

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Acadêmico: Leonardo Fernandez de Oliveira

Orientador: Jefferson Mortatti

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do título de
Bacharel em Gestão Ambiental

**Caracterização dos elementos potencialmente tóxicos nos
sedimentos de fundo na bacia do rio Jundiaí-SP**

Piracicaba

2017

Agradecimento

Agradeço ao meu orientador Jefferson Mortatti pelo apoio e pela orientação para o desenvolvimento do projeto, a Doutora Karine Baldo de Genôva Campos em que me por tudo que me ensinou no laboratório e pelos conselhos e informações compartilhadas, ao grupo de técnicos do Laboratório de Isótopos Estáveis que, direta ou indiretamente, me ajudaram na realização do trabalho, aos meus amigos da faculdade por me apoiar em todos os momentos.

E não menos importante, agradeço a toda minha família por todo apoio e suporte que me deram para poder realizar este trabalho e concluir minha graduação.

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
Lista de Figuras	3
Lista de Tabelas	4
1. Introdução	5
2. Revisão de Bibliográfica	6
3. Objetivos	9
4. Materiais e Métodos	9
- Equipamentos	9
- Reagentes Químicos	9
- Área de Estudo e Protocolo de Amostragem	10
- Protocolo Analítico	12
- Fundo Geoquímico: valores de referência globais e regionais	14
- Valores-guia de referência: VP, VI, PEL e TEL	14
5. Resultados Obtidos	16
5.1 Fusão Alcalina	16
5.1.1 Resultados da Extração Total no Ponto JN	16
5.1.2 Resultados da Extração Total no Ponto JM	18
5.1.3 Resultados da Extração Total no Ponto JF	19
5.2 Fundo Geoquímico: valores de referências globais e regionais	21
5.3 Toxicidade utilizando os valores-guia de referência: VP, VI, TEL e PEL	23
- VP e VI	23
- PEL e TEL	24
5.4 Extração Sequencial	26
6. Conclusões	28
7. Referencias Bibliográficas	30

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo avaliar as concentrações de espécies químicas nas frações residuais e biodisponíveis dos sedimentos de fundo da bacia do rio Jundiaí/SP, visto que a bacia está situada numa região caracterizada pelo forte crescimento urbano e agroindustrial, a qual abrange oito municípios, e que ao longo de seu percurso vem aparentemente sofrendo diversas pressões antrópicas, o que refletem diretamente no aporte de sedimentos e espécies químicas da bacia. A concentração total dos elementos foram determinadas a partir do método da fusão alcalina, que permitiu avaliar os critérios de toxicidade considerando os valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS) e foi analisado o fundo geoquímico natural global e regional. Já a biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos foi obtida através do processo da extração sequencial seletiva para a determinação dos elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo na bacia do rio Jundiaí-SP. Os elementos Zn e Cr apresentaram uma alta concentração total nos três pontos de amostragem da bacia que podem estar associados ao despejo de esgoto doméstico e industrial lançados no corpo hídrico sem prévio tratamento. Já Cu e Zn mostraram maior concentração ligada à fase biodisponível, indicando assim, serem disponível facilmente ao meio fluvial.

Palavras-chave: Sedimentos fluviais. Elementos potencialmente tóxicos. Biodisponibilidade. Fusão Alcalina. Extração Sequencial.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the concentrations of chemical species in the residual and bioavailable fractions of the bottom sediments of the Jundiaí/SP river basin, this basin is located in an area characterized by strong urban and agroindustrial growth, situated within the limits of eight municipalities, and along its route is apparently suffering several anthropic pressures, which directly reflect the contribution of sediments and chemical species of the basin. The total concentration of the elements were determined from the alkaline fusion method, permitted to evaluate the toxicity criterions considering the values of sediment quality guidelines (SQGs) and it was analyzed the natural global and regional chemical fund. Now the bioavailability of the potentially toxic elements was obtained through to the selective sequential extraction for the characterization of potentially toxic elements in the bottom sediments in the Jundiaí/SP basin. The Zn and Cr elements showed a high total concentration in the three sampling points of the basin and it may be associated with the domestic and industrial sewage disposal in the water bodies without previous treatment. Now Cu and Zn showed higher concentration linked to the bioavailable phase, indicating to be easily available to the fluvial environment.

Keywords: Fluvial sediments. Potentially toxic elements. Bioavailability. Alkaline Fusion. Sequential Extraction.

Lista de Figuras

Figura 1. Mapa da bacia do rio Jundiaí	10
Figura 2. Imagem, descrição e localização geográfica da bacia de drenagem do rio Jundiaí/SP	11
Figura 3. Amostrador tipo torpedo utilizado para coleta dos sedimentos de fundo.....	11
Figura 4. (A,B) Cadinhos de platina dopados com ouro (5%), amostra fundida a 1000° C por 30 minutos, (C) Amostra solubilizada em ácido clorídrico em (40°), (D) Armazenamento em frascos de polipropileno de 50 mL.....	12
Figura 5. Concentrações totais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfil de profundidade, para o ponto de coleta próximo à nascente do rio Jundiaí.....	17
Figura 6. Concentrações totais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfil de profundidade, para o ponto de coleta Jundiaí Meio	19
Figura 7. Concentrações totais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfis de profundidade, para Foz do rio Jundiaí.....	21
Figura 8. Porcentagem das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos presente na fração biodisponivel e residual, obtidas nos sedimentos de fundo da bacia do rio Jundiaí	26

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes extractores correspondente para cada fase da extração sequencial	13
Tabela 2. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos dos fundos geoquímicos globais (folhelhos, sedimentos fluviais e crosta terrestre) e regionais	14
Tabela 3. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referencia de qualidade dos solos	15
Tabela 4. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referencia de qualidade de sedimentos (PEL e TEL).....	15
Tabela 5. Concentrações totais, médias e desvios-padrão dos elementos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado próximo a nascente do rio Jundiaí (JN)	16
Tabela 6. Concentrações totais, médias e desvios-padrão dos elementos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado na região de Itupeva no rio Jundiaí (JM).....	18
Tabela 7. Concentrações totais, médias e desvios-padrão dos elementos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado próximo à foz do rio Jundiaí (JF)	20
Tabela 8. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos dos fundos geoquímicos globais (folhelhos, sedimentos fluviais e crosta terrestre) e regionais comparados com as concentrações totais média do perfil nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.....	22
Tabela 9. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referênciā (VP e VI) de qualidade dos solos comparado com os valores das concentrações totais média do perfil nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.....	24
Tabela 10. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referencia (PEL e TEL) de qualidade dos solos comparado com os valores das concentrações totais média dos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí	24

1. Introdução

O Estado de São Paulo, com uma população por volta de 40 milhões de habitantes, vem sofrendo com a falta de chuva e consequentemente com a diminuição da oferta no abastecimento hídrico. No entanto, há frequentes estudos que envolvem estratégias de reuso da água, disponibilidade hídrica de bacias hidrográficas e avaliação da qualidade e quantidade de ambientes aquáticos (Souza et al., 2009).

Os estudos de avaliação da qualidade da água têm sofrido ao longo dos últimos anos algumas mudanças importantes, as quais, direta ou indiretamente, afetam a geram dúvidas sobre os programas de monitoramento ambientais (Mozeto et al., 2003). Contudo, essas mudanças levam a uma nova abordagem que inclui a avaliação da qualidade dos sedimentos de fundo fluviais em corpos hídricos.

Os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas, e são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas fluviais, devido a não só a sua capacidade de acumular elementos potencialmente tóxicos, mas também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes (Souza et al., 2009).

Essas espécies contaminantes encontradas nos sedimentos em sistema fluvial podem ter diversas origens, associadas principalmente às fontes naturais ligadas aos aspectos geoquímicos das rochas e formações de solos e as possíveis fontes antrópicas, pontuais e difusas, respectivamente, de fácil e difícil controle, que afetam a qualidade da água e dos solos, principalmente pelos despejos de efluentes domésticos e industriais sem tratamento (ultrapassando a capacidade de depuração do ambiente aquático), e pela inadequada conservação e manejo do solo (Espíndola, 2000)

Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais (pH, potencial redox, ação microbiana, presença de quelantes orgânicos, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, levando a bioacumulação e transferência na cadeia trófica ameaçando o ambiente e a saúde humana (Souza et al., 2009). Portanto analisar a forma química do elemento que determina a sua

biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade, podendo fornecer informações sobre o comportamento físico-químico dos elementos no ambiente (conceito de especiação química) (Mortatti et al., 2010).

O trabalho faz parte do projeto de iniciação científica intitulado “Avaliação da biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos do rio Jundiaí-SP”, orientado pelo Professor Dr. Jefferson Mortatti, que da continuidade aos projetos FAPESP “Especiação de elementos pesados em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP): distribuição, origem e controle” (processo 2007/56393-0), “Hidrogeoquímica dos rios Jundiaí e Capivari, SP: aspectos da influência antrópica nas cargas dissolvidas e particuladas” (Processos nº 2010/19263-3), ambos desenvolvidos pelo grupo de Hidrogeoquímica do CENA/USP.

2. Revisão Bibliográfica

Os sedimentos são constituídos por partículas minerais (areia, silte e argila) e por matéria orgânica. Segundo Licht (1998) o sedimento de fundo é o material não consolidado, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão.

Devido à importância da dinâmica que ocorre nos sedimentos e por serem fontes de acumulação e transporte de contaminantes, atualmente muitos estudos objetivaram o monitoramento e gerenciamento da qualidade desses sedimentos de fundo, para um controle das fontes poluidoras (MURRAY et al., 1999; FÖRSTNER, 2004).

Para BEVILACQUA (1996), o sedimento apresenta que não somente acumula material oriundo da coluna d'água, como também reprocessa este material, podendo torná-lo novamente disponível na solução. Assim, os sedimentos agem como carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles, e podem ser ressolvabilizados para a água por mudanças nas condições abióticas.

De acordo com Rodrigues (2001) as substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas aquáticos por meio de fontes difusas como o escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas, águas subterrâneas contaminadas, remobilização a partir do sedimento, precipitação atmosférica e disposição de

material dragado; e por fontes pontuais como descargas de efluentes industriais e urbanos.

São considerados metais pesados às espécies químicas pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica elevada (maior que 6 g cm^{-3}) ou massa atômica maior que 20, embora tenha autores que consideram metais pesados elementos com densidade acima de 4 g cm^{-3} (MOREIRA et al., 2004; MELO et al., 1997; MALAVOLTA, 1994).

Os elementos químicos são componentes oriundos da crosta terrestre e quando lançados no meio aquático, via atividades antrópicas, somam-se aos de origem natural, podendo causar efeitos adversos à biota, provocando a acumulação nos sistemas biológicos, desde as formas mais rudimentares de desenvolvimento até o topo da cadeia alimentar (BAIRD; CANN, 2011).

Portanto, no trabalho visou caracterizar com maior detalhe os seguintes elementos potencialmente tóxicos: Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Pb e Cr.

Na avaliação da toxicidade dos elementos potencialmente tóxicos em sedimentos fluviais ou solos, são geralmente utilizados os Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) e o Fundo Geoquímico Natural Regional (FGNR).

Um VGQS muito utilizado é o elaborado pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), que estabeleceu dois valores-guias de qualidade dos sedimentos ou solos que são: o TEL (*Threshold Effect Level*), que representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos à biota; e o PEL (*Probable Effect Level*), que representa a concentração acima da qual são frequentemente esperadas ocorrência de efeitos adversos à biota.

No Brasil a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), estabeleceu os valores-guias de qualidade de solos que são: o Valor de prevenção (VP), onde a concentração de determinado elemento pode apresentar toxicidade provocando alterações prejudiciais à qualidade do solo ou sedimento, e o valor de intervenção (VI), onde a concentração de um determinado elemento no solo ou sedimento possui toxicidade provocando riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana,

considerando um potencial de exposição genérico.

Os valores de referência mais citados nas literaturas que definem o fundo geoquímico natural global são as concentrações média dos folhelhos (Turekian e Wedepohl, 1961), dos sedimentos fluviais (Martin e Meybeck, 1979) e da crosta terrestre (McLennan, 1989).

Segundo Moraes (2011), a utilização de valores-guia apenas dá uma noção da toxicidade dos elementos em sedimentos fluviais, porque não leva em consideração o fundo geoquímico natural regional.

Os sedimentos vêm sendo caracterizados como um compartimento ativo que não somente acumula material oriundo da coluna d'água como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente biodisponível em solução, por efeito de determinadas modificações nas condições ambientais (BEVILACQUA et al, 2009).

No método da extração sequencial, uma mesma amostra é submetida a extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração. O extrator modifica as propriedades que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo sua solubilização para que possa ser quantificado por um método analítico conveniente. Dessa forma, obtém-se informações a respeito das frações químicas (quantidade do metal que é extraída por um reagente específico). Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO; LUND; CHANG, 1982).

As distribuições e quantificações dos metais pesados em sedimentos fluviais são normalmente baseadas nas concentrações obtidas a partir das extrações totais e comparadas com a caracterização do fundo geoquímico natural (SALOMONS e FORSTNER, 1984). Entretanto, é de grande importância os procedimentos químicos mais detalhados, como as extrações sequenciais, que permitem a identificação das frações associadas às complexações metálicas possíveis (MORTATTI et al., 2010), portanto isto permite avaliar o potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos de fundo fluviais.

3. Objetivos

O trabalho em questão apresentou como proposta de pesquisa, um maior detalhamento sobre alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos (Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Pb e Cr), presentes nos sedimentos fluviais da bacia de drenagem do rio Jundiaí (SP), nascente (JN), meio (JM) e foz (JF), considerando as distribuições das concentrações nos perfis de profundidade em sedimentos de fundo, envolvendo mecanismos de biodisponibilidade natural e antrópico.

4. Materiais e Métodos

- Equipamentos:

- Amostrador de sedimento de fundo (MORTATTI et al., 2010; BONASSI et al., 2012);
- Tubos de PVC;
- Freezer;
- Almofariz e pistilo de Ágata;
- Equipamento de Proteção Individual (EPIs)
- Cadiinhos de platina dopados com ouro;
- Frascos de polietileno
- Peneiras em nylon (63-2000 µm);
- Micropipeta;
- Placas de Petri;
- Balões volumétricos de vidro;
- Estufa de secagem de circulação à ar;
- Balança analítica;
- Mufla;
- Centrifuga;
- Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES);
- Outros materiais.

- Reagentes Químicos:

Os reagentes químicos utilizados na extração sequencial: nitrato de magnésio (grau de pureza: 98%), acetato de sódio (grau de pureza: 99%),

cloreto de hidróxilamônio (grau de pureza: 98%), oxalato de amônio (grau de pureza: 98%), ácido oxálico (grau de pureza: 99,8%), ácido ascórbico (grau de pureza: 99%), peróxido de hidrogênio (grau de pureza: 98%), acetato de amônio (grau de pureza: 97%); e na fusão alcalina: tetraborato de lítio e metaborato de lítio.

- Área de Estudo e Protocolo de Amostragem:

A bacia do rio Jundiaí localiza-se no estado de São Paulo e integram regiões dos municípios de Atibaia, Cabreúva, Campo Limpo Paulista, Indaiatuba, Itupeva, Jarinu, Jundiaí, Mairiporã, Salto e Várzea Paulista, sendo seu percurso ilustrado na figura 1.

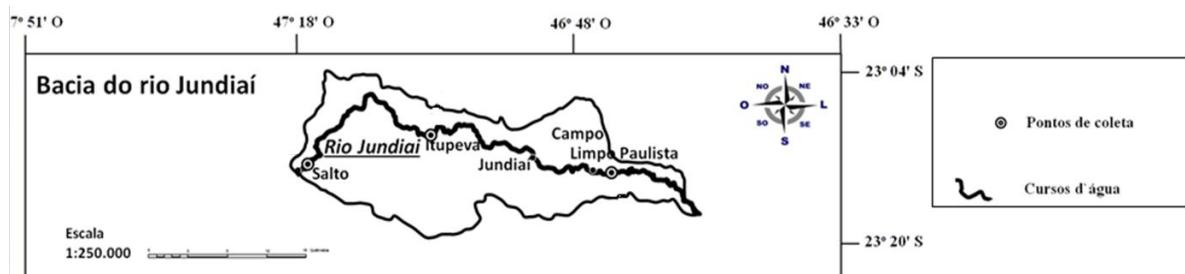


Figura1. Mapa da bacia do rio Jundiaí.

Os pontos de amostragens dos sedimentos de fundo, ao longo da bacia de drenagem do rio Jundiaí, foram realizadas em triplicatas nas estações de amostragem previamente definidas e estabelecidas com base em estudo cartográfico e visitação prévia de áreas de interesse, próximo à nascente (JN), no ponto intermediário da bacia (JM) e próximo a foz (JF), localizadas nas regiões de Campos Limpo Paulista, Itupeva e Salto, respectivamente, como descritos na Figura 2.

	JN: Ilustração da estação de amostragem próxima à nascente do rio Jundiaí, em Campo Limpo Paulista/SP. Lat. 23°12'40,0"S Long. 46°45'7,4"O
	JM: Ilustração da estação de amostragem em ponto intermediário do rio Jundiaí, no município de Itupeva/SP. Lat. 23°8'59,43"S Long. 47°3'23,13"O
	JF: Ilustração da estação de amostragem próxima à foz no rio Jundiaí, em Salto/SP. Lat. 23°11'41,8"S Long. 47°16'8"O

Figura 2. Imagem, descrição e localização geográfica da bacia de drenagem do rio Jundiaí/SP.

- Foi utilizado um amostrador de perfil de sedimento de fundo, tipo torpedo (MORTATTI et al., 2010; BONASSI et al., 2012) como apresentado na Figura 3.



Figura 3. Amostrador tipo torpedo utilizado para coleta dos sedimentos de fundo.

Os perfis de sedimentos de fundo amostrados tiveram os respectivos tubos de PVC fechados em suas extremidades, acondicionados na vertical em suportes próprios e mantidos em ambiente refrigerado até ser fatiado em laboratório e seguir para processamento analítico.

- Protocolo analítico:

Foi realizada a extração total dos elementos potencialmente tóxicos dos sedimentos de fundo em cada profundidade fatiada obtida, utilizando o método de fusão alcalina, proposto por Samuel et al. (1985).

Na fusão alcalina, foram utilizados 100 mg de amostras de sedimento de fundo fluvial seco em cadinhos de platina dopados com ouro (5%) para a amostra ser fundida a 1000°C por 30 minutos pelos fundentes tetraborato de lítio (400 mg) e metaborato de lítio (200 mg). Após esfriamento, a amostra foi solubilizada com 25 mL de ácido clorídrico (HCl 2M) em chapa quente (40°C), sob agitação constante, completando o volume com água deionizada para 50 mL, e posteriormente sendo acondicionados em frascos de polipropileno que foram identificados e mantidos em refrigeração até a análise química por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES). Na Figura 4 estão apresentados algumas etapas e materiais utilizados da fusão alcalina.

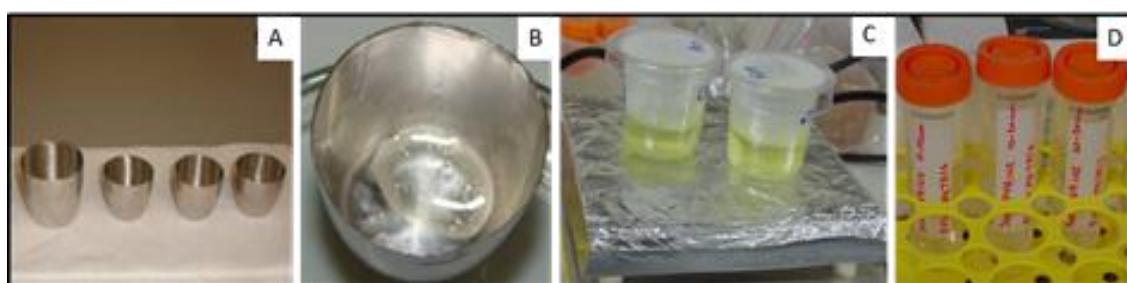


Figura 4. (A,B) Cadinhos de platina dopados com ouro (5%), amostra fundida a 1000°C por 30 minutos, (C) Amostra solubilizada em ácido clorídrico em chapa quente (40°C) (D) Armazenamento em frascos de polipropileno de 50 mL.

Para controle de qualidade analítica e do processo de extração foram determinados, em triplicata, os brancos e reagentes químicos, visando à correção do branco analítico e realizadas análises de material de referência internacional Soil-7 (IAEA – International Atomic Energy Agency).

A realização da extração sequencial seletiva dos elementos potencialmente tóxicos dos sedimentos fluviais ao longo dos perfis de profundidade dos sedimentos coletados no rio Jundiaí, foi realizada de acordo com os métodos desenvolvidos por Tessier et al. (1979) e Laleyter e Probst (1999), com algumas modificações nas etapas de extração, respectivas soluções extratoras, centrifugação e secagem.

O método envolveu quatro etapas de extração da fase biodisponível descritas sucintamente na Tabela 1, pois a soma de todas as frações (S1 a S4) representam nesse método a fração lável (biodisponível) do sedimento fluvial, sendo a fase residual obtida pela diferença entre a fase biodisponível e a concentração total obtida. Assim, de acordo com o protocolo, foi pesado 1g de amostra de sedimento seco num frasco de polipropileno, e colocado um agitador magnético junto com a amostra que foi pesada. Na fase da extração foram adicionadas as suas respectivas soluções extratoras para cada fase (S1, S2, S3 e S4) conforme apresenta na Tabela 1. Ao final de cada fase as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 30 minutos, sendo que a parte líquida foi armazenada em outros frascos de polipropileno. Na amostra residual foram adicionados 10 mL de água milli-Q, sendo essa mistura centrifugada a 4000 rpm por 15 minutos. A parte líquida foi adicionada à retirada anteriormente e completado o volume para 50 mL com água milli-Q, sendo posteriormente etiquetadas e mantidas em refrigeração até sua análise química no ICP-OES no Laboratório de Química Analítica do CENA- USP.

Tabela 1. Reagentes extratores correspondente para cada fase da extração sequencial.

Fração		Extrator	Tempo (h)	T (°C)	pH
S1	solúvel + trocável	10 mL de Mg (NO ₃) ₂ 0,5 M	2	25	5,0
S2	ácido solúvel ou carbonatos	10 mL NaOAc 1 M	5	25	4,5
S3	óxido de ferro (Fe) e manganês (Mn)	10 mL NH ₂ OH.HCl 0,04 M em 25% de HOAc	5	85	2,5 a 3,0
S4	matéria orgânica	Fase 1 - 3 mL HNO ₃ 0,02 M + 8 mL H ₂ O ₂ 35%	5	85	2,0
		Fase 2 - Após 30 minutos à temperatura ambiente + 20 mL de NH ₄ OAc 0,83 M em 5% HNO ₃	0.5	25	

- Fundo Geoquímico: valores de referência globais e regionais

No presente trabalho foram utilizados parâmetros de fundo geoquímico globais e regional para as concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos, sendo os globais as médias dos folhelhos (Turekian e Wedepohl, 1961), dos sedimentos fluviais (Martin e Meybeck, 1979) e da crosta terrestre (McLennan, 1989), e as concentrações do Fundo Geoquímico Natural Regional da bacia do rio Jundiaí (FGNR) foram as determinadas por Campos (2017).

Tabela 2. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos dos fundos geoquímicos globais (folhelhos, sedimentos fluviais e crosta terrestre) e regionais.

Valores de Referência	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr	Sc
$\mu\text{g.g}^{-1}$								
Global	Folhelho ^a	45	19	0,3	68	95	20	90
	Sed. Fluviais ^b	40	16	0,1	40	65	17	74
	Crosta Terrestre ^c	25	10	0,1	20	71	20	11
Regional	Rio Jundiaí ^d	11,0	11,5	1,4	24,3	118,7	29,9	58

^aTurekian & Wedepohl, 1961; ^bMartin & Meybeck, 1979 e ^cTaylor & McLennan, 1985 e ^dCampos

- Valores-Guia de Referência: VP, VI, PEL e TEL

No Brasil, a Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental do Estado de São Paulo definiu em 2005 valores-guia de referência para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo, sendo classificadas como:

- Valor-guia de prevenção (VP): onde a concentração de determinado elemento pode apresentar toxicidade provocando alterações prejudiciais à qualidade do solo ou sedimento;
- Valor-guia de intervenção (VI): onde a concentração de um determinado elemento no solo ou sedimento possui toxicidade provocando riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um potencial de exposição genérico.

A Tabela 3 apresenta os valores-guia de referência de qualidade de metais para solos (VP e VI) utilizados na comparação com as concentrações

médias totais dos metais pesados extraídos dos sedimentos de fundo.

Tabela 3. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referência de qualidade dos solos.

Valores de referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
$\mu\text{g.g}^{-1}$							
VP solos*	60	25	75	300	1,3	30	72
VI solos*	200	35	150	450	3	70	180

*CETESB (2005)

No Canada os valores-guia de qualidade de sedimentos foram estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente, sendo classificados como:

- TEL (Threshold Effect Level), nível efeito limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica (CCME, 1995);
- PEL (Probable Effect Level), nível de efeito provável à ocorrência de efeitos adversos à biota (CCME, 1995).

A Tabela 4 apresenta os valores-guia de referência de qualidade de metais para solos ou sedimentos (PEL e TEL) utilizados na comparação com as concentrações totais médias dos metais pesados extraídos na bacia do rio Jundiaí.

Tabela 4. Concentrações dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referência de qualidade de sedimentos (PEL e TEL).

Valores de referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
$\mu\text{g.g}^{-1}$							
TEL**	35,7	10	37,3	123,1	0,6	18	35
PEL**	197	-	90	315	3,5	35,9	91,3

**CCME (1995)

5. Resultados Obtidos

5.1. Fusão Alcalina

5.1.1 Resultados da extração total no ponto JN

As concentrações totais dos elementos potencialmente tóxicos e demais espécies químicas de interesse, nas coletas de sedimento de fundo, amostrados próximo à nascente do rio Jundiaí, podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações totais, médias e desvios-padrão em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos elementos potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado próximo a nascente do rio Jundiaí (JN).

Profundidade (cm)	Jundiaí Nascente						
	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr
JN 0-3	15,22	14,86	1,42	24,42	94,25	40,69	71,48
JN 3-6	26,38	19,15	1,70	33,62	93,81	39,57	88,51
JN 6-9	21,40	19,69	1,71	30,82	118,62	37,24	83,48
JN 9-12	18,64	16,98	1,66	106,46	67,56	34,80	103,98
JN 12-15	25,64	15,81	1,28	70,51	59,99	32,48	88,89
JN 15-18	17,09	14,31	1,19	25,04	68,28	31,80	70,35
JN 18-21	30,88	16,92	1,69	27,07	65,56	27,92	74,87
JN 21-24	21,86	15,79	1,62	23,48	129,21	26,72	67,61
JN 24-27	17,60	14,16	1,29	27,47	61,01	27,04	61,80
JN 27-30	27,03	14,78	1,27	50,68	60,05	30,41	69,26
JN 30-33	15,95	16,81	1,72	26,29	61,49	36,64	70,26
JN 33-36	22,65	16,59	1,62	45,71	63,34	33,98	70,79
JN 36-39	13,87	15,97	1,26	25,21	68,72	29,41	65,97
JN 39-42	16,67	14,29	1,59	24,60	120,95	32,94	59,52
Média	20,78	16,15	1,50	38,67	80,92	32,97	74,77
SD	4,99	1,65	0,20	22,84	24,46	4,31	11,78

Pode ser verificado que as concentrações médias totais de Cu, Co, Cd, Ni e Pb nos sedimentos de fundo, na estação de coleta próxima a nascente do rio Jundiaí, foram de $20,78 \pm 4,99$; $16,15 \pm 1,65$; $1,50 \pm 0,20$; $38,67 \pm 22,84$ e $32,97 \pm 4,31 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Destacam-se, entre os elementos potencialmente tóxicos, com concentrações médias totais mais elevadas, os elementos Zn e Cr, respectivamente, com valores de $80,92 \pm 24,46$ e $74,77 \pm 11,78 \mu\text{g.g}^{-1}$.

A Figura 5 apresenta os gráficos das concentrações em função da profundidade dos principais elementos potencialmente tóxicos na estação de amostragem próximo à nascente do rio Jundiaí.

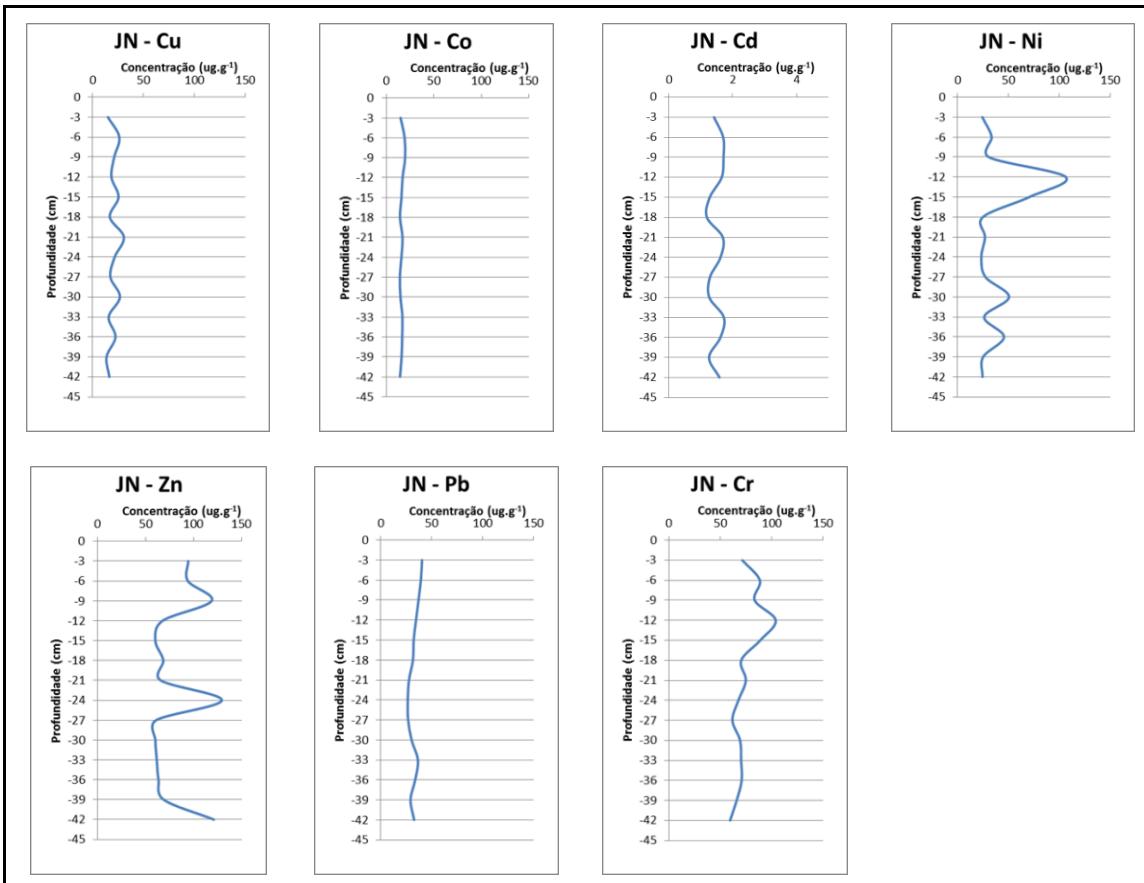


Figura 5. Concentrações totais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfil de profundidade, para o ponto de coleta próximo à nascente do rio Jundiaí.

Sobre a caracterização das concentrações ao longo do perfil amostrado (Figura 5) nota-se que as concentrações dos elementos Cu, Co, Cd, Pb e Sr apresentaram distribuição homogênea, ou seja, sem grandes variações ao longo do perfil de profundidade. Já para os elementos Ni e Zn foi observado alguns picos de concentrações no decorrer do perfil de profundidade, o elemento Ni apresentou maior concentração na profundidade de 9-12 cm, com valor de $106,46 \mu\text{g.g}^{-1}$. Já o elemento Zn apresentou três picos de maior concentração ao longo do perfil de profundidade, sendo eles entre 6-9 cm, 21-24 cm, 39-42 cm, e suas respectivas concentrações foram de 118,62; 129,21 e $120,95 \mu\text{g.g}^{-1}$.

5.1.2 Resultados da extração total no ponto JM

As concentrações totais dos elementos potencialmente tóxicos e demais espécies químicas de interesse, nas coletas de sedimento de fundo, amostrado na região de Itupeva no rio Jundiaí (JM), podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6. Concentrações totais, médias e desvios-padrão em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos elementos potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado na região de Itupeva no rio Jundiaí (JM).

Profundidade (cm)	Jundiaí Meio						
	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr
JM 0-3	21,89	7,17	1,89	20,00	130,88	32,83	64,15
JM 3-6	38,07	12,04	2,33	31,86	154,72	24,48	81,97
JM 6-9	26,42	9,91	2,48	31,79	144,42	31,38	85,47
JM 9-12	35,92	10,73	2,89	24,36	174,07	36,33	74,32
JM 12-15	22,55	5,35	2,68	20,26	195,15	32,87	59,63
JM 15-18	16,18	10,02	2,31	17,72	182,94	41,99	57,01
JM 18-21	15,25	7,07	2,23	15,25	108,87	34,60	53,57
JM 21-24	10,16	3,63	1,81	11,25	114,49	38,46	37,37
JM 24-27	18,85	4,32	1,96	27,10	188,12	27,89	55,77
JM 27-30	30,63	7,56	2,39	22,67	193,78	29,04	75,58
JM 30-33	52,67	10,46	2,71	34,47	278,82	26,72	87,92
JM 33-36	77,77	8,79	3,51	27,68	352,04	36,91	98,42
JM 36-39	90,79	12,20	3,16	36,13	441,68	45,17	101,17
JM 39-42	89,32	11,67	3,14	34,11	470,85	42,64	94,70
JM 42-45	98,24	11,58	3,71	74,61	494,01	55,61	101,95
JM 45-48	61,35	9,16	1,99	22,31	167,05	30,28	76,49
JM 48-51	104,78	9,96	1,99	49,40	152,03	19,92	73,31
JM 51-54	69,58	8,65	2,36	20,83	164,89	25,55	66,43
JM 54-57	62,02	7,61	1,52	18,65	188,28	25,49	60,50
Média	49,60	8,84	2,48	28,45	226,16	33,59	73,99
SD	31,35	2,54	0,59	14,31	121,56	8,60	18,05

Observa-se que as concentrações médias totais para Cu, Co, Cd, Ni e Pb nos sedimentos de fundo, na estação de coleta JM foram de $49,60 \pm 31,35$; $8,84 \pm 2,54$; $2,48 \pm 0,59$; $28,45 \pm 14,31$ e $33,59 \pm 8,60 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Destacaram-se os elementos Zn e Cr com alta concentração de $226,16 \pm 121,56$ e $73,99 \pm 18,05 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 6 apresenta os gráficos das concentrações em função da profundidade dos principais elementos potencialmente tóxicos na estação de amostragem Jundiaí Meio.

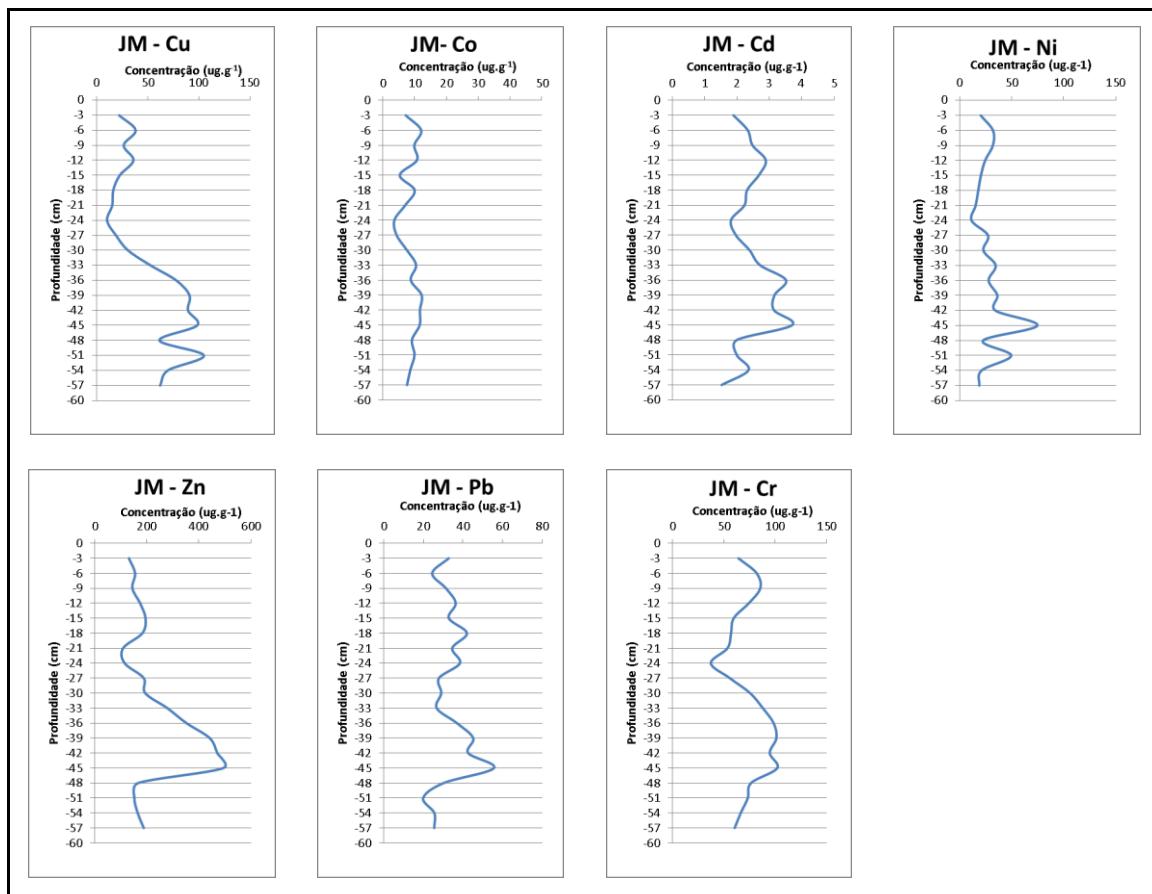


Figura 6. Concentrações totais em $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfil de profundidade, para o ponto de coleta Jundiaí Meio.

Nas concentrações nos perfis de profundidade do ponto Jundiaí Meio (Figura 6), observa-se que para os elementos Co e Cd apresentaram uma distribuição homogênea de concentração ao longo do perfil, enquanto Zn e Cu há um acentuado aumento de concentração na parte mais profunda do perfil amostrado, aproximadamente a partir de 30 cm.

5.1.3 Resultados da extração total no ponto JF

As concentrações totais dos elementos potencialmente tóxicos e demais espécies químicas de interesse, nas coletas de sedimento de fundo, amostrado próximo à foz do rio Jundiaí (JF), podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7. Concentrações totais, médias e desvios-padrão em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos elementos potencialmente tóxicos de interesse no sedimento de fundo em perfil de profundidade, coletado próximo à foz do rio Jundiaí (JF).

Profundidade (cm)	Jundiaí Foz						
	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr
JF 0-3	37,52	16,72	2,04	20,80	140,49	34,67	59,54
JF 3-6	32,78	19,85	2,77	82,64	156,36	40,63	99,72
JF 6-9	49,14	22,42	2,86	40,08	193,51	38,65	107,82
JF 9-12	35,78	19,17	2,13	40,03	172,25	34,07	93,27
JF 12-15	24,56	17,11	1,75	28,07	123,92	39,04	64,47
JF 15-18	15,31	16,56	1,66	26,90	96,36	41,80	54,22
JF 18-21	10,34	13,78	1,29	20,67	75,00	40,91	55,56
JF 21-24	16,78	15,02	1,77	25,18	119,96	26,06	68,46
JF 24-27	17,30	16,00	1,73	22,06	97,54	40,66	60,12
JF 27-30	12,86	12,86	0,86	16,72	80,41	35,59	54,89
JF 30-33	17,27	16,79	1,44	20,63	156,75	31,67	65,74
JF 33-36	13,58	14,43	1,70	16,55	112,71	35,65	55,18
JF 36-39	12,12	14,36	1,35	18,40	163,80	32,76	57,90
JF 39-42	8,61	10,76	0,86	33,99	94,65	35,71	49,91
JF 42-45	6,67	11,57	0,89	22,69	74,89	30,25	45,82
Média	20,71	15,83	1,67	29,03	123,91	35,87	66,18
SD	12,49	3,12	0,61	16,65	38,10	4,50	18,77

Observa-se que as concentrações médias totais de Cu, Co e Cd nos sedimentos de fundo coletados próximo a foz do rio Jundiaí, foram de $20,71 \pm 12,49$; $15,83 \pm 3,12$; e $1,67 \pm 0,61 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os elementos Zn, Cr e Sr, apresentaram os maiores valores médios de concentração do perfil amostrado, respectivamente de, $123,91 \pm 38,10$; $66,18 \pm 18,77$ e $63,37 \pm 8,55 \mu\text{g.g}^{-1}$.

A figura 7 apresenta os gráficos das concentrações em função da profundidade dos principais elementos potencialmente tóxicos no ponto próximo a Foz do rio Jundiaí.

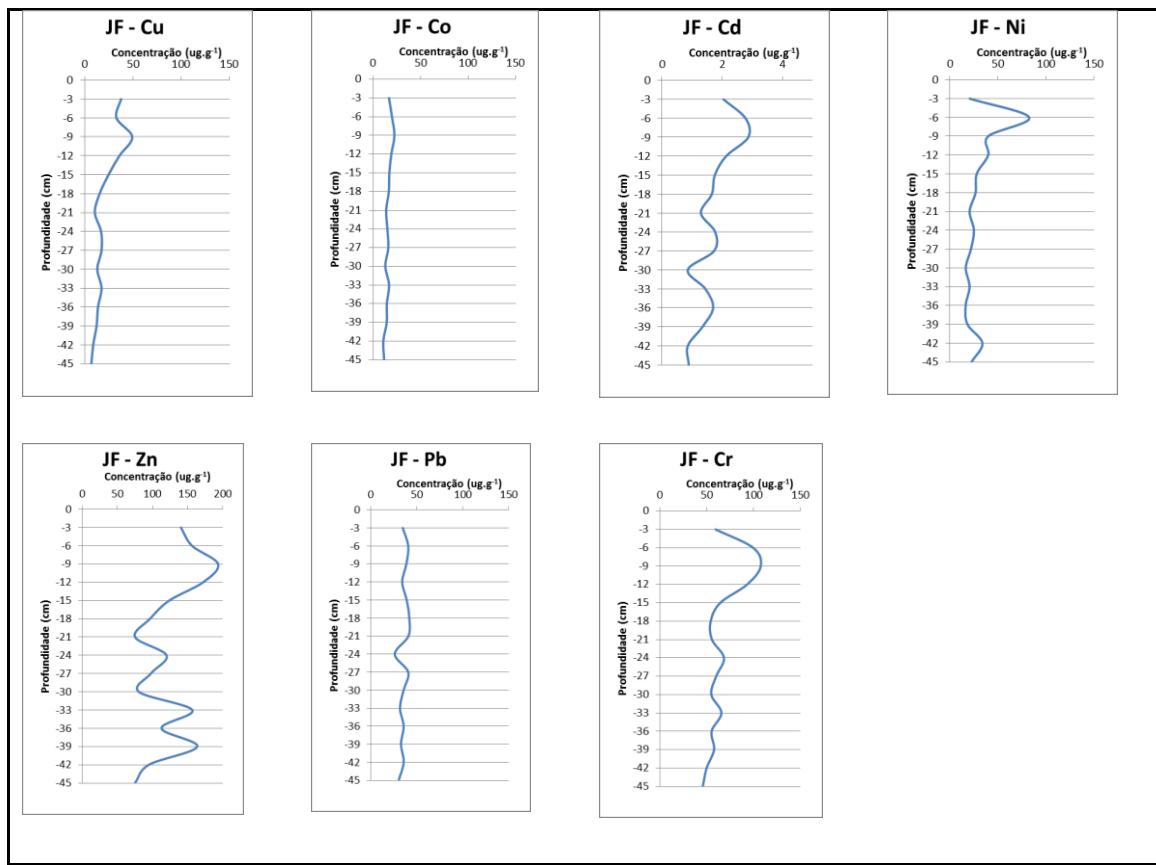


Figura 7. Concentrações totais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos principais metais extraídos de sedimentos de fundos, em perfil de profundidade, para a Foz do rio Jundiaí.

Sobre a caracterização das concentrações ao longo do perfil amostrado (Figura 7), os elementos Co e Pb, em função da profundidade apresentaram uma homogeneidade em todo perfil analisado. Já para os elementos potencialmente tóxicos Cu, Cd, Ni, Cr e Zn, foi observado valores de concentrações maiores nas amostras superficiais, principalmente entre as profundidades de 3 a 6 cm para Ni e 6 a 9 cm para Cu, Cd, Cr e Zn, com concentrações de $82,64 \mu\text{g.g}^{-1}$ para Ni e para os demais que apresentaram maior concentração entre 6-9 cm de 49,14; 2,86; 107,82 e $193,51 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

5.2 Fundo geoquímico: valores de referência globais e regionais

A Tabela 8 apresenta os valores de referências globais (FGNG) e regionais (FGNR) comparados com a concentração média dos elementos estudados nos perfis amostrados nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.

Tabela 8. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos dos fundos geoquímico globais (folhelhos, sedimentos fluviais e crosta terrestre) e regionais comparados com as concentrações totais média do perfil nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.

Valores de Referência	Cu	Co	Cd	Ni	Zn	Pb	Cr	
	$\mu\text{g.g}^{-1}$							
Global	Folhelho ^a	45	19	0,3	68	95	20	90
	Sed. Fluviais ^b	40	16	0,1	40	65	17	74
	Crosta Terrestre ^c	25	10	0,1	20	71	20	35
Regional	Rio Jundiaí ^d	11	11,5	1,4	24,3	118,7	29,9	58
Média do perfil	JN média	20,8	16,2	1,5	38,7	80,8	33,0	74,8
	JM média	43,0	8,8	2,6	28,6	241,7	35,9	75,3
	JF média	20,7	15,8	1,7	29,0	123,9	35,8	66,2

^a Turekian & Wedepohl, 1961; ^b Martin & Meybeck, 1979; ^c Taylor & McLennan, 1985 e ^d Campos, 2017;

Com base na Tabela 8, no ponto de amostragem Jundiaí Nascente (JN) os elementos:

- Cd e Pb apresentaram concentrações médias de 1,5 e 33 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, sendo que foram superiores aos valores de referência global e regional;
- Co e Cr apresentaram concentrações médias de 16,2 e 74,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, sendo que estes valores apenas foram inferiores ao Folhelho (19 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Co e 90 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cr);
- Ni apresentou uma concentração média de 38,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ que foi superior ao FGNR (24,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e a Crosta Terrestre (20 $\mu\text{g.g}^{-1}$);
- Cu apresentou concentração média de 20,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo superior apenas ao FGNR (11 $\mu\text{g.g}^{-1}$);
- Zn apresentou uma concentração média de 80,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ que foi superior ao Sedimentos Fluviais (65 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e a Crosta Terrestre (71 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Já no ponto de amostragem Jundiaí Meio (JM) foi possível observar que os elementos:

- Cd, Zn e Pb apresentaram concentrações médias de 2,6; 241,7 e 35,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, sendo que foram superiores aos valores de referência global e regional;
- Cu e Cr apresentaram concentrações médias de 43,0 e 75,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, sendo que estes valores foram apenas inferiores ao Folhelho (45 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cu e 90 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cr);
- Ni apresentou uma concentração média de 28,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ que foi superior ao FGNR (24,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e a Crosta Terrestre (20 $\mu\text{g.g}^{-1}$);
- Co apresentou concentração média de 8,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que este valor foram inferior aos de referência global e regional.

No ponto Jundiaí Foz (JF) os elementos:

- Cd, Zn e Pb apresentaram concentrações médias de 1,7; 123,9 e 35,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, sendo que foram superiores aos valores de referência globais e regional;
- Co, Ni e Cr apresentaram concentrações médias de 15,8; 29,0 e 66,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, que foram superiores aos valores do FGNR e da Crosta Terrestre;
- Cu apresentou concentração média de 20,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ que foi superior apenas ao FGNR (11 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

5.3. Toxicidade utilizando os valores-guia de referência: VP, VI, TEL e PEL

- VP e VI:

A Tabela 9 apresenta os valores-guia de referência para toxicidade de metais (VP e VI) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do rio Jundiaí.

Tabela 9. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referência (VP e VI) de qualidade dos solos comparado com os valores das concentrações totais média do perfil nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.

Valores de referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
$\mu\text{g.g}^{-1}$							
VP solos*	60	25	75	300	1,3	30	72
VI solos*	200	35	150	450	3	70	180
JN média	20,8	16,2	74,8	80,8	1,5	38,7	33,0
JM média	43,0	8,8	75,3	241,7	2,6	28,6	35,9
JF média	20,7	15,8	66,2	123,9	1,7	29,0	35,8

*CETESB (2005)

O Cd indicou, para os três pontos de amostragem (JN, JM e JF), um valor médio superior ao valor de prevenção (VP), apresentando os valores de suas concentrações de 1,5; 2,6 e 1,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Apenas outros dois elementos potencialmente tóxicos apresentaram um valor superior à VP, que foram o Cr para o ponto JM e o Ni para JN, no entanto os demais elementos (Cu, Co, Zn e Pb) a concentração média inferior aos valores-guia de VP e VI nos três pontos de amostragem

- TEL e PEL:

A Tabela 10 apresenta os valores-guia de referência para toxicidade de metais (TEL e PEL) utilizados como critérios de qualidade para metais extraídos dos sedimentos de fundo da bacia do rio Jundiaí.

Tabela 10. Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos estabelecidos pelos valores-guia de referência (PEL e TEL) de qualidade dos solos comparado com os valores das concentrações totais média dos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí.

Valores de referência	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
$\mu\text{g.g}^{-1}$							
TEL**	35,7	10	37,3	123,1	0,6	18	35
PEL**	197	-	90	315	3,5	35,9	91,3
JN média	20,8	16,2	74,8	80,8	1,5	38,7	33,0
JM média	43,0	8,8	75,3	241,7	2,6	28,6	35,9
JF média	20,7	15,8	66,2	123,9	1,7	29,0	35,8

**CCME (2001)

A estação de amostragem JM do rio Jundiaí apresentou uma concentração total média de Cu sendo de 43,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo este valor superior

ao valor-guia TEL ($35,7 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto que nas demais estações de amostragem o valor total médio para este elemento foi abaixo dos valores de TEL.

As concentrações de Co foram superiores ao valor-guia TEL ($10 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) nos pontos JN e JF, que apresentaram concentrações médias totais de 16,2 e $15,8 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

O elemento Cr apresentou concentração total média superior ao valor-guia TEL ($37,3 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) em todos os pontos de amostragem, sendo que as concentrações de Cr foram de $74,8 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JN), $75,3 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JM) e $66,2 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JF).

As concentrações apresentadas de Zn foram superiores ao valor-guia TEL ($123,1 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) nos pontos JM e JF, que apresentaram concentrações médias totais de 241,7 e $123,9 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

O elemento Cd apresentou concentração total média superior ao valor-guia TEL ($0,6 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) em todos os pontos de amostragem, sendo que essas concentrações foram de $1,5 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JN), $2,6 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JM) e $1,7 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ (JF).

As concentrações de Ni determinadas no perfil amostrado da bacia do rio Jundiaí, apresentou um valor superior ao valor-guia PEL ($35,9 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) na estação de amostragem JN ($38,7 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$). Já nas estações JM e JF, o elemento Ni apresentou concentrações totais médias acima do valor de TEL ($18 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$), sendo que essas concentrações foram de 28,6 e $29,0 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

As concentrações apresentadas de Pb foram superiores ao valor-guia TEL ($35 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) nos pontos JM e JF, que apresentaram concentrações médias totais de 35,9 e $35,8 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

5.4. Extração Sequencial

A fase biodisponível para cada elemento estudado compreende a soma das concentrações das frações S1 à S4, obtidas na extração sequencial, e a residual (parte não biodisponível) é resultante da diferença entre a concentração total (extração total) e a parte biodisponível.

As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos apresentados na fração biodisponível e na parte residual dos sedimentos de fundo amostrados nos três pontos de coleta do rio Jundiaí, podem ser observadas na Figura 7.

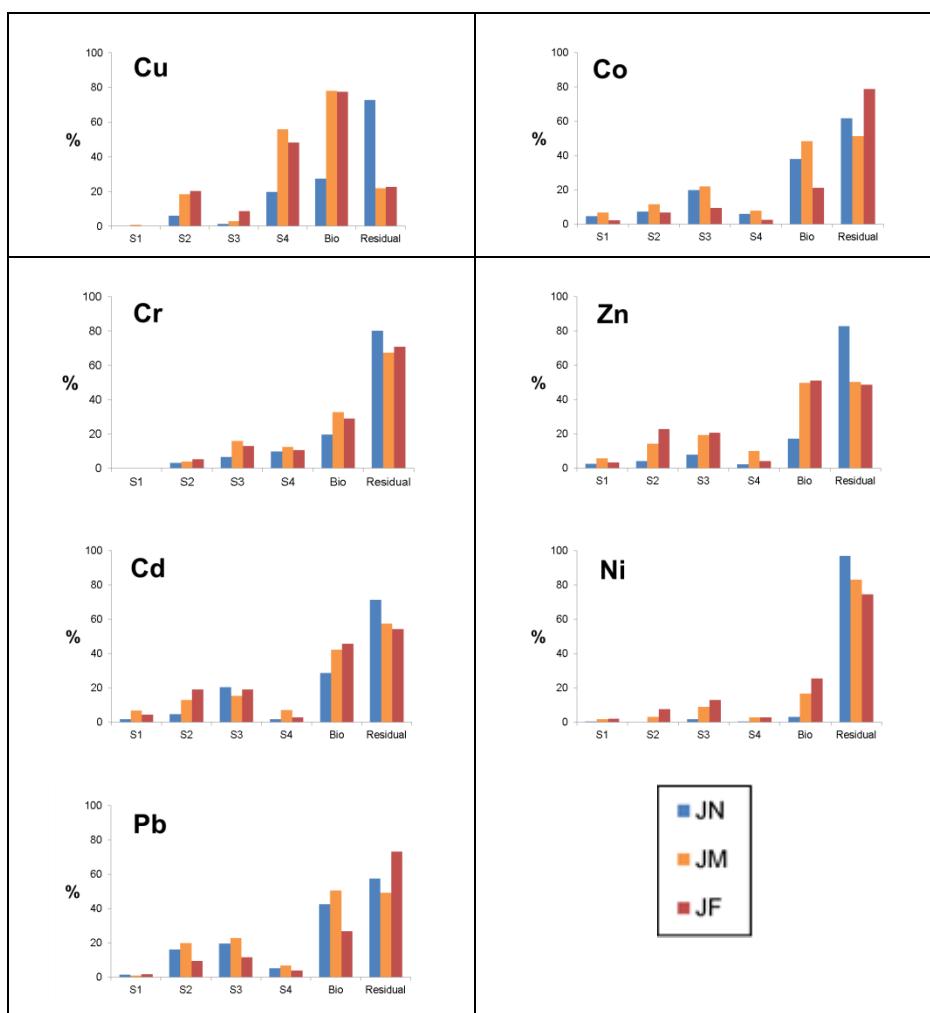


Figura 8. Porcentagem das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos presente na fração biodisponível e residual, obtidas nos sedimentos de fundo da bacia do rio Jundiaí.

O elemento Cu na bacia do rio Jundiaí se mostrou concentrado na fração residual na estação de amostragem JN com 73%, já para os pontos JM e JF este elemento apresentou maiores concentrações na fração biodisponível com

cerca de 80%, para ambos, principalmente associado à fase de ácidos solúveis ou carbonatos (S2) e matéria orgânica (S4), mostrando dessa forma ser altamente suscetível à degradação e disponibilidade ao meio fluvial.

As concentrações de Co apresentaram predominância na fração residual para JN e JF, com 62 e 79%, respectivamente. Na estação de amostragem JM a concentração de Co ficou dividida entre as duas frações, com 51% na fração biodisponível e 49% na fração residual ocorrendo principalmente na fase de óxidos de Fe e Mn (S3) com 22% da concentração.

Pode ser verificado que o Cd, para a estação JN, apresentou maior concentração na fração residual (71%), para as demais estações (JM e JF), este elemento se mostrou de uma forma geral, dividido entre as frações biodisponível e residual, onde todas as fases geoquímicas consideradas biodisponíveis tiveram o Cd presente, com maior concentração na fase de ácidos solúveis ou carbonatos (S2) e nos óxidos de Fe e Mn (S3). A associação desse elemento na bacia do rio Jundiaí, pode estar possivelmente ligada a expansão industrial e urbana da região.

As concentrações de Ni para a bacia do rio Jundiaí ficaram concentradas na fração residual em todas as estações de amostragem, tendo a fração biodisponível valores inferiores a 25%, relacionado principalmente com os óxidos de Fe e Mn (S3), mostrando pouca mobilidade para esse metal pesado.

Foi observado para Zn predominância na fração residual para JN com 77%, encontrados principalmente nas fases S3 e S4, ambos apresentaram 8% da concentração. Já para as estações JM e JF houve predominância na fração biodisponível apresentando 59 e 68%, respectivamente, sendo que as concentrações ficaram distribuídas entre todas as fases. A elevada concentração de Zn na fração biodisponível pode ser considerada preocupante nessa área, onde atividades industriais se encontram em pleno desenvolvimento aliada a expansão urbana da região.

As concentrações de Pb para as estações próximas à nascente e foz do rio Jundiaí apresentaram associadas a fração residual, com 58 e 73%, respectivamente, associadas as fases ácidos solúveis ou carbonatos (S2) e

óxidos de Fe e Mn (S3). Já para a estação JM, a concentração de Pb ficou dividida entre as frações biodisponível (53%) e residual (47%), associadas também as fases S2 e S3, enquanto que na fase S1 (solúvel + trocável), nas três estações, foi bastante baixa (< 2%).

As concentrações de Cr para a bacia do rio Jundiaí ficaram concentradas na fração residual em todas as estações de amostragem, com porcentagem maior que 65%, relacionados principalmente com as fases S3 e S4, mostrando pouca mobilidade para esse metal pesado, assim como o elemento Ni.

6. Conclusões

Os resultados da fusão alcalina demonstraram uma alta concentração para os elementos Zn e Cr em todos os pontos de amostragem (JN, JM e JF). No entanto, os resultados da extração sequencial para esses elementos apresentaram uma alta concentração total, exceto o Cu que apresentou concentração ligada em maior proporção à fase biodisponível nos pontos JM e JF, sendo está associada principalmente à fase de ácidos solúveis ou carbonatos (S2) e matéria orgânica (S4), mostrando dessa forma ser altamente suscetível à degradação e disponibilidade ao meio fluvial.

Os critérios de avaliações VP e VI (CETESB 2005) e PEL e TEL (CCME, 2001) quando comparados com valores das concentrações totais média Cu e Co dos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí, apresentaram valores superiores ao valor-guia TEL em pelo menos um ponto de amostragem para cada elemento. Já quando comparado com os valores-guia estabelecido pela CETESB, apenas para Cr, Cd e Ni apresentaram valor superior ao valor-guia VI para as estações JN (Cd e Ni), JM (Cr e Cd) e JF (Cd).

Na comparação do Fundo Geoquímico Natural Global e Regional com os as concentrações totais média do perfil nos três pontos de amostragem da bacia do rio Jundiaí, destacaram as concentrações médias de Cd e Pb nos pontos JN, JM e JF, onde foram superiores aos valores de referência global e regional. Nos pontos JM e JF o Zn também se destacou por apresentar concentrações médias mais elevadas que nos parâmetros global e regional utilizados.

Assim, destaca-se que o fundo geoquímico natural regional (FGNR) tem função de nos permitir uma avaliação melhor da toxicidade, já que somente os

parâmetros globais (FGNG) não são apropriados para avaliação da toxicidade em algumas regiões.

Na avaliação da biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos da bacia do rio Jundiaí, no ponto de amostragem JN, todos os elementos estudados se apresentaram ligados à fase residual, no entanto para o ponto JM, os elementos Cu, Co, Zn e Pb, apresentaram maior concentração ligado à fase biodisponível, principalmente ligados as fases S3 (Co, Zn e Pb) e S4(Cu, Zn). Na estação JF, os elementos Cu e Zn apresentaram acentuada concentração ligada à fração biodisponível do sedimento, principalmente associados à matéria orgânica (S4). Os elementos Cr, Cd, e Ni apresentaram forte ligação com a fração residual em todas as estações de amostragem mostrando assim, pouca mobilidade para esses elementos.

Portanto o trabalho caracterizou os elementos potencialmente tóxicos Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Pb e Cr nos sedimentos de fundo na bacia do rio Jundiaí, demonstrando que os elementos que apresentaram maiores concentrações (Zn e Cr) nos três pontos de amostragem da bacia de estudo, quando comparados aos outros elementos analisados, podem estar associados ao despejo de esgoto doméstico e industrial lançados no corpo hídrico sem prévio tratamento, pois mesmo a nascente do rio Jundiaí sofre forte pressão antrópica com a presença de loteamentos de chácaras ao seu entorno. Além disso, os elementos que apresentaram maior concentração ligada à fase biodisponível, principalmente Cu e Zn, mostraram ser altamente suscetíveis à degradação, podendo ser disponível facilmente ao meio fluvial, o que pode trazer riscos para biota local.

7. Referências Bibliográficas

- BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.
- BEVILACQUA, J. E. **Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimentos do rio Tietê**. 1996. 56 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- BONASSI, J. A.; MORTATTI, J.; OLIVEIRA, H.; MORAES, G. M.; VENDRAMINI, D.; FERNANDES, A. M. Avaliação de equipamentos de campo em pesquisas hidrogeoquímicas: amostradores de água, sedimentos e medidas de vazão. In: CRONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 46., 2012, Santos. **Anais...** São Paulo: SBG, 2012. p. 105.
- CAMPOS, K. B.; **Elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos dos rios Jundiaí e Capivari: avaliação dos critérios de toxicidade e parâmetros de controle**. 2017. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Decisão de Diretoria nº195-2005-E** de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Ispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas. São Paulo, 2005. Disponível em: <https://www.agsolve.com.br/pdf/artigos/novatabelacetesb2005.pdf>.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. **Protocol for derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Summary tables, Ottawa, 1995. Disponível em: https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf. Acesso em: 27 jul. 2015.
- ESPÍNDOLA, E.L.G. **A Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho**. Rima, São Carlos, 2000, 188 p.
- FÖRSTNER, U. Traceability of sediment analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 23, n. 3, p. 217-236, 2004.
- LELEYTER, L.; PROBST, J.L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v.73, n.2, p.109-128, 1999.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica:** princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: CPRM, 1998.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental:** micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MARTIN, J. M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 7, p. 173-206, 1979.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of the provenance and sedimentary process. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Saint Louis, v. 21, n. 1, p. 169-200, 1989.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E. Uso de resíduosurbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS,1997. 1CD-ROM.

MORAES, G. M. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê:** fatores de enriquecimento e classes de poluição. 2011. 157 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

MOREIRA, F. R.; MORIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humanoe seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, DC, v. 15, n. 2, p. 119-129,2004.

MORAES, G. M. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê:** fatores de enriquecimento e classes de poluição. 2011. 157 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J.L. Distribuição de elementos pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. **Geologia USP**, v.10, n. 2, p. 3-11, 2010.

MOZETO, A.A.; SILVÉRIO, P.F.; DEPAULA, F.C.F.; BEVILACQUA, J.E.; PATELLA, E.; JARDIM, W.R. Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some reservoirs in São Paulo State, SE, Brazil. In: MUNAWAR, R. (Ed.). **Sediment quality assessment and management:** insight and progress. Leiden, NE: BackhuysPuublishing, p.221-139, 2003.

MURRAY, K. S.; CAUVET, D.; LYBEER, M.; THOMAS J.C.; Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, Southeast Michigan. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 7, p. 987-992, 1999.

RODRIGUES, M. L. K. Em PNMA II DI Subcomponente Monitoramento da Qualidade da água. Ministério do Meio Ambiente: Brasília, 2001.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349 p.

SAMUEL, J.; ROULT, R.; BESNUS, Y. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma a couplage inductif. **Analusis**, Paris, v. 13, p. 312-317, 1985.

SOUZA, S.N.P.; FADINI, P.S.; PEREIRA-FILHO E.R. Determinação de Cd e Pb: Avaliação de sedimentos do Rio Jundiaí – SP e Ribeirão Piraí – SP e lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v.32, n.9, p.2367-2372, 2009.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 260-264, 1982.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v.51, n.7, p.844-851, 1979.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 72, p. 175-192, 1961.