

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM PERFIL DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO MARINHEIRINHO, SÃO PAULO, POR INAA

Gisiele Schenemann¹, Robson L. Franklin², Déborah I. T. Fávoro¹

¹Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
g.schenemann@gmail.com

²Departamento de Análises Ambientais, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb)
Av. Professor Frederico Hermann Jr., 345
05459-900 São Paulo – SP

RESUMO

A cidade de Votuporanga está situada na região noroeste do Estado de São Paulo, sendo banhada pelo Rio São José dos Dourados e pelos Córregos do Marinheiro, Boa Vista, Paineiras e Queixada. O córrego do Marinheiro é responsável por cerca de 36% do abastecimento público do município. A Cetesb coletou em

2016, um perfil de sedimento de 98 cm de profundidade nesse reservatório, para fins de monitoramento da qualidade do sedimento. No presente estudo avaliou-se a concentração e a distribuição dos elementos As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn e dos elementos terras raras (ETR) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) nesse perfil, utilizando-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Esse estudo teve por objetivo, acrescentar dados de concentração para elementos importantes, não só do ponto de vista ambiental, mas também completar com a determinação da concentração dos ETR, ainda inexistentes para essas amostras. As ferramentas de Fator de Enriquecimento (FE) e de Índice de Geoacumulação (IGeo), foram utilizadas para avaliar a presença de fontes de poluição antrópicas nas amostras de sedimento, utilizando-se os valores de concentração da última fatia do perfil, como valores basais regionais. Os valores de concentração encontrados para As, Cr e Zn, foram comparados aos valores orientadores (TEL e PEL), estabelecidos pelo CCME (Canadá) e adotados pela Cetesb, para avaliação da qualidade de sedimentos. As concentrações de As e Zn, ao longo do perfil, foram superiores aos valores recomendados para TEL e para Cr, foram superiores aos valores de PEL, indicando que o sedimento apresenta qualidade regular para As e Zn, porém, muito ruim para Cr. Entretanto, esses valores parecem estar intimamente relacionados à composição das rochas da bacia de drenagem da região, segundo a Cetesb.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento socioeconômico, industrial e populacional atinge diretamente no aumento da demanda pelos recursos naturais. A crise dos recursos hídricos tem levado o ser humano a buscar alternativas para suprir as necessidades relacionadas à escassez de água [1].

As barragens são estruturas físicas construídas para o represamento de um curso de água [2]. Os reservatórios são formados a partir do represamento dos rios e acumulam água para diversas finalidades, como o abastecimento público e industrial, uso na irrigação agrícola, controle de enchentes e para a produção de energia elétrica. Apesar dos inúmeros benefícios de caráter público-social, o represamento provoca mudanças no fluxo e na velocidade das águas, caracterizando um ambiente lântico, onde as partículas em suspensão acumulam-se no fundo de reservatórios e formam o sedimento [3].

O sedimento 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 presença de contaminantes no sedimento potencializa a transferência destes para a coluna d'água [3].

A Cetesb realiza desde 2014, a coleta de perfis sedimentares em alguns rios e reservatórios, com o objetivo de avaliar a distribuição de metais, elementos maiores e traço, em profundidade, correlacionar o perfil obtido com o histórico de uso e ocupação do solo e, conseqüentemente, com potenciais contribuições antrópicas [4].

Em parceria com a Cetesb, um grupo de pesquisadores do IPEN-CNEN/SP, tem estudado vários reservatórios de abastecimento do estado de São Paulo, complementando os dados obtidos pela Cetesb para metais pela técnica de ICP OES, com dados de concentração para outros elementos de interesse, do ponto de vista ambiental, incluindo os elementos terras raras, utilizando a técnica de ativação com nêutrons instrumental (INAA)[5-8].

Continuando essa linha de pesquisa, o presente estudo teve como objetivo determinar a concentração e distribuição de metais, elementos traço e elementos terras raras (ETR) em um perfil sedimentar do reservatório do Córrego Marinheirinho (Votuporanga), pela técnica de INAA. As ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo), foram utilizadas para avaliação de níveis de contaminação em sedimentos e também os valores orientadores (TEL e PEL), estabelecidos pelo CCME (Canadá) e adotados pela Cetesb, para avaliação da qualidade de sedimentos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A cidade de Votuporanga está localizada na região noroeste do Estado de São Paulo, próxima à cidade de São José do Rio Preto (86 km) e distante cerca de 520 km de São Paulo, capital. A população foi estimada em 94.547 habitantes, segundo os dados do IBGE (2019) [9]. O município é banhado pelo Rio São José dos Dourados e pelos Córregos do Marinheiro, Boa Vista, Paineiras e Queixada. A SAEV Ambiental é uma autarquia municipal responsável pela gestão da água, esgotos e meio ambiente do município.

A captação de água do Reservatório do Córrego do Marinheirinho é responsável por cerca de 36% do abastecimento público do município. As obras da represa de captação do Córrego Marinheirinho foram concluídas em 1974 e atualmente

reserva um volume estimado de 480 mil m³ de água [10]. Em seus limites estão o Horto Florestal e propriedades rurais.

A Cetesb coletou no ano de 2016 um perfil de sedimento de 98 cm de profundidade do reservatório do Córrego do Marinheirinho para fins de monitoramento da qualidade do sedimento. As determinações das concentrações de metais foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP OES) e publicadas nos relatórios anuais da Cetesb [4].

2.2. Amostragem e preparação de amostras

O perfil de sedimentos foi coletado pelos técnicos especializados do Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos Cetesb e os dados geográficos estão descritos na Tabela 1. O perfil coletado foi fatiado a cada 2,5 cm com o auxílio de um extrusor, no sentido do topo para a base do perfil e as frações foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificadas. Os sedimentos coletados foram secos em estufa a 40°C até massa constante, macerados em almofariz de ágata, peneirados em malha de 200 mesh e armazenados em frasco tipo Falcon.

A Figura 1 apresenta a localização do ponto de amostragem, no reservatório Córrego do Marinheirinho.

Tabela 1 – Dados da amostra do perfil de sedimentos coletado no Reservatório do Córrego do Marinheirinho

Reservatório (Código Cetesb)	Coordenadas geográficas do ponto de amostragem	Data da coleta	Número de frações (Profundidade do perfil, cm)
Córrego do Marinheirinho (RMAR 02900)	20°24'19'' 49°57'24''	23/08/2016	01 a 39 (97,5)

Figura 1 – Localização do ponto de amostragem, reservatório do Córrego do Marinheirinho.



2.3. Procedimento Experimental

Cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e materiais de referência certificados foram colocados em embalagens de polietileno e seladas. As amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação por um ciclo diário (cerca de 6 a 7 horas), sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1 a 5×10^{12} $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP.

Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados, em termos de exatidão e precisão foram: *Soil-5* (IAEA), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e *BEN* (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados de concentração para quase todos os elementos analisados.

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro gama da marca CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV e 1,90 keV para os picos do ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente.

A primeira contagem das amostras e materiais de referência foi realizada após um tempo de decaimento de sete dias. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia-vida) intermediária ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{24}Na , ^{124}Sb e U (^{239}Np), foram determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de vinte dias, para determinar os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , Th (^{232}Pa) e ^{65}Zn .

O critério de Zeta-score foi usado para avaliar o método de INAA, analisando-se os materiais de referência certificados, que foram utilizados como padrões. Para aprovação dos resultados, os valores de Zeta-score devem estar entre -2 e $+2$.

2.4. Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo)

O fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (IGeo), são ferramentas de avaliação de nível de poluição em solos e sedimentos [11,12]. De acordo com Sutherland [13], $2,0 < FE < 5,0$, são indicativos de enriquecimento moderado, enquanto valores $FE < 2,0$, representam depleção ou baixo enriquecimento. Os níveis basais, usados como valores de referência, corresponderam aos valores de concentração, para todos os elementos analisados, presentes na última fatia do testemunho (MA-39).

Para a normalização, a Cetesb e outros pesquisadores utilizam o Sc como elemento normalizador, por ser estável, não apresentar fontes potenciais de contaminação e ter origem litogênica. Optou-se por usar o mesmo elemento normalizador, no presente estudo.

Os valores de IGeo são classificados de acordo com os níveis de poluição, classificados como: < 0 , nível basal; 0 a 1, não poluído; 1 a 2, moderadamente poluído; 2 a 3, moderadamente a poluído; 3 a 4, poluído a muito poluído; 4 a 5, muito poluído e > 5 , altamente poluído [11,12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração para todos os elementos analisados (valores médios, desvios padrão da média, mínimos e máximos), em todas as frações do perfil sedimentar, obtidos pela técnica de INAA. Em geral, todos os elementos analisados apresentaram variações de concentração, ao longo do perfil, como pode ser observado pelos valores mínimos e máximos obtidos. Os elementos Br, Fe e Sb, se apresentaram mais enriquecidos nas fatias mais superficiais do perfil. O semi metal As e o metal Zn, apresentaram um padrão semelhante de comportamento, com valores crescentes de concentração da base para o topo, em geral. Os demais elementos Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Ta, Th, U juntamente com os elementos ETR (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb), mostraram um enriquecimento no meio do perfil (entre as profundidades de 35 a 55 cm, em geral).

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos na análise do perfil usando os valores orientadores para qualidade de sedimento TEL e PEL, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME) [14] e adotados

pela Cetesb. TEL (Threshold Effect Level) indica a concentração abaixo da qual há uma ocorrência rara de efeitos adversos para biota e PEL (Probable Effect Level), a concentração acima da qual há ocorrência frequente desses efeitos. No presente estudo, quando As, Cr e Zn foram comparados aos valores TEL e PEL, verificou-se que:

- **As:** os valores de concentração ultrapassaram o valor de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), somente em algumas das fatias mais superficiais do perfil e nas fatias MA-26 e Ma-27 (65,0 e 67,5 cm de profundidade), com decréscimo de concentração considerável, a partir do ponto Ma-29 (72,5 cm);
- **Cr:** os valores de concentração ultrapassaram o valor de PEL (90 mg kg^{-1}), em todas as fatias do perfil;
- **Zn:** os valores de concentração ultrapassaram somente os valores de TEL (123 mg kg^{-1}) e em algumas fatias situadas no meio do perfil (Ma-17 a Ma-28: 42,5 a 70 cm de profundidade).

Os valores de concentração acima de TEL para As e Zn e acima de PEL para Cr, também foram encontrados pela Cetesb [4], na análise desse mesmo perfil de sedimento, utilizando-se a técnica analítica de ICP OES, para a determinação da concentração desses três elementos. De acordo com a Cetesb, as concentrações de As e Cr apresentaram oscilações, devido ao regime fluvial do rio. Após a construção da barragem (Ma-28, 70 cm profundidade), assim considerado pela Cetesb, a partir dos resultados obtidos, as concentrações dos elementos no sedimento permaneceram estáveis ao longo dos últimos quarenta anos, indicando uma relação com as rochas da bacia de drenagem da região, ou seja, sem contribuição antrópica para os elementos analisados.

Os valores de FE calculados utilizando o Sc como elemento normalizador e os valores de concentração da última fatia do perfil (97,5 cm de profundidade), como valores regionais basais, resultaram em valores de $FE < 2,0$ para todos os elementos analisados, em todas as fatias do perfil sedimentar, indicativo da não ocorrência de efeitos antrópicos para esses elementos no reservatório em estudo. Os valores de IGeo, confirmaram os resultados obtidos para os FE, com valores de $IGeo < 1,0$, indicativo de sedimento não poluído, para os elementos analisados.

Figura 2 – Valores de concentração de As, Cr e Zn, em comparação com os valores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar, reservatório Córrego do Marinheirinho.

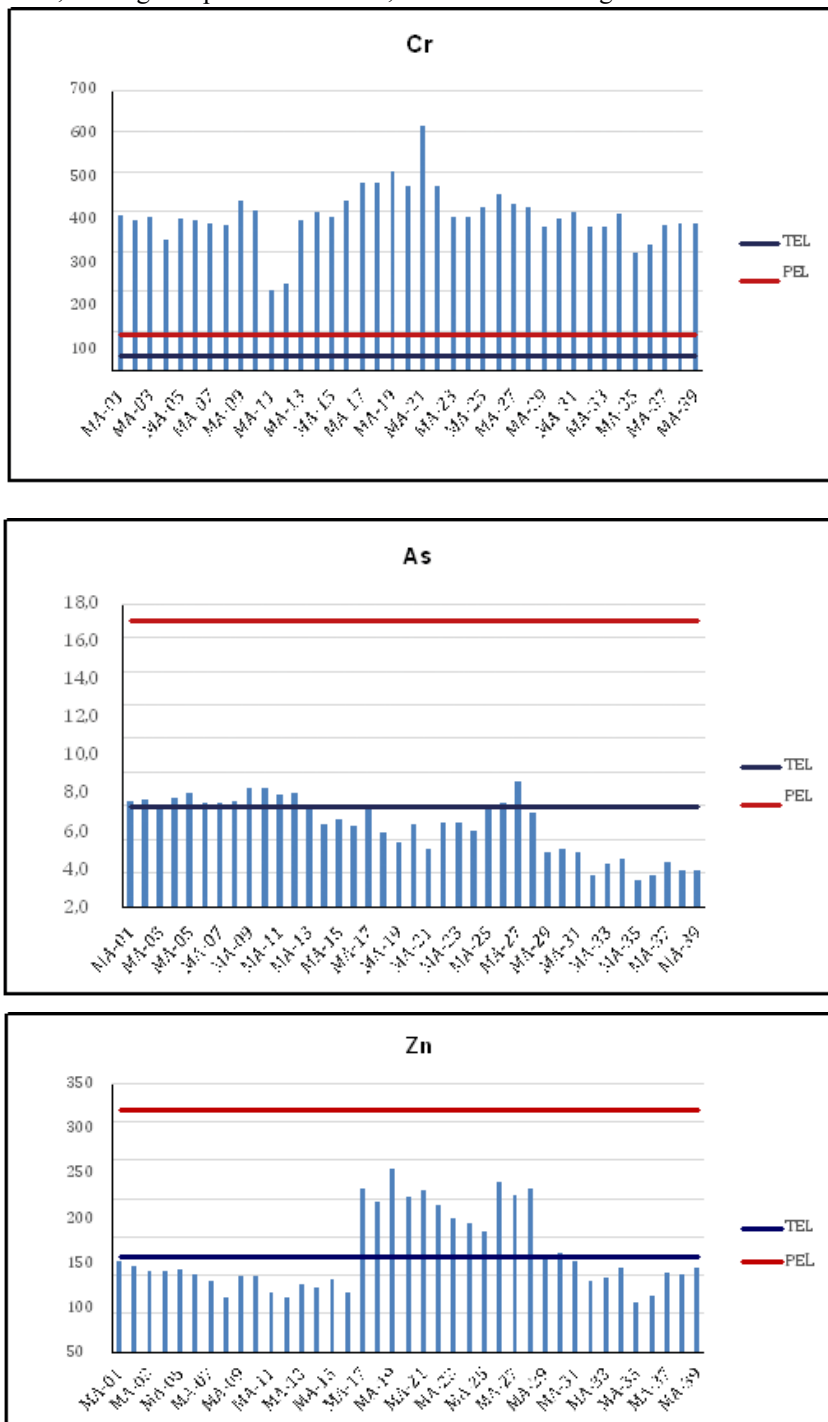


Tabela 2 – Resultados de concentração (mg kg⁻¹), para os elementos analisados por INAA, no perfil sedimentar, Reservatório Córrego Marinheirinho

Prof (cm)	código	As	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
2,5	MA-01	6,2	5,4	381	21,5	386	11,7	4,8	9,8	10,5	0,70	162	0,51	344	27	57	1,09	44	24,6	13,6	1,5	35,6	3,5	3,9	117
5	MA-02	6,3	5,3	363	20,2	377	6,6	4,2	9,3	10,6	0,48	152	0,49	330	26	52	0,81	43	22,6	9,1	1,7	34,4	3,0	3,8	112
7,5	MA-03	5,9	4,9	352	19,5	384	6,5	4,4	8,7	10,3	0,49	155	0,54	347	45	52	0,93	42	24,5	9,9	1,6	33,9	3,7	3,7	105
10	MA-04	6,4	4,5	353	18,4	325	2,4	4,3	8,9	9,6	0,48	150	0,57	376	63	50	0,78	40	16,3	9,1	1,5	33,1	3,0	3,7	104
12,5	MA-05	6,7	5,8	365	22,5	379	6,7	5,0	9,9	11,0	0,52	166	0,70	376	108	80	0,85	44	20,6	8,9	2,3	31,4	3,4	4,8	107
15	MA-06	6,2	4,8	346	20,6	377	6,5	4,7	9,2	10,7	0,58	156	0,63	309	119	68	0,76	43	19,8	8,3	1,9	31,6	3,2	4,3	101
17,5	MA-07	6,2	4,1	328	21,0	367	6,2	4,5	9,3	10,2	0,42	149	0,62	288	103	69	0,89	42	18,6	7,9	1,7	30,4	3,4	4,1	92
20	MA-08	6,2	3,9	335	17,4	364	6,2	4,5	8,2	10,1	0,49	147	0,59	254	107	69	0,95	42	18,3	8,1	1,9	30,2	3,4	4,2	69
22,5	MA-09	7,0	4,5	362	20,3	423	6,7	4,8	9,5	10,5	0,46	145	0,52	272	74	58	1,11	43	15,9	8,1	1,5	32,8	3,1	3,6	99
25	MA-10	7,0	4,4	373	22,1	398	6,3	5,1	9,8	10,4	0,48	148	0,55	260	74	53	0,96	43	16,4	8,2	1,2	33,1	3,5	3,8	97
27,5	MA-11	6,6	4,6	204	22,4	203	6,4	5,2	6,0	6,7	0,51	150	0,55	253	82	28	0,90	34	16,8	7,3	1,0	16,5	3,7	3,7	77
30	MA-12	6,7	4,3	203	18,8	216	5,9	5,3	5,2	6,9	0,58	150	0,54	265	93	22	1,00	34	17,1	7,3	1,0	16,7	3,5	3,8	71
32,5	MA-13	6,0	4,0	355	21,8	377	6,6	4,5	9,4	10,3	0,35	149	0,51	271	22	91	0,69	43	20,2	8,9	1,7	33,0	2,7	3,8	87
35	MA-14	4,9	4,0	361	21,0	397	6,5	4,6	8,8	10,6	0,41	151	0,52	300	22	81	0,63	43	17,9	9,0	1,9	33,2	2,4	3,8	82
37,5	MA-15	5,2	3,5	393	23,4	384	6,3	5,2	9,2	11,0	0,65	160	0,58	299	104	112	0,62	46	25,4	9,2	1,7	34,6	2,1	4,4	93
40	MA-16	4,8	3,5	386	23,8	425	6,6	4,9	8,7	10,9	0,68	164	0,55	298	123	96	0,53	44	22,0	9,4	2,1	34,4	2,5	4,0	77
42,5	MA-17	6,0	4,7	449	23,1	469	6,1	6,0	8,7	12,1	0,70	190	0,58	305	139	98	0,87	49	24,7	12,7	2,1	39,3	4,8	4,4	212
45	MA-18	4,4	3,6	421	21,0	471	7,7	5,7	7,1	11,2	0,62	187	0,56	323	145	65	0,63	45	24,0	11,5	2,1	36,4	5,1	4,2	196
47,5	MA-19	3,7	2,8	449	20,8	498	6,0	5,6	6,9	12,0	0,68	197	0,59	299	143	59	0,63	48	24,8	12,4	2,6	39,1	5,4	4,2	239
50	MA-20	4,9	4,4	394	19,4	462	5,4	5,3	7,1	10,6	0,61	176	0,53	313	126	67	0,74	43	22,1	9,0	2,6	35,7	4,1	4,2	201
52,5	MA-21	3,4	1,7	368	18,5	613	7,8	5,3	5,1	12,5	0,66	175	0,63	402	117	100	0,69	46	22,3	9,7	1,9	36,6	3,3	4,3	210

55	MA-22	5,0	4,3	359	21,8	462	5,2	5,1	7,2	11,2	0,58	171	0,54	381	114	77	0,74	43	21,2	8,2	1,9	33,1	3,1	4,1	191
57,5	MA-23	5,0	4,7	321	25,3	384	6,5	4,3	8,4	11,4	0,48	154	0,45	410	100	64	0,65	40	18,9	7,5	1,6	29,7	3,0	3,8	173
60	MA-24	4,5	3,7	339	20,4	384	7,6	4,3	8,3	10,4	0,47	152	0,46	305	117	58	0,57	40	18,6	8,4	1,5	29,8	2,6	3,7	167
62,5	MA-25	5,9	5,3	378	23,4	408	6,6	4,8	8,7	8,6	0,47	158	0,55	298	12	64	0,57	41	17,4	8,4	2,1	29,9	1,5	4,3	157
65	MA-26	6,1	3,9	417	18,0	442	7,6	5,6	6,3	10,4	0,63	188	0,63	295	13	76	0,60	44	25,7	8,8	2,2	32,0	3,1	4,6	220
67,5	MA-27	7,4	6,1	390	21,5	417	6,2	5,1	7,3	9,8	0,43	172	0,55	296	15	87	0,66	43	22,6	8,8	n.d	31,3	2,2	4,5	204
70	MA-28	5,6	6,5	371	19,7	407	5,6	5,1	7,7	9,0	0,45	171	0,55	326	13	73	0,71	42	23,0	8,9	2,4	30,5	2,5	4,5	211
72,5	MA-29	3,2	2,8	235	14,3	358	3,7	2,7	5,1	11,1	0,50	101	0,43	305	87	41	0,50	27	14,2	6,9	1,4	22,1	2,1	3,0	122
75	MA-30	3,4	2,7	246	15,1	382	3,8	3,0	5,6	11,1	0,53	103	0,46	291	97	56	0,41	29	13,6	6,4	1,4	23,3	2,4	3,2	129
77,5	MA-31	3,2	2,4	212	13,1	397	3,4	2,8	4,1	11,8	0,50	90	0,44	291	74	48	0,47	26	10,9	6,1	1,1	20,3	2,3	3,1	117
80	MA-32	1,9	1,7	156	11,0	360	3,0	2,1	3,3	13,5	0,45	72	0,40	268	61	34	0,48	21	10,1	5,1	1,2	16,6	2,3	2,8	92
82,5	MA-33	2,5	2,9	177	12,5	361	2,6	2,5	4,3	12,5	0,46	76	0,51	285	66	45	0,48	22	7,8	5,3	1,0	16,8	2,0	2,8	96
85	MA-34	2,8	2,3	199	14,7	393	3,7	2,8	5,3	12,4	0,52	83	0,55	324	80	31	0,54	25	10,6	6,2	0,8	18,9	2,4	3,3	108
87,5	MA-35	1,5	1,3	100	7,5	296	1,5	1,4	2,4	13,1	0,34	45	0,39	221	24	26	0,30	13	4,8	3,7	0,6	10,9	1,8	2,2	64
90	MA-36	1,8	1,2	117	8,0	315	2,1	1,7	2,6	12,7	0,35	52	0,41	227	32	23	0,41	15	5,1	3,8	0,8	12,1	2,3	2,4	71
92,5	MA-37	2,6	1,4	151	11,0	363	2,7	2,1	3,6	14,5	0,36	68	0,41	276	53	35	0,46	19	9,8	4,8	0,8	15,6	2,1	2,8	102
95	MA-38	2,2	1,6	148	10,1	367	2,5	2,2	3,3	15,2	0,45	69	0,43	251	53	32	0,37	19	9,6	4,6	0,6	16,1	2,1	2,9	101
97,5	MA-39	2,2	1,5	168	10,6	366	2,7	2,3	3,2	14,1	0,47	75	0,42	248	49	35	0,41	21	9,5	5,0	1,4	16,7	2,4	3,0	108
	média	4,8	3,7	308	18,3	389	5,5	4,2	7,0	11,1	0,50	138	0,52	302	75	60	0,70	37	17,6	8,1	1,6	27,9	2,9	3,7	128
	desv pad	1,7	1,4	100	4,7	69	2,1	1,3	2,3	1,7	0,10	42	0,10	45	41	23	0,20	10	5,9	2,3	0,5	8,2	0,9	0,6	51
	min	1,5	1,2	100	7,5	203	1,5	1,4	2,4	6,7	0,34	45	0,39	221	12	22	0,30	13	4,8	3,7	0,6	10,9	1,5	2,2	64
	max	7,4	6,5	449	25,3	613	12	6,0	9,9	15,2	0,70	197	0,70	410	145	112	1,11	49	25,7	13,6	2,6	39,3	5,4	4,8	239
	TEL	5,9				37,3																			123
	PEL	17				90																			315

n.d. – não determinado

4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA, por meio do uso do reator nuclear de pesquisa, contribuiu para a determinação da concentração de metais, elementos traço e ETR com exatidão e precisão, em um perfil de sedimentos do Reservatório do Córrego Marinheirinho, para fins de monitoramento da qualidade dos sedimentos.

Os elementos analisados apresentaram variações de concentração ao longo do perfil, com enriquecimento nas fatias mais superficiais do perfil para os elementos Br, Fe e Sb. Os ETR mostraram-se enriquecidos no meio do perfil, entre as profundidades de 35 a 55cm, comportamento observado também para os elementos Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Ta, Th e U. Não foi encontrada uma explicação para o comportamento desses elementos durante esse período.

Comparando-se os valores de concentração de As, Cr e Zn com os valores orientadores de TEL e PEL, foi observado que As ultrapassou TEL nos sedimentos superficiais e em algumas fatias do meio do perfil, entre 60 e 67,5 cm de profundidade. O valor de PEL para Cr foi ultrapassado em todo o perfil analisado. O Zn ultrapassou o valor de TEL na região entre 42,5 a 70 cm de profundidade do perfil. Em geral, os resultados indicaram que o sedimento apresenta qualidade regular para As e Zn, porém muito ruim para Cr. Entretanto, verificou-se que as concentrações dos elementos permaneceram estáveis ao longo dos anos, indicando uma provável relação com as concentrações das rochas presentes na bacia de drenagem da região.

Os valores de fator de enriquecimento FE mostraram um baixo enriquecimento dos elementos determinados no perfil sedimentar, indicando uma ocorrência geológica sem contribuição antrópica. Os cálculos de IGeo indicaram a qualidade do sedimento analisado, classificado como não poluído, devido aos baixos valores apresentados neste estudo ($IGeo < 1,0$). Esses dois fatores foram calculados a partir de valores basais da região e então, nem mesmo para o Cr, que apresentou altos valores de concentração, parecem ser indicativos de influência antrópica, mas sim ocorrência natural da região em estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos profissionais do Setor de Química Inorgânica e Setor de amostragem do Cetesb pela ajuda e apoio neste estudo.

REFERÊNCIAS

1. AMORIM, S. V.; PEREIRA, D. J. A. Estudo comparativo dos métodos de dimensionamento para reservatórios utilizados em aproveitamento de água pluvial. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 8, n. 2, p. 53-66, 2008.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/regulacao-e-fiscalizacao/quem-regula/barragens-e-reservatorios> (2019).
3. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo*. São Paulo: Cetesb, 2015. (Série Relatórios)
4. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo*. São Paulo: Cetesb, 2016. (Série Relatórios)
5. FAVARO, D. I. T. *et al.* Major and trace element assessment of Tietê River sediments, São Paulo. *Brazilian Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, v. 299, n. 1, p. 797-805, 2014.
6. ROCHA, F. R. *et al.* NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, n. 3, p. 655-665, 2015.
7. SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J.; FAVARO, D. I. T. Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis*, v. 31, n. 1, p. 37-56, 2017.
8. SCHENEMANN, G.; FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T. Metal, trace and rare earth elements assessment in a sediment profile from Taiapuê Reservoir, São Paulo State, by INAA. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Anais [...]*, 2019. v. 1, p. 975-988. Sigla do evento: INAC.
9. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). 2019. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/votuporanga/panorama>.
10. SERVIÇO DE ÁGUAS E ESGOTOS DE VOTUPORANGA (“SAEV Ambiental”). 2019. Disponível em: <https://www.saev.com.br/agua>.

11. GOMES, F. C. *et al.* Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v. 59, p. 123-133, 2009.
12. ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 54, n. 6, p.1051-1070, 2002.
13. SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmetal. Geology*, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.
14. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Winnipeg: CCME, 2002. Disponível em: http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmentalquality-guidelines#.

