



Estudo da relação do parâmetro químico no sistema das represas de Guarapiranga, Mairiporã e Billings utilizando o processo de Radiação Síncrotron

Study of the chemical parameter relationship in the Guarapiranga, Mairiporã and Billings reservoir systems using the Synchrotron Radiation process

DOI: 10.56238/isevmjv2n4-017

Recebimento dos originais: 02/08/2023

Aceitação para publicação: 23/08/2023

Ariston da Silva Melo Júnior

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8299301338155638>

Kleber Aristides Ribeiro

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8299301338155638>

Erison da Silva Melo

RESUMO

A escassez de água no mundo faz com que seja cada vez mais importante o gerenciamento correto dos recursos hídricos. Com base nessa dinâmica o trabalho teve como foco o estudo da qualidade química de três represas da Região da Cidade de São Paulo. São elas: Guarapiranga, Mairiporã e Billings. Onde o processo de análise foi realizado por radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os resultados foram promissores, onde foram detectados 15 elementos químicos: Alumínio (Al), Silício (Si), Fósforo (P), Enxofre (S), Cloro (Cl), Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Bromo (Br), Estrôncio (Sr), Estanho (Sn), Bário (Ba) e Cério (Ce). Seus valores ficaram bem abaixo dos limites denominados Valores Máximos Permissíveis (VMP) para consumo humano. Todos na ordem de microlitros (μl). Destaque para o Ferro que teve maior concentração para as represas, mas sem danos à saúde humana.

Palavras-chaves: Recursos hídricos, Poluição, Gerenciamento ambiental, Saneamento e meio ambiente.

1 INTRODUÇÃO

As crescentes demandas por novos modelos de gerenciamento de recursos naturais, decorrentes de séculos de atividades predatórias contra a natureza, têm imposto maiores responsabilidades à comunidade científica.

A qualidade da água é atualmente tema prioritário nas agendas sociais, comerciais e políticas dos governos de praticamente todas as nações.

Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas mais precisas de análises física e química da água, é além de óbvia necessidade, um desafio constante para as ciências afins.

O estudo da qualidade da água é um tema abrangente e complexo, pois existem diferentes enfoques e muitas são as variáveis atuantes na dinâmica dos corpos de água.

Cada pesquisa deve necessariamente delimitar sua exploração, relativizar o conceito de qualidade, ou seja, responder à questão: Qualidade para qual finalidade?

Desta forma, podemos estabelecer diferentes critérios para se atestar qualidade. Alguns exemplos seriam: potabilidade, preservação da vida aquática, preservação de mananciais, abastecimento urbano, uso industrial específico e uso agrícola. Essa questão é fundamental, uma vez que o estabelecimento de critérios de qualidade passa necessariamente pela definição do termo “qualidade”.

Tais critérios, por sua vez, deverão ser estabelecidos em função das características específicas de cada ambiente ou atividade. De fato, os atuais valores orientadores para solo e águas subterrâneas do Estado de São Paulo, aprovados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB-SP em 23/11/2005, já trazem especificidades como a diferenciação dos Valores de Intervenção (VI) por categoria de uso da água, no caso, agrícola, residencial e industrial.

O alto consumo de metais em vários processos industriais tem implicado no descarte de grandes quantidades desses elementos no meio ambiente, especialmente nos leitos dos rios e tributários de bacias hidrográficas. Conhecidos efeitos deletérios das altas concentrações de metais, no organismo humano e na biota, constituem-se em fonte de preocupações constantes, tanto dos órgãos governamentais pertinentes, como da sociedade em geral.

A proposta de pesquisa teve como foco identificar os possíveis metais pesados presentes e demais elementos químicos na água oriunda das represas de Guarapiranga, Mairiporã e Billings que alimentam a região da grande metrópole de São Paulo e áreas adjacentes pela técnica de radiação sincrotron.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RECURSOS HÍDRICOS E SEDIMENTARES

A distribuição de água na terra é de aproximadamente 97,57% de águas salgadas e 2,43% de águas doces. Da água doce, cerca de 0,57% estão nos rios e lagos, 24,97% em águas subterrâneas, 74,36% na forma de geleiras e icebergs nas regiões polares e 0,1% na biosfera e atmosfera (PEIXOTO e OORT, 1990).

Apenas estes números justificariam um aumento da atenção com a disponibilidade da água doce para o abastecimento das cidades e dos campos, uma vez que a população mundial aumenta,

a cada ano. Entretanto, o maior motivo de apreensão decorre da ação antropogênica, historicamente negligente em questões como o controle dos desmatamentos, das emissões industriais e residenciais, da destinação do lixo e do uso e ocupação do solo.

Uma das consequências conhecidas é a contaminação dos ambientes aquáticos.

A poluição de rios, lagos ou reservatórios pode se dar por causas naturais ou por ações decorrentes da atividade humana.

As características da água de um reservatório são resultantes da interação de um intrincado conjunto de fatores.

Dois tipos se destacam: Fatores naturais e fatores humanos. Dentre os naturais estão: o aspecto geológico, o ciclo climático, e a dinâmica ecológica.

A intervenção humana pode se dar de forma direta ou indireta. Ações diretas dizem respeito a descargas de detritos e efluentes diversos diretamente no meio aquático.

2.2. METAIS

2.2.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físicas e químicas das soluções metálicas, como, temperatura, pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido, são importantes para a avaliação cuidadosa das concentrações de metais contaminantes presentes.

De fato, porções diferentes da mesma água, em temperaturas distintas, apresentam quantidades diferentes de alguns metais. Isto se dá pelo favorecimento ou inibição de processos físico-químicos que biodisponibilizam (mais ou menos) elementos no solvente (NOGUEIRA e MATSUMURA, 1994).

Mudanças físico-químicas no ambiente podem acarretar em variações na concentração de SVA (sulfeto volatilizável por acidificação).

Estudo realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT (2005), no reservatório do Rio Grande (Billings), revela que nos primeiros dez centímetros de sedimento, praticamente todos os íons metálicos estão fracamente ligados a suas fases complexadoras, sendo passíveis de biodisponibilização, o que evidencia a importância do sulfeto como complexador de metais-traço (MARIANI, 2006).

A especiação química do elemento metálico é importante para que se conheça sua dinâmica no meio aquoso e sua amplitude de impacto no meio ambiente.

Neste trabalho, os elementos químicos estudados são originários de um meio aquoso, isto é, de uma solução. Quimicamente, uma solução é definida como uma dispersão homogênea de

duas ou mais substâncias, assim, deve-se ter ao menos um soluto e um solvente. Neste estudo o solvente será sempre a água e os solutos serão os metais.

2.2.2 Propriedades bioquímicas e efeitos no homem

Os metais são absolutamente essenciais para a vida celular. A alimentação das células depende basicamente do transporte, através das membranas celulares, de nutrientes orgânicos como a glicose e os aminoácidos, e dos íons metálicos Na^+ (sódio) e K^+ (potássio).

Os íons Ca^{2+} (cálcio) e Mg^{2+} (magnésio) também são encontrados dentro e fora das células.

Uma proteína complexa denominada “sódio-potássio-adenosina-trifosfatase”, ou simplesmente, “bomba de sódio”, é responsável pelo fluxo e contra fluxo desses íons através da parede celular.

Todas as ações vitais de um organismo são comandadas por células nervosas e musculares.

3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

KNEIP e LAURER (1972) descrevem as vantagens da fluorescência de raios X por dispersão em energia em relação à dispersão por comprimento de onda. Inicialmente, a análise quantitativa com a XRF necessitava de muitos padrões, para construção de curvas de calibração do sistema ou para cálculos dos chamados coeficientes alfa. Os coeficientes alfas são fatores de correções constantes e são necessários pelo menos $n-1$ padrões; onde n é o número de elementos presentes na amostra.

Este método é baseado em correções que são realizadas, devido às interferências produzidas por um elemento i_1 na intensidade da radiação fluorescente de um elemento i_2 presente na amostra.

Outro método, utilizando os princípios físicos de produção de fluorescência de raios X, foi desenvolvido por CRISS e BIRKS (1968). Ele é conhecido como Método dos Parâmetros Fundamentais, esse método baseia-se na solução analítica de equações teóricas que descrevem a dependência da intensidade da radiação fluorescente em termos dos parâmetros físicos fundamentais e de parâmetros instrumentais. O método é simples e não requer uma grande quantidade de padrões, tornando-se atualmente, num dos métodos mais utilizados e difundidos em termos de XRF.

3.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

YAP *et al.* (1989), usaram a fluorescência de raios X por reflexão total para a análise de amostras finas de areia mineral. O método foi testado com amostras certificadas de rochas (JB-3J). Avaliaram que o método possui algumas vantagens, sendo: multi-elementar; com preparação de amostras simplificada; contribuição da radiação espalhada baixa e necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas, cerca de 2 mL, para a análise.

CHEN *et al.* (1990), mostraram que as fontes de radiação sincrotron possuem importantes características para análise de materiais, principalmente, pela capacidade de determinação da composição elementar e da estrutura molecular. Relataram que para a análise microscópica (micro caracterização de materiais), as fontes de radiação sincrotron oferecem uma resolução espacial de 10 μm com um limite de detecção entre 10 e 100 ppb.

REUS (1991) utilizou um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para analisar amostras de óleos mineral e vegetal, usando diferentes técnicas de preparo das amostras. A preparação direta de soluções diluída de óleo mostrou bons resultados para as concentrações de elementos em níveis de traços superiores a 1 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

LIENDO *et al.* (1999), descreveram um estudo comparativo entre PIXE e a TXRF para as análises de Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn e Br em fluído amniótico humano.

Constataram uma concordância nas medidas realizadas com as duas técnicas para os seguintes elementos: K (100%), Cl (60%), Fe (80%), Cu (50%) e Zn (50%). Relataram a necessidade de efetuarem-se mais estudos para poderem estabelecer as condições experimentais ideais que levem a uma completa concordância entre a TXRF e o PIXE.

4 METODOLOGIA

O Estado de São Paulo é dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), constituindo-se em uma Bacia Hidrográfica de mais de 5.900 km^2 , criadas com o intuito de favorecer o planejamento e a utilização integrada dos recursos hídricos do Estado procurando a resolução de conflitos como o desequilíbrio entre demanda e disponibilidade de água e a manutenção de uma boa qualidade da água de acordo com o Plano Estadual de Recursos Hídricos de 1991 (COPOBIANCO, 2002).

Segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos as UGRHI têm como base a Bacia Hidrográfica. Além disso, a divisão levou em consideração as características físicas como, geomorfologia e hidrogeologia das regiões. Também foram ponderados os aspectos políticos e socioeconômicos, tais como a compatibilização com a divisão regional e administrativa existente,

número de municípios, áreas físicas de cada unidade, distâncias rodoviárias e aspectos demográficos das regiões.

A Figura 1 abaixo mostra as 22 UGRHI no estado de São Paulo.

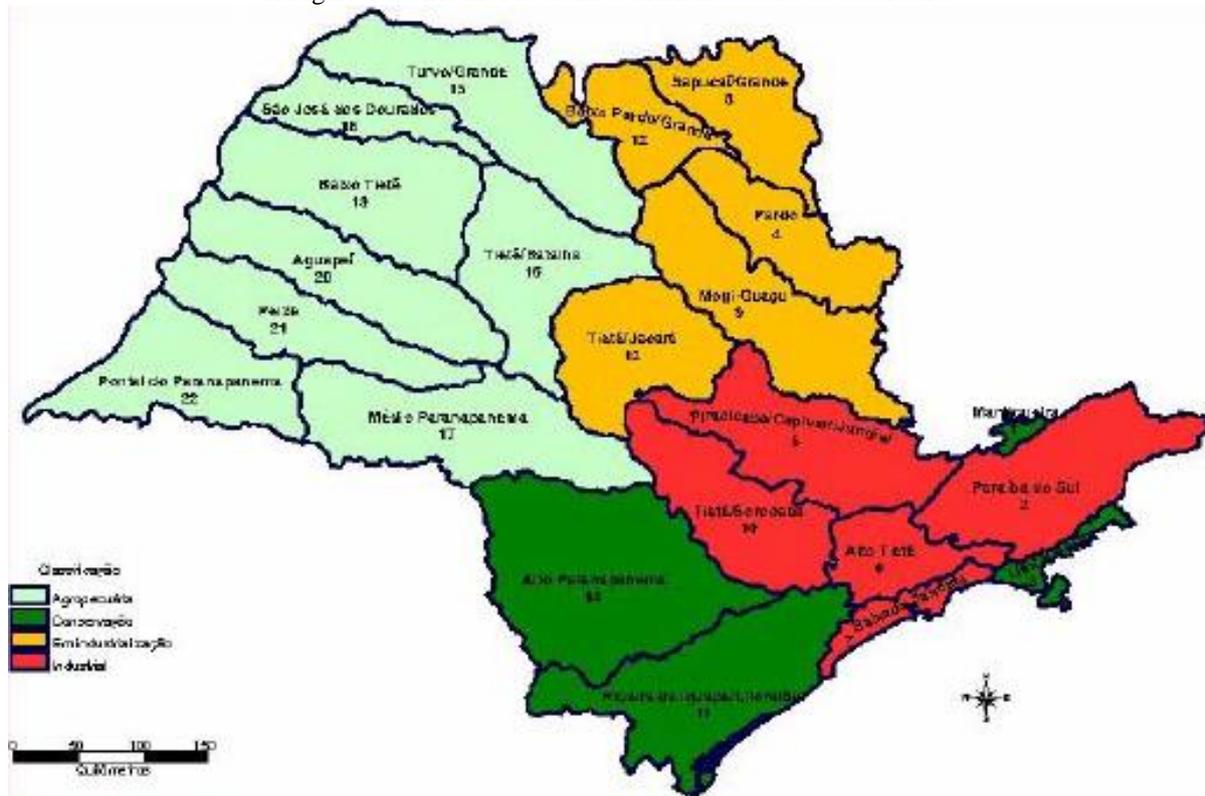


Figura 1 - Classificação das 22 UGRHI do estado de São Paulo. Fonte: CETESB (2005)

4.1 COLETA AMOSTRAL

Foram coletadas três amostras de efluente proveniente de três grandes represas da Região Metropolitana de São Paulo, sendo elas: Guarapiranga; Mairiporã e Billings.

Foi escolhido um ponto no meio das represas com auxílio de barco de modo a levantar observações sobre a sua qualidade e potabilidade das represas.

4.2 PREPARAÇÃO AMOSTRAL

As amostras denominadas R_1 (Guarapiranga), R_2 (Mairiporã) e R_3 (Billings) para facilitar a compreensão sofreram filtração por um processo com membrana de acetato de celulose (0,45 μm de porosidade). Após a filtração, foi tomada uma alíquota de 1 mL de cada amostra filtrada e posteriormente adicionado 100 μL (102,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de uma solução padrão de Gálio (Ga), necessário para a análise de metais pela técnica utilizada. Uma alíquota de 5,0 μL da solução resultante foi colocada em discos de lúcite (Perspex), que foram secadas com o auxílio de lâmpada

infravermelha. As amostras posteriormente foram acondicionadas em placas de Petri para proteção e transporte até o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para posterior análise por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para análise dos metais.

A excitação das amostras pela técnica SR-TXRF foi por um tempo de 100 segundos enquanto que na detecção foi empregado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com resolução de 150 eV a 5,9 keV.

Na SR-TXRF não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço como na ED-XRF ou WD-XRF, não sendo necessária a correção do efeito matriz em razão da espessura muito fina da amostra (SIMABUCO, 1993).

Portanto, a análise quantitativa é feita através da equação 1.

Equação 1:

$$I_i = s_i \cdot C_i$$

Onde:

I_i = Intensidade líquida de raios X para o elemento i (cps);

C_i = Concentração do elemento i (ppm ou $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) e

S_i = Sensibilidade relativa para o elemento i (cps/ppm ou cps.mL. μg^{-1}).

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR SR-TXRF

Na análise por SR-TXRF, a amostra deve ser previamente digerida e depositada sobre um suporte. Para que ocorra a reflexão total, o suporte da amostra deve ser polido e plano.

Normalmente, suportes de quartzo são utilizados como refletor. Entretanto estes apresentam algumas desvantagens: a radiação fluorescente do silício presente no quartzo torna inviável uma determinação quantitativa de silício na amostra. Além disso, os suportes de quartzo são caros (US\$ 50,00 cada) e a limpeza, tanto dos suportes novos, quanto dos usados, deve ser feita cuidadosamente, caso contrário, pode permanecer uma contaminação, principalmente, pelos principais elementos: Fe, Cu e Zn.

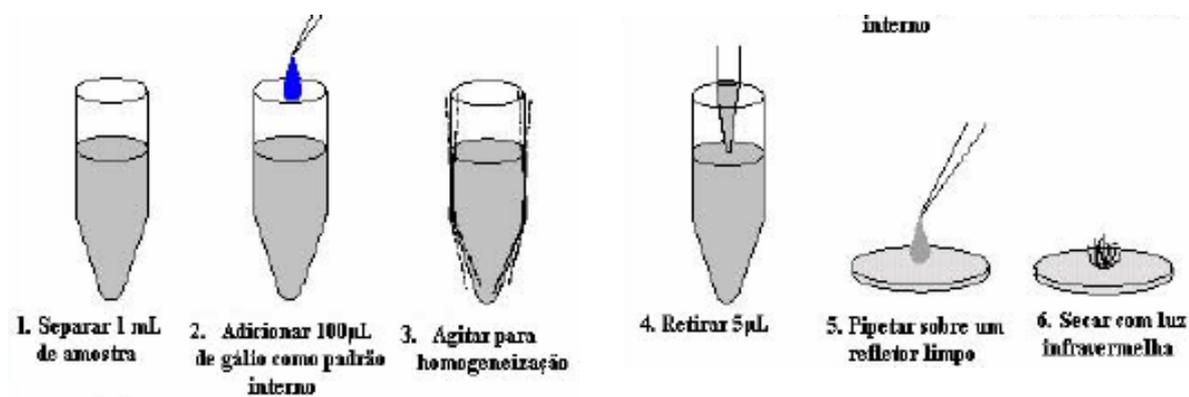
O lúcite (Perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e como é relativamente barato (R\$ 2,50 cada), pode ser utilizado somente uma vez e em seguida descartado. Ele contém somente os elementos hidrogênio, carbono e oxigênio e dificilmente são contaminados por outros elementos.

O refletor de lúcite pode ser encontrado na forma de placas retangulares, com superfícies muito lisas que não necessitam de polimento, isto reduz o custo e o risco de contaminação.

A superfície do lúcite é protegida com um filme plástico fino para evitar arranhões e contaminação durante o manuseio. O lúcite pode ser cortado facilmente no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SCHMITT *et al.*, 1987).

A figura 2 a seguir, mostra de forma resumida um esquema deste procedimento, já com os valores efetivamente usados no processo de preparação laboratorial. Para cada amostra originada de R₁, R₂ e R₃ foram feitas triplicatas e estas foram armazenadas em placas de Petri para posterior análise por radiação sincrotron.

Figura 2 - Preparo de amostra em refletor de Perspex para análise radioativa.



4.4 LINHA DE LUZ SINCROTRON

Denomina-se Linha de Luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz sincrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento.

Na Figura 3 tem-se uma foto geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento coberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) de 30 cm de espessura.

Figura 3 – Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz síncrotron.



4.5 ESTAÇÃO EXPERIMENTAL - LINHA DO9B – XRF FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X destina-se à análise da composição química multielementar ($Z \geq 13$) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico.

A Figura 4 mostra uma foto da tubulação da linha DO9B – XRF, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.

Figura 4 - Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.



4.6 INSTRUMENTAÇÃO DA LINHA DE D09B-XRF DO LNLS

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X, é utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μm de espessura,

uma área ativa de 30 mm², acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador (Figura 5).

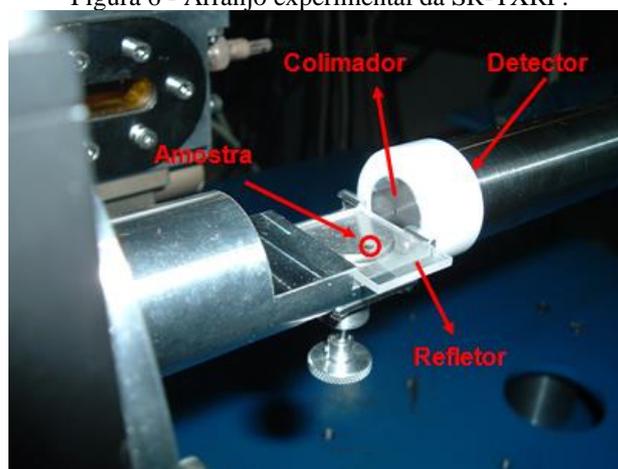
Figura 5 - Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron com a instrumentação.



O arranjo experimental permite a rotação e a translação da amostra de forma a obter a condição para a reflexão total do feixe incidente sobre a amostra que está alocada numa placa retangular de lúcite fixada no porta amostra, permitindo a medida dos elementos contidos na amostra.

A Figura 6 mostra em detalhe a amostra depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.

Figura 6 - Arranjo experimental da SR-TXRF.



A incidência do feixe de luz síncrotron permite que a amostra reflita todos os comprimentos de onda dos elementos químicos presentes o que garante a análise dos compostos em nível elementar.

5. RESULTADOS

5.1 CERTIFICAÇÃO DO MÉTODO

Para garantir que as amostras estão realmente detectando os elementos que afirmam conter nas amostras de estudo, deve-se validar o método pelo processo de medição de amostras certificadas de padrão internacional pela *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Este se trata de um departamento de alta tecnologia responsável pelo processo de certificação nas áreas de: engenharia, química, física experimental e biologia entre outros.

A sensibilidade elementar foi calculada usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno.

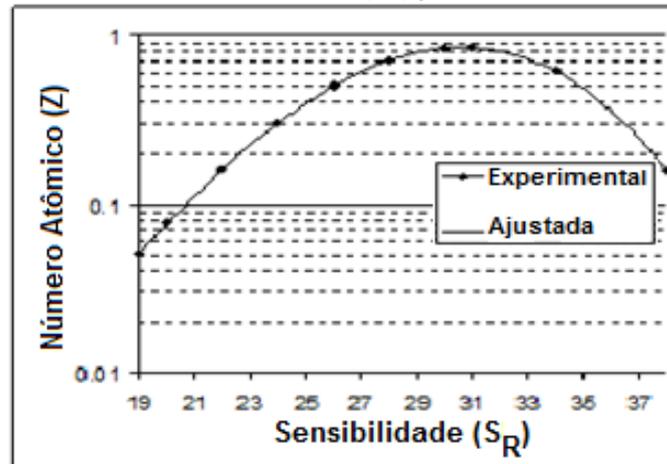
Foi determinada a sensibilidade experimental para os elementos contidos nas soluções e os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Sensibilidade experimental para a série K.

Número Atômico	Elemento Químico	Sensibilidade
19	K	0,051170
20	Ca	0,076287
22	Ti	0,159690
24	Cr	0,301810
26	Fe	0,501466
28	Ni	0,713218
30	Zn	0,845466
31	Ga	0,852609
34	Se	0,618315
38	Sr	0,158471

Com os dados da tabela 1 foi obtido o gráfico da Figura 7 que representa a sensibilidade relativa para os elementos na faixa de interesse de estudo.

Figura 7 - Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para série K utilizando SR-TXRF.



Na figura 7 pode-se observar a diferença entre a curva experimental e a ajustada (obtida pela certificação NIST), permitindo avaliar o grau de desvio padrão entre ambas.

5.2 CONCENTRAÇÕES DAS REPRESAS

Obtida a curva de sensibilidade, juntamente com os dados levantados em laboratório por SR-TXRF, foram determinadas as concentrações dos elementos presentes nas amostras R_1 , R_2 e R_3 (Tabela 2).

Tabela 2- Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$) elemental das amostras de água de cada represa.

Local	Elemento Químico														
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Sr	Sa	Ba	Ce
Guarapiranga	987	484	565	3373	2023	8923	1261	484	257	13350	63	45	519	144	77
Mairiporã	1118	563	630	2977	2211	7589	1312	327	182	15272	77	29	403	129	68
Billings	943	500	612	1994	2450	8012	1282	448	195	14971	74	35	569	180	85

Deve-se analisar que a avaliação da qualidade do ambiente se faz necessário.

De acordo com CHAPMAN (1990), o monitoramento, além de fornecer importantes informações acerca da extensão da poluição, avalia também a eficiência de ações mitigadoras, adotadas com o propósito de reduzir, controlar ou mesmo eliminar sua origem.

Os valores detectados pelo processo e apresentados na Tabela 2 mostram que os reservatórios das represas: Guarapiranga (R_1), Mairiporã (R_2) e Billings (R_3), encontram-se abaixo dos Valores Máximos Permitidos (VMP), o que mostra uma água de boa qualidade.

Essa constatação é observável ao se comparar alguns dos valores detectados com os valores consideráveis satisfatórios para o consumo humano, conforme destaca a Tabela 3, a seguir.

Tabela 3- Padrão de aceitação para consumo humano (SABESP, 2022).

PARÂMETRO	Unidade	VMP ⁽¹⁾
Alumínio	mg.L ⁻¹	0,2
Amônia (como NH ₃)	mg.L ⁻¹	1,5
Cloreto	mg.L ⁻¹	250
Cor Aparente	uH ⁽²⁾	15
Dureza	mg.L ⁻¹	500
Etilbenzeno	mg.L ⁻¹	0,2
Ferro	mg.L ⁻¹	0,3
Manganês	mg.L ⁻¹	0,1
Monoclorobenzeno	mg.L ⁻¹	0,12
Odor	-	Não objetável ⁽³⁾
Gosto	-	Não objetável ⁽³⁾
Sódio	mg.L ⁻¹	200
Sólidos dissolvidos totais	mg.L ⁻¹	1.000
Sulfato	mg.L ⁻¹	250
Sulfeto de Hidrogênio	mg.L ⁻¹	0,05
Surfactantes	mg.L ⁻¹	0,5
Tolueno	mg.L ⁻¹	0,17
Turbidez	UT ⁽⁴⁾	5
Zinco	mg.L ⁻¹	5
Xileno	mg.L ⁻¹	0,3

NOTAS: (1) Valor Máximo Permitido
(2) Unidade Hazen (mg Pt-Co/L).
(3) critério de referência
(4) Unidade de turbidez

6 CONCLUSÃO

Os valores detectados pela técnica mostraram um valor absoluto bem abaixo dos limites VMP, o que mostra que a potabilidade das represas: Guarapiranga (R1), Mairiporã (R2) e Billings (R3) encontram-se com uma água de boa procedência e de valor adequado para as necessidades humanas.

Podemos notar que os valores estão mil vezes abaixo dos valores VMP o que não leva a problemas crônicos em longo prazo.

A pesquisa teve grande relevância científica por mostrar a técnica e sua precisão na análise química dos elementos presentes. Infelizmente, a pesquisa não tem um aspecto comercial de modo à disseminação, uma vez que para os padrões atuais demanda custo para utilização do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

Contudo, pelos valores encontrados, pode-se dizer que o plano de gerenciamento de recursos hídricos administrado pela Companhia de Abastecimento Público de São Paulo (SABESP), juntamente com a Companhia Engenharia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) promovendo a fiscalização estão surtindo efeito para preservação dos corpos d'água das três represas.



Como ponto negativo que foi levantado foi o fato de não ter ocorrido tempo hábil para coleta de amostras de sedimentos ao longo das represas para avaliar a qualidade desses locais, ficando como sugestão para futura pesquisa científica.



REFERÊNCIAS

CETESB, Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2001. São Paulo: CETESB. 117p., 2002.

CETESB. Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo-2005/ São Paulo, 2006. 488p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 10 janeiro de 2023.

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters, *Analytical Chemistry*, v. 40, nº 7, p. 1080-1086, 1968.

CHAPMAN, P. M. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. *Science of total environment*, v.97/98, p.815-823, 1990.

COPOBIANCO, J. P. R. Billings 2000: Ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da região metropolitana de São Paulo. São Paulo: Instituto socioambiental, 2002, 59p. (Relatório do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Billings no período 1989-1999).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Estudo da disposição de metais pesados nos sedimentos de fundo da represa Billings, Região metropolitana de São Paulo. [Relatório Técnico n. 78 563-205. IPT]. São Paulo: junho, p.105, 2005.

LIENDO, J. A.; GONZÁLEZ, A. C.; CASTELLI, C., et al. Comparison between Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectrometry for Elemental Analysis of Human Amniotic Fluid, *X-Ray Spectrometry*, v. 28, p. 3-8, 1999.

LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Campinas. Disponível em: <<http://www.lnls.br>> Acesso em: 2 fevereiro de 2023.

MARIANI, C. F. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. 2006.126p. Dissertação (Mestrado em Ciências-área de Ecologia de Ecossistemas terrestres e aquáticos) - Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, v. 328, p. 593-594, 1987.

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

SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br>> Acesso em: 4 dezembro de 2022.

YAP, C. T. e GUNAWARDENA, V.R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. *Applied Spectroscopy*, v. 43, nº 4, p. 702-704, 1989.