

Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande)

Larissa Souza Silva¹
Francisco Jorge Ferreira²
Déborah Inês Teixeira Fávaro¹

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

²Setor de Química Inorgânica - ELAI
Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Av. Professor Frederico Hermann Jr. 345
São Paulo, SP, Brazil
CEP 05459-900

larascroft@hotmail.com
fferreira@sp.gov.br
defavaro@ipen.br

*Autora correspondente

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a concentração de metais tóxicos Cd, Cr, Cd, Hg, Ni, Pb e Zn e o semi-metal As e de outros metais de interesse, em amostras de sedimento superficial coletadas em pontos estratégicos no Sistema Billings (incluindo os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga), em duas campanhas de coleta. Para avaliar os níveis de contaminação antrópica foram calculados o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (*IGeo*), além de utilizar os valores orientadores TEL e PEL de concentração estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) e adotados pela CETESB. De maneira geral, os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram valores acima de PEL para a maioria dos pontos analisados, resultando na classificação de péssima qualidade dos sedimentos analisados. Os metais Cd e Hg estiveram entre TEL e PEL para a maioria dos pontos, em ambas as campanhas. Os resultados indicaram um maior comprometimento do reservatório Billings com relação ao teor de metais tóxicos. O cálculo do FE apresentou enriquecimento para os elementos Al, Ba, Fe, Mn, Sb e Se nos pontos analisados, apontando provável contribuição de origem antrópica. O cálculo de *IGeo* apontou a contaminação dos reservatórios somente por Ba, Sb e Se. Este estudo evidenciou a necessidade de um monitoramento frequente da qualidade do sedimento nos Reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande, como procedimento indispensável para avaliação periódica da qualidade da bacia, considerando sua importância no fornecimento de água para a Região Metropolitana de São Paulo.

Palavras chave: metais tóxicos, sedimentos, Complexo Billings

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the concentration of toxic metals Cd, Cr, Cd, Hg, Ni, Pb and Zn and semi metal As and some other metals in bottom sediment samples collected in the Billings System (including the Rio Grande and the Guarapiranga Reservoirs), in two sampling campaigns. To evaluate the levels of anthropogenic contamination, the enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (*IGeo*) were calculated, and oriented values TEL and PEL established by CCME (Canadian Council of Ministers of The Environment) and adopted by CETESB (Environmental Company of Sao Paulo State) were applied. In general, the elements As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn presented values above PEL for most sampling points, resulting in classification of bad quality of the sediments analyzed. The metals Cd and Hg were between TEL and PEL levels for most sampling points, in both campaigns. Billings Reservoir showed the worst situation in relation to the toxic metal concentration levels. The EF presented enrichment for Al, Ba, Fe, Mn, Sb and Se in the points analyzed, indicating possible contribution of anthropogenic origin. The *IGeo* values indicated contamination of Ba, Sb and Se. This study evidenced the need for frequent monitoring of the sediment quality in the Billings, Guarapiranga and Rio Grande Reservoirs as an indispensable procedure for periodic evaluation of the basin quality, considering their importance for Metropolitan Region of São Paulo water supply.

Key words: Toxic Metals, Sediment, Billings Complex

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios são sistemas aquáticos construídos em consequência do crescimento industrial e socioeconômico do Brasil, com a finalidade de gerar energia elétrica. Com a construção dos reservatórios surgiram em grande quantidade os ecossistemas lacustres artificiais, o que resultou em alterações hidrológicas, atmosféricas e biológicas, devido aos impactos ambientais ocorridos durante e após a construção dos reservatórios, em decorrência da mudança do solo no entorno das obras (CETESB, 2016; Esteves, 1998).

O represamento das águas é responsável pela mudança nesses regimes, passando de lótico (comum aos rios) para lêntico, reduzindo o fluxo e a velocidade das águas, o que favorece a deposição de partículas em suspensão, acumulando-as no fundo dos reservatórios, resultando em sedimentação (CETESB, 2016; Esteves, 1998).

O sedimento é constituído por uma fração de material orgânico e outra de material inorgânico, variando em proporção, tamanho de partículas e em composição, conforme a dinâmica do local de estudo, uma vez que o sedimento é resultado dos processos de intemperismo e erosão sobre as rochas e minerais e, também, de processos químicos e biológicos naturais do ecossistema aquático e da deposição da matéria orgânica nesses ambientes (Campagnoli *et al*, 2001; Quinágua, 2006; Mudroch & Macknight, 1991; Moreira & Boaventura, 2003).

Os metais podem estar presentes no sedimento devido à ação antrópica em relação ao ecossistema aquático em estudo. De acordo com a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), alguns metais, como por exemplo, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel e zinco, podem representar a interferência humana sobre o meio aquático (CETESB, 2016).

Vários estudos já foram desenvolvidos visando o diagnóstico da problemática da contaminação dos recursos hídricos, na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, por efluentes urbanos e industriais, através da avaliação da concentração de metais tóxicos em sedimentos e águas.

Cardoso-Silva *et al* (2014) desenvolveram um trabalho na represa Billings analisando as variáveis físico-químicas, além dos nutrientes em amostras de água. Os autores concluíram que as águas apresentaram sinais de degradação e elevado grau de trofia.

Franklin (2010) realizou um estudo no reservatório Billings, braço Rio Grande, analisando

sedimentos superficiais e testemunhos, com o objetivo de quantificar metais tóxicos e elementos traço. Concluíram que é importante o constante monitoramento do reservatório devido às altas concentrações de Hg total e Hg orgânico obtidos nesse estudo, além de outros metais tóxicos.

Guimarães (2011) analisou amostras superficiais em 5 pontos do reservatório Guarapiranga, com objetivo de quantificar as concentrações de metais pesados e elementos traço. Verificou a presença de metais tóxicos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em altas concentrações nos sedimentos, acima dos valores TEL e PEL.

Pompêo *et al* (2013) em um estudo sobre biodisponibilidade dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos do reservatório Guarapiranga, encontraram valores acima de PEL para Cd, Cu e Ni. Concluíram que os altos valores de Cu, eram provenientes da presença de CuSO_4 e no caso do Cd, os à presença de indústrias de pigmentos e plásticos, como prováveis fontes de contaminação.

Faustino (2015) realizou um estudo com desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por ICP OES. Foram identificados 12 elementos metálicos nas águas ao longo da represa Guarapiranga. As altas concentrações de Ca, Na e K, em todos os pontos de coleta, mostrou que esses elementos são característicos da geologia da região.

Silva (2016) analisou a qualidade das águas e sedimentos em relação aos metais tóxicos, no reservatório Guarapiranga. Concluiu que a ocupação no entorno do reservatório é a principal causa de impactos relacionados à carga orgânica, agravando a qualidade das águas do reservatório.

Além dos estudos mencionados acima, o presente estudo teve por objetivo contribuir com a avaliação e discussão da qualidade ambiental de sedimentos superficiais, coletados no Sistema Billings (incluindo os Reservatórios Rio Grande e Guarapiranga), por meio da avaliação da concentração de metais (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn) e dos semi-metais As, Sb e Se. Além dos pontos de monitoramento da CETESB, foram amostrados também outros pontos importantes, com um histórico de poluição considerável (SMA/CEA, 2010; SMA/CPLA, 2010), complementando as informações da CETESB sobre a qualidade dos sedimentos desses reservatórios. Esses reservatórios são de grande importância, uma vez que garantem o abastecimento de água para grande parte da população da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende pontos do Complexo de Represas Billings e Guarapiranga, situados na UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Bacia Hidrográfica do Alto Tietê) e catalogados nos estudos da CETESB (CETESB, 2016).

A Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings é uma sub-bacia da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, localizada na porção sudeste da RMSP, entre as latitudes 23° 42' e 23° 45' S e longitudes 46° 27' e 46° 42' W, e a 746,5 m de altitude. Sua área de drenagem corresponde a 582,8 km² e abrange integralmente o município de Rio Grande da Serra e parcialmente os municípios de Diadema, Ribeirão Pires, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo (SMA/CPLA, 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Durante a amostragem foram determinados, *in situ*, parâmetros físico-químicos da água: oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH e temperatura com o auxílio de sondas, eletrodos e equipamentos eletrométricos portáteis disponíveis no Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos da CETESB. Todos os procedimentos de coleta e equipamentos utilizados, se encontram apresentados em Franklin (2010).

Os pontos foram escolhidos dentro do projeto FEHIDRO (*Fundo Estadual de Recursos Hídricos*) da CETESB, por apresentarem um histórico de contaminação, devido à ocupação urbana em torno dos reservatórios, sofrendo os impactos do descarte de efluentes industriais e domésticos em seus mananciais (SMA/CEA, 2010; SMA/CPLA, 2010). Os pontos BILL 02100, RGDE 02900 e GUAR 00900, fazem parte do monitoramento anual da rede de monitoramento da qualidade do sedimento da CETESB. O nono ponto de coleta (GUAR 00100), não apresentou material sedimentar na realização da primeira coleta (maio). Os pontos do reservatório Rio Grande (RGDE 02200 e RGDE 02900), não foram coletados na primeira campanha de coleta, por problemas de amostragem.

O ponto BILL 02030 representa o monitoramento da qualidade das águas na entrada do reservatório. É receptor de grande quantidade de carga orgânica (recebimento das águas do rio Pinheiros) e sofre com a descarga de esgotos e/ou

O ponto GUAR 00900 representa o trecho inicial do reservatório e sofre com o impacto da presença de algicida a base de sulfato de cobre.

A Bacia Hidrográfica do Reservatório Guarapiranga, localiza-se na porção sudoeste da RMSP, entre a latitude 23° 43' S e longitude 46° 32' W e altitude de 740 m, abrangendo parcialmente os municípios de Cotia, Embu, Itapeverica da Serra, Juquitiba, São Lourenço da Serra e São Paulo e integralmente o município de Embu Guaçu. Possui área de drenagem de 638 km² (Campagnoli *et al*, 2001; SMA/CEA, 2010).

O Reservatório Rio Grande localiza-se na RMSP entre os municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra e pertence à sub-bacia do Reservatório Billings. Suas águas constituem parte do abastecimento da RMSP (SMA/CPLA, 2010).

As coletas foram realizadas em nove pontos escolhidos pela CETESB: (BITQ 00100, BILL 02100, RGDE 02200, BILL 02030, BILL 02500, BILL 02900, RGDE 02900, GUAR 00900, GUAR 00100), em duas campanhas de coleta: maio e novembro de 2015 (períodos de seca e chuvas). A Figura 1 apresenta a localização e a Tabela 1, a descrição dos pontos amostrados.

efluentes em consequência das moradias irregulares em seu entorno. Suas águas são esverdeadas devido à presença de algas.

O ponto BILL 02100 sofre com a descarga de esgotos e/ou efluentes em suas águas, possui moradias irregulares em seu entorno e eutrofização das águas e por consequência, a presença de algas.

O ponto BILL 02500 representa o trecho intermediário do reservatório, apresenta área verde em seu entorno, com poucas habitações e indústrias em suas redondezas. Área considerada preservada.

O ponto BILL 02900, representa o trecho final do reservatório, possui área verde em seu entorno, porém com menor contribuição de impactos de origem antrópica. Área considerada preservada.

O ponto BITQ 00100 representa uma área bastante eutrofizada do reservatório, mas sem moradias em seu entorno. Reflete a qualidade das águas na saída do reservatório: reversão do braço do Taquacetuba para o reservatório Guarapiranga e o Summit Control.

Região densamente povoada em seu entorno e como consequência, recebe um grande volume de esgotos não tratados.

O ponto GUAR 00100 representa a transposição das águas da Billings para a Guarapiranga.

O ponto RGDE 02900 representa a qualidade das águas destinadas ao abastecimento público, pois está localizado próximo a captação da SABESP. O ponto RGDE 02200 representa o trecho inicial do reservatório, que recebe as águas dos córregos Rio Grande e Ribeirão Pires, principais fontes de poluição do reservatório.

A qualidade das águas que afluem aos reservatórios do complexo Billings, relaciona-se estreitamente às características de uso e ocupação do solo nas áreas da bacia, assim como à disponibilidade da infraestrutura sanitária e seu respectivo nível de eficiência operacional. (SMA, PDPA, 2010)

Segundo os documentos relativos aos Planos de Desenvolvimento e Proteção Ambiental (PDPA) da bacia hidrográfica do reservatório Billings (SMA/PDPA, 2010) e do Guarapiranga (SMA/CEA, 2010), as origens das cargas poluidoras nesses reservatórios podem ser atribuídas, genericamente, às seguintes fontes: **em áreas rurais**: atividades agrícolas, dependendo do tipo de cultura e do uso de fertilizantes e defensivos (fortemente associados a eventos de chuva); atividades pecuárias, dependendo do tipo de rebanho e das técnicas utilizadas; mineração em atividade ou abandonada (de alto potencial poluidor); chácaras de lazer e recreação (esgotos domésticos e lixo gerado) e áreas pouco alteradas como matas, capoeiras, campo, etc que produzem cargas devido à decomposição de matéria orgânica vegetal; **em áreas urbanas**: esgotos domésticos, por meio de lançamentos diretos, descargas permanentes ou acidentais, ligações clandestinas, etc; efluentes líquidos de estabelecimentos industriais, comerciais e de serviço; resíduos sólidos; movimento de veículos (desgaste de pavimentos, resíduos de pneus, óleos, lubrificantes, etc); lavagens de quintais e jardins, calçadas, ruas e grandes áreas; erosão de áreas com solo nu, ou trabalhos de terraplenagem e finalmente, lavagem de materiais de construção em obras públicas ou particulares.

As amostras de sedimento superficial foram coletadas com amostrador *Van Veen* e efetuadas segundo os procedimentos descritos no documento

“**Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**”, da Agência Nacional de Águas (ANA) e CETESB (2016).

O sedimento coletado foi seco em estufa ventilada a 40°C até massa constante, peneirado (malha < 2 mm), macerado em almofariz de ágata e peneirado novamente na fração de 125 mesh e armazenado.

A digestão das amostras e do material de referência foi feita utilizando-se micro-ondas CEM, modelo MDS-2100, de acordo com o método 3051a da US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) (USEPA, 2007). Cerca de 500 mg de amostra e 250 mg de material de referência foram pesados diretamente nos tubos. Adicionaram-se 10 mL de HNO₃ conc P.A. da Merck e também, para a extração de alguns elementos mais refratários (Ag, Al, Ba, Cr, Fe, Mg e Sb), HCl conc. P.A. da Merck, na proporção 3:1. Ao término do programa de aquecimento, o conteúdo foi filtrado e avolumado a 50 mL. Foram determinados os metais Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn e os semi-metais As, Sb e Se pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), no equipamento de ICP OES Thermo Scientific, modelo iCAP6300 Duo e a determinação de Hg, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS), com o equipamento FIMS-100 da Perkin Elmer, ambos do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB. Para a determinação de Hg total, utilizou-se a mesma solução digerida para leitura dos metais por ICP OES. Para validação dessas metodologias, em termos de precisão e exatidão, utilizou-se o material de referência *Sandy Clay Soil* (CRM 049 (Sigma)), que possui valores de concentração certificados para os elementos analisados, via digestão ácida da amostra, segundo o procedimento 3051a da USEPA.

A análise granulométrica foi realizada de acordo com a norma CETESB L 6.160 (CETESB, 1995), no Laboratório de Química de Limeira da CETESB. A quantificação de nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), foi realizada no Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, segundo o método 4500-Norg C Semi Micro Kjeldahl Method, (APHA, 1999).

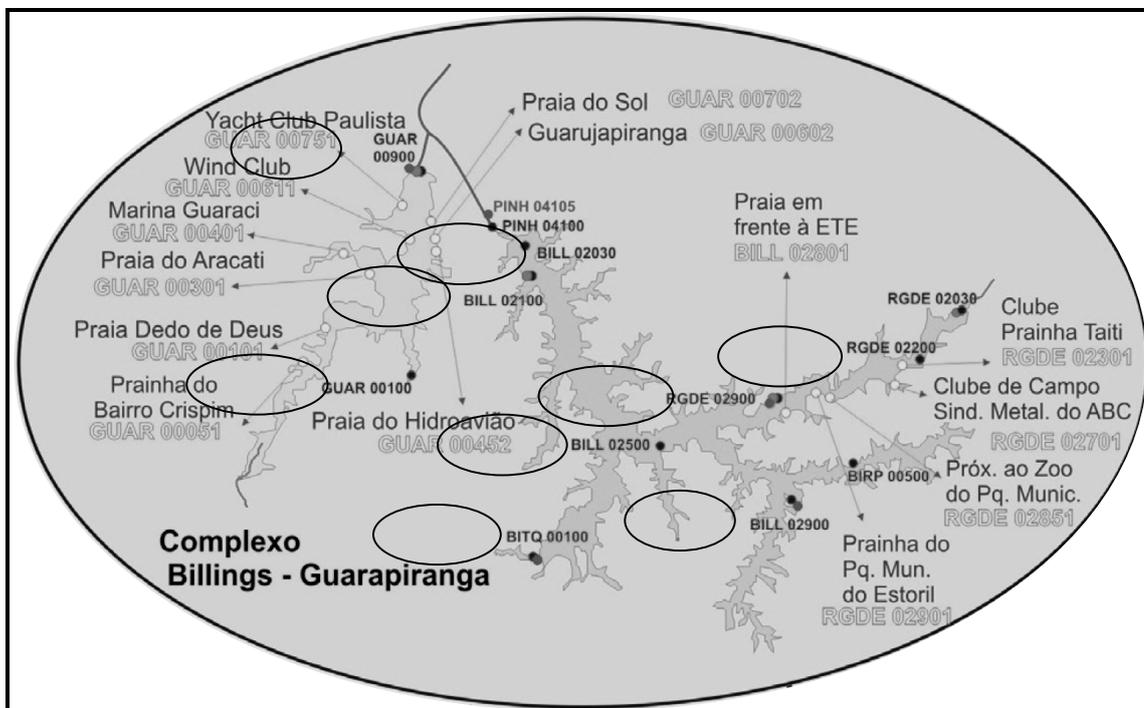
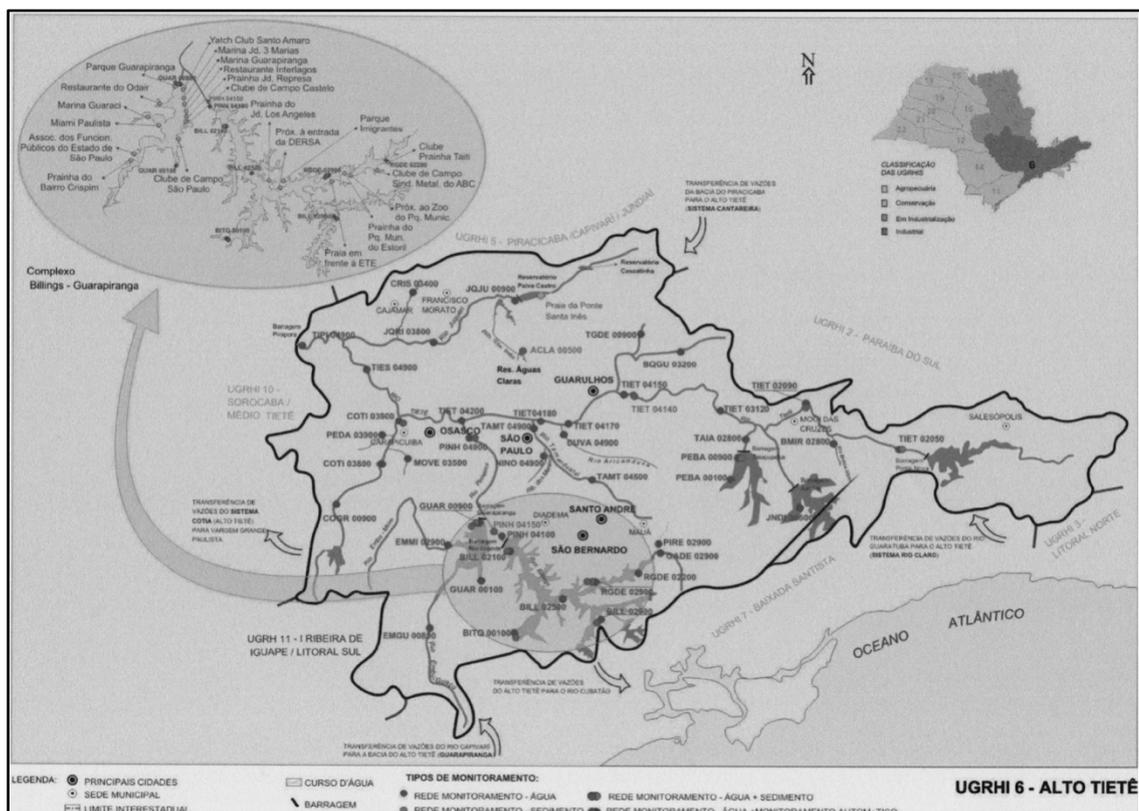


Figura 1
 Mapa da UGRHI-6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê) (CETESB, 2016) e com destaque os pontos de coleta (CETESB, 2013)

Tabela 1 Locais de amostragem, datas de coleta e respectivas coordenadas geográficas na UGRHI 6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Bacia Hidrográfica do Alto Tietê).

| Descrição | Código da Amostra | Localização | Município | Latitude (S) | Longitude (W) | Coletas |
|-------------------------------|-------------------|--|-----------|--------------|---------------|--|
| Braço do Ribeirão Taquacetubá | BITQ 00100 | Na Baía situada no final da Rua Tomekichi Inouye - Captação da SABESP | SP | 23 50 41 | 46 39 20 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| Reservatório Billings | BILL 02100 | No meio do corpo central, na direção do braço do Bororé | SP | 23 44 57 | 46 38 52 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| | BILL 02030 | No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira | SP | 23 43 04 | 46 39 51 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| | BILL 02500 | No meio do corpo central, sob a ponte da Rodovia dos Imigrantes | SBC | 23 47 27 | 46 35 54 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| Reservatório Rio Grande | BILL 02900 | Próximo à barragem reguladora Billings-Pedras (Summit Control) | SBC | 23 49 04 | 46 24 16 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| | RGDE 02200 | No Clube Prainha Tahiti Camping Náutica, na altura do km 42 da Rodovia SP-31 | SBC | 23 44 23 | 46 26 44 | - ¹ 12/11/2015 ² |
| | RGDE 02900 | Próximo à Rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP | SBC | 23 46 07 | 46 32 00 | - ¹ 12/11/2015 ² |
| Reservatório Guarapiranga | GUAR 00900 | Na captação da SABESP, junto à casa de bombas | SP | 23 40 27 | 46 43 40 | 21/05/2015 ¹ 12/11/2015 ² |
| | GUAR 00100 | No meio do braço do Rio Parelheiros, no bairro Balneário São José | SP | 23 45 15 | 46 43 37 | - ¹ 12/11/2015 ² |

¹1ª campanha; ²2ª campanha

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados de parâmetros físico-químicos, Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e granulometria

Os resultados dos parâmetros físico-químicos da água, medidos *in situ*, na 1ª campanha de coleta, estão apresentados na Tabela 2, para o reservatório Billings e braço Taquacetuba. Por problemas operacionais, não foram realizadas essas análises no reservatório Guarapiranga. Os equipamentos utilizados para as análises de campo foram: Sondas

Multiparâmetro, marca YSI (Yellow Spring Instruments), modelo série 6; medidor de Oxigênio Dissolvido, marca YSI, modelo Pro ODO; medidor de pH, marca Mettler Toledo, modelo SevenGo (SG8) e medidor de Condutividade, marca WTW, modelo 1970i.

Tabela 2. Resultado das análises *in situ* (parâmetros físico-químicos)

| Amostras | Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | Oxigênio dissolvido (OD) (mg L^{-1}) | pH | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Transparência (m) |
|-------------------------|---|---|-----|------------------------------------|-------------------|
| BITQ 00100 (21/05/2015) | 191 | 12,1 | 9,7 | 20,5 | 0,8 |
| BILL 02100 (21/05/2015) | n.d. | 6,0 | 7,7 | 21,0 | 1,1 |
| BILL 02030 (21/05/2015) | 216 | 5,4 | 7,5 | 21,2 | 1,0 |
| BILL 02500 (21/05/2015) | 183 | 9,4 | 9,0 | 21,5 | 1,1 |
| BILL 02900 (21/05/2015) | 155 | 8,9 | 8,4 | 18,4 | 1,2 |

n.d - não determinado por problemas operacionais

Todos os pontos analisados apresentaram valores acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, indicativo de ambientes impactados, indicando alta concentração de poluentes (CETESB, 2016). Esses reservatórios sofrem com o despejo de efluentes domésticos e industriais, devido à presença de moradias irregulares e diversas indústrias em seu entorno. O potencial hidrogeniônico (pH), para os critérios de proteção à vida aquática, são fixados entre 6 e 9. Apenas os pontos BITQ 00100 e BILL 02500 apresentaram valores de pH acima de 9,0.

No presente estudo, os menores valores de OD, indicativo de águas poluídas, foram encontrados para os pontos BILL 02100 e BILL

02030, localizados na entrada do reservatório e que recebem as águas do rio Pinheiros, sendo considerados os pontos mais impactados.

Com relação aos dados de zona eufótica quanto maior o valor, maior incidência de luz no ambiente, o que caracteriza uma melhor atividade fotossintética (ESTEVES, 1998). Novamente nesse estudo, o ponto BITQ 00100 (Braço do Ribeirão Taquacetuba), foi o que apresentou o menor valor, confirmando mais uma vez, o seu grau de degradação. A Tabela 3, apresenta os resultados das determinações de NKT nas amostras de sedimentos.

Tabela 3. Concentrações e incertezas (mg kg^{-1}) de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT), nas amostras de sedimentos

| Amostras | NKT 1ª campanha | Amostras | NKT 2ª campanha |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| BITQ 00100 (21/05/15) | 4823 \pm 29 | BITQ 00100 (12/11/15) | 6743 \pm 375 |
| BILL 02100 (21/05/15) | 9029 \pm 27 | BILL 02100 (12/11/15) | 2371 \pm 373 |
| BILL 02100 (12/03/15) | 5906 \pm 31 | - | - |
| BILL 02030 (21/05/15) | 6563 \pm 34 | BILL 02030 (12/11/15) | 10825 \pm 376 |
| BILL 02500 (21/05/15) | n.d. | BILL 02500 (12/11/15) | n.d. |
| BILL 02900 (21/05/15) | n.d. | BILL 02900 (12/11/15) | 15190 \pm 375 |
| GUAR 00900 (19/03/15) | 7335 \pm 29 | - | - |
| GUAR 00900 (21/05/15) | 3258 \pm 24 | - | - |
| - | - | RGDE 02200 (12/11/15) | n.d. |
| - | - | RGDE 02900 (12/11/15) | 3577 \pm 374 |

n.d - não determinado por problemas operacionais

Por meio da análise de NKT (Tab. 3), podemos observar para a 1ª campanha, maiores valores para os pontos BILL 02100 e BILL 02030 e podem estar relacionados, principalmente, com o impacto do recebimento de carga orgânica do Rio Pinheiros, além de possuírem área de intensa urbanização ao seu redor, resultando no lançamento de efluentes domésticos sem tratamento.

O Ponto GUAR00900 (captação da SABESP), também apresentou um alto teor de NKT, provavelmente devido ao lançamento de efluentes no reservatório, uma vez que o entorno desta represa também é densamente habitado.

Observaram-se valores maiores de NKT na 2ª campanha para BITQ 00100, BILL 02030 e BILL 02900. O maior valor de NKT foi encontrado para BILL 02900, situado próximo à barragem reguladora Billings - Pedras (Summit Control).

Em geral, as principais fontes de poluição da represa Billings, além do bombeamento dos rios Tietê e Pinheiros em eventos de chuva são a

ressuspensão dos sedimentos acumulados no fundo do reservatório, o despejo de esgotos e a poluição proveniente da ocupação urbana e de atividades econômicas como indústrias e mineração (SMA/CPLA, 2010).

As principais fontes naturais de nitrogênio são a chuva, matéria orgânica e inorgânica de origem alóctone e fixação de nitrogênio dentro do próprio sistema. O ciclo do nitrogênio é bioquímico e envolve muitas transformações reguladas por atividades biológicas. Quando presente em excesso, pode ser tóxico aos seres vivos.

A Resolução CONAMA 454 (CONAMA, 2012), estabelece o valor de alerta de 4800 mg kg^{-1} , para o parâmetro NKT em sedimentos. A maioria dos pontos analisados, apresentaram valores acima desse valor, exceto um ponto do reservatório Rio Grande (RGDE 02900 (12/11/15)).

A Tabela 4, apresenta os resultados das análises granulométricas nas amostras de sedimentos, coletados na 1ª campanha.

Tabela 4. Análise granulométrica dos sedimentos coletados na 1ª campanha

| Amostras | Areia (%) | Argila (%) | Silte (%) | Classificação textual |
|----------------------------|-----------|------------|-----------|-----------------------|
| BITQ 00100 (21/05/2015) | 18,61 | 43,54 | 37,85 | argilo-siltoso |
| BILL 02100 (21/05/2015) | 6,46 | 70,78 | 22,76 | argilo-siltoso |
| BILL 02030 (21/05/2015) | 12,51 | 46,33 | 41,16 | argilo-siltoso |
| BILL 02500 (21/05/2015) | 87,14 | 2,09 | 10,77 | areia-siltica |
| BILL 02900 (21/05/2015) | 70,25 | 17,75 | 12,00 | areia-argilosa |
| GUAR 00900 (21/05/2015) | 15,27 | 52,97 | 31,76 | argilo-siltoso |

Os resultados da análise granulométrica classificaram os sedimentos como argilo-siltosos, com maior proporção de argila, sugerindo a possibilidade de uma maior concentração de metais

nesses pontos. Já os pontos BILL 02500 e BILL 02900, apresentaram maior proporção de areia e foram classificados como areia-siltica e areia-argilosa, respectivamente.

4.2. Resultados obtidos na análise de sedimentos por meio das técnicas de ICP OES e CV AAS

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise do material de referência *Sandy Clay Soil* (CRM 049 (Sigma), usado para validação das metodologias de ICP OES e CV AAS, quanto à precisão e exatidão. Foram obtidos resultados satisfatórios para a maioria dos elementos, com exceção de Al, Mn e Sb, com valores de erro relativo acima de 25% e Ag e Mn, com desvio

padrão relativo acima de 10%, comprometendo a confiabilidade dos resultados para esses elementos.

O cálculo da incerteza combinada é composto pelo cálculo da incerteza do sinal analítico do equipamento, da curva analítica utilizada no método e do processo analítico e foram calculadas por meio de planilhas de cálculo.

Tabela 5. Resultados para o material de referência *Sandy Clay Soil* (CRM 049 (Sigma) obtidos pelas técnicas de ICP OES e CV AAS (n=3)

| | Valores certificados | Valores obtidos | Desvio Padrão Relativo (%) | Erro Relativo (%) |
|-----|----------------------|-----------------|----------------------------|-------------------|
| Ag | 47,0 ± 0,6 | 43 ± 6 | 33 | 7 |
| Al | 10100 ± 770 | 18715 ± 3247 | 8 | 85 |
| As | 136 ± 1 | 133 ± 4 | 2 | 1 |
| Ba | 549 ± 5 | 545 ± 23 | 2 | 0,6 |
| Ca | 4580 ± 66 | 4575 ± 342 | 6 | 0,1 |
| Cd | 87 ± 1 | 88 ± 6 | 5 | 0,6 |
| Co | 218 ± 2 | 208 ± 15 | 6 | 4 |
| Cr | 135 ± 1 | 138 ± 8 | 3 | 2 |
| Cu | 134 ± 1 | 130 ± 11 | 7 | 2 |
| Fe | 6600 ± 125 | 6362 ± 1640 | 8 | 3 |
| Hg* | 17,8 ± 0,4 | 18 ± 2 | 11,1 | 1,1 |
| K | 6460 ± 107 | 6015 ± 517 | 11 | 7 |
| Li | 62 ± 3 | 72 ± 9 | 7 | 15 |
| Mg | 2610 ± 52 | 2384 ± 199 | 6 | 8 |
| Mn | 1110 ± 18 | 49 ± 14 | 24 | 95 |
| Na | 1500 ± 24 | 1375 ± 106 | 5 | 8 |
| Ni | 288 ± 3 | 288 ± 20 | 6 | 0,1 |
| Pb | 340 ± 3 | 338 ± 23 | 4 | 0,3 |
| Sb | 51 ± 3 | 75 ± 13 | 0 | 47 |
| Se | 203 ± 2 | 207 ± 16 | 1 | 2 |
| Zn | 433 ± 4 | 439 ± 31 | 6 | 2 |

n – número de determinações; Hg* - CV AAS

4.3. Comparação com os valores orientadores TEL e PEL

As Tabelas 6 e 7 apresentam todos os resultados obtidos nas análises de sedimento por ICP OES e CV AAS. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para os metais tóxicos juntamente com os valores orientadores TEL e PEL, para avaliação da qualidade do sedimento. Três faixas de concentrações são consistentemente definidas: abaixo de TEL, ou 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) (CCME, 2002).

Conforme mostrado pela Figura 2, de maneira geral, os metais analisados apresentaram concentrações acima de TEL para quase todos os pontos de coleta, em ambas as campanhas. Entretanto, alguns pontos resultaram em níveis de concentração acima de PEL, para alguns metais.

Para o reservatório Billings, podemos observar valores de concentração entre os valores orientadores TEL e PEL ou acima de PEL, demonstrando a má qualidade do sedimento para esses metais. A amostra do ponto BILL 02100 foi coletada em duas datas distintas (março e maio/2015), porém as concentrações foram similares nos dois períodos.

Em relação às amostras do ponto GUAR 00900, todos os metais apresentaram concentrações entre TEL e PEL e apenas Cu, muito acima do limite PEL. Esse ponto está localizado próximo à captação da SABESP. Nota-se que assim como a amostra BILL 02100, a amostra GUAR 00900 também foi coletada em duas datas distintas (março e maio/2015), apresentando concentrações muito semelhantes, nos dois períodos.

Já as amostras do reservatório Rio Grande (02200 e 02900, 12/11/15), apresentaram diferenças entre si. Somente a amostra RGDE 02900 resultou em valores de concentrações entre TEL e PEL. As e Cu apresentaram valores acima de PEL, com o Cu apresentando valores muito elevados.

De acordo com o CCME (2002), podemos classificar os sedimentos como de qualidade **ruim**, para os valores de concentração de metais entre TEL e PEL e qualidade **péssima**, com provável efeito adverso à biota aquática, para concentrações acima de PEL, conforme foi observado para o semi metal As e os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, na maioria dos pontos analisados.

Analisando-se os resultados apresentados no relatório de 2015 da CETESB (2016), para os pontos BILL 02100, RGDE 02900 e GUAR 00900 (pontos da rede de monitoramento), constatou-se que apresentaram altas concentrações para os elementos considerados tóxicos e mantiveram a classificação **péssima** de 2009 a 2015 (CETESB, 2016).

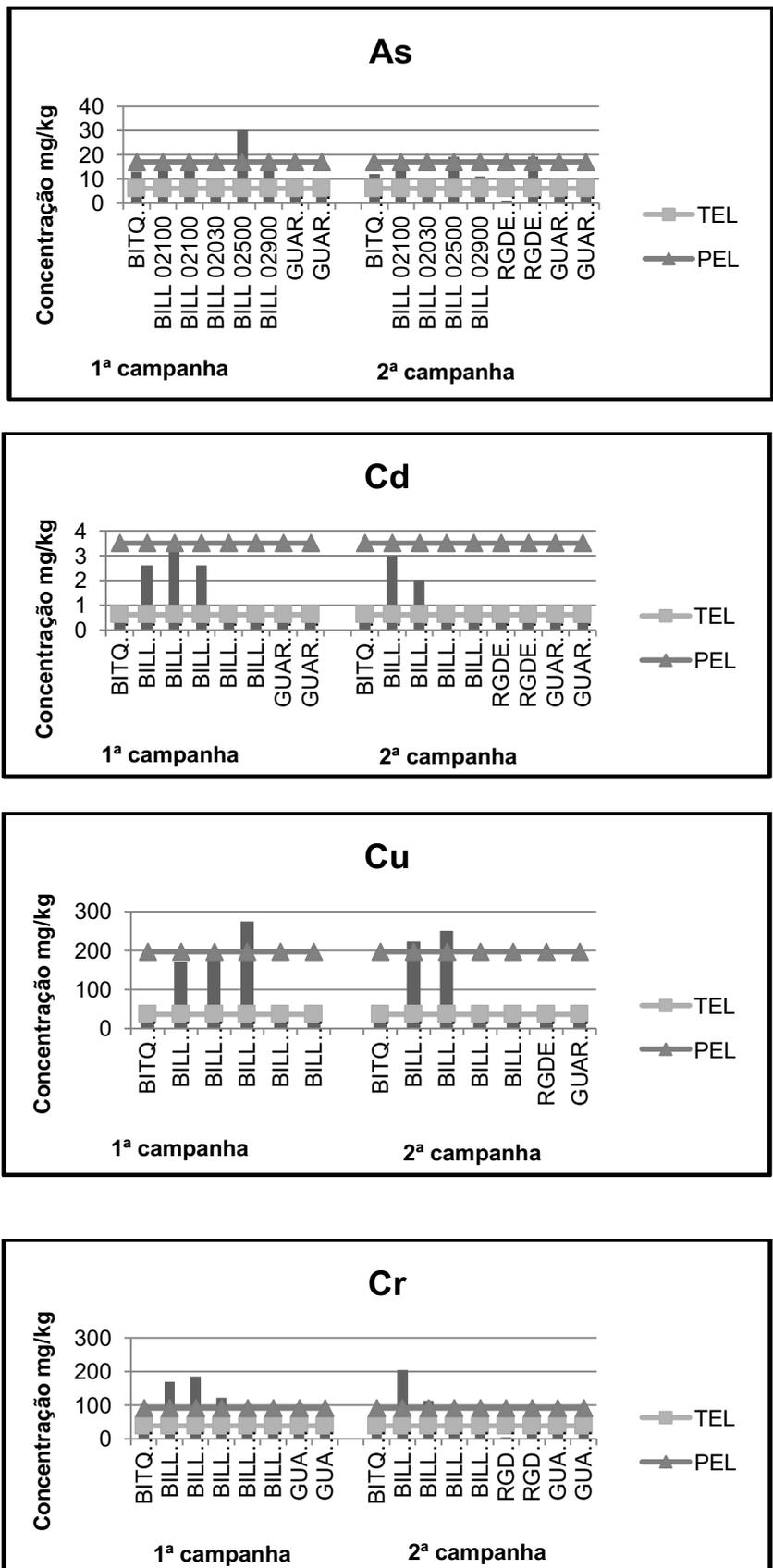


Figura 2 Comparação dos resultados para metais tóxicos com os valores orientadores TEL e PEL (1ª e 2ª campanhas)

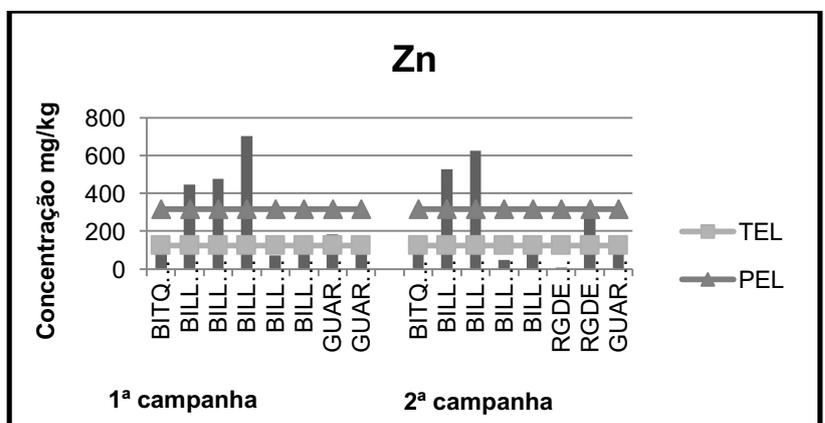
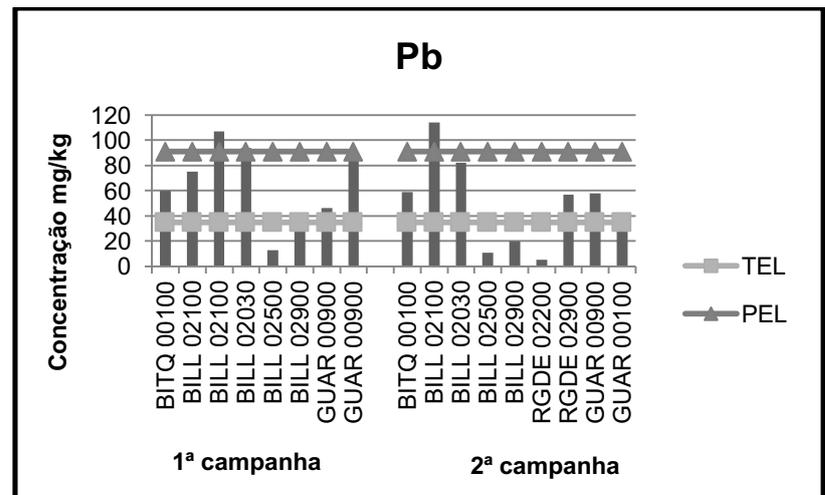
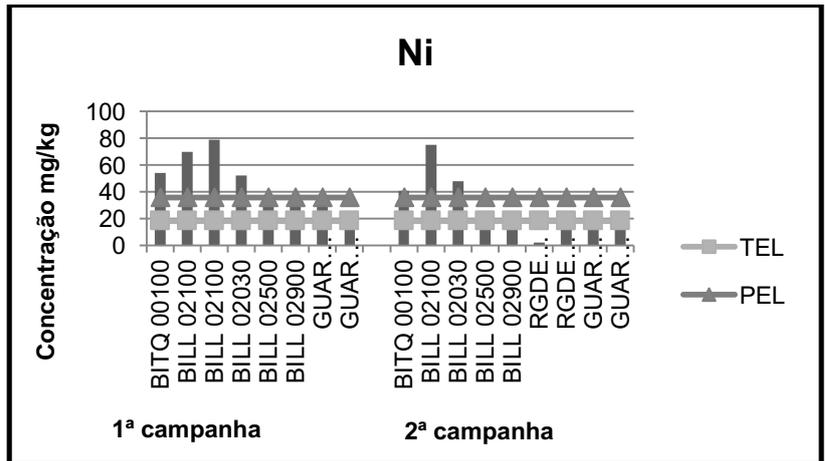
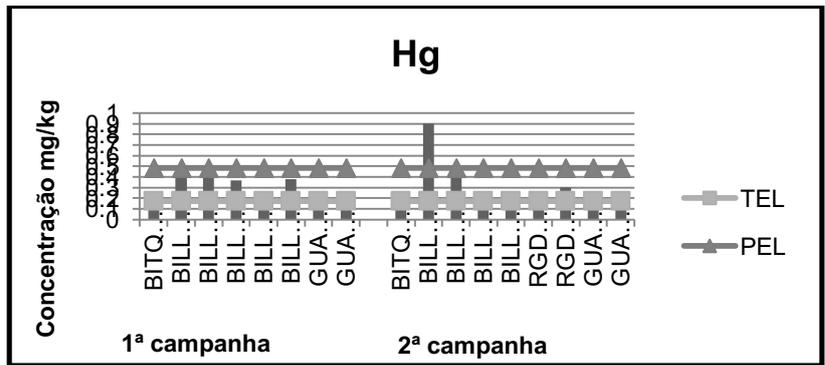


Figura 2
Continuação

No presente estudo, o ponto RGDE02900 juntamente com os pontos BILL02030 e BILL 02100, foram os que apresentaram o maior número de elementos que ultrapassaram o valor de PEL, confirmando a informação do relatório da CETESB (CETESB, 2016). Segundo esse relatório, as principais fontes antrópicas do reservatório

Billings, estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), e são decorrentes do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e a ocupação antrópica das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé.

4.4. Comparação das concentrações de metais nos sedimentos dos reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande, obtidos em estudos anteriores

4.4.1. Reservatório Guarapiranga

Pompêo *et al* (2013) em estudo sobre a biodisponibilidade de metais em sedimentos do reservatório Guarapiranga obtiveram concentrações entre TEL e PEL para Cr e Zn e acima de PEL, para Cd, Cu e Ni. Os autores atribuíram as altas concentrações de Cu à presença de algicida a base de sulfato de cobre e para Cd, a presença de indústrias de pigmentos e plásticos, como prováveis fontes de contaminação.

Guimarães (2011) em um estudo no reservatório Guarapiranga, analisando metais e elementos terras raras em sedimentos superficiais salientou que o ponto próximo a captação de água para abastecimento, apresentou as maiores concentrações para a maioria dos metais tóxicos e elementos traço analisados, principalmente para Cu.

4.4.2. Reservatório Billings

Cardoso-Silva *et. al.* (2014), em estudo na represa Billings analisaram as variáveis físico-químicas, além dos nutrientes em amostras de água. Verificaram sinais de degradação e elevado grau de trofia, sendo que a diferença na qualidade das águas ao longo da represa foi associada, principalmente, à ocupação do entorno.

Hortellani *et. al.* (2013), em estudo sobre a avaliação da concentração de metais em sedimentos no reservatório Billings, encontraram concentrações acima de PEL, para os metais Hg, Cu, Zn, Cr, Ni e Pb, para a maioria dos pontos analisados, demonstrando que a poluição por metais ainda é um problema para esse ecossistema.

Almeida e Rocha (2006) realizaram um estudo comparativo da qualidade dos sedimentos dos reservatórios ao longo do Rio Tietê (SP). Os resultados para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e orgânicos não iônicos (ONI) em sedimentos, foram produzidos durante o projeto Qualised (2000-2001). Concluíram que a distribuição espacial dos sedimentos potencialmente tóxicos acompanha o grau de trofia do rio Tietê, isto é, os ambientes a jusante são menos eutrofizados do que a montante e, portanto, a qualidade dos ecossistemas melhora com a distância da RMSP, confirmando a origem da maioria das substâncias poluidoras. Os reservatórios de Rasgão e Billings foram considerados os mais impactados.

4.4.3. Reservatório Rio Grande

Franklin *et. al.* (2016) ao analisarem elementos traço e metais em perfis de sedimentos no reservatório Rio Grande observaram que os elementos Cd, Cu e Hg apresentaram contribuições antrópicas graves. A presença de sulfato de cobre no reservatório justificou as altas concentrações de Cu encontradas no reservatório. Já em relação ao Cd, não foi possível identificar as possíveis fontes poluidoras. Os autores observaram também um discreto enriquecimento antrópico para Ni, Pb e Sb e um enriquecimento moderado, para Na e Mn.

Franklin (2011) quantificou mercúrio total e orgânico em sedimentos do reservatório Rio Grande. Observou grande contaminação por

mercúrio total em dois pontos estudados, no ponto próximo a cidade de Rio Grande da Serra e no ponto próximo a cidade de Ribeirão Pires, excedendo os limites do CONAMA, em mais de 10 vezes para água e 500 vezes para sedimento.

Bostelmann (2006) em estudo sobre a avaliação da concentração de metais em sedimentos do reservatório do Rio Grande obteve altas concentrações para os elementos Ba, Cu, Hg e Zn. As altas concentrações de Cu encontradas foram provenientes dos algicidas a base de sulfato de cobre presentes no reservatório. Já as altas concentrações de Ba e Zn, foram considerados como resultado do lançamento de efluentes

industriais e domésticos na região, assim como as altas concentrações de Hg apresentadas, oriundas dos depósitos de efluentes industriais no reservatório.

De modo geral, ao compararmos os valores das concentrações obtidas em estudos anteriores com as obtidas no presente estudo, pudemos observar a diminuição nas concentrações de Hg total nos reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, ao longo dos anos, indicando a melhora desses reservatórios em relação à concentração de Hg total.

Os metais e semi-metais podem estar associados às diversas fontes naturais tais como lixiviação de solo, intemperismo de rochas e/ou variáveis climatológicas e também antropogênicas (efluentes e resíduos domésticos e industriais) quando descartados de forma indevida no meio aquático, ocorrendo partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino, os sedimentos destes ambientes (SILVERIO, 2003).

Sabe-se que as atividades industriais e agrícolas favorecem o acúmulo de metais em solos e sedimentos. A presença dos elementos Cd, Co, Cr e Hg podem estar associados a produtos plásticos; Al, Sn, Ti e Zn aos produtos têxteis; Cd, Cu, Ni, Sb e Zn, aos artigos microeletrônicos. Cr, Ni e Pb a produtos provenientes de refinarias; Ca e Mg aos corretivos agrícolas; As, Cd, Mn, P, U, V e Zn, aos fertilizantes; As, Cu, Mn e Zn aos adubos; Cd, Pb e Se as águas de irrigação e os metais Cd, Cu, Cr, Ni, Hg, Pb e Zn, aos efluentes domésticos (BRADL, 2005; Torres et al, 2005). Dessa forma fica muito difícil identificar as fontes de poluição nos reservatórios. Sabe-se que as grandes indústrias hoje têm os seus efluentes controlados, mas os despejos clandestinos são difíceis de serem controlados.

Os resultados para Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sb e Se se encontram apresentados

nas Tabelas 6 e 7, 1ª e 2ª campanhas, respectivamente, juntamente com os valores orientadores TEL e PEL para água doce (CCME, 2002), valores de referência do NASC (*North American Shale Composite*) (Taylor & McLennan, 1985) e a concentração de alguns elementos no solo (valor de referência da qualidade de solo do ESP) (CETESB, 2001), adotados no presente estudo como valores de referência regionais de solos. Nesse estudo da CETESB, foram coletados solos de superfície (0-20 cm) e subsuperfície (80-100 cm). Os solos coletados foram provenientes de algumas áreas remotas, ou com o mínimo de interferência antrópica, áreas com vegetação nativa ou reflorestamento antigo, para minimizar a possibilidade de escolha de um solo que tenha sofrido efeito antropogênico num passado recente de, no mínimo, vinte anos. Foram amostrados 13 diferentes tipos de solo, presentes no ESP, a saber: Latossolo vermelho escuro, Latossolo vermelho amarelo, Latossolo roxo, Terra roxa estruturada, Podzólico vermelho escuro, Podzólico vermelho amarelo, Glei pouco húmico (hidromórfico), Areia Quartzosa, Litossolo, Aluvial, Orgânico, Cambissolo e Podzol. (CETESB, 2001)

Esses elementos que não apresentam valores orientadores para comparação, foram avaliados por meio do cálculo do FE e *I_{Geo}*, utilizando os valores do NASC e de alguns elementos no solo (CETESB, 2001), como valores de referência e o Sc, como elemento normalizador.

O fator de enriquecimento (FE) é uma ferramenta utilizada para avaliação do nível de poluição em solos e sedimentos (AUDRY *et. al.*, 2004). Valores de FE entre 0,5 e 1,5, indicam níveis basais. Porém valores de FE >1,5, são indicativos de poluição de origem antrópica e quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição (Zhang & Liu, 2002). O FE foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$FE = \frac{(\frac{[elemento]}{[Sc]})_{amostra}}{(\frac{[elemento]}{[Sc]})_{referencia}} \quad (1)$$

Em que:

$(\frac{[elemento]}{[Sc]})_{amostra}$ = razão entre a concentração do metal/elemento e a concentração de Sc na amostra;

$(\frac{[elemento]}{[Sc]})_{referencia}$ = razão entre a concentração de referência do metal/elemento e do Sc

Tabela 6 Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de ICP OES e CV AAS (Hg), para os sedimentos (1ª campanha), valores orientadores TEL e PEL, valores do NASC e do solo* (n=2)

| Elementos | BITQ | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | BILL | GUAR | GUAR | GUAR | TEL | PEL | NASC | SOLO* |
|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|------------|------------|------------|------|-------|-------|-------|
| | 00100 | 02100 | 02100 | 02030 | 02500 | 02900 | 00900 | 00900 | 00900 | 00900 | 00900 | 21/05/2015 | 19/03/2015 | 21/05/2015 | | | | |
| Ag | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | | | - | 0,25 |
| Al | 51000 ± 6425 | 107800 ± 23464 | 44250 ± 5338 | 47070 ± 5758 | 6182 ± 2993 | 17030 ± 3084 | 57390 ± 7548 | 52850 ± 6776 | | | | | | | | | 89500 | 32900 |
| As | 13 ± 1 | 17 ± 2 | 18 ± 2 | 8 ± 1 | 30 ± 2 | 15 ± 1 | 10 ± 1 | 8 ± 1 | | | | | | | 5,9 | 17,0 | 2 | 3,5 |
| Ba | 120 ± 12 | 249 ± 19 | 160 ± 15 | 268 ± 20 | 32 ± 6 | 85 ± 10 | 168 ± 15 | 132 ± 13 | | | | | | | | | 636 | 75 |
| Ca | 2523 ± 127 | 2157 ± 85 | 1932 ± 51 | 6438 ± 473 | 533 ± 155 | 1476 ± 18 | 2590 ± 135 | 2022 ± 65 | | | | | | | | | 25900 | |
| Cd | <0,5 | 2,6 ± 0,4 | 3,2 ± 1,1 | 2,6 ± 1,1 | <0,5 | 0,8 ± 1,1 | 0,8 ± 1,2 | 0,5 ± 1,1 | | | | | | | 0,6 | 3,5 | - | 0,5 |
| Co | 6 ± 1 | 11 ± 2 | 12 ± 1 | 9 ± 1 | 17 ± 1 | 6 ± 1 | 10 ± 1 | 8 ± 1 | | | | | | | | | 24 | 13 |
| Cr | 75 ± 7 | 169 ± 10 | 185 ± 11 | 121 ± 9 | 27 ± 6 | 88 ± 7 | 52 ± 5 | 57 ± 6 | | | | | | | 37,3 | 90,0 | 126 | 40 |
| Cu | 26 ± 2 | 170 ± 20 | 202 ± 29 | 275 ± 58 | 30 ± 1 | 31 ± 2 | 6693 ± 164 | 2313 ± 430 | | | | | | | 35,7 | 197,0 | - | 35 |
| Fe | 39040 ± 2860 | 79190 ± 9394 | 53450 ± 4542 | 43790 ± 3307 | 23780 ± 1883 | 33410 ± 2399 | 47150 ± 5439 | 39930 ± 2988 | | | | | | | | | 43200 | 31900 |
| Hg | 0,17 ± 0,06 | 0,40 ± 0,10 | 0,46 ± 0,10 | 0,37 ± 0,09 | 0,25 ± 0,07 | 0,38 ± 0,09 | 0,10 ± 0,07 | 0,14 ± 0,06 | | | | | | | 0,17 | 0,486 | | 0,05 |
| K | 1646 ± 603 | 2204 ± 583 | 1554 ± 607 | 2782 ± 565 | 1677 ± 602 | 616 ± 647 | 3444 ± 548 | 2422 ± 576 | | | | | | | | | 33000 | |
| Li | 29 ± 6 | 17 ± 4 | 18 ± 4 | 22 ± 5 | 8 ± 4 | 10 ± 4 | 32 ± 5 | 35 ± 6 | | | | | | | | | - | - |
| Mg | 598 ± 149 | 1088 ± 161 | 823 ± 157 | 2821 ± 227 | 1139 ± 167 | 269 ± 139 | 1640 ± 179 | 1007 ± 162 | | | | | | | | | 22000 | |
| Mn | 367 ± 10 | 935 ± 23 | 757 ± 19 | 423 ± 10 | 315 ± 10 | 526 ± 11 | 1397 ± 54 | 728 ± 18 | | | | | | | | | 716 | - |
| Na | 223 ± 120 | 302 ± 116 | 265 ± 119 | 287 ± 118 | 58 ± 125 | 96 ± 124 | 312 ± 135 | 223 ± 120 | | | | | | | | | 7500 | |
| Ni | 54 ± 6 | 70 ± 9 | 79 ± 9 | 52 ± 6 | 33 ± 5 | 36 ± 5 | 29 ± 5 | 24 ± 4 | | | | | | | 18,0 | 35,9 | 58 | 13 |
| Pb | 60 ± 8 | 75 ± 9 | 107 ± 9 | 94 ± 6 | 13 ± 7 | 38 ± 7 | 46 ± 6 | 86 ± 8 | | | | | | | 35,0 | 91,3 | - | 17 |
| Sb | 3,6 ± 0,8 | nd | 6 ± 1 | 5 ± 1 | 1,0 ± 0,3 | 3,1 ± 0,6 | 4 ± 1 | 4,6 ± 0,8 | | | | | | | | | 2,1 | 0,5 |
| Se | 5,1 ± 0,9 | 1,7 ± 0,9 | 4,0 ± 0,8 | 2,9 ± 0,6 | 1,7 ± 0,6 | 3,0 ± 0,6 | 1 ± 7 | 4,4 ± 0,8 | | | | | | | | | 1,1 | 0,25 |
| Zn | 100 ± 1 | 445 ± 32 | 478 ± 39 | 702 ± 101 | 71 ± 2 | 159 ± 1 | 184 ± 3 | 139 ± 1 | | | | | | | 123 | 315 | 65 | 60 |

nd = não detectado; valores em negrito > TEL; valores em *italico* > PEL; solo* - valores de referência da qualidade de solo (CETESB, 2001)

Tabela 7. Concentrações e incertezas (mg kg⁻¹) obtidas pela técnica de ICP OES e CV AAS (Hg), para os sedimentos (2ª campanha), valores orientadores TEL e PEL, (n= 2)

| Elementos | BITQ 00100 12/11/15 | BILL 02100 12/11/15 | BILL 02030 12/11/15 | BILL 02500 12/11/15 | BILL 02900 12/11/15 | RGDE 02200 12/11/15 | RGDE 02900 12/11/15 | GUAR 00900 26/11/15 | GUAR 00100 26/11/15 | TEL | PEL |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|--------------|
| Ag | <0,5 | 3 ± 1 | 1 ± 1 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | | |
| Al | 15110 ± 2998 | 47900 ± 5874 | 23140 ± 3282 | 62740 ± 8748 | 30990 ± 3818 | 84070 ± 14653 | 4469 ± 2976 | 5040 ± 2965 | 78610 ± 12944 | | |
| As | 12 ± 1 | 17 ± 1 | 8 ± 1 | 19 ± 2 | 11 ± 1 | 0,9 ± 0,6 | 19 ± 2 | 8 ± 1 | 7 ± 1 | 5,9 | 17,0 |
| Ba | 128 ± 16 | 158 ± 17 | 254 ± 22 | 21 ± 10 | 113 ± 15 | 6 ± 10 | 289 ± 23 | 182 ± 19 | 105 ± 14 | | |
| Ca | 2470 ± 125 | 1763 ± 43 | 6335 ± 492 | 236 ± 205 | 11860 ± 540 | 276 ± 198 | 2657 ± 147 | 1765 ± 43 | 2629 ± 144 | | |
| Cd | <0,5 | 3 ± 2 | 2 ± 2 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0,5 ± 2 | 0,6 | 3,5 |
| Co | 5 ± 4 | 10 ± 4 | 9 ± 4 | 4 ± 4 | 4 ± 4 | 0,6 ± 4 | 9 ± 4 | 11 ± 4 | 5 ± 4 | | |
| Cr | 61 ± 13 | 203 ± 17 | 113 ± 15 | 33 ± 13 | 38 ± 13 | 4 ± 13 | 64 ± 14 | 54 ± 13 | 46 ± 13 | 37,3 | 90,0 |
| Cu | 29 ± 4 | 223 ± 36 | 250 ± 47 | 26 ± 4 | 22 ± 4 | 25 ± 4 | 2423 ± 195 | 2614 ± 54 | 40 ± 4 | 35,7 | 197,0 |
| Fe | 31210 ± 2237 | 53010 ± 4467 | 36970 ± 2645 | 70180 ± 7542 | 122400 ± 23470 | 44550 ± 3375 | 24350 ± 1924 | 11390 ± 1654 | 51240 ± 4218 | | |
| Hg | 0,23 ± 0,05 | 0,90 ± 0,09 | 0,40 ± 0,10 | <0,1 | 0,12 ± 0,05 | <0,1 | 0,30 ± 0,06 | 0,14 ± 0,05 | 0,10 ± 0,05 | 0,17 | 0,486 |
| K | 1773 ± 600 | 1378 ± 615 | 2398 ± 578 | 426 ± 657 | 868 ± 637 | 142 ± 671 | 2264 ± 583 | 3691 ± 551 | 1394 ± 614 | | |
| Li | 29 ± 6 | 18 ± 6 | 20 ± 6 | 3 ± 5 | 7 ± 5 | 1 ± 5 | 12 ± 5 | 36 ± 7 | 23 ± 6 | | |
| Mg | 830 ± 165 | 810 ± 164 | 2922 ± 240 | 238 ± 147 | 736 ± 162 | 102 ± 143 | 1876 ± 201 | 2137 ± 210 | 1212 ± 178 | | |
| Mn | 263 ± 12 | 559 ± 26 | 430 ± 12 | 328 ± 12 | 1223 ± 47 | 37 ± 15 | 2012 ± 121 | 675 ± 27 | 288 ± 12 | | |
| Na | 184 ± 125 | 238 ± 182 | 264 ± 123 | 37 ± 130 | 260 ± 123 | 33 ± 130 | 224 ± 124 | 179 ± 125 | 156 ± 126 | | |
| Ni | 41 ± 7 | 75 ± 9 | 48 ± 7 | 15 ± 6 | 24 ± 6 | 2 ± 6 | 25 ± 6 | 25 ± 6 | 13 ± 6 | 18,0 | 35,9 |
| Pb | 59 ± 12 | 114 ± 13 | 82 ± 12 | 11 ± 12 | 20 ± 12 | 5 ± 12 | 57 ± 12 | 58 ± 12 | 40 ± 12 | 35,0 | 91,3 |
| Sb | 6 ± 1 | 10 ± 2 | 9 ± 2 | 3 ± 1 | 4 ± 1 | 0,4 ± 0,7 | 12 ± 2 | 6 ± 3 | 4 ± 1 | | |
| Se | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | 2,2 ± 0,3 | <2,0 | 2 ± 1 | <2,0 | <2,0 | | |
| Zn | 87 ± 1 | 526 ± 50 | 626 ± 76 | 47 ± 2 | 131 ± 1 | 9 ± 5 | 308 ± 12 | 150 ± 1 | 130 ± 1 | 123 | 315 |

nd = não detectado; valores em negrito > TEL; valores em *itálico* > PEL

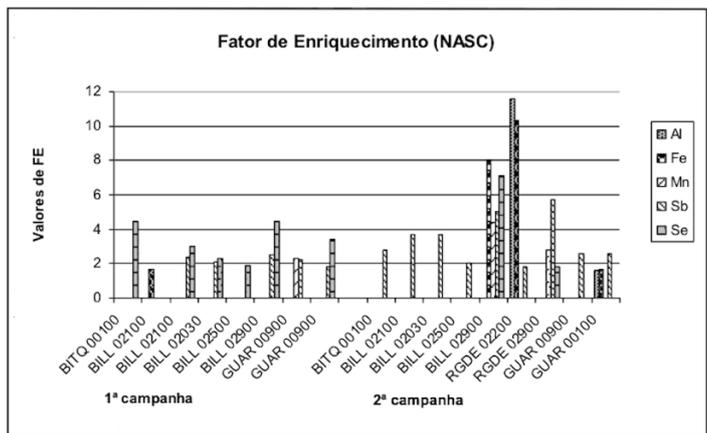


Figura 3
Valores de FE, valores de referência de NASC

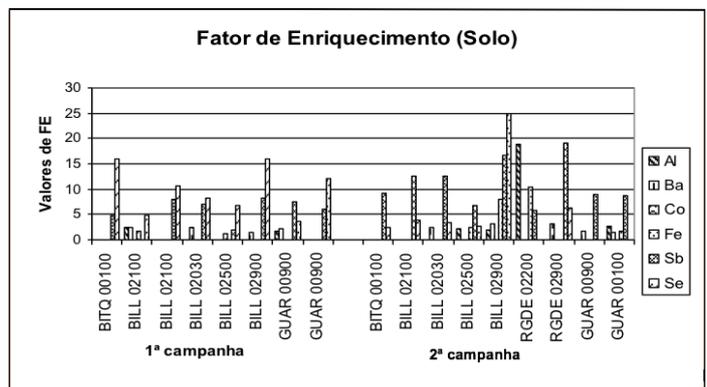


Figura 4
Valores de FE, valores de referência de Solo

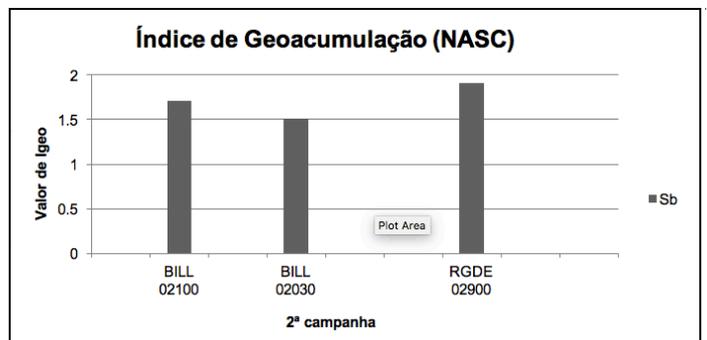


Figura 5
Valores de IGeo, valores de referência de NASC

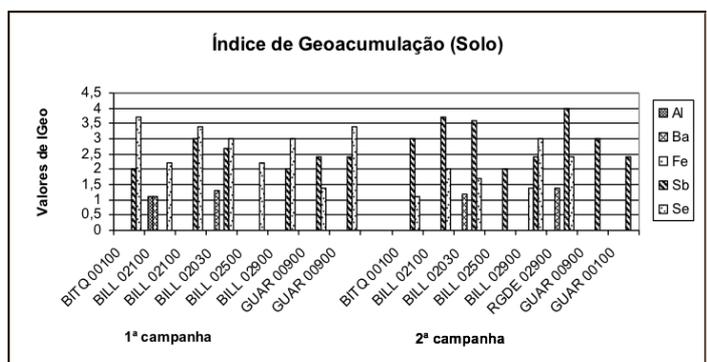


Figura 6
Valores de IGeo, valores de referência de Solo

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para os valores de FE, apenas para os elementos que resultaram em valores de $FE > 1,5$, provável contaminação de origem antrópica. Os demais elementos analisados não apresentaram enriquecimento, logo sua presença no sedimento foi considerada de origem crustal ou intemperismo. As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados obtidos para o cálculo do *IGeo*.

Ao compararmos os critérios de avaliação de contaminação em sedimentos, verificaram-se resultados bastante diferentes. Para o critério de FE, usando-se *NASC* como valor de referência, observou-se enriquecimento para os elementos **Al**, **Fe**, **Mn**, **Sb** e **Se**, principalmente para alguns pontos da 2ª coleta (Figura 3). Já em relação aos valores de solo regional como referência, observou-se enriquecimento para os elementos **Ba** (em alguns pontos de ambas as coletas), **Co** (1ª campanha), **Sb** e **Se**, em ambas as campanhas de coleta (Figura 4).

Quando o critério de avaliação utilizado foi o *IGeo*, o **Sb** apresentou enriquecimento considerável, em todos os pontos, nas duas campanhas, utilizando-se o *NASC*, como valores de referência (Figura 5). Quando o valor de referência foi o solo regional, os elementos **Ba** (em alguns pontos, ambas as coletas) e **Sb** e **Se**, apresentaram um enriquecimento considerável, em todos os pontos, nas duas campanhas (Figura 6).

5. CONCLUSÃO

Comparando-se os resultados obtidos para o semi-metal As e os demais metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, com os valores orientadores TEL e PEL, podemos observar que na 1ª campanha, os reservatórios Billings e Guarapiranga apresentaram valores acima de TEL para todos os metais e alguns valores acima de PEL (BILL 02030 e 02100 e BITQ00100). Na 2ª campanha, observou-se, em geral, o mesmo comportamento para os pontos BILL02100 e 02030 e RGDE02900, com valores acima de PEL para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Novamente os pontos do reservatório Billings BILL 02030 e 02100 foram os que apresentaram valores acima de PEL para todos os elementos. Esse resultado vem corroborar a informação da CETESB (2016), que as principais fontes antrópicas do reservatório Billings, estão localizadas em seu trecho inicial (pontos BILL 02030 (Barragem da Pedreira) e BILL 02100 (Braço do Bororé)), em decorrência do bombeamento das águas do rio Pinheiros para o reservatório e a ocupação antrópica das bacias de drenagem do ribeirão Cocaia e Bororé. O ponto

Silva (2016), em seu estudo sobre a qualidade ambiental da água e do sedimento do reservatório Guarapiranga, obteve concentrações elevadas de Fe para a maioria dos pontos, acima da resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005). As altas concentrações obtidas foram justificadas como resultado do crescimento populacional no entorno do reservatório, com consequente despejo de esgoto doméstico não tratado e no caso do Cu, à presença de algicida.

Os solos tropicais do Estado de São Paulo apresentam concentrações naturalmente elevadas dos metais Al e Fe (Tabela 6). Dessa forma, os próprios solos se constituem em uma fonte significativa desses metais para os corpos hídricos, através da lixiviação de partículas devido a processos erosivos causados por diversos fatores, por chuvas intensas e carência/ausência de mata ciliar (CETESB, 2013).

Com apoio na literatura os autores mencionam que alguns metais podem ter influência antrópica (por ex. Cu associado à algicidas) ou natural (por ex., Fe). Entretanto, o artigo carece de uma avaliação mais criteriosa sobre as possíveis áreas fontes dos sedimentos considerando o contexto da área de estudo e isso fragiliza a análise. Indica-se que os autores avancem nessa avaliação considerando o contexto do entorno dos reservatórios.

BITQ0100 apresentou valores acima de PEL somente para o Ni, em ambas as campanhas. O Ponto RGDE02900 apresentou valores de As e Cu acima de PEL. Não foi possível identificar as fontes poluidoras desses metais, nesses pontos.

Para os demais elementos determinados, que não apresentam valores orientadores, foi calculado o FE usando-se os valores do *NASC* e do *SOLO* como referência e ambos mostraram enriquecimento para os elementos Al, Fe, Mn, Sb e Se, em quase todos os pontos analisados, em ambas as campanhas. O cálculo de *IGeo*, também calculado com os mesmos valores de referência (*NASC* e *SOLO*), apontou somente a contaminação dos reservatórios por Sb, principalmente para os pontos BILL 02100, BILL 02030 e RGDE 02900. Em relação aos valores de referência do Solo, os cálculos de FE e *IGeo* apontaram enriquecimento somente para os elementos Sb e Se.

Ao analisarmos as médias das concentrações das represas, observamos que a Billings possui as maiores médias entre os três reservatórios para

alguns elementos, apontando a fragilidade desse reservatório que sofre com os despejos dos efluentes industriais e domésticos em seus mananciais. As altas concentrações obtidas para os elementos analisados nesse trabalho corroboram com as concentrações obtidas em outros trabalhos realizados na região ao longo dos últimos anos e com os resultados do monitoramento anual da CETEB, indicando que não houve melhora em relação à qualidade dos reservatórios, apesar do monitoramento e controle realizado pela CETESB. Observou-se uma melhora somente para os níveis de Hg total no reservatório Rio Grande.

A partir do ano 2000 o reservatório Guarapiranga passou a receber as águas da Billings, por meio da reversão do braço do Taquacetuba. Essa reversão tinha o objetivo de ampliar a capacidade da Guarapiranga promovendo o abastecimento da RMSP. A

6. AGRADECIMENTOS

Ao Setor de Amostragem e ao Laboratório de Química Inorgânica – ELAI da CETESB pela

transposição ocorre do braço do Taquacetuba (ponto BITQ 00100) até o braço do Rio Parelheiros (ponto GUAR 00100).

O presente estudo mostrou também a importância ambiental do sedimento como compartimento capaz de acumular e disponibilizar os contaminantes As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn para o meio aquático e os possíveis efeitos adversos causados à biota pela presença desses metais, em níveis de concentração acima dos valores orientadores de TEL e PEL. De maneira geral, os resultados obtidos nesse estudo evidenciam a problemática dos reservatórios estudados, uma vez que as altas concentrações encontradas nesse estudo indicam a contaminação dos reservatórios por parte de alguns metais presentes no sedimento e, portanto, confirmando que o monitoramento realizado pela CETESB é de suma importância.

coleta e análise das amostras, respectivamente, e a CNEN pela bolsa de mestrado concedida.

7. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. A.; ROCHA, O. 2006. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 1(2): 141-145.
- APHA (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association. Water Environmental Federation. 21st Ed. Washington.
- AUDRY, S., SCHAEFER, J., BLANC, G., JOUSNEAU, J-M. 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.*, 132:413-426.
- BOSTELMANN, E. 2006. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 130p.
- BRADL, H. B. Heavy Metals in the Environment. In: *Interface Science and Technology*. Volume 6. University of Applied Sciences Trier. Neubrucke, Germany. Elsevier Ltd. 2005. 286p.
- CAMPAGNOLI, F.; CAMPOS, V. A.; FAVARO, D.I.T.; MAZZILLI, B.; MOREIRA, S.R.D. 2001. Determinação Multielementar por Ativação Neutrônica de Sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. In: Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, 2001. Anais. Rio de Janeiro, ABEN, CD-ROM.
- CARDOSO-SILVA, S.; NISHIMURA, P. Y.; PADIAL, P. R.; MARIANE, C. F. 2014. Compartmentalização e Qualidade da Água: o caso da Represa Billings. *Bioikos*, 28(1):31-43.
- CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Disponível em: <http://st-ts.ccme.ca/>.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 1995. Norma Técnica L6-160 - Sedimentos: determinação da distribuição granulométrica - método de ensaio. São Paulo. p.15.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2001. Disponíveis em: <http://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2013. Relatório da Qualidade das Águas. Disponível em:

- <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2015. Relatório da Qualidade das Águas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2016. Relatório da Qualidade das Águas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 53, de 18 março de 2005, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Resolução CONAMA nº 454, de 01 de novembro de 2012. Publicada no DOU nº 216, de 08 de novembro de 2005, seção 1, p. 66. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>.
- ESTEVES, F.A. 1998. Fundamentos de Limnologia. INTERCIÊNCIA (Ed.), Rio de Janeiro, 226p.
- FAUSTINO, M. G. Desenvolvimento e Validação de Metodologia para Determinação de Metais em Amostras de Água por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP OES). 2015. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 149p.
- FRANKLIN, R. L.; FÁVARO. D. I. T.; DAMATTO, S. R. 2016. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande reservoir, São Paulo, Brazil – determination of anthropogenic contamination, dating and sedimentation rates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 307:99-110.
- FRANKLIN, R. L. 2010. Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 158p.
- GOMES, F.C., GODOY, J.M., GODOY, M.L.D.P., CARVALHO, Z.L., LOPES, R.T., SANCHEZ-CABEZA, J.A., LACERDA, L.D., WASSERMAN, J.C. 2009. Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, 59:123-133.
- GUIMARÃES, G. M. 2011. Avaliação da concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento do reservatório Guarapiranga, São Paulo-SP, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, 171p.
- HORTELLANI M. A.; SARKIS, J. E. S.; MENEZES, L. C. B.; YAMAGUISHI, R. B.; PEREIRA, A. S. A.; GARCIA, P. F. G.; MARUYAMA, L. S.; CASTRO, P. M. G. 2013. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 24(1): 58-67.
- MENDONÇA, F de. 2016. Avaliação do uso da razão carbono/nitrogênio e a caracterização espaço-temporal da qualidade da água do reservatório Billings (Alto Tietê-SP). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do ABC, 106p.
- MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. 2003. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos do Lago Paranoá-DF. *Química Nova*, 26(6):812-820.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. CRC, U.S., 1991.
- POMPÊO, M., PADIAL, P. R., MARIANI, C. F., SILVA, S. C., CARLOS, V. M., SILVA, D. C. V. R. da, PAIVA, T. C. B. de, BRANDIMARTE, A. L. 2013. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga - São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis* 27(2):104-119.
- QUINÁGLIA, G. A. 2003. Caracterização dos Níveis Basais de Metais no Sedimento do Sistema Estuarino da Baixada Santista. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 269p.
- SILVA, D. Qualidade de Água e Sedimento em Reservatório. 2016. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 172p.
- SILVÉRIO, P. F. Bases Técnico-Científicas para a Derivação de Valores Guias de Qualidade de Sedimentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório. 2003. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 145p.
- SMA/CEA - Secretaria do Meio Ambiente/Secretaria da Educação/Coordenadoria de Educação

- Ambiental. 2010. Atualização do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga. Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cpla/2013/03/14/aprm-area-de-protecao-e-recuperacao-de-mananciais/>.
- SMA/CPLA - Secretaria do Meio Ambiente/Coordenadoria de Planejamento Ambiental. 2010. Elaboração do Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Bacia Hidrográfica do Reservatório Billings. Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://pdpa.cobrape.com.br/Arquivos/Pdpas/PDPA-Billings.pdf>.
- TAYLOR, S.R. & MC LENNAN, S.M. 1985. The Continental Crust: its composition and evolution. Oxford, London: Blackwell Scientific, ISBN 0 632 011483.
- TORRES, A. M.; BASTOS, M. L. L.; BOAVENTURA, G. R.; LICHT, O. A. B.; KERN, D. C.; JUNIOR, G. M.; FRAZÃO, F. J. L.; COSTA, M. L. da; BORBA, R. P. FIGUEIREDO, B. R. A Geoquímica dos Sedimentos e Solos. Quaternário do Brasil, cap. 14, p. 1-24, 2005.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, 2007. SW-846 3051a: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, Revision 1. U.S.: U.S. EPA.
- ZHANG, J. & LIU, C. L., 2002. Riverine composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China – Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. Estuarine, Coastal and Shelf Science Lett., 54(6):1051-1070.