

AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, METAIS E TRAÇO EM SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO GRAMINHA, ESTADO DE SÃO PAULO, PELA TÉCNICA DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Lucas S. Junqueira¹, Sharlley A. Silva² and Déborah I.T. Fávoro¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
mmhamada@ipen.br

² Setor de Química Inorgânica - ELAI - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Av. Professor Frederico Hermann Jr. 345
05459-900, São Paulo, SP
shasilva@sp.gov.br

RESUMO

No presente estudo, perfis de sedimentos foram coletados no reservatório de abastecimento Graminha (Caconde), ESP, em Ago/2014 (pontos 1 e 4). Utilizou-se a técnica analítica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e os elementos determinados foram: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Ta, Th, U e Zn e os elementos terras raras (ETRs) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Sc, Tb e Yb). Os valores de concentração para os elementos As, Cr e Zn foram comparados aos valores orientadores de concentração (TEL e PEL) estabelecidos pelo CCME (Canadá) e adotado pela CETESB. Os sedimentos foram classificados como de qualidade boa ou ótima, para esses 3 elementos. Os valores encontrados nas últimas fatias do perfil 1 (profundidade 90 cm) foram tomados como valores basais de referência e a partir desses valores, calcularam-se os fatores de enriquecimento (FE) e o Índice de Geoacumulação (*IGeo*). Valores de **FE**>1,5 foram encontrados, principalmente, para os ETRs, U e Th, em ambos os pontos, indicativo de presença de contribuição antrópica. Os valores de *IGeo* confirmaram os valores de FE, com valores de 1<*IGeo*<5, com classificação de moderadamente poluído a muito poluído, para os mesmos elementos, em ambos os perfis.

Palavras-chave: Sedimentos, Metais, Elementos traço, INAA, Elementos Terras Raras, Reservatório Graminha

1. INTRODUÇÃO

Reservatórios ou represas são intervenções antrópicas em ambientes aquáticos com a finalidade de fazer o barramento de um rio (ou seja, a construção de uma barragem no leito do rio) para controle de enchentes, geração de energia elétrica ou captação de água para abastecimento humano, dentre outras funções [1]. Este tipo de alteração no regime hídrico do rio provoca substanciais mudanças no mesmo. Ao ser barrado, a velocidade da água altera-se, o regime lótico, comum ao rio, passa para um regime lântico, mais parado, sem velocidade. Esta ausência de velocidade de escoamento facilita a deposição dos materiais particulados em suspensão carregados pelas águas, acumulando estes no fundo dos reservatórios, formando seus sedimentos. [1]

Tendo em vista que os processos naturais responsáveis pela formação dos sedimentos podem ser alterados por atividades antrópicas, o sedimento é um compartimento que tem sido cada vez mais utilizado em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antrópicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis pelo uso de variáveis da água. A interação entre o sedimento e a coluna d'água pode ser fonte de contaminação e a interação pode ocorrer por meio do revolvimento do sedimento, por exemplo, em virtude do aumento da vazão em decorrência de chuvas ou por atividades que interfiram na dinâmica do leito do rio. [2]

Ao entrar em um sistema aquático, os metais de origem antrópica podem estar predominantemente na forma dissolvida ($M_{(aq)}^{+x}$), e dependendo de suas características e do meio em questão, assim permanecem ou formam complexos orgânicos e/ou inorgânicos, que podem ainda permanecer solúveis no meio aquoso, formar coloides, ou mesmo serem adsorvidos às partículas em suspensão existentes no corpo d'água e depositarem-se nos sedimentos. [3,4]

Em relação aos metais, estes ao serem depositados nos sedimentos, podem ainda interagir com outras espécies químicas ali presentes e serem efetivamente fixados no sedimento de forma não biodisponível. Ademais, podem permanecer em formas que possam ser acessíveis à biota local, sejam como complexos inorgânicos ou orgânicos, ou mesmo na forma elementar solúvel (iônica). [2,5]

Com o emprego da análise de sedimentos provenientes de sistemas aquáticos, podemos avaliar a contaminação dos mesmos por metais tóxicos, compreender os fenômenos de transporte que ocorrem nestes complexos sistemas e traçar um histórico da poluição, quando trabalhamos com perfis de sedimentos por meio da datação com ^{210}Pb . [6,7]

Além do uso mais intenso dos metais, nos últimos anos, outra classe de elementos vem ganhando espaços nas atividades humanas, os elementos terras raras (ETR). Os trabalhos mais relevantes que levam em consideração as concentrações de ETR estão na área de geoquímica, e se devem ao fato de esses elementos serem sensíveis indicadores de diferenciação magmática, auxiliando, portanto, nos estudos da evolução geoquímica da Terra. [8]

Os mecanismos de ação tóxica de ETR conhecidos até agora incluem: competição entre Ca/Mg e La, prejudicando, por exemplo, a integridade óssea e sinalização celular; substituição de Fe por Sc; peroxidação lipídica, devido à ciclagem redox de ETR que pode existir em mais de um estado de oxidação; deficiência de fosfato, devido à precipitação de fosfato de ETR. [9]. Em

vista disso, torna-se necessário o conhecimento de seus níveis de concentração basais em sedimentos para estabelecimentos de limites legais como os disponíveis para metais potencialmente tóxicos, tais como os limites de TEL e PEL. [10]

Atualmente, estudos sobre ecossistemas enfatizam a ação antrópica por ser um fator que promove variações no meio ambiente. Assim, em estudos de ambientes aquáticos, é crucial a avaliação da influência antrópica, devido ao despejo de esgotos não tratados e efluentes industriais e domésticos, do aporte de substâncias químicas provenientes da produção agrícola nos cursos d'água, que podem afetar de forma significativa a dinâmica geral do sistema. [11-13]

Em vista do acima exposto, o presente estudo teve por objetivo analisar amostras de perfis de sedimento do reservatório Graminha, com relação ao conteúdo de metais, elementos terras raras e traços. Esse estudo faz parte de um projeto maior intitulado **“Determinação de metais tóxicos, elementos terras raras e traços em sedimentos: avaliação da contaminação em rios e mananciais de abastecimento de água do estado de S.P”**.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Coleta das Amostras de Sedimento

No presente estudo foram coletadas amostras de perfis de sedimentos do reservatório de Caconde (Graminha). Foram realizadas 3 campanhas de coletas alternando-se as estações do ano (Agosto/2014, Janeiro/2015 e Agosto/2015), sendo amostrados em todas as campanhas dois pontos, onde um foi sempre fixo (P1 - próximo a Barragem) e outro variando a coordenada para cada campanha. No presente estudo apresentam-se os resultados referentes à primeira campanha (Ago 2014), pontos 1 e 4. Os pontos da primeira campanha estão ilustrados na Figura 1, sendo o ponto 1 no reservatório e o ponto 4, no Rio Pardo.

Os perfis sedimentares foram amostrados utilizando-se um amostrador tipo core sample, com tubos de acrílico 6,0 cm de diâmetro e 100 cm de profundidade. Em campo, os perfis foram fracionados a cada 2,5cm, acondicionados em sacos herméticos e encaminhados ao laboratório. A localização dos pontos de amostragem, (coordenadas), profundidade dos perfis e o número de frações resultantes de cada perfil coletado, para cada ponto amostrado, estão apresentados na Tabela 1.



Figura 1: Reservatório de Graminha e a localização dos pontos amostrados

Tabela 1: Dados dos pontos de coleta dos perfis sedimentares

Reservatório	Campanha	Ponto	Coordenadas		Profundidade coluna d'gua	Número de frações do perfil	Profundidade do perfil
			Latitude	Longitude			
Graminha	ago/14	Ponto 1	21° 35' 47,0"	46° 36' 49,52"	25 m	36	90 cm
		Ponto 4	21° 38' 18,13"	46° 34' 2,20"	4,6 m	29	72,5 cm
	fev/15	Ponto 1	21° 35' 47,0"	46° 36' 49,52"	36 m	36	90 cm
		Ponto 3	21° 38' 14,9"	46° 34' 40,6"	7 m	21	52,5 cm
	ago/15	Ponto 1	21° 35' 47,0"	46° 36' 49,52"	36 m	33	82,5 cm
		Ponto 2	21° 36' 30,6"	46° 34' 46,4"	29 m	37	92,5 cm

2.2. Preparação das Amostras de Sedimentos

No laboratório, as frações das amostras de sedimento foram secas a 40°C em estufa de circulação mecânica até massa constante, maceradas em almofariz de ágata com auxílio de pistilo de ágata, e novamente peneiradas em peneiras de aço inoxidável, com malha de nylon de 0,125 mm de abertura, também da Granutest. Após este procedimento, a fração total dos sedimentos (< 2 mm), na granulometria de 115 mesh, estava pronta para análise.

2.3. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

As determinações dos elementos por INAA foram feitas utilizando-se o método comparativo, em que a amostra é irradiada por um determinado fluxo de nêutrons – produzidos por um reator nuclear – juntamente com um padrão de composição similar, ambos nas mesmas condições de irradiação e medida. Após um período conhecido de decaimento, amostra e padrão foram

medidos no mesmo detector e a partir das taxas de contagem da amostra e do padrão, conhecendo-se as massas de ambos, calculou-se a concentração dos elementos presentes na amostra pela comparação das áreas de picos referentes à contagem dos elementos do padrão, que é ativado juntamente com a amostra.[13]

2.3.1. Preparação das Amostras, Irradiação e Contagem

Cerca de 150 mg de cada amostra (duplicata) e dos materiais de referência foram acondicionados em pequenos invólucros de duplo polietileno previamente descontaminados com HNO₃ diluído e água ultrapura (Milli-Q). Amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a 5 10¹² n cm⁻² s⁻¹, por um ciclo diário (6-7 horas) e duas séries de contagem foram realizadas. A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de cinco a sete dias e a segunda contagem, de quinze a vinte dias.

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro da CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 1,21 keV no pico de 121,97 keV do ⁵⁷Co e de 2,23 keV, para o pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co, respectivamente.

Os materiais de referência certificados (MRC) utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados – em termos de exatidão e precisão foram: *Lake Sediment* (IAEA-SL-3), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e GSN (Granite), que possuem valores certificados de concentração para quase todos os elementos analisados.

2.3.2. Validação da Metodologia de INAA - Cálculo do Z-Score

A validação de metodologia de INAA, para verificação da precisão e exatidão do método, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência certificados: *Lake Sediment* (IAEA-SL-3), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e GSN (Granite). O cálculo da diferença padronizada ou valor de “Z” de um resultado analítico é dado pela equação 1:

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

Onde:

C_i: concentração do elemento i na análise do material de referência;
C_{ref,i}: valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i;
σ_i: incerteza da concentração do elemento i na análise do material de referência;
σ_{ref,i}: incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

No caso da técnica de INAA, o uso do valor de “Z” para aprovação dos resultados considera que se |Z| < 3, tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso, o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado [14].

2.4. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Para avaliação da ocorrência de uma influência antropogênica em um dado local, em amostras de solos e sedimentos, utilizam-se certas ferramentas de avaliação, como por exemplo, o fator de enriquecimento (FE) [15,16]. No presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador e o FE foi calculado através da equação 2:

$$FE = (C_x/C_{ref})_{amostra} / (C_x/C_{ref})_{Background} \quad (2)$$

Onde:

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

$(C_x/C_{ref})_{Background}$: razão entre o elemento no valor de referência global e o elemento normalizador nesse material ou valor basal regional (valor de “background”)

No presente estudo, o FE foi calculado utilizando-se como valores de referência os valores do corte 36 para todos os elementos exceto Nd e Sb para os quais foram utilizados os valores dos cortes 34 e 32, respectivamente. Se $0,5 < FE < 1,5$, é indicativo de que a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de 1,5 indicam prováveis contribuições antropogênicas. [15,16].

2.5. Índice de Geoacumulação (*IGeo*)

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

O índice de geoacumulação (*IGeo*) foi determinado pela primeira vez através da equação 3 de Müller [17], que foi usada também no presente estudo:

$$IGeo = \log_2 (C_n / 1,5 \cdot B_n) \quad (3)$$

Onde:

C_n é a concentração do metal ($mg \cdot kg^{-1}$) no sedimento da região
 B_n é a concentração de background ($mg \cdot kg^{-1}$) do metal e o fator 1,5, é utilizado para compensar possíveis variações de background devido a efeitos litogênicos.

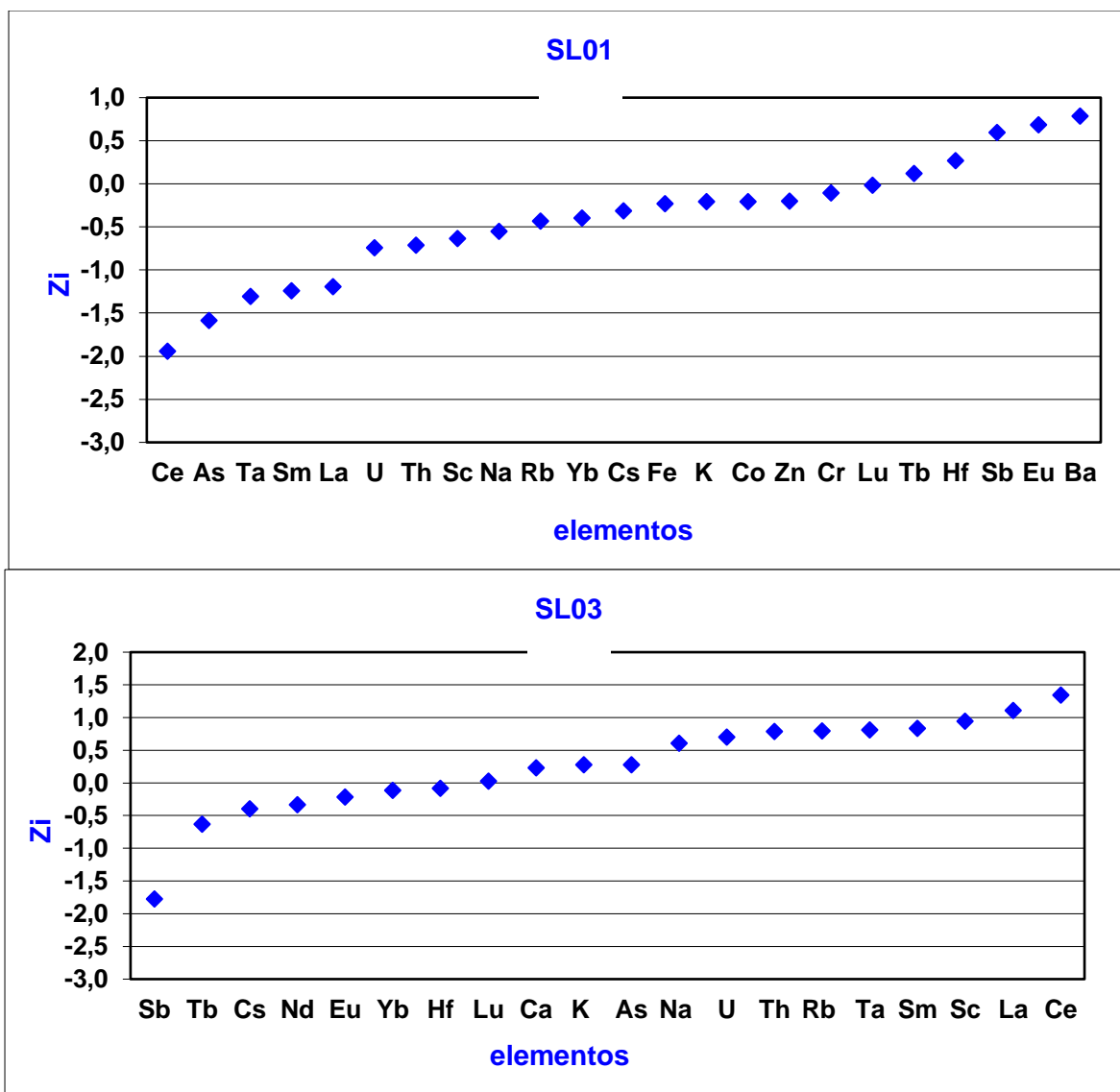
O índice de geo-acumulação (*IGeo*) possui sete graus de intensidade de contaminação: (*IGeo*) < 0 , significa sedimento não-contaminado e/ou deficiente do metal (background) (classe 0); $0 < IGeo < 1$, não poluído (classe 1); $1 < IGeo < 2$, moderadamente poluído (classe 2); $2 < IGeo < 3$, moderadamente à poluído (classe 3); $3 < IGeo < 4$, poluído à altamente poluído (classe 4); $4 < IGeo < 5$, muito poluído (classe 5); $IGeo > 5$, altamente poluído (classe 6). [15]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Para a verificação da precisão e exatidão do método de INAA, utilizou-se o método do *Z-Score* [14], que foram calculados somente para os elementos que possuem valores de referência certificados, nos respectivos MRCs. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2.

Conforme pode ser visto na Figura 2, todos os valores de Z-score se encontraram dentro do intervalo de $-2 < Z < 2$, indicando que o método de INAA apresentou-se preciso e exato, para a determinação desses elementos, nos materiais de referência analisados.



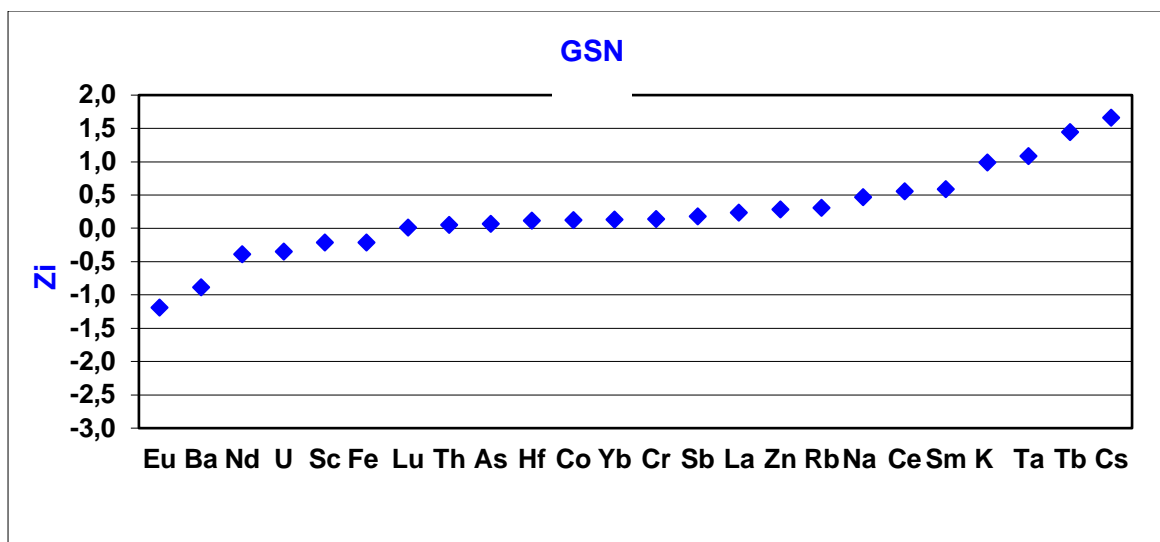


Figura 2: Z-Score obtidos nas análises dos materiais de referência SL-1, SL-3 e GSN

3.2. Resultados das Análises de Sedimento por INAA

Tabelas 2 e 3 apresentam, os resultados obtidos nas análises das amostras de sedimento pela técnica de INAA, para os pontos 4 e 1, respectivamente. Estão apresentados os valores de média, desvio padrão da média, valor máximo e mínimo, frações e suas respectivas profundidades, para cada um dos elementos determinados. Estão apresentados também os valores orientadores TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) do Ministerio do CCME (*Canadian Environmental Quality Guidelines*) [10], e adotado pela CETESB, para avaliação da qualidade de sedimentos para os metais tóxicos (Cr e Zn) e o semi-metal As. Os valores na cor verde, foram aqueles que excederam os valores de TEL para os elementos As, Cr e Zn.

Tabela 2: Resultados (mg kg⁻¹) obtidos nas análises das amostras de sedimento do perfil do ponto 4 (AGO 2014), por INAA

prof (cm)	Cortes	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
2,5	1	5,35	959	6,5	1,39	438	19,4	51,4	3,05	5,21	7,14	13,56	n.d.	248	0,68	581	105	66	0,46	15,75	20,2	7,8	2,1	39,0	7,10	4,66	128
5	3	3,50	742	6,7	1,31	363	24,4	52,2	3,43	5,55	7,90	11,38	n.d.	204	0,72	369	120	68	0,32	19,23	20,6	4,9	2,8	34,2	5,08	4,68	111
7,5	5	4,45	648	6,4	1,16	404	25,4	53,9	3,20	4,96	8,06	12,69	1,1	219	0,71	399	118	77	0,37	18,17	19,2	5,6	2,5	36,4	5,38	4,28	123
10	7	5,43	1081	5,7	1,15	506	23,4	52,8	2,93	6,40	7,85	14,04	1,1	275	0,83	433	139	85	0,58	18,39	23,6	7,6	3,6	48,0	6,79	5,19	130
12,5	9	5,69	663	5,5	1,42	449	24,6	52,4	3,07	5,00	7,81	12,57	0,6	238	0,69	387	134	69	0,87	16,44	20,6	5,2	1,8	38,0	6,41	4,44	134
15	11	4,64	615	6,4	1,34	386	22,4	53,5	2,68	4,66	7,15	10,40	0,9	210	0,62	298	153	69	0,42	17,37	19,1	2,8	1,8	33,8	5,83	4,31	118
17,5	13	5,52	779	4,1	1,35	453	18,6	44,9	2,76	4,87	6,68	18,35	1,1	250	0,69	650	125	74	0,59	14,01	19,7	8,0	1,8	39,1	9,57	5,46	146
20	15	5,11	918	4,6	1,78	482	16,7	41,2	3,00	4,81	5,84	23,49	1,5	271	0,82	1216	132	86	0,54	12,19	19,8	9,3	2,0	42,2	12,98	5,29	150
22,5	17	6,83	1076	4,6	2,05	513	17,1	45,6	3,20	5,00	6,54	25,16	2,1	302	0,76	1262	149	107	0,69	13,39	20,8	12,8	2,0	46,3	12,59	5,88	200
25	19	6,56	833	4,8	1,85	515	16,2	42,0	3,09	4,95	6,33	24,56	2,3	292	0,76	1330	144	105	0,61	12,18	20,1	13,3	2,0	45,7	13,26	5,45	210
27,5	21	7,47	809	3,9	1,99	489	13,7	38,8	2,82	4,79	5,98	25,81	2,4	288	0,77	1542	142	86	0,83	10,19	19,3	14,0	1,8	43,0	13,55	5,58	215
30	23	7,11	797	4,1	2,35	486	13,7	40,0	2,69	4,88	5,97	24,95	1,4	283	0,74	1450	122	104	0,93	10,22	18,8	14,0	2,0	43,2	12,33	5,83	214
32,5	25	6,85	354	3,3	1,64	531	14,0	37,2	3,62	5,08	5,80	26,20	1,8	288	0,77	1510	98	63	0,58	11,51	19,7	13,7	1,0	42,2	12,33	5,19	403
35	27	7,34	423	3,6	1,67	552	13,7	41,4	3,66	5,34	6,25	26,59	1,8	299	0,85	1613	110	64	0,76	10,97	20,7	14,1	1,0	44,4	12,43	4,97	434
37,5	29	6,62	534	2,9	1,57	523	15,0	44,7	3,11	5,10	6,25	27,55	2,1	313	0,83	1622	104	63	0,88	11,12	21,7	14,2	1,2	44,9	12,22	7,23	426
Média		5,9	748,6	4,9	1,6	472,6	18,6	46,8	3,1	5,1	6,8	19,8	1,6	265,4	0,8	977,5	126,2	79,0	0,6	14,0	20,3	9,8	2,0	41,4	9,9	5,2	209
Dp		1,15	215	1,3	0,35	56	4,4	7,2	0,30	0,42	0,82	6,61	0,6	35	0,07	533	17	15	0,19	3,27	1,2	4,1	0,7	4,4	3,33	0,76	115
Min		4	354	2,9	1,147	363	14	37,2	2,7	4,7	5,8	10,4	0,6	204	0,62	298	97,8	63	0,32	10	18,8	2,8	0,96	33,8	5,1	4,3	111
Máx		7	1081	6,7	2,353	552	25	62,2	3,7	6,4	8,1	27,5	2,4	313	0,85	1622	152,7	107	0,93	19	23,6	14,2	3,64	48,0	13,5	7,2	434

n.d. – Não determinado

Tabela 3: Resultados (mg kg⁻¹) obtidos nas análises das amostras de sedimento do perfil do ponto 1 (Ago 2014), por INAA e valores orientadores (TEL e PEL) [10]

prof (cm)	Cortes	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu2	Fe (%)	Hf	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
0	1	9,0	472	14,8	1,83	325	17,5	46,9	2,2	3,3	8,13	5,3	244	0,59	453	116	38,5	0,5	15,7	14,0	3,0	2,0	33,0	5,2	3,3	93
2,5	2	5,7	499	9,0	1,14	343	17,7	45,6	2,5	3,8	8,32	6,6	198	0,56	259	87	49,9	0,1	15,7	16,9	3,6	2,0	34,8	3,9	3,8	108
5	3	6,6	621	6,8	1,27	372	19,2	45,6	3,0	3,9	8,49	7,3	205	0,56	179	99	50,5	0,2	16,3	17,1	3,8	1,8	37,4	6,2	3,5	113
7,5	4	7,3	524	8,8	1,16	349	20,7	46,2	2,4	3,6	9,29	6,2	198	0,53	251	121	46,4	0,4	15,4	17,0	3,4	1,9	34,6	4,1	3,9	115
10	5	6,5	557	9,8	1,06	286	18,2	45,0	2,0	3,1	9,96	4,8	153	0,38	170	83	45,0	0,2	15,1	13,7	2,5	1,2	29,5	3,8	3,0	88
12,5	6	5,8	500	6,7	0,98	305	19,1	45,4	2,5	3,2	7,63	6,0	163	0,46	231	83	54,0	0,4	15,6	14,1	3,3	1,5	32,2	4,4	3,4	95
15	7	5,8	548	6,5	1,18	327	19,7	46,8	2,8	3,4	7,63	7,1	177	0,48	243	83	69,8	0,3	15,8	14,9	3,6	1,6	33,9	5,1	3,6	96
17,5	8	7,6	625	8,5	0,81	329	22,2	48,7	2,5	3,4	9,05	7,1	185	0,54	258	85	60,1	0,4	15,4	15,1	3,9	1,4	33,9	6,4	3,7	109
20	9	7,7	725	6,7	1,37	417	18,4	45,8	2,9	4,2	7,57	12,4	218	0,64	343	119	64,5	0,7	14,2	16,7	6,5	2,0	38,3	7,7	4,3	107
22,5	10	6,1	634	6,9	1,19	330	20,1	50,9	2,5	3,5	8,48	7,0	180	0,48	266	91	56,0	0,5	16,0	14,1	3,9	1,7	34,1	6,3	3,4	83
25	11	7,3	503	8,3	1,08	348	15,7	44,1	2,7	3,6	8,19	7,9	190	0,49	195	101	58,6	0,4	15,1	15,1	4,0	1,5	34,5	6,8	3,7	92
27,5	12	7,5	431	7,1	1,11	364	16,0	41,4	2,4	3,5	7,49	9,1	198	0,50	213	99	54,8	0,9	13,8	15,0	4,4	1,8	35,3	7,4	3,6	89
32,5	14	6,4	635	10,0	0,99	389	20,6	44,4	2,7	4,0	8,77	10,5	236	0,73	223	130	57,6	0,5	14,3	17,1	4,9	1,8	37,8	10,6	4,5	121
37,5	16	7,3	567	6,6	1,25	434	17,0	43,3	3,0	4,3	7,57	13,4	270	0,78	213	200	54,6	0,5	13,7	18,3	6,1	2,0	41,6	17,3	5,0	130
42,5	18	7,2	667	7,9	1,02	412	21,1	47,9	2,9	4,2	8,20	12,0	253	0,77	251	144	60,0	0,6	14,3	17,8	5,3	1,9	40,1	16,2	5,0	131
47,5	20	7,2	860	5,8	1,12	467	15,7	39,1	3,1	4,6	7,55	18,0	280	0,90	307	133	52,0	0,5	13,0	19,7	8,0	2,1	47,5	13,7	5,9	152
52,5	22	9,3	976	9,2	1,33	491	16,8	42,9	3,1	4,7	7,31	17,5	260	0,73	214	153	81,5	0,6	14,0	19,9	7,6	2,2	48,0	10,7	5,5	111
57,5	24	9,7	561	9,0	0,75	491	17,2	35,3	2,7	3,7	7,88	20,4	213	0,71	321	118	65,4	0,5	11,8	15,7	9,1	2,2	49,7	9,7	5,1	109
62,5	26	8,5	511	8,7	1,23	405	18,6	38,9	2,9	3,3	8,28	14,2	165	0,52	n.d.	103	54,7	0,5	12,8	14,2	7,2	1,8	38,6	4,9	4,0	94
67,5	28	6,5	668	8,1	1,02	394	24,1	35,0	2,8	3,5	7,25	15,0	175	0,56	162	103	53,2	0,5	11,8	6,2	7,3	1,8	38,3	5,3	3,9	122
72,5	30	3,4	607	5,0	1,54	347	17,9	30,1	3,0	3,5	5,45	16,0	179	0,47	824	49	77,9	0,3	9,3	14,5	6,3	1,5	35,7	4,3	3,6	110
77,5	32	0,4	701	0,6	3,76	79	6,3	30,3	0,4	1,0	4,41	17,4	50	0,24	2431	24	63,9	0,1	5,3	4,9	4,3	0,4	11,8	4,7	1,8	62
82,5	34	0,3	827	1,5	0,66	54	3,8	9,6	0,5	0,9	1,15	4,5	25	0,10	3005	12	93,5	0,0	2,4	2,7	1,5	0,5	2,9	0,8	0,6	27
87,5	36	0,3	273	0,3	0,34	23	2,6	3,7	0,4	0,4	0,58	1,4	10	0,06	1244	n.d.	40,5	0,0	1,9	1,1	0,7	0,1	1,3	0,3	0,3	13
	Média	6,2	604	7,2	1,2	338	16,9	39,7	2,4	3,4	7,23	10,3	184	0,5	533	102	58,5	0,4	12,9	14,0	4,8	1,6	33,5	6,9	3,7	98,7

Dp	2,6	148	3,1	0,61	123	5,3	11,6	0,8	1,1	2,23	5,2	70	0,20	736	40	12,7	0,2	4,1	5,1	2,1	0,6	12,1	4,3	1,3	30	
Min	0,3	431	0,6	0,663	54	3,8	9,6	0,4	0,9	1,15	4,5	25	0,1	162	12	38,5	0,0	2,4	2,7	1,5	0,4	2,9	0,8	0,6	27	
Máx	7,2	976	14,8	3,756	491	24,1	50,9	3,1	4,7	9,29	20,4	280	0,9	3005	200	93,5	0,9	16,3	19,9	9,1	2,2	49,7	17,3	5,9	152	
TEL	5,9						37,3																		123	
PEL	17,0						90,0																			315

n.d. – Não determinado

3.3. Comparação com os Valores Orientadores TEL e PEL

A Tabela 4 apresenta os valores orientadores de TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) [18].

Tabela 4: Valores orientadores de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática (mg kg⁻¹) (água doce). [18]

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

A Figura 3 apresenta os valores de TEL e PEL para os metais Cr Zn e o semi-metal As, comparados com as concentrações encontradas para esses elementos, para os pontos 1 e 4, à esquerda e direita, respectivamente. Para as concentrações inferiores ao valor de TEL raramente observam-se efeitos biológicos adversos e para as concentrações acima de PEL, frequentemente observam-se efeitos biológicos adversos. [18]

Para o semi-metal As, no ponto 1, a maior parte dos resultados obtidos para os sedimentos dos cortes do perfil foram classificados como de boa qualidade e as frações restantes (2,5, 12,5 – 15 e 72,5 – 87,5 cm) como de ótima qualidade. Para o ponto 4, os resultados da metade mais profunda do perfil (22,5 – 37,0 cm), foram classificados como de boa qualidade e a outra metade, como ótima (0 – 20 cm).

Para o metal Cr, no ponto 1, a maior parte dos resultados apresentou concentrações classificadas como de boa qualidade e o restante do perfil, ótima (57,5 e 67,5 – 87,5 cm). No ponto 4, em geral, as frações do sedimento apresentaram classificação boa para esse metal.

Para o Zn, no ponto 1, a maior parte dos sedimentos analisados apresentaram classificação ótima (valores < TEL), exceto no meio do perfil (37,5 - 47,5 cm), com classificação de boa qualidade. No ponto 4, a maioria dos sedimentos do perfil, apresentou classificação boa, duas frações (5 e 15 cm) foram classificadas como ótimas e três frações (32,5 – 37,5 cm), alcançaram classificação considerada ruim.

As concentrações de As e Cr foram maiores no ponto 1, o que pode indicar o acúmulo destes elementos nesse ponto, talvez devido a uma maior sedimentação nesse local de baixa energia, contrariamente ao ponto 4, localizado no rio Pardo, de maior energia e menor possibilidade de sedimentação.

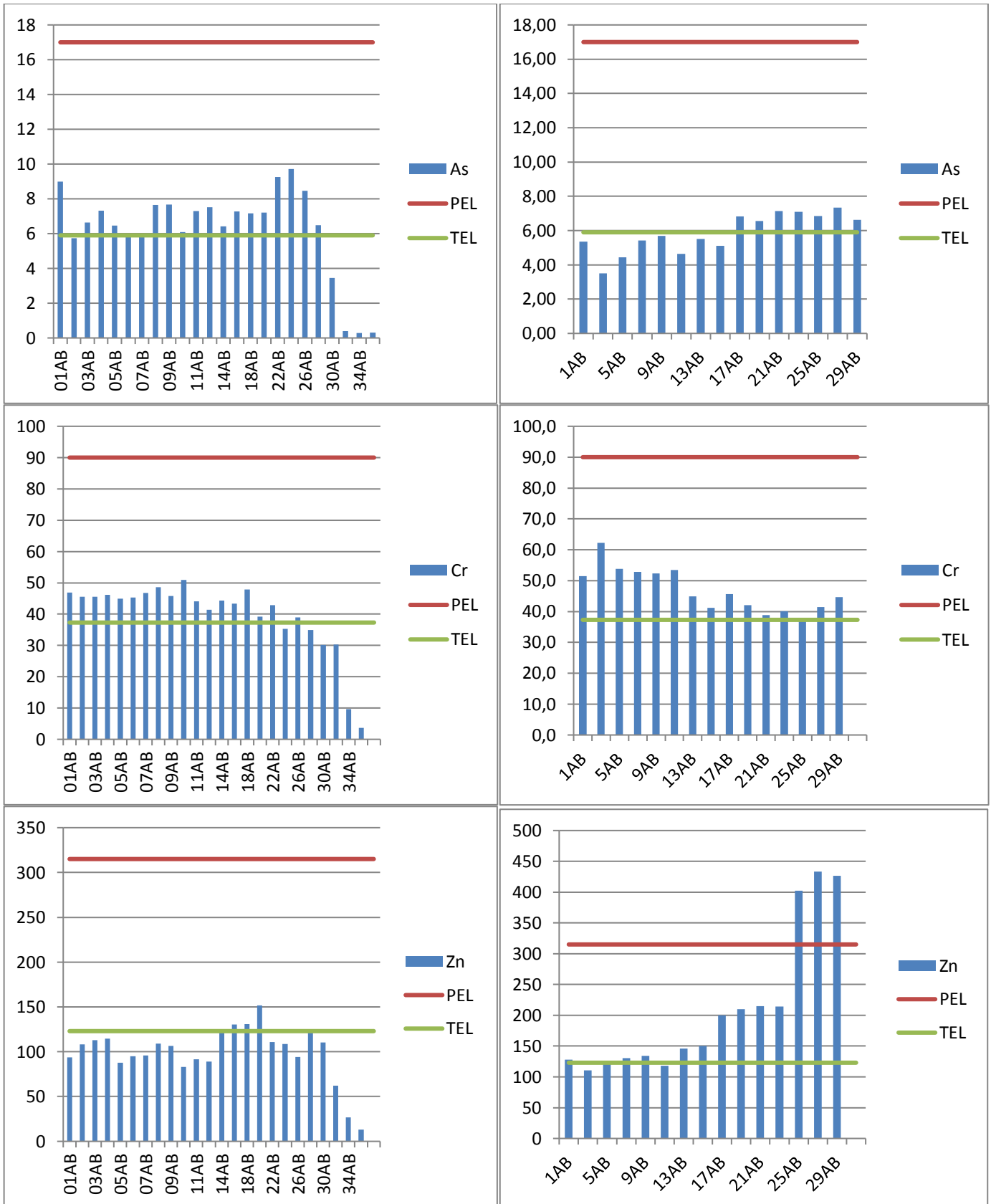


Figura 3: Comparação das concentrações de As, Cr e Zn com os valores orientadores TEL e PEL

3.4. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

O Fator de Enriquecimento (FE) foi calculado utilizando-se os valores do corte 36 (ponto 1) para todos os elementos, exceto Nd e Sb, para os quais foram utilizados os valores dos cortes 34 e 32, respectivamente, como valor de referência. Nesse caso, como os valores de concentração encontrados para essa fração (fração 36) foram muito menores dos que as demais frações, considerou-se que foi atingido o nível basal do reservatório e por isso, utilizamos as suas concentrações como valores basais de referência para esse reservatório ao invés de utilizarmos um valor de referência global, como por exemplo, os valores do NASC (North American Shale Composite) [19]. Utilizou-se o Sc como elemento normalizador. As Figuras 4 e 5 mostram os elementos que apresentaram valores de $FE > 1,5$, para os pontos 1 e 4, respectivamente. As figuras foram divididas em elementos terras raras (ETRs), U e Th e demais elementos, para melhor visualização dos resultados. $FE > 1,5$ são indicativos de provável influencia antrópica.

No ponto 1, os elementos que apresentaram $FE > 1,5$ foram: As, Cr, Fe, Ce, La, Sm, Tb, Th, U e Yb para mais da metade dos cortes; Eu, Lu, Nd, Hf, Ta, e Zn para menos da metade; Ba, Ca, Na e Rb para apenas 1 corte. Os elementos Co, Na, e Sb não apresentaram $FE > 1,5$.

No ponto 4, os elementos que apresentaram $FE > 1,5$ foram: As, Cr, Fe, Hf, Ta, Zn, Ce, Eu, La, Lu, Sm, Tb, Th, U e Yb para mais da metade dos cortes; Cs, Sb e Nd para menos da metade dos cortes. Os elementos Ba, Ca, Co, K, Na e Rb não apresentaram $FE > 1,5$.

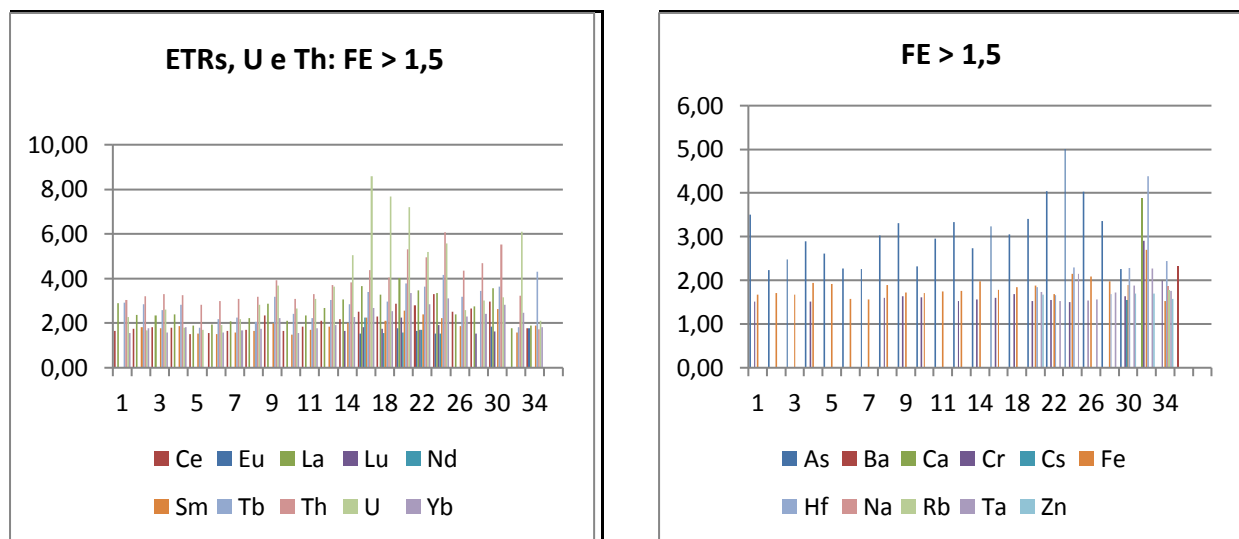


Figura 4. Elementos com $FE > 1,5$ (ponto 1)

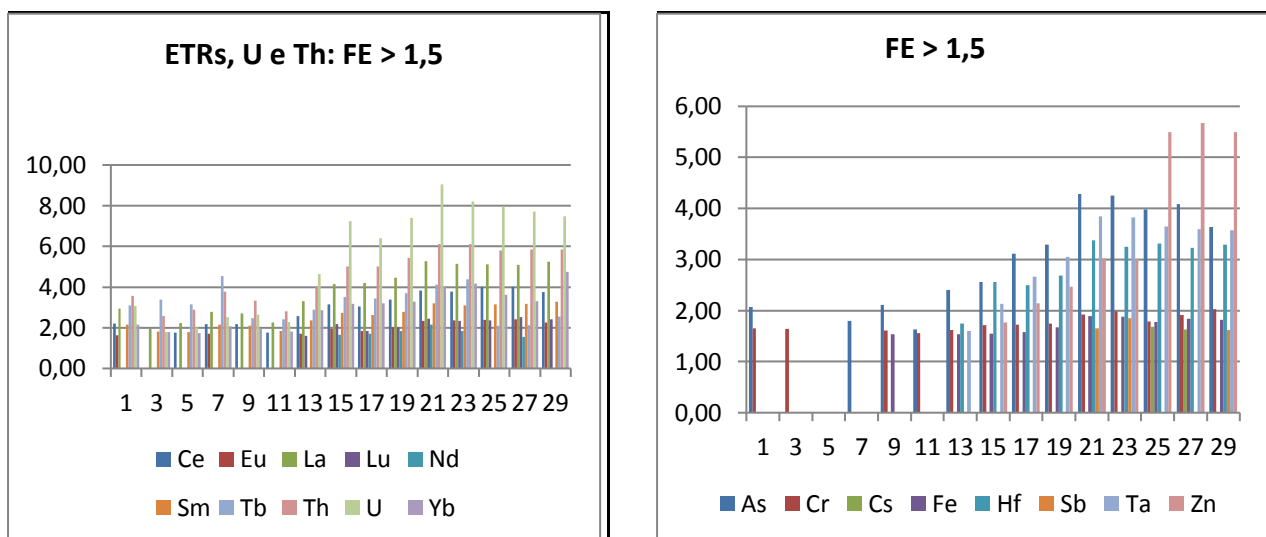


Figura 5: Elementos com FE > 1,5 (ponto 4)

3.5. Cálculo dos Valores de Igeo

O Igeo (índice de geoacumulação) também foi calculado utilizando os valores basais do corte 36 para todos os elementos exceto Nd e Sb para os quais foram utilizados os valores dos cortes 34 e 32, respectivamente. As figuras 6 e 7 mostram os elementos que apresentaram **Igeo > 1,0** para os pontos 1 e 4, respectivamente. As figuras foram divididas em elementos terras raras (ETRs), U e Th e demais elementos, para melhor visualização dos resultados. **Igeo > 1,0** são indicativos de provável influencia antrópica.

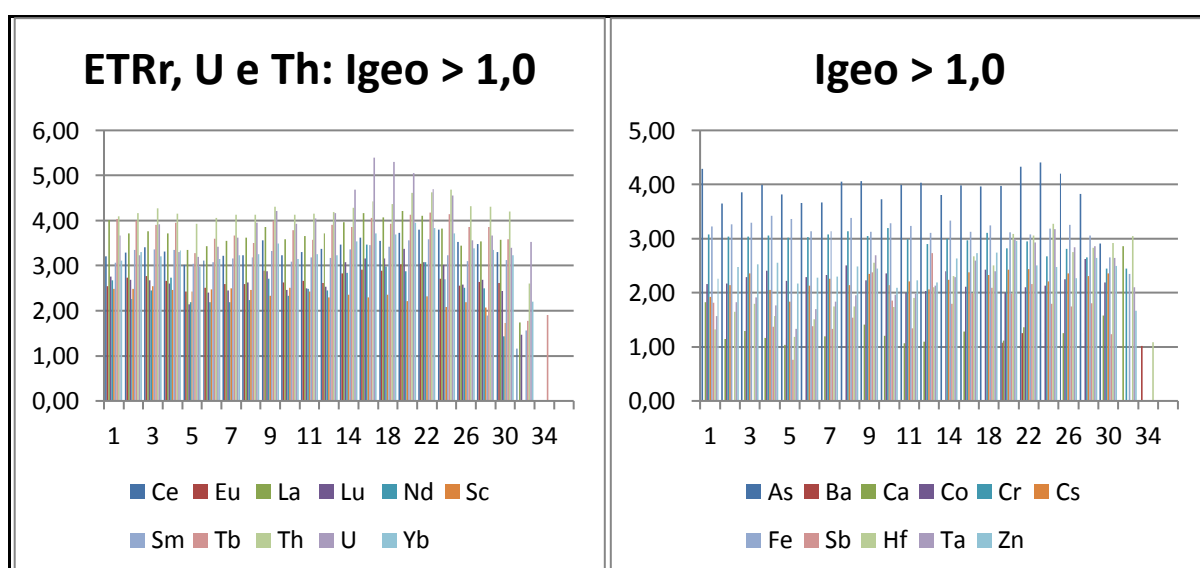


Figura 6: Elementos com Igeo > 1,0 (ponto 1)

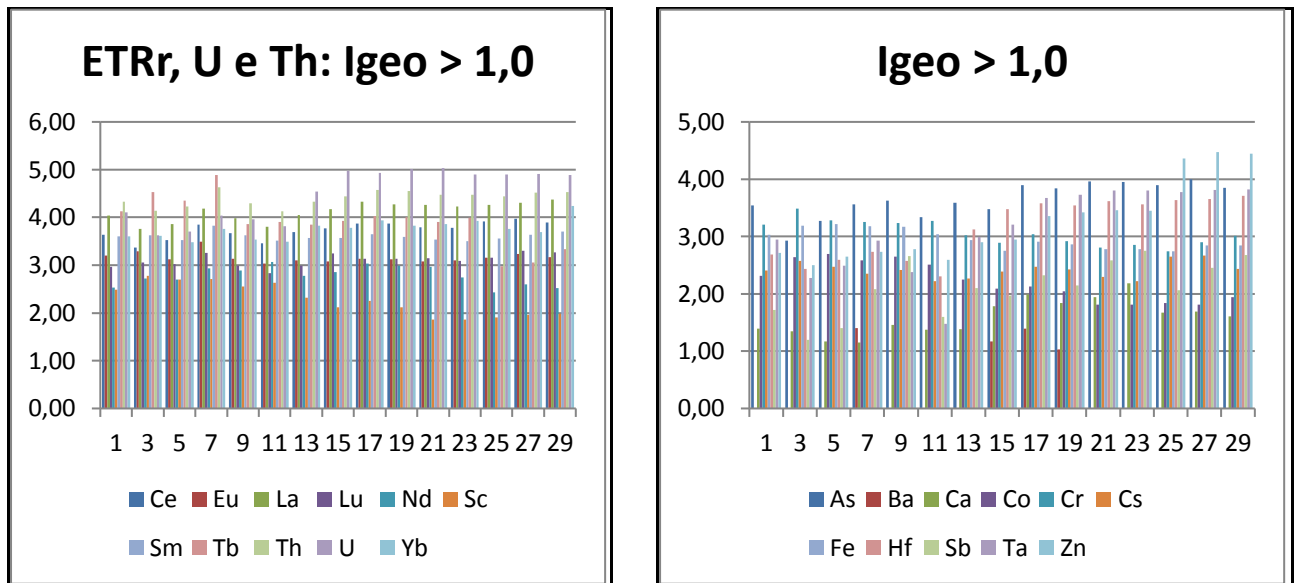


Figura 7: Elementos com $I_{Geo} > 1,0$ (ponto 4)

No ponto 1, os elementos que apresentaram $I_{Geo} > 1,0$ foram: todos os ETRs analisados, U, Th, As, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Sb, Ta e Zn, para mais da metade dos cortes; Ba para apenas 3 cortes.

No ponto 4, os elementos que apresentaram $I_{Geo} > 1,0$ foram: Todos os ETRs analisados, U, Th, As, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Sb, Ta e Zn para mais da metade dos cortes; Ba para apenas 4 cortes.

4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA se mostrou bastante adequada permitindo a determinação da concentração total de 26 elementos, com precisão e exatidão.

As concentrações dos metais Cr e Zn e do semi-metal As, quando comparadas com os valores orientadores TEL e PEL não revelaram nenhuma concentração superior ao valor de PEL. Em sua maioria, as concentrações se mantiveram próximas ao nível de TEL, inferindo pouca probabilidade da ocorrência de efeitos biológicos adversos.

Os cálculos de FE apresentaram resultados superiores a 1,5 para a maioria dos elementos, indicativo de provável influência antrópica. Os elementos ETRs, U, Th, As, Cr, Fe e Hf apresentaram, em ambos os pontos, valores de $FE > 1,5$ para a maioria das frações analisadas.

Confirmando os resultados obtidos nos cálculos de FE, os cálculos de I_{Geo} também indicaram influencia antrópica, apresentando valores de $1,0 < I_{Geo} < 5,0$, com classificação de moderadamente poluído a muito poluído, para a maioria dos elementos em ambos os pontos.

Em vista dos resultados obtidos, torna-se necessário uma investigação mais profunda das possíveis fontes antrópicas, principalmente dos ETRs, U e Th, na região do reservatório de Graminha e de seu principal afluente, rio Pardo. Sabe-se que o rio Pardo drena todo complexo de Poços de Caldas, MG, região vulcânica com altos teores desses elementos.

REFERENCIAS

1. F. A. Esteves, *Fundamentos de Limnologia*, Interciência/FINEP, Rio de Janeiro Brasil (1988).
2. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, <http://www.cetesb.sp.gov.br> (2001), acessado em julho 2017.
3. P. F. Silvério, Bases técnico-científicas para derivação de valores guia de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório, Tese, Escola de Engenharia de São Carlos-USP (2003).
4. C. R. Cánovas, M. Olias, E. Vasquez-Suné, C. Ayora, J.M. Nieto, Influence of releases from a fresh water reservoir on the hydrochemistry of the Tinto River (Spain), *Science of the Total Environment*, **416** pp.418-428 (2012).
5. P. M. Chapman, F. Wang, J. D. Germano, G. Batley, Pore water testing and analysis: the good, the bad and the ugly, *Marine Pollution Bulletin*, **44**, pp.359-366 (2002).
6. J. Al-Jundi, Determination of trace elements and heavy metals in the Zarka River sediments by instrumental neutron activation analysis, *Nuclear Instrumental Methods Physical Res., Sector B*, **170** (1-2), pp. 180-186 (2000).
7. J. Al-Jundi, K. Randle, Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **249** (2), pp. 361-367 (2001).
8. A.P Ribeiro, Determinação de metais pesados e outros elementos de interesse em sedimentos lacustres da estação de tratamento de esgoto de Barueri, São Paulo, por ativação neutrônica, 96, Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo (2002).
9. F.E.C Sneller, *et al*; Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Rare Earth Elements (REEs), National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven – Netherlands (2000).
10. CCME: Canadian Environmental Quality Guidelines, <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html> (2001), acessado em julho 2017.
11. G. A. Quinágua, Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista, tese, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (2006).
12. A. Mudroch, S. D. Macknight, *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*, CRC, U.S., (1991).
13. E. Bostelmann, Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil, Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-22052007-165423/pt-br.php>. (2006).
14. P. Bode, Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory, *Delft*, InterfacultyReactor Institut, Netherlands, pp.147 (1996).
15. 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*, **59**, pp. 123-133 (2009).
16. J. Zhang, C. L. Liu. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54** (6), pp.1051–1070, (2002).
17. G. Muller, Heavy metals in the sediment of the Rhine – Changes seity. 1971. *Umsch Wiss Tech* 79: 778-783 (1979).
18. CETESB - Cia Ambiental do Estado de São Paulo, <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>, (2013), acessado em julho 2017.
19. S. R. Taylor, S. M. Mc Lennan, *The Continental Crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific, Oxford, London, ISBN 0 632 011483 (1985).