita e Bariri. No reservatório de Promissão os autores concluíram que não há evidências de grandes impactos da contaminação de metais pesados. [8]

Silva e colaboradores em estudo no reservatório de Promissão, analisou um perfil de sedimento coletado no ponto 1, o mesmo do presente estudo, coletado em janeiro de 2013, por INAA. Foram observados 3 tipos de comportamento dos elementos analisados de acordo com a profundidade: As, Br, Fe, Sb and Zn, decréscimo de concentração com a profundidade; Ba, Ca, Ce, Cr, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th e Zr, aumento de concentração e

os elementos Co, Cs, K, Na, U e Yb, pequenas flutuações de concentração com a profundidade, porém sem significativa variação entre o topo e a base do perfil de sedimento. [9]

Continuando o estudo iniciado no reservatório de Promissão, o presente estudo avaliou a concentração de elementos traço, metais e elementos terras raras em dois testemunhos amostrados no reservatório de Promissão (Figura 1), fatiados a cada 2,5cm e analisados pela técnica de INAA. Foram quantificados os elementos: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn e os elementos terras raras: Ce, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb. Foram calculados os Fatores de Enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*I<sub>Geo</sub>*), ferramentas usadas para avaliação da presença de contaminação antrópica em sedimentos. Compararam-se os valores de concentração de As, Cr e Zn com os valores orientadores TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) do CCME (Canada Council of Ministers of the Environment), para avaliação da qualidade de sedimentos em relação ao teor de metais tóxicos [10].



**Figura 1: Reservatório de Promissão e a localização dos pontos amostrados**

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Área de Estudo

#### 2.1.1. O Rio Tietê

Este estudo está inserido no projeto: **Avaliação da Extensão e do Histórico de Poluição por Metais e Elementos Traço em Sedimentos Fluviais – Estudo de Caso, Rio Tietê, Estado de São Paulo**. Este projeto compreende pontos desde a nascente do rio, em Salesópolis, até seu encontro com o rio Paraná, totalizando 34 pontos de análises de sedimento superficial. Foram coletados também vários perfis ao longo do rio, dentre eles os do reservatório de Promissão. Esse projeto conta com auxílio financeiro da FAPESP (Processo n<sup>o</sup>: 2014/20805-6).

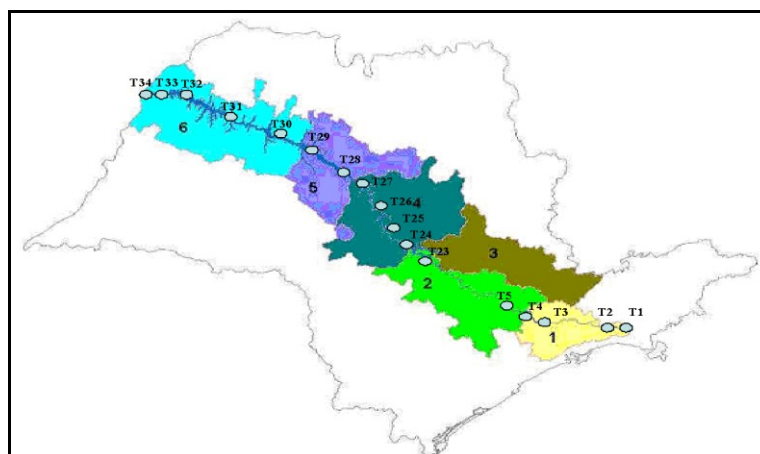


Figura 2: Pontos de amostragem no rio Tietê

#### 2.1.2. O Reservatório de Promissão

O reservatório de Promissão está localizado no ponto T29 (**Figura 2**). O presente estudo compreende as análises dos pontos 1 (perto da coleta de água) e 3, do Reservatório de Promissão (**Figura 1**).

### 2.2. Amostragem e preparação de amostras

As amostras foram coletadas pela Divisão de Amostragem e pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB e foram cedidas para análise dentro do projeto acima citado.

As amostras foram coletadas com um tubo de 100,0 cm de comprimento e 6,0 cm de diâmetro. Os dois perfis coletados, Ponto 1 e Ponto 3 (**Figura 1**), foram fatiados, em campo, a cada 2,5 cm, resultando respectivamente em 14 e 20 frações de amostras para análise.

No laboratório, as amostras foram secas em estufa à 40°C até massa constante. Após secagem, as amostras foram peneiradas na fração < 2 mm, para eliminação de material como pedras, plásticos e gravetos. Após esse processo foi realizada a moagem em almofariz de ágata e, novamente, a amostra foi peneirada em malha < 0,075 mm. Após todo esse processo, as amostras estavam prontas para análise. Analisou-se a fração total do sedimento (< 2mm).

## 2.3. Análise Química

### 2.3.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

Para determinar os elementos de interesse, foi utilizada a técnica INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) e, através do método comparativo, foi possível obter as concentrações dos elementos desejados. O método comparativo consiste em irradiar juntamente com as amostras, padrões de composição similar à da amostra com concentrações bem conhecidas, sob um fluxo de nêutrons. A partir disso, ocorrem as reações nucleares formando isótopos radioativos com a emissão de raios gama característicos para cada radioisótopo, que podem ser medidos em um espectrômetro de raios gama. Após a detecção dessa radiação pelo equipamento e com a ajuda de calibrações pré-estabelecidas, é possível calcular as concentrações dos elementos de interesse pela comparação da área dos picos gerados pela contagem das amostras e dos padrões. [11]

A equação utilizada para calcular a concentração de um elemento na amostra desconhecida em relação ao padrão, é apresentada na Equação 1.

$$C_a = C_p \frac{M_p A_a}{M_a A_p} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde

$C_a$  = concentração do elemento na amostra

$C_p$  = concentração do elemento no padrão

$M_a$  = massa da amostra

$M_p$  = massa do padrão

$A_a$  = Atividade (cps) do elemento na amostra

$A_p$  = Atividade (cps) do elemento no padrão

#### 2.3.1.1. Preparação das amostras, irradiação e contagem

Cerca de 150 mg de amostra (em duplicata) e dos três materiais de referência utilizados SL-1 e SL-3 (IAEA) e GS-N (Granite) como padrões, foram pesados em invólucros de polietileno, de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm, previamente descontaminados em HNO<sub>3</sub> diluído. Após selagem, os invólucros de polietileno foram embalados em papel alumínio e amostras e padrões foram dispostos, alternadamente, feito um “sanduiche” e colocados dentro de um

tubo de alumínio para irradiação. As amostras e padrões foram irradiados no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN – CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , por um ciclo diário, que varia de 6 a 7 horas. Após um período de decaimento de aproximadamente sete dias é realizada a primeira de duas séries de contagens.

A primeira contagem é feita para determinar radioisótopos de  $T_{1/2}$  (tempo de meia-vida) intermediários. Esta primeira etapa de contagem foi realizada por cinquenta minutos para cada amostra e material de referência, separadamente. Os radioisótopos determinados nessa primeira contagem foram:  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{47}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  e  $^{175}\text{Yb}$ .

Após um período de aproximadamente vinte e um dias é realizada a segunda das duas contagens e determinam-se os radioisótopos de  $T_{1/2}$  longa. Esta etapa de contagem é feita por um período de uma hora para cada amostra e material de referência e os seguintes radioisótopos:  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Cr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Yb}$  e  $^{65}\text{Zn}$ , foram determinados.

As contagens foram realizadas em um espectrômetro de raios gama CANBERRA, com um detector de Ge hiperpuro juntamente com os equipamentos eletrônicos associados. Para calibração do equipamento, foram utilizadas fontes de Co-57 e Co-60, e as resoluções encontradas foram de 1,21 keV para o pico de 121,97 keV do  $^{57}\text{Co}$  e de 2,23 keV, para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$ .

Para análise do espectro de raios gama das amostras e padrões, foi utilizado o programa VERSAO2, que localiza os picos, determina suas respectivas energias e calcula a sua área. O cálculo das concentrações foi realizado em planilhas Excell e a incerteza das medidas calculada considerando-se a propagação de erros, a estatística de contagem, a incerteza das pesagens das amostras e dos materiais de referência.

### 2.3.2. Validação do Método - Cálculo do Z-Score

Para validar o método de INAA, com relação a sua exatidão e precisão, foi feito o cálculo do valor Z, analisando-se os materiais de referência SL-1, SL-3 e GS-N. Tais materiais possuem valores certificados de concentração para os elementos de interesse e através da equação 2, pode-se calcular a diferença padronizada de um resultado analítico:

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

Onde:

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

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

$f_i$ : incerteza da concentração do elemento  $i$  na análise do material de referência;  
 $f_{ref,i}$ : incerteza do valor de consenso certificado para o elemento  $i$ .

O valor da diferença padronizada ( $Z$ ) deve se encontrar no intervalo  $|Z| < 3$ . Dessa forma tem-se que o resultado da análise do material de referência em questão, estará dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado. [12]

### 2.3.3. Cálculo do Fator de Enriquecimento

O valor de FE é utilizado para avaliação dos níveis de poluição para determinados elementos, com provável influência antrópica, em amostras de sedimento. [13]. Neste estudo, utilizou-se o elemento Sc como elemento normalizador e os valores do NASC (North American Shale Composite) [14], como referência ou valores basais. O valor de FE pode ser obtido através da equação 3.

$$FE = \frac{(C_x/C_{ref})_{amostra}}{(C_x/C_{ref})_{Background}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

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

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

Se os valores de FE estiverem na faixa de  $0.5 < FE < 1.5$ , indicam que a concentração de um dado elemento está, provavelmente, relacionada a ações naturais ou de intemperismo. Valores de  $FE > 1.5$  são indicativos de algum tipo de influência antrópica. [13]

### 2.3.4. Cálculo do Índice de Geoacumulação ( $I_{Geo}$ )

O índice de geoacumulação ( $I_{Geo}$ ), do mesmo modo que o Fator de Enriquecimento (FE), é utilizado para avaliação de nível de poluição por metais e elementos traço, em solos e sedimentos. [13] O valor de  $I_{Geo}$  pode ser calculado através da equação 4:

$$I_{Geo} = \log_2(C_n/1,5 \cdot B_n) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

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

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

O  $I_{Geo}$  pode ser classificado em sete classes, dependendo do grau de contaminação:

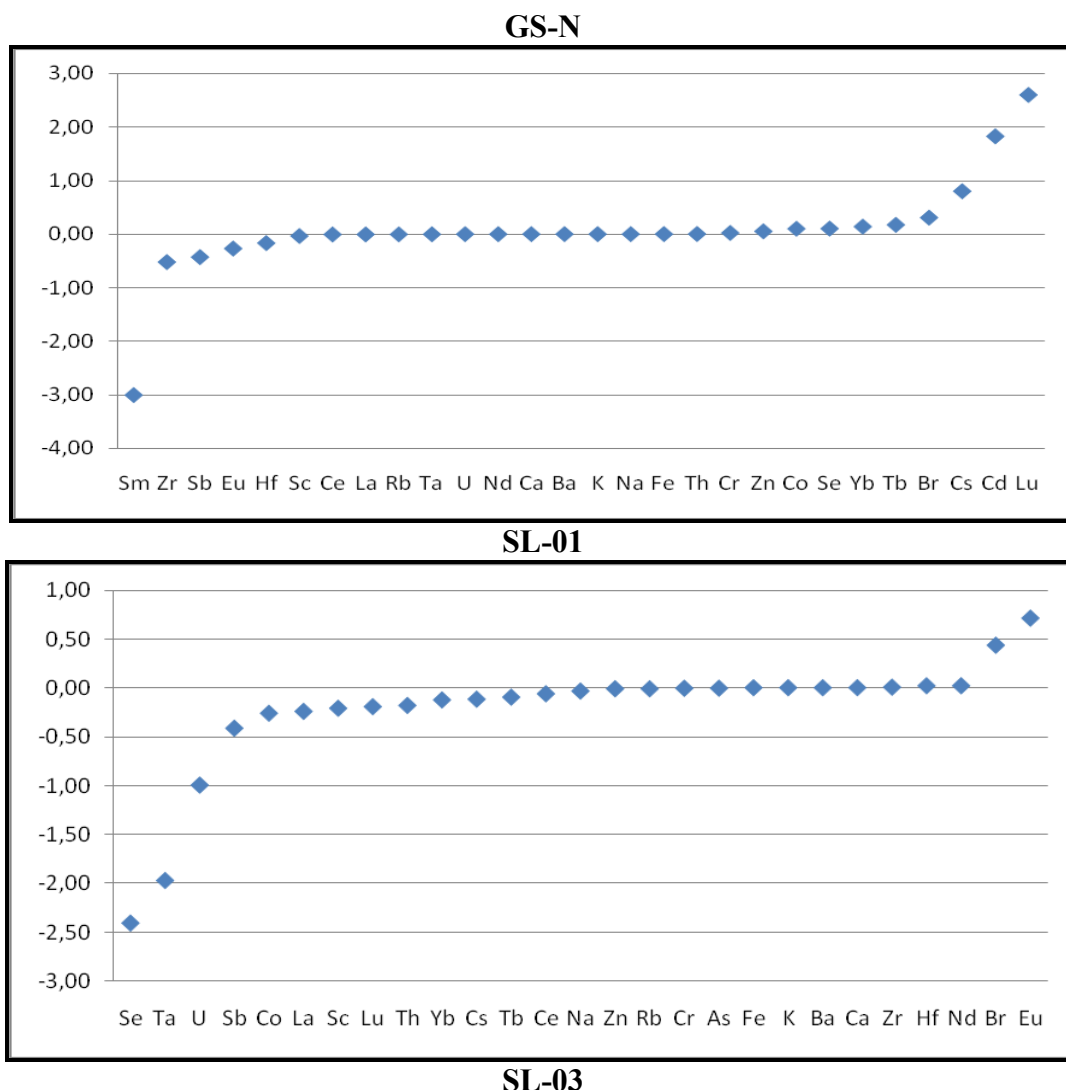


$IGeo < 0$ , significa sedimento não-contaminado e/ou deficiente do metal (background);  $0 < IGeo < 1$ , não poluído;  $1 < IGeo < 2$ , moderadamente poluído;  $2 < IGeo < 3$ , moderadamente a poluído;  $3 < IGeo < 4$ , poluído à altamente poluído;  $4 < IGeo < 5$ , muito poluído;  $IGeo > 5$ , altamente poluído.

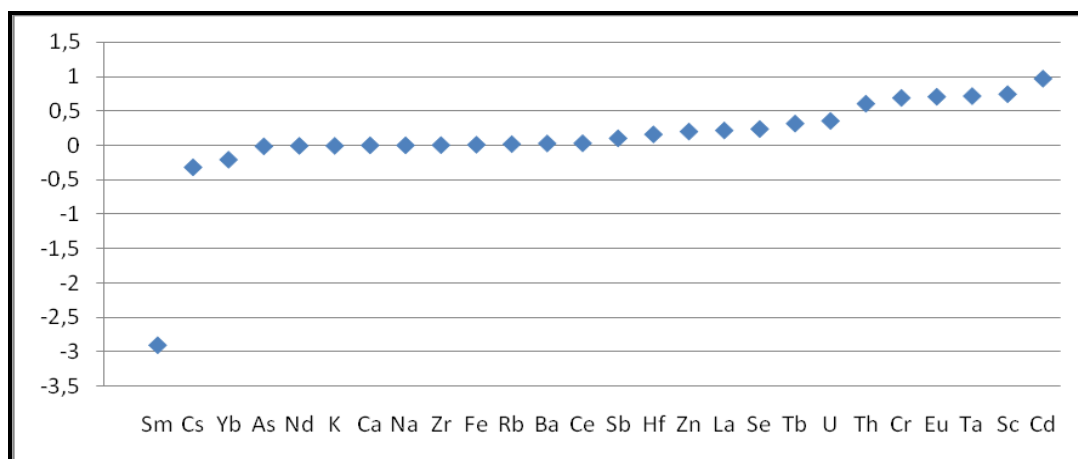
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Validação da metodologia de INAA

Para a verificação da precisão e exatidão do método, foi calculado o valor de Z-Score para cada um dos materiais de referência certificados (MRC), para os elementos que possuíam valor certificado de concentração (**Figura 3**).







**Figura 3: Z-Score para os MRC: GS-N, SL-01 e SL-03**

Conforme pode ser visto na **Figura 3**, todos os elementos apresentaram valores de Z-Score dentro do intervalo de  $-3 < Z < +3$ , confirmando a precisão e exatidão do método de INAA.

### 3.2. Resultados das análises de sedimentos por INAA

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as concentrações dos elementos analisados para os perfis de sedimentos do Reservatório de Promissão (Ponto 1) e a Tabela 2, apresenta os resultados obtidos para o Ponto 3, ambos divididos pelas frações e suas respectivas profundidades.

Para os resultados do ponto 1 (Tabela 1), os elementos As, Br e Fe apresentaram altos valores de concentração para os pontos mais superficiais em relação aos de maior profundidade. Bário, Eu e Sc apresentaram maiores valores de concentração nas frações superficiais e nas frações mais profundas. Cálcio, Cr, Eu, Hf apresentaram valores mais elevados de concentração nas frações mais profundas e, também, vale destaque para o Na, que apresentou um drástico aumento na concentração de acordo com a profundidade. A mesma dinâmica ocorreu com os elementos Eu e Gd.

Para o ponto 3 (Tabela 2), pode-se observar que os elementos As, Ba e Br apresentaram elevados valores de concentração para as frações mais superficiais em relação às mais profundas. Vale destaque para o elemento Fe, pois apresentou valores muito elevados para frações mais superficiais em comparação às mais profundas.

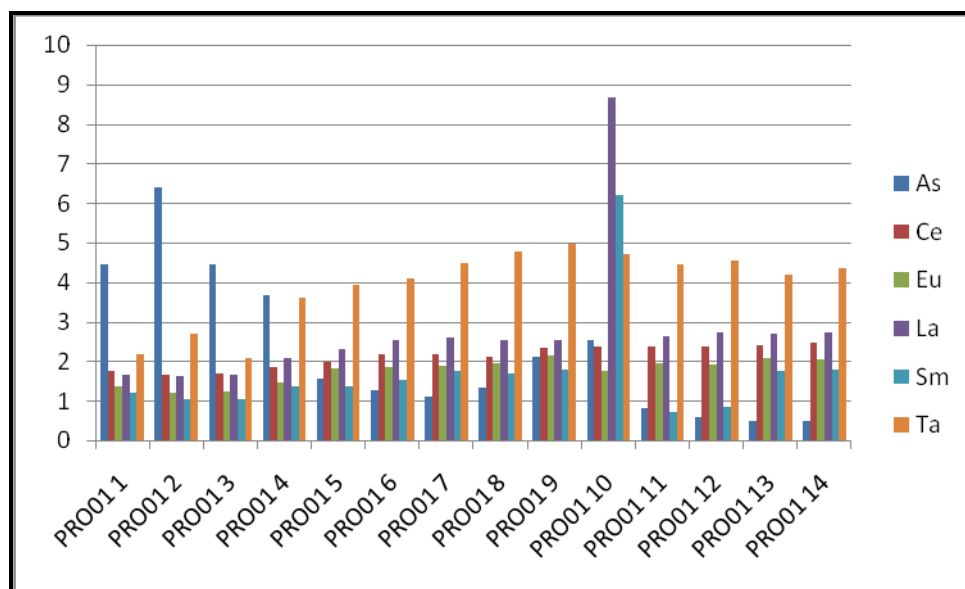
A região compreendida pelo reservatório de, porém observou-se um aumento de concentração de diversos elementos nas frações mais superficiais, o que indica um recente acúmulo desses elementos no leito do reservatório em questão.

### 3.3. Cálculo do Fator de Enriquecimento

Aos resultados obtidos por INAA na análise dos sedimentos, foram calculados os FE para os dois pontos do reservatório de Promissão. Figuras 4 e 5 apresentam os resultados de FE para os elementos que apresentaram valores  $FE > 2$ , usando-se os valores do NASC como valores de referência, nas frações analisadas dos pontos 1 e 3, respectivamente.

Os elementos As, Ce, La e Ta apresentaram valores de  $FE > 2$  para algumas frações em ambos os pontos analisados, indicando uma provável interferência antrópica para os mesmos. Vale destaque para o elemento As que, principalmente em frações mais superficiais, apresentou valores de FE muito acima de 2, indicando uma provável interferência antrópica nessas frações (0 a 10 cm de profundidade).

Analisando-se os resultados para o Ponto 1, o elemento Ta apresentou valores superiores à 2 em todo o perfil, principalmente para as frações intermediárias. Para o ponto 3, vale destacar o elemento As para as frações mais superficiais (superfície até 10 cm), indicando então, uma provável contribuição antrópica e recente para esse elemento.



**Figura 4: Valores de  $FE > 2$ , Ponto 1, reservatório de Promissão**

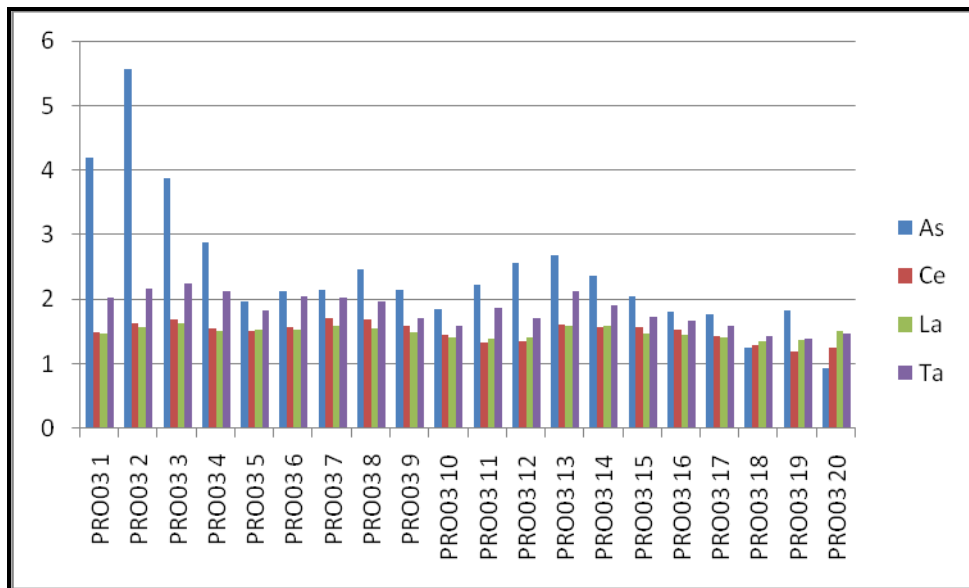


Figura 5: Valores de FE > 2, Ponto 3, reservatório de Promissão

### 3.4. Índice de Geoacumulação (*I<sub>Geo</sub>*)

O índice de geoacumulação (*I<sub>Geo</sub>*) foi também calculado utilizando-se os valores do NASC como valores de referência. Os resultados de *I<sub>Geo</sub>*, em sua maioria, resultaram em valores menores que 1, podendo assim ser considerados como classe 0 (não poluídos). O único elemento que apresentou valores de  $1 < I_{Geo} < 2$  foi o elemento As (superfície do sedimento a até 10 cm de profundidade), para ambos os perfis analisados, como podemos observar nas Figuras 6 e 7, que apresentam os valores de *I<sub>Geo</sub>* para As, Ponto 1 e 3, respectivamente.

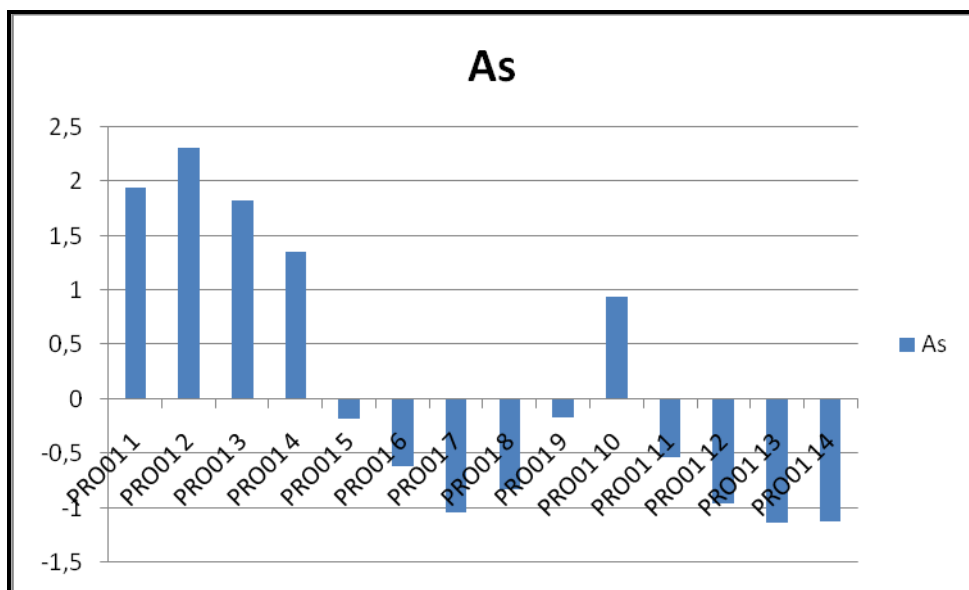
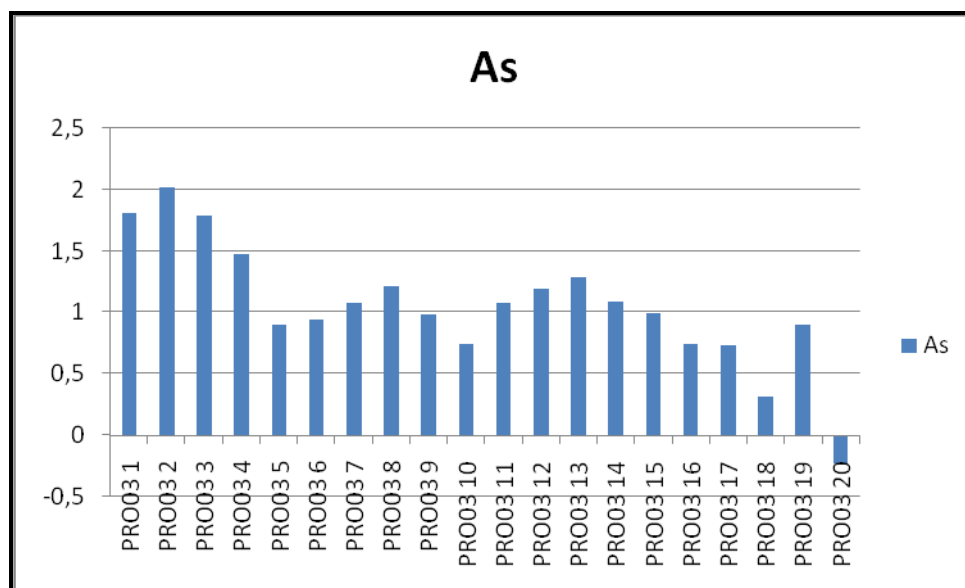


Figura 6: Valores de *I<sub>Geo</sub>* para As, Ponto 1, Promissão



**Figura 7: Valores de *Igeo* para As, Ponto 3, Promissão**

### 3.5. Comparação com os valores orientadores TEL e PEL

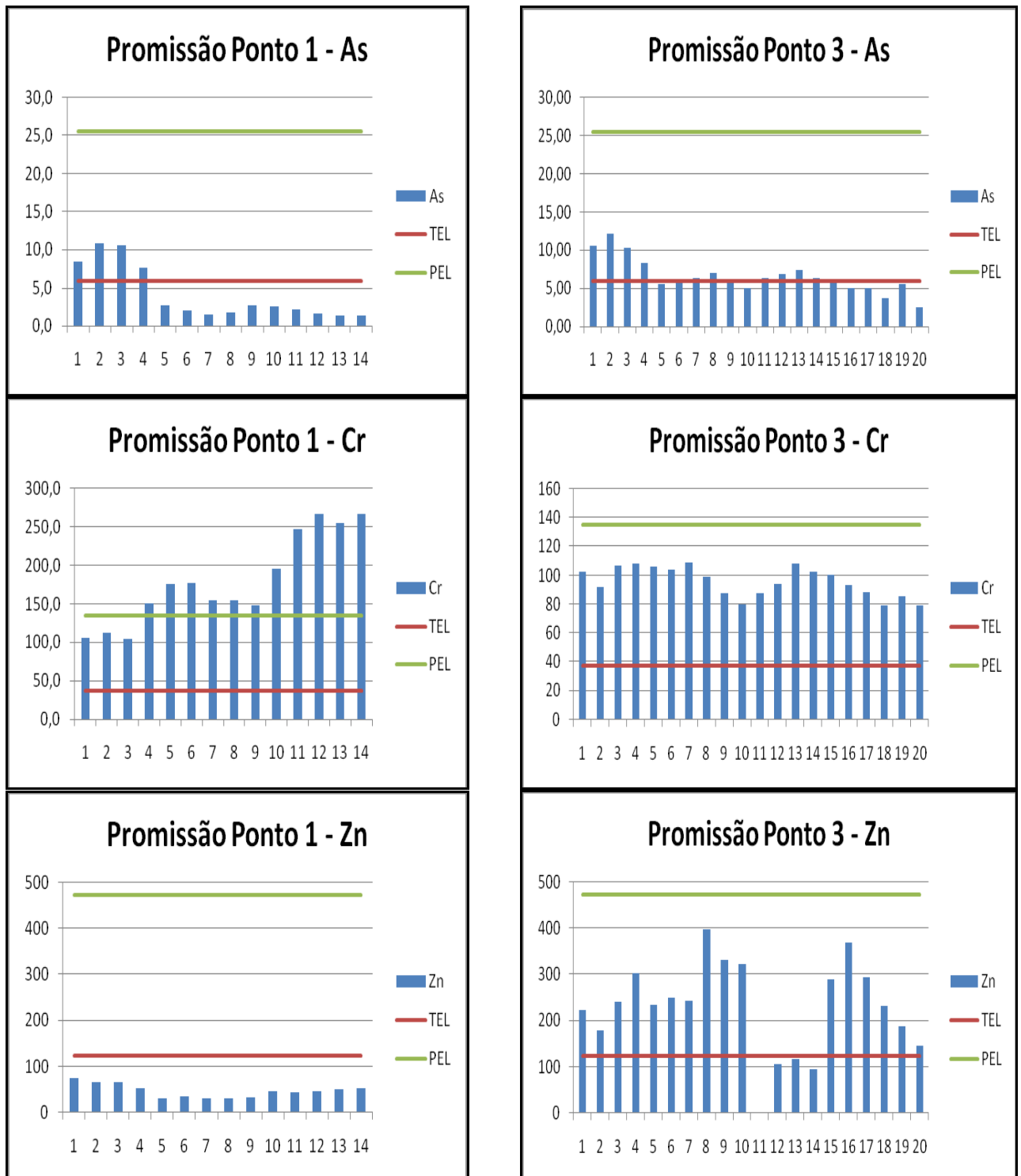
Na Figura 8 estão apresentados os valores de As, Cr e Zn, obtidos nas análises dos 2 testemunhos do reservatório de Promissão por INAA, em comparação com os valores orientadores TEL e PEL do CCME [11] e adotados pela CETESB, para avaliação da qualidade de sedimentos em relação aos metais. A partir dos valores de TEL e PEL, três faixas de concentrações são consistentemente definidas: abaixo de TEL, a faixa de concentração em que raramente são esperados efeitos biológicos adversos (menos de 25% de ocorrência); a faixa entre TEL e PEL, em que ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos; e a faixa acima de PEL, ou a faixa na qual frequentemente ocorrem efeitos biológicos adversos (mais de 50% de ocorrência) [10].

Ao analisarmos a Figura 8 podemos concluir que para o elemento As, as concentrações ultrapassaram os valores de TEL apenas para as frações superficiais (superfície do sedimento até 10 cm de profundidade), em ambos os pontos. Analisando-se cada ponto separadamente, pode-se observar que para o Ponto 3, as concentrações de As ultrapassaram ligeiramente os valores de TEL também para as frações 8, 11, 12 e 13 (17,5 a 20 cm; de 25 a 32,5 cm de profundidade). Nenhuma das frações ultrapassou o valor de PEL para As.

Para o elemento Cr, analisando-se o Ponto 1, verificou-se que todos os valores de concentração ultrapassaram tanto o valor de TEL como o valor de PEL, exceto as frações de mais superficiais (a até 7,5 cm), indicando uma provável interferência na biota aquática em função da presença de Cr. Para o Ponto 3, todas as frações ultrapassaram o valor de TEL, porém nenhuma das frações ultrapassou o valor de PEL.

Para o elemento Zn, para o Ponto 1, nenhuma das frações analisadas ultrapassou nem o valor de TEL nem o de PEL, indicando uma boa qualidade do sedimento em relação a presença desse metal. Já para o Ponto 3, observou-se que todas as frações apresentaram valores entre

TEL e PEL, exceto as frações da base do perfil (27 a 35 cm), onde se pode esperar que, ocasionalmente, possam ocorrer efeitos biológicos adversos a biota. Nenhuma das frações excedeu o valor de PEL.



**Figura 8: Comparação dos valores de As, Cr e Zn obtidos com os valores orientadores TEL e PEL, pontos 1 e 3, respectivamente.**

#### 4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA mostrou-se precisa e exata para a determinação de todos os elementos de interesse no presente estudo, em amostras de sedimentos, ou seja, para metais, elementos traço e terras raras.

A partir dos resultados obtidos para o cálculo do **FE**, pudemos verificar valores de  $FE > 2$  para os elementos As, Ce, La e Ta, em ambos os testemunhos, com valores de  $2 < FE < 6$  para o elemento As, principalmente nas frações da superfície do sedimento (0 a 10 cm de profundidade), em ambos os pontos analisados. Por definição, valores acima de **FE > 1,5** são indicativos de provável presença de contribuição antrópica. A partir do cálculo de ***IGeo***, foram encontrados valores para As no intervalo de  $1 < IGeo < 2$ , com classificação de sedimento moderadamente poluído, para as frações da superfície do sedimento a até 10 cm de profundidade, em ambos os pontos analisados.

Ao compararmos os resultados obtidos para As, Cr e Zn com os valores orientadores TEL e PEL pode-se concluir que As não apresentou valores que possam influenciar na biota aquática, exceto as frações mais superficiais (até 7,5 cm) que ultrapassaram os valores de TEL, em ambos os pontos analisados. Para Cr, podemos concluir um cenário diferente, uma vez que para ambos os pontos, todas as frações ultrapassaram os valores de TEL e para o Ponto 1, todas as frações ultrapassaram também o valor de PEL, exceto frações mais superficiais (até 7,5 cm). Por definição, valores acima de PEL, são valores em que frequentemente ocorrem efeitos biológicos adversos a biota aquática (mais de 50% de ocorrência). Para Zn pode-se concluir que para o Ponto 1, não há interferência na biota uma vez que, nenhum dos valores ultrapassou o valor de TEL. Em contrapartida, ao observarmos os resultados do Ponto 3, verificou-se valores de concentração para Zn entre TEL e PEL, praticamente em todo o perfil, faixa de concentração na qual ocasionalmente ocorrem efeitos biológicos adversos a biota.

A partir dos resultados obtidos na análise dos sedimentos de dois perfis do reservatório de Promissão, em relação aos teores de metais, elementos traço e terras raras, pode-se concluir uma boa qualidade de seus sedimentos, exceto para os metais Cr e Zn, ponto 3, com valores de concentração entre os valores orientadores TEL e PEL.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos profissionais da Divisão de Amostragem e também do Setor de Química Inorgânica da CETESB, por sua ajuda e suporte nesse estudo.

Os autores gostariam também de agradecer a FAPESP pelo auxílio financeiro (2014/20805-6).

## REFERENCIAS

1. “Histórico do Rio Tietê”, [http://www.daece.sp.gov.br/index.php?option=com\\_content&id=793:historico-do-rio-tiete&Itemid=53](http://www.daece.sp.gov.br/index.php?option=com_content&id=793:historico-do-rio-tiete&Itemid=53) (2017).
2. “Observando o Tietê”, <https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2014/02/Observando-o-Tiete.pdf> (2004).
3. “Rio Tietê – História do Rio”, <http://www.riotiete.com.br/historia.html> (2014).
4. “Rio Tietê e seu Potencial Hidrelétrico”, <https://prezi.com/bpphhxbhtfto/rio-tiete-e-seu-potencial-hidreletrico/> (2015).
5. “Cadernos de Recursos Hídricos, Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil”. *Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília - Distrito Federal, Vol.1*, pp.147-159 (2005).
6. A. G. Maia, “As Conseqüências do assoreamento na operação de reservatórios formados por barragens”, pp. 50 (2006).
7. “Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Council of Ministers of the Environment”, [www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines;index.html/ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/317](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines;index.html/ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/317) (2001).
8. C. A. ALMEIDA, O. ROCHA, “Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê”, *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, Vol 1*, pp.141-145 (2006).
9. S. A. SILVA, R. L. FRANKLIN, W. L. SILVA, D. I. T. FÁVARO, “Metal, Trace and Rare Earth Element assessment in a sedimentary profile from promissão reservoir, São Paulo state, Brazil, by INAA”, *INAC 2015*, São Paulo, 4-9 Outubro, pp. 4-11 (2015).
10. CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). ***Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Summary Tables***. 2002. Disponível em: <http://sts.ccme.ca/>. Acesso em julho 2017.
11. J. M. A. LENIHAN, S. J. THOMSON, "Activation analysis - principles and applications", Academic Press, London and New York, 1965.
12. P. BODE, “Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory”, *Interfaculty Reactor Institut, Delft, Netherlands*, pp.147 (1996).
13. F. C. GOMES, J. M. GODOY, M. L. D. P. GODOY, Z. L. CARVALHO, R. T. LOPES, J. A. SANCHEZ-CABEZA, L. D. LACERDA, J. C. WASSERMAN, “Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study”, *Marine Pollution Bulletin, Vol.59*, pp. 123-133 (2009).
14. S.R. TAYLOR & S.M. MC LENNAN. *The Continental Crust: its composition and evolution*. Oxford, London: ***Blackwell Scientific***, ISBN 0 632 011483, 1985.



**Tabela 1. Resultados de concentração (mg kg<sup>-1</sup>), das amostras de sedimentos do ponto 1, reservatório de Promissão, por INAA**

prof(cm)		Elemento	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hf	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
0-2,5	PRO01	Ca	8,5	558	60	19577	156	17,2	105	6,5	2,24	66743	2,62	5,5	69	0,44	582	56	58	1,60	19,49	8,8	2,5	1,1	17,7	2,9	2,9	74,8
		Desv Pad	0,4	55	0	721	3	0,1	4	0,3	0,07	508	0,02	0,1	1	0,05	9	10	16	0,03	0,01	1,1	0,2	0,2	0,0	0,6	0,1	6,5
	PR0102	Ca	10,9	363	77	19216	137	13,3	113	5,0	1,65	67339	2,34	6,2	61	0,35	522	47	46	2,51	17,51	6,9	2,8	1,0	16,6	2,1	2,2	67,0
2,5 - 5,0		Desv Pad	0,0	57	1	910	6	0,1	3	0,2	0,06	905	0,33	0,3	1	0,00	21	2	3	0,40	0,17	0,6	0,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
	PR0103	Ca	10,6	354	71	19364	149	15,5	104	5,0	1,86	66526	2,53	5,7	64	0,38	528	49	58	2,29	17,99	7,1	2,7	0,9	17,1	2,4	2,4	65,4
5,0 - 7,5		Desv Pad	0,3	59	3	1409	3	0,8	2	0,1	0,05	3434	0,62	0,0	3	0,03	23	2	9	0,61	0,77	2,1	0,3	0,1	1,0	0,2	0,1	4,2
	PR0104	Ca	7,7	368	54	22870	141	11,9	151	4,1	1,89	52871	2,40	8,8	69	0,29	668	55	45	2,33	15,64	8,2	4,1	0,9	17,2	2,3	2,2	52,3
7,5 - 10,0		Desv Pad	0,5	54	3	4587	6	0,6	6	0,4	0,20	842	0,35	0,2	3	0,05	35	18	4	0,80	0,92	0,5	0,8	0,1	0,5	0,3	0,4	3,4
	PRO0105	Ca	2,6	288	11	23583	124	9,7	176	3,3	1,92	30062	3,25	10,5	62	0,36	787	37	36	0,71	12,71	6,6	3,6	0,7	13,6	2,2	2,2	31,1
10,0 - 12,5		Desv Pad	0,0	33	2	1020	3	0,1	18	0,6	0,09	255	0,65	0,7	2	0,06	18	3	0	0,17	0,04	0,5	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	10,7
	PRO0106	Ca	2,0	406	5	23153	123	9,2	177	2,7	1,80	25055	0,00	11,4	63	0,32	914	34	44	0,42	11,73	6,8	3,5	0,9	13,5	2,6	2,2	35,8
12,5 - 15,0		Desv Pad	0,4	87	1	2315	1	0,4	4	0,2	0,06	984	0	0,5	0	0,05	35	4	10	0,08	0,52	0,6	0,0	0,1	0,5	0,1	0,2	7
	PR00107	Ca	1,5	315	4	22788	106	8,3	155	2,5	1,56	20566	2,25	10,6	56	0,27	981	33	34	0,36	10,04	6,7	3,3	0,7	11,9	2,2	1,9	30,5
15,0 - 17,5		Desv Pad	0,2	12	0	354	3	0,0	6	0,2	0,01	134	0,59	0,7	2	0,00	27	2	12	0,01	0,06	1,1	0,2	0,0	0,7	0,3	0,2	1,8
	PRO0108	Ca	1,7	311	4	18506	97	8,1	154	2,1	1,52	17780	2,09	10,6	51	0,25	947	30	39	0,36	9,38	6,0	3,3	0,5	10,7	2,1	1,8	31,0
17,5-20,0		Desv Pad	0,0	68	0	2941	0	0,1	2	0,1	0,02	400	0,3	0,1	1	0,01	89	0	2,4	0,03	0,24	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	3,0
	PR00109	Ca	2,7	462	5	17929	108	11,5	148	2,2	1,69	20668	1,95	9,6	52	0,30	876	24	27	0,37	9,50	6,4	3,5	0,8	12,0	2,0	1,9	32,5
20,0- 22,5		Desv Pad	0,1	95	1	475	1	0,0	9	0,3	0,08	110	0,3	1,7	0	0,03	27	1	8	0,06	0,02	0,4	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	5,5
	PRO0110	Ca	2,5	518	8	25709	177	14,4	196	3,8	2,42	33675	3,91	9,1	82	0,33	635	49	37	0,39	17,13	8,6	4,9	1,1	17,7	3,2	2,7	46,0
22,5 - 25,0		Desv Pad	0,0	73	0	1369	2	0,1	8	0,1	0,01	321	0,32	0,1	0	0,02	41	1	7	0,00	0,01	1,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3
	PR00111	Ca	2,1	615	2	31364	222	13,3	247	3,9	3,10	27585	4,51	11,5	107	0,38	817	71	46	0,47	19,14	5,3	6,3	1,3	23,3	2,8	3,2	44,6
25,0 - 27,5		Desv Pad	0,2	41	0	1561	0	0,4	5	0,0	0,00	864	0,09	0,9	1	0,06	8	5	4	0,07	0,61	0,33	0,1	0,3	0,4	0,5	0,2	4,9
	PR00112	Ca	1,5	589	2	18775	234	11,7	267	4,1	3,18	28705	5,08	12,5	117	0,44	852	73	59	0,44	20,13	6,5	6,7	1,8	25,0	4,6	3,1	47,2
27,5 - 30,0		Desv Pad	0,5	55	0	1235	5	0,6	7	0,4	0,26	761	0,94	0,2	3	0,02	36	1	5	0,02	0,74	0,4	0,5	0,5	1,9	0,1	0,1	5,0
	PR01013	Ca	1,4	555	1	33481	241	12,6	255	3,9	3,54	28582	4,14	14,5	118	0,42	936	57	59	0,37	20,56	13,8	6,3	0,9	23,2	3,4	3,2	51,0

30,0 - 32,5		Desv Pad	0,2	51	1	2164	1	0,0	2	0,2	0,07	27	0,46	0,1	1	0,01	13	6	6	0,01	0,39	0,5	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	6,0
	PRO0114	Ca	1,4	594	2	33715	251	12,8	267	3,9	3,56	30110	4,68	4,7	122	0,39	976	48	54	0,35	20,97	14,2	6,7	1,3	24,5	4,6	3,2	54,1
32,5 - 35,0		Desv Pad	0,2	24	0	528	6	0,3	3	0,3	0,04	172	0,59	0,6	2	0,01	26	6	NC	0,03	0,04	0,1	0,3	0,1	1,8	0,2	0,2	4,1

Ca – concentração; Desv Pad: desvio padrão

**Tabela 2. Resultados de concentração (mg kg<sup>-1</sup>), das amostras de sedimentos do ponto 3, reservatório de Promissão, por INAA**

Prof (cm)		Elementos	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hf	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
	PRO0301	Ca	10,51	686	63,1	19687	137	15,3	103	5,0	1,96	78942	3,11	5,24	58,7	0,34	527	30	55	3,0	18,8	5,9	2,8	0,8	15,3	2,9	2,6	76
0 - 2,5		Desv Pad	0,01	72	0,3	2181	3	0,3	5	0,2	0,04	2281	0,38	0,09	0,2	0,06	3	1	5	0,8	0,6	2,8	0,0	0,2	0,6	0,1	0,2	1
	PRO0302	Ca	12,13	338	91,9	17999	129	14,9	92	4,7	1,77	68762	2,48	5,11	54,9	0,27	532	23	29	3,1	16,4	7,0	2,6	1,0	13,8	2,9	2,1	65
2,5 - 5		Desv Pad	1,03	6	3,1	1164	2	0,2	1	0,0	0,05	1637	0,4	0,43	2,4	0,01	19	4	2	0,8	0,4	0,4	0,0	NC	0,3	0,0	0,0	7
	PRO0303	Ca	10,37	466	86,6	20370	165	16,9	107	4,9	2,22	75705	2,74	5,72	70,0	0,37	571	50	49	4,4	20,1	8,6	3,3	1,1	16,7	2,6	2,3	64
5,0 - 7,5		Desv Pad	0,25	53	0,9	1680	0	0,1	4	0,6	0,01	360	0,4	0,03	0,5	0,01	2	1	1	0,3	0,1	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	6
	PRO0304	Ca	8,34	399	28,0	21448	163	16,9	109	5,4	2,34	74927	3,49	6,15	70,5	0,45	617	54	47	1,9	21,7	8,9	3,4	1,2	17,7	2,8	2,6	75
7,5 - 10		Desv Pad	0,56	53	4,4	4143	1	0,1	2	0,0	0,06	1221	0,09	0,13	0,8	0,06	107	4	4	0,8	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	4
	PRO0305	Ca	5,59	287	18,6	20595	157	16,9	106	5,4	2,27	70894	3,33	5,87	69,1	0,44	505	56	70	1,5	21,3	9,0	2,8	1,0	17,3	3,2	2,5	69
10,0 - 12,5		Desv Pad	0,23	6	0,1	1889	7	0,0	4	0,3	0,05	974	0,4	0,02	0,6	0,02	39	2	2	0,5	0,3	0,4	0,4	0,1	0,5	0,2	0,1	1
	PRO0306	Ca	5,79	463	16,9	19074	156	16,4	104	5,2	2,27	66636	3,44	5,55	67,0	0,39	525	51	59	1,2	20,5	8,6	3,1	0,9	16,9	2,5	2,4	71
12,5 - 15		Desv Pad	0,62	43	0,1	2554	2	0,1	0	0,2	0,05	427	0,18	0,07	0,6	0,02	5	2	2	0,2	0,1	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0	0,1	0
	PRO0307	Ca	6,35	384	20,5	24800	184	17,8	109	6,6	2,42	68251	3,23	6,07	74,8	0,41	589	63	50	1,1	22,1	8,4	3,3	0,8	19,4	3,3	3,1	78
15,0 - 17,5		Desv Pad	0,21	73	0,7	593	4	0,3	0	0,2	0,03	931	0,06	0,21	0,4	0,05	8	1	13	0,1	0,4	2,0	0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	1
	PRO0308	Ca	6,97	0	17,5	23710	174	15,8	99	5,8	2,54	57068	0,00	6,42	69,9	0,45	637	63	41	0,8	21,2	8,5	3,1	0,6	18,8	2,8	3,0	84
17,5 - 20		Desv Pad	0,13	0	2,2	217	3,5	0,5	4	0,2	0,04	794	0	0,14	0,4	0,06	5	1	5	0,1	0,5	1,3	NC	0,2	NC	0,4	0,4	4
	PRO0309	Ca	5,93	359	11,5	20621	160	17,8	88	6,0	2,51	47440	3,02	6,02	66,3	0,47	815	62	71	0,6	20,8	9,2	2,6	1,1	16,8	3,0	3,0	0
20,0 - 22,5		Desv Pad	0,38	153	0,2	2788	3	0,1	2	0,0	0,01	233	NC	0,01	0,9	0,01	9	2	4	0,1	0,0	0,2	0,2	0,0	0,3	0,1	0,1	0
	PRO0310	Ca	5,01	379	11,1	23400	142	16,6	80	5,7	2,26	41352	3,36	5,78	61,1	0,55	827	63	59	1,0	20,2	9,0	2,4	1,0	15,7	3,3	2,9	89

22,5 - 25		Desv Pad	0,15	107	0,2	5118	6	0,7	6	0,3	0,06	2062	0,40	0,36	1,3	0,10	29	3	2	0,2	0,9	0,7	0,5	0,1	1,0	0,1	0,1	4
	PRO0311	Ca	6,32	482	18,5	23762	138	15,6	88	5,7	2,12	47934	3,94	6,38	63,2	0,46	842	50	79	1,2	21,4	8,9	2,9	0,9	16,7	3,2	3,7	98
25,0 - 27,5		Desv Pad	0,31	5	0,2	1427	3	0,3	0	0,1	0,11	100	NC	0,07	0,0	0,01	12	10	4	0,1	0,1	0,7	0,3	0,1	0,0	0,2	0,6	0
	PRO0312	Ca	6,85	210	36,8	22811	133	174,1	94	6,1	1,97	50870	2,04	5,89	60,4	0,43	702	49	62	1,5	20,1	7,9	2,5	1,2	15,7	3,1	3,5	166
27,5 - 30,0		Desv Pad	0,16	70	0,6	1206	8,6	322	4	0,3	0,23	1051	0,6	0,58	0,1	0,03	6	2	6	0,1	0,4	0,6	0,5	0,8	1,1	0,1	0,9	112
	PRO0313	Ca	7,34	225	31,5	17126	161	16,7	108	5,6	2,28	70952	2,04	6,32	69,4	0,43	529	60	32	1,7	20,5	8,7	3,2	0,8	17,5	2,6	3,0	76
30,0 - 32,5		Desv Pad	0,02	73	1,0	936	4	0,4	1	0,1	0,04	1542	0,6	0,02	0,2	0,02	7	6	6	0,4	0,3	0,6	0,5	0,1	0,4	0,4	0,4	5
	PRO0314	Ca	6,39	126		18636	154	15,0	103	5,8	2,20	60438	1,24	6,30	68,3	0,36	552	62	51	1,1	20,3		2,8	0,7	16,5	2,7	2,4	83
32,0 - 35		Desv Pad	0,56	16		3404	12	1,0	6	0,3	0,17	4300	0,5	0,32	1,9	0,06	12	13	0	0,1	1,3		0,5	0,1	1,8	0,6	0,0	9
	PRO0315	Ca	5,96	291	19,7	23637	166	16,5	100	6,1	2,17	58344	3,44	6,59	69,0	0,45	687	60	57	0,8	21,9	9,7	2,8	0,9	18,2	2,2	3,0	88
35,0 - 37,5		Desv Pad	0,86	79	0,2	1213	1	0,1	1	0,1	0,06	301	0,45	0,05	0,8	0,00	22	7	0	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	5
	PRO0316	Ca	5,04	298	17,4	21806	156	17,4	94	6,1	1,99	49510	3,35	6,25	65,0	0,42	777	53	69	0,9	21,0	9,4	2,6	0,9	16,9	2,2	2,8	88
37,5 - 40		Desv Pad	0,36	21	5,1	538	4	0,4	2	0,0	0,01	1022	0,56	0,23	2	0,01	14	7	7	0,3	0,5	0,6	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	5
	PRO0317	Ca	4,99	358	18,5	17683	146	18,2	88	5,7	2,10	45865	4,20	22,67	63,4	0,49	772	50	60	0,7	21,1	9,3	2,4	0,8	16,3	2,5	3,0	95
40,0 - 42,5		Desv Pad	0,37	38	2,1	3559	3,1	0,4	3	0,3	0,22	1072	0,5	18,64	1,9	0	15	6	3	0,1	0,5	0,6	0,1	0,4	1,4	0,6	0,1	10
	PRO0318	Ca	3,74	512	8,9	22885	140	15,4	79	6,2	2,10	36288	3,21	6,31	64,1	0,49	856	53	78	0,8	22,3	9,7	2,3	1,0	16,6	3,5	3,4	102
42,5 - 45		Desv Pad	0,93	70	0,0	2071	1	0,3	0	0,5	0,05	247	0,34	0,03	0,2	0,02	32	4	0	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	1
	PR0319	Ca	5,58	439	4,4	24977	134	13,7	86	7,4	2,47	34292	2,86	6,55	67,1	0,51	1017	59	95	1,3	22,9	10,3	2,3	1,8	17,1	2,2	3,2	97
45,0 - 47,5		Desv Pad	0,86	3	0,8	624	3	0,4	5	0,5	0,00	485	0,60	0,26	0,3	0,05	39	16	13	0,2	0,4	2	0,2	0,5	0,2	1,5	0,1	4
	PR0320	Ca	2,57	330	1,4	20140	128	11,9	79	8,4	2,28	28963	3,34	6,17	67,5	0,48	1226	58	114	0,3	20,8	10,8	2,2	1,2	17,2	3,2	3,2	83
47,5 - 50,0		Desv Pad	0,15	9	0,3	205	2	0,1	1	0,4	0,05	375	1,04	0,22	1,7	0,04	44	18	6	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,9	0,0	0,1	3

Ca – concentração; Desv Pad: desvio padrão