

FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO



UNICAMP

Mestrado



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**AVALIAÇÃO DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DAS
MICROBACIAS DOS RIBEIRÕES GRAMINHA E ÁGUAS DA
SERRA NA CIDADE DE LIMEIRA – SP**

ELIZETE VIEIRA FAZZA

Campinas

2007



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**AVALIAÇÃO DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DAS
MICROBACIAS DOS RIBEIRÕES GRAMINHA E ÁGUAS DA
SERRA NA CIDADE DE LIMEIRA – SP**

ELIZETE VIEIRA FAZZA

Dissertação apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientadora: SILVANA MOREIRA

Campinas, SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F299a Fazza, Elizete Vieira
Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões Graminha e Águas da Serra na cidade de Limeira - SP / Elizete Vieira Fazza.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Silvana Moreira
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Metais pesados. 2. Água – Qualidade. 3. Sedimentos. 4. Poluição -- Aspectos Ambientais. 5. Meio ambiente. 6. Fluorescência de raio X. 6. Síncrotron. I. Moreira, Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of the water and the sediment of the microbasins of the brooks Graminha and Águas da Serra in the city of Limeira - SP

Palavras-chave em Inglês: Heavy metals, Water quality, Sediment, Pollution, Environment; Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence (SR-TXRF)

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour, Ana Elisa Sirito de Vives

Data da defesa: 29/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**AVALIAÇÃO DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DAS
MICROBACIAS DOS RIBEIRÕES GRAMINHA E ÁGUAS DA
SERRA NA CIDADE DE LIMEIRA – SP**

ELIZETE VIEIRA FAZZA

Dissertação Apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Silvana Moreira", is positioned above a horizontal line.

**Profª Drª Silvana Moreira
Presidente e Orientadora/UNICAMP**

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Edson Aparecido Abdul Nour", is positioned above a horizontal line.

**Prof Dr Edson Aparecido Abdul Nour
FEC/UNICAMP**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ana Elisa Sirito de Vives", is positioned above a horizontal line.

**Profª Drª Ana Elisa Sirito de Vives
FEAU/UNIMEP**

Campinas, 29 de Agosto de 2007.

Ao Adilson pelo companheirismo em todos
os desafios da nossa vida tangencial.

À Elaine, Edilene e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Silvana Moreira pela orientação e, principalmente, pelo companheirismo em todas as decisões que precisei tomar durante essa trajetória.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa para a realização do mestrado na área de concentração “Saneamento e Ambiente” da Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo (FEC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que viabilizou a realização das análises por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

Ao Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP) pela cessão de equipamentos e de reagentes para a realização dos ensaios laboratoriais, um agradecimento especial para Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho, Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo e Carlos Alberto Dorelli.

Ao Eduardo de Almeida pelo apoio no Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA.

Aos laboratórios de Saneamento, de Fluorescência de Raios X e de Hidráulica da FEC - UNICAMP, pelo suporte com equipamentos para a realização dos ensaios laboratoriais.

À companhia Águas de Limeira que apoiou em todos os aspectos solicitados, um agradecimento especial aos colaboradores: Paula Alessandra Bonin da Costa Violante, Cleber E. Salvi, Gilson Merli, José Gilberto Ribeiro Coelho Júnior e José Maia. Ao Antônio Marcos Batista e ao Francisco Geovannes Pinheiro que apoiaram nos trabalhos de campo.

Ao Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) da UNICAMP, à Anjaina F. de Albuquerque e ao Geraldo Dragoni Sobrinho por disponibilizar os dados meteorológicos.

Ao Adilson Chicória Jardim pelo apoio com as imagens, pelo acompanhamento e participação nas coletas e pelo apoio nos trabalhos nos laboratórios.

Aos professores Edson Aparecido Abdul Nour e Pedro Fadini pela disponibilidade em ajudar.

À secretaria de pós-graduação da FEC - UNICAMP pelo apoio prestado.

A todos aqueles que auxiliaram de alguma forma na conclusão deste trabalho.

Tudo que é sólido se dissolve no ar.

F. Engels e K. Marx

RESUMO

FAZZA, Elizete Vieira. **Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões Graminha e Águas da Serra na cidade de Limeira - SP**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP, 2007. 168p. Dissertação (Mestrado).

A cidade de Limeira está localizada no Estado de São Paulo e possui economia expressiva, com indústrias em vários setores produtivos, entre elas, galvanoplastias voltadas para a produção de jóias, semijóias e bijuterias. Visando elucidar se há influência antropogênica nos mananciais da cidade, avaliou-se a qualidade das águas e as concentrações de metais presentes na água e nos sedimentos dos ribeirões Graminha e Águas da Serra, cujas nascentes estão na zona urbana de Limeira. As determinações de metais foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Os limites de detecção para amostras de água estão na faixa de 0,50 a 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Ca e Zn, respectivamente, enquanto que para as amostras de sedimento os limites de detecção obtidos foram iguais a 0,22 e 0,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para os mesmos elementos. Nas amostras de água dos dois mananciais e para ambos os períodos amostrados (seco e húmido) as concentrações de Al e Fe foram superiores aos limites máximos permissíveis estabelecidos pela

legislação vigente. Os elementos Zn e Cu apresentaram o mesmo comportamento. Para o Cr e Ni apenas alguns pontos de amostragem apresentaram valores acima dos limites permitidos. No ribeirão Águas da Serra os valores foram superiores ao permitido para todos os pontos exceto pra dois pontos no período seco, enquanto que para o ribeirão Graminha os resultados foram superiores para quatro pontos no período úmido. Nas amostras de sedimento o elemento Cu ultrapassou o valor estabelecido pela legislação em ambos os mananciais. Os valores para Pb nas amostras de sedimento também foram ultrapassados para todas as amostras do ribeirão Águas da Serra e em alguns pontos do Graminha. Os resultados obtidos para Cr foram excedidos em três pontos no período húmido e em dois pontos no período seco para o ribeirão Águas da Serra, e no Graminha apenas no período seco os valores para dois pontos foram excedidos. Para Ni e Zn em apenas alguns pontos foram observados valores acima do permitido. A metodologia aplicada foi eficiente porque permitiu a determinação dos metais a níveis exigidos pela legislação brasileira. As concentrações dos metais foram superiores aos valores máximos permissíveis estabelecidos pela legislação vigente para vários elementos tanto nas amostras de água quanto nas amostras de sedimento. Os resultados apontam para a necessidade de ações para recuperar a qualidade dos mananciais bem como protegê-los de novas alterações antrópicas negativas.

Palavras Chave: Metais pesado, Água – Qualidade, Sedimentos, Poluição -- Aspectos Ambientais, Meio ambiente, Fluorescência de raio X, Síncrotron.

ABSTRACT

FAZZA, Elizete Vieira. **Evaluation of the water and the sediment of the microbasins of the brooks Graminha and Águas da Serra in the city of Limeira - SP.** Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas, 2007. 168p. Thesis (Master's Degree).

The city of Limeira is located in the State of São Paulo and has expressive economy, with industries in several productive sectors, as galvanization industries for the jewels, semi-jewels and bijoux production. Aiming to explain the anthropogenic influence in the sources, the water and sediment qualities of the Graminha and Águas da Serra brooks were evaluated whose springs are in the urban zone of Limeira. The metal determination was performed using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence (SR-TXRF). The detection limits for water samples were in the range of 0.50 to 0.05 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Ca and Zn, respectively while for sediment samples the detection limits were 0.22 to 0.02 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for the same elements. For water samples in both brooks and for all periods (dry and humid) the concentrations of Al and Fe were higher than the maximum permissive values (MPV) established by the legislation. For Zn and Cu the same behaviour was observed. For Cr and Ni just some locations presented values higher than MPV for water samples. Moreover in Águas da Serra brook values higher than MPV were observed for all points except for two points in the dry period, for Graminha

stream the results were higher for four sample locations in the humid period. For sediment samples Cu surpass the value established by the legislation for both springs. For Pb the values surpass the limit for all samples in Águas da Serra and some points for Graminha stream. The results for Cr in sediment samples were surpassed for three points in the humid period and two points in the dry period for Águas da Serra brook, and in Graminha just in the dry period for two points the values were exceeded. For Ni and Zn only a few points surpassed the limits for both springs. The applied methodology was efficient because the detection limits turned possible the determination of the metals in levels in according to legislation. The metal concentrations were higher than the maximum permissive values established by the Brazilian Legislation for several elements in water and sediment samples. The results point to the action necessity to recover the quality of the sources as well as to protect the brooks of new negative anthropogenic alterations.

Keywords: Heavy metals, Water quality, Sediment, Pollution, Environment, Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence (SR-TXRF)

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de Raios X.....	40
Figura 3.2 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.....	41
Figura 4.1 – Localização da cidade de Limeira, sinalizada em vermelho.....	55
Figura 4.2 – Localização da cidade de Limeira na UGRHI 5, sinalizada em vermelho.....	56
Figura 4.3 – Localização da área urbana do município de Limeira.....	57
Figura 4.4 – Evolução urbana na cidade de Limeira.....	58
Figura 4.5 – Localização das microbacias na região urbana da cidade de Limeira.....	60
Figura 5.1 – Localização dos mananciais e da área urbana das microbacias do Graminha e do Águas da Serra no município de Limeira.....	66
Figura 5.2 – Localização da área urbana e dos pontos de estudo no ribeirão Águas da Serra.....	68
Figura 5.3 – Vista da localização do ponto AS 01.....	70

	Página
Figura 5.4 – Vista do manancial no ponto AS 01.....	70
Figura 5.5 – Vista da localização do ponto AS 02.....	71
Figura 5.6 – Vista do manancial no ponto AS 02.....	72
Figura 5.7 – Vista da localização do ponto AS 03.....	73
Figura 5.8 – Vista do manancial no ponto AS 03.....	73
Figura 5.9 – Vista da localização do ponto AS 04.....	74
Figura 5.10 – Vista do manancial no ponto AS 04.....	75
Figura 5.11 – Vista da localização e manancial no ponto AS 05.....	76
Figura 5.12 – Vista da localização do ponto AS 06.....	77
Figura 5.13 – Vista do manancial no ponto AS 06.....	77
Figura 5.14 – Localização da área urbana dos pontos de estudo no ribeirão Graminha.....	78
Figura 5.15 – Vista da localização do ponto GR 01.....	80
Figura 5.16 – Vista do manancial no ponto GR 01.....	80
Figura 5.17 – Vista da localização do ponto GR 02.....	82
Figura 5.18 – Vista da localização e do manancial no ponto GR 03.....	83
Figura 5.19 – Vista da localização e do manancial no ponto GR 04.....	84
Figura 5.20 – Vista da localização do ponto GR 05.....	85
Figura 5.21 – Vista do manancial no ponto GR 05.....	86
Figura 5.22 – Vista da localização e do manancial no ponto GR 05.....	87
Figura 5.23 – Preparação das amostras líquidas.....	90
Figura 5.24 – Acondicionamento para posterior leitura das amostras preparadas.....	90
Figura 5.25 – Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do LNLS.....	91
Figura 5.26 – Etapas da preparação para as amostras líquidas.....	91
Figura 5.27 – Acondicionamento das amostras peneiradas.....	93
Figura 5.28 – Acondicionamentos das amostras quarteadas.....	93
Figura 5.29 – Etapas da preparação para as amostras de sedimento.....	95

	Página
Figura 6.1 – Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.....	99
Figura 6.2 – Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.....	100
Figura 6.3 – Limites de detecção para as amostras de água por SR-TXRF.....	101
Figura 6.4 – Limites de detecção para as amostras de sedimento por SR-TXRF.....	102
Figura 6.5 – Espectro da amostra de água coletada no Águas da Serra, ponto 1, período seco.....	103
Figura 6.6 – Espectro da amostra de sedimento coletado no Águas da Serra, ponto 1, período seco.....	103
Figura 6.7 – Concentrações de Alumínio na água do Ribeirão Águas da Serra.	108
Figura 6.8 – Concentrações de Ferro na água do Ribeirão Águas da Serra.....	109
Figura 6.9 - Concentrações de Zinco na água do Ribeirão Águas da Serra.....	109
Figura 6.10 – Concentrações de Cromo na água do Ribeirão Águas da Serra..	110
Figura 6.11 – Concentrações de Manganês na água do Ribeirão Águas da Serra.....	111
Figura 6.12 – Concentrações de Níquel na água do Ribeirão Águas da Serra...	111
Figura 6.13 – Concentrações de Cobre na água do Ribeirão Águas da Serra...	112
Figura 6.14 – Concentrações de Chumbo na água do Ribeirão Águas da Serra.....	113
Figura 6.15 – Concentrações de Alumínio na água do Ribeirão Graminha.....	114
Figura 6.16 – Concentrações de Ferro na água do Ribeirão Graminha.....	115
Figura 6.17 – Concentrações de Zinco na água do Ribeirão Graminha.....	116
Figura 6.18 – Concentrações de Cromo na água do Ribeirão Graminha.....	117
Figura 6.19 – Concentrações de Manganês na água do Ribeirão Graminha....	117
Figura 6.20 – Concentrações de Níquel na água do Ribeirão Graminha.....	118
Figura 6.21 – Concentrações de Cobre na água do Ribeirão Graminha.....	119
Figura 6.22 – Concentrações de Chumbo na água do Ribeirão Graminha.....	119

	Página
Figura 6.23 – Concentrações de Zinco no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.....	121
Figura 6.24 – Concentrações de Cromo no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.....	122
Figura 6.25 – Concentrações de Níquel no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.....	123
Figura 6.26 – Concentrações de Cobre no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.....	124
Figura 6.27 – Concentrações de Chumbo no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.....	124
Figura 6.28 – Concentrações de Zinco no sedimento do Ribeirão Graminha.....	126
Figura 6.29 – Concentrações de Cromo no sedimento do Ribeirão Graminha..	127
Figura 6.30 – Concentrações de Níquel no sedimento do Ribeirão Graminha..	128
Figura 6.31 – Concentrações de Cobre no sedimento do Ribeirão Graminha...	129
Figura 6.32 – Concentrações de Chumbo no sedimento do Ribeirão Graminha.....	129
Figura 6.33 – Sinalização da avaliação de metais em desconformidade com a legislação.....	130
Figura 6.34 – Condutividade do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	133
Figura 6.35 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	135
Figura 6.36 – Oxigênio Dissolvido (OD) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	136
Figura 6.37 – pH do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	137
Figura 6.38 – Temperatura do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	138
Figura 6.39 – Turbidez do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	140

	Página
Figura 6.40 – Condutividade do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	141
Figura 6.41 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	142
Figura 6.42 – Oxigênio Dissolvido (OD) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	144
Figura 6.43 – pH do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	145
Figura 6.44 – Temperatura do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	146
Figura 6.45 – Turbidez do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	148
Figura 6.46 – Variação da média mensal da precipitação pluviométrica (mm) nos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.....	149
Figura 6.47 – Variação média mensal da temperatura máxima dos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.....	150
Figura 6.48 – Variação média mensal da temperatura mínima dos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.....	151
Figura 6.49 – Variação da umidade relativa máxima (%) dos anos de 2005 e 2006.....	152
Figura 6.50 – Variação da umidade relativa mínima (%) dos anos de 2005 e 2006.....	153

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 – Valores orientadores para solos e águas subterrâneas, referentes às substâncias inorgânicas.....	53
Tabela 4.2 – Classificação dos mananciais da cidade de Limeira.....	61
Tabela 4.3 – Parâmetros inorgânicos estabelecidos para os mananciais.....	62
Tabela 4.4 – Pontos de avaliação da CETESB significativos para Limeira.....	63
Tabela 4.5 – IQA dos pontos PCAB02135, PCAB02192 e TATU04850.....	64
Tabela 5.1 – Coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Águas da Serra.....	69
Tabela 5.2 – Coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Graminha.....	79
Tabela 5.3 – Informações sobre as coletas de água e sedimento para as análises por SR-TXRF.....	88
Tabela 6.1 – Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.....	98
Tabela 6.2 – Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.....	98

	Página
Tabela 6.3 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “ <i>Drinking Water Pollutants</i> ” (Aldrich).....	104
Tabela 6.4 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “ <i>Trace Elements in Natural Water</i> ” (NIST/SRM 1640).....	105
Tabela 6.5 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “ <i>San Joaquim Soil</i> ” (NIST/SRM 2709).....	106
Tabela 6.6 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “ <i>Soil 7</i> ” (IAEA- SOIL-7).....	106
Tabela 6.7 – Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	107
Tabela 6.8 – Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	108
Tabela 6.9 – Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (µg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	110
Tabela 6.10 – Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (µg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	111
Tabela 6.11 – Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha (mg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	114
Tabela 6.12 – Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha (mg.L ⁻¹), nos períodos seco e úmido.....	115

	Página
Tabela 6.13 – Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido.....	116
Tabela 6.14 – Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido...	118
Tabela 6.15 – Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	120
Tabela 6.16 – Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	121
Tabela 6.17 – Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	122
Tabela 6.18 – Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	123
Tabela 6.19 – Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	125
Tabela 6.20 – Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	126
Tabela 6.21 – Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	127
Tabela 6.22 – Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.....	128

	Página
Tabela 6.23 – Estatística descritiva para a variável Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	134
Tabela 6.24 – Estatística descritiva para a variável Demanda Química de Oxigênio (mg.L^{-1}) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	135
Tabela 6.25 – Estatística descritiva para a variável Oxigênio Dissolvido (mg.L^{-1}) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	136
Tabela 6.26 – Estatística descritiva para a variável pH do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	138
Tabela 6.27 – Estatística descritiva para a variável Temperatura do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	139
Tabela 6.28 – Estatística descritiva para a variável Turbidez do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	140
Tabela 6.29 – Estatística descritiva para a variável Condutividade do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	141
Tabela 6.30 – Estatística descritiva para a variável Demanda Química de Oxigênio do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	143
Tabela 6.31 – Estatística descritiva para a variável Oxigênio Dissolvido (mg.L^{-1}) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	144
Tabela 6.32 – Estatística descritiva para a variável pH do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	145
Tabela 6.33 – Estatística descritiva para a variável Temperatura do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	147
Tabela 6.34 – Estatística descritiva para a variável Turbidez do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.....	148

	Página
Tabela 6.35 – Estatística descritiva para as temperaturas mínima e máxima na cidade de Limeira no período de 2003 a 2006.....	151
Tabela 6.36 – Estatística descritiva para as umidades relativas mínima e máxima na cidade de Limeira nos anos de 2005 e 2006.....	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem
Al	Elemento químico Alumínio.
ALJ	Associação Limeirense de Jóias.
ALJÓIAS	Feira Internacional de Jóias Folheadas, Brutos, Máquinas, Insumos e Serviços.
APP	Área de Preservação Permanente.
As	Elemento químico Arsênio.
AS	Águas da Serra.
B	Elemento químico Boro.
Ba	Elemento químico Bário.
BG	Background.
Br	Elemento químico Bromo.
C	Elemento químico Carbono.
Ca	Elemento químico Cálcio.
CENA	Centro de Energia Nuclear na Agricultura.
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
Ci	Concentração (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$) do elemento i.

Cl	Elemento químico Cloro.
Co	Elemento químico Cobalto.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
C _p	Concentração do padrão interno (ppm ou µg.mL ⁻¹).
Cps	Contagem por segundo.
Cr	Elemento químico cromo.
Cu	Elemento químico cobre.
C _y	Concentração do padrão interno na amostra.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio.
DQO	Demanda Química de Oxigênio.
ED-XRF	Energy Dispersive X-ray Fluorescence (fluorescência de raios X dispersiva em energia ou por dispersão de energia).
Eh	Potencial redox.
ETE	Estração de Tratamento de Esgoto.
Fe	Elemento químico Ferro.
Ga	Elemento químico Gálio.
GPS	Global Positioning System - Sistema de Posicionamento Global.
GR	Graminha
H	Constante de Planck
H	Elemento químico Hidrogênio.
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio.
Hg	Elemento químico Mercúrio.
HNO ₃	Ácido Nítrico.
I	Elemento químico Iodo.
IAEA	International Atomic Energy Agency (Agência Internacional de Energia Atômica).
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopia de Emissão Atômica Induzida por Plasma Acoplado).

I_i	Intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento i.
I_i	Intensidade do elemento i na amostra.
IQA	Índice de Qualidade de Água.
I_Y	Intensidade do padrão interno na amostra.
K	Elemento químico Potássio.
keV	1 quilo elétronvolt = 103 eV (unidade de energia); 1 eV = energia adquirida por um elétron quando acelerado por uma diferença de potencial elétrica de 1 volt..
Km	Quilômetro.
km ²	Quilômetro quadrado.
kV	Quilovolts.
Li	Elemento químico Lítio.
LMDi	Limite mínimo de detectável para o elemento i, concentração mínima na qual se pode detectar o elemento i utilizando uma determinada metodologia analítica.
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
Mg	Elemento químico Magnésio.
mg.kg ⁻¹	Miligrama por Quilograma.
mg.L ⁻¹	Miligramas por Litro.
mL	Mililitro.
mm	Milímetro.
Mn	Elemento químico Manganês.
Mo	Elemento químico Molibdênio.
N	Elemento químico Nitrogênio.
Na	Elemento químico Sódio.
ng.g ⁻¹	Nanograma por Grama.
ng.mL ⁻¹	Nanograma por Mililitro.
Ni	Elemento químico Níquel.

NTU	Unidades de Turbidez Nefolométrica.
OD	Oxigênio Dissolvido
P	Elemento químico Fósforo.
Pb	Elemento químico Chumbo.
pg	Picogramas.
pH	Potencial Hidrogeniônico.
ppb	Partes por bilhão (unidade de concentração).
ppm	Partes por milhão (unidade de concentração).
QXAS	Quantitative X-ray Analysis System (Programa de Análise Quantitativa por XRF).
Rb	Elemento químico Rubídio.
RCD	Resíduos de Construção Civil e Demolição.
Ri	Intensidade relativa.
Rib.	Ribeirão
S	Elemento químico Enxofre.
SAD 69	South American Datum of 1969.
Sb	Elemento químico Antimônio.
Se	Elemento químico Selênio.
Si	Elemento químico Silício.
Si	Sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. μg^{-1}).
s_i	sensibilidade do detector para o elemento i
SINDIJOIAS	Sindicato da Indústria de Joalheria, Bijuteria e Lapidação de Gemas do Estado de São Paulo.
Sn	Elemento químico Estanho.
SP	Estado de São Paulo.
Sr	Elemento químico Estrôncio.
S_R	Sensibilidade relativa (adimensional) em relação ao elemento utilizado como padrão interno.
S_{Ri}	Sensibilidade relativa do detector para o elemento i.

SR-TXRF	Synchrotron Radiation - Total Reflection X Ray Fluorescence (Fluorescência de raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron).
s_Y	Sensibilidade do detector para o padrão interno.
T	Tempo, em segundos.
Ti	Elemento químico Titânio.
TXRF	Total reflection X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios X por Reflexão Ttotal).
UGRHI	Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos.
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas.
USEPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental).
USP	Universidade de São Paulo.
UTM	Universal Transverse Mercator.
V	Elemento químico Vanádio.
VMP	Valor Máximo Permitido.
VRQ	Valor de Referência de Qualidade.
W	Elemento químico Tungstênio.
WD-XRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda).
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios X).
Y	Elemento químico Ítrio.
Z	Número Atômico.
Zn	Elemento químico Zinco.
Zr	Elemento químico Zircônio.
μg	Micrograma.
$\mu\text{g.g}^{-1}$	Micrograma por grama.
$\mu\text{g.L}^{-1}$	Micrograma por litro.
μL	Microlitro.
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius.
Γ	Raios gama
Λ	Comprimento de onda.

ρ	Densidade do material.
Θ_{crit}	Ângulo crítico.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	25
1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVOS	37
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	39
3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)	41
3.1.1 <i>Análise Quantitativa por TXRF</i>	42
3.1.2 <i>Limite Mínimo de Detecção (LMD)</i>	44
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47

4.1	A IMPORTÂNCIA DOS METAIS NO MEIO AMBIENTE	47
4.2	METAIS NO SISTEMA AQUÁTICO.....	49
4.3	METAIS EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS	51
4.4	ÁREA DE ESTUDO.....	55
4.4.1	<i>As Microbacias Hidrográficas de Limeira</i>	59
5	MATERIAL E MÉTODO	65
5.1	PONTOS DE COLETA.....	65
5.1.1	<i>Ribeirão Águas da Serra</i>	67
5.1.2	<i>Ribeirão Graminha</i>	78
5.2	AMOSTRAGEM DA ÁGUA E SEDIMENTO	87
5.2.1	<i>Determinações por SR- TXRF das Amostras Líquidas</i>	89
5.2.2	<i>Determinações por SR-TXRF das Amostras de Sedimento</i>	92
5.3	DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS	95
5.4	DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS.....	96
6	RESULTADOS	97
6.1	DETERMINAÇÕES POR SR-TXRF.....	97
6.1.1	<i>Sensibilidade Relativa</i>	97
6.1.2	<i>Limite Mínimo Detectável (LMD)</i>	100
6.2	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	104
6.3	ÁGUA DO RIBEIRÃO ÁGUAS DA SERRA.....	107
6.4	ÁGUA DO RIBEIRÃO GRAMINHA	113
6.5	SEDIMENTO DO RIBEIRÃO ÁGUAS DA SERRA.....	120
6.6	SEDIMENTO DO RIBEIRÃO GRAMINHA	125
6.7	SINÓPSE DOS RESULTADOS.....	130
6.8	DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS	132
6.9	DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS	148
7	DISCUSSÃO	155
8	CONCLUSÃO.....	159
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

1 INTRODUÇÃO

O século XX, apesar do extraordinário desenvolvimento científico e tecnológico, termina com uma séria deficiência no que concerne às questões ambientais. A preservação ambiental é sobreposta pela agenda econômico-financeira sob a qual é notadamente precária a percepção do homem quanto à interdependência existente entre produção, consumo e impacto. O estudo proposto baseia-se na preocupação com o esgotamento e degradação dos recursos naturais. Dentre estes, os recursos hídricos, com seus inúmeros usos em conflito com a ação antropogênica, apresentam um quadro crítico de desequilíbrio.

Encontrar os mecanismos e as ferramentas de planejamento para garantir a sustentabilidade hídrica, apresenta-se como o principal desafio atual e futuro; principalmente ao considerar a complexa teia de inter-relações que se estabelecem entre as sociedades dos mais diversos territórios. Nesse sentido, Santos (2004) comenta que os temas biológicos, físicos e socioeconômicos devem ser tratados de forma integrada para possibilitarem ações direcionadas à solução dos problemas.

Os ecossistemas sustentam-se num equilíbrio dinâmico baseado em ciclos e flutuações, que são processos não lineares. Os empreendimentos lineares, como o crescimento econômico e tecnológico indefinido, interferirão necessariamente no

equilíbrio natural e, mais cedo ou mais tarde, causarão graves danos (CAPRA, 1993); como, por exemplo, o lançamento contínuo dos efluentes de uma cidade em um corpo d'água acima de sua capacidade suporte.

No Brasil, grande parte dos despejos domésticos e industriais é lançada *in natura* ou em qualidade e quantidade acima da capacidade de suporte dos corpos d'água, portanto a avaliação da situação real do corpo d'água e de sua bacia hidrográfica é um ponto importante para um programa de gestão ambiental visando especificar ações que contribuam para a recuperação ou melhoria da qualidade da bacia.

No Estado de São Paulo, a região de Campinas é considerada um pólo de desenvolvimento econômico e demográfico (SÃO PAULO, 1999), a cidade de Limeira está inserida nesta região. A cidade possui um Plano Diretor que contempla os assuntos pertinentes ao desenvolvimento do município, entre eles, o programa de despoluição dos mananciais municipais (LIMEIRA, 1998).

A partir de 1920, a cidade de Limeira possuiu indústrias dos mais diversos segmentos, com uma produção variada, incluindo sistemas de freios, rodas automotivas, escapamentos, produtos metalúrgicos, máquinas para beneficiamento de produtos agrícolas, papel e papelão, embalagens, entre outros. Limeira tem a maior concentração de produção de máquinas-ferramenta da América Latina, a maior indústria refinadora de açúcar da América do Sul, grande destaque na produção de sucos cítricos, glutamato monossódico e um número significativo de indústrias estão voltadas para a produção de jóias, semijóias e bijuterias (LIMEIRA, 1998).

Segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005a), a cidade é conhecida como a “capital dos folheados” e é responsável por 37% da produção nacional. Entretanto, segundo ALJÓIAS (2007) a contribuição da cidade na produção nacional é em torno de 60%. Além disso, a cidade possui duas associações patronais voltadas para o setor produtivo de jóias, semijóias e bijuterias; a primeira, o Sindicato da Indústria de Joalheria, Bijuteria e Lapidação de Gemas do Estado de São

Paulo (SINDIJOIAS) e, a segunda, a Associação Limeirense de Jóias (ALJ). Essas associações possuem, cadastradas, 400 empresas produtoras de jóias, folheados e bijuterias; sendo 239 micro, 121 pequenas e 40 médias. No arranjo produtivo existem ainda, aproximadamente outras 200 empresas informais.

Os metais mais usados em galvanoplastia são: cobre, níquel, cromo, zinco, prata, chumbo, estanho, ouro, cádmio, índio, ródio e algumas ligas metálicas, principalmente bronze e latão (SAMPAIO, 2002).

A poluição de grande parte dos recursos hídricos de superfície no município de Limeira não é diferente da grande maioria das cidades brasileiras, entretanto após o ano de 1995 um plano de preservação e despoluição dos mananciais vem sendo executado pela concessionária Águas de Limeira, objetivando: (i) proteger os possíveis mananciais de abastecimento, (ii) despoluir os corpos d'água da área urbana e (iii) despoluição completa das bacias. A cidade é gerenciada por microbacias e, atualmente, a ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) Tatu é responsável pelo tratamento de 65,7 % dos esgotos gerados na cidade, a ETE Graminha por 10,9 %, a ETE Lopes por 1,5 % e a ETE Águas da Serra, em fase de construção, será responsável por 21,9 %. (ÁGUAS DE LIMEIRA, 2007).

Os estudos prévios, realizados na cidade, enfocam as águas superficiais do ribeirão Tatu. As concentrações dos metais pesados na água como zinco, níquel e cobre neste importante manancial representam uma fonte expressiva destes contaminantes para a bacia do Piracicaba (CETESB, 2003).

Nesse contexto, avaliar a qualidade da água e do sedimento dos outros mananciais da cidade de Limeira como os ribeirões Graminha e Águas da Serra é uma forma de diagnosticar o impacto ambiental gerado pelo meio urbano e demonstrar a importância de ações para reverter ou preservar o atual quadro. Os ribeirões citados podem influenciar a qualidade do rio Piracicaba.

A avaliação da qualidade dos ribeirões foi realizada estabelecendo seis pontos estratégicos de estudo em cada manancial. As determinações das variáveis estudadas foram realizadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AWWA, 1995) e as determinações dos metais foram feitas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence) que é uma técnica espectroscópica de análise multielementar muito versátil, podendo ser aplicada a amostras sólidas e líquidas, sem a necessidade de uma preparação complexa. Nesta técnica, o tratamento de dados é usualmente feito através de curvas de calibração univariadas, onde se integram as linhas espectrais correspondentes às concentrações dos elementos de interesse presentes nas amostras.

2 OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este estudo tem como objetivos:

- a) avaliar a água e o sedimento dos ribeirões Graminha e Águas da Serra, localizados no município de Limeira, São Paulo.
- b) apresentar informações relevantes para subsidiar ações de políticas públicas para recuperar ou preservar o atual quadro de qualidade dos mananciais em estudo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

a) avaliar a presença de metais na água e no sedimento dos mananciais estudados;

b) avaliar a qualidade da água segundo as variáveis: Condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH), Temperatura e Turbidez.

c) aplicar a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) na análise de poluentes na água e no sedimento dos ribeirões Graminha e Águas da Serra.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (XRF - X-Ray Fluorescence) utiliza fontes de energia para excitar uma amostra desconhecida. A técnica é fundamentada no efeito fotoelétrico, quando um átomo presente em uma amostra é excitado este tende a ejetar os elétrons dos níveis internos e, como consequência disto, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância.

A radiação emitida para cada transição é característica de cada elemento, desta forma, a energia da radiação emitida poder ser empregada para a identificação do elemento. A intensidade da radiação emitida é em função da concentração do elemento presente o que permite a determinação quantitativa.

A técnica não é destrutiva e a preparação de amostras, quando necessária, é rápida, tanto para amostras nas formas líquida, sólida (pó) ou sólida. Pode ser usada em uma faixa de detecção que vai do Be (4) até o U (92), provendo limites de detecção ao nível de ppm (partes por milhão). Nesta técnica, o tratamento de dados é usualmente feito através de curvas de calibração univariadas, integrando as linhas espectrais correspondentes às concentrações dos elementos de interesse presentes nas amostras. Atualmente, há vários tipos de técnicas que usam os princípios da espectrometria de fluorescência de raios X, como por exemplo: fluorescência de raios X

por reflexão total (TXRF), fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de ondas (WDXRF - Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry), espectrometria de fluorescência de raios X por energia de dispersão (EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) (SIMABUCO, 1993).

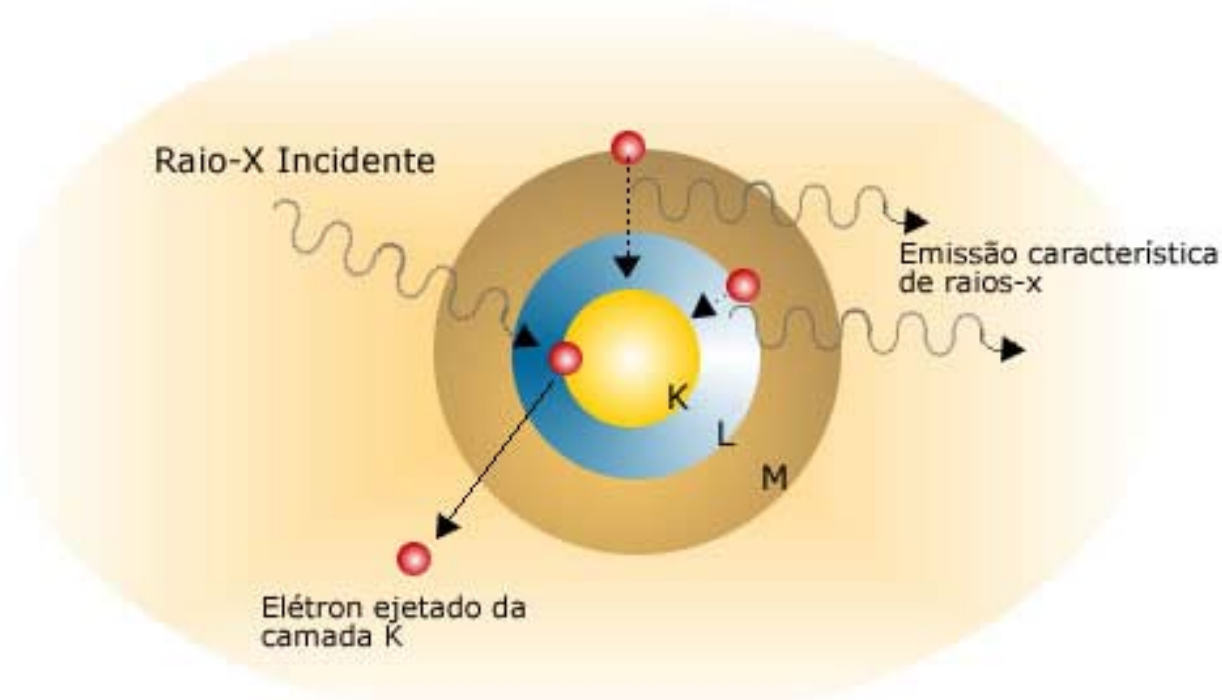


Figura 3.1 - Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de Raios X.

Como na maioria das técnicas analíticas, a XRF apresenta problemas de interferências provenientes da matriz denominado genericamente de efeito matriz, que podem se manifestar pela intensidade da linha de fluorescência que não é diretamente proporcional à concentração do elemento em questão sendo afetada pela concentração de todos os outros elementos presentes na amostra (ZAMBELLO, 2001).

O mesmo autor menciona que a correção do efeito matriz é feita por procedimentos matemáticos e dos efeitos mineralógicos pela fusão da amostra, o que é indicado quando a determinação muito precisa de elementos maiores é requerida. A utilização de pastilhas prensadas é recomendada, na determinação de elementos

traços, principalmente quando elementos voláteis são de interesse, como, por exemplo, o As. Vários métodos matemáticos foram propostos para corrigir os efeitos de matriz.

3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

A metodologia analítica de determinação de metais TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence) difere da clássica XRF na preparação das amostras, calibração, análise de dados, desempenho na detecção e nos objetos que estão sob investigação (BOUMANS; PRANGE, 1993).

Em contraste com a XRF convencional, quando o ângulo da radiação incidente está em torno de 45° , o ângulo de incidência na TXRF é somente de poucos minutos, assim a radiação é totalmente refletida, neste caso não há interação com o suporte da amostra e ocorre redução dos picos de espalhamento com uma significativa melhora da radiação de fundo (PRANGE, 1989).

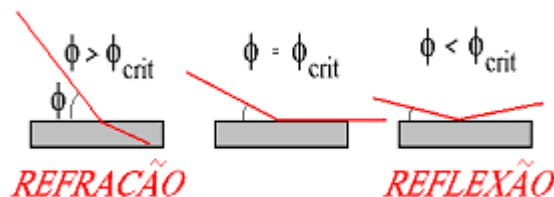


Figura 3.2 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.

Fonte: (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O suporte é uma das partes mais importantes da instrumentação da TXRF para micro-análises porque possui duas funções: atua como um refletivo e um suporte para a

amostra. Vidro de quartzo e lucite (Perpex) são os mais apropriados para suporte no que diz respeito à pureza e baixo espectro da radiação de fundo, embora, ambos possuam restrições por causa de suas propriedades químicas (PRANGE; KRAMER; REUS, 1991). Os suportes devem ser livres de impurezas, quimicamente inertes, não devem produzir pico fluorescente na região do espectro considerado e, devem refletir totalmente os raios incidentes.

3.1.1 Análise Quantitativa por TXRF

Para se utilizar a técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100 µL da amostra líquida *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10 µg, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF.

A análise quantitativa baseia-se na relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.1.

$$I_i = s_i \cdot C_i \quad (3.1)$$

onde:

I_i = intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento i

C_i = concentração (ppm ou µg.mL⁻¹) do elemento i

s_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. µg⁻¹)

Normalmente, é adicionado padrão interno à amostra e, neste caso, tem-se a vantagem de corrigir as instabilidades do sistema, como flutuações no gerador de raios X, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X,

e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, entre outros (MORAES, 2003).

Os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, ou estar presentes em baixas concentrações, assim os elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras de águas e sedimento. Com base na equação 3.1 pode-se fazer a razão entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Y.

$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_Y \cdot C_Y} \quad (3.2)$$

Da equação acima tem-se:

$$\frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y = \frac{s_i}{s_Y} \cdot C_i$$

Considerando-se:

$$R_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y \quad \text{e} \quad S_{R_i} = \frac{s_i}{s_Y} \quad (3.3)$$

Obtem-se:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad (3.4)$$

onde:

R_i = intensidade relativa

I_i = intensidade do elemento i na amostra

C_i = concentração do elemento i na amostra

I_Y = intensidade do padrão interno na amostra

C_Y = concentração do padrão interno na amostra

s_i = sensibilidade do detector para o elemento i

s_Y = sensibilidade do detector para o padrão interno

S_R = sensibilidade relativa do detector para o elemento i

Portanto, utilizando a equação 3.4 pode-se obter a sensibilidade relativa (adimensional) para o elemento i. Então, calcula-se a concentração do elemento de interesse utilizando-se a equação:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_R} \quad (3.5)$$

onde:

C_i = concentração do elemento i de interesse (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$)

C_p = concentração do padrão interno (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$)

S_R = sensibilidade relativa (adimensional) em relação ao elemento utilizado como padrão interno

I_i = intensidade dos raios X característicos para o elemento i (cps)

I_p = intensidade do padrão interno (cps)

3.1.2 Limite Mínimo de Detecção (LMD)

Um parâmetro importante na avaliação de métodos analíticos é o limite mínimo de detecção (LMD). Os limites de detecção dependem da razão/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na XRF convencional, a intensidade do *background* (BG) limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Em geral, os LMD podem ser melhorados (diminuídos) aumentando o tempo de contagem dos picos de

background. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e o tempo de contagem.

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são menores que os da fluorescência convencional, principalmente devido a três fatores: (i) baixa intensidade da radiação de fundo sob os picos característicos; (ii) o fluxo de radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo; e (iii) proximidade existente entre a amostra e o detector de raios X.

Para elementos de Z menor que 13 (Al), o limite de detecção fica comprometido, já que nesta faixa de números atômicos o rendimento de fluorescência é baixo, e existem outros fatores limitantes, tais como o baixo valor para o efeito fotoelétrico, a absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e pelo ar contido entre a amostra e o detector (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os limites de detecção dependem dos picos da radiação de fundo; para a técnica de TXRF, em geral, eles são menores que aqueles da EDXRF. Na TXRF os limites estão na faixa de 5 a 100 pg, levando-se em conta o uso freqüente de amostras com volume em torno de 50 μL , os limites de detecção para soluções estão abaixo de ng.mL^{-1} (HOFFMANN *et al.*, 1989).

Moreira *et al.* (2002) apresentou uma comparação entre os limites de detecção obtidos por EDXRF e TXRF e excitação com radiação síncrotron. Os limites de detecção variaram de 1 a 10 ng.mL^{-1} e foram similares para elementos com número atômico entre 23 (V) e 30 (Zn), mas acima de Zn (Z=30) esta diferença torna-se significativa. Para o Mo (Z=42) o limite de detecção por EDXRF foi 10 vezes superior ao obtido por TXRF.

Segundo Ficarís (2004), pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X, área que se encontra abaixo do pico no espectro de

pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento *i* e à radiação de fundo (*background*) naquela região *i*.

O limite mínimo de detecção para cada elemento *i* (LMDi) está diretamente relacionado com a intensidade do BG (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.6 (LADISICH; RIEDER; WOBRAUSCHEK, 1993):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (3.6)$$

Considerando-se:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} \quad (3.7)$$

E substituindo na equação 3.6, obtem-se:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (3.8)$$

Onde:

t = tempo de contagem, em segundos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A IMPORTÂNCIA DOS METAIS NO MEIO AMBIENTE

Os metais apresentam graus diversos de toxicidade e de bioacumulação que justifica a necessidade de estudá-los. São denominados metais pesados elementos cuja densidade é maior que 5 g.cm^{-3} , tais como Cd, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn, Zn (CSUROS, 1997), todavia há discussão quanto ao uso do termo “metais pesados” (DUFFS, 2002).

Em geral, o termo metal pesado tem conotação de toxicidade, no entanto, entre os elementos denominados metais pesados, estão incluídos elementos essenciais aos seres vivos.

Muitos trabalhos foram realizados enfocando a presença de metais nas frações ambientais, como ar, água, solo, fauna e flora. A presença de metais tem despertado grande interesse ambiental principalmente por não possuírem caráter de biodegradabilidade, provocando a permanência em ciclos biogeoquímicos nos quais as águas naturais são seus principais meios de condução.

As interações entre os processos que ocorrem na litosfera, biosfera, atmosfera e hidrosfera resultam nos ciclos biogeoquímicos dos diferentes elementos químicos, cujos ciclos são razoavelmente conhecidos. No entanto, os impactos das atividades humanas nos ciclos dos elementos químicos são objeto de grande interesse.

Os elementos químicos liberados do ambiente geoquímico primário (minerais das rochas) dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, águas e sedimentos e, se forem móveis, entram no ciclo biogeoquímico. Os processos de transferência dos elementos entre o ambiente primário e o ambiente secundário são diversos. Eles dependem das características de cada elemento, da natureza do ambiente primário e do meio onde se inserem. Dentre os fatores atuantes encontram-se precipitação, temperatura, topografia, propriedades físicas e químicas das rochas, pH, reações redox, atividade bacteriana, atividade humana, entre outros. Os elementos químicos transferidos para os solos e para as águas podem ser absorvidos pelas plantas e por outros organismos, e influenciar e/ou modificar não só o teor dos elementos naqueles compartimentos físicos, mas levar à sua acumulação no compartimento biológico (YAMASHITA, 2004).

A mobilidade de metais em solo ocorre em função de vários parâmetros, e os principais são os seguintes: pH, Eh (potencial redox), potencial iônico (carga/raio iônico), presença de óxidos de Fe-Mn, presença de matéria orgânica e argilas. A variação no valor de pH e no valor de Eh pode fazer com que os óxidos de Fe-Mn fiquem aptos a capturar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato (LICHT, 1998).

As conseqüências da presença de metais nas frações ambientais que possam ser consumidas pelo homem geram preocupação devido aos malefícios característicos de cada elemento na saúde do organismo humano. A biodisponibilidade é a porção da substância ingerida que é absorvida e utilizada pelo organismo.

Os metais são elementos persistentes e que apresentam a tendência de concentrarem-se em cadeias alimentares através de bioacumulação, o que pode

resultar em alterações na estrutura e função de comunidades. Dependendo da concentração são tóxicos ao ser humano, causando efeitos carcinogênicos e mutagênicos. A forma em que um elemento metálico é encontrado no ambiente é determinante quanto ao efeito que irá exercer sobre a comunidade.

Devido à possibilidade de determinar elementos em concentração de ng.mL^{-1} (NASCIMENTO FILHO, 1999), a técnica de TXRF usando radiação síncrotron tem sido aplicada em diversas áreas, entre elas monitoramento de elementos traços em bioindicadores para controle ambiental da poluição.

A importância de avaliar a presença e quantidade de metais nas frações ambientais se deve à necessidade de conhecer e diagnosticar o impacto presente na fração de estudo e seus efeitos, as respostas desses estudos pode nortear ações preventivas, corretivas, mitigadoras ou compensatórias.

4.2 METAIS NO SISTEMA AQUÁTICO

A água é um recurso natural essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores sociais e culturais e até como fator de produção, final e intermediário, de vários bens de consumo. Apesar da importância desse recurso, verifica-se que o mesmo, em sua grande maioria, encontra-se seriamente degradado pelas atividades humanas.

As águas subterrâneas, os rios, os lagos e os mares são o destino final de todo poluente solúvel lançado no ar, no solo ou diretamente nos cursos d'água e estes freqüentemente recebem também materiais sólidos. Existem várias causas que contribuem diretamente para o atual quadro de poluição, entre elas: (i) o despejo de

efluentes industriais e domésticos; (ii) a incorreta aplicação de agrotóxicos e a utilização cada vez maior de fertilizantes; (iii) o grande volume de líquidos percolados gerados pelos depósitos de resíduos domésticos e industriais; e, (iv) a extração das matas ciliares e de topo de morro que provocam erosão e assoreamento.

Os ciclos biogeoquímicos dos elementos podem entrar em desequilíbrio com a ação antrópica; como, por exemplo, com despejos galvânicos, sem tratamento prévio, lançados diretamente na rede coletora de esgoto, provocando um aumento significativo da concentração de metais no efluente resultante do sistema de tratamento e/ou no lodo da ETE.

Um dos resultados mais graves da persistência dos metais é sua ampliação biológica na cadeia trófica. Como consequência deste processo, os níveis de metais nos níveis superiores da cadeia podem alcançar ordens de magnitude superiores aos que se encontram no ar ou na água. Eles podem fazer com que muitas plantas ou animais cheguem a constituir um perigo para a saúde ao serem utilizados como alimento (STOCKER e SEAGER, 1981).

Na maior parte dos casos, a contaminação humana por tais elementos ocorre por meio da ingestão de água, de alimentos ou por inalação de vapores. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde menciona a quantidade máxima em termos de dose diária recomendada, de alguns metais pesados, como Cu, Cr, Fe, Mn, Zn, Mo e Se nos complementos nutricionais (BRASIL, 1998), quanto à água para consumo humano os valores máximos permitidos dos metais estão definidos na Portaria 518 de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004).

A influência da presença de metais em mananciais que recebem efluentes oriundos de estações de tratamento de esgotos (ETEs), pode ser verificada em diversos estudos, como exemplo o desenvolvido por Stenico e Simabuco (1999) que avaliaram, usando SR-TXRF, pontos entre a captação de água para Estação de Tratamento de Água (ETA) e lançamento de esgoto da cidade de Valinhos - SP. Nos pontos de captação pode-se verificar que os teores de Titânio variaram de 36 a 49 ppb, os de

Ferro de 643 a 1794 ppb e os de Zinco de 13 a 210 ppb. No ponto de lançamento de esgoto de Valinhos os teores de Titânio variaram de 119 a 231 ppb, os de Ferro de 613 a 1654 e os de Zinco de 54 a 132 ppb.

4.3 METAIS EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS

Os solos formam-se a partir do intemperismo das rochas que é causado por ação física, reações químicas e biológicas. O tipo de solo existente, ou seja, as características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, dependem do clima, vegetação, topografia e biosfera presentes na área em questão. A biosfera inclui a fitosfera e a zoosfera, as quais desempenham papel essencial na síntese e decomposição da matéria orgânica, cujos produtos participam das reações de transformações minerais.

Os solos de regiões tropicais apresentam certo número de atributos comuns, por exemplo, composição mineralógica simples (quartzo, caulinita, oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio), grande espessura e horizontes com cores predominantemente amarelas ou vermelhas. Esses solos representam ecossistemas frágeis, isto é, vulneráveis à ação antrópica, e sofrem de forma acentuada os efeitos da utilização de técnicas de manejo inadequadas. Por ser um recurso finito e não renovável podendo levar milhares de anos para tornar-se terra produtiva, o solo uma vez destruído na escala de tempo de algumas gerações, desaparece para sempre (GROKE *et al.*, 2000). Na cidade de Limeira os dois grandes grupos predominantes de solos são Argilossolo vermelho-amarelo e Latossolos vermelho-amarelo (OLIVEIRA *et al.*, 1977).

Argilas possuem, relativamente, altas concentrações de muitos elementos devido à sua capacidade de absorver metais em forma de íons; rochas betuminosas também contêm altas concentrações de vários metais como Ag, As, Cd, Cu, Pb, Mo, U,

V e Zn. Apesar da presença natural dos metais pesados em solos, muitos destes elementos podem aparecer devido às ações antropogênicas, como: exploração de jazidas, práticas na agricultura, disposição de resíduos, combustíveis fósseis, indústrias metalúrgicas, indústrias eletrônicas, indústrias químicas, treinamentos militares (ALLOWAY, 1995; MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

O sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos e pode ser utilizado na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos continentais, porque nele podem ser acumulados compostos orgânicos, inseticidas, herbicidas ou inorgânicos como elementos traço, onde podem alcançar concentrações elevadas (ESTEVES, 1998). Os metais desempenham papel importante no crescimento das plantas aquáticas e podem ser monitoradas como bioindicadores de poluição ambiental e na bioremediação.

O grau de poluição do sedimento de rios pode apresentar grandes variações de acordo com a natureza e descontinuidade de introdução de poluentes, por modificações na velocidade da água do rio, por precipitação ou pela água de drenagem, provocando variações na granulometria, conteúdo de carbono orgânico e taxa de sedimentação (BARRETTO, 1999).

A CETESB publicou os valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo (CETESB, 2001), visando ações de prevenção da poluição do solo e da água subterrânea e a gestão das áreas contaminadas. Em 2005, houve atualização dos valores orientadores, a Tabela 4.1 apresenta os valores referente às substâncias inorgânicas (CETESB, 2005b).

Tabela 4.1 - Valores orientadores para solos e águas subterrâneas, referentes às substâncias inorgânicas.

Substância	Solos (mg kg ⁻¹) ⁽¹⁾					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	-	200
Antimônio	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	3,5	15	35	55	150	10
Bário	75	150	300	500	750	700
Boro	-	-	-	-	-	500
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	17	72	180	300	900	10
Cobalto	13	25	35	65	90	5
Cobre	35	60	200	400	600	2000
Cromo	40	75	150	300	400	50
Ferro	-	-	-	-	-	300
Manganês	-	-	-	-	-	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	<4	30	50	100	120	70
Níquel	13	30	70	100	130	20
Nitrato (N)	-	-	-	-	-	10000
Prata	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	275	-	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	1500	5000

1 = Procedimentos analíticos devem seguir SW-846 da USEPA, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

- = não estabelecido

Fonte: (CETESB, 2005b).

Na Tabela 4.1, o valor de referência de qualidade é a concentração de determinada substância no solo que define um solo como limpo, deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo ou no controle de áreas contaminadas. O valor de alerta indica uma possível alteração da qualidade do solo, deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes. O valor de intervenção indica o limite, acima do qual existe risco potencial à saúde humana e será utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas, quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada visando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Estudos foram realizados visando identificar as concentrações de metais em sedimentos, a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF), por exemplo, foi utilizada para avaliar a contaminação e biodisponibilidade de metais pesados em amostras de sedimento coletadas em lagos localizados próximos às indústrias cerâmicas em Santa Gertrudes-SP. Foram determinados os elementos Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Pb. Os elementos V, Cr, Co, Cu, Zn e Pb, considerados de maior dano ambiental, mostraram alta disponibilidade. As concentrações destes elementos encontram-se acima dos valores orientadores para proteção da qualidade de solos do estado de São Paulo. Os elementos níquel e cobre alcançaram valores de alerta ($30 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Ni e $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o Cu), na profundidade de 5 cm. Quanto ao elemento Zn, as concentrações determinadas indicaram a necessidade de intervenção na área, com exceção da amostragem realizada em superfície os valores determinados alcançaram concentrações superiores a $500 \mu\text{g.g}^{-1}$. Pode-se considerar a área estudada como um sistema contaminado pelos elementos V, Cr, Co, Cu, Zn e Pb. As concentrações determinadas indicaram alteração da qualidade dos sedimentos, risco potencial sobre a saúde humana (VIVES *et al.*, 2004).

4.4 ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Limeira está localizada na região sudeste do Brasil, no interior do estado de São Paulo geograficamente situada nas coordenadas latitude sul 22° 33' 54" e longitude oeste 47° 24' 09" (LIMEIRA, 1998), conforme apontado em vermelho na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Localização da cidade de Limeira, sinalizada em vermelho.

Fonte: (FAZZA; LENCI, 2006).

Limeira está localizada na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI) número 5, denominada de Piracicaba/Capivari/Jundiaí, conforme Anexo II e III da Lei Estadual nº 9034 (SÃO PAULO, 1994) e ilustrado na Figura 4.2.

As características presentes na UGRHI 5 dificultam seu gerenciamento devido à disponibilidade de água e aos seus diversos seguimentos de uso. Conforme CETESB (2005a), a região possui desenvolvimento industrial, com agroindústrias e indústrias químicas, têxteis, metalúrgicas e de eletroeletrônica, além disso, possui alta densidade populacional. Os usos da água são: abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes industriais e domésticos, irrigação de plantações, geração de energia e recreação. A área total da UGRHI 5 é 14.314 km² com uma população de 4.764.057, a rede de monitoramento da CETESB presente na bacia no ano de 2005 é composta por 86 pontos de monitoramento de água e 3 pontos de monitoramento de sedimento (CETESB, 2006).



Figura 4.2 - Localização da cidade de Limeira na UGRHI 5, sinalizada em vermelho.

Fonte: (PIRES, 2004) modificado.

A cidade de Limeira está localizada a 154 km da capital do Estado de São Paulo, ocupa uma área de 597 km², sendo 82,45 km² de perímetro urbano, 15,99 km²

de perímetro de expansão urbana, 9,8 km² de perímetro urbano em áreas isoladas e 488,77 km² de zona rural, conforme observado na Figura 4.3 (LIMEIRA, 1998).

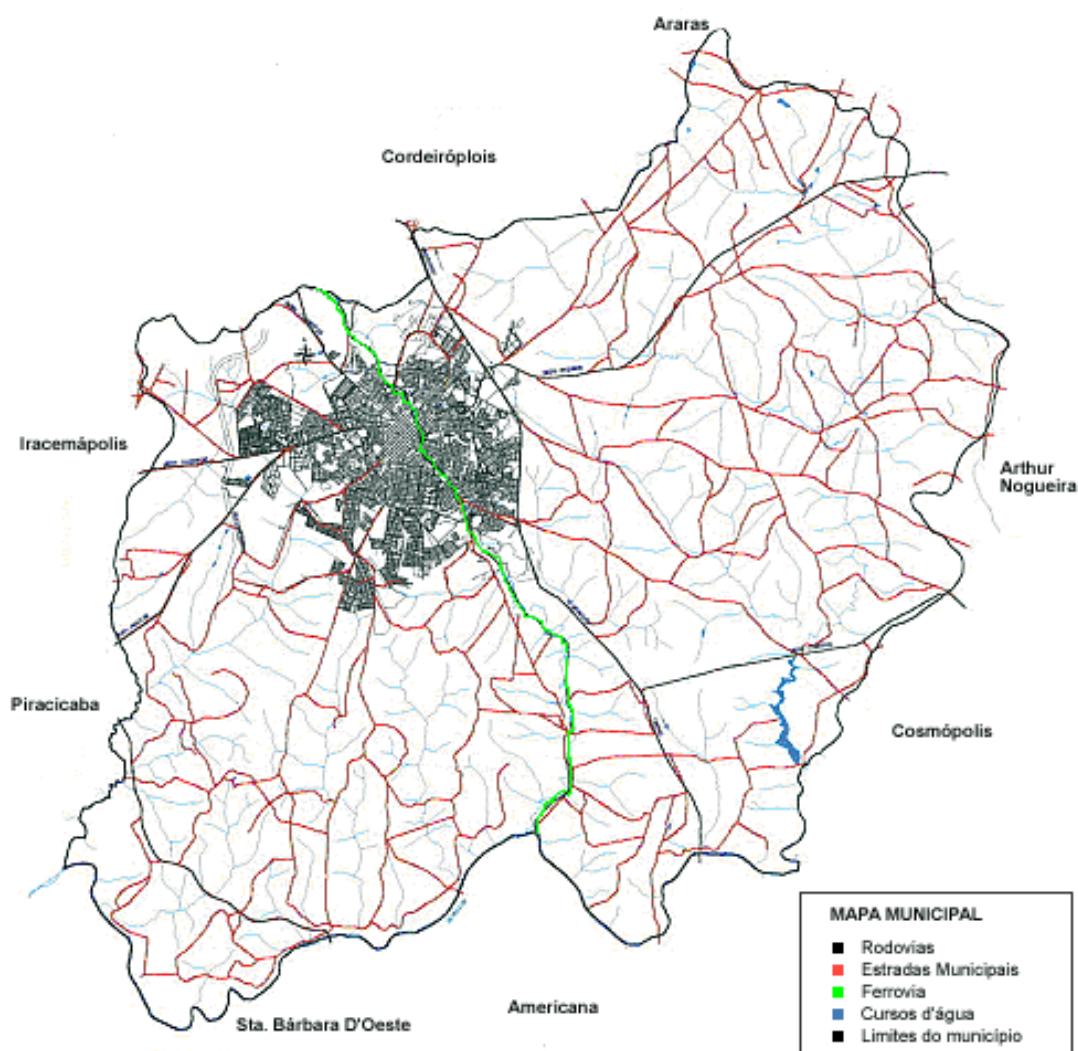


Figura 4.3 - Localização da área urbana do município de Limeira.

Fonte: (LIMEIRA, 1998) modificado.

A evolução urbana em Limeira ocorreu sem planejamento considerando o uso e ocupação do solo, as áreas de ocupação foram se expandindo conforme a Figura 4.4, gerando impactos como, por exemplo, áreas de alagamentos e enchentes, ausência de

mata ciliar, poluição de mananciais, ausência ou má distribuição de espaços públicos comunitários.

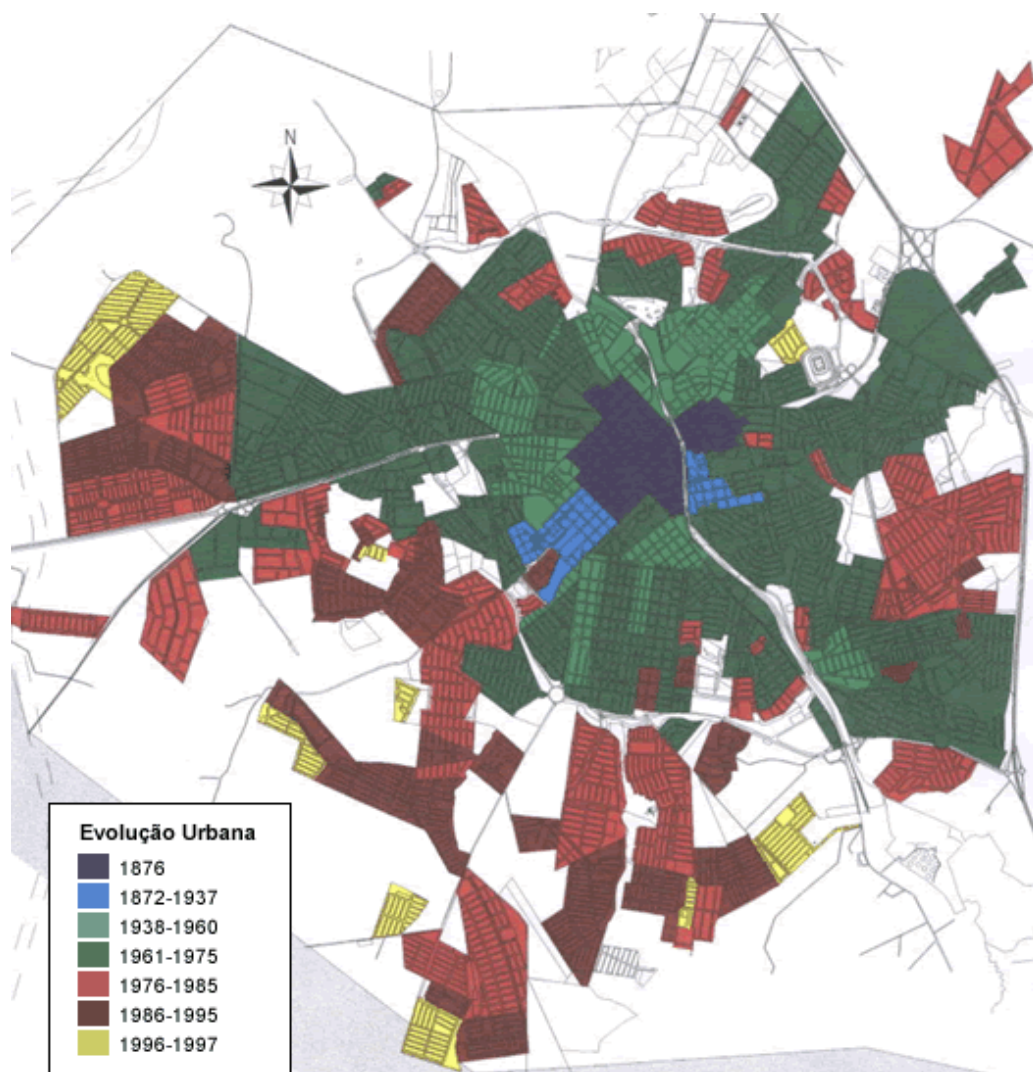


Figura 4.4 - Evolução urbana na cidade de Limeira.

Fonte: (LIMEIRA, 1998) modificado.

A via Anhanguera (SP 330) apresenta-se como barreira física de crescimento e há tendência de crescimento para oeste da cidade (LIMEIRA, 1998).

4.4.1 As Microbacias Hidrográficas de Limeira

A adoção da bacia e microbacia hidrográficas como unidade de gerenciamento ambiental é de aceitação universal. Considerando um plano de melhoria ambiental, a microbacia hidrográfica é a unidade geográfica ideal para o planejamento integrado do manejo dos recursos naturais no ecossistema por ele envolvido.

Segundo Costa (1987), o grande trunfo do manejo integrado de microbacias hidrográficas é, de um lado, o manejo a partir de um limite natural, ou seja, envolve não a demarcação artificial da propriedade rural apenas, mas todo o sistema natural, e de outro, a tentativa de conscientizar a população que habita a microbacia da necessidade de conservar o solo. No planejamento de uma microbacia é indispensável o seu diagnóstico, obtido por meio das caracterizações fisiográfica e sócio-econômica, além da identificação das práticas de uso atual e manejo dos solos.

As microbacias hidrográficas na área urbana da cidade de Limeira foram divididas de acordo com as áreas de contribuição das águas pluviais e de esgotos, são totalizadas 12 áreas, sendo elas: Águas da Serra, Graminha, Pinhal, Tatu. A região do Tatu é dividida em sub-áreas chamadas: Margem Esquerda (1, 2 e 3), Margem Direita (1 e 2), Barroca Funda (1 e 2), Lagoa Nova e Duas Barras. As microbacias da cidade localizadas na área urbana podem ser observadas na Figura 4.5.

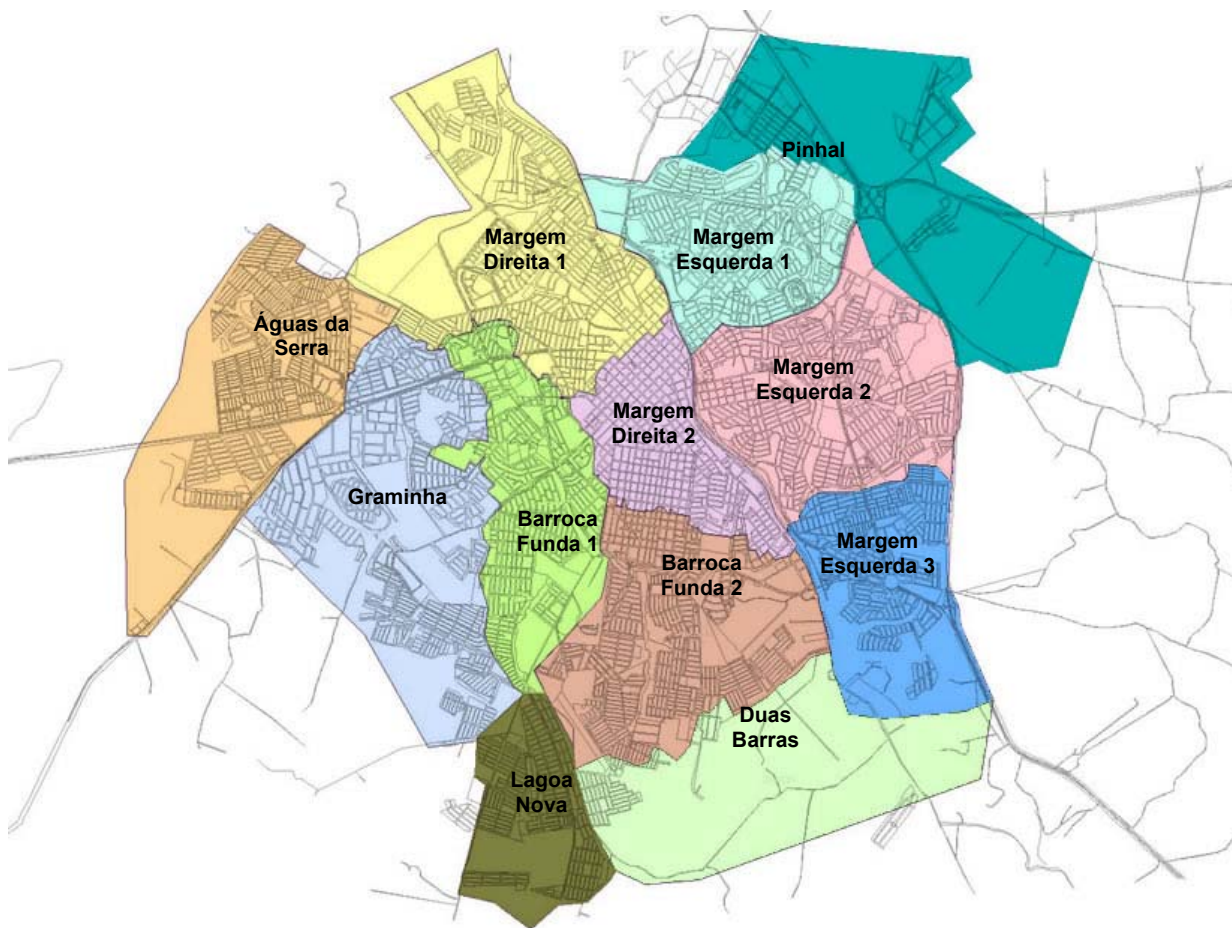


Figura 4.5 - Localização das microbacias na região urbana da cidade de Limeira.

Fonte: (ÁGUAS DE LIMEIRA, 2007) modificado.

A classificação dos mananciais da cidade pode ser observada na tabela abaixo (Tabela 4.2) realizada com base nos dados presentes no Decreto Estadual nº 10.755 de 22 de novembro de 1977 que dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8468 de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1977).

Tabela 4.2 - Classificação dos mananciais da cidade de Limeira.

Classe	Manancial	Descritivo
01	Ribeirão Pinhal	“Rio Jaguari e todos os seus afluentes até a confluência com o Rio Jacaré...”
02	Todos os mananciais, exceto Ribeirão Pinhal e Tatu	“Pertencem à Classe 2 todos os corpos d'água, exceto os alhures classificados.”
03	Não indicado	“Pertencem à Classe 3 os seguintes corpos d'água, excluídos os respectivos afluentes e fornecedores, salvo quando expressamente indicados nas alíneas.”
04	Ribeirão Tatu	“Pertencem à Classe 4 os seguintes corpos d'água, excluídos os respectivos afluentes e formadores, salvo quando expressamente indicados nas alíneas.” “Ribeirão Tatu, afluente do Rio Piracicaba; no trecho do Município de Limeira”

Os mananciais de classe 2, devem apresentar os padrões estabelecidos no Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1977). Na legislação federal, Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), os valores dos padrões para os mananciais com as características dos ribeirões Graminha e Águas da Serra estão relacionados nas características dos mananciais classe 1.

Quando há valores divergentes para um mesmo parâmetro deve-se adotar o valor mais restritivo. Os valores máximos permitidos (VMP) para os parâmetros inorgânicos nos mananciais, conforme as legislações citadas, podem ser observados na Tabela 4.3.

Além dos parâmetros inorgânicos as legislações citadas apontam valores para as substâncias orgânicas, para DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), OD (Oxigênio Dissolvido), entre outros.

Tabela 4.3 - Parâmetros inorgânicos estabelecidos para os mananciais.

Parâmetros Inorgânicos	Referência			
	Decreto 8.468 - Classe 2		Conama 357 - Classe 1	
	VMP	Unidade	VMP	Unidade
Alumínio Dissolvido	-	-	0,1	mg.L ⁻¹
Antimônio	-	-	0,005	mg.L ⁻¹
Arsênio	0,1	mg.L ⁻¹	0,01	mg.L ⁻¹
Bário	1,0	mg.L ⁻¹	0,7	mg.L ⁻¹
Berílio	-	-	0,04	mg.L ⁻¹
Boro	-	-	0,5	mg.L ⁻¹
Cádmio	0,01	mg.L ⁻¹	0,001	mg.L ⁻¹
Chumbo	0,1	mg.L ⁻¹	0,01	mg.L ⁻¹
Cianeto	0,2	mg.L ⁻¹	0,005 ⁽¹⁾	mg.L ⁻¹
Cloreto	-	-	250	mg.L ⁻¹
Cloro residual (combinado+livre)	-	-	0,01	mg.L ⁻¹
Cobalto	-	-	0,05	mg.L ⁻¹
Cobre	1,0	mg.L ⁻¹	0,009 ⁽²⁾	mg.L ⁻¹
Cromo	0,05	mg.L ⁻¹	0,05	mg.L ⁻¹
Ferro dissolvido	-	-	0,3	mg.L ⁻¹
Estanho	2,0	mg.L ⁻¹	-	-
Fluoreto	1,4	mg.L ⁻¹	1,4	mg.L ⁻¹
Fósforo (ambiente lântico)	-	-	0,030	mg.L ⁻¹
Fósforo (ambiente intermediário)	-	-	0,050	mg.L ⁻¹
Fósforo (lótico)	-	-	0,1	mg.L ⁻¹
Lítio	-	-	2,5	mg.L ⁻¹
Manganês	-	-	0,1	mg.L ⁻¹
Mercurio	0,002	mg.L ⁻¹	0,0002	mg.L ⁻¹
Níquel	-	-	0,025	mg.L ⁻¹
Nitrato	10,0	mg.L ⁻¹ (N)	10,0	mg.L ⁻¹ (N)
Nitrito	1,0	mg.L ⁻¹ (N)	1,0	mg.L ⁻¹ (N)
Nitrogênio Amonical	0,5	mg.L ⁻¹ (N)	0,5 a 3,7 ⁽³⁾	mg.L ⁻¹ (N)
Prata	-	-	0,01	mg.L ⁻¹
Selênio	0,01	mg.L ⁻¹	0,01	mg.L ⁻¹
Sulfato	-	-	250	mg.L ⁻¹ (SO ₄)
Sulfeto	-	-	0,002	mg.L ⁻¹ (S)
Urânio	-	-	0,02	mg.L ⁻¹
Vanádio	-	-	0,1	mg.L ⁻¹
Zinco	5,0	mg.L ⁻¹	0,18	mg.L ⁻¹

VMP = Valor Máximo Permitido;

1= Cianeto Livre;

2 = Cobre dissolvido; 3 = 3,7mg.L⁻¹ (N) para pH ≤ 7,5, 2,0 mg.L⁻¹ (N) para 7,5 < pH ≤ 8,0, 1,0 mg.L⁻¹ N para 8,0 < pH ≤ 8,5 e 0,5 mg/L N para pH > 8,5;

- = não estabelecido.

A rede de monitoramento da CETESB (2006) apresenta alguns pontos de interesse para avaliar a qualidade dos mananciais de Limeira, estes pontos estão

descritos na tabela abaixo (Tabela 4.4). Além dos citados, há pontos de amostragem nos mananciais utilizados para abastecimento público.

Tabela 4.4 - Pontos de avaliação da CETESB significativos para Limeira.

Código do Ponto	Latitude	Longitude	Descrição	Local
PCAB02130	22 41 28	47 22 46	R. Piracicaba	No Rio Piracicaba, a 300 m à jusante do Ribeirão Tatu.
PCAB02135	22 41 51	47 23 14	R. Piracicaba	Na ponte de concreto da estrada Americana-Limeira, na divisa de Limeira e Sta. Bárbara d'Oeste.
PCAB02192	22 41 20	47 34 58	R. Piracicaba	Ponte a 50 m do km 135,3 da estrada que liga Piracicaba a Limeira, próximo à Usina Monte Alegre.
TATU04850	22 39 36	47 21 09	Rib.Tatu	Ponte 2 km a montante da foz do Rio Piracicaba.

Fonte: (CETESB, 2006).

A CETESB utiliza desde 1975, o Índice de Qualidade das Águas (IQA), com objetivo de apresentar a qualidade da água para o público em geral e para o gerenciamento ambiental das 22 Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. O IQA é calculado pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez (CETESB, 2006).

Os resultados obtidos pela CETESB nas amostragens realizadas em 2005 nos pontos PCAB02135, PCAB02192 e TATU04850 pode ser verificado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - IQA dos pontos PCAB02135, PCAB02192 e TATU04850.

Ponto	Jan	Mar	Mai	Jul	Set	Nov	Média
PCAB02135	38	40	36	37	29	35	36
PCAB02192	37	35	43	33	38	37	37
TATU04850	18	29	16	15	14	14	18

Onde:

Qualidade		Péssima ($IQA < 19$)		Ruim ($19 < IQA \leq 36$)
		Regular ($36 < IQA \leq 51$)		Boa ($51 < IQA \leq 79$)
		Ótima ($79 < IQA \leq 100$)		

Fonte: (CETESB, 2006).

Os estudos realizados anualmente pela CETESB a partir de 2002, verificaram que no rio Piracicaba e no ribeirão Tatu há um processo contínuo de piora de qualidade e, ainda, acumulação de metais pesados. O estudo menciona que este fato deve ser mais bem investigado (CETESB, 2005c).

Como observado, os estudos prévios enfocaram o ribeirão Tatu para avaliar os aspectos associados à poluição ambiental na cidade de Limeira e sua influência na degradação do rio Piracicaba. Entretanto, a avaliação dos mananciais Graminha e Águas da Serra se faz necessária pelas seguintes situações: (i) ocupação urbana da cidade; (ii) ao fato do ribeirão Águas da Serra e do ribeirão Graminha influenciar o rio Piracicaba; e (iii) a ausência de dados de metais em ambos mananciais.

5 MATERIAL E MÉTODO

5.1 PONTOS DE COLETA

Foram realizadas duas visitas a campo nos dias 26/12/2005 e 27/12/2005 objetivando conhecer a área dos ribeirões Graminha e Águas da Serra; os possíveis pontos de estudo foram marcados em mapa para posteriormente avaliação.

A localização dos pontos de coleta foi estabelecida em função dos seguintes critérios: (i) lançamentos ou afluentes situados ao longo dos ribeirões; (ii) locais com estudos prévios; e (iii) facilidade de acesso. Foram determinados 6 pontos estratégicos de estudo em cada ribeirão.

A área de estudo apresenta heterogeneidade, considerando as características da região ao longo dos mananciais. Há regiões com elevada densidade demográfica, regiões urbanas de baixa densidade demográfica como condomínios residenciais e regiões predominantemente rurais constituídas de fazendas e chácaras.

As áreas próximas aos mananciais definidas como Área de Preservação Permanente (APP), de acordo com resolução CONAMA 303 de 20 de março de 2002. (BRASIL, 2002), não apresentavam as características definidas por esta legislação no que concerne aos trinta metros de faixa de proteção marginal e aos cinquenta metros de mata ciliar ao redor de nascente.

O ribeirão Águas da Serra e o ribeirão Graminha desaguam no ribeirão Coqueiro afluente do rio Piracicaba. A localização dos mananciais e a área urbana do Graminha e do Águas da Serra podem ser observados na Figura 5.1

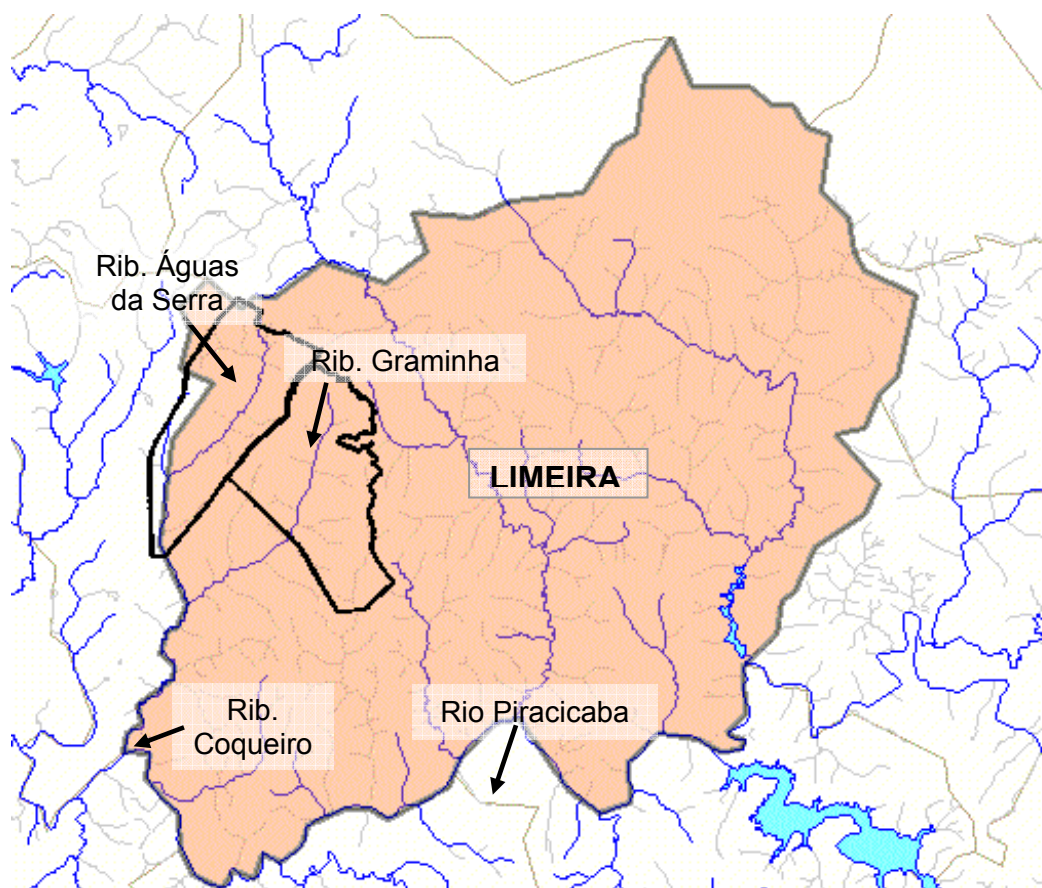


Figura 5.1 - Localização dos mananciais e da área urbana das microbacias do Graminha e do Águas da Serra no município de Limeira.

Fonte: (PIRES, 2004) modificado.

Os ribeirões da Graminha e Águas da Serra possuem problemas associados à poluição clandestina urbana e industrial como: (i) o lançamento de resíduos domésticos, industriais e resíduos oriundos de comércio; (ii) despejos de resíduos de construção civil e demolição (RCD); e (iii) lançamentos clandestinos de efluentes domésticos e industriais diretamente no manancial.

A microbacia do Graminha possui a ETE Graminha, esta estação passa por adequações visto que recebe atualmente uma quantidade de efluente superior ao previsto em projeto. A estação também recebe efluentes fora das características estabelecidas no Artigo 19 do Decreto Estadual 8.468 (SÃO PAULO, 1977) dificultando a operação da ETE e comprometendo a eficiência.

A microbacia do Águas da Serra conta com uma ETE em construção com previsão de término e operação em 2010, atualmente o efluente oriundo da bacia é lançado diretamente no manancial (ÁGUAS DE LIMEIRA, 2007).

No campo os pontos em estudo foram fotografados e georeferenciados utilizando aparelho GPS (Global Positioning System - Sistema de Posicionamento Global) modelo Magellan 2000 XL em coordenadas UTM em relação ao datum SAD 69 (South American Datum of 1969) de acordo com IBGE (1998).

5.1.1 Ribeirão Águas da Serra

O ribeirão Águas da Serra possui sua nascente na zona urbana da cidade e sofre influência direta dos moradores da região. A região urbana de contribuição e os pontos de coleta podem ser observados na Figura 5.2.

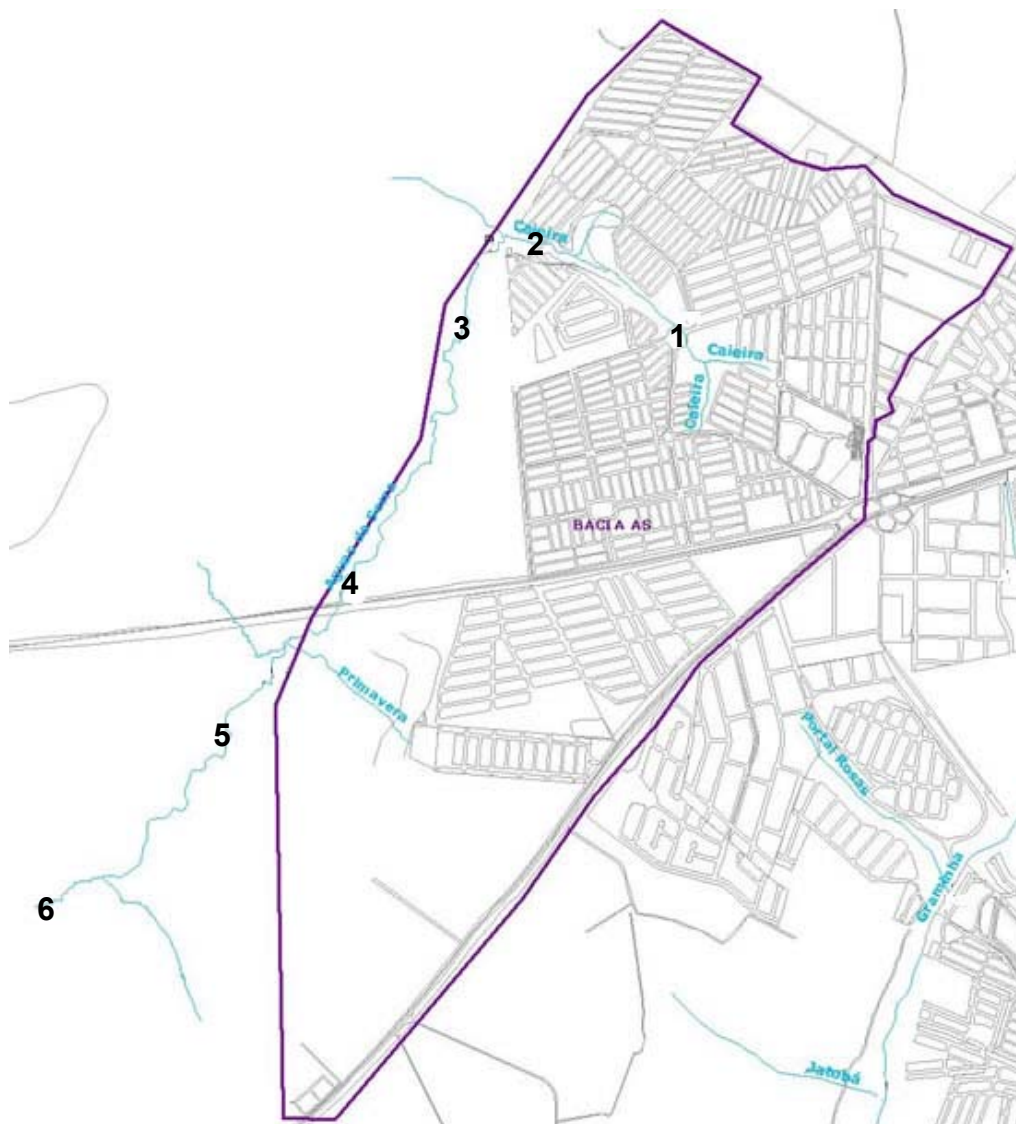


Figura 5.2 - Localização da área urbana e dos pontos de estudo no ribeirão Águas da Serra.

Fonte: (ÁGUAS DE LIMEIRA, 2007).

As coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Águas da Serra podem ser observadas na tabela abaixo (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Águas da Serra.

Ponto	Coordenadas UTM (SAD 69)	
	X	Y
AS 01	0.248.322	7.503.179
AS 02	0.247.530	7.503.610
AS 03	0.247.428	7.503.598
AS 04	0.246.779	7.502.016
AS 05	0.246.159	7.501.168
AS 06	0.243.747	7.499.187

Ponto 1 (AS 01): O primeiro ponto de avaliação está localizado no córrego Caeira afluente do Águas da Serra, a coleta foi realizada na ponte na Av. Victor di Serra no bairro Nossa Senhora das Dores 4ª Etapa.

Este ponto está situado a jusante da união de dois pequenos córregos cujas nascentes estão em área de alta densidade populacional.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, alta urbanização nas proximidades, conforme observado na Figura 5.3, possui contribuição direta da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto pela rede coletora existente na cidade. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs.

Nesse ponto foi possível observar a presença de cheiro característico de esgoto que pode ser originado de despejos clandestinos no manancial. Além disso, observou-se a presença de materiais em geral nas margens como resíduos de construção civil (RCD) e resíduos domiciliares, conforme apresentado na Figura 5.4.



Figura 5.3 - Vista da localização do ponto AS 01.



Figura 5.4 - Vista do manancial no ponto AS 01.

Ponto 2 (AS 02): O segundo ponto de avaliação está localizado no córrego Caeira afluente do Águas da Serra, no bairro Nossa Senhora das Dores 4º Etapa

Este ponto está situado a jusante de um córrego e objetiva caracterizar o córrego Caeira com a influência desse afluente.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, urbanização nas proximidades, contribuição da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto pela rede coletora existente na cidade. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs, conforme as Figuras 5.5 e 5.6.

Foi observado nas proximidades desse ponto a evolução urbana e áreas com solo sem cobertura vegetal, que pode provocar aumento de assoreamento no manancial, além disso observou-se na região a presença de resíduos domiciliares e a criação de bodes, cabras e galinhas.



Figura 5.5 - Vista da localização do ponto AS 02.



Figura 5.6 - Vista do manancial no ponto AS 02.

Ponto 3 (AS 03): O terceiro ponto de avaliação está situado no ribeirão Águas da Serra após 200 metros da junção com o córrego Caeira e objetiva caracterizar o córrego Águas da Serra com a influência do córrego Caeira.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, urbanização nas proximidades, contribuição da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto pela rede coletora existente na cidade. A vegetação presente é composta por gramíneas, conforme Figura 5.7 e 5.8. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs.

Foi observado nesse ponto que o manancial é utilizado como equipamento de recreação pela população do entorno, em atividades de pesca e refrescamento.



Figura 5.7 - Vista da localização do ponto AS 03.



Figura 5.8 - Vista do manancial no ponto AS 03.

Ponto 4 (AS 04): O quarto ponto de avaliação está localizado no ribeirão Águas da Serra nas proximidades da ETE Águas da Serra localizada na rodovia Limeira – Itacemópolis (SP 151).

Este ponto está situado a montante do lançamento de esgoto da área de contribuição da bacia do Águas da Serra. Este ponto deve apresentar características próximas ao ponto AS 03 visto que não há afluentes entre esses pontos. A amostragem foi feita neste ponto objetivando contemplar as características do manancial antes do lançamento dos despejos da região. A coleta foi feita antes da cachoeira mantendo o mesmo padrão de coleta dos outros pontos de amostragem.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, baixa urbanização nas proximidades e não apresenta lançamento de esgoto pela rede coletora existente na cidade. A vegetação presente é composta por plantação de cana de açúcar. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs, conforme observado nas Figuras 5.9 e 5.10.



Figura 5.9 - Vista da localização do ponto AS 04.



Figura 5.10 - Vista do manancial no ponto AS 04.

Foi observado nesse ponto que o manancial é utilizado como equipamento de recreação pela população. Observou-se indícios de queimadas na área quando foi realizada a amostragem no período seco, conforme pode ser observado na Figura 5.9.

Ponto 5 (AS 05): O quinto ponto de avaliação está localizado no ribeirão Águas da Serra.

Este ponto está situado a jusante do lançamento da rede de esgoto da área de contribuição da microbacia do Águas da Serra e do córrego Primavera e objetiva mensurar as características do manancial após o lançamento dos despejos da região. Este ponto pode ter suas características melhoradas após o início de funcionamento da ETE Águas da Serra.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, baixa urbanização nas proximidades, possui chácaras na região, conforme Figura 5.11. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs. Verifica-se na região odor desagradável oriundo do lançamento de esgoto e pouca presença de espuma.



Figura 5.11 - Vista da localização e manancial no ponto AS 05.

Ponto 6 (AS 06): O sexto ponto de avaliação está localizado no ribeirão Águas da Serra. Este ponto está situado à jusante de um pequeno córrego e objetiva avaliar a recuperação do manancial.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, baixa urbanização nas proximidades composta por chácaras. A vegetação presente é composta por pastagens e plantação de cana de açúcar, conforme Figuras 5.12 e 5.13. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs e verifica-se um fraco odor característico de locais com lançamento de esgoto.



Figura 5.12 - Vista da localização do ponto AS 06.



Figura 5.13 - Vista do manancial no ponto AS 06.

5.1.2 Ribeirão Graminha

O ribeirão Graminha possui sua nascente na zona urbana da cidade e sofre influência direta dos moradores da região e da rede de drenagem. A região urbana e os pontos de coleta podem ser observados na Figura 5.14.

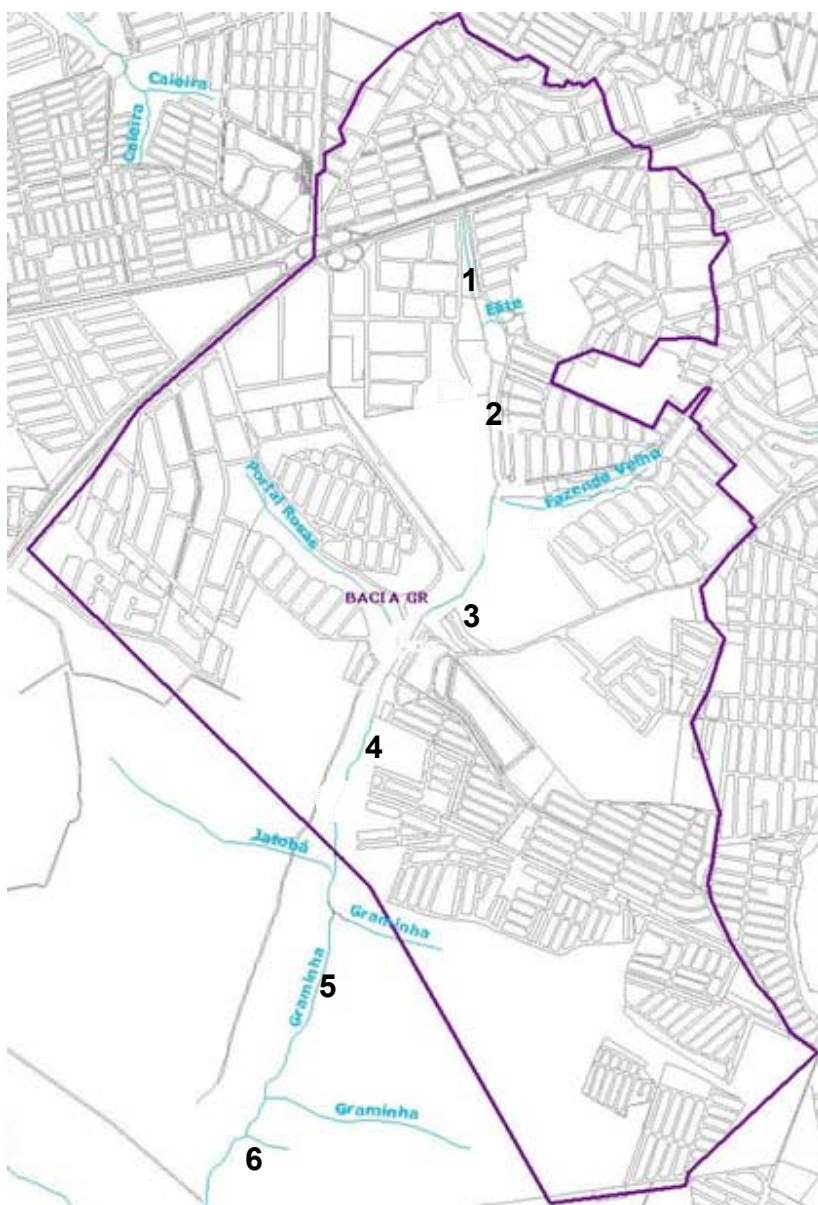


Figura 5.14 - Localização da área urbana dos pontos de estudo no ribeirão Graminha.

Fonte: (ÁGUAS DE LIMEIRA, 2007).

As coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Graminha podem ser observadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Coordenadas dos pontos estudados no Ribeirão Graminha.

Ponto	Coordenadas UTM (SAD 69)	
	X	Y
GR 01	0.249.855	7.502.501
GR 02	0.250.019	7.501.329
GR 03	0.249.584	7.500.759
GR 04	0.249.585	7.500.645
GR 05	0.249.287	7.499.488
GR 06	0.248.689	7.497.754

Ponto 1 (GR 01): O primeiro ponto está localizado no ribeirão Graminha na Avenida Abílio Pedro com a Rua 1 da Vila Limerânea nas proximidades da Rodovia Limeira – Piracicaba (SP 147). Este ponto situa-se na nascente do Ribeirão, conforme Figuras 5.15 e 5.16.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, alta urbanização nas proximidades, contribuição da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto pela rede coletora existente na cidade. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs. A vegetação presente no local foi cercada para dificultar o acesso ao manancial e evitar que a população lance resíduos no ribeirão, todavia havia presença de resíduos na região.



Figura 5.15 - Vista da localização do ponto GR 01.



Figura 5.16 - Vista do manancial no ponto GR 01.

Vale ressaltar que a contribuição da rede de drenagem é significativa neste ponto, visto que recebe grande volume de água decorrentes das chuvas na região, inclusive as águas oriundas da rodovia.

Ponto 2 (GR 02): O segundo ponto está localizado no ribeirão Graminha na Avenida Abílio Pedro com a Rua 10 do Santa Eliza.

Este ponto está localizado após o recebimento do Córrego Elite e objetiva caracterizar o Ribeirão Graminha com a influência desse afluente.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, alta urbanização nas proximidades, não apresenta lançamento de esgoto tratado pela rede coletora existente na cidade. A vegetação presente no local foi cercada para dificultar o acesso ao manancial e evitar que a população próxima lance resíduos nas margens do ribeirão, conforme Figura 5.17. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs.

Observou-se na região a presença de resíduos domésticos, resíduos de construção civil e demolição (RCD) e havia a presença de carcaças de bovinos nas proximidades.



Figura 5.17 - Vista da localização do ponto GR 02.

Ponto 3 (GR03): O terceiro ponto está localizado no ribeirão Graminha nas proximidades da Rua Guilherme Dibern, no Bairro Jardim Florença.

Este ponto do ribeirão é após o recebimento do córrego Fazenda Santa Eliza (também conhecido como córrego Fazenda Velha), e objetiva caracterizar o Ribeirão Graminha com a influência desse afluente.

Conforme Figura 5.18, a região é caracterizada pela pouca mata ciliar, média urbanização nas proximidades, contribuição da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto tratado pela rede coletora existente na cidade. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs.



Figura 5.18 - Vista da localização e do manancial no ponto GR 03.

A região está em alta expansão urbana e há muitos condomínios residenciais em fase de construção. Há grande movimentação de solo para os trabalhos de terraplanagem e há depósitos de RCD nas proximidades do manancial. O ribeirão, nesse ponto, apresenta um elevado grau de assoreamento e é possível observar muitos depósitos de sedimento no leito.

Ponto 4 (GR 04): O quarto ponto está localizado no ribeirão Graminha na ponte da Rua Guilherme Dibern no Bairro Jardim Florença, conforme Figura 5.19.

Este ponto do ribeirão é próximo do ponto GR 03, todavia é após o recebimento do córrego Portal das Rosas.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, média urbanização nas proximidades, contribuição da rede de drenagem urbana e não apresenta lançamento de esgoto tratado pela rede coletora existente na cidade.



Figura 5.19 - Vista da localização e do manancial no ponto GR 04.

A região está em alta expansão urbana e há muitos condomínios residenciais em fase de construção. Há grande movimentação de solo para os trabalhos de terraplanagem. O ribeirão, nesse ponto, apresenta um elevado grau de assoreamento e é possível observar muitos depósitos de sedimento no leito, conforme pode ser observado na Figura 5.19.

Ponto 5 (GR 05): O quinto ponto está localizado no ribeirão Graminha dentro da ETE Graminha, esta pode ser observada na Figura 4.20.



Figura 5.20 - Vista da localização do ponto GR 05.

Este ponto está situado a jusante do recebimento do córrego Jatobá e à 200 metros após o lançamento de efluente tratado da área de contribuição da bacia do Graminha, objetivando, assim, mensurar as características do manancial após o lançamento do efluente tratado. O local das amostragens pode ser observado na Figura 5.21.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, média urbanização nas proximidades. Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs. Verifica-se na região odor desagradável oriundo do sistema de tratamento de esgoto e pouca presença de espuma.



Figura 5.21 - Vista do manancial no ponto GR 05.

Ponto 6 (GR 06): O sexto ponto está localizado no ribeirão Graminha no Bairro Jardim das Palmeiras. Este ponto está situado à jusante de um pequeno córrego e objetiva avaliar a recuperação do manancial.

A região é caracterizada pela pouca mata ciliar, urbanização nas proximidades. Foi possível observar assoreamento neste ponto de estudo, conforme observado na Figura 5.22. Verifica-se um fraco odor característico de locais com lançamento de esgoto.

Este ponto não apresenta as características definidas pela legislação para as APPs e observa-se um fraco odor característico de locais com lançamento de esgoto.



Figura 5.22 - Vista da localização e do manancial no ponto GR 05.

5.2 AMOSTRAGEM DA ÁGUA E SEDIMENTO

Todos os frascos utilizados nas coletas foram previamente deixados por 30 minutos em solução de ácido nítrico 20% (volume) e posteriormente lavados com água deionizada e desmineralizada.

A amostragem foi programada previamente conforme estabelecido USEPA (2001) e Mozeto (2005), para as análises de metais na água e no sedimento foram realizadas duas coletas: uma no período seco e outra no período úmido, contemplando um ano hidrológico e a sazonalidade.

As datas das coletas para as determinações de metais na água e no sedimento e as condições climáticas podem ser observadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Informações sobre as coletas de água e sedimento para as análises por SR-TXRF.

Período	Data	Manancial	Condições Climáticas	Data da última chuva	Índice pluviométrico
Úmido	06/02/2006	Rib. Águas da Serra	Ensolarado	05/02/2006	41,1mm
Úmido	13/02/2006	Rib. Graminha	Ensolarado	12/02/2006	19,3mm
Seco	28/05/2006	Rib. Águas de Serra e Rib. Graminha	Ensolarado	23/05/2006	2,1mm

Todas as coletas foram iniciadas no período da manhã. No período úmido houve maior dificuldade para acessar os pontos de coleta que ocasionou a necessidade de realizar a coleta de um manancial por dia.

As chuvas influenciam diretamente a qualidade dos mananciais, devido ao arraste de material para o leito dos mananciais, optou-se por fazer coletas em sistemas com maior estabilidade e, desta forma, as coletas foram realizadas com espaçamento de ao menos 12 horas da última chuva.

As coletas para as análises na água dos ribeirões foram realizadas à aproximadamente 20 cm da superfície, respeitando as normas de preservação (AWWA, 2005).

As amostras de sedimento foram coletadas com pá plástica no trecho mais profundo do leito do manancial, em cada ponto de coleta foram recolhidos aproximadamente 500 gramas, na profundidade de aproximadamente de até 10 centímetros de sedimento. O material recolhido foi colocado nos sacos plásticos de coleta e mantidas resfriadas até a data da preparação da amostra. Os mananciais não eram profundos, possibilitando a entrada no manancial com o uso de botas de segurança de cano longo para efetuar o procedimento acima citado.

5.2.1 Determinações por SR- TXRF das Amostras Líquidas

As amostras coletas foram retiradas da refrigeração, após atingirem a temperatura ambiente foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, para eliminação da matéria em suspensão.

A amostra foi filtrada para que fossem obtidos resultados dos metais dissolvidos, uma vez que estes estão associados à biodisponibilidade.

Para a análise por SR-TXRF das amostras líquidas, foi retirada a alíquota de 1 mL de cada amostra e transferida para tubos Eppendorf®, em seguida adicionou-se 100 µL de uma solução de Ga com concentração igual a 102,5 mg.L⁻¹ usando-o como padrão interno. Após esta etapa, agitou-se para homogeneização e em seguida foram pipetados 5 µL sobre um suporte (Lucite ou Perspex) e deixado para secar sob lâmpada infravermelha de 250Watts.

Para cada amostra foram feitas triplicatas, conforme Figura 5.23, e estas foram armazenadas em placas de Petri, conforme Figura 5.24.



Figura 5.23 - Preparação das amostras líquidas.



Figura 5.24 - Acondicionamento para posterior leitura das amostras preparadas.

As amostras preparadas foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, na linha experimental de XRF, conforme Figura 5.25, em condições de reflexão total. As amostras foram irradiadas por um tempo de 100 segundos.



Figura 5.25 - Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do LNLS.

O método descrito acima pode ser observado na Figura 5.26.

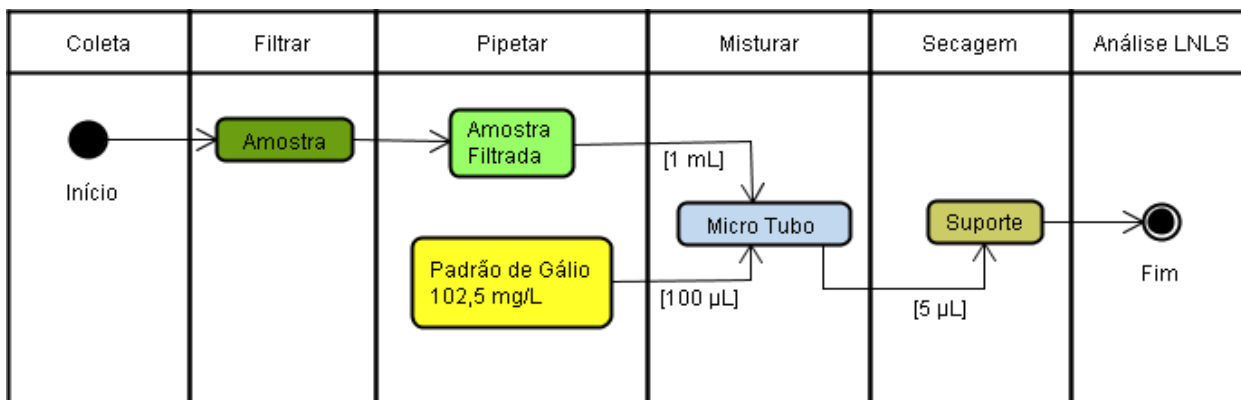


Figura 5.26 - Etapas da preparação para as amostras líquidas.

Os resultados obtidos em todas as análises realizadas foram tabulados e avaliados para a verificação das reais condições ambientais dos ribeirões. Foram efetuados os cálculos analíticos conforme os fundamentos teóricos do método. Para validação do método analítico foi analisado duas amostras certificadas, tratando-as da mesma forma que as amostras coletadas nos pontos de estudo.

5.2.2 Determinações por SR-TXRF das Amostras de Sedimento

A análise por SR-TXRF requer que as amostras passem pelo processo de digestão ácida, visando passar para a fase líquida as espécies químicas presentes dos sedimentos.

O sedimento coletado foi colocado em cápsulas de porcelana e seco em estufa com temperatura de 50° C (± 2 °C), em seguida a amostra foi peneirada ($\leq 1,5$ mm) utilizando uma peneira de plástico, uma vez que não poderia ser utilizado nenhum equipamento com componentes metálicos na preparação das amostras. As amostras secas foram acondicionadas em sacos plásticos, conforme Figura 5.27.

Após o peneiramento das amostras foi efetuado quarteamento para separação de uma alíquota representativa para a digestão. As alíquotas foram acondicionadas em sacos plásticos, conforme Figura 5.28.



Figura 5.27 - Acondicionamento das amostras peneiradas.



Figura 5.28 - Acondicionamentos das amostras quarteadas.

A digestão das amostras foi realizada no Laboratório de Instrumentação Nuclear do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP).

As digestões das amostras foram feitas conforme método USEPA 3050 B e possibilita a transferência dos metais ambientalmente disponíveis para a fase líquida (USEPA, 1996), o método é sugerido pela CETESB conforme descrito na Tabela 4.1.

O método consiste em pesar aproximadamente 1 g de cada amostra de sedimento, ao qual adicionou-se 10 mL de HNO_3 1:1 (volume), aqueceu-se até 95° C, mantendo o refluxo por 15 minutos e retirar a amostra do aquecimento. Após a amostra atingir temperatura ambiente foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado, aqueceu-se novamente a 95° C mantendo o refluxo por 30 minutos e retirar a amostra do aquecimento. Após a amostra atingir temperatura ambiente, adicionar 2 mL de água deionizada e desmineralizada, 10 mL de H_2O_2 (30% em volume) e aquecer a 95° C mantendo o refluxo por 2 horas. Finalmente o material resultante foi filtrado de éster de celulose de 0,45 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro e então, completado o volume final para 100 mL. A partir deste ponto, o procedimento é o mesmo descrito para o preparo das amostras de líquidas. A Figura 5.29 ilustra as etapas da preparação citada acima.

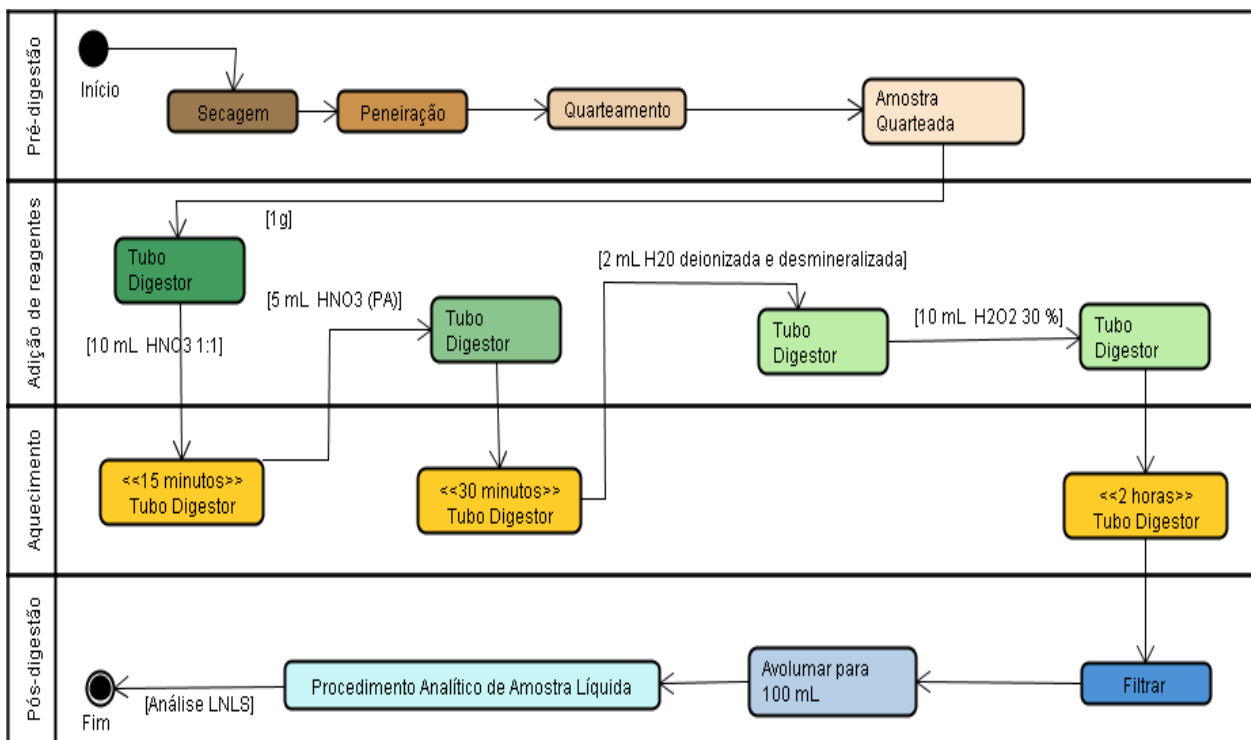


Figura 5.29 - Etapas da preparação para as amostras de sedimento.

Os resultados obtidos em todas as análises realizadas foram tabulados e avaliados para a verificação das reais condições ambientais dos ribeirões. Foram efetuados os cálculos analíticos conforme os fundamentos teóricos do método. Para avaliação da digestão realizada para as amostras de sedimento, foram analisados duas amostras certificadas tratando-as da mesma forma que as amostras coletadas nos pontos de estudo.

5.3 DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS

As análises físico-químicas da água dos ribeirões foram realizadas mensalmente durante o período de três anos (outubro do ano de 2003 a setembro de

2006). As amostragens foram feitas mensalmente pela companhia Águas de Limeira e os seguintes parâmetros foram analisados: Temperatura, Oxigênio Dissolvido (OD), Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Turbidez, as determinações foram feitas conforme AWWA (2005). As variáveis de pH, temperatura e oxigênio dissolvido foram medidas em campo. A observação contemplando o período de três anos permite visualizar se há repetição de ciclos de qualidade.

Os resultados encontrados foram comparados aos valores estabelecidos no Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1977) e na Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). O valor de OD, em qualquer amostra, não deve ser inferior a 5 mg.L⁻¹ (SÃO PAULO, 1977), os valores de pH deve ficar entre 6,0 a 9,0 e a Turbidez deve apresentar valores de 40 NTU (BRASIL, 2005). As legislações não apresentam limites para os parâmetros de Temperatura, Condutividade Elétrica e DQO.

5.4 DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS

As medições dos dados climatológicos de temperatura do ar (máxima e mínima), umidade e precipitação foram realizadas na Estação Climatológica do Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET - UNICAMP), localizado na Rua Paschoal Marmo, número 1888, no Bairro Jardim Nova Itália, em Limeira, os dados estão disponibilizados no CESET e em AGRITEMPO (2007).

As medições de temperatura e precipitação foram avaliadas nos anos de 2003, 2004, 2005, 2006 e as medições de umidade relativa nos anos de 2005 e 2006, a avaliação permite visualizar a relação com a sazonalidade ao longo do tempo.

6 RESULTADOS

6.1 DETERMINAÇÕES POR SR-TXRF

6.1.1 Sensibilidade Relativa

As determinações por SR-TXRF foram estruturadas na preparação de uma curva de sensibilidade analítica em função do número atômico do elemento e na determinação do limite de detecção do método.

Os padrões foram irradiados por 100 s e os espectros foram ajustados com a utilização do aplicativo *Quantitative X-ray Analysis System* (QXAS), obtendo-se a área líquida dos picos dos raios X característicos que estão presentes nos padrões.

A calibração é realizada determinando-se a sensibilidade experimental para cada elemento contido nas soluções-padrão contendo gálio como padrão interno e, em seguida, ajusta-se a curva para a faixa de energia de interesse.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam as concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para a determinação da curva da sensibilidade relativa para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.1 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.

Concentração (mg.L^{-1})					
Elemento	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
Al	120,36	180,55	216,65	232,96	240,73
Ca	6,12	9,18	11,02	14,81	18,36
Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Fé	6,05	9,07	10,89	14,63	18,15
Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
Mo	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18

Tabela 6.2 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.

Concentração (mg.L^{-1})					
Elemento	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
Mo	17,15	32,47	46,22	58,65	69,93
Ba	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Sm	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Lu	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pt	5,55	10,50	14,95	18,96	22,61
Tl	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pb	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32

Após a obtenção das intensidades relativas de cada elemento para cada uma das soluções-padrão foram determinados os valores das sensibilidades adimensionais. Em seguida, foi feito o ajuste dos pontos experimentais com a finalidade de se obter uma relação entre a sensibilidade relativa e o número atômico, incluindo os elementos não contidos nas soluções-padrão (sensibilidade relativa). As Figuras 6.1 e 6.2 mostram as curvas experimentais e ajustadas (equações 6.1 e 6.2) para as séries K e L, respectivamente.

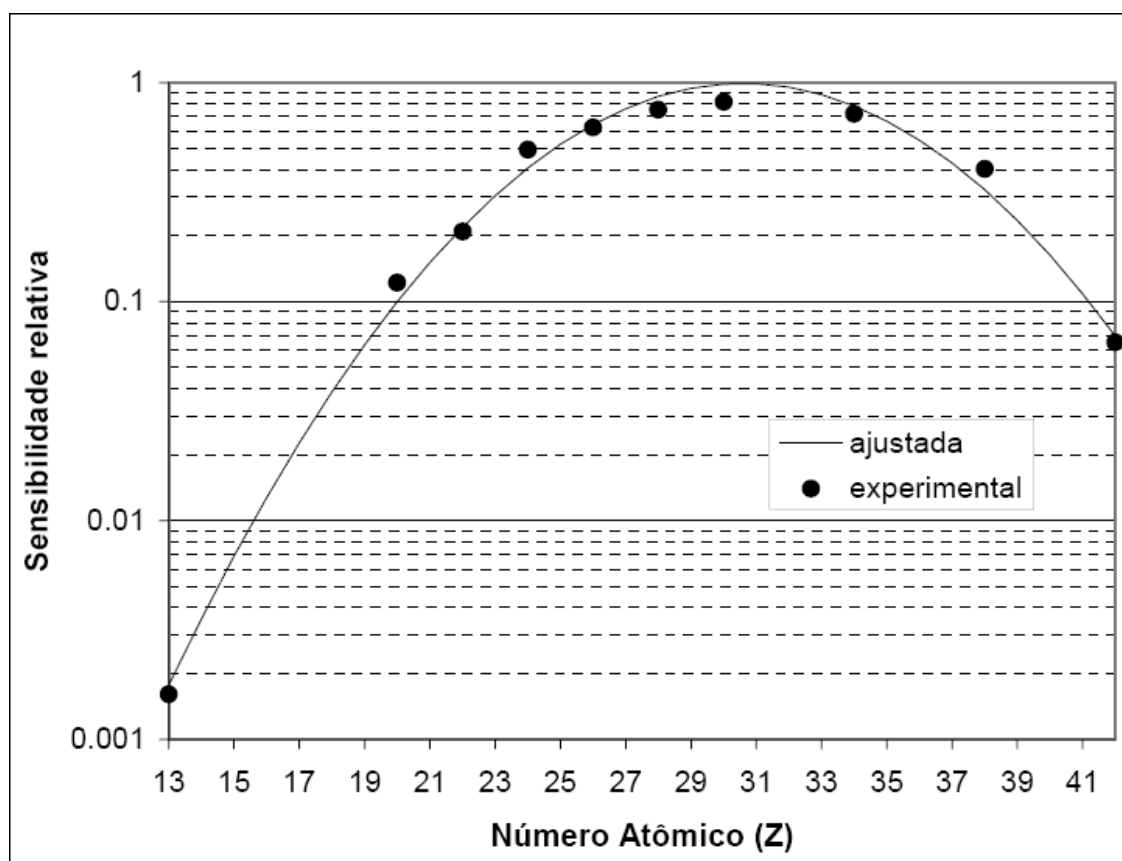


Figura 6.1 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp (- 19,14179 + 1,25078.Z - 0,02044.Z^2)$$

$$R^2 = 0,99421 \quad (6.1)$$

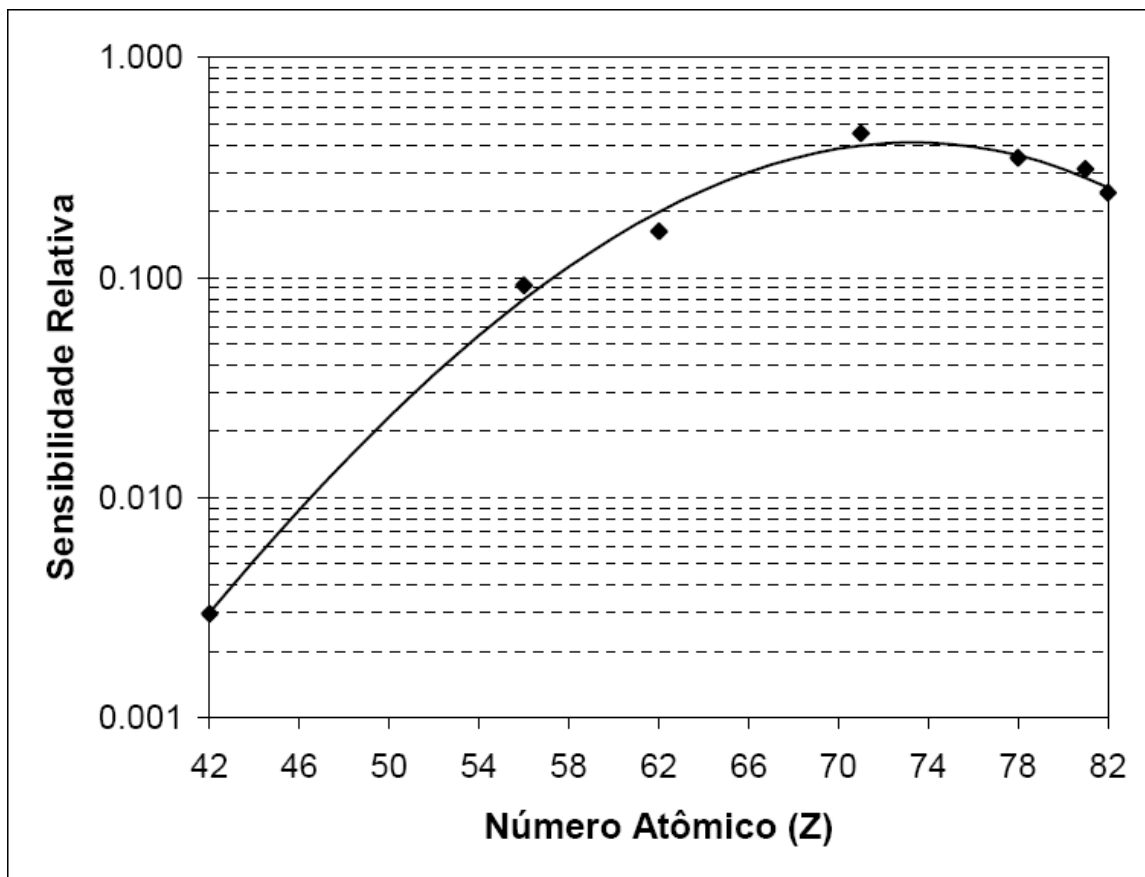


Figura 6.2 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp (- 20,54286 + 0,36209.Z - 0,00109.Z^2 - 3,2353.10^{-5}Z^3)$$

$$R^2 = 0,99502 \quad (6.2)$$

6.1.2 Limite Mínimo Detectável (LMD)

O limite mínimo detectável (LMD) foi obtido com base no espectro da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse. As Figuras 6.3 e 6.4 e as

equações 6.3 e 6.4 apresentam os limites de detecção para as amostras de água e sedimento, respectivamente.

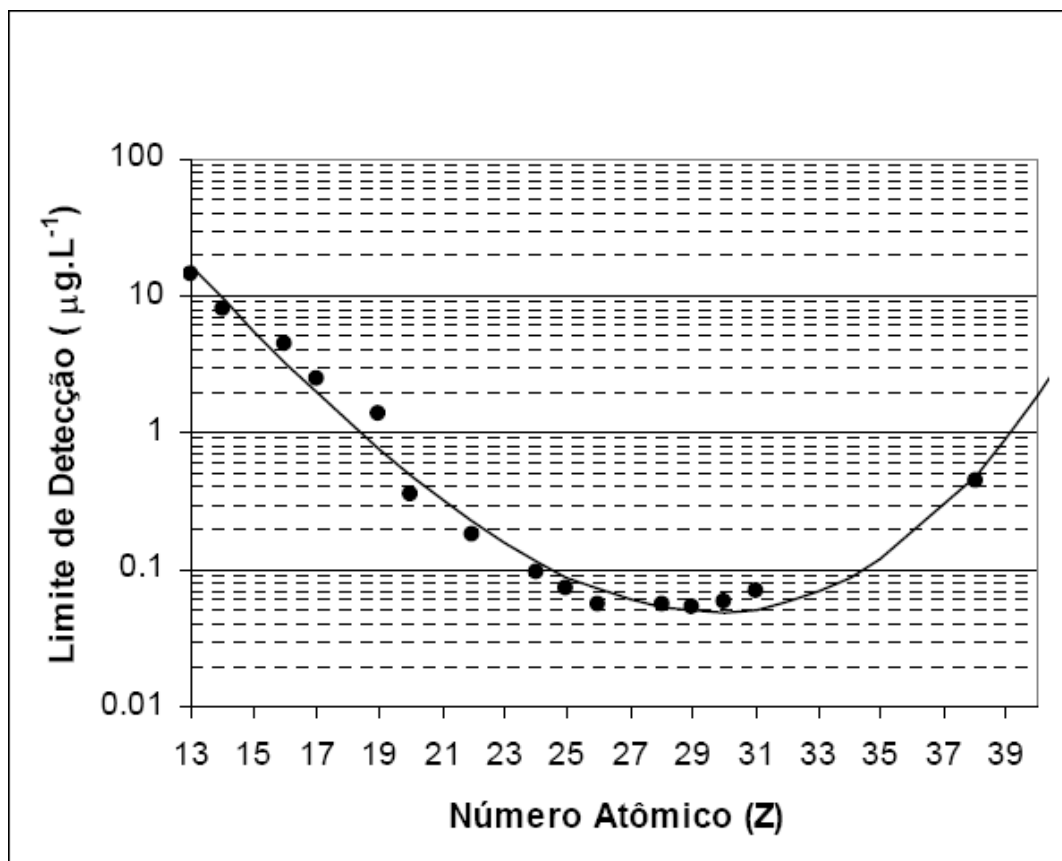


Figura 6.3 - Limites de detecção para as amostras de água por SR-TXRF.

$$LMD = \exp (9,5332 - 0,3946.Z - 0,01607.Z^2 + 5,09425.10^{-4}Z^3)$$

$$R^2 = 0,98315 \quad (6.3)$$

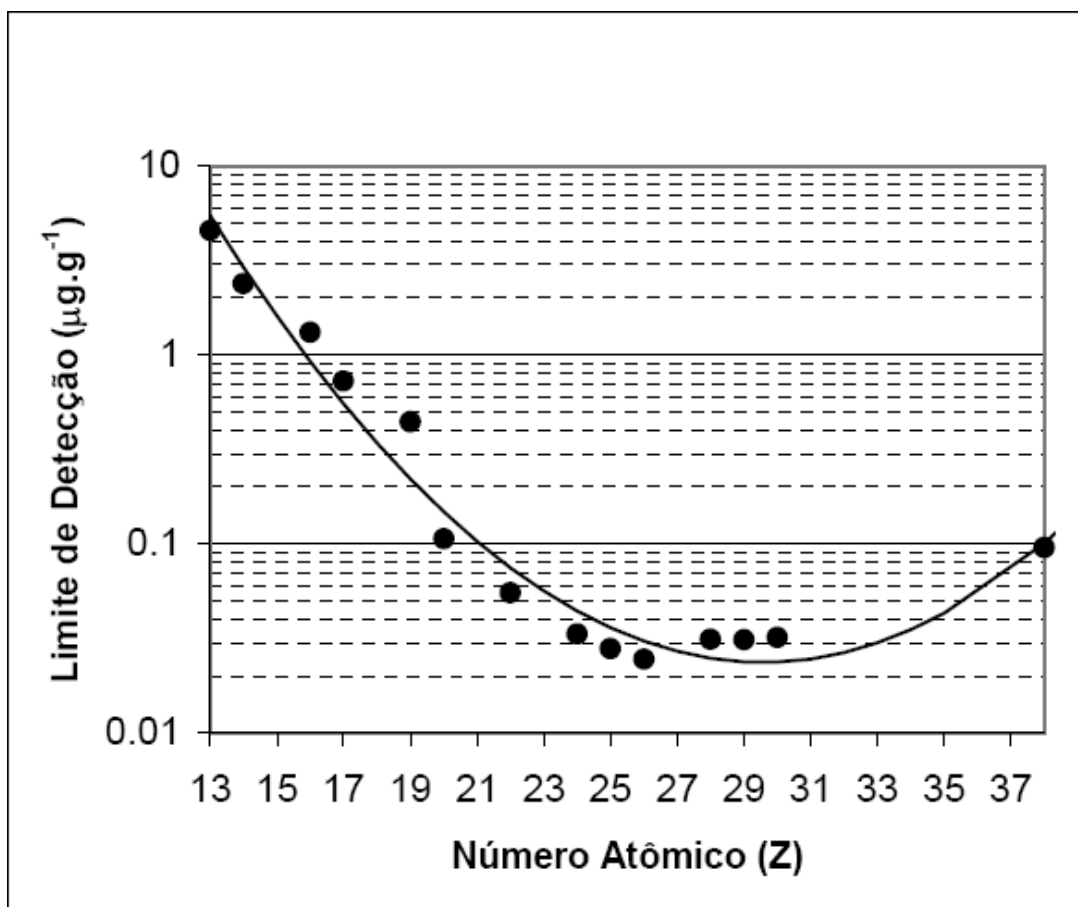


Figura 6.4 - Limites de detecção para as amostras de sedimento por SR-TXRF.

$$LMD = \exp (13,24022 - 1,12233.Z + 0,01772.Z^2 + 2,85685.10^{-6}Z^3)$$

$$R^2 = 0,96953 \quad (6.4)$$

Os espectros das amostras de água e sedimento do ponto 1 do Ribeirão Águas da Serra no período seco nas Figuras 6.5 e 6.6, respectivamente.

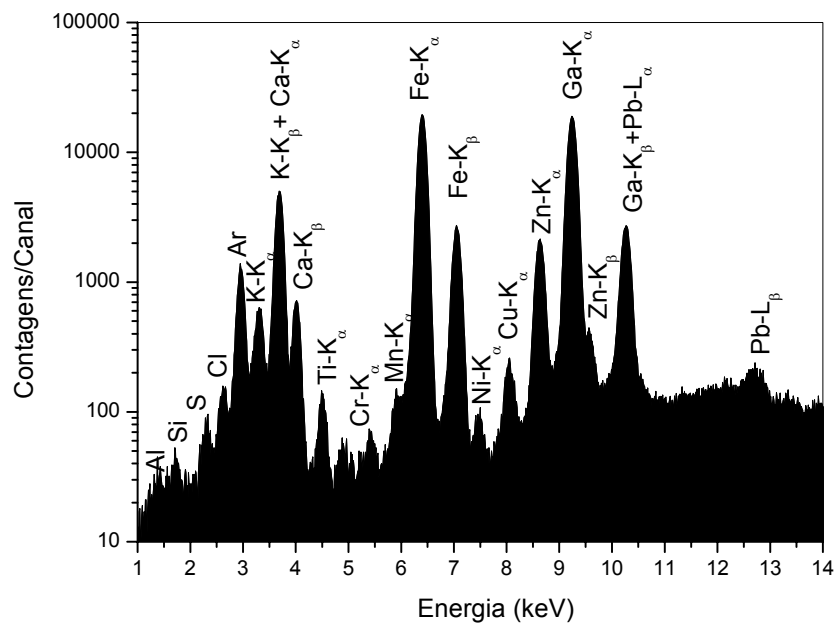


Figura 6.5 - Espectro da amostra de água coletada no Águas da Serra, ponto 1, período seco.

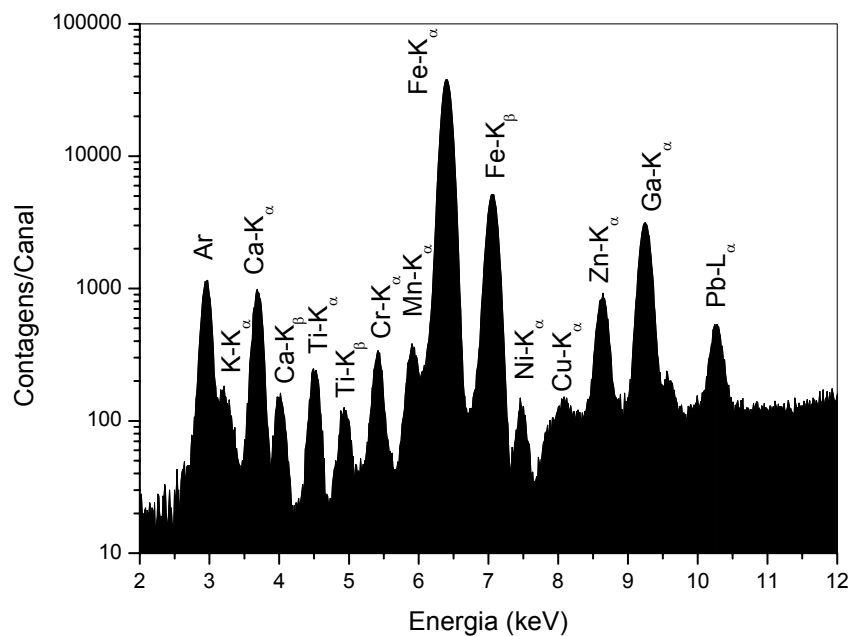


Figura 6.6 - Espectro da amostra de sedimento coletado no Águas da Serra, ponto 1, período seco.

6.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Com a finalidade de validar a metodologia empregada foram analisadas amostras de referência, sendo duas amostras de água e duas de sedimento.

A tabela 6.3 apresenta os valores certificados e os valores medidos para uma amostra de referência distribuída pela Aldrich denominada *Drinking Water Pollutants* e que contém elementos considerados como poluentes em água potável.

Tabela 6.3 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “*Drinking Water Pollutants*” (Aldrich).

Elemento	Valor Medido ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Cr	$9,21 \pm 0,18$	$9,09 \pm 0,45$
As	$8,46 \pm 0,17$	$9,09 \pm 0,45$
Se	$4,26 \pm 0,07$	$4,54 \pm 0,23$
Cd	$4,74 \pm 0,64$	$4,54 \pm 0,23$
Ba	$83,23 \pm 0,76$	$90,91 \pm 4,55$
Pb	$9,77 \pm 1,01$	$9,09 \pm 0,45$

n=15 (quinze leituras) $\alpha=0,05$ (95% confiança)

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste para a curva de calibração.

Outro material de referência analisado foi o fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que contém elementos-traço em água natural (*Trace Elements in Natural Water* – SRM 1640). Os valores medidos por SR-TXRF e os valores certificados foram comparados e são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “*Trace Elements in Natural Water*” (NIST/SRM 1640).

Elemento	Valor Medido ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Ca*	$6,34 \pm 0,03^*$	$6,40 \pm 0,08^*$
K	$825,24 \pm 7,18$	$903,64 \pm 24,00$
V	$11,78 \pm 2,07$	$11,81 \pm 0,33$
Cr	$36,17 \pm 0,85$	$35,09 \pm 0,91$
Mn	$99,66 \pm 5,63$	$110,45 \pm 1,00$
Co	$15,67 \pm 0,74$	$18,44 \pm 0,28$
Ni	$18,89 \pm 1,5$	$24,91 \pm 0,73$
Cu	$68,93 \pm 1,68$	$77,45 \pm 1,09$
Zn	$49,85 \pm 0,96$	$48,36 \pm 0,91$
Rb	$21,11 \pm 0,88$	$19,96 \pm 0,20$
Sr	$102,72 \pm 5,51$	$112,91 \pm 0,64$

* em mg.kg^{-1}

Outras duas amostras de referência analisadas foram SOIL-7 fornecida pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA) e outra fornecida pelo NIST SRM 2709 (*San Joaquim Soil*). Os valores medidos assim como os certificados são apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6.

Tabela 6.5 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “*San Joaquim Soil*” (NIST/SRM 2709).

Elemento	Valor Medido (mg.kg ⁻¹)	Valor Certificado (mg.kg ⁻¹)
Ca	17916 ± 1006	18900 ± 500
V	113 ± 8	112 ± 5
Cr	141 ± 6	130 ± 4
Mn	549 ± 6	538 ± 17
Fé	35836 ± 2000	35000 ± 1100
Cu	36,4 ± 3,0	34,6 ± 0,7
Zn	104 ± 5	106 ± 3

Tabela 6.6 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “*Soil 7*” (IAEA- SOIL-7).

Elemento	Valor Medido (mg.kg ⁻¹)	Valor Certificado (mg.kg ⁻¹)
V	64 ± 6	59 - 73
Cr	59 ± 6	49 - 74
Mn	625 ± 18	604 - 650
Co	9,13 ± 1,38	8,4 - 10,1
Cu	10 ± 1	9 - 13
Zn	108 ± 6	101 - 113
Rb	50 ± 2	47 - 56
Ce	50 ± 3	50 - 63

6.3 ÁGUA DO RIBEIRÃO ÁGUAS DA SERRA

Os valores encontrados foram comparados com os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação (Tabela 4.3). Os resultados obtidos no Ribeirão Águas da Serra podem ser observados nas tabelas abaixo (Tabelas 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10). Os resultados superiores ao previsto na legislação vigente (VMP) foram assinalados.

Os valores de Silício, Potássio, Cálcio, Titânio e Estrôncio não estão estabelecidos nas legislações citadas, os valores de Enxofre não podem ser comparados, pois a legislação não contempla os valores totais desse elemento.

Tabela 6.7 - Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.L^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.L^{-1})							
	Al		Si		S		Cl	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	2,33	6,35	2,25	3,96	1,46	2,21	0,87	2,52
AS 02	3,96	4,18	3,80	3,55	3,77	2,41	1,90	1,01
AS 03	3,94	3,37	3,17	2,94	1,16	1,41	1,14	1,81
AS 04	4,26	3,69	1,41	2,98	1,47	1,29	0,95	0,96
AS 05	2,47	1,54	2,31	2,35	2,66	1,55	1,05	1,27
AS 06	4,00	5,43	2,54	3,51	3,36	3,00	1,04	2,11

A Figura 6.7 apresenta as concentrações de Alumínio nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

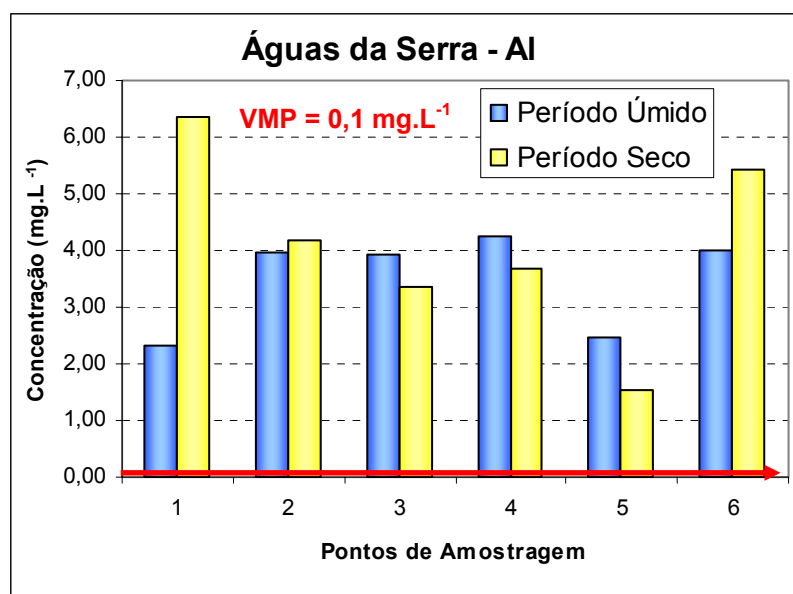


Figura 6.7 - Concentrações de Alumínio na água do Ribeirão Águas da Serra.

Tabela 6.8 - Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.L^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.L^{-1})							
	K		Ca		Fe		Zn	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	2,98	3,78	18,27	20,01	5,01	13,35	0,18	1,01
AS 02	2,67	3,16	24,25	15,74	1,08	0,99	0,13	0,31
AS 03	2,15	1,74	20,92	11,75	4,09	14,33	0,19	0,37
AS 04	0,98	2,05	8,85	12,72	0,68	1,94	0,12	0,36
AS 05	3,47	4,25	18,60	9,88	5,43	9,37	0,33	0,32
AS 06	4,85	3,42	13,22	10,55	4,63	2,95	0,18	0,70

A Figura 6.8 e 6.9 apresentam respectivamente as concentrações de Ferro e Zinco nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

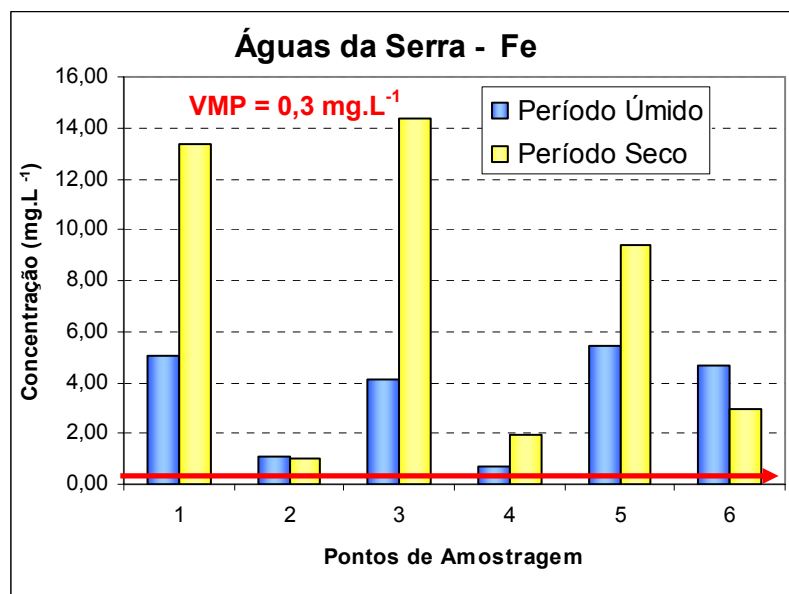


Figura 6.8 - Concentrações de Ferro na água do Ribeirão Águas da Serra.

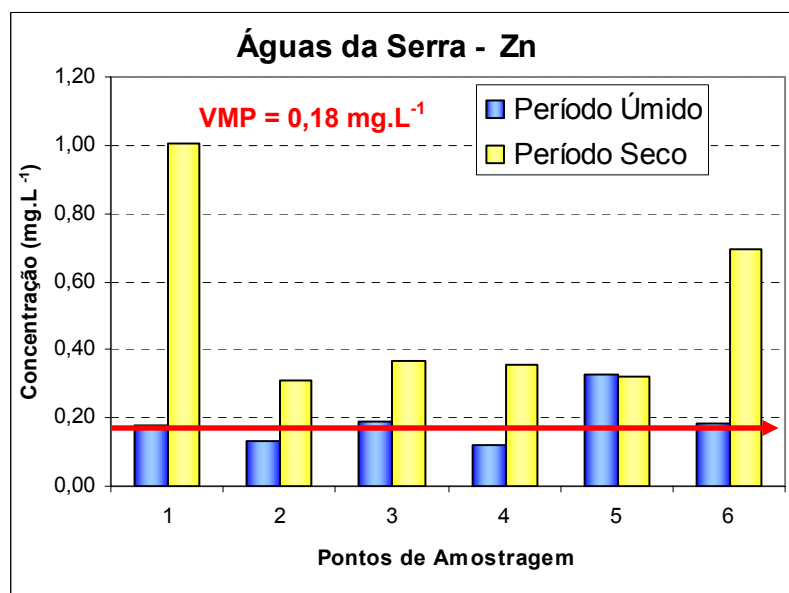


Figura 6.9 - Concentrações de Zinco na água do Ribeirão Águas da Serra.

Tabela 6.9 - Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	Ti		Cr		Mn		Ni	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	93	170	1085	30	91	12	207	8
AS 02	75	149	18	10	64	75	45	10
AS 03	153	350	125	54	134	18	29	<0,05
AS 04	91	147	11	30	32	71	5	12
AS 05	127	116	788	599	104	73	159	158
AS 06	217	323	18	<0,10	207	104	49	18

A Figura 6.10, 6.11 e 6.12 apresentam respectivamente as concentrações de Cromo, Manganês e Níquel nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

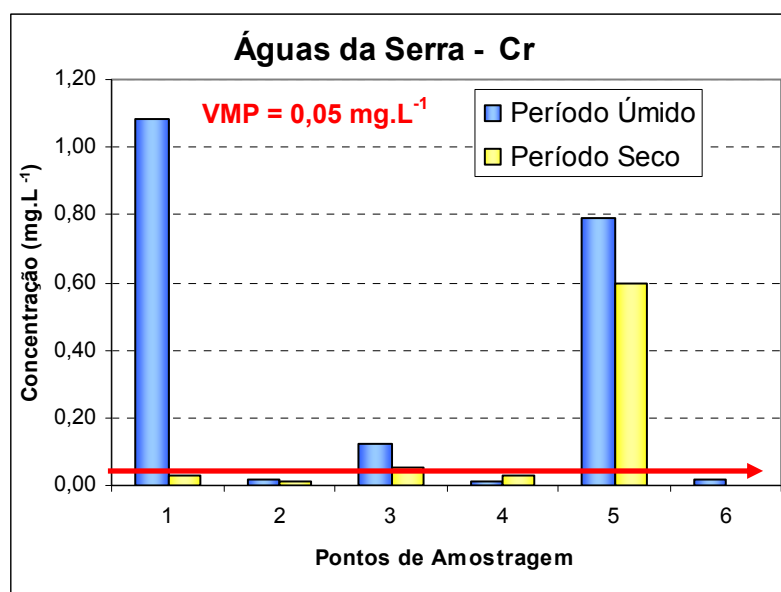


Figura 6.10 - Concentrações de Cromo na água do Ribeirão Águas da Serra.

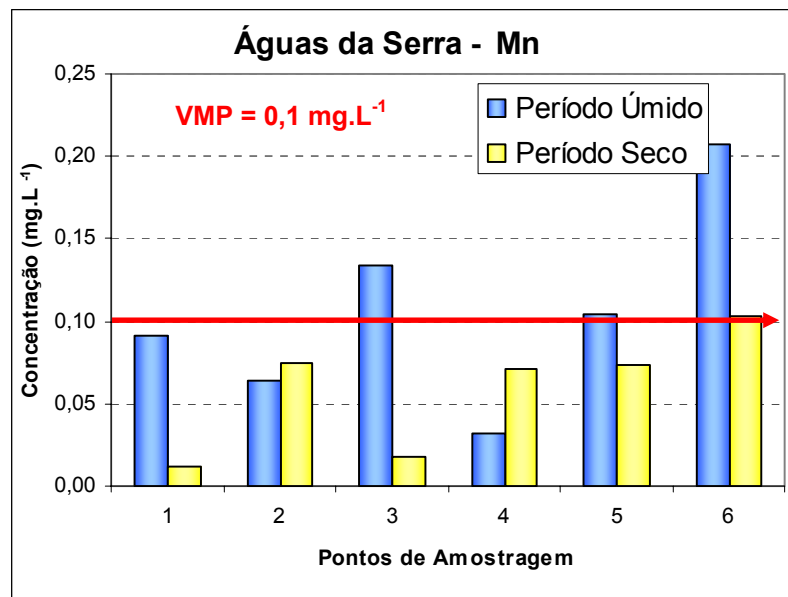


Figura 6.11 - Concentrações de Manganês na água do Ribeirão Águas da Serra.

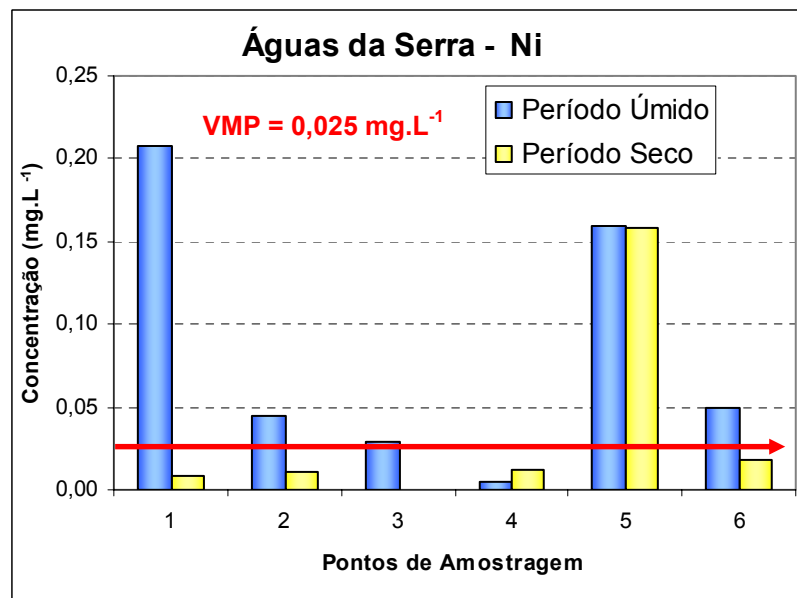


Figura 6.12 - Concentrações de Níquel na água do Ribeirão Águas da Serra.

Tabela 6.10 - Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de água coletadas no Ribeirão Águas da Serra ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
	Cu		Sr		Pb	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	52	77	111	35	68	95
AS 02	46	29	48	58	876	8
AS 03	12	8	87	<0,44	<0,25	50
AS 04	16	23	24	33	29	18
AS 05	25	16	69	22	20	36
AS 06	194	38	474	65	23	<0,25

A Figura 6.13 e 6.14 apresentam respectivamente as concentrações de Cobre e Chumbo nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

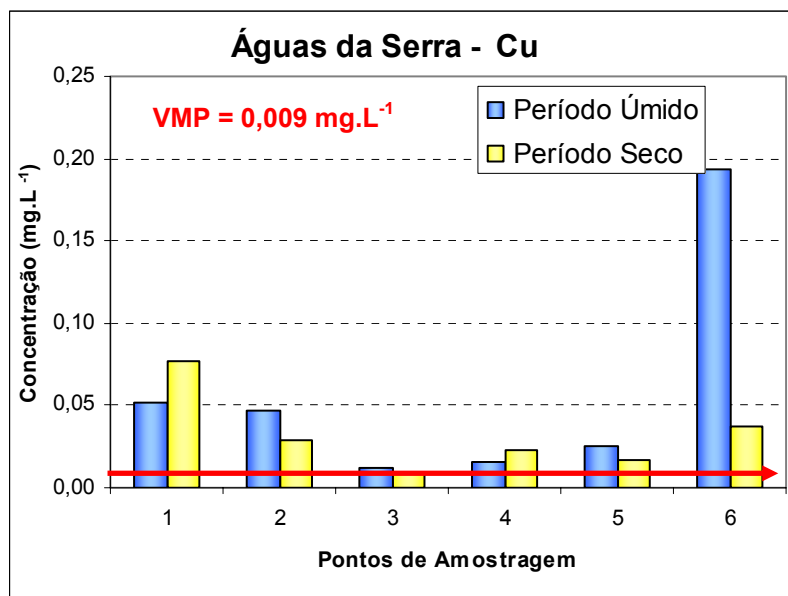


Figura 6.13 - Concentrações de Cobre na água do Ribeirão Águas da Serra.

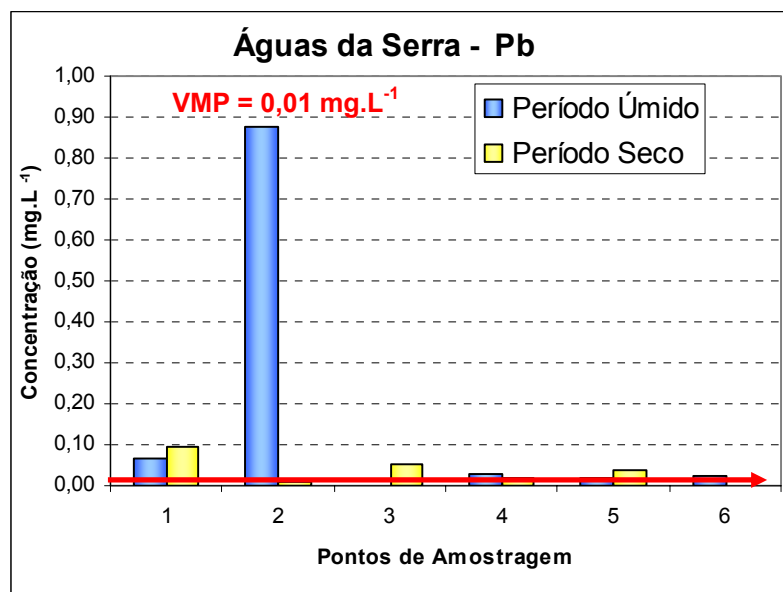


Figura 6.14 - Concentrações de Chumbo na água do Ribeirão Águas da Serra.

6.4 ÁGUA DO RIBEIRÃO GRAMINHA

Os valores encontrados foram comparados com os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação (Tabela 4.3). Os resultados obtidos no Ribeirão Graminha podem ser observados nas tabelas abaixo (Tabelas 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14). Os resultados superiores ao previsto na legislação vigente (VMP) foram assinalados.

Os valores de Silício, Potássio, Cálcio, Titânio e Estrôncio não estão estabelecidos nas legislações citadas, os valores de Enxofre não podem ser comparados, pois a legislação não contempla os valores totais desse elemento.

Tabela 6.11 - Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha (mg.L^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.L^{-1})							
	Al		Si		S		Cl	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	2,37	1,36	1,86	1,96	1,51	0,68	0,46	0,61
GR 02	2,21	2,46	2,31	2,66	1,29	0,77	0,51	1,28
GR 03	5,13	1,55	3,38	1,36	1,18	0,39	1,64	0,36
GR 04	5,69	1,48	3,55	2,05	2,65	0,48	1,00	0,51
GR 05	1,36	9,20	2,33	4,05	1,04	1,22	0,46	1,76
GR 06	2,87	0,80	2,33	1,90	1,52	1,25	1,27	0,70

A Figura 6.15 apresenta as concentrações de Alumínio nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

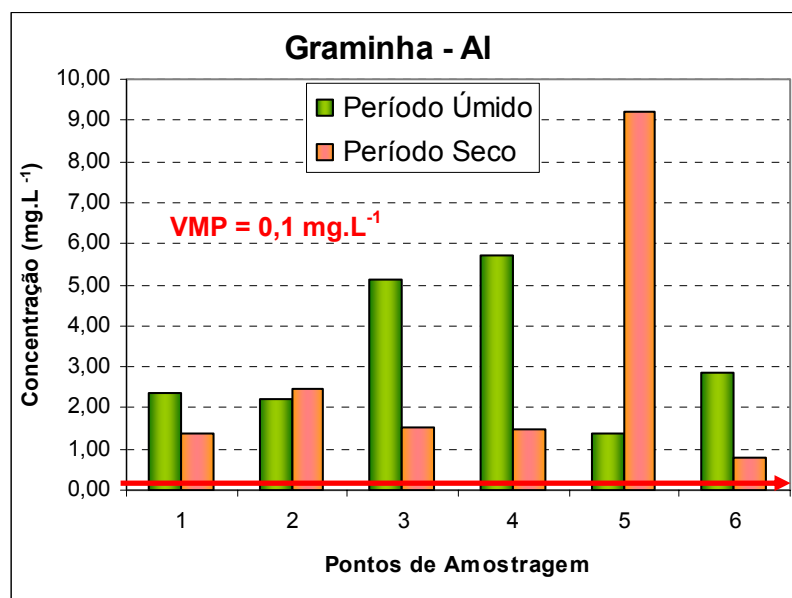


Figura 6.15 - Concentrações de Alumínio na água do Ribeirão Graminha.

Tabela 6.12 - Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha (mg.L^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.L^{-1})							
	K		Ca		Fe		Zn	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	2,04	2,62	9,02	7,12	1,24	0,57	0,23	0,21
GR 02	1,99	2,82	9,04	8,54	2,06	1,76	0,25	0,22
GR 03	2,17	1,63	16,12	5,25	5,06	0,79	1,94	0,12
GR 04	5,07	1,69	25,96	4,70	11,22	1,43	1,24	0,13
GR 05	4,10	4,76	11,02	7,22	2,94	1,40	0,37	0,23
GR 06	5,51	4,63	13,23	7,13	2,63	1,86	0,83	0,17

As Figuras 6.16 e 6.17 apresentam respectivamente as concentrações de Ferro e Zinco nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

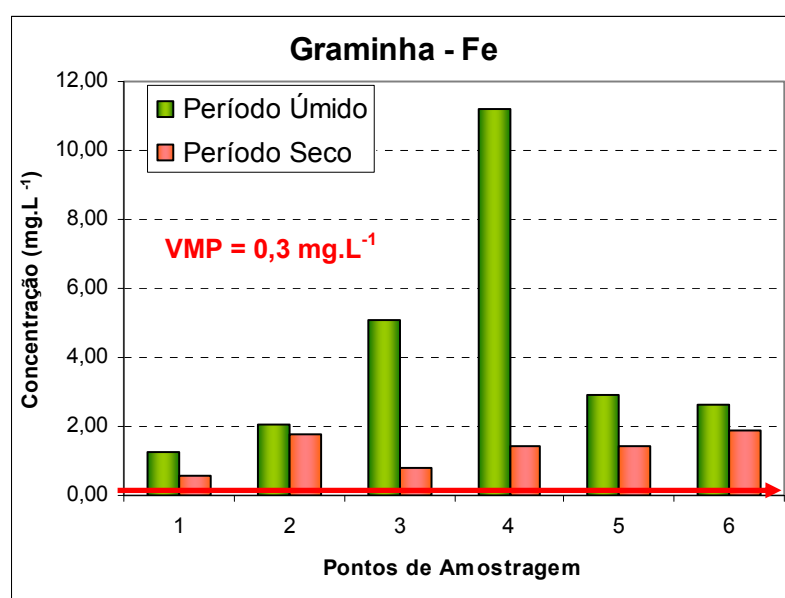


Figura 6.16 - Concentrações de Ferro na água do Ribeirão Graminha.

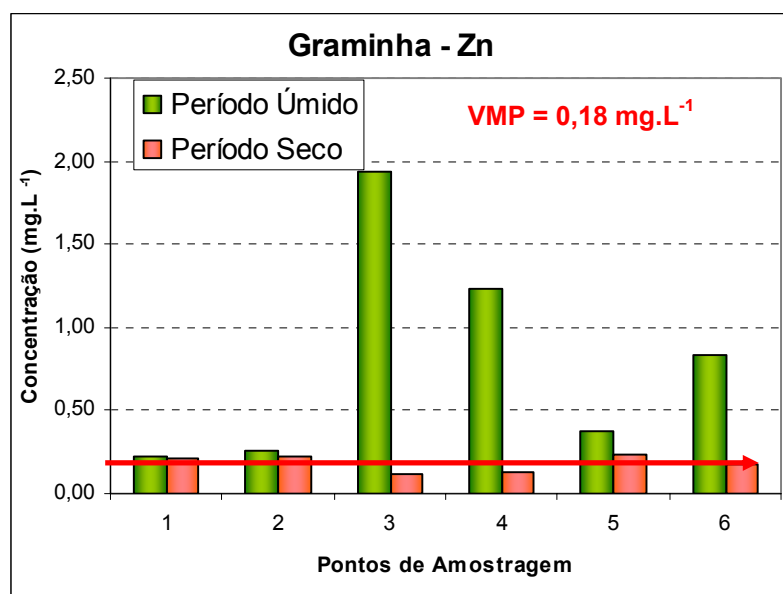


Figura 6.17 - Concentrações de Zinco na água do Ribeirão Graminha.

Tabela 6.13 - Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
	Ti		Cr		Mn		Ni	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	78	98	27	8	23	37	9	5
GR 02	229	347	33	187	29	22	13	19
GR 03	41	116	188	8	87	32	52	3
GR 04	489	122	1223	11	126	44	11	2
GR 05	185	123	41	143	130	69	16	39
GR 06	95	305	20	12	90	73	35	11

As Figuras 6.18, 6.19 e 6.20 apresentam respectivamente as concentrações de Cromo, Manganês e Níquel nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

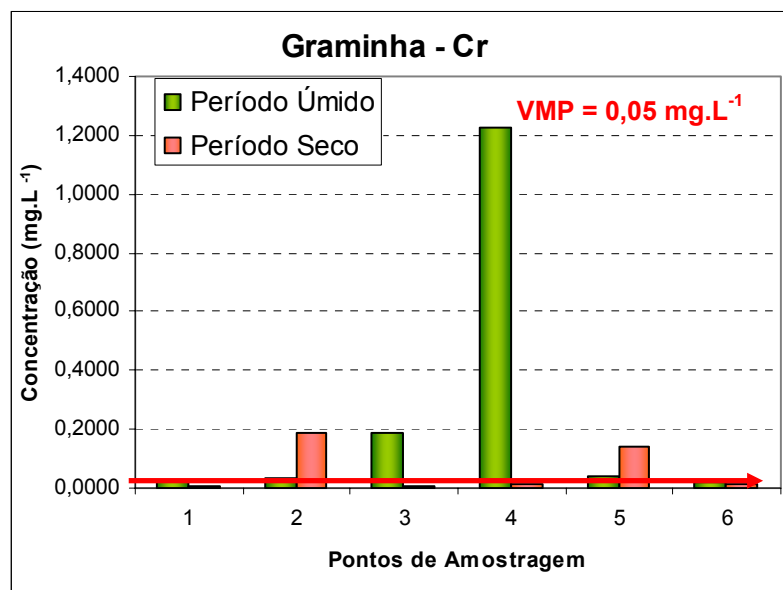


Figura 6.18 - Concentrações de Cromo na água do Ribeirão Graminha.

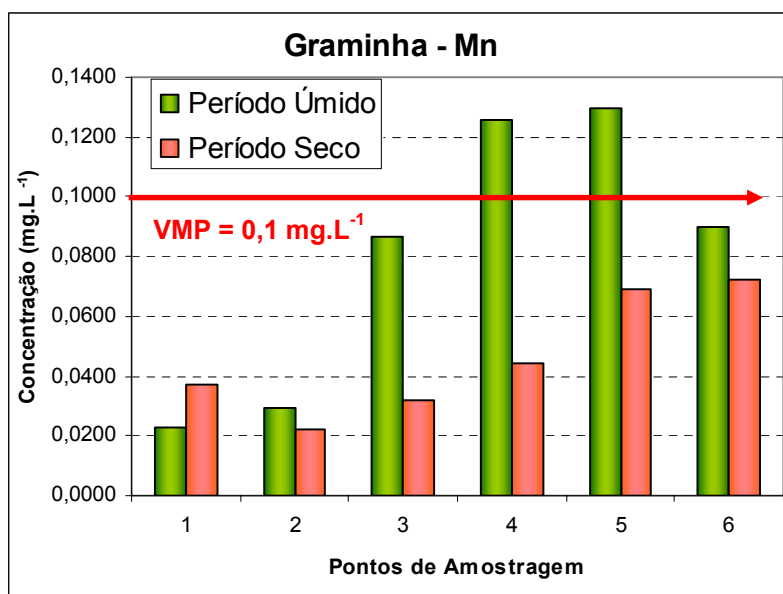


Figura 6.19 - Concentrações de Manganês na água do Ribeirão Graminha.

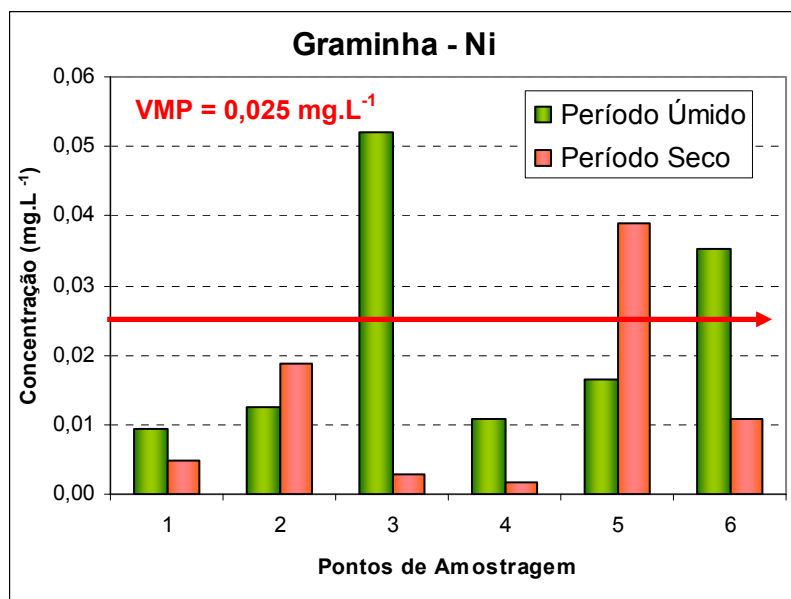


Figura 6.20 - Concentrações de Níquel na água do Ribeirão Graminha.

Tabela 6.14 - Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de água coletadas no Ribeirão Graminha ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					
	Cu		Sr		Pb	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	62	15	39	32	6	<0,25
GR 02	17	21	26	42	15	<0,25
GR 03	21	50	41	21	94	<0,25
GR 04	212	16	53	18	173	<0,25
GR 05	46	163	44	242	8	<0,25
GR 06	130	73	53	21	43	<0,25

As Figuras 6.21 e 6.22 apresentam respectivamente as concentrações de Cobre e Chumbo nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação vigente.

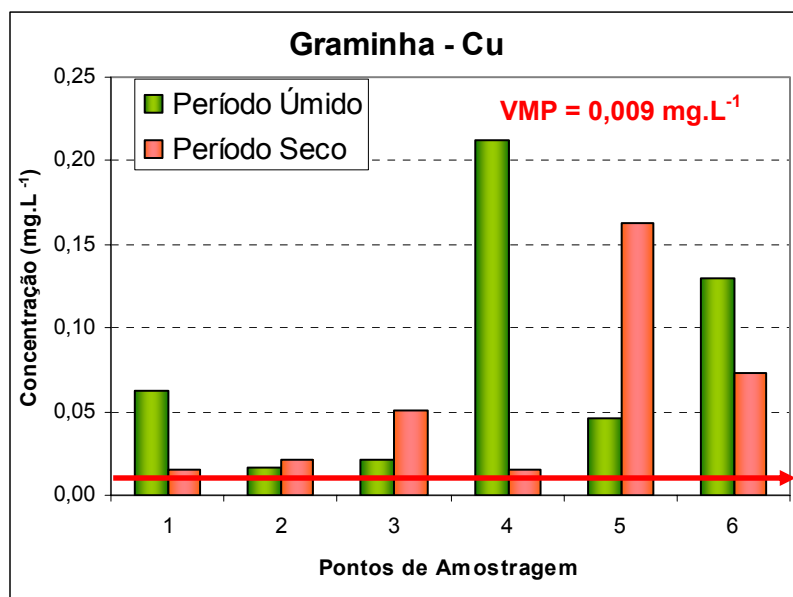


Figura 6.21 - Concentrações de Cobre na água do Ribeirão Graminha.

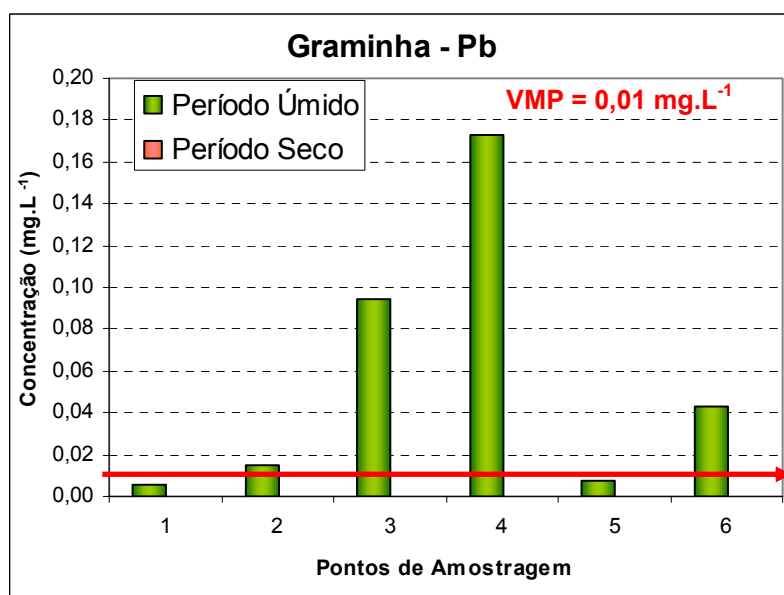


Figura 6.22 - Concentrações de Chumbo na água do Ribeirão Graminha.

6.5 SEDIMENTO DO RIBEIRÃO ÁGUAS DA SERRA

Os valores encontrados foram comparados com os valores orientadores estabelecido pela CETESB (Tabela 4.1.). Os resultados obtidos no Ribeirão Águas da Serra podem ser observados nas tabelas abaixo (Tabelas 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18). Os resultados superiores ao previsto na legislação (VRQ) foram assinalados em vermelho.

Os valores de Alumínio, Silício, Enxofre, Cloro, Potássio, Cálcio, Ferro, Titânio, Manganês e Estrôncio não estão estabelecidos na legislação citada.

Tabela 6.15 - Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})							
	Al		Si		S		Cl	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	2118,2	964,6	622,9	369,7	74,3	78,8	903,4	209,7
AS 02	946,8	982,0	379,1	246,1	162,6	63,6	700,5	234,5
AS 03	1534,4	1017,2	685,7	336,8	166,7	54,3	869,7	207,6
AS 04	723,3	1194,5	647,2	585,4	122,1	< 1,32	594,9	578,6
AS 05	826,1	2479,4	183,7	871,4	107,7	1986,2	852,6	146,9
AS 06	482,9	1019,6	359,1	<2,38	112,6	148,3	557,0	131,8

Tabela 6.16 - Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})							
	K		Ca		Fe		Zn	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	251,7	186,0	2891,9	2020,1	16834,4	14162,	64,7	209,9
AS 02	184,5	118,3	2026,1	1530,4	11195,2	11423,9	61,4	65,2
AS 03	334,6	374,6	1627,2	1284,4	17089,6	8140,7	206,2	48,2
AS 04	133,6	< 0,44	387,5	792,8	16069,3	37037,8	29,8	131,9
AS 05	126,1	439,2	403,1	12356,3	8087,3	8055,7	25,0	485,8
AS 06	481,5	72,0	131,4	450,0	10375,9	8556,0	31,7	48,3

A Figura 6.23 apresenta concentração de Zinco nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valor orientador pela CETESB.

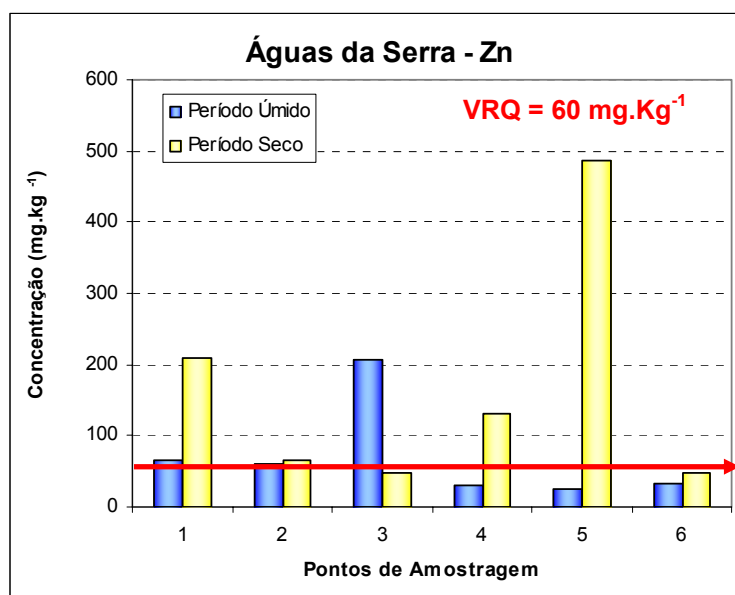


Figura 6.23 - Concentrações de Zinco no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.

Tabela 6.17 - Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra mg.kg⁻¹), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg ⁻¹)							
	Ti		Cr		Mn		Ni	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	294,0	222,5	47,7	157,9	69,5	61,8	< 0,03	8,21
AS 02	117,5	121,3	28,2	22,5	30,1	38,4	< 0,03	< 0,03
AS 03	193,6	80,7	184,3	13,7	65,6	183,7	< 0,03	< 0,03
AS 04	143,6	272,2	58,2	113,4	22,3	42,0	< 0,03	< 0,03
AS 05	143,6	52,8	20,8	18,3	17,0	81,2	< 0,03	13,36
AS 06	414,7	205,2	29,3	17,8	26,9	30,2	< 0,03	< 0,03

As Figura 6.24 e 6.25 apresentam as concentrações de Cromo e Níquel nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valor orientador pela CETESB.

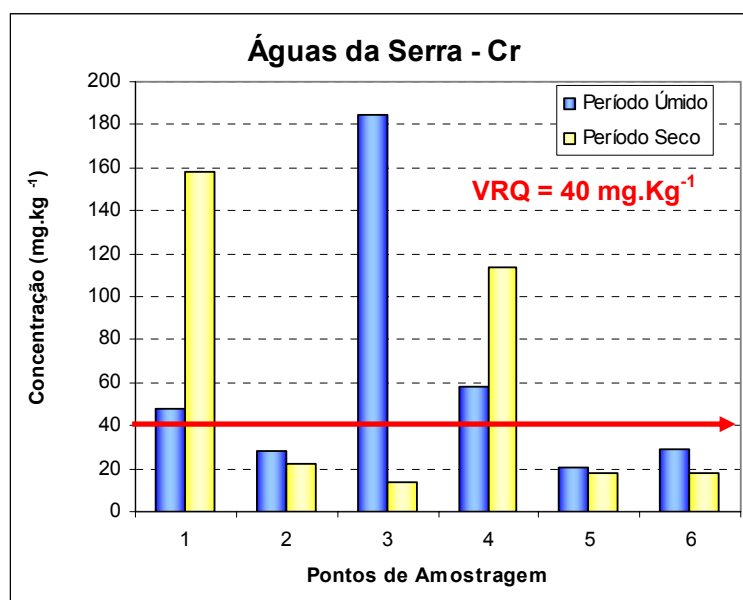


Figura 6.24 - Concentrações de Cromo no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.

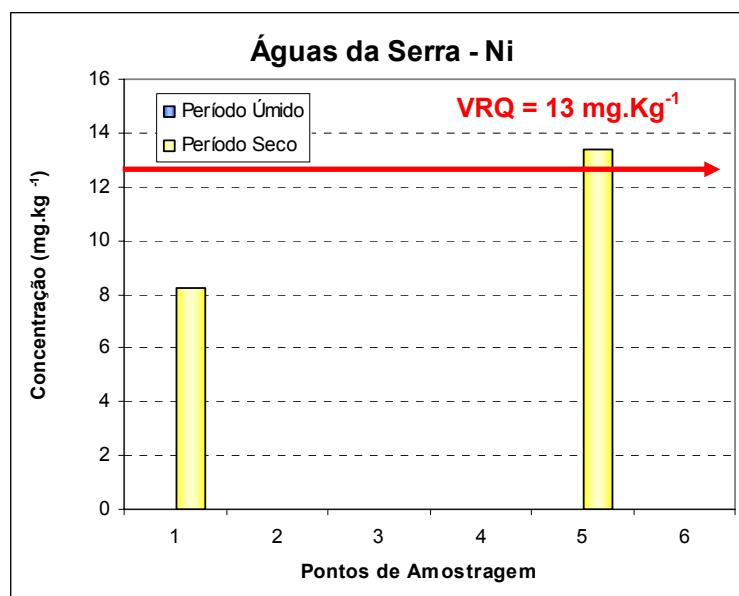


Figura 6.25 - Concentrações de Níquel no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.

Tabela 6.18 - Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Águas da Serra (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})					
	Cu		Sr		Pb	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
AS 01	25,63	12,60	< 0,10	< 0,10	73,9	54,1
AS 02	25,18	17,11	< 0,10	< 0,10	57,9	43,7
AS 03	24,78	13,40	< 0,10	< 0,10	72,2	39,9
AS 04	15,27	34,10	< 0,10	< 0,10	57,1	106,6
AS 05	11,83	265,74	< 0,10	16,3	33,7	54,2
AS 06	7,95	15,03	< 0,10	< 0,10	34,0	34,4

As Figuras 6.26 e 6.27 apresentam as concentrações de Cobre e Chumbo nas coletas realizadas no Ribeirão Águas da Serra e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valor orientador pela CETESB.

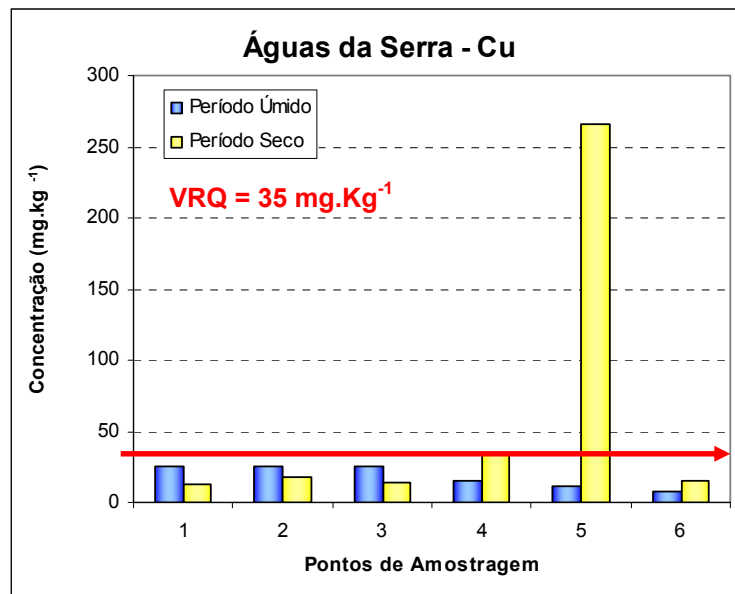


Figura 6.26 - Concentrações de Cobre no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.

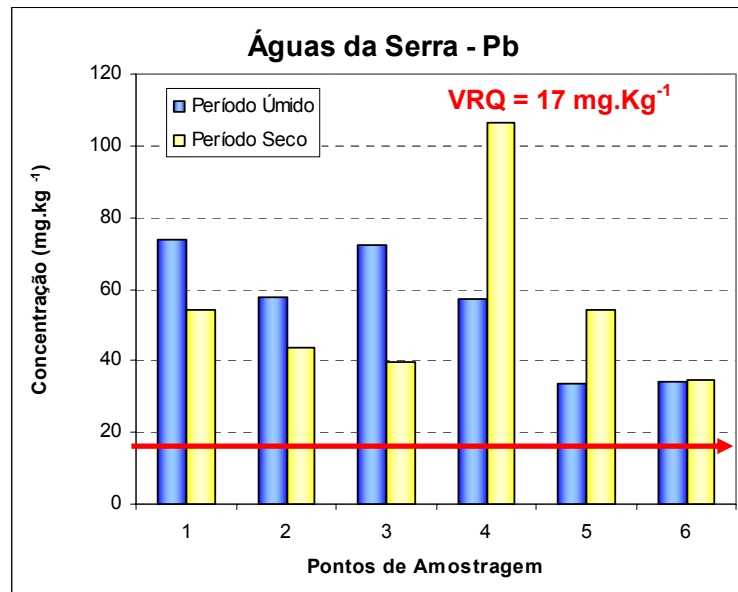


Figura 6.27 - Concentrações de Chumbo no sedimento do Ribeirão Águas da Serra.

6.6 SEDIMENTO DO RIBEIRÃO GRAMINHA

Os valores encontrados foram comparados com os valores orientadores estabelecido pela CETESB (Tabela 4.1.). Os resultados obtidos no Ribeirão Águas da Serra podem ser observados nas tabelas abaixo (Tabelas 6.19, 6.20, 6.21 e 6.22). Os resultados superiores ao previsto na legislação (VRQ) foram assinalados.

Os valores de Alumínio, Silício, Enxofre, Cloro, Potássio, Cálcio, Ferro, Titânio, Manganês e Estrôncio não estão estabelecidos na legislação citada.

Tabela 6.19 - Concentração de Al, Si, S e Cl nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})							
	Al		Si		S		Cl	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	716,2	252,0	263,7	149,3	58,3	21,1	551,7	53,6
GR 02	443,4	530,9	127,3	201,2	37,6	< 1,32	293,6	128,8
GR 03	198,8	197,5	94,8	65,1	23,0	27,2	105,5	53,9
GR 04	263,3	187,6	73,9	61,2	14,3	12,5	228,3	33,7
GR 05	< 4,54	148,7	90,1	57,4	35,7	47,5	116,6	41,0
GR 06	353,1	619,4	222,9	130,3	45,6	53,1	132,1	91,2

Tabela 6.20 - Concentração de K, Ca, Fe e Zn nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})							
	K		Ca		Fe		Zn	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	80,8	104,1	1462,3	424,7	8863,5	1868,3	78,3	64,2
GR 02	144,9	100,0	470,3	537,1	2830,3	7563,4	38,2	33,9
GR 03	45,4	50,2	207,5	288,1	720,7	2495,5	33,3	36,7
GR 04	72,7	58,6	163,8	211,7	1938,9	1601,4	14,3	16,6
GR 05	30,9	49,4	82,3	316,8	459,8	1364,9	7,3	39,5
GR 06	74,5	57,7	361,7	250,0	810,1	1988,6	13,8	5275,9

A Figura 6.28 apresenta concentração Zinco nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valores orientadores pela CETESB.

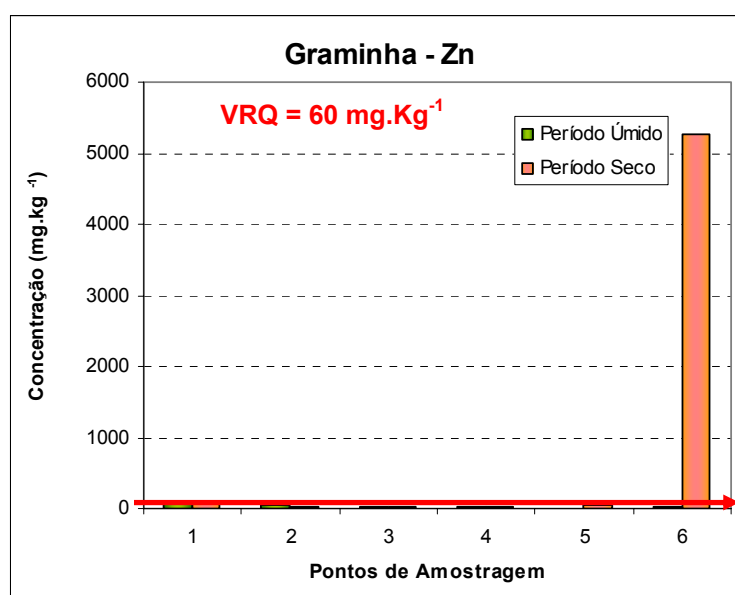


Figura 6.28 - Concentrações de Zinco no sedimento do Ribeirão Graminha.

Tabela 6.21 - Concentração de Ti, Cr, Mn e Ni nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})							
	Ti		Cr		Mn		Ni	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	80,8	104,1	30,9	4,8	36,6	99,1	< 0,03	< 0,03
GR 02	144,9	100,0	9,2	51,6	16,3	20,7	< 0,03	< 0,03
GR 03	45,4	50,2	6,3	6,8	0,8	10,0	3,00	< 0,03
GR 04	72,7	58,6	5,7	4,4	4,3	9,4	< 0,03	0,4
GR 05	30,9	49,4	1,7	18,0	< 0,03	1,6	< 0,03	5,1
GR 06	74,5	57,7	3,6	431,4	6,5	13,8	< 0,03	43,3

As Figuras 6.29 e 6.30 apresentam respectivamente as concentrações de Cromo e Níquel nas coletas realizadas no Ribeirão Graminha e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valores orientadores pela CETESB.

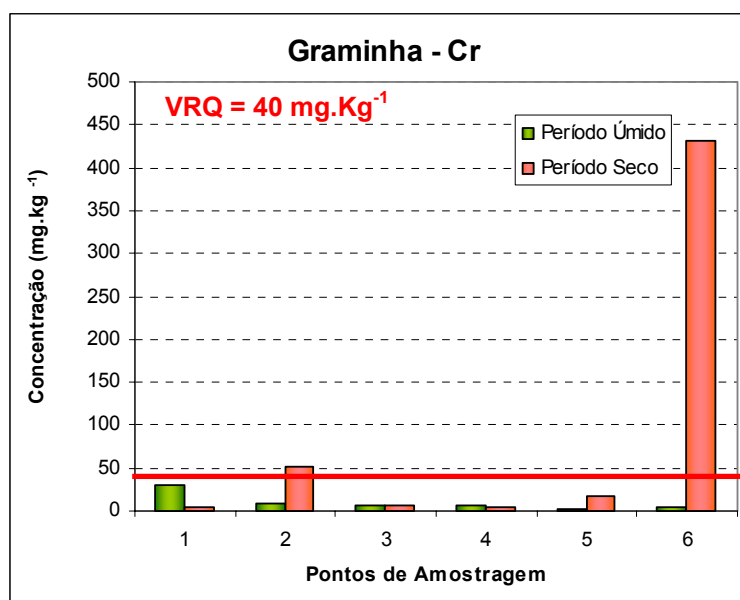


Figura 6.29 - Concentrações de Cromo no sedimento do Ribeirão Graminha.

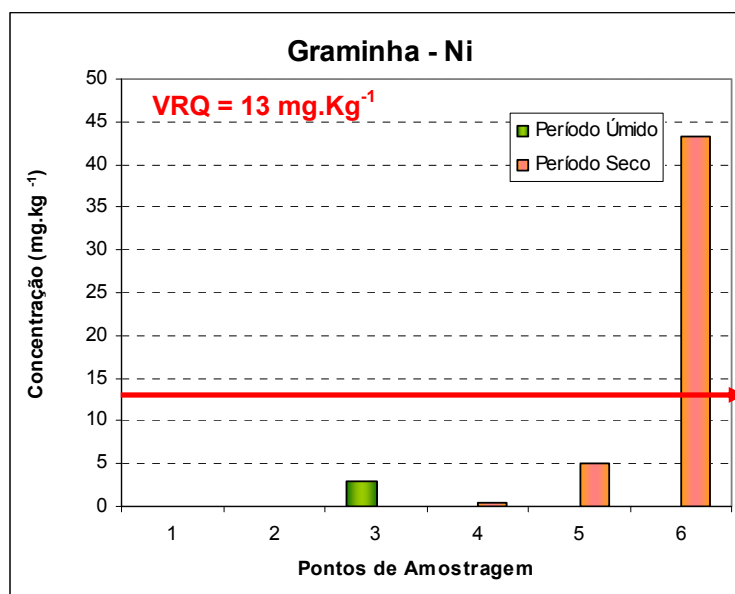


Figura 6.30 - Concentrações de Níquel no sedimento do Ribeirão Graminha.

Tabela 6.22 - Concentração de Cu, Sr e Pb nas amostras de sedimento coletadas no Ribeirão Graminha (mg.kg^{-1}), nos períodos seco e úmido.

Pontos de amostragem	Concentração (mg.kg^{-1})					
	Cu		Sr		Pb	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
GR 01	33,8	6,1	< 0,10	< 0,10	39,7	10,2
GR 02	7,6	10,6	< 0,10	< 0,10	13,2	26,6
GR 03	4,0	5,9	< 0,10	< 0,10	6,3	17,1
GR 04	3,6	3,0	< 0,10	< 0,10	8,3	7,7
GR 05	1,5	37,8	3,8	< 0,10	< 0,10	6,5
GR 06	3,1	16,8	2,8	< 0,10	5,8	4,3

As Figuras 6.31 e 6.32 apresentam as concentrações de Cobre e Chumbo nas coletas realizadas no ribeirão Graminha e o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) estabelecido como valores orientadores pela CETESB.

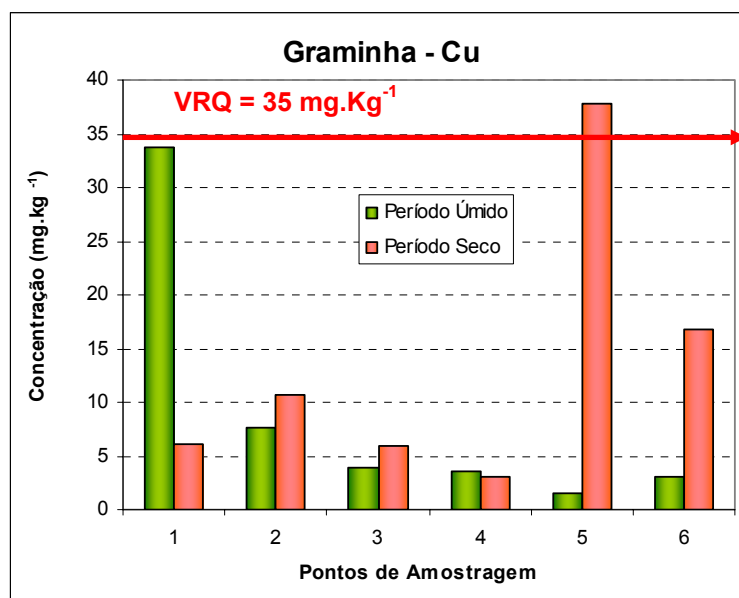


Figura 6.31 - Concentrações de Cobre no sedimento do Ribeirão Graminha.

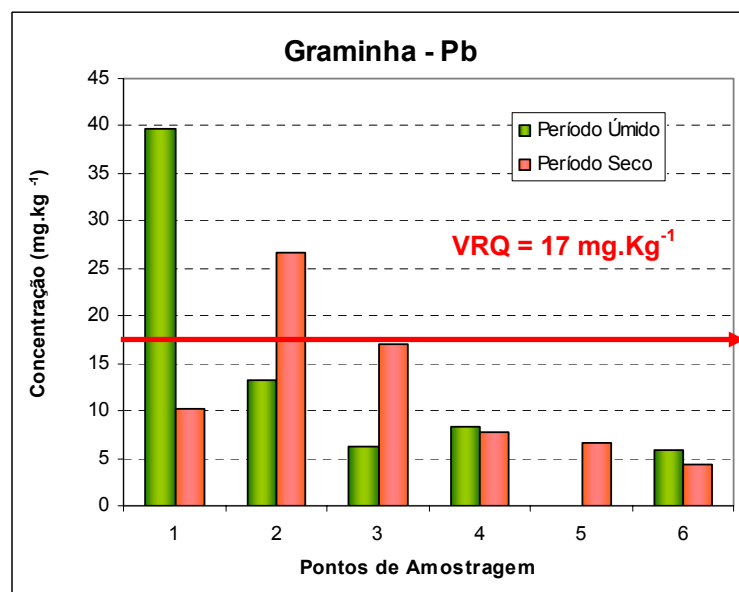


Figura 6.32 - Concentrações de Chumbo no sedimento do Ribeirão Graminha.

6.7 SINÓPSE DOS RESULTADOS

Os resultados foram sintetizados na Figura 6.33. Foram sinalizados os pontos que apresentaram resultados em desconformidade com a legislação.

			Períodos											
			Seco						Úmido					
			Pontos						Pontos					
Ribeirão	Amostra	Metal	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Águas da Serra														
	Água													
		Alumínio												
		Ferro												
		Zinco												
		Cromo												
		Manganês												
		Níquel												
		Cobre												
		Chumbo												
	Sedimento													
		Zinco												
		Cromo												
		Níquel												
		Cobre												
		Chumbo												
Graminha														
	Água													
		Alumínio												
		Ferro												
		Zinco												
		Cromo												
		Manganês												
		Níquel												
		Cobre												
		Chumbo												
	Sedimento													
		Zinco												
		Cromo												
		Níquel												
		Cobre												
		Chumbo												

Figura 6.33 - Sinalização da avaliação de metais em desconformidade com a legislação.

Verificou-se que nas amostras de água, em ambos os mananciais nos dois períodos considerados (seco e úmido), que as concentrações encontradas dos metais Alumínio e Ferro eram superiores às determinadas pela legislação vigente, tal constatação foi observada inclusive nos pontos anteriores aos lançamentos de efluentes.

Superiores também foram as concentrações de Zinco encontradas na água em ambos os mananciais, na grande maioria das avaliações; o ribeirão Águas da Serra apresentou maior concentração desse elemento no período seco já o ribeirão Graminha apresentou maior concentração no período úmido.

Ainda sobre as amostras de água, as concentrações de Cromo no Águas da Serra foram superiores nos pontos 1 e 5, no período úmido, e no ponto 5 no período seco, no ribeirão Graminha os limites foram excedidos nos pontos 3 e 4 no período úmido e nos pontos 2 e 5 no período seco. Para o Manganês as concentrações foram superiores nos pontos 3, 5 e 6 no período úmido e no ponto 6 no período seco no Águas da Serra, no ribeirão Graminha os limites foram excedidos no pontos 4 e 5 no período úmido.

Os resultados de Níquel na água dos mananciais avaliados foram superiores ao definido pela legislação em todos os pontos do Águas da Serra no período úmido e nos pontos 5 e 6 do período seco, no ribeirão Graminha o valor foi excedido no ponto 3 e 6 no período úmido e no ponto 5 no período seco. Os resultados de Cobre excederam os valores definidos pela legislação em todos os pontos avaliados, exceto no ponto 3 do Águas da Serra no período seco. Os resultados de Chumbo no ribeirão Águas da Serra foram superiores aos definidos pela legislação em todos os pontos exceto no ponto 2 e 6 no período seco, no Graminha os resultados foram superiores nos pontos 2, 3, 4 e 6 no período úmido.

Nas amostras de sedimento, os resultados de Zinco foram superior ao sugerido pela legislação exceto no pontos 4, 5 e 6 no período úmido no Águas da Serra, no

Graminha os valores só ultrapassaram os limites no ponto 1 no período úmido e nos pontos 1 e 6 no período seco.

Os resultados de Cromo nos sedimentos avaliados foram ultrapassados nos pontos 1, 3 e 4 do período úmido e 1 e 4 no período seco no ribeirão Águas da Serra, no Graminha somente no período seco nos pontos 2 e 6 os valores foram excedidos.

Ainda sobre as amostras de sedimento os resultados de Níquel ultrapassaram os limites sugeridos no ponto 5 do Águas da Serra no período seco e no ponto 6 do Graminha no período Seco. Os resultados de Cobre foram excedidos em ambos mananciais no ponto 5 no período seco. Os resultados de Chumbo foram ultrapassados em todos os pontos do Águas da Serra e no ponto 1 do período úmido e nos pontos 2 e 3 no período seco do Graminha.

6.8 DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS

Foram avaliados os seguintes parâmetros: Condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, Turbidez, Temperatura e Oxigênio Dissolvido (OD). As amostras foram realizadas mensalmente durante o período de 3 anos.

Os resultados encontrados foram comparados aos valores estabelecidos no Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1977) e na Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). Os limites de detecção dos métodos são: Condutividade ($0,41 \mu\text{S.cm}^{-1}$), DQO (6 mg.L^{-1}), pH (0,1), Turbidez ($0,1 \text{ NTU}$), Temperatura ($0,1 ^\circ\text{C}$) e OD ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

Nas Figuras 6.34, 6.35, 6.36, 6.37, 6.38 e 6.39 são apresentadas respectivamente os resultados do monitoramento da Condutividade, DQO, OD, pH,

Temperatura e Turbidez durante o período de outubro de 2003 a setembro de 2006 no Ribeirão Águas da Serra. Nas tabelas 6.23 a 6.28 são apresentados os valores da média, desvio padrão, valor mínimo, valor máximo, mediana, variância e coeficiente de variação para as variáveis físico-químicas descritas anteriormente.

Da mesma forma, as Figuras 6.40, 6.41, 6.42, 6.43, 6.44 e 6.45 apresentam respectivamente os resultados do Ribeirão Graminha, enquanto que as tabelas 6.29 a 6.35 apresentam alguns dados estatísticos para as mesmas variáveis físico-químicas. Nas figuras contemplando os parâmetros de OD, pH, Turbidez foi sinalizado os valores estabelecidos pelas legislações vigentes.

No mês de fevereiro de 2004 não foram realizadas as coletas nos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 no Ribeirão Águas da Serra. A medição de temperatura passou a ser realizada em todos os pontos a partir de junho de 2005 no Ribeirão Águas da Serra e a partir de janeiro de 2006, no Ribeirão Graminha.

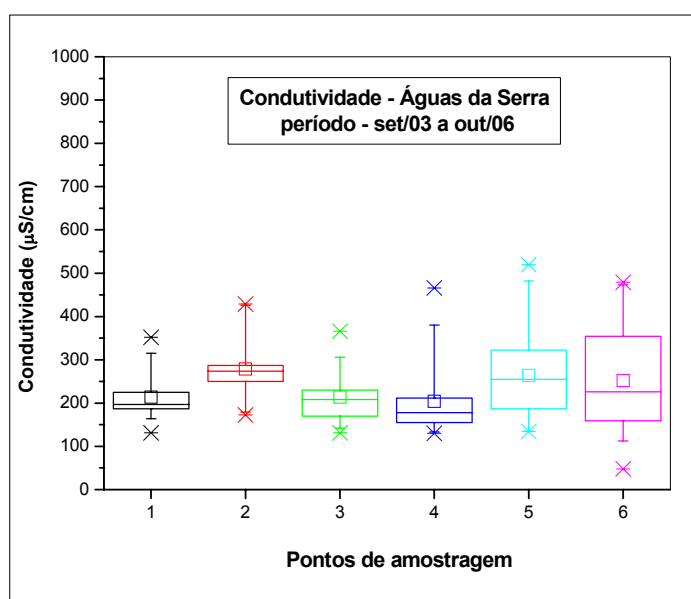


Figura 6.34 - Condutividade do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.23 – Estatística descritiva para a variável Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	213,7	278,7	213,5	204,3	263,8	251,8
Desvio Padrão	46,4	55,6	50,9	78,6	95,3	118,5
Valo Mínimo	131,0	172,5	131,1	130,0	134,4	48,0
Valor Máximo	352,0	429,0	366,0	466,0	520,0	479,0
Mediana	199,1	274,0	210,0	182,5	256,5	226,0
Variância	2157,0	3095,6	2587,8	6178,5	9088,3	14043,4
Coeficiente de Variação (%)	21,7	20,0	23,8	38,5	36,1	47,1

Como pode ser visto pela Figura 6.34 e Tabela 6.23 os valores médios da condutividade para os pontos de amostragem do ribeirão Águas da Serra variou de 204,3 $\mu\text{S/cm}$ (ponto 4) a 278,8 $\mu\text{S/cm}$ (ponto 2). O coeficiente de variação da condutividade foi maior para o ponto 6 enquanto que a menor variação foi observada no ponto 2.

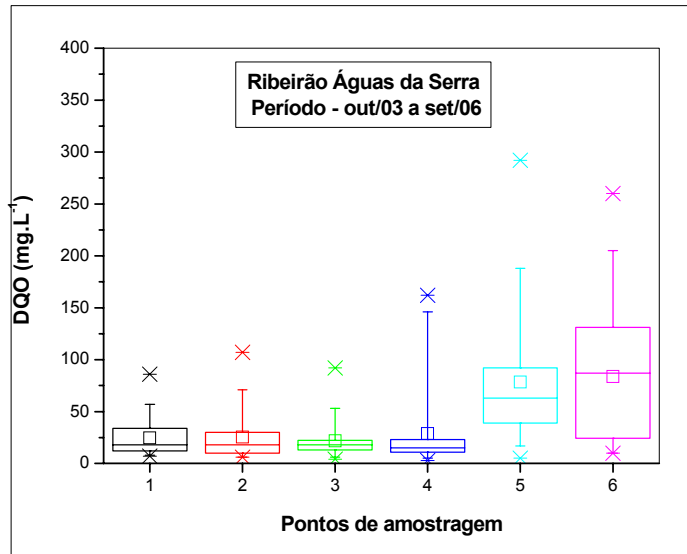


Figura 6.35 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.24 – Estatística descritiva para a variável Demanda Química de Oxigênio (mg.L⁻¹) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Demanda Química de Oxigênio (mg.L ⁻¹)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	24,8	25,4	21,7	28,9	78,5	83,8
Desvio Padrão	17,3	21,0	16,7	37,1	57,6	63,8
Valo Mínimo	7,0	6,0	4,0	3,0	5,0	10,0
Valor Máximo	86,0	107,0	92,0	162,0	292,0	260,0
Mediana	18,0	19,0	18,5	15,0	65,5	87,0
Variância	301,0	440,1	277,3	1377,1	3322,1	4073,4
Coeficiente de Variação (%)	70,0	82,4	76,8	128,6	73,4	76,1

Os valores médios da demanda química de oxigênio foram significativamente maiores para os pontos 5 e 6 no ribeirão Águas da Serra, conforme pode ser visto pela Tabela 6.34 e Figura 6.35.

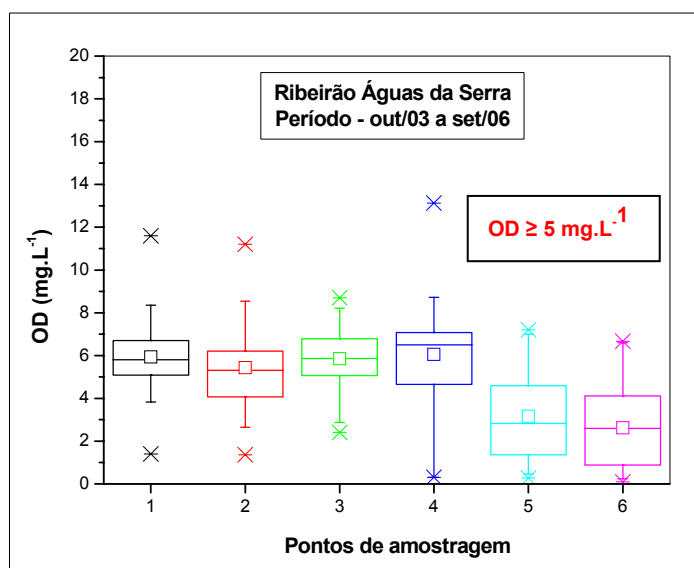


Figura 6.36 – Oxigênio Dissolvido (OD) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.25 – Estatística descritiva para a variável Oxigênio Dissolvido (mg.L⁻¹) do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	5,9	5,4	5,8	6,1	3,2	2,6
Desvio Padrão	1,6	1,9	1,5	2,5	2,1	1,9
Valo Mínimo	1,4	1,4	2,4	0,3	0,3	0,1
Valor Máximo	11,6	11,2	8,7	13,1	7,2	6,7
Mediana	5,8	5,3	5,9	6,5	2,9	2,6
Variância	2,6	3,4	2,2	6,0	4,2	3,7
Coeficiente de Variação (%)	27,3	34,2	25,4	40,5	64,8	73,5

Quanto ao Oxigênio Dissolvido a legislação estabelece valores acima de 5 mg.L⁻¹ e como podemos verificar pela Figura 6.36 e Tabela 6.25 os valores médios para os pontos 5 e 6 estão abaixo deste limite confirmando a degradação da qualidade do manancial nestes locais.

Segundo a legislação o pH deve variar entre 6 e 9 e como podemos verificar pela Figura 6.37 e Tabela 6.26 os valores médios para todos os locais de amostragem está na faixa de 7,0. Entretanto quando verificamos os valores mínimos e máximos encontramos valores de 5,53 e 8,23 respectivamente. O coeficiente de variação ficou abaixo de 6,2%.

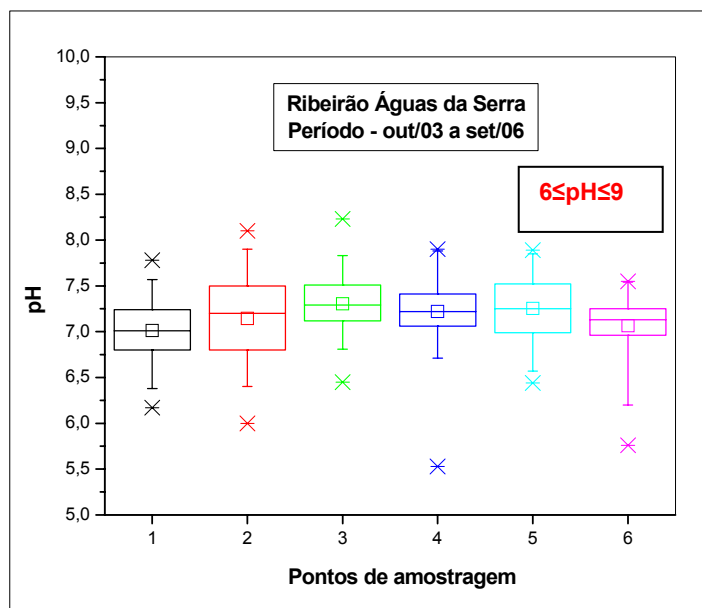


Figura 6.37 - pH do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.26 – Estatística descritiva para a variável pH do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	pH					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	7,01	7,14	7,30	7,22	7,25	7,07
Desvio Padrão	0,34	0,44	0,34	0,42	0,36	0,35
Valo Mínimo	6,17	6,00	6,45	5,53	6,44	5,76
Valor Máximo	7,78	8,10	8,23	7,90	7,89	7,55
Mediana	7,02	7,20	7,30	7,23	7,27	7,13
Variância	0,11	0,19	0,11	0,17	0,13	0,12
Coeficiente de Variação (%)	4,82	6,16	4,61	5,76	5,01	4,99

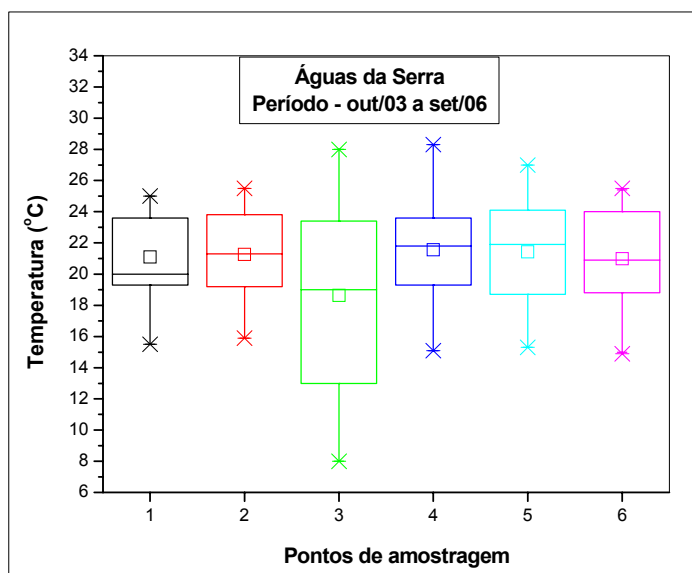


Figura 6.38 - Temperatura do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.27 – Estatística descritiva para a variável Temperatura do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Temperatura (°C)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	21,1	21,3	18,6	21,6	21,4	21,0
Desvio Padrão	2,7	2,9	6,1	3,3	3,4	3,4
Valo Mínimo	15,5	15,9	8,0	15,1	15,3	14,9
Valor Máximo	25,0	25,5	28,0	28,3	27,0	25,5
Mediana	20,0	21,3	19,1	21,8	21,9	20,9
Variância	7,5	8,3	36,7	10,8	11,3	11,3
Coeficiente de Variação (%)	13,0	13,5	32,5	15,3	15,7	16,0

Quanto a temperatura o ponto 3 foi o que apresentou maior variação, sendo o valor mínimo de 8°C e máximo de 28°C com uma média de 18,6°C, como consequência este foi o ponto com maior coeficiente de variação (32,5%). Para os outros locais de amostragem a temperatura média foi praticamente a mesma, na faixa de 21°C e os coeficientes de variação na faixa de 13 a 16%.

Para a variável turbidez o ribeirão Águas da Serra apresentou valores médios acima do valor recomendado (40 NTU) para os pontos 5 e 6, enquanto que para os outros locais os valores médios estão de acordo com a legislação. Entretanto se observarmos os valores máximos podemos verificar valores muito acima do valor recomendado pela legislação.

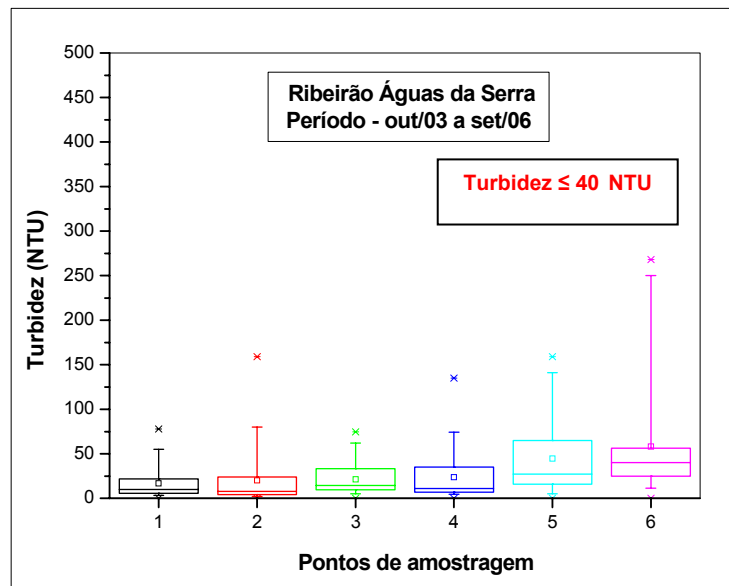


Figura 6.39 - Turbidez do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.28 – Estatística descritiva para a variável Turbidez do Ribeirão Águas da Serra de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Turbidez (NTU)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	16,8	20,1	21,1	23,7	44,5	58,1
Desvio Padrão	16,7	29,5	17,1	27,3	41,2	60,9
Valo Mínimo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Valor Máximo	77,8	159,0	74,7	135,0	159,0	268,0
Mediana	9,9	7,8	14,3	11,0	27,3	40,0
Variância	278,9	870,3	293,6	742,7	1697,5	3703,4
Coeficiente de Variação (%)	99,4	147,0	81,1	115,1	92,6	104,8

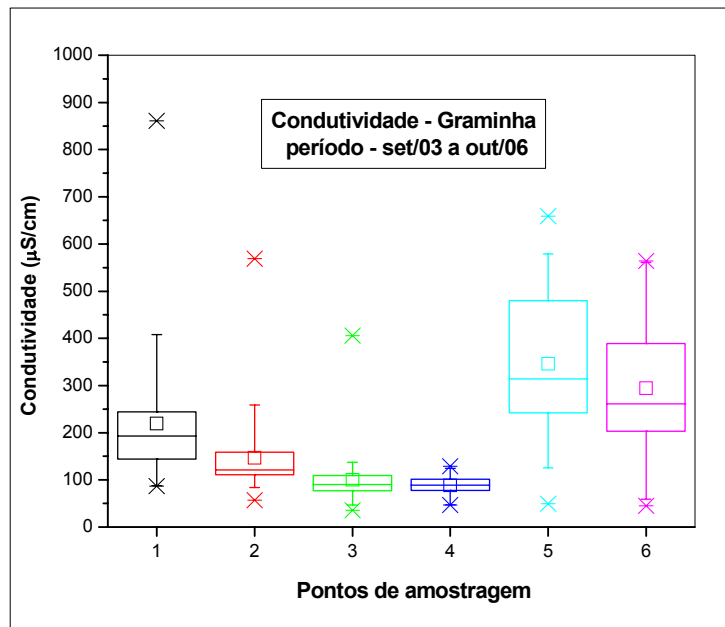


Figura 6.40 - Condutividade do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.29 – Estatística descritiva para a variável Condutividade do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Condutividade (µS/cm)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	219,6	146,8	100,1	88,5	346,3	294,5
Desvio Padrão	135,0	84,9	57,9	19,5	139,6	128,2
Valo Mínimo	86,4	56,8	35,4	46,5	49,7	44,8
Valor Máximo	861,0	569,0	406,0	129,0	659,0	564,0
Mediana	193,0	121,0	90,2	89,0	314,0	261,0
Variância	18225,9	7199,8	3353,2	379,4	19499,0	16447,9
Coeficiente de Variação (%)	61,5	57,8	57,8	22,0	40,3	43,6

Como pode ser visto pela Figura 6.40 e Tabela 6.29 os valores médios da condutividade para os pontos de amostragem do ribeirão Graminha variou de 88,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ponto 4) a 346,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ponto 5). O coeficiente de variação da condutividade foi maior para os pontos 1, 2 e 3, 6 enquanto que a menor variação foi observada no ponto 4.

Os valores médios da condutividade para o Graminha em alguns pontos estão abaixo dos observados para o ribeirão Águas da Serra.

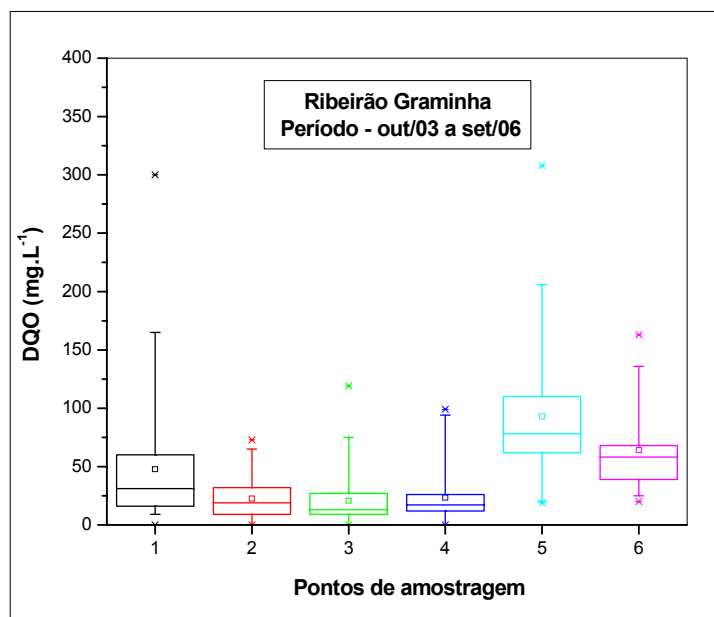


Figura 6.41 – Demanda Química de Oxigênio (DQO) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Pela Tabela 6.30 e Figura 6.41 podemos verificar que os valores médios da DQO para o Graminha variaram de 20,7 mg.L^{-1} (ponto 3) a 92,9 mg.L^{-1} (ponto 5). Os valores máximos observados foram de 73,0 mg.L^{-1} (ponto 2) a 308,0 mg.L^{-1} (ponto 5) indicando uma grande variabilidade na demanda química de oxigênio.

Tabela 6.30 – Estatística descritiva para a variável Demanda Química de Oxigênio do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Demanda Química de Oxigênio (mg.L ⁻¹)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	47,8	22,5	20,7	23,5	92,9	64,1
Desvio Padrão	54,1	18,0	22,8	21,8	53,8	35,2
Valo Mínimo	0,0	0,0	0,0	0,0	19,0	20,0
Valor Máximo	300,0	73,0	119,0	99,0	308,0	163,0
Mediana	31,0	19,0	13,0	17,0	78,0	58,0
Variância	2924,0	325,5	518,4	474,6	2896,7	1240,0
Coeficiente de Variação (%)	113,1	80,2	109,9	92,8	58,0	54,9

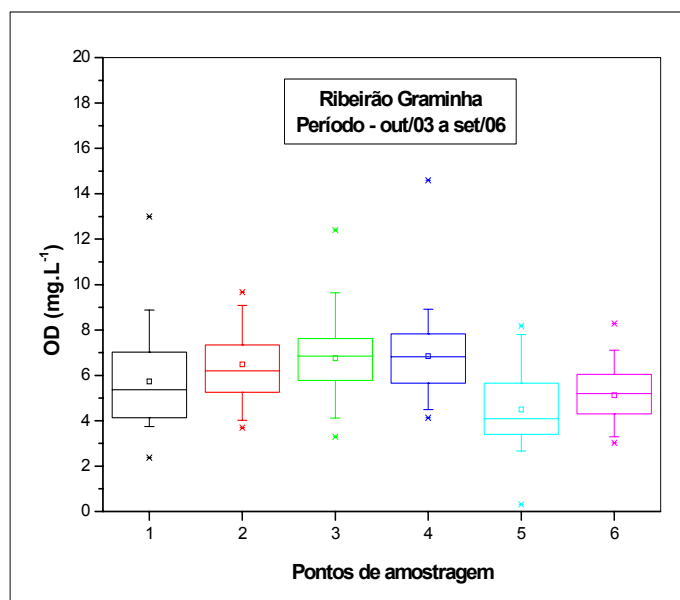


Figura 6.42 – Oxigênio Dissolvido (OD) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.31 – Estatística descritiva para a variável Oxigênio Dissolvido (mg.L^{-1}) do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Oxigênio Dissolvido (mg.L^{-1})					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	5,7	6,5	6,8	6,8	4,5	5,1
Desvio Padrão	1,9	1,5	1,8	1,9	1,6	1,2
Valo Mínimo	2,4	3,7	3,3	4,1	0,3	3,0
Valor Máximo	13,0	9,7	12,4	14,6	8,2	8,3
Mediana	5,4	6,2	6,8	6,8	4,1	5,2
Variância	3,8	2,4	3,1	3,4	2,7	1,5
Coeficiente de Variação (%)	34,0	23,8	26,0	27,0	36,7	23,6

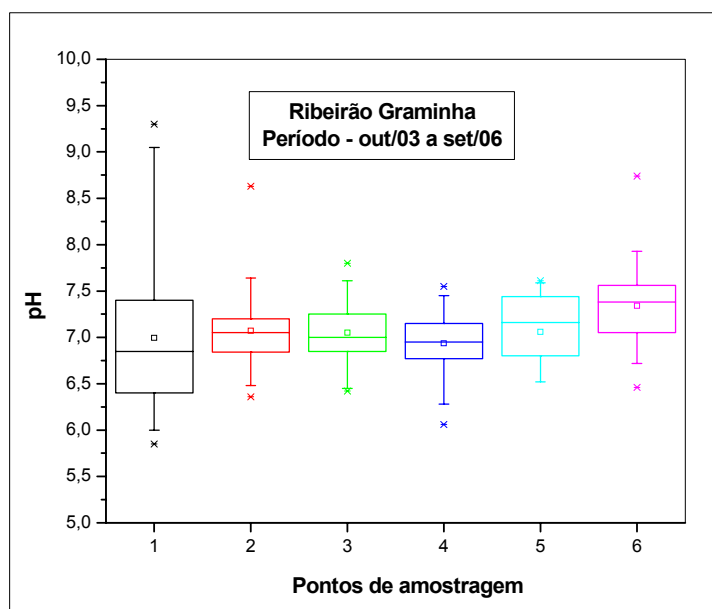


Figura 6.43 - pH do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Quanto ao Oxigênio Dissolvido o ponto 5 do Graminha apresentou valor médio de 4,5 mg.L⁻¹, máximo de 8,2 mg.L⁻¹ e mínimo de 0,3 mg.L⁻¹ (Figura 6.42 e Tabela 6.31). Como o valor estabelecido pela legislação para o parâmetro OD devem ser superior a 5 mg.L⁻¹ podemos verificar que o ponto 5 não está em conformidade com a legislação vigente no que se refere ao índice de oxigênio dissolvido.

Tabela 6.32 – Estatística descritiva para a variável pH do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	pH					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	7,0	7,1	7,1	6,9	7,1	7,3
Desvio Padrão	0,8	0,4	0,3	0,3	0,7	0,4
Valo Mínimo	5,9	6,4	6,4	6,1	3,6	6,5
Valor Máximo	9,3	8,6	7,8	7,6	7,6	8,7
Mediana	6,9	7,1	7,0	7,0	7,2	7,4
Variância	0,6	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2
Coeficiente de Variação (%)	11,3	6,0	4,5	4,4	9,6	5,6

Os valores médios do pH para todos os locais de amostragem no ribeirão Graminha estão na faixa de 7,0. Segundo a legislação o pH deve variar entre 6 e 9 e como podemos verificar pela Figura 6.43 e Tabela 6.32 foram observados valores mínimo e máximo de 3,6 e 9,3, respectivamente. Entretanto se comparamos os valores médios do pH para os dois ribeirões não verificamos uma diferença significativa.

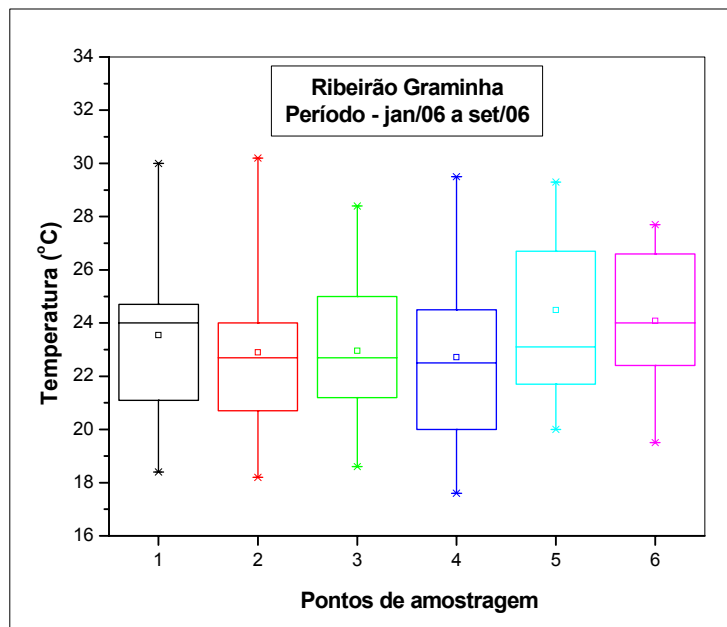


Figura 6.44 - Temperatura do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Tabela 6.33 – Estatística descritiva para a variável Temperatura do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Temperatura (°C)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	23,6	22,9	23,0	22,7	24,5	24,1
Desvio Padrão	3,2	3,2	2,8	3,3	3,1	2,8
Valo Mínimo	18,4	18,2	18,6	17,6	20,0	19,5
Valor Máximo	30,0	30,2	28,4	29,5	29,3	27,7
Mediana	24,2	22,9	23,0	22,6	24,0	24,0
Variância	10,2	10,4	7,9	11,1	9,7	7,9
Coeficiente de Variação (%)	13,6	14,1	12,2	14,7	12,7	11,7

Os valores médios de temperatura para o ribeirão Graminha não variaram significativamente, a temperatura mínima observada foi de 18,2°C e a máxima de 30,2°C conforme mostram a Figura 6.44 e Tabela 6.33. Em relação ao ribeirão Águas da Serra os valores médios da temperatura foram ligeiramente superiores e o coeficiente de variação na faixa de 12 a 14%.

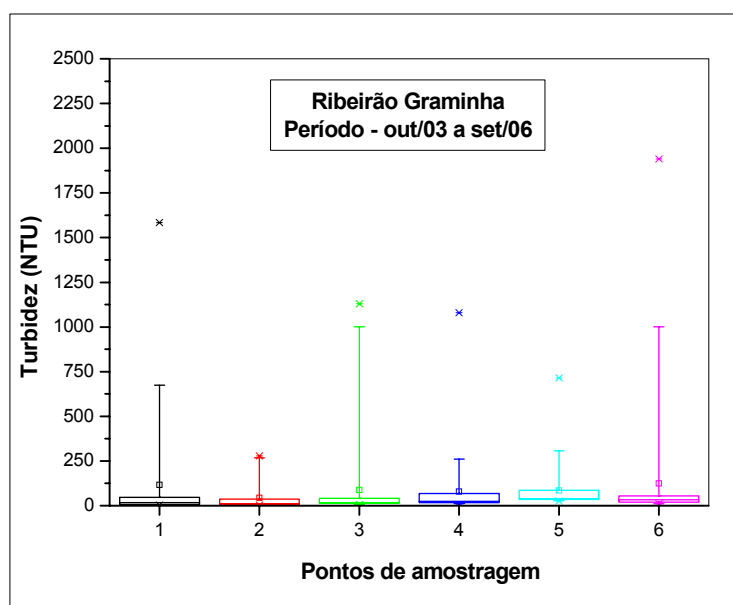


Figura 6.45 - Turbidez do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

Para o parâmetro turbidez, o ribeirão Graminha apresentou valores médios acima do valor recomendado (≤ 40 NTU) para todos os pontos de amostragem. Entretanto se observarmos os valores máximos podemos verificar valores muito acima do valor recomendado pela legislação, na faixa de 279 a 1240 NTU. Comparando-se os valores médios da turbidez dos dois ribeirões podemos verificar que o ribeirão Graminha apresenta em todos os pontos amostrados uma qualidade inferior ao Águas da Serra.

Tabela 6.34 – Estatística descritiva para a variável Turbidez do Ribeirão Graminha de outubro de 2003 a setembro de 2006.

	Turbidez (NTU)					
	Pontos de amostragem					
	1	2	3	4	5	6
Média	115,9	44,6	88,5	79,0	84,4	123,9
Desvio Padrão	296,1	76,6	246,1	184,5	122,5	356,7
Valo Mínimo	2,8	3,0	5,5	4,7	25,0	10,0
Valor Máximo	1584,0	279,0	1130,0	1080,0	714,0	1940,0
Mediana	17,3	10,0	16,5	24,0	40,0	33,5
Variância	87678,9	5871,7	60583,9	34030,0	15008,4	127261,5
Coeficiente de Variação (%)	255,6	171,9	278,2	233,5	145,1	287,9

6.9 DETERMINAÇÕES DAS VARIÁVEIS CLIMATOLÓGICAS

As precipitações foram medidas diariamente, as médias mensais do ano de 2003, 2004, 2005 e 2006, podem ser observadas na Figura 6.46.

Como podemos observar pela Figura 6.46 o período seco e húmido na cidade de Limeira são bem caracterizados pela quantidade de precipitação, sendo os meses de junho, julho e agosto os mais secos e os meses de dezembro, janeiro e fevereiro os de maior precipitação.

As temperaturas máxima e mínima foram medidas diariamente, as variações das médias mensais do ano de 2003, 2004, 2005 e 2006, podem ser observadas nas Figuras 6.47 e 6.48, enquanto que na tabela 6.35 são apresentados alguns parâmetros estatísticos para a média mensal das temperaturas mínimas e máximas.

As umidades relativas máximas e mínimas foram medidas diariamente, as variações das médias mensais dos anos de 2005 e 2006, podem ser observadas nas Figuras 6.49 e 6.50. Uma análise estatística destas variáveis climatológicas é apresentada na Tabela 6.36.

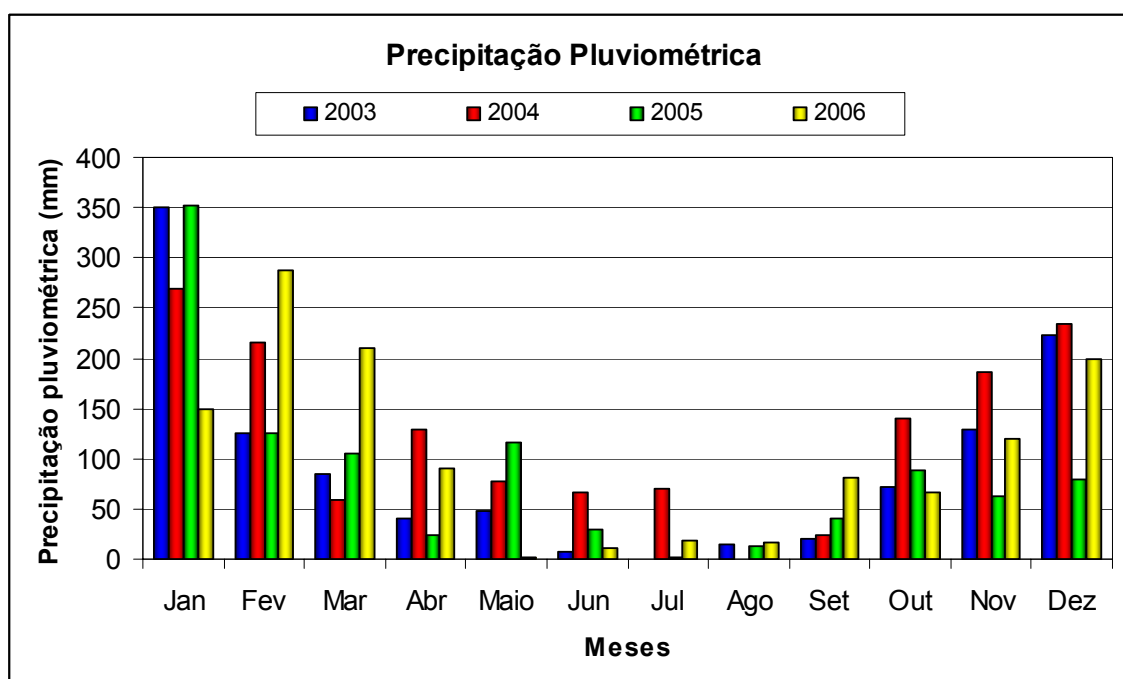


Figura 6.46 – Variação da média mensal da precipitação pluviométrica (mm) nos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.

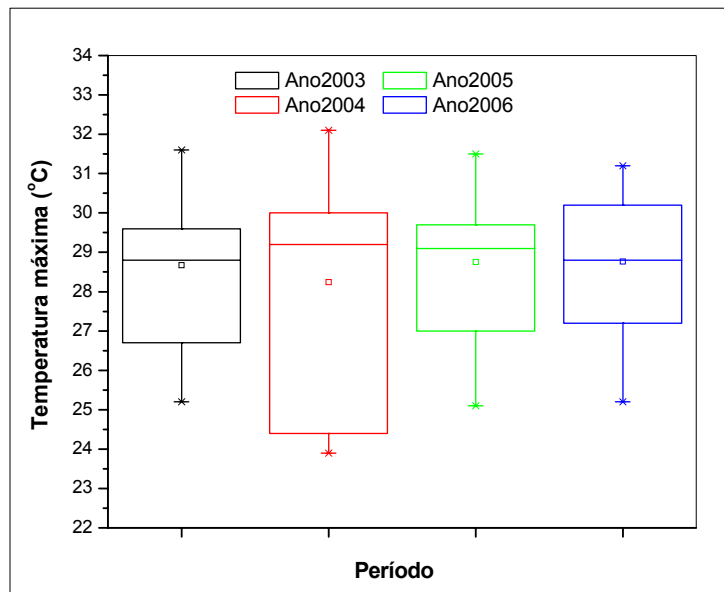


Figura 6.47 – Variação média mensal da temperatura máxima dos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.

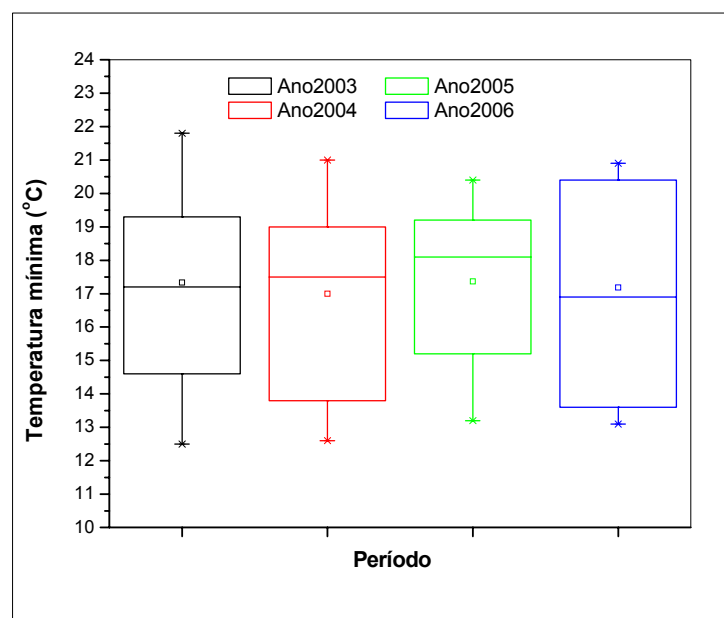


Figura 6.48 – Variação média mensal da temperatura mínima dos anos de 2003, 2004, 2005 e 2006.

Tabela 6.35 – Estatística descritiva para as temperaturas mínima e máxima na cidade de Limeira no período de 2003 a 2006.

	Temperatura (°C)							
	2003		2004		2005		2006	
	min	Max	min	max	min	max	min	max
Média	17,3	28,7	17,0	28,2	17,4	28,8	17,2	28,8
Desvio padrão	3,1	1,9	3,0	2,8	2,3	1,9	3,1	1,9
Valor mínimo	12,5	25,2	12,6	23,9	13,2	25,1	13,1	25,2
Valor máximo	21,8	31,6	21,0	32,1	20,4	31,5	20,9	31,2
Mediana	17,5	29,0	17,8	29,3	18,1	29,3	17,6	29,1
Variância	9,5	3,5	8,8	7,6	5,3	3,7	9,4	3,7
Coefficiente de variação (%)	17,7	6,6	17,4	9,8	13,3	6,7	17,9	6,6

Como pode ser verificado pela Tabela 6.35 as médias das temperaturas mínima e máxima para a cidade de Limeira foi praticamente a mesma no período analisado. A média da temperatura mínima foi de 17°C e a máxima de 28°C.

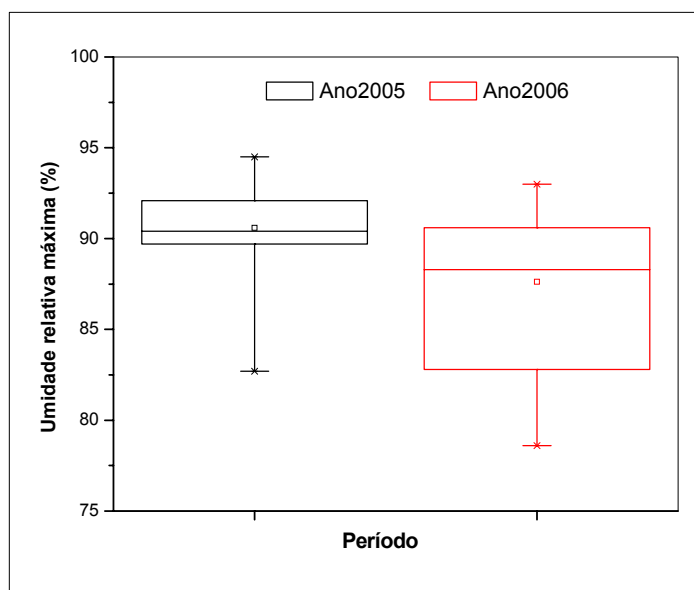


Figura 6.49 – Variação da umidade relativa máxima (%) dos anos de 2005 e 2006.

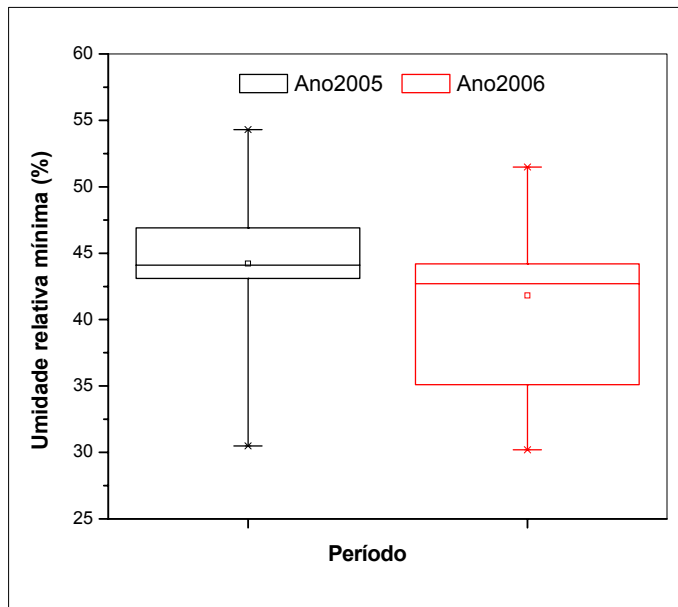


Figura 6.50 – Variação da umidade relativa mínima (%) dos anos de 2005 e 2006.

Tabela 6.36 – Estatística descritiva para as umidades relativas mínima e máxima na cidade de Limeira nos anos de 2005 e 2006.

	Umidade Relativa (%)			
	2005		2006	
	min	max	min	max
Média	44,2	90,6	41,8	87,6
Desvio padrão	5,9	3,0	6,0	4,6
Valor mínimo	30,5	82,7	30,2	78,6
Valor máximo	54,3	94,5	51,5	93,0
Mediana	44,3	90,7	42,8	88,7
Variância	35,2	8,8	36,5	21,5
Coefficiente de variação (%)	13,4	3,3	14,4	5,3

No ano de 2005 as médias das umidades relativas mínima e máxima foram superiores as de 2006. Os coeficientes de variação para a umidade relativa máxima mostram que houve uma pequena variação neste parâmetro conforme mostra a Tabela 6.36. O mesmo comportamento foi observado para a umidade relativa mínima a qual também apresentou coeficientes de variação de 13,4 e 14,4% para os anos de 2005 e 2006, respectivamente.

7 DISCUSSÃO

Nos trabalhos de investigação das características da área de estudo e nas coletas das amostras, foi observado não havia mata ciliar nas proximidades dos mananciais tampouco nas distâncias previstas na legislação vigente, além disso haviam edificações e ruas nas áreas definidas como APPs.

Nas faixas marginais dos mananciais haviam resíduos em geral (domésticos, oriundos de construção civil e de comércios). Nos pontos 1 e 2 do ribeirão Graminha o manancial é cercado com arame farpado com o intuito da população do entorno não depositar resíduos diretamente no manancial, todavia, mesmo nestes pontos, observou-se vestígios de resíduos domésticos.

No ribeirão Graminha observou-se uma significativa contribuição de águas pluviais, o manancial apresenta características físicas de grandes variações de vazão em curto espaço de tempo. É importante realizar (i) ações que propiciem maior infiltração da água da chuva, como: alterações no revestimento da malha viária da região, a construção de parques, praças, áreas arborizadas, entre outras; e (ii) a revisão do mapa das galerias pluviais, prevendo à dispersão dos pontos de recebimento de águas pluviais nos mananciais; diminuindo, assim, o volume de água e sua velocidade de escoamento para o manancial.

Alguns pontos de amostragem apresentavam dificuldades em seu acesso, todavia as preocupações mais relevantes no momento da coleta foram com os riscos associados aos resíduos presentes nas proximidades dos mananciais e pelo fato que alguns pontos de coletas eram locais popularmente conhecidos pelos altos índices de criminalidade.

A preservação e preparação das amostras para posterior análise por SR-TXRF foi simples. O método analítico se mostrou eficiente, uma vez que as determinações foram feitas com êxito e que os testes de validação do método (soluções-padrão e amostras certificadas) apresentaram bons resultados.

Os resultados das análises por SR-TXRF não descrevem linearidade, mostrando que mesmo nos pontos que não recebem os efluentes da cidade há presença de metal, algumas vezes, a quantidade do poluente é maior em pontos à jusante do lançamento. Os resultados descritos mostram uma tendência de piora na qualidade do sedimento no período seco do ribeirão Graminha, no ribeirão Águas da Serra essa tendência é menor. Essa tendência pode ocorrer porque no período seco há menor interferência do arraste de material pela chuva e o volume de água dos mananciais é menor, caracterizando a presença de metais nos sedimentos por despejos nos mananciais.

Os resultados apontam para um quadro de poluição antrópica oriunda das águas pluviais, resíduos em geral e de lançamentos clandestinos nos mananciais uma vez que há presença de metais nas amostras de água e sedimento mesmo nos pontos que não recebem contribuição de efluentes em concentrações superiores aos padrões legais.

A presença de Al e Fe pode ser originada parcialmente pelas características do solo da região, todavia nos solos naturais a concentração normalmente não ultrapassa os valores orientadores. A presença de metais como Fe, Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, principalmente a montante dos pontos 5 e 6, podem indicar a interferência da indústria de produção de jóias, semijoias e bijuterias nas frações ambientais de água e

sedimento dos mananciais em estudo, uma vez que esses metais são amplamente utilizados no setor citado.

A biota aquática pode sofrer efeitos de bioacumulação, além disso, o uso em irrigações e dessedentação de animais usando esses mananciais não é recomendada devido à toxicidade dos metais. Os metais presentes no sedimento estão, de certa forma, imobilizado; todavia como os mananciais possuem contribuições externas diversas, há o risco desses metais serem mobilizados para água.

Os resultados do monitoramento dos parâmetros físico-químico mostram que tanto para o ribeirão Águas da Serra quanto o ribeirão Graminha os parâmetros de condutividade elétrica e DQO variaram muito ao longo do monitoramento, mesmo nos pontos à jusante do lançamento de efluente, sugerindo uma interferência oriunda das galerias pluviais ou de lançamentos clandestinos. Os valores de temperatura variaram conforme a sazonalidade, todavia observou-se que há tendência de aumento de temperatura após o lançamento do efluente tratado no ribeirão Graminha. Os resultados de OD apresentaram grandes variações, o ribeirão Águas da Serra teve resultado pior que o ribeirão Graminha uma vez que com maior frequência apresentou resultados de OD inferior a 5 mg.L^{-1} . O monitoramento do pH dos mananciais mostra que, na grande maioria dos dados, o pH se manteve dentro dos padrões estabelecido pela legislação vigente, durante todo o monitoramento o ribeirão Graminha apresentou desconformidade em três amostragens realizadas no ponto 1 e o ribeirão Águas da Serra em duas amostragens nos pontos 1 e 6. Os resultados de turbidez mostram grande variação entre os períodos de avaliação, muitas vezes extrapolando o limite estabelecido pela legislação, observa-se uma tendência de aumento de turbidez nos pontos à jusante do lançamento de efluentes.

Os resultados físico-químicos mostraram que mesmo nos pontos a montante do lançamento de efluentes a qualidade do manancial varia significativamente, essa variação pode ser oriunda da contribuição das águas pluviais ou de lançamentos clandestinos.

Os dados climatológicos de temperatura e umidade relativa apresentaram resultados normais ao longo do tempo quando considerado as variações sazonais. Os dados de precipitação caracterizam os períodos seco e úmido com normalidade.

O município possui plano para melhorar no quadro de tratamento de esgoto, todavia faz-se necessário buscar meios de evitar o lançamento clandestino de efluentes diretamente nos mananciais. A população deve ser orientada sobre seu papel na conservação e recuperação das áreas dos mananciais, envolver a sociedade nesse tema é a única forma de fazer com que as ações perdurem. Além disso, se faz necessário a revisão do Plano Diretor considerando os vetores de crescimento, o planejamento do uso e ocupação do solo e o gerenciamento dos mananciais presentes na cidade.

8 CONCLUSÃO

Há necessidade de planejamento no uso e ocupação do solo visando: (i) o cumprimento à legislação no que concerne as APPs; (ii) a diminuição da quantidade e velocidade que de águas pluviais chegam nos mananciais; e (iii) educar a população sobre o seu papel na recuperação e conservação da qualidade dos mananciais e da área do entorno;

Este estudo avaliou a qualidade da água e do sedimento dos ribeirões Graminha e Águas da Serra, localizados no município de Limeira, São Paulo. A técnica analítica utilizada foi eficiente para a determinação de poluentes na água e no sedimento dos ribeirões Graminha e Águas da Serra, com limites de detecção inferiores ao de técnicas analíticas convencionais, como AAS e ICP-MS.

Os resultados de metais e das variáveis físico-químicas apontam para valores acima do estabelecido pela legislação tanto para água quanto para os sedimentos em ambos mananciais, inclusive nos pontos à montante do lançamento de efluentes, mostrando, assim, que a qualidade dos mananciais sofre influência direta pela contribuição pluvial e lançamentos clandestinos de resíduos e efluentes.

Os resultados apresentados subsidiam pontos de partida para o gerenciamento da qualidade da água dos mananciais e da área do entorno. Urge a necessidade de política públicas visando ações para recuperar as matas ciliares, educar e orientar a população sobre as questões ambientais, buscar meios para evitar o lançamento de efluentes clandestinos nas galerias pluviais ou diretamente no manancial e adequar a situação dos sistemas de tratamentos existente nas microbacias estudadas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUAS DE LIMEIRA. **Relatório anual**. Centro de Operações Técnicas da Águas de Limeira. Limeira, 2007.

AGRITEMPO. **Sistema de Monitoramento Agrometeorológico**. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br>. Acesso em: 27/04/2007.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic Press, New York, 1995. 368p.

ALJÓIAS. **Associação Limeirense de Jóias**. Disponível em: http://www.aljoias.com.br/site_br/imprensa_polo.php. Acesso em: 23/04/2007.

AWWA (American Water Works Assn); **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., American Public Health Association (APHA) and Water Environment Federation (WEF), New York, 1995

BARRETTO, A. S. **Estudo da distribuição de metais em ambiente lótico, com ênfase na assimilação pelas comunidades biológicas e na sua quantificação no sedimento de na água**. 1999. 276p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BERTON, R. S. **Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados.**

In: BETTIOL, W. e CAMARGO, O. A (eds) Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, 2000. p. 259-268.

BOUMANS, P.; PRANGE, A. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. THE FOURTH WORKSHOP ON TXRF, Geesthacht, 1992. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 107-109, 1993.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Portaria nº 40, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento que estabelece normas para Níveis de Dosagens Diárias de Vitaminas e Minerais em Medicamentos. **Diário Oficial da União (DOU)**, Poder Executivo, Brasília, 15 jan. 1998.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 303 de 20 de março de 2002. Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. **Diário Oficial da União (DOU)**, Brasília, 13 mai. 2002.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS). Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de portabilidade, e dá outras providências. **Diário oficial da União (DOU)**, Brasília, n. 59, p 266-270, 26 mar. 2004.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário oficial da União (DOU)**, Brasília, 17 mar. 2005.

CAPRA, F., **O ponto de mutação: a ciência, a sociedade e a cultura emergente.** Editora Cultrix, (Original: The turning point, tradução: Newton Roberto Eichémberg), São Paulo. 9ª Edição, 1993. 447p.

- CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 247p.
- _____. **Relatório de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo - 2002**. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. (Série Relatórios), 2003. 273 p.
- _____. **Bijutérias. Série P + L**. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. 2005a. 54p.
- _____. Decisão da Diretoria nº 195-2005- 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. São Paulo, 2005b. 4p.
- _____. **Relatório de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo - 2004**. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. (Série Relatórios), 2005c. 307p.
- _____. **Relatório de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo - 2005**. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. (Série Relatórios), 2006. 488 p.
- COSTA, A. C. M.; ANJOS, M. J.; MOREIRA, S.; LOPES, R. T.; DE JESUS, E. F. O. - Análise Multielementar de água mineral utilizando TXRF com radiação síncrotron. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v 4, n 3, p. 782-785, 2002.
- COSTA, L.M. da. Solos: Temos de evoluir para uma visão mais abrangente. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.13, n.147, p.79-80, 1987.
- CSUROS, M. **Environmental sampling and analysis: Lab Manual**. Boca Raton, Lewis Publishers. 1997. 373p.
- DUFFS, J. H. “Heavy metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n.5, p.793-807, 2002.

- ESTEVEES, F.A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. p. 190-207.
- FAZZA, E. V.; LENCI, R. J. S. **Sistema de Gestão para os Resíduos de Construção Civil e Demolição em Limeira - SP**. 2006. 64p. Monografia (Gerenciamento Ambiental). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- GROKE, M. C. T. ; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Intemperismo e formação de solos. In:_____Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Taioli, F.; Toledo, M. C. M. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de textos. 2000. 557p.
- IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Especificações e Normas Gerais para Levantamentos Geodésicos**. Coletânea das Normas Vigentes. Rio de Janeiro, 1998.
- LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P. Quantitative total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation. **X-Ray Spectrometry**, 23, p. 173-177, 1994.
- LICHT, O. A. B. **Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro. 1998. 236p.
- LIMEIRA (Município). Plano Diretor. **Lei Complementar Nº 199, de 11 de setembro de 1998**. Prefeitura Municipal de Limeira. Secretaria Executiva de Governo e Desenvolvimento. Limeira, 1998. 143p.
- MARKOWICZ, A.; HASELBERGER, N.; DARGIE, M.; TAJANI, A.; TCHANTCHANE, A.; VALKOVIC, V.; DANESI, P.R. Application of X-ray fluorescence spectrometry in assessment of environmental pollution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 206(2), p. 269-277, 1996.
- MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters**, Springer Verlag. 1984. 268p.

- MORAES, M. P. G. **Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de raios X**. 2003. 50p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- MOREIRA, S.; JESUS, E. F. O.; VIVES, A. E. – Limite mínimo de detecção por ED-XRF e TXRF com excitação por Radiação Síncrotron. **Avances em Análisis por Técnicas de Rayos X**. v. 12, p. 75-80, 2002.
- MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR – TXRF. **Instrumentation Science e Technology**, v. 33, n 1, p. 73–85, 2005.
- MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. - Evaluation of element availability in bottom sediments by synchrotron total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 270, n. 1, p. 87-91, 2006.
- MOZETO, A. A. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragem e Análises Biogeoquímicas. In_____. **Amostragem em Limnologia**. São Carlos: Editora RiMa, 2005. cap. 18, p. 265-320.
- MUKHTAR, M. R.; RAO, G. M. M, GAMRA N. S. Respiratory effects of occupational exposure to tobacco dust. **Respiration**. p. 271-276, 1991.
- NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999. 33p.
- OLIVEIRA, J. B.; MENK, J. R; BARBIERI, J. L. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: quadrícula de Campinas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 1977.

PIRES, H. **Sistema de Suporte a Decisões para Gerenciamento da Quantidade e Qualidade das Águas das Bacias do Piracicaba, Capivari e Jundiaí**. Laboratório de Sistema de Suporte a Decisões (LabSid). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004. CD-ROM.

PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 437-452, 1989.

PRANGE, A.; KRAMER, K.; REUS, U. Determination of element impurities in ultrapure reagents by total reflection X-ray spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 46B, p.1385, 1991.

SANTOS, R. F. dos **Planejamento Ambiental: Teoria e prática**. Oficina de textos, São Paulo. 2004. 184p.

SAMPAIO, S. E. K. **Sistemas Locais de Produção: estudo de caso da Indústria de Jóias e Bijuterias de Limeira (SP)**. 2002. 71p. Monografia. Instituto de Economia. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**., São Paulo, 22 nov. 1977.

_____. Governo do Estado de São Paulo. Lei nº 9034, de 27 de dezembro de 1994. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos - PERH, a ser implantado no período 1994 e 1995, em conformidade com a Lei nº 7.663, de 30 de dezembro de 1991, que instituiu normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**. São Paulo, 27 dez. 1994.

_____. Secretaria do Meio Ambiente. Resolução SMA 13, de 19 de março de 1999. Licenciamento e controle das atividades poluidoras na região de influência do

município de Paulínia. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**. São Paulo, 19 mar. 1999.

SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153p. Tese (Doutorado). IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.

STENICO, A. H. T.; SIMABUCO, S. M. – Estudo da contribuição da cidade de Valinhos, SP, na distribuição dos teores de metais pesados em águas do rio Atibaia, através da técnica da fluorescência de raios X dispersiva em energia. In: **VII Congresso Interno de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, SP, p. 103, 1999.

STOCKER H.S.; SEAGER S.L. **Química ambiental: contaminación del aire y del agua**. Ed. Blume. 1º Edición. Barcelona, 1981. 320p.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P. 8th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods – “TXRF WORKSHOP”, Viena, 2000. **Spectrochimica Acta**, 56B, p. 2003-2004, 2001.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p. 947, 1992.

TOLG, G.; KLOCKENKÄMPER, R. The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 111-127, 1993.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual**. EPA-823-B-01-002. October 2001. 208p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3050B - Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**, Revision 2, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 04 mar. 2005.

- VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; MOREIRA, S.; ZUCCHI, O. L. A. D. - Avaliação da qualidade e controle de poluição de sedimentos de lago através da técnica analítica de fluorescência de raios-X por reflexão total. In: **XIV Reunião Anual de Usuários do LNLS**, Campinas, SP, p. 234, 2004
- WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. **Analytical Chemistry**, 47(6), p. 852-855, 1975.
- YAMASHITA, D. M. 2004. **Mobilidade de arsênio e metais pesados em solos do Vale do Ribeira, Iporanga, SP**. 2004. 54p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ZAMBELLO, F. R. **Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios X**. 2001. 50p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.