TATIANE ARAUJO DE JESUS

Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Calijuri

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto

São Carlos – SP

2008

Espaço para a ficha catalográfica

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Tecnóloga **TATIANE ARAÚJO DE JESUS**

Tese defendida e julgada em 07/11/2008 perante a Comissão Julgadora:

 Prof. Titular **MARIA DO CARMO CALLJURI** (Orientadora)
 (Escola de Engenharia de São Carlos/USP) Aprovada

 Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
 (Escola de Engenharia de São Carlos/USP) Aprovada

 Prof. Dr. **RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA**
 (Instituto Oceanográfico/USP) Aprovada

 Prof. Dr. **RAOUL HENRY**
 (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP/Campus de Botucatu) APROVADA

 Dr. **CHRISTINE LAURE MARIE BOUROTTE**
 (Pós-Doutoranda CNPq) APROVADA

 Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
 Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia (Hidráulica e Saneamento)

 Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
 Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Maria do Carmo Calijuri, do Departamento de Hidráulica e Saneamento (EESC/USP-São Carlos), pela oportunidade concedida, confiança em mim depositada, orientação e pelo apoio irrestrito na solução de problemas relacionados ao programa de pós-graduação e ao andamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto, do Laboratório de Biogeoquímica da Universidade Federal de São Carlos, pela coorientação deste trabalho e todo o tempo despendido, uso de seu laboratório e pelas incríveis histórias que não estão nos livros.

À Prof^a Dr^a Denise de Campos Bicudo, da Seção de Ecologia do Instituto de Botânica de São Paulo, pela amizade e incentivo desde os meus primeiros passos nesta maravilhosa jornada científica, incluindo os anos de treinamento técnico e iniciação científica anteriores a esta inesquecível “viagem ao túnel do tempo”. Agradeço pelo uso irrestrito de seus laboratórios e biblioteca particular. Ainda, agradeço imensamente, pelo tempo despendido desde a organização das coletas dos testemunhos à criteriosa e valiosa leitura de meus manuscritos. Obrigada! Sua contribuição foi fundamental!

À Dr^a Ana Luiza Spadano Albuquerque, do Departamento de Geoquímica (UFF/RJ), pelo auxílio nas coletas, pelo uso de seu laboratório, auxílio nas análises granulométricas e sugestões ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Paulo Eduardo de Oliveira, do Laboratório de Palinologia (UNG/SP), por sua inestimável contribuição nas coletas (“operação Jatobá”), dispondo do seu precioso (e tão apertado) tempo, sempre pronto a ajudar.

À Dr^a Christine Bourotte, pela discussão de dados deste estudo, leitura de parte de meus manuscritos e pelas valiosas sugestões.

À Dr^a Cynthia P. Luz (Instituto de Botânica de São Paulo) e ao Dr. Rubens Figueira (IO-USP) pelas valiosas discussões de dados e sugestões.

À Dr^a Sandra Vieira Costa, querida “*Sand*”, integrante do projeto maior aonde se insere esta pesquisa. Companheira em todos os estágios deste trabalho e grande “amiga do fundão”.

Ao Dr. Carlos Eduardo de Mattos Bicudo - o “Ori-mor” - pelas sugestões ao longo desta jornada, por suas incríveis histórias nos momentos de descontração e todo o carinho. E, ainda, por tantas vezes me “emprestar” sua esposa durante as correções de meus manuscritos.

À Corporação de Bombeiros do Jabaquara, na pessoa do tenente Fauzi S. Katibe, pela permissão concedida à equipe para colaborar nas coletas. E, especialmente, aos sargentos Ariovaldo A. do Espírito Santo e Marcos A. Rodrigues, pela obtenção tão árdua dos testemunhos.

A todos os colegas que colaboraram intensivamente durante a coleta: Ilka S. Vercellino, Luisiana Carneiro, Carla Ferragut, Bárbara Fonseca e às, carinhosamente nomeadas “Panteras”, Marli, Val, Dorinha e Amariles.

Ao Luizinho (Homem de Ferro) e Airton, técnicos da Universidade Federal de São Carlos, que colaboraram na coleta preliminar.

Ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, pelo fornecimento dos dados climatológicos.

À Profª Drª Raquel Glezer, da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC/USP), pela orientação na busca de dados do levantamento histórico.

Ao Sr. João Penna, administrador do Jardim Botânico (período 1959-1985), cujo amor e dedicação ao PEFI permitiram resgatar parte essencial de sua história, revelando fatos que as palavras escritas não documentaram.

À Fundação Parque Zoológico de São Paulo na pessoa do Dr. Paulo Bressan, Dr. Antonio Carlos de Carvalho, Dr. João Batista, Eng. Rita de Cássia Polesi, pela atenção dispensada, o uso da biblioteca e fornecimento de dados históricos. Ainda, ao Sr. Heleno, chefe da manutenção do Zoológico, pela entrevista concedida.

Ao Dr. Luiz Mauro Barbosa e à Silmara do Instituto de Botânica, pelo acesso às informações de datação indireta pertencentes ao CONDEPEFI.

Ao Julio César Thomaz (Técnico do LBGqA-UFSCar), pela ajuda na abertura das amostras de geocronologia e ao Dr. Marcos Nascimento (CNEN - Poços de Caldas), pela colaboração na realização dos cálculos da geocronologia.

Ao Prof. Dr. Renato Campello, do Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal Fluminense, e ao Prof. Dr. Renato Carreira, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, por disponibilizarem seus laboratórios de análise granulométrica e de CHN, respectivamente. Agradeço também aos técnicos Ester e Gerson, do Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal Fluminense, pelo auxílio nas análises granulométricas. Ainda, aos técnicos Maurício e Gustavo e à mestrande Débora Souto, do Laboratório de Estudos Paleoambientais da UFF, pela inestimável ajuda nas análises físicas.

À PqC Mirian Cilene Rinaldi e à Drª Patrícia Bulbovas, do Instituto de Botânica de São Paulo, pelas discussões metodológicas e pelo treinamento no espectrômetro de absorção atômica. Agradeço também às “Panteras” pela ajuda nas leituras das análises de metais.

À Drª Dalva A. de Souza, à doutoranda Thaís M. Yamada e à graduanda Cássia R. de Moraes (LBGqA-UFSCar), pela colaboração nas determinações dos compostos orgânicos e discussões científicas.

A todos que colaboraram nas diferentes etapas de elaboração do mapa batimétrico: Dr Luiz Miguel Casarini do Instituto de Pesca/Santos, pelo ecobatímetro, Dr. José Antonio Ferrari,

Dr. Antonio Guedes e Dra. Célia R. Sousa do Instituto Geológico (SP), pela utilização do software e à Eng. Ana Sílvia Fialho, por autorizar o uso da foto do satélite IKONOS.

Às Chefias da Seção de Ecologia, nas pessoas das Dras. Denise de C. Bicudo e Marisa Domingos, pelo apoio irrestrito durante os anos de desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Dr. Eduardo Gomes, da Seção de Ecologia do Instituto de Botânica de São Paulo, pelas sugestões sobre o levantamento histórico.

À Dr^a Regina Moraes, da Seção de Ecologia do Instituto de Botânica de São Paulo, pelo incentivo, artigos e dicas ao longo desta jornada.

Ao Programa de Pós-graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de aprimoramento científico. Às secretárias Sá e Pavi, da Secretaria da Pós-graduação, sempre tão prontas a ajudar.

À Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela concessão da bolsa de doutorado direto (Processo n° 04/08071-5).

Ao Dr. Clóvis F. do Carmo, Instituto de Pesca de São Paulo, querido “Pai Clóvis”, pela amizade, rigoroso treinamento no laboratório e inestimáveis ajudas durante toda minha formação científica. Muito obrigada!

Ao “Povo das Águas”, pela ajuda, incentivo, companhia e piadas nos cafezinhos: Carla Ferragut, Ilka S. Vercellino (Ilka), Sandra Vieira Costa (Sand), Bárbara M. Fonseca (Barbie), Andrea Tucci, Fabiana S. Fermino (Bia), Luciane L. Morandi, Luisiana Carneiro, Ariane Rosa Oda, Carlos Wetzel (Cati), Fernanda Ferrari, Karen Ferraz (Kika), Silvinha Faustino (Surva), Andréa Araújo, Luciane Crossetti (Pimentinha), Danielle Escudeiro, Luciane Barbosa (Lú-mineira), Yukio Hayashi, Alexandre Rodello, Murilo Borduqui, Maurício Lamano, Thiago Rodrigues, Bárbara Pellegrini, Angélica Righetti, Sidney Fernandes, Luciane Fontana, Luciana Godinho (Lu-mãe), Ivy R. do Nascimento (Ivizinha) e Marcela Oliveira.

Ao pessoal do LBGqA-UFSCar: Lurdinha, Dalva, Thaís, André, Fernando, Luizinho, Cássia, Larissa, Luciana, Helena, Júlio e Ronaldo, pelo convívio na temporada em São Carlos.

Ao pessoal do BIOTACE (USP, São Carlos), Patrícia, Adriana, Roseli, Luci e Juliana pela assistência em São Carlos e, em especial, à Juliana Mocellin, pelo companheirismo nas disciplinas obrigatórias na EESC e inúmeros artigos fornecidos durante este trabalho.

Aos meus queridos amigos Marinei Inês, Paulo Faria, Miriam Uema, Daniela Hernandez e Joelma Pauling pelo incentivo e momentos de descontração.

À minha querida família, obrigada pelo incentivo em todos os momentos, por compartilharem comigo essa conquista e, principalmente, pela compreensão nos momentos de ausência.

A todos, muito obrigada!

“O conceito de Gaia, um planeta vivo, é para mim a base essencial de um ambientalismo coerente e prático. Opõe-se à crença persistente de que a Terra é uma propriedade, um bem imóvel, a ser explorado em benefício da humanidade. Esta falsa crença de que somos donos da Terra, ou seus dirigentes, permite que nos declaremos a favor das políticas e programas ambientais, mas continuemos deixando as coisas como estão. Uma olhada em qualquer jornal financeiro confirma que nosso objetivo ainda é o crescimento e o desenvolvimento. Vibramos com qualquer nova descoberta de depósitos de gás ou petróleo e consideramos o aumento atual dos preços do petróleo um desastre potencial, e não um freio bem-vindo à poluição”.

James Lovelock, 2006.

RESUMO

JESUS, T. A. 2008. *Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre.* Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. 135p.

O presente estudo visou reconstruir o histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças durante o Século XX por meio da deposição de contaminantes no compartimento sedimentar. O Lago das Garças está localizado em uma unidade de conservação, Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), inserida em área altamente povoada e urbanizada da cidade de São Paulo. Dois testemunhos de sedimento (LG05-03 e LG05-04, com 70 cm e 65 cm, respectivamente) foram amostrados mediante auxílio de mergulhadores no ponto mais profundo do reservatório, sendo, posteriormente, fatiados a cada 1 cm. Em LG05-03 foram quantificadas as distribuições verticais de carbono orgânico total (COT), nutrientes totais (NT e PT), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos), bem como foi feita a classificação granulométrica. Em LG05-04 foi determinada a deposição de metais pesados (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e a geocronologia através do isótopo radioativo ^{210}Pb , usando o modelo CIC (*Constant Initial Concentration*). Os dados foram analisados por meio de análises estatísticas multivariadas (ACP: Análise de Componentes Principais). Com base nas tendências dos dados e na ACP, foi possível estabelecer três fases principais: Fase I: 64-43 cm (~1894-1975): caracterizada por baixas concentrações de nutrientes e contaminantes, sendo possível recuperar níveis pré-industriais destes compostos, propostos como valores de referência regionais. Ainda, com base na razão C/N e em razões entre *n*-alcanos, notou-se, nesta fase o predomínio de aporte de matéria orgânica de origem alóctone; Fase II: 43-26 cm (~1975-1990): aumento abrupto das concentrações de metais pesados e HPA traçadores de veículos automotores, marcando o aumento da poluição atmosférica devido ao grande crescimento econômico do município e maior circulação de veículos na região. Ainda, foi observado aumento gradual das concentrações de NT e PT, atribuídos aos despejos de esgotos não tratados oriundos da Secretaria de Agricultura e Abastecimento e da Fundação Parque Zoológico; Fase III: 26-0 cm (~1990-2005): aumento mais acentuado das concentrações de nutrientes devido aos despejos de esgotos, acarretando em maior eutrofia do sistema, registrada pelo perfil do *n*-C₁₇. Pico das concentrações de HPA traçadores do uso de carvão mineral associado às atividades de uma siderúrgica vizinha (Siderúrgica J.L. Alipeti), bem como queda das concentrações destes traçadores coincidindo com mudanças no processo industrial da empresa. Ainda nesta fase notaram-se aumentos expressivos dos teores e fluxos dos HPA traçadores de veículos automotores, corroborando o cenário de aumento vertiginoso da frota de veículos na última década. Desse modo, este estudo contribuiu com o cenário nacional em termos de manejo de

bacias hidrográficas urbanas, incluindo registros desde a época pré-revolução industrial no Brasil (~1894) até os dias atuais, demonstrando o potencial do uso de testemunhos lacustres no resgate de informações relativas à contaminação de ecossistemas aquáticos associadas às atividades antropogênicas.

Palavras-chave: sedimento lacustre, impacto antrópico, reservatório urbano, nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos (HPA e *n*-alcanos).

ABSTRACT

JESUS, T. A. 2008. Evaluation of human impact at Garças Lake drainage basin (São Paulo, SP) during the 20th Century based in nutrients, heavy metals and organic compounds in lacustrine sediments. Thesis (Doctoral) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008. 135p.

Present study aimed to reconstruct the human impact history on the Garças Lake Drainage Basin during the 20th Century based on contaminants deposition on the lacustrine sediment. Garças Lake is located in a preservation area, the Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), located in a highly populated urban area within the city of São Paulo. Two sediment cores (LG05-03 and LG05-04, 70 cm and 65 cm long) were sampled by divers at the deepest site of the lake, which were sliced at 1 cm intervals. Information for LG05-03 included total organic carbon (TOC), total nutrients (TN and TP), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), aliphatic hydrocarbons (n-alkanes) and grain size vertical distributions. Deposition of heavy metals (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) and the geochronology by ²¹⁰Pb, using CIC model (Constant Initial Concentration), were determined in LG05-04. Data were analyzed by multivariate statistic analysis (PCA, principal components analysis). Based on data trends and PCA, it was possible to recognize three main phases: Phase I: 64-43 cm (~1894-1975) characterized by low nutrients and contaminants concentrations, allowing retrieving pre-industrial levels of these compounds, which are proposed as regional reference values. Besides, C/N ratio and n-alkanes ratios demonstrated alloctonous organic matter predominance; Phase II: 43-26 cm (~1975-1990) characterized by the abrupt increase of heavy metals and vehicular PAHs concentration, indicating the atmospheric pollution increase, due to the great economic rise experienced by the city of São Paulo over that time and the higher vehicles circulation in the region. Yet, it was observed a gradual increase in nutrient concentration attributed to the untreated sewage inputs from the São Paulo State Department of Agriculture and Provisioning headquarters and the city Zoo; Phase III: 26-0 cm (~1990-2005) characterized by a marked increase in nutrient concentration related to the untreated sewage inputs, leading to the increase of eutrophication, as registered by the *n*-C₁₇ distribution. A peak of coal PAHs concentration was also noticed, related to a neighbor steel mill (J.L. Aliperti), followed by a subsequent decrease of these compounds, coincident with industrial procedures changes. Besides, there was an expressive increase in vehicular PAHs concentrations, corroborating the scenery of a drastic raise of vehicles in the last decade. The present study contributed to the national scenario towards urban drainage basin management. It included records since pre-industrial time (~1894) up to the present, highlighting the potential use of lacustrine sediment on the retrieval of historical environmental changes of aquatic ecosystems and associated anthropogenic impacts.

Keywords: lacustrine sediment, human impact, urban reservoir, nutrients, heavy metals and organic compounds (PAHs and n-alkanes).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo, com destaque ao PEFI inserido na região metropolitana de São Paulo (satélite LANDSAT) Fonte: Pereira-Filho <i>et al.</i> (2002).....	32
Figura 2. Mapa das sub-bacias do PEFI. (1) Sub-bacia do Lago das Garças (Fonte: Fernandes <i>et al.</i> , 2002).....	34
Figura 3. <i>(topo)</i> Localização aproximada das principais vias de circulação de veículos e instituições dentro da área do PEFI e arredores (Fonte: Google Earth). <i>(abaixo, esq.)</i> Batimetria do Lago das Garças com indicação do ponto de amostragem dos testemunhos (*), das entradas pontuais de efluentes (1 a 7) e da saída do reservatório. Destaque para as entradas com elevadas cargas de nitrogênio e fósforo: 3, 5 (Despejos de esgoto da Fundação Parque Zoológico) e 7 (Descarga de esgoto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento) (Adaptado de Bicudo <i>et al.</i> , 2002). <i>(abaixo, dir.)</i> Vista parcial do Lago das Garças.....	35
Figura 4. Imagens da coleta dos testemunhos: (a) Parte dos integrantes da equipe do Corpo de Bombeiros do Jabaquara-SP; (b) Bombeiros avaliando a estratégia de coleta; (c) Mergulho; (d) Equipamento de comunicação subaquática; (e) Controle do posicionamento do mergulhador durante a coleta; (f) Testemunho sendo içado ao barco; (g) Testemunho na plataforma; (h) Detalhe da vedação do testemunho com fita adesiva resistente; (i) Destaque da base arenosa do testemunho; (j) Fatiamento de um testemunho; (l) Destaque da espessura do fatiamento (1 cm).....	39
Figura 5. Esquema do procedimento de “soma” de fatias.....	41
Figura 6. Etapas do procedimento de abertura química das amostras de sedimento para a determinação da geocronologia.....	46
Figura 7. Imagens da etapas laboratoriais para a determinação da geocronologia. (a) Abertura química de amostras para determinação da geocronologia (Digestão com ataque multiácido). (b) Separação do ^{226}Ra e ^{210}Pb em resina aniônica forte. (c) Evaporação de brometos. (d) Dissolução de precipitado. (e) Centrifugação de amostras. (f) Filtração de amostra em membrana de éster de celulose Sartorius com abertura de poro de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm. (g) Filtros contendo os radionuclídeos acondicionados entre placas de acrílico para evitar deformações. A placa superior é recortada no diâmetro do material retido. (h) Aparelho de contagem alfa/ beta (<i>Tennelec Series 5 – XLB – Console Based Automatic Low Background Alpha/Beta Counting System</i> , da Camberra). (i) Detalhe do porta-amostra do contador alfa/beta.....	48
Figura 8. Planta do “Sítio Ypiranga” (atual PEFI) datada de 1893, com indicação dos tipos de vegetação da época (Arquivo do Estado de São Paulo, 1893a).....	53
Figura 9. Mapa datado de 1893 com indicação das áreas parciais dos 12 sítios desapropriados pelo Estado em 1893. Destaque para a indicação do Córrego do Campanário, a denominação “Sítio do Ypiranga” e para as áreas parciais dos sítios (Arquivo do Estado de São Paulo, 1893b)....	53
Figura 10. Planta datada de 1914 com indicação de uma represa no córrego do Campanário em 1893 (Arquivo do Estado de São Paulo, 1914).....	54
Figura 11. Portão de acesso ao então Manancial do Campanário, datado de 1894, pertencente à Repartição de Águas e Esgotos de São Paulo (RAE) e que, atualmente, encontra-se na área de visitação do Jardim Botânico de São Paulo. Fotografia de Sandra Vieira-Costa. RAE [Repartição de Águas e Esgotos] 1894.....	55
Figura 12. Partes de uma planta da cidade de São Paulo datada de 1900. Destaque para a área marcada em verde “Terrenos desapropriados pelo Estado”, que corresponde aproximadamente à área atual do PEFI. São mencionados condutores de água que saem do Manancial do Campanário. (Instituto Geológico de São Paulo, 1900).....	56
Figura 13. Detalhe de duas represas situadas na região do atual PEFI em mapa da cidade de São Paulo com inscrição da data de 1902, feita à mão no mapa. (Instituto Geológico de São Paulo, 1902).....	56

Figura 14. Perfil esquemático do serviço de água existente da cidade de São Paulo em 1911. (Arquivo do Estado de São Paulo, 1911).....	57
Figura 15. Vista aérea da área do Zoológico de São Paulo em 1957. Em azul, destaque ao Lago das Garças no canto superior esquerdo (Zoológico, 1977).....	59
Figura 16. Imagem do dia da Inauguração oficial do Zoológico em 1958 (Zoológico, 1977).....	59
Figura 17. Foto aérea de 1972, mostrando a obra do desvio da Avenida Miguel Stéfano cortando o Lago das Garças (Zoológico, 1977).....	60
Figura 18. Estimativa do formato do Manancial do Campanário em 1894 (acima) e croqui da área em 1985, após interferências antrópicas (abaixo). (Penna, 1985).....	61
Figura 19. Evolução da população do município de São Paulo durante século XX (1920-2000) (IBGE – Censos).....	62
Figura 20. Linha do tempo com a indicação dos principais eventos ocorridos entre 1893 a 2005 na Bacia de drenagem do atual Lago das Garças.....	63
Figura 21. Regime de precipitação (total anual) para a área de estudo no período de 1933 a 2004 (Dados fornecidos pelo IAG-USP).....	64
Figura 22. Variação da temperatura do ar (°C) para a área de estudo no período de 1933 a 2004 (Dados fornecidos pelo IAG-USP).....	65
Figura 23. Esquema e descrição litológica dos testemunhos LG05-03 e LG05-04.....	66
Figura 24. Teor de umidade e densidade do sólido ao longo do testemunho LG05-04.....	67
Figura 25. (Esq.) Taxa de sedimentação no Lago das Garças obtida através da geocronologia com ^{210}Pb do testemunho LG05-04. (Dir.) $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ versus profundidade corrigida (cm).....	69
Figura 26. Comparação das datas de sedimentação das fatias do testemunho LG05-04 calculadas pelos modelos CIC e CRS.....	69
Figura 27. Variação granulométrica ao longo do testemunho LG05-03. Teores de areia grossa, silte médio, silte fino, silte muito fino e argila foram desprezíveis. À direita, indicação das datas aproximadas de sedimentação.....	71
Figura 28. Distribuição de matéria orgânica e inorgânica ao longo do testemunho LG05-03. À direita, indicação de algumas datas aproximadas de sedimentação.....	73
Figura 29. Distribuição do carbono orgânico total (COT) e de nutrientes (NT e PT) ao longo do testemunho LG05-03.....	74
Figura 30. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) —■— (eixo y principal - à esquerda) com as concentrações (mg kg^{-1}) —●— (eixo y secundário - à direita) de PT, NT e COT ao longo do testemunho sedimentar (eixo x: fatias em cm). Obs.: Os perfis foram compartimentalizados de 64-18 cm e de 18-0 a fim de evitar o achatamento dos gráficos devido às diferenças das escalas.....	76
Figura 31. Razão molar C/N e concentração de PT no testemunho LG05-03. A linha cinza tracejada destaca o valor da razão C/N = 10, abaixo da qual se caracteriza sedimentação de matéria orgânica de origem autóctone. Estados tróficos baseados em Costa (2008). NOTA: Não foram incluídos os valores da razão C/N do intervalo compreendido entre 64 a 61 cm, razão C/N = 47, 81 e 66, visto que achataria o gráfico, dificultando a visualização das tendências.....	77
Figura 32. Distribuição vertical de Pb, Cu, Ni e Zn no sedimento do Lago das Garças (Testemunho LG05-04).....	83

Figura 33. Distribuição vertical de Co, Cr, Fe e Mn no sedimento do Lago das Garças (Testemunho LG05-04).....	84
Figura 34. Comparação dos fluxos $\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ (eixo y principal - à esquerda) com as concentrações mg kg^{-1} (eixo y secundário - à direita) de Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn ao longo do testemunho sedimentar. Obs.: Os perfis foram compartimentalizados de 0-18 cm e 18-64 cm a fim de evitar o achatamento dos gráficos devido às diferenças de escalas.....	85
Figura 35. Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) ao longo do testemunho LG05-03, mediante uso do intervalo 58-56 cm como valores de referência.....	89
Figura 36. Somatório de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03. A linha azul indica o limiar TEL (<i>Threshold effect level</i>), ou nível abaixo do qual os efeitos às comunidades biológicas são estatisticamente pouco prováveis, de $468 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Smith <i>et al.</i> , 1996; CCME, 2002).....	93
Figura 37. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) com as concentrações (mg kg^{-1}) do ΣHPA ao longo do testemunho sedimentar (eixo x).....	93
Figura 38. Distribuição de HPA por números de anéis aromáticos em sete amostras do testemunho LG05-03. Classificação dos compostos analisados quanto ao número de anéis aromáticos: 2 anéis (naftaleno); 3 anéis (acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno); 4 anéis (fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno); 5 anéis (benzo[b]fluoranteno e benzo[a]pireno); 6 anéis (indeno[1,2,3-cd]pireno; dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno) (Yang <i>et al.</i> , 2002b).....	95
Figura 39. Percentuais de HPA individuais em sete amostras do testemunho LG05-03.....	96
Figura 40. Distribuição de compostos individuais de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03. Os compostos naftaleno e fluoreno estiveram abaixo do limite de quantificação do método em todas as fatias analisadas, respectivamente de $0,46 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$. As linhas azuis indicam o TEL (Smith <i>et al.</i> , 1996; CCME, 2002).....	97
Figura 41. Razões diagnósticas de HPA ao longo do testemunho LG05-03 (fatias em cm) e gráfico de correlação entre compostos. As linhas tracejadas indicam os limiares abaixo dos quais as razões indicam origem pirogênica de HPA.....	99
Figura 42. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) traçadores das emissões veiculares ao longo do testemunho LG05-03. À direita das barras, indicação das datas aproximadas de deposição das fatias. Destaque à data de criação do PROCONVE (Programa de controle de emissões veiculares).....	100
Figura 43. Evolução da frota de veículos no município de São Paulo entre os anos de 1998 e 2008 (DETRAN-SP, 2008).....	101
Figura 44. Frota ATUAL de veículos do município de São Paulo por ano de fabricação (DETRAN-SP, 2008).....	102
Figura 45. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) com as concentrações (mg kg^{-1}) dos HPA traçadores de veículos automotores ao longo do testemunho sedimentar (eixo x).....	102
Figura 46. Distribuição vertical de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no testemunho LG05-03 – Traçadores de queima de carvão mineral. À direita das barras, indicação das datas aproximadas de deposição das fatias. Ainda, destaque aos principais eventos históricos associados à ação da Siderúrgica J.L. Aliperti na área de estudo.....	104
Figura 47. Comparação dos fluxos ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$, em preto) com as concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$, em cinza) dos HPA traçadores do uso de carvão mineral ao longo do testemunho sedimentar.....	105

Figura 48. Somatório de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₀ a <i>n</i> -C ₄₀), em $\mu\text{g kg}^{-1}$ nas amostras do testemunho LG05-03. Obs.: pristano e fitano não fazem parte do somatório.....	106
Figura 49. Distribuição de <i>n</i> -alcanos e alcanos isoprenóides ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras do testemunho LG05-03.....	110
Figura 50. Análise de componentes principais (ACP), a partir de dados de nutrientes, carbono orgânico total (COT), silte e metais pesados dos testemunhos LG05-03 e LG05-04 do Lago das Garças.....	112
Figura 51. ACP contendo dados de COT, Pb, Fe, ΣHPA veicular: traçadores de veículos automotores (Indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno), ΣHPA carvão: traçadores de uso de carvão mineral (Antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno), ΣHPA (15 estudados) e a razão entre HPA de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) obtidos para os testemunhos LG05-03 e LG05-04.....	113
Figura 52. ACP com base no somatório de <i>n</i> -alcanos, nas concentrações do <i>n</i> -alcano C ₁₇ , razões C/N, LHC/SHC (<i>Long Hydrocarbon Chain/ Short Hydrocarbon Chain</i> , razão entre hidrocarbonetos de cadeia longa sobre hidrocarbonetos de cadeia curta), CPI (Carbon Preference Index, ou índice da preferência de carbono) e na razão P_{aq} (indicadora da presença de macrófitas).....	114
Figura 53. Diagrama-síntese contendo os teores de silte (%); matéria orgânica (MO) (mg kg^{-1}); nutrientes (PT, NT) (mg kg^{-1}); metais pesados (Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn) (mg kg^{-1}); somatório de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$); razão entre hidrocarbonetos aromáticos de baixa massa molecular e alta massa molecular [BMM/AMM]; concentração de hidrocarbonetos traçadores de veículos automotores e da queima de carvão mineral (HPA veicular e HPA carvão) ($\mu\text{g kg}^{-1}$); somatório de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₀ a <i>n</i> -C ₄₀) ($\mu\text{g kg}^{-1}$); índice de preferência de carbono [CPI – <i>Carbon Preference Index</i>]; razão entre <i>n</i> -alcanos de cadeia carbônica longa [<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁] sobre os de cadeia carbônica curta [<i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₇ e <i>n</i> -C ₁₉] [LHC/SHC – <i>Long Hydrocarbon Chain/ Short Hydrocarbon Chain</i>]; concentração do <i>n</i> -C ₁₇ ($\mu\text{g kg}^{-1}$); razão entre hidrocarbonetos de cadeia carbônica média e hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa [$P_{aq} = (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}) / (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31})$] (Ficken <i>et al.</i> , 2000) e razão carbono/ nitrogênio [C/N] ao longo do perfil estratigráfico (ca. 110 anos) do Lago das Garças. Fase I (64-43 cm: ~1894-1975), Fase II (43-26 cm: ~1975-1990) e Fase III (26-0 cm: ~1990-2005) e os principais eventos ocorridos na bacia do Lago das Garças ao longo do século XX. Classificações tróficas baseadas em Costa (2008).....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Densidade específica dos metais avaliados no presente estudo e outras substâncias (Obs.: à temperatura de 27°C).....	21
Tabela 2. Resumo das principais características morfométricas do Lago das Garças.....	36
Tabela 3. Relação dos testemunhos, respectivos comprimentos e destinações no presente estudo.....	40
Tabela 4. Intervalos das fatias integradas dos testemunhos LG05-03 e LG05-04 para suficiência em massa para as determinações analíticas.....	42
Tabela 5. Escala de classificação granulométrica utilizada pelo programa computacional Gradistat® 10.0 (University of London, UK).....	43
Tabela 6. Datas de sedimentação das fatias do testemunho LG05-04 obtidas com a aplicação dos modelos CIC e CRS.....	70
Tabela 7. Média e amplitude de variação dos teores de metais do testemunho LG05-04, aumento entre fases 1 e 2 e comparação com dados disponíveis em literatura (mg kg ⁻¹).....	82
Tabela 8. VGQS disponíveis em literatura (mg kg ⁻¹) para os metais avaliados no presente estudo. TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith <i>et al.</i> , 1996).....	86
Tabela 9. Concentrações de metais no testemunho LG05-04 e indicações das violações dos VGQS (TEL – azul; PEL - vermelho). TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith <i>et al.</i> , 1996).....	87
Tabela 10. Classificações do Índice de Geoacumulação proposto por Müller (1979).....	89
Tabela 11. Valores de concentração de metais (mg kg ⁻¹), nutrientes (mg kg ⁻¹) e COT (mg kg ⁻¹) obtidos para a base do testemunho LG05-04 (58-56 cm) e comparação com valores de referência disponíveis em literatura.....	91
Tabela 12. Variação granulométrica das sete fatias avaliadas em relação aos teores de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.....	92
Tabela 13. Concentrações de HPA (µg kg ⁻¹) no testemunho LG05-03 e indicações das violações dos VGQS (TEL – azul; PEL - vermelho). TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith <i>et al.</i> , 1996; CCME, 2002).....	98
Tabela 14. Valores do índice de preferência de carbono (“CPI” – do inglês, <i>Carbon Preference Index</i> ; $CPI = [2(C_{27} + C_{29}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30})]$ Colombo <i>et al.</i> , 1989) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03.....	106
Tabela 15. Concentração dos <i>n</i> -alcanos C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉ , C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁ (µg kg ⁻¹) e razão diagnóstica entre hidrocarbonetos de cadeia longa (LHC – do inglês, <i>Long Hydrocarbon Chain</i>) e hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta (SCH – do inglês, <i>Short Hydrocarbon Chain</i>), LHC/SCH, ou de origem terrígena sobre aquática (TAR _{HC} - Terrigenous/aquatic ratio).....	107
Tabela 16. Razão entre <i>n</i> -C ₁₇ e pristano em amostras do testemunho LG05-03.....	108
Tabela 17. Razão entre <i>n</i> -alcanos de cadeia curta e <i>n</i> -alcanos de cadeia longa ([P _{aq} = (C ₂₃ + C ₂₅) / (C ₂₃ + C ₂₅ + C ₂₉ + C ₃₁)], Ficken <i>et al.</i> , 2000) ao longo do testemunho LG05-03.....	109
Tabela 18. Correlações de Pearson & Kendall dos nutrientes, COT, silte e metais pesados com os eixos 1 e 2 de ordenação da ACP.....	112

Tabela 19. Correlações de Pearson & Kendall das variáveis com os eixos 1 e 2 de ordenação da ACP. Variáveis: COT, Pb, Fe, ΣHPA veicular - traçadores de veículos automotores (Indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno), ΣHPA carvão - traçadores de uso de carvão mineral (Antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno), ΣHPA (15 estudados) e a razão entre HPA de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) obtidos para os testemunhos LG05-03 e LG05-04..... 113

Tabela 20. Correlação das variáveis relativas à origem da matéria orgânica no sistema com os eixos 1 e 2 da ACP (Figura 52)..... 114

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Considerações gerais	20
<i>Metais pesados</i>	<i>21</i>
<i>Hidrocarbonetos</i>	<i>22</i>
<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)</i>	<i>23</i>
<i>Hidrocarbonetos alifáticos e a origem da matéria orgânica em sistemas lacustres</i>	<i>24</i>
2. REVISÃO DA LITERATURA	26
3. JUSTIFICATIVA	30
4. HIPÓTESE	31
5. OBJETIVOS	31
6. ÁREA DE ESTUDO	32
7. MATERIAL E MÉTODOS	37
7.1. Variáveis climáticas	37
7.2. Levantamento histórico	37
7.3. Amostragem	38
7.4. Descrição litológica	40
7.5. Suficiência de massa de amostra	40
7.6. Homogeneização, desagregação e quarteamento de amostras	41
7.7. Determinação granulométrica	41
7.8. Teor de umidade	43
7.9. Densidade do sólido	44
7.10. Massa total de sólidos	44
7.11. Geocronologia (^{210}Pb)	45
7.12. Nutrientes, carbono orgânico total, matéria orgânica e inorgânica	48
7.13. Metais	49
7.14. Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos	50
7.15. Tratamento estatístico dos dados	51
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
8.1. Levantamento Histórico	52
8.2. Dados climáticos	64
8.3. Litologia	65
8.4. Teor de umidade, densidade aparente e densidade do sólido	67
8.5. Geocronologia	67
8.6. Análise granulométrica	70
8.7. Matéria orgânica e inorgânica	72
8.8. Nutrientes e carbono orgânico total	73
<i>Origem da matéria orgânica (razão C/N) e evolução do processo de eutrofização</i>	<i>76</i>
8.9. Metais pesados	78
<i>Aplicação de Valores-Guia da Qualidade de Sedimentos (VGQS)</i>	<i>86</i>

<i>Aplicação do I_{GEO}</i>	88
8.10. Valores de referência regionais para nutrientes, carbono orgânico total e metais pesados	90
8.11. Hidrocarbonetos	92
<i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)</i>	92
<i>Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos)</i>	106
8.12. Avaliação conjunta dos dados	111
<i>Análise de componentes principais</i>	111
<i>Discussão conjunta dos dados</i>	115
9. RECOMENDAÇÕES PARA RESTAURAÇÃO DO SISTEMA	120
10. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
11. REFERÊNCIAS CITADAS	125

1. INTRODUÇÃO

Sedimentos lacustres são constituídos de partículas de grande variedade de tamanho, forma geométrica e composição química, que são transportadas pela água, ar ou gelo de pontos de origem nos ambientes terrestres. Posteriormente, tais partículas são depositadas no fundo de rios (dominantemente em locais de correnteza baixa ou nula), lagos, represas, áreas alagáveis (costeiras ou continentais) e oceanos, carreando importantes informações da bacia de drenagem na qual estão inseridos (Mudroch & MacKnight, 1994; Mozeto, 2004).

Devido a integrarem informações locais e regionais, os sedimentos lacustres são considerados como a memória da bacia de drenagem na qual o sistema aquático está inserido (Margalef, 1983). Desse modo, constituem verdadeiros arquivos de informações de natureza química, biológica e física (biogeoquímica), com camadas de deposição temporal e sequencialmente acumuladas (Mozeto, 2006), sendo, freqüentemente, usados como ecossistemas sentinela (Carpenter & Cottingham, 1997).

Além de acumuladores, os sedimentos podem atuar como fonte de nutrientes e contaminantes para a coluna d'água devido a vários processos, como difusão, ressuspensão, bioturbação, dragagem, entre outros (e.g. Audry *et al.*, 2004). Assim, estudos de sedimentos contaminados ganharam notoriedade e constituem os objetos centrais de projetos ambientais que passaram a envolver, inclusive, órgãos governamentais de gerenciamento ambiental e a preocupar legisladores (Mozeto, 2004).

Atualmente, a poluição de sedimentos é reconhecida ao redor do globo como um dos principais problemas limnológicos, que deve ser resolvido em função do efetivo gerenciamento global de recursos hídricos (Pardos *et al.*, 2004).

A domesticação do fogo pode ter marcado o início das emissões antropogênicas de metais (Nriagu, 1996) e, dessa forma, talvez marque também o início das contribuições antrópicas de HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), visto que estes compostos orgânicos resultam de combustões incompletas de matéria orgânica (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

A intensificação das atividades agrícolas e industriais, aliada ao crescimento populacional, vem afetando os ciclos biogeoquímicos de muitos elementos ao redor do globo (Shotyk *et al.*, 1996), com milhões de toneladas de metais sendo extraídas anualmente de minas e, conseqüentemente, sendo redistribuídas na biosfera (Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna *et al.*, 1995).

Apesar de importantes para o desenvolvimento econômico e social, muitas atividades humanas vêm ainda sendo realizadas com pouco ou nenhum controle no que tange às questões ambientais. Este descontrole tem causado e/ou acelerado importantes transformações em ambientes aquáticos nos últimos 150 anos, como assoreamento, poluição, contaminação, eutrofização, perda de biodiversidade, biomagnificação de contaminantes

(Audry *et al.*, 2004), além de impedir os usos múltiplos de reservatórios, o que pode comprometer a sustentabilidade dessas atividades.

A fim de restaurar um ambiente aquático degradado e promover a melhoria da qualidade de suas águas é fundamental que se tenha acesso às condições pretéritas aos distúrbios que o ambiente esteve sujeito (Vilaclara *et al.*, 1997). Tal informação possibilita inserir o cenário atual de poluição em um contexto histórico, subsidiando, assim, a identificação de padrões na escala temporal e a realização de prognósticos (Owens & Walling, 2003).

Entretanto, estudos de longas séries temporais são raros, apesar de serem amplamente aceitos como essenciais para o entendimento das variações ambientais e para o manejo de ecossistemas, bem como por evitar uma visão reducionista da natureza, normalmente incapaz de perceber a complexidade dos problemas ambientais no tempo e espaço (Smol, 1992; Battarbee, 2005).

Na ausência de registros documentais de duração adequada, o registro paleoambiental de sedimentos lacustres pode fornecer evidências de padrões dos estados ecológico e de poluição do sistema (Norton & Kahl, 1986; Battarbee, 1991 apud Boyle *et al.*, 1998), constituindo, freqüentemente, a única solução para responder questões específicas relativas ao impacto e tempo da poluição em um sistema lacustre (Smol, 2008). De fato, muito do que se conhece sobre as mudanças em longa escala temporal da contaminação de ecossistemas lacustres tem sido decifrada por registros paleolimnológicos (Smol, 2008).

Estudos estratigráficos também podem contribuir com o levantamento de valores de referência, ou naturais de elementos (e.g. nutrientes, metais pesados), imprescindíveis na avaliação do nível de poluição atual dos sedimentos de um ecossistema lacustre (Nascimento & Mozeto, 2008). Ainda, podem auxiliar a traçar alvos realistas para remediação ambiental e verificar se os esforços com a remediação estão sendo efetivos (Owens & Walling, 2003).

Desta forma, o levantamento do registro histórico da deposição de nutrientes e contaminantes em sedimentos pode suprir as lacunas deixadas pela escassez de estudos de longa série temporal. E, assim, auxiliar o gerenciamento de bacias hidrográficas, visando à garantia da quantidade e qualidade da água para o consumo humano, bem como para conservação (ou manutenção) da biota aquática.

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste item serão apresentadas as principais características dos metais pesados e dos compostos orgânicos que serão abordados no presente estudo, bem como as principais fontes destas substâncias aos ecossistemas lacustres.

Metais pesados

Existe na literatura certa confusão acerca do emprego dos termos “elemento-traço” e “metal pesado”, visto que alguns elementos considerados como metais pesados nem ao menos são metais, como o arsênio. Em geral, este termo refere-se a elementos metálicos com alta densidade específica em comparação a outros materiais comuns (Baird, 2002), englobando elementos que não apresentam funções biológicas definidas (e.g. Cd, Hg, Pb e As) e alguns elementos essenciais aos seres vivos (e.g. Cu, Fe e Zn) (Manahan, 2000; Smol, 2008).

A Tabela 1 mostra, para fins comparativos, a densidade dos metais avaliados no presente estudo e de outras substâncias. Nota-se que os elementos estudados possuem alta densidade específica (sempre maiores que 6 g cm^{-3}). Assim, será aqui utilizado o termo metal pesado para definir os elementos metálicos estudados, ou simplesmente metal.

Tabela 1. Densidade específica dos metais avaliados no presente estudo e outras substâncias (Obs.: à temperatura de 27°C).

Substância	Densidade (g cm^{-3})
Pb	11,4
Co	8,9
Cu	8,9
Cr	7,2
Fe	7,9
Mn	7,4
Ni	8,9
Zn	7,1
H ₂ O	~1,0 (0,9965)
Al	2,7

Alguns metais pesados estão entre os poluentes elementares mais perigosos, sendo de particular interesse devido a sua toxicidade a humanos. A maioria dos metais pesados possui grande afinidade com o enxofre e perturbam funções enzimáticas ao formar ligações com grupos sulfato de enzimas. Ácidos carboxílicos de proteínas ($-\text{CO}_2\text{H}$) e grupos amina ($-\text{NH}_2$) também são quimicamente ligáveis a metais pesados. Íons de Cd, Cu, Pb e Hg ligam-se à membrana celular, atrapalhando processos de transporte através da parede celular. Metais pesados também podem precipitar biocompostos de fosfato ou catalisar suas decomposições (Manahan, 2000).

A importância ecológica dos metais pesados está relacionada ao seu potencial de acumulação e toxicidade, uma vez que tais elementos não são biodegradáveis (Nurberg, 1984), sendo que a maioria dos metais, senão todos, pode ser tóxica para animais e seres humanos caso suas concentrações sejam suficientemente elevadas (Pais & Jones, 1997 apud Juracek & Mau, 2003). Toxicidade é função de vários fatores, que incluem o tipo de organismo, biodisponibilidade de um metal ou elemento-traço no ambiente e seu potencial de bioacumulação na cadeia alimentar (Juracek & Mau, 2003).

Os metais chegam aos ecossistemas lacustres naturalmente através de várias fontes, sendo as principais o escoamento superficial e o fluxo subterrâneo de água, que carregam metais oriundos da formação litológica da bacia de drenagem, liberados pela erosão de rochas e outros processos (Smol, 2008).

Antropogenicamente, metais adentram ecossistemas lacustres através da deposição seca e/ou úmida após seu lançamento na atmosfera, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão diretamente sobre os corpos d'água ou carregados pelo escoamento superficial (Baird, 2002). Por sua vez, tais partículas são lançadas na atmosfera através de atividades humanas, como fundição de minérios, queima de combustíveis fósseis e variados processos comerciais e de manufatura (Sarkar *et al.*, 2004; Smol, 2008). Segundo Baird (2002), cerca de metade dos metais pesados que entram nos Grandes Lagos são depositados a partir da atmosfera, sendo esta fonte de particular preocupação, visto que pode provocar contaminação em larga escala (Smol, 2008). Ainda, esgotos domésticos e industriais e o escoamento urbano contribuem com grande quantidade de metais para o ambiente (Stumm & Morgan, 1996, Sarkar, 2004), sendo que, em bacias altamente urbanizadas, o escoamento superficial parece ser a fonte mais significativa de metais pesados aos ecossistemas aquáticos (Novotny, 1995).

Uma vez na coluna d'água, íons metálicos tendem a se adsorver em partículas finas e em material orgânico com alta superfície específica (de Groot *et al.*, 1976; Förstner & Wittmann, 1981), sendo posteriormente “arrastados” por estas partículas e depositados em perfis sedimentares (Smol, 2008). Desta forma, sedimentos freqüentemente possuem concentrações de metais várias ordens de grandeza maiores que a coluna d'água (Rognerud & Fjeld, 2001).

Apesar de apenas cerca de 40-60% da quantidade de metal contida na coluna d'água ficar realmente retida ao sedimento (Nriagu & Wong, 1986), os metais em sedimentos podem ser usados para estimar concentrações de background ou naturais de metais e reconstruir padrões de contaminação de ambientes aquáticos. De fato, muito do que se sabe a respeito da contaminação de ambientes aquáticos por metais pesados em longa escala temporal tem sido levantado em estudos paleolimnológicos (Smol, 2008).

Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos são compostos que contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio em sua composição química. Cada átomo de carbono pode fazer até quatro ligações químicas. Quanto aos tipos de ligações químicas entre os átomos de carbono (simples, dupla e tripla), os hidrocarbonetos são classificados em (Schwarzenbach *et al.*, 2003):

- **Saturados:** quando inexitem duplas ou triplas ligações entre os átomos de carbono da molécula, ou seja, as ligações entre os átomos de carbono são feitas apenas por ligações simples. Desta forma, a molécula possui o número máximo de átomos de hidrogênio em sua composição.

- **Insaturados:** quando existe ao menos uma dupla ou tripla ligação entre átomos de carbono da molécula.

Os hidrocarbonetos também são classificados quanto à forma da cadeia carbônica. As cadeias carbônicas podem ser abertas ou fechadas. As cadeias abertas são conhecidas também como normais, retas, alicíclicas ou ainda alifáticas. Já as cadeias carbônicas fechadas são conhecidas como cíclicas ou aromáticas. Os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que possuem ao menos um anel aromático. Já os hidrocarbonetos alifáticos não possuem anel benzênico em sua composição. No presente trabalho serão abordados os seguintes grupos de hidrocarbonetos:

→ **HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos):** grupo de hidrocarbonetos que possuem mais de um anel aromático na composição de sua molécula.

→ **Alcanos:** grupo de hidrocarbonetos alifáticos saturados, ou seja, de cadeia carbônica aberta com ligações simples entre os átomos de carbono.

Hidrocarbonetos são provenientes de fontes naturais e antropogênicas. Dentre os hidrocarbonetos naturais, podemos citar o metano e o β -caroteno, que são alifáticos; já os hidrocarbonetos aromáticos são encontrados em combustíveis fósseis ou tendem a derivar do processamento sintético destes combustíveis (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), também conhecidos como “polinucleares”, são hidrocarbonetos cujas moléculas possuem mais de um anel aromático condensado.

Vários processos naturais e antropogênicos ocasionam a formação de HPA, entretanto, as contribuições antropogênicas usualmente ultrapassam as naturais, sendo as atividades humanas responsáveis pelo aumento das emissões globais desses compostos nos últimos 100 anos (Fernández *et al.*, 2000).

Contribuições de HPA de origem natural ao ambiente são limitadas, sendo restritas às queimadas florestais espontâneas (Jenkins *et al.*, 1996 apud Bourotte *et al.*, 2005) e emissões vulcânicas (Lopes & Andrade, 1996 apud Bourotte *et al.*, 2005).

As principais fontes antropogênicas de HPA ao ambiente incluem a combustão incompleta de combustíveis fósseis, queimadas florestais, entrada direta (acidental) de óleo mineral, uso de creosoto como preservante de madeira, motores de exaustão à gasolina e em especial os de combustão à diesel, o alcatrão da fumaça de cigarro, a superfície de alimentos chamuscados ou queimados, a fumaça da queima de madeira ou carvão, processos de gaseificação e liquefação de carvão mineral, incineração de lixo, produção de coque, carbono

preto, carvão, piche, asfalto, o craqueamento do petróleo e outros processos de combustão nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos a CO ou CO₂ (McReady *et al.*, 2000; Schwarzenbach *et al.*, 2003).

O crescente uso de combustíveis fósseis, como consequência do aumento da população, do desenvolvimento industrial, da alta taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas tem causado aumento na emissão de HPA para a atmosfera (Bourotte *et al.*, 2005).

HPA são altamente conhecidos por seu potencial tóxico a humanos e outros animais, ampla distribuição geográfica e degradação lenta (Tomaszewski *et al.*, 2006). Devido a essa última característica, são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP) (Zhu *et al.*, 2007). Do ponto de vista da saúde humana, alguns HPA (e.g. benzo(a)pireno) são carcinogênicos bastante potentes (Schwarzenbach *et al.*, 2003), sendo classificados como poluentes prioritários pela USEPA e pela União Européia devido ao seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (Zhu *et al.*, 2007).

A fim de exemplificar, os HPA antraceno e fenantreno são poluentes associados à combustão incompleta, especialmente de madeira e carvão, sendo também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso e pelas refinarias de petróleo e xisto (Baird, 2002).

Devido a serem altamente hidrofóbicos e à alta estabilidade dessas moléculas, os HPA tendem a se acumular no sedimento ao entrarem em um sistema aquático (Frignani *et al.*, 2003; Schwarzenbach *et al.*, 2003), fornecendo uma fonte contínua de contaminação para a coluna d'água e à biota aquática (Tomaszewski *et al.*, 2006). Assim, sedimentos lacustres são bons compartimentos ambientais para registrar o histórico da poluição gerada por este tipo de moléculas como, por exemplo, o registro de queimas como consequência de atividades humanas.

Hidrocarbonetos alifáticos e a origem da matéria orgânica em sistemas lacustres

Hidrocarbonetos alifáticos são, geralmente, registros robustos da origem da matéria orgânica, devido à sua baixa susceptibilidade à degradação microbiana (Meyers, 2003). Segundo Bourbonniere & Meyers (1996), existem três fontes principais de hidrocarbonetos alifáticos para sedimentos de lagos atuais, que são:

- (1) **Autóctone:** composição hidrocarbônica de algas e bactérias fotossintéticas, que são dominadas pelo *n*-C₁₇ (e.g. Blumer *et al.*, 1971; Giger *et al.*, 1980; Cranwell *et al.*, 1987). A abundância deste composto reflete as taxas de paleoprodutividade lacustre (Meyers, 2003). A produção de matéria orgânica em alguns ambientes é dominada por macrófitas aquáticas flutuantes e/ou submersas e a distribuição de *n*-alcanos nestas plantas é comumente dominada por *n*-C₂₁, *n*-C₂₃ ou *n*-C₂₅ (Ficken *et al.*, 2000);

- (2) **Alóctone:** Contribuições de hidrocarbonetos oriundos de plantas vasculares terrestres, que contêm grandes proporções de n -C₂₇, n -C₂₉ e n -C₃₁ na cera que as revestem (Eglinton & Hamilton 1963, 1967; Cranwell, 1973; Cranwell *et al.* 1987; Rieley *et al.*, 1991 apud Bourbonniere & Meyers, 1996; Tenzer *et al.*, 1999 & Meyers, 2003). A abundância destes compostos reflete a quantidade de matéria orgânica transportada para o ambiente lacustre proveniente das áreas circunvizinhas (Meyers, 2003). Segundo Cranwell (1973) apud Meyers (2003), quando há predomínio de gramíneas na bacia de drenagem, o n -alcano que domina no sedimento é o C₃₁, ao contrário de bacias de drenagem dominadas por árvores, onde os principais n -alcanos encontrados no sedimento são o C₂₇ e C₃₁.
- (3) **Resíduos de petróleo:** comuns em sedimentos lacustres de áreas urbanas e suburbanas. Hidrocarbonetos oriundos de petróleo podem ser distinguidos de hidrocarbonetos de origem biológica por duas características (Bourbonniere & Meyers, 1996): (I) ausência do encadeamento ímpar de carbonos característico de hidrocarbonetos de origem biológica; (II) presença de amplitude molecular bastante diversificada (mais que as contidas em amostras biológicas), que não pode ser separado nem mesmo por cromatografia gasosa capilar de alta resolução, ao qual se atribui o termo UCM, do inglês, *unresolved complex mixture*.

Pristano (C₁₉) e Fitano (C₂₀) são constituintes comuns de sedimentos jovens (Meyers, 2003). Frequentemente estão presentes no petróleo, usualmente como constituintes principais de uma distribuição mais ampla de alcanos isoprenóides. Assim, são considerados bons indicadores da contaminação por petróleo (Volkman *et al.*, 1992). Entretanto, também existem fontes naturais destes compostos, fazendo com que o uso deles como indicador de impacto por petróleo deva ser cauteloso.

Existem duas fontes principais de pristano de ocorrência natural (Blumer *et al.*, 1963 apud Meyers, 2003): (1) pré-processamento do fitol da clorofila-*a* por herbívoros planctônicos; (2) erosão de rochas sedimentares que contém pristano retido durante o processo de diagênese. Bactérias metanogênicas constituem importante fonte de fitano ao ambiente (Risatti *et al.*, 1984) e, desta forma, o fitano registra a metanogênese no fundo de ambientes lacustres (Meyers, 2003).

2. REVISÃO DA LITERATURA

A investigação do compartimento sedimentar de ecossistemas aquáticos como arquivo de informações biogeoquímicas, bem como dos impactos antropogênicos ocorridos na área de influência de sua bacia de drenagem, está ligada a um princípio da exploração mineral muito praticado desde a década de 1960, de que os metais em sedimentos de sistemas aquáticos refletem a ocorrência e abundância de certas rochas ou depósitos minerais em sua área de drenagem (Hawkes, 1962; de Groot, 1995). Nesse contexto, pode ser considerado como marco o trabalho de Moore (1963), que registrou quantidades anômalas de cobre em sedimentos da Baía de Buzzards (Massachusetts, USA) provenientes de um centro industrial de New Bedford (de Groot, 1995).

Desde então, a avaliação da poluição baseada em sedimentos evoluiu paralelamente à evolução das técnicas analíticas. Até 1967, as determinações de metais eram, por exemplo, realizadas por espectrofotometria clássica e fluorescência de raios-X, sendo altamente estimuladas com a introdução da análise de ativação neutrônica, em 1968, e com as técnicas de absorção atômica, em 1969 (de Groot, 1995). Já as técnicas cromatográficas de análise, descobertas no início do século XX, foram refinadas ao longo do século e continuam a se desenvolver até hoje, sendo que, a cada dia, novas substâncias orgânicas são sintetizadas e, com isso, cresce a necessidade de serem investigados seus comportamentos no meio ambiente. Ainda, o desenvolvimento da técnica de geocronologia por ^{210}Pb , na década de 1960 (Goldberg, 1963), permitiu estudar a deposição histórica de contaminantes em testemunhos de sedimentos recentes (ca. 100-150 anos), visto que tal escala temporal não pode ser datada por técnicas de datação como a do ^{14}C .

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm demonstrado o potencial do uso de testemunhos sedimentares (e.g. turfa, solo, gelo e sedimento lacustre) no resgate de informações pretéritas de ecossistemas ao redor do globo, auxiliando grandemente na compreensão da interferência humana nos ciclos biogeoquímicos (e.g. Nriagu, 1979; Hong *et al.*, 1994, 1996; Kähkönen *et al.*, 1998; Shotyk *et al.*, 1996; Boyle *et al.*, 1998; Owens & Walling, 2003; Audry *et al.*, 2004). Frequentemente, estudos com essa abordagem, ou seja, estratigráficos, são a única solução para responder questões específicas relativas ao impacto e tempo da poluição em um sistema lacustre (Smol, 2008).

Com base em testemunho de gelo retirado de Summit (Greenland), trabalhos resgataram informações relativas à poluição por Pb (Hong *et al.*, 1994) e Cu (Hong *et al.*, 1996) desde os tempos romano e grego. Igualmente, através de testemunho retirado de uma turfeira (Jura Mountains, Suíça), Shotyk *et al.* (1996) concluíram que os fluxos de As e Sb, elementos com toxicidade comparada à do Pb, também têm sido afetados por atividades humanas desde os tempos romanos (~ 2.000 anos atrás).

Mais especificamente, estudos de perfis de sedimentos de ecossistemas aquáticos continentais datados têm demonstrado o potencial dessa ferramenta na reconstrução de impactos antrópicos nas últimas décadas ao redor do globo a partir da deposição de nutrientes (e.g. Brenner *et al.*, 1996; Dong *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2007; Das *et al.*, 2008), metais pesados (e.g. Nriagu, 1979; Flower *et al.*, 1997; Boyle *et al.*, 1998; Kähkönen *et al.*, 1998; Rognerud & Fjeld, 2001; Yang *et al.*, 2002a; Owens & Walling, 2003; Audry *et al.*, 2004; Chalmers *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2007), HPA (Frignani *et al.*, 2003; Grimalt *et al.*, 2004; Chalmers *et al.*, 2007), entre outras substâncias de preocupação ambiental, como o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e as bifenilas policloradas (BPC) (e.g. Chalmers *et al.*, 2007).

Embora existam fontes naturais de nutrientes (especialmente N e P), estudos de perfis sedimentares têm apontado as atividades antropogênicas descontroladas como o principal desencadeador do aumento das taxas de acumulação desses elementos em sedimentos de sistemas lacustres, tais como o lançamento de esgotos orgânicos não tratados, escoamento superficial e erosão induzida por atividades humanas (Brenner *et al.*, 1996; Dong *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2007).

Em geral, tais aumentos das taxas de acumulação de nutrientes em sistemas lacustres estão relacionados ao desencadeamento do processo de eutrofização cultural, ou seja induzida por atividades antropogênicas. Nesse contexto, vários estudos têm utilizado o registro de hidrocarbonetos alifáticos para determinar a origem da matéria orgânica em ecossistemas lacustres (e.g. Tenzer *et al.*, 1999; Ficken *et al.*, 2000; Meyers, 2003), muito embora tais compostos possam também evidenciar a contaminação por derramamento de petróleo (e.g. Wang *et al.*, 1999; Meniconi *et al.*, 2002).

Através de perfil de sedimento lacustre datado, Nriagu (1979) resgatou o histórico da contaminação do Lago Erie (Canadá) por metais pesados, relacionando o lançamento de esgotos domésticos e industriais como uma fonte importante de metais pesados para a poluição do sistema. Do mesmo modo, foi possível resgatar o histórico da poluição do lago Baikal (Rússia), associada à deposição atmosférica de metais pesados oriundos de indústria local (Boyle *et al.*, 1998). Já no lago Saimaa (Finlândia), o histórico da contaminação por metais pesados e compostos orgânicos halogenados foi relacionado aos despejos de efluentes não tratados por uma indústria local de polpa de celulose (Kähkönen *et al.*, 1998). O estudo de testemunhos sedimentares dos rios Aire (Inglaterra) e Lot (França), associou o lançamento de efluentes industrial e urbano aos registros de contaminantes (Owens & Walling, 2003; Audry *et al.*, 2004). A mineração também têm sido apontada como grande contribuidora de metais pesados para sistemas lacustres, como evidenciado para o Lago Dufault, Canadá (Couillard *et al.*, 2004). Finalmente, em trabalho realizado na região dos Grandes Lagos, EUA, as cargas dos elementos Pb e Cd estiveram fortemente relacionadas às densidades populacionais das bacias de drenagem (Yohn *et al.*, 2004).

Através de perfis de sedimentos lacustres datados do Lago Michigan (EUA), Simcik *et al.* (1996) resgataram um aumento drástico da concentração de HPA por volta de 1900, relacionado ao transporte de HPA de fontes industriais. Ainda, Frignani *et al.* (2003), ao estudarem sedimentos da Lagoa Venice (Itália) e arredores, atribuíram o aporte de HPA à indústria local, encontrando relação com a proximidade da fonte poluidora.

Razões entre HPA ao longo de perfis de sedimento datados têm sido empregadas em vários trabalhos como norteadores do tipo de aporte de HPA aos ecossistemas aquáticos, ou seja, petrogênicos, quando as fontes são majoritariamente devidas ao derramamento de petróleo ou derivados, e pirogênicas, quando o aporte de HPA deriva da queima incompleta de materiais orgânicos, em especial de combustíveis fósseis (e.g. Soclo *et al.*, 2000; McReady *et al.*, 2000; Frignani *et al.*, 2003; Grimalt *et al.*, 2004).

Em estudo recentemente desenvolvido em New England (EUA), envolvendo a avaliação de metais-traço e HPA em sedimentos de vários lagos e riachos situados em regiões com diferentes tipos de uso e ocupação da terra, Chalmers *et al.* (2007) obtiveram fortes relações entre o uso urbano da terra e a concentração de contaminantes, indicando que com a expansão da urbanização, a qualidade das águas de córregos e lagos situados nestas áreas tendem a diminuir, mesmo com os esforços de mitigação da poluição que vêm sendo realizados.

Estudos de sedimentos lacustres têm demonstrado o longo alcance dos poluentes industriais transportados através da atmosfera, desde as fontes poluidoras até áreas remotas do globo. Como exemplo, pode-se citar o registro de metais pesados em lagos situados em regiões montanhosas, como o Kholodnoye, Sibéria (Flower *et al.*, 1997) e o Lochnagar, Escócia (Yang *et al.*, 2002a); metais pesados em sedimentos de lagos distantes de fontes poluidoras, em estudo que comparou topo e base de 210 lagos na Noruega (Rognerud & Fjeld, 2001) e HPA em sedimentos dos lagos Redon e Ladove, situados em regiões montanhosas na Europa (Grimalt *et al.*, 2004).

Ainda, estudos estratigráficos têm demonstrado o potencial dessa ferramenta na avaliação da eficiência de esforços de mitigação de impactos ambientais a fim de atender legislações, como por exemplo, a proibição do uso de Pb como aditivo na gasolina, bem como a diminuição do lançamento de contaminantes por fontes industriais (e.g. Shotyk *et al.*, 1996; Kähkönen *et al.*, 1998; Frignani *et al.*, 2003; Owens & Walling, 2003).

Entretanto, mesmo com esforços de redução das fontes poluidoras, contaminantes em compartimentos ambientais (ar, água, solo e sedimento) permanecem acima dos níveis naturais e estudos de perfis sedimentares demonstram que existem grandes estoques de contaminantes em sedimentos de sistemas aquáticos (e.g. Frignani *et al.*, 2003; Audry *et al.*, 2004; Yohn *et al.*, 2004). Desse modo, em função de condições físicas e químicas, os sedimentos de ecossistemas aquáticos podem passar de acumuladores para fonte dessas substâncias para a coluna d'água, podendo contribuir por muitos anos com a degradação da

qualidade das águas mesmo após medidas de mitigação de fontes pontuais de contaminação, bem como remediação da coluna d'água (Smol, 2008).

Valores de referência de metais e de outras substâncias tóxicas são uma das questões centrais em todas as pesquisas que abordam sedimentos como indicadores de poluição. Tais valores são vitais na determinação do grau de contaminação e, conseqüentemente, do estabelecimento de critérios de qualidade para o sedimento e na avaliação do risco ecológico (Nascimento & Mozeto, 2008). Entretanto, valores de referência para sedimentos são ainda muito escassos ao redor do globo (e.g. Audry *et al.*, 2004; Baldwin & Howitt, 2007), sendo ainda muito utilizados os valores médios para a crosta terrestre propostos por Turekian & Wedehpol (1961), que não levam em consideração as variações regionais naturais de elementos (Nascimento & Mozeto, 2008).

Um modo de se obter valores de referência, respeitando as diferenças regionais da concentração de elementos, seria amostrar solos ou sedimentos recentemente depositados situados próximos à área de estudo e que se supõe não estarem contaminados (Nascimento & Mozeto, 2008). Entretanto, quando se deseja obter valores de referência para sistemas lacustres situados em grandes metrópoles ou próximos a essas regiões, isso se torna extremamente difícil, visto que os contaminantes podem ser arrastados pela atmosfera por longas distâncias, como citado anteriormente. Nesse sentido, o uso de perfis de sedimentos lacustres é mais vantajoso, visto que se pode resgatar valores de referência de elementos correspondentes à época pré-industrial e, assim, livre da deposição de contaminantes de origem antropogênica.

Mais especificamente para o Brasil, valores de referência para sedimentos são ainda mais escassos, sendo possível citar apenas os trabalhos de Moreira & Boaventura (2003) e Nascimento & Mozeto (2008), que levantaram, respectivamente, valores de referência regionais para a bacia do lago Paranoá (Brasília) e para a bacia do rio Tietê (São Paulo), sendo que ambos os estudos utilizaram amostras de solos e sedimentos recentes. Desse modo, inexistem estudos no país que envolva a amostragem de sedimentos pré-industriais para o levantamento de valores de referência regionais de contaminantes.

Embora estudos de longas séries temporais relativos ao monitoramento da qualidade ecológica da água de sistemas lacustres possam contribuir para o gerenciamento desses sistemas, no Brasil tais estudos são extremamente escassos. Neste contexto, a série de onze anos ininterruptos de monitoramento mensal da qualidade da água do Lago das Garças figura dentre as mais longas no país (Bicudo *et al.*, 2008 – comunicação pessoal).

Dessa forma, estudos da deposição histórica de contaminantes em perfis de sedimentos lacustres datados podem ser a chave para resgatar informações relativas ao histórico da degradação da qualidade da água desses ambientes, bem como para o levantamento de informações pristinas da concentração de elementos e, assim, contribuir com estratégias de gerenciamento e remediação ambiental, inclusive, traçando metas realistas com base nos

níveis de referência regionais. Entretanto, trabalhos com abordagem semelhantes são ainda escassos no Brasil, podendo-se citar o de Patella (1998), que avaliou os estoques de metais pesados, nutrientes (NT e PT) e COT em perfis de sedimentos da represa do Guarapiranga e o de Mozeto *et al.* (2003), que avaliaram os teores de metais pesados (Cd, Ni, Zn, Cu e Pb), nutrientes (NT e PT) e COT em testemunhos de sedimentos da represa Billings, do Guarapiranga e do Rio Grande, sendo que ambos os trabalhos não apresentaram a geocronologia das fatias. Já, o trabalho de Bramorski (2004) apresentou a deposição histórica de metais em testemunhos de sedimentos dos rios Piracicaba e Tietê no compartimento de entrada da represa de Barra Bonita. Ainda, trabalhos envolvendo a distribuição histórica de HPA em sedimentos lacustres inexistem no país.

Em relação à área de estudo, pouco se conhece sobre a química do sedimento do Lago das Garças. Existe apenas o trabalho de Carmo (2000), no qual foram determinadas as quantidades de nitrogênio e fósforo nos primeiros 15 cm de espessura (homogeneizados e sem geocronologia) em cinco pontos amostrais.

Em relação a trabalhos de caracterização da poluição para a área de estudo (PEFI – Parque Estadual das Fontes do Ipiranga) existem duas contribuições. Struffaldi-De-Vuono *et al.* (1984) encontraram concentrações extremamente elevadas de S, Fe, Zn, Cr, Pb e Ni em amostras de solo, folhas e serrapilheira. Ao que tudo indica, tais poluentes seriam provenientes da siderúrgica J.L. Aliperte S/A, situada próxima do local de estudo. Bourotte (2002) caracterizou os poluentes atmosféricos na interface atmosfera-solo em áreas naturais (Cunha – Parque Estadual da Serra do Mar) e urbana (PEFI), incluindo HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos). Foram encontradas concentrações mais altas de HPA na área urbana do que na área natural, sendo que os compostos encontrados na área do PEFI apresentaram maior peso molecular como benzo(ghi)perileno, benzo(b) e benzo(k)fluoretanos. A origem destes compostos foi associada a fontes de combustão natural e antrópicas, bem como a emissões veiculares.

3. JUSTIFICATIVA

O presente estudo insere-se em projeto maior sobre a tipologia, o monitoramento e a recuperação das represas do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), em desenvolvimento desde 1997. Foi desenvolvido simultaneamente a uma tese de doutorado na qual se utilizou o registro das algas diatomáceas na bioindicação do histórico da eutrofização do Lago das Garças (Costa, 2008). Uma caracterização pormenorizada desta unidade de conservação (área de estudo) e dos múltiplos impactos antrópicos sobre esta área encontra-se em Bicudo *et al.* (2002). Em particular, Bicudo *et al.* (2006, 2007) fornecem uma síntese sobre as alterações ecológicas ocorridas desde 1997 sobre a degradação da água do Lago das Garças, em decorrência da eutrofização. Inexiste assim qualquer informação pretérita do

histórico de poluição por metais pesados e hidrocarbonetos desde a construção do reservatório.

Trata-se de estudo que vem contribuir para o cenário nacional em termos de manejo de bacias hidrográficas urbanas, incluindo registros desde a época pré-industrial no Brasil até os dias atuais em uma das maiores megalópoles do mundo. Constitui contribuição pioneira para a área de estudo, sendo que a análise das variáveis propostas em conjunto em área de conservação totalmente inserida em malha urbana pode ser considerada pioneira para o Brasil e pouco explorada para regiões tropicais.

4. HIPÓTESE

“A distribuição histórica (últimos 100 anos) de nutrientes e contaminantes (metais, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos) no sedimento do Lago das Garças é função do padrão de uso e da ocupação do solo de sua bacia hidrográfica e entorno”.

5. OBJETIVOS

Com base na hipótese acima, os seguintes objetivos são propostos:

- ⇒ Caracterizar e quantificar física e quimicamente a composição das frações do testemunho sedimentar do Lago das Garças: granulometria, nutrientes (N e P), COT, metais pesados (Pb, Cu, Ni, Zn, Co, Cr, Fe e Mn) e compostos orgânicos (HPA e *n*-alcanos).
- ⇒ Relacionar as componentes física e químicas das frações sedimentares com a geocronologia e com o levantamento histórico do uso e ocupação da região no último século. Reconstruir o histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças.
- ⇒ Subsidiar a avaliação histórica do impacto ambiental no PEFI (Parque Estadual das Fontes do Ipiranga) desde a época pré-industrial no Brasil.

6. ÁREA DE ESTUDO

Inserido na malha urbana de São Paulo (Figura 1), o Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) possui perfil paisagístico bastante variado, com mata natural associada a áreas desmatadas, em consequência da ocupação antrópica. O PEFI situa-se na região sudeste do Município de São Paulo, entre os paralelos 23° 38' 08"S e 23° 40' 18"S; meridianos 46° 36' 48"W e 46° 38' 00"W, apresenta altitude média de 798 m e área total de 526,38 ha (Fernandes *et al.*, 2002). Trata-se de uma unidade de conservação que abriga o terceiro maior remanescente de Mata Atlântica do Município de São Paulo (Barros *et al.*, 2002).

Figura 1. Localização da área de estudo, com destaque ao PEFI inserido na região metropolitana de São Paulo (satélite LANDSAT) Fonte: Pereira-Filho *et al.* (2002).

O clima na área é tropical de altitude conforme critérios estabelecidos para o território do Estado de São Paulo: (1) altitude de cerca de 800 m; (2) amplitude térmica não excede a 6-8°C e (3) precipitação média mensal em 2 meses não excede 60 mm. Os ventos são geralmente de baixa intensidade ($< 2,5 \text{ m s}^{-1}$) com velocidade máxima em uma hora de $5,3 \pm 0,8 \text{ m s}^{-1}$ (Conti & Furlan 2003).

A litologia do PEFI é formada em sua maior parte por rochas pré-cambrianas, identificadas como biotita gnaiss e muscovita-biotita gnaiss fino (Fernandes *et al.*, 2002), com predomínio de solos do tipo latossolo vermelho amarelo (Struffaldi-De-Vuono, 1985).

Em função de estar situado muito próximo de municípios que apresentam intensa industrialização (Diadema e São Bernardo do Campo), o PEFI pode estar sendo submetido a inúmeros poluentes característicos de áreas industrializadas. Outro fator que também pode

estar contribuindo com carga de impacto ambiental no PEFI é o intenso tráfego de aviões, que sobrevoam o parque em razão da proximidade com o Aeroporto de Congonhas (Fernandes *et al.*, 2002).

Caracterizações detalhadas do meio físico e biológico, bem como de impactos antrópicos nesta Unidade de Conservação encontram-se disponíveis em Bicudo *et al.* (2002).

A Figura 2 mostra a área do PEFI dividida em 10 sub-bacias (Fernandes *et al.*, 2002), com destaque à sub-bacia de número 1, de 1,60 km², onde está situado o Lago das Garças. Nestas sub-bacias estão as nascentes que constituem as cabeceiras do histórico riacho Ipiranga, em cujas margens foi proclamada a independência do Brasil. O riacho Ipiranga desemboca no Rio Tamanduateí, que, por sua vez, é afluente do Rio Tietê, que faz parte da grande sub-bacia hidrográfica do Alto Tietê (Fernandes *et al.*, 2002).

O Lago das Garças (23° 38' 40,6 "S e 46° 37' 28,0" W) apresenta área de 88.156 m², profundidades média e máxima de 2,1 m e 4,7 m (Bicudo *et al.*, 2002) e tempo médio de residência da água de 71 dias (Bicudo *et al.*, 2006). Recebe as águas dos reservatórios situados à montante, quais sejam, dos localizados na Fundação Parque Zoológico e do Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade de São Paulo (Antigo Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, "IAG"). É contornado, em sua margem direita, pela vegetação nativa do PEFI e, na esquerda, por área urbanizada, na qual passa a Av. Miguel Stéfano (Figura 3). A Tabela 2 resume as principais informações morfométricas do Lago das Garças.

De acordo com a literatura existente, o lago foi construído por volta de 1917 para reforçar o abastecimento de água da região sul do município de São Paulo (Bicudo *et al.* 2002). Entretanto, conforme será mostrado no item 8.1 "levantamento histórico", há evidências de que o Lago das Garças é originário de um sistema maior, o "Manancial do Campanário", formado por volta de 1894, com a mesma finalidade.

Há indícios de que já em 1920, por terem sido realizadas obras mais adequadas para o abastecimento de água nessa região da cidade, cessou sua função como reservatório de abastecimento (Rocha & Cavalheiro 2001; Bicudo *et al.* 2002).

Atualmente, apesar de estar situado em área de conservação, o sistema já se encontra em acelerado processo de eutrofização (Carmo *et al.* 2002), facilmente evidenciado pelas florações persistentes de cianobactérias (Bicudo *et al.*, 2007). Bicudo *et al.* (2006) classificaram o sistema como hipereutrófico com base em vários índices e esquemas de classificação trófica. Segundo Carmo *et al.* (2002), o reservatório possui sete entradas (Figura 3), das quais três são descargas de efluentes orgânicos (**E3**, **E5**: despejos de esgoto da Fundação Parque Zoológico, **E7**: Descarga de esgoto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo).

Existe, para esta represa, um histórico de monitoramento mensal de 11 anos completos (1997-2007), abordando variáveis físicas, químicas, biológicas e aportes de

nutrientes. Bicudo *et al.* (2006, 2007) fazem uma avaliação da série temporal de 8 anos enfatizando, respectivamente, a mudança do estado trófico e a mudança para o estado degradado de equilíbrio do Lago das Garças a partir de 1999. Ainda, Crossetti (2006) faz uma avaliação das mudanças da estrutura da comunidade de cianobactérias ao longo da série de 5 anos.

Figura 2. Figura das sub-bacias do PEFI. (1) Sub-bacia do Lago das Garças (Fonte: Fernandes *et al.*, 2002).

Figura 3. (topo) Localização aproximada das principais vias de circulação de veículos e instituições dentro da área do PEFI e arredores (Fonte: Google Earth). (abaixo, esq.) Batimetria do Lago das Garças com indicação do ponto de amostragem dos testemunhos (*), das entradas pontuais de efluentes (1 a 7) e da saída do reservatório. Destaque para as entradas com elevadas cargas de nitrogênio e fósforo: **3, 5** (Despejos de esgoto da Fundação Parque Zoológico) e **7** (Descarga de esgoto da Secretaria de Agricultura e Abastecimento) (Adaptado de Bicudo *et al.*, 2002). (abaixo, dir.) Vista parcial do Lago das Garças.

Tabela 2. Resumo das principais características morfométricas do Lago das Garças (Bicudo *et al.*, 2002).

Parâmetros	Valores
Comprimento máximo	512,0 m
Largura máxima	319,5 m
Perímetro	1.534,7 m
Área	88.156 m ²
Volume	188.785 m ³
Profundidade média (Z)	2,1 m
Profundidade máxima (Z _{max})	4,7 m
Tempo médio de residência	71 dias

Inexistem registros que evidenciem episódios de dragagem do sistema ou de algum outro fator antrópico que possa ter causado o revolvimento das camadas sedimentadas. Desta forma, o Lago das Garças pode ser considerado um sistema bastante apropriado para estudos de qualidade de água, recuperação ambiental e, particularmente, para a reconstrução do histórico do impacto ambiental em sua bacia de drenagem durante o último século.

Existem apenas quatro trabalhos que envolveram, de alguma forma, o compartimento sedimentar do Lago das Garças, sendo eles: (1) Carmo (2000), que avaliou os teores de nitrogênio e fósforo nos primeiros 15 cm de espessura do sedimento em cinco pontos amostrais (sem fatiamento e, desta forma, sem geocronologia das camadas); (2 e 3) Santos (2002) e Henry & Santos (2008), que avaliaram a comunidade bentônica do Lago das Garças; (4) Costa (2008), que avaliou o histórico da eutrofização do sistema com base nas comunidades de diatomáceas em testemunho sedimentar do Lago das Garças.

7. MATERIAL E MÉTODOS

7.1. VARIÁVEIS CLIMÁTICAS

A Estação Meteorológica do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo (IAG-USP), distante cerca de 500 m do Lago das Garças possui dados meteorológicos desde 1933 para a região e, gentilmente, forneceu dados para a presente pesquisa.

Foram fornecidos dados de temperatura do ar (mínima, média e máxima anuais, em °C) e do total anual de precipitação (mm) para o período de 1933 a 2004.

7.2. LEVANTAMENTO HISTÓRICO

O levantamento histórico contou com sugestões e colaboração da Prof^a Dr^a Raquel Glezer, Vice-Diretora do Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade de São Paulo (Parque CIENTEC-USP) e Professora de História da USP, orientando sobre os locais a serem visitados prioritariamente e a forma de busca das informações para obtenção de dados pertinentes à presente pesquisa.

Tal levantamento foi baseado em informações documentais como mapas, plantas, guias históricos, registros topográficos, bem como mediante realização de entrevistas com antigos funcionários e moradores da região, visando confrontar as datas geradas pela geocronologia com ^{210}Pb e contribuir com a interpretação do levantamento químico dos sedimentos.

Para o levantamento das informações históricas foram consultados os acervos das 12 instituições abaixo relacionadas, bem como uma entrevista com o Sr. João Penna, Técnico em Agrimensura e funcionário aposentado pelo Instituto de Botânica de São Paulo.

- Biblioteca do Instituto de Botânica;
- Biblioteca da Fundação Parque Zoológico de São Paulo;
- Biblioteca do Instituto Geológico de São Paulo;
- Museu Paulista;
- Instituto de Terras de São Paulo (ITESP);
- Seção de Documentos textuais e de Iconografia do Arquivo do Estado de São Paulo;
- Companhia Paulista de Obras (CPOS);
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE);
- CLA – Comunicações – relações públicas;
- Biblioteca Mário de Andrade;
- Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo (ALESP);
- BASE – Aerofotogrametria.

7.3. AMOSTRAGEM

Em julho de 2005 foram coletados 4 testemunhos no ponto mais profundo do reservatório, onde a coluna d'água media 4,5 m (Figura 3). As amostragens foram realizadas mediante auxílio de mergulhadores da Corporação de Bombeiros do Jabaquara-SP. Durante a amostragem, os mergulhadores usaram EPI's (Equipamentos de Proteção Individual), como roupas especiais, máscara de mergulho e cilindro de oxigênio.

No local de amostragem foi montada uma plataforma sobre dois barcos infláveis fixada por três âncoras posicionadas cerca de 10 m do ponto de amostragem. No centro da plataforma foi colocado um tubo para guiar o mergulhador para a localização do ponto de amostragem e evitar que os testemunhos fossem retirados exatamente de um mesmo local. Foi tomado o cuidado de se fazer os 4 furos distando cerca de 1 metro ao redor deste tubo-guia central.

Cuidados também foram tomados em relação à integridade do sedimento. Assim, durante o mergulho, o bombeiro teve os pés totalmente suspensos por uma corda para que estes não revolvessem o sedimento. A fim de facilitar a comunicação entre o bombeiro que segurava a corda e o mergulhador, foi utilizado um comunicador subaquático de propriedade da Corporação.

As amostragens foram realizadas com a utilização de tubos de acrílico de 8 cm de diâmetro e 1 metro de comprimento. Os tubos foram cravados perpendicularmente ao sedimento pelo mergulhador e extraídos com cautela, um a um, manualmente. Devido à alta fluidez do sedimento do reservatório, imediatamente após a saída do testemunho do nível do sedimento, o mergulhador tampou as extremidades do tubo com uma rolha. A Figura 4 apresenta uma seqüência de imagens que ilustram algumas das etapas da coleta dos testemunhos.

Cada testemunho coletado era imediatamente vedado com fita adesiva resistente e, na margem do reservatório, era descrito litologicamente e fatiado a intervalos regulares de 1 cm de espessura. Cada amostra era acondicionada em pote de plástico inerte previamente pesado e mantidas em caixa térmica com gelo, até serem transportadas ao laboratório.

Infelizmente, no momento da coleta não dispúnhamos de uma carta de Munsell para realização mais exata da descrição das colorações, sendo esta realizada com critérios dos pesquisadores envolvidos, em especial da Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque, que tem vasta experiência em estudos de sedimentos e que acompanhou a amostragem.

Por ordem de amostragem, os testemunhos foram assim nomeados: LG05-01, LG05-02, LG05-03 e LG05-04, ou seja, duas letras indicando o nome do reservatório (LG: Lago das Garças), seguidos de uma identificação do ano da amostragem (05: ano de 2005) e do número do testemunho (1, 2, 3 e 4). A Tabela 3 resume as informações dos testemunhos e suas destinações no presente estudo.

Figura 4. Imagens da coleta dos testemunhos: (a) Parte dos integrantes da equipe do Corpo de Bombeiros do Jabaquara-SP; (b) Bombeiros avaliando a estratégia de coleta; (c) Mergulho; (d) Equipamento de comunicação subaquática; (e) Controle do posicionamento do mergulhador durante a coleta; (f) Testemunho sendo içado ao barco; (g) Testemunho na plataforma; (h) Detalhe da vedação do testemunho com fita adesiva resistente; (i) Destaque da base arenosa do testemunho; (j) Fatiamento de um testemunho; (l) Destaque da espessura do fatiamento (1 cm).

Os testemunhos LG05-01 e LG05-02, que mediram respectivamente 45 e 50,5 cm, encontram-se arquivados no Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto de Botânica de São Paulo (LEA-IBt, SP). As amostras, fatiadas a cada centímetro, foram secas a 50 °C e colocadas em uma caixa. Estes testemunhos extras foram coletados com a finalidade de preservar amostras para possíveis estudos futuros no caso de o sedimento sofrer alguma interferência de manejo com vistas à remediação do sistema.

O testemunho LG05-03, que mediu 70 cm, foi destinado às determinações dos nutrientes, dos hidrocarbonetos e da granulometria. Finalmente, o testemunho LG05-04, de 65 cm, foi destinado às determinações dos metais e da geocronologia.

Tabela 3. Relação dos testemunhos, respectivos comprimentos e destinações no presente estudo.

Testemunho	Comprimento (cm)	Destinação
LG0501	45	Arquivado no LEA-IBt, SP.
LG0502	50,5	Arquivado no LEA-IBt, SP.
LG0503	70	<u>Determinações:</u> nutrientes, granulometria, compostos orgânicos e mineralogia.
LG0504	65	<u>Determinações:</u> geocronologia e metais.

7.4. DESCRIÇÃO LITOLÓGICA

A descrição das variações litológicas dos testemunhos foi realizada imediatamente após as amostragens, na margem do reservatório, mediante a observação macroscópica da coloração e textura dos sedimentos, bem como da presença de restos vegetais, como presença de raízes.

Como já mencionado, infelizmente, no momento da coleta não dispúnhamos de uma carta de Munsell para realização mais exata da descrição das colorações, que seria o mais adequado. Desta forma, a descrição da coloração foi realizada com critérios dos pesquisadores envolvidos, em especial da Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque, que tem vasta experiência em estudos de sedimentos e que acompanhou a amostragem.

A descrição litológica permitiu verificar variações verticais subjetivas da qualidade dos sedimentos. Posteriormente, a descrição litológica serviu inclusive como norteador para a escolha de fatias para a análise química de compostos orgânicos.

7.5. SUFICIÊNCIA DE MASSA DE AMOSTRA

Com a finalidade de suprir a quantidade em massa suficiente para todos os analitos, foi realizada a “soma” de fatias em parte do testemunho, mediante integração de até três fatias consecutivas para compor uma nova com massa suficiente (Figura 5). O mesmo procedimento foi adotado para os testemunhos em estudo (LG05-03 e LG05-04).

A soma de fatias em ambos os testemunhos foi necessária apenas do topo até a fatia correspondente a 30 cm. Sendo que, do topo até a profundidade de 12 cm, o intervalo final de cada nova fatia foi de 3 cm; e de 12 cm até a profundidade de 30 cm, este novo intervalo foi menor, de 2 cm, conforme representado na Tabela 4. As demais fatias não foram integradas, uma vez que a massa era suficiente para todas as determinações do presente estudo e do projeto maior.

Figura 5. Esquema do procedimento de “soma” de fatias.

O procedimento adotado não deve ter afetado drasticamente a resolução temporal das informações, uma vez que a faixa agrupada (topo até 30 cm), provavelmente, foi constituída por sedimentos pós-urbanização, possuindo assim elevada taxa de sedimentação. Desta forma, as fatias unidas seriam correspondentes a um intervalo de tempo bastante próximo.

7.6. HOMOGENEIZAÇÃO, DESAGREGAÇÃO E QUARTEAMENTO DE AMOSTRAS

As amostras ainda úmidas do testemunho LG05-03, destinadas à determinação granulométrica, dos compostos orgânicos e dos nutrientes, foram homogeneizadas com auxílio de bastão de vidro e só então quarteadas para as determinações analíticas.

As amostras secas do testemunho LG05-04, destinadas às determinações de metais e geocronologia, foram desagregadas (móidas) em moinho de bola de material inerte, com a finalidade de melhorar a homogeneidade das mesmas. Posteriormente, foram quarteadas para as determinações analíticas. Esses cuidados visam diminuir a interferência da heterogeneidade dentro da amostra.

7.7. DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A determinação do tamanho das partículas deu-se por espalhamento de feixe a laser, por meio de analisador automático da marca CILAS, modelo 1064L, no Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal Fluminense.

Previamente, alíquotas de sedimento foram oxidadas com peróxido de hidrogênio de grau analítico (H_2O_2 P.A.). Em seguida, a fim de promover a dispersão dos grãos, foram adicionados 30 mL de solução de pirofosfato de sódio em água (40g L^{-1}) à amostra já oxidada (cerca de 1g) em tubo de ensaio plástico com tampa rosqueável. Os tubos, contendo sedimento oxidado e solução dispersante, foram mantidos sob agitação por 24 horas, a fim de

garantir a dispersão dos grãos. Em seguida, as amostras foram peneiradas em malha com abertura de 500 µm para evitar o entupimento da célula de leitura. Só então as amostras foram introduzidas no aparelho que fez as leituras dos tamanhos das partículas. Entretanto, partículas maiores que 500 µm foram desprezíveis em todo o testemunho.

Tabela 4. Intervalos das fatias integradas dos testemunhos LG05-03 e LG05-04 para suficiência em massa para as determinações analíticas.

LG05-03			LG05-04		
FATIA (cm)		FATIA INTEGRADA (cm)	FATIA (cm)		FATIA INTEGRADA (cm)
0	-	1	0	-	1
1	-	2	1	-	2
2	-	3	2	-	3
3	-	4	3	-	4
4	-	5	4	-	5
5	-	6	5	-	6
6	-	7	6	-	7
7	-	8	7	-	8
8	-	9	8	-	9
9	-	10	9	-	10
10	-	11	10	-	11
11	-	12	11	-	12
12	-	13	12	-	13
13	-	14	13	-	14
14	-	15	14	-	15
15	-	16	15	-	16
16	-	17	16	-	17
17	-	18	17	-	18
18	-	19	18	-	19
19	-	20	19	-	20
20	-	21	20	-	21
21	-	22	21	-	22
22	-	23	22	-	23
23	-	24	23	-	24
24	-	25	24	-	25
25	-	26	25	-	26
26	-	27	26	-	27
27	-	28	27	-	28
28	-	29	28	-	29
29	-	30	29	-	30
30	-	31	30	-	31
31	-	32	31	-	32
32	-	33	32	-	33
33	-	34	33	-	34
34	-	35	34	-	35
35	-	36	35	-	36
36	-	37	36	-	37
37	-	38	37	-	38
38	-	39	38	-	39
39	-	40	39	-	40
40	-	41	40	-	41
41	-	42	41	-	42
42	-	43	42	-	43
43	-	44	43	-	44
44	-	45	44	-	45
45	-	46	45	-	46
46	-	47	46	-	47
47	-	48	47	-	48
48	-	49	48	-	49
49	-	50	49	-	50
50	-	51	50	-	51
51	-	52	51	-	52
52	-	53	52	-	53
53	-	54	53	-	54
54	-	55	54	-	55
55	-	56	55	-	56
56	-	57	56	-	57
57	-	58	57	-	58
58	-	59			
59	-	60			
60	-	61			
61	-	62			
62	-	63			
63	-	64			

Pelo fato do analisador automático (também conhecido como sedígrafo) conjugar a velocidade terminal de sedimentação de partículas com a absorção de raios-x pela suspensão, o método é vantajoso em função do tempo de análise gasto ser muito menor do que o utilizado pelas técnicas tradicionalmente utilizadas, como pipetagem e densímetro.

Os resultados finais foram calculados utilizando o programa computacional Gradistat[®], versão 10.0 (University of London, UK). A escala de classificação de tamanho utilizada pelo Gradistat[®] é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Escala de classificação granulométrica utilizada pelo programa computacional Gradistat[®] 10.0 (University of London, UK).

Grão	Tamanho do grão (μm)
Areia grossa	>500
Areia média	250-500
Areia fina	125-250
Areia muito fina	63-125
Silte muito grosso	31-63
Silte grosso	16-31
Silte médio	8-16
Silte fino	4-8
Silte muito fino	2-4
Argila	<2

7.8. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi determinado no testemunho LG05-04 mediante a diferença de pesagem do material úmido e seco, conforme Equação 1. A pesagem inicial do material úmido foi determinada logo após o fatiamento e acondicionamento em recipiente de plástico inerte previamente pesado. A pesagem do material seco se deu após secagem em estufa com circulação de ar à temperatura de 50 °C até peso constante. A limitação de temperatura visou evitar perda de analitos de interesse, visto que a amostra usada na determinação do teor de umidade foi posteriormente empregada na determinação das demais variáveis do projeto.

Alguns autores também chamam esta variável de “porosidade”, considerando que os interstícios do sedimento estão totalmente preenchidos por água (e.g. Cazotti, 2003).

O teor de umidade é uma das variáveis necessárias ao cálculo da “massa total de sólidos” (Equação 1), que por sua vez é utilizada no cálculo do inventário de ²¹⁰Pb. A seguir são descritas as etapas necessárias para obtenção do teor de umidade das amostras.

Valores obtidos por pesagem direta em balança (g):

M_1 = massa do recipiente vazio.

M_2 = massa de amostra úmida + recipiente.

M_3 = massa de amostra seca + recipiente.

Valores obtidos por diferença (g):

$M_{\text{úmida}}$ (massa de amostra úmida): $M_2 - M_1$.

$M_{\text{água}}$ (massa de água contida na amostra úmida): $M_2 - M_3$.

$$U = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \quad (\text{Equação 1})$$

O teor de umidade é um valor adimensional e foi usado desta forma no cálculo da massa total de sólidos. No entanto, pode ser expresso em termos percentuais, bastando multiplicar o resultado por 100, no caso de sua aplicação para outras finalidades.

7.9. DENSIDADE DO SÓLIDO

A densidade do sólido é também uma das variáveis necessárias ao cálculo da massa total de sólidos e ao cálculo do inventário de ^{210}Pb para obtenção da geocronologia.

Para sua determinação foi utilizado um picnômetro, que tem por função medir a densidade de substâncias. O picnômetro, com capacidade de 25 mL, foi inicialmente pesado em balança analítica apenas com água, obtendo-se M_1 . Posteriormente, foi pesada uma massa definida de amostra seca (M_2) (cerca de 2 g, pesados em balança analítica), que foi introduzida no picnômetro e este completado com água e pesado em balança analítica, para obtenção de M_3 . O valor da densidade do sólido (D_s) foi obtido através da Equação 2.

$$D_s = \frac{M_2}{(M_1 + M_2 - M_3)} D_t \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual:

M_1 = massa do picnômetro com água (g);

M_2 = massa de amostra (cerca de 1 g ou 2 g, quanto maior, menor o erro);

M_3 = massa do picnômetro com amostra e água (g);

D_s = densidade do sólido (g cm^{-3});

D_t = densidade da água ($0,997 \text{ g cm}^{-3}$, a 25°C).

7.10. MASSA TOTAL DE SÓLIDOS

A massa total de sólidos (M_s), necessária ao cálculo do inventário do ^{210}Pb , leva em consideração a densidade do sólido, o teor de umidade e o volume da fatia de sedimento, sendo calculada mediante a aplicação da Equação 3, dada seguir:

$$M_s = \frac{D_s (1-U) * \frac{\pi D^2}{4} * h}{U(D_s - 1) + 1} \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual:

M_s = massa total de sólidos

D_s = densidade do sólido

U = teor de umidade

D = diâmetro da fatia (diâmetro interno do tubo de amostragem, em cm)

h = altura da fatia (cm)

7.11. GEOCRONOLOGIA (^{210}Pb)

A determinação da geocronologia do testemunho LG05-04 foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica da Universidade Federal de São Carlos (LBGqA – UFSCar) por meio da técnica do ^{210}Pb , baseada na contagem alfa/beta (contador proporcional gasoso) conforme descrita em Cazotti (2003) e Cazotti *et al.* (2006). Este método foi escolhido por possibilitar a geocronologia de sedimentos recentes (menos de 150 anos), sendo mais preciso que o método não-destrutivo da contagem gama (Mozeto, A.A. – comunicação pessoal).

A geocronologia por ^{210}Pb é uma ferramenta importante quando se tem como objetivo levantar dados pregressos ao impacto antrópico da produção industrial, agrícola e doméstica. Com o auxílio da geocronologia podem ser observados os perfis de concentração da distribuição dos metais com o conhecimento da época em que cada camada foi sedimentada e, assim, tentar correlacioná-las com eventos históricos, climáticos e de usos e ocupação da terra (Gale *et al.* 1995; Gatti, 1997; Gatti *et al.*, 1999; Cazotti, 2006).

A metodologia consiste basicamente da digestão multiácida das amostras de sedimento, separação dos radionuclídeos de interesse (^{226}Ra e ^{210}Bi) e contagem alfa/beta da atividade radioativa desses radionuclídeos. A Figura 6 mostra um esquema das principais etapas laboratoriais envolvidas para a determinação da geocronologia e a Figura 7 ilustra algumas destas etapas.

Em seguida, são realizados os cálculos das idades das fatias sedimentares, que permitem estabelecer a velocidade e a taxa de sedimentação para o sistema. No presente trabalho, estes cálculos contaram com a colaboração do Dr. Marcos R. L. do Nascimento, do Centro Nacional de Energia Nuclear (CNEN – Poços de Caldas).

Segundo Cazotti *et al.* (2006), o ^{210}Pb , de meia-vida ($t_{1/2}$) de 22,26 anos, ocorre naturalmente como um dos radioisótopos da série natural de decaimento do ^{238}U . O desequilíbrio entre o ^{210}Pb e o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1.602$ anos) ocorre através da difusão de parte do ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,82$ dias) do solo para a atmosfera, onde decai para formar uma sequência de

vários nuclídeos de meia-vida curta, até à formação do ^{210}Pb de meia-vida relativamente longa (22,26 anos), que será aqui identificado como $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$, ou em excesso.

Figura 6. Etapas do procedimento de abertura química das amostras de sedimento para a determinação da geocronologia.

O $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ é removido da atmosfera por precipitação com a chuva ou deposição seca. Esta precipitação é considerada constante, por unidade de área, para uma mesma região, e depende de uma série de fatores, relacionados com as características do solo, ventilação e índice pluviométrico. O $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ que se deposita na superfície dos lagos é absorvido nos sedimentos, ou, em parte, arrastados, juntamente com o solo.

A fração do ^{210}Pb denominada “suportada radiologicamente” é aquela que se manteve no solo, em equilíbrio com o ^{222}Rn , que não emanou para a atmosfera e, conseqüentemente, está em equilíbrio com o ^{226}Ra . O $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, presente no sedimento é a soma das frações de $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ (não suportado radiologicamente) e do ^{210}Pb suportado, que está em equilíbrio com o ^{226}Ra . De acordo com o decaimento radioativo para dois nuclídeos, como ^{226}Ra e ^{210}Pb em equilíbrio radiológico, a atividade radioativa, por unidade de massa, do ^{226}Ra é igual à do ^{210}Pb , ou seja, o ^{210}Pb radiologicamente suportado é obtido pela medida da atividade do ^{226}Ra , da

mesma forma, $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ é também medido, através da atividade do ^{210}Bi , conhecendo-se o grau de equilíbrio existente.

As datas das fatias foram calculadas mediante a aplicação de dois modelos matemáticos tradicionalmente empregados na literatura, que são o CIC (do inglês, '*Constant Initial Concentration*') e o CRS (do inglês, '*Constant Rate of Supply*').

O modelo CIC assume que cada camada em uma sequência tem a mesma atividade de ^{210}Pb não-suportado radiologicamente no momento de sua deposição e que a taxa de sedimentação no ambiente é constante (Gale *et al.*, 1995; Cazotti, 2003; Cazotti *et al.* 2006). Uma vez que o ^{210}Pb decai logaritmicamente com o tempo a uma taxa constante de decaimento ($0,03114 \text{ ano}^{-1}$), a idade do sedimento em qualquer profundidade é dada por (Gale *et al.*, 1995):

$$t_z = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual:

t_z = idade na profundidade 'z'

K = constante de decaimento do ^{210}Pb

A_0 = atividade inicial do ^{210}Pb não-suportado por unidade de massa (topo do testemunho)

A = atividade do ^{210}Pb não-suportado por unidade de massa na profundidade 'z'

O Modelo CRS assume que o fluxo de ^{210}Pb não-suportado para o sedimento é constante, mas permite que a taxa de sedimentação varie com o tempo. A idade do sedimento em qualquer profundidade é dada pela razão da atividade do ^{210}Pb abaixo de um dado ponto pela atividade total do ^{210}Pb do testemunho, conforme a equação 5:

$$t_z = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{A_z}{A_{\text{total}}} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

Na qual:

t_z = idade na profundidade 'z'

k = constante de decaimento do ^{210}Pb

A_z = atividade do ^{210}Pb não-suportado abaixo da profundidade 'z'

A_{total} = atividade total do ^{210}Pb não-suportado no testemunho

Figura 7. Imagens das etapas laboratoriais para a determinação da geocronologia. (a) Abertura química de amostras para determinação da geocronologia (Digestão com ataque multiácido). (b) Separação do ^{226}Ra e ^{210}Pb em resina aniônica forte. (c) Evaporação de brometos. (d) Dissolução de precipitado. (e) Centrifugação de amostras. (f) Filtração de amostra em membrana de éster de celulose Sartorius com abertura de poro de $0,45\ \mu\text{m}$ e diâmetro de $47\ \text{mm}$. (g) Filtros contendo os radionuclídeos acondicionados entre placas de acrílico para evitar deformações. A placa superior é recortada no diâmetro do material retido. (h) Aparelho de contagem alfa/ beta (*Tennelec Series 5 – XLB – Console Based Automatic Low Background Alpha/Beta Counting System*, da Camberra). (i) Detalhe do porta-amostra do contador alfa/beta.

7.12. NUTRIENTES, CARBONO ORGÂNICO TOTAL, MATÉRIA ORGÂNICA E INORGÂNICA

Os teores de fósforo total (PT), nitrogênio total (NT) e carbono orgânico total (COT) foram determinados nas amostras do testemunho LG05-03.

O PT foi determinado no Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto de Botânica de São Paulo através do método colorimétrico proposto por Valderrama (1981), com digestão prévia das amostras segundo o método de Andersen (1976).

Concomitantemente à determinação de fósforo foram determinados os teores de matéria orgânica e inorgânica, por diferença de pesagem da massa seca e da massa após calcinação em mufla a 550 °C por 1 hora (Bengtsson & Enell 1986).

Os teores de NT e COT foram determinados em analisador CHN automático da marca Carlo Erba, modelo EA 1110®, no Laboratório de Oceanografia Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro. A preparação prévia das amostras foi realizada no Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto de Botânica e consistiu da descarbonatação de cerca de 1g de amostra com adições de HCl (1%) e secagem em estufa com circulação de ar em temperatura máxima de 40 °C. Posteriormente, o material foi macerado e pesado (0,1 g) em cápsulas de estanho (Hedges & Stern, 1984). Para a quantificação foram utilizadas curvas de calibração ($r^2 > 0,999$) e cistina como padrão.

7.13. METAIS

As determinações dos metais foram realizadas no Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto de Botânica de São Paulo. As análises foram realizadas nas amostras totais, sendo apenas eliminados debrís vegetais e organismos maiores do que 1mm.

Foram avaliados os seguintes elementos: Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn. As determinações foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando equipamento AA-6601F para a leitura das amostras.

A extração dos metais foi feita mediante extração por via úmida segundo método 3050B da USEPA, que é definido para digestão de sedimentos, lamas e solos (USEPA, 1996a) e consiste basicamente de repetidas adições de ácido nítrico, posterior adição de peróxido de hidrogênio e retomada em ácido clorídrico.

Padrões da marca Merck foram utilizados na confecção das curvas analíticas de calibração para cada elemento.

Cálculo do teor de metais no sedimento

Os teores de metais, expressos por massa seca de sedimento (mg kg^{-1}), foram determinados através da Equação 6.

$$C_f = \frac{(C - C_{Br}) * \frac{V_f}{V_a} * V_b}{m} \quad (\text{Equação 6})$$

Na qual:

C_f = concentração do metal no sedimento seco (mg kg^{-1})

C = concentração do metal na solução digerida obtida através da leitura direta por absorção atômica e com aplicação da equação da reta (ppm)

C_{Br} = concentração do metal no branco analítico, obtido através da aplicação da equação da reta (mg kg^{-1})

v_b = volume do balão utilizado na aferição do volume da amostra (L)

m = massa da amostra digerida (kg)

v_f = volume final da diluição* (mL)

v_a = volume da alíquota utilizada na diluição* (mL)

* no caso de se fazer diluições da amostra após a aferição do volume em balão a fim de adequar à faixa de leitura no equipamento de absorção atômica. Usualmente, elementos como Fe e Mn estão presentes em concentrações em ordem de grandeza superiores a dos outros elementos.

7.14. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS E ALIFÁTICOS

Para as determinações dos hidrocarbonetos, sete amostras foram escolhidas ao longo do testemunho LG05-03, tendo como critério de escolha as variações litológicas. Esse procedimento foi efetuado devido aos custos analíticos elevados e ao grande tempo envolvido nas determinações desses compostos.

Após homogeneização de cada fatia ainda úmida, alíquotas foram separadas para a determinação dos hidrocarbonetos, sendo imediatamente armazenadas em frasco de vidro previamente descontaminados e envolvidos por folha de alumínio, a fim de evitar contato com a luz. As amostras foram, então, congeladas até o momento da extração.

O procedimento de descontaminação dos frascos foi o mesmo posteriormente utilizado para as vidrarias, como segue: detergente neutro e água quente, seguido de enxágüe com água destilada. Para finalizar, as vidrarias eram enxaguadas com metanol e, posteriormente, com acetona.

Foram monitorados e quantificados 33 hidrocarbonetos alifáticos: $n\text{-C}_{10}$ a $n\text{-C}_{40}$, pristano e fitano e 15 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA): naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno e dibenzo(ah)antraceno.

As determinações desses compostos foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica da Universidade Federal de São Carlos (LBGqA – UFSCar) e contaram com a colaboração da Técnica Cássia Rodrigues de Moraes e da supervisão da Doutoranda Thais Mariana Yamada e da Pós-Doutora Dalva de Souza.

Ambos os grupos de hidrocarbonetos, aromáticos e alifáticos, foram extraídos simultaneamente das amostras, mediante utilização do método de extração ultra-sônica 3550B (USEPA, 1996b) e seus extratos purificados conforme método 3630C (USEPA, 1996c).

A determinação dos compostos foi realizada através da injeção de 1 µL do extrato purificado em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (do inglês, 'Gas Chromatography Mass Spectrometry' – GC/MS), modelo QP-2010 da marca Shimadzu.

O cálculo das concentrações reais dos hidrocarbonetos foi realizado mediante a Equação 7 (Del Grande 2005):

$$C_f = \frac{C * v_f * 100}{m * r} \quad (\text{Equação 7})$$

Na qual:

C_f = Concentração real de hidrocarboneto em sedimento seco ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

C = concentração de hidrocarboneto obtida através da curva analítica ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

V_f = volume final de diluição (L)

m = massa da amostra (kg de sedimento seco)

r = recuperação do método, obtida com a extração de padrão certificado (%).

7.15. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os resultados foram, inicialmente, analisados por meio de análise estatística descritiva, a partir de representação gráfica, tabelas e medidas de tendências centrais. Em seguida, foi aplicada análise multivariada de ordenação, particularmente, análise de componentes principais (ACP). Os programas estatísticos utilizados foram FITOPAC (Shepherd, 1996) para transformação dos dados e PC-ORD, versão 3.0 para Windows para saída gráfica (McCune & Mefford, 1997).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. LEVANTAMENTO HISTÓRICO

O levantamento histórico do uso e ocupação da região do atual PEFI e entorno buscou resgatar informações relativas à origem do Lago das Garças e aos eventos ocorridos em sua bacia de drenagem no último século, visando auxiliar a cronologia dos sedimentos e contribuir com o levantamento das possíveis causas de impactos antrópicos ao sistema.

A fim de facilitar a compreensão da pesquisa, os resultados foram abaixo organizados em seqüência cronológica. Ao final deste item será apresentado um diagrama-síntese com os registros históricos mais relevantes para o presente estudo (Figura 20).

1892 – Promulgada lei autorizando a reforçar o abastecimento de água da Capital (São Paulo, 1892; Penna, 1992).

1893 – Desapropriação de 12 lotes pertencentes a sitiantes com o objetivo principal de preservar as nascentes situadas na área (Barbosa, 2002), visando a formação do então Manancial do Campanário, do qual se originou o Lago das Garças (Penna, 2007 – comunicação pessoal). A seguir são relacionados trechos de Decretos que mencionam a desapropriação de alguns desses terrenos (São Paulo, 1893a,b):

- ☞ Desapropriação dos terrenos do Sítio Cachoeiro, pertencentes a Augusto Giuliano, e destinados ao serviço de desenvolvimento do abastecimento de água da capital;
- ☞ Desapropriação dos terrenos pertencentes a Gertrudes Maria das Dores, necessária para as “obras de canalização do *Ypiranga*”;
- ☞ Desapropriação de terrenos da bacia do Ribeirão *Ypiranga*, necessária para o serviço de desenvolvimento do abastecimento de água da capital.

As Figuras 8 e 9 ilustram detalhes de mapas da área do atual PEFI datados de 1893 com indicação da vegetação da época e das áreas dos terrenos dos sitiantes (Arquivo do Estado de São Paulo, 1893a,b). Ainda, a Figura 9 mostra a posição do Córrego do Campanário dentro da área do atual PEFI. A Figura 10, “Planta Geral do encanamento do *Ypiranga*”, datada de 1914, menciona a existência de uma represa no Córrego do Campanário já em 1893 (Arquivo do Estado de São Paulo, 1914). Entretanto, neste ano, os terrenos dos sitiantes ainda estavam sendo desapropriados e esta planta deve retratar as obras que estavam em planejamento, sendo considerada a data de 1894 como represamento do sistema (Penna, 2007 – comunicação pessoal). Ainda, o portão histórico datado de 1894, colocado na área para dar acesso à captação de água corrobora tal informação (Figura 11).

1894 – Portão de acesso para a captação de água no Manancial do Campanário, do qual se originou o Lago das Garças, datado de 1894, conforme placa informativa e, presentemente, exposto na área de visitação do Jardim Botânico de São Paulo (Figura 11) (RAE [Repartição de Águas e Esgotos], 1894).

Figura 8. Planta do “Sítio Ypiranga” (atual PEFI) datada de 1893, com indicação dos tipos de vegetação da época (Arquivo do Estado de São Paulo, 1893a).

Figura 9. Mapa datado de 1893 com indicação das áreas parciais dos 12 sítios desapropriados pelo Estado em 1893. Destaque para a indicação do Córrego do Campanário, a denominação “Sítio do Ypiranga” e para as áreas parciais dos sítios (Arquivo do Estado de São Paulo, 1893b).

Figura 10. Planta datada de 1914 com indicação de uma represa no córrego do Campanário em 1893 (Arquivo do Estado de São Paulo, 1914).

1900 - Na Figura 12 pode-se observar partes de uma planta da cidade de São Paulo datada de 1900, na qual a área destacada em verde, indicada como “Terrenos desapropriados pelo Estado”, corresponde aproximadamente à área atual do PEFI (Instituto Geológico de São Paulo, 1900). Dento desta área nota-se a inscrição “Rep. do Campanário” e inscrições de “*conductores principaes d’ água*”, corroborando as informações anteriormente citadas em relação à origem do Lago das Garças. A Figura 13 mostra uma planta da cidade de São Paulo datada de 1902 (inscrição feita à mão) e que também menciona a existência de duas represas na região do PEFI (Instituto Geológico de São Paulo, 1902).

1901 – Desapropriações de mais alguns terrenos na área do PEFI. Neste ano foram desapropriados terrenos pertencentes aos herdeiros de Felício Mariano Fagundes, destinados à captação e preservação das águas da *Bacia do Ypiranga* (Coleção de Leis e Decretos do Estado de São Paulo, 1901).

Figura 11. Portão de acesso ao então Manancial do Campanário, datado de 1894, pertencente à Repartição de Águas e Esgotos de São Paulo (RAE) e que, atualmente, encontra-se na área de visitação do Jardim Botânico de São Paulo. Fotografia de Sandra Vieira-Costa. RAE [Repartição de Águas e Esgotos] 1894.

1911 – Indicação da existência de uma linha de captação do Manancial do Campanário para abastecimento, conforme Figura 14, que é parte de uma planta do Sítio *Ypiranga* datada de 1911 (Arquivo do Estado de São Paulo, 1911).

1917 – Divisão do Manancial do Campanário em lagos menores (Penna, 2007 – comunicação pessoal).

1928 – Início das obras para tornar o PEFI um parque público (Barbosa *et al.*, 2002). Segundo Rocha & Cavalheiro (2001), neste ano, foi realizada a transferência do Jardim Botânico do Parque da Luz para o Parque do Estado e ocorreu o encerramento da captação de águas para abastecimento nesta região pela ameaça de poluição e pelo volume abaixo da demanda. Assim, a partir de 1928, é encerrado o uso do Manancial do Campanário para captação de água para o abastecimento público.

1930 – Abertura da Alameda Fernando Costa e drenagem de terrenos (Rocha & Cavalheiro, 2001).

1932 – Construção das instalações do IAG-USP (Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo) na área do PEFI (Barbosa *et al.*, 2002), atual Parque CIENTEC (Parque de Ciência e Tecnologia). O IAG está situado à montante do atual Lago das Garças.

Figura 12. Partes de uma planta da cidade de São Paulo datada de 1900. Destaque para a área marcada em verde “Terrenos desapropriados pelo Estado”, que corresponde aproximadamente à área atual do PEFI. São mencionados condutores de água que saem do Manancial do Campanário. (Instituto Geológico de São Paulo, 1900).

Figura 13. Detalhe de duas represas situadas na região do atual PEFI em mapa da cidade de São Paulo com inscrição da data de 1902, feita à mão no mapa. (Instituto Geológico de São Paulo, 1902).

1937 – Instalação da Siderúrgica J.L. Aliperti vizinha ao PEFI, segundo Sítio na Internet da empresa de relações públicas que trabalhou no caso da siderúrgica (CLA - Comunicações, 2006).

1938 – Fundação oficial do Jardim Botânico, pavimentação das ruas do Jardim, abertura da Avenida das Palmeiras Reais (Alameda Martius) (Rocha & Cavalheiro, 2001). Localização: à jusante do Lago das Garças.

1940 – Início da construção dos prédios para sediar o Departamento de Botânica, construção do prédio do Museu Botânico e de três pavilhões existentes na área de visitação (Rocha & Cavalheiro, 2001).

1942 a 1953 – Transferência do Departamento de Produção Animal para a Secretaria de Agricultura e Abastecimento e Instalação da Escola de Horticultura (Barbosa *et al.*, 2002).

1957 – Instalação de prédio da FEBEM (Fundação Estadual do Bem-Estar do Menor) na área do PEFI. Também neste ano, todas as atuais ruas do Zoológico foram asfaltadas e equipadas com canalizações para águas pluviais, bem como foram construídos os primeiros recintos de animais (Rocha & Cavalheiro, 2001).

1938 a 1942 – Demarcação das áreas do Jardim Botânico, IAG (atual Parque CIENTEC), Departamento de Produção Animal e Liga das Senhoras Católicas (Barbosa *et al.*, 2002).

1957-1963 – Transferência de parte das áreas do Instituto Astronômico e Geofísico para o Zoológico (Zoológico, 1977; Barbosa *et al.*, 2002). A Figura 15 ilustra uma imagem aérea na qual se observam a área pertencente ao Zoológico a partir de 1957, bem como parte do Lago das Garças, no canto superior esquerdo.

1958 – Inauguração oficial do Zoológico de São Paulo (Zoológico, 1977). A Figura 16 é uma imagem do dia da inauguração do Zoológico.

1962 – Construção do prédio conhecido como “redondo”, da portaria de visitantes do Jardim Botânico de São Paulo e de um estacionamento fora da área do Jardim (Rocha & Cavalheiro, 2001).

1966 – Desapropriação de área da Siderúrgica J.L. Aliperti para ampliação do Jardim Botânico (Penna, 1992).

1968 – Desapropriação de imóveis situados no Bairro da Água Funda, necessários à ampliação do Jardim Botânico (São Paulo, 1968).

1969 – Autorização para obras da Rodovia dos Imigrantes (Penna, 1992) e denominação do parque como Área de Preservação Permanente (Barbosa *et al.*, 2002).

1970 – Iniciadas as obras de construção da Rodovia dos Imigrantes (SP-160) cujo traçado cortou uma área considerável do PEFI (Barbosa *et al.*, 2002); início da construção dos lagos

contíguos à Alameda Martius (Rocha & Cavalheiro, 2001); início das obras de instalação da sede da Secretaria de Agricultura e Abastecimento (Barbosa *et al.*, 2002).

Figura 15. Vista aérea da área do Zoológico de São Paulo em 1957. Em azul, destaque ao Lago das Garças no canto superior esquerdo (Zoológico, 1977).

Figura 16. Imagem do dia da Inauguração oficial do Zoológico em 1958 (Zoológico, 1977).

1972 – Desvio da Avenida Miguel Stéfano (Figura 17) com o corte de um dos braços do Lago das Garças e inauguração do Simba Safári (Zoológico, 1977).

Figura 17. Foto aérea de 1972, mostrando a obra do desvio da Avenida Miguel Stéfano cortando o Lago das Garças (Zoológico, 1977).

1974 – Inauguração da Rodovia dos Imigrantes aos 23.01.1974 (DER [Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de São Paulo], 2008).

1975 – Início do funcionamento da sede da Secretaria de Agricultura e Abastecimento.

1976 – Transferência de parte da área do Instituto de Botânica para a Fundação Parque Zoológico (Penna, 1992).

1984 – Instalação de filtros nas chaminés da Siderúrgica J.L. Aliperti (Barros *et al.*, 2002).

1991 – A Siderúrgica J.L. Aliperti encerra suas funções como siderúrgica e passa apenas a remanufaturar ferro adquirido (Barros *et al.*, 2002), permanecendo assim até os dias atuais.

1997 – Início do monitoramento da qualidade ecológica da água do Lago das Garças e das cargas de nitrogênio e fósforo dos afluentes (Projeto “Tipologia, Monitoramento e Recuperação das Represas do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga”, sob coordenação da Dra. Denise de Campos Bicudo, pesquisadora do Instituto de Botânica de São Paulo).

1998 – Proliferação exacerbada de aguapés, cobrindo cerca de 70% da superfície do reservatório (Bicudo *et al.*, 2007).

1999 – Remoção abrupta (3 meses) de 1,3 toneladas de aguapés, levando o sistema para o estado degradado de equilíbrio (hipereutrófico) (Bicudo *et al.*, 2007).

2000 – A Siderúrgica J.L. Aliperti passa a utilizar gás, ao invés de carvão em seus fornos para remanufaturar ferro adquirido (Barros *et al.*, 2002).

2005 – Coleta dos testemunhos do presente estudo.

A Figura 18 compara o formato do então Manancial do Campanário, em 1894 (estimativa) e como o ambiente ficou em 1985, após as interferências antrópicas ocorridas durante o século. A versão de 1985 traz ainda a indicação dos anos em que foram abertas estradas de acesso para algumas instituições situadas na área (IAG [Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo], SAA [Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo] e IBt [Instituto de Botânica]) (Penna, 1985).

Figura 18. Estimativa do formato do Manancial do Campanário em 1894 (acima) e croqui da área em 1985, após interferências antrópicas (abaixo). (Penna, 1985).

Expansão demográfica no município de São Paulo

Tencionou-se levantar o histórico do crescimento demográfico para a área do PEFI relativo ao número de funcionários das instituições situadas na área. No entanto, estes dados não foram disponibilizados. Desta forma, foi levantado o histórico populacional para o município de São Paulo (1920 a 2000), referentes aos censos demográficos realizados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Figura 19) (IBGE – Censos). Embora estes dados não sejam representativos da região, podem dar uma noção da expansão demográfica também ocorrida no PEFI e seu entorno e, dessa forma, apresentar relação com impactos antrópicos decorrentes, por exemplo, da expansão industrial impulsionada pelo aumento da demanda e aumento da circulação de veículos automotores.

Figura 19. Evolução da população do município de São Paulo durante século XX (1920-2000) (IBGE – Censos).

PEFI: LINHA DO TEMPO

Figura 20. Linha do tempo com a indicação dos principais eventos ocorridos entre 1893 a 2005 na Bacia de drenagem do atual Lago das Garças.

8.2. DADOS CLIMÁTICOS

A fim de avaliar possíveis influências climáticas na sedimentação do reservatório foram solicitados à Estação Meteorológica do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo (IAG-USP) dados do regime de precipitação e da temperatura do ar do período disponível para a área de estudo (1933 a 2004).

Em relação à precipitação total anual, a amplitude de variação dos dados foi de 850 a 2.236 mm, com valor médio de 1.366 ± 263 mm. Observa-se, ainda, uma tendência de aumento da precipitação total a partir de meados da década de 50 (Figura 21).

Figura 21. Regime de precipitação (total anual) para a área de estudo no período de 1933 a 2004 (Dados fornecidos pelo IAG-USP).

A amplitude de variação dos dados de temperatura do ar foi a seguinte:

- Temperaturas mínimas: (-1,2 a 8,3 °C), com média de $3,0 \pm 2,3$ °C;
- Temperaturas médias: (16,8 a 20,4 °C), com média de $18,5 \pm 0,8$ °C;
- Temperaturas máximas: (32,1 a 35,6 °C), com média de $34,0 \pm 0,9$ °C.

Notou-se aumento gradual das temperaturas médias anuais ao longo do período estudado (Figura 22), o que pode ser reflexo do processo de impermeabilização da região devido à urbanização. Possivelmente, este fator pode ter contribuído com a aceleração do processo de eutrofização artificial do sistema. Entretanto, o presente trabalho não pretende avaliar a influência do clima no processo de eutrofização.

Figura 22. Variação da temperatura do ar (°C) para a área de estudo no período de 1933 a 2004 (Dados fornecidos pelo IAG-USP).

8.3. LITOLOGIA

Os testemunhos LG05-03 e LG05-04 apresentaram comprimento máximo de 70 e 65 cm, respectivamente. O topo dos testemunhos foi constituído de argila fluída preta e as bases, de areia. A descrição litológica detalhada é apresentada na Figura 23.

LG05-03			LG05-04		
Prof. (cm)		DESCRIÇÃO	Prof. (cm)		DESCRIÇÃO
0		Argila preta fluída	0		Argila preta fluída
			7		Argila preta fluída com manchas claras
			9		Argila preta fluída
			15		Argila preta fluída com muitas manchas esbranquiçadas
		Argila cinza-escuro compacta	16		Argila preta fluída
			24		Argila preta fluída com manchas marrom-claro
			26		Argila preta fluída
37			39		Argila marrom-claro
		Argila cinza-claro arenosa	42		Argila marrom-claro com presença de raiz
			48		Areia marrom-claro
52			52		Areia marrom-claro com presença de raiz
			54		Argila marrom-claro com algumas manchas pretas
65		Areia com manchas esbranquiçadas e amareladas	56		Areia amarelo-claro
70			65		

Figura 23. Esquema e descrição litológica dos testemunhos LG05-03 e LG05-04.

8.4. TEOR DE UMIDADE, DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE DO SÓLIDO

O testemunho LG05-04 apresentou cerca de 90% de umidade no topo, com diminuição em direção à base, até chegar próximo de 21% (Figura 24). Esse alto teor de umidade no topo dos testemunhos fez com que fosse necessário o procedimento de “soma” de fatias, para suficiência de massa de amostra, conforme já descrito no presente trabalho. Quanto à densidade do sólido, os resultados variaram de 1,92 a 2,76 g cm⁻³, sendo maior na base, devido à compactação natural das camadas de sedimento. Estes dados são necessários ao cálculo das datas em que cada camada sedimentou.

Figura 24. Teor de umidade e densidade do sólido ao longo do testemunho LG05-04.

8.5. GEOCRONOLOGIA

A geocronologia foi determinada para o testemunho LG05-04. Foi baseada em dois modelos amplamente utilizados na literatura para o cálculo da deposição das fatias de sedimento: CRS (*Constant Rate of Supply* – onde a taxa de suprimento de ²¹⁰Pb é considerada constante, mas a taxa de sedimentação pode variar) e CIC (*Constant Initial Concentration* – onde tanto a concentração de ²¹⁰Pb quanto a taxa de sedimentação devem ser constantes) (Cazotti *et al.*, 2006). Assim, inicialmente, o modelo CRS seria o mais indicado para o Lago das Garças, visto que a taxa de sedimentação variou ao longo do testemunho em virtude dos impactos aos quais esteve sujeito ao longo dos anos, principalmente nas camadas mais recentes, onde aumentou consideravelmente (Figura 25). A Figura 25 (dir.) mostra também a

relação entre o logaritmo natural do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ e a profundidade corrigida, bem como a equação da reta entre os valores e o r^2 (igual a 0,8235).

Após a obtenção das datas em que cada fatia sedimentou, foram estimadas a velocidade de sedimentação e a taxa de sedimentação ao longo do século. A velocidade de sedimentação (cm ano^{-1}) foi calculada a partir da razão entre a altura de determinada fatia (cm) e sua idade (anos). Assim, para estimar a taxa de sedimentação ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) utilizou-se o resultado da velocidade de sedimentação (cm ano^{-1}) e o da densidade do sólido (g cm^{-3}) obtidos para cada fatia. Entretanto, só serão apresentados os resultados da taxa de sedimentação, visto que a velocidade de sedimentação é um meio para se chegar à taxa de sedimentação propriamente dita.

Na literatura existe certa confusão em relação ao uso dos termos “velocidade de sedimentação”, “taxa de sedimentação” e “taxa de acumulação de massa”, sendo, às vezes, usados como sinônimos. No presente estudo utilizou-se o termo “velocidade de sedimentação” ao se referir à razão entre unidade de espaço (cm) e unidade de tempo (anos). O termo “taxa de sedimentação” foi adotado ao se referir à razão entre uma unidade de massa (g) por unidade de área (cm^2) multiplicada por unidade de tempo (anos). Entretanto, poder-se-ia utilizar o termo “taxa de acumulação de sedimento” como sinônimo de “taxa de sedimentação” ou ainda, “fluxo”.

O aumento observado nas taxas de sedimentação no topo do testemunho LG05-04 (primeiros 30 cm, por volta da década de 80) pode estar relacionado a processos erosivos oriundos das diversas obras realizadas no interior do PEFI, às variações no regime de precipitação e, também, ao aporte de efluentes não tratados, que podem ter aumentado nestas últimas décadas.

A Figura 26 compara as datas de sedimentação obtidas com a aplicação desses dois modelos (CIC e CRS). Nota-se clara divergência entre as datas de deposição, principalmente na base do testemunho, onde o modelo CRS mostrou datas bem menores. Os valores absolutos das datas de sedimentação, calculadas mediante a aplicação dos dois modelos, pode ser verificada na Tabela 6. Segundo Pan & Brugam (1997), como o modelo CIC assume que a taxa de sedimentação é constante, a discrepância entre os modelos é esperada, especialmente, se as taxas aumentam como, por exemplo, após desmatamentos.

No presente estudo, apesar da taxa de sedimentação variar ao longo do testemunho, as datas obtidas a partir do modelo CIC mostraram-se mais coerentes quando confrontadas com o levantamento histórico de uso e ocupação da área de estudo. Desta forma, foram adotadas as datas geradas pelo modelo CIC para discussão dos dados.

As incertezas associadas às idades estimadas pela geocronologia com ^{210}Pb são muito difíceis de serem obtidas (Colman *et al.* 2004; Mozeto, 2008 – comunicação pessoal; Sambasiva, 2008 – comunicação pessoal). Entretanto, provavelmente, tal incerteza seja da ordem de 3-5 anos (Sambasiva, 2008 – comunicação pessoal).

Taxa de sedimentação ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$)

Figura 25. (Esq.) Taxa de sedimentação no Lago das Garças obtida através da geocronologia com ^{210}Pb do testemunho LG05-04. (Dir.) $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ versus profundidade corrigida (cm).

Figura 26. Comparação das datas de sedimentação das fatias do testemunho LG05-04 calculadas pelos modelos CIC e CRS.

Tabela 6. Datas de sedimentação das fatias do testemunho LG05-04 obtidas com a aplicação dos modelos CIC e CRS.

Fatia	Intervalo <i>cm</i>	IDADE CIC <i>anos</i>	IDADE CRS <i>anos</i>
1	0-3	2004	2003
2	3-6	2003	2001
3	6-9	2002	1998
4	9-12	2001	1996
5	12-14	1999	1995
6	14-16	1997	1994
7	16-18	1996	1992
8	18-20	1995	1992
9	20-22	1994	1989
10	22-24	1993	1988
11	24-26	1991	1985
12	26-28	1990	1982
13	28-30	1988	1980
14	30-31	1988	1979
15	31-32	1987	1979
16	32-33	1986	1978
17	33-34	1985	1977
18	34-35	1984	1975
19	35-36	1983	1974
20	36-37	1981	1970
21	37-38	1980	1969
22	38-39	1979	1971
23	39-40	1978	1970
24	40-41	1977	1968
25	41-42	1976	1966
26	42-43	1975	1964
27	43-44	1973	1963
28	44-45	1971	1958
29	45-46	1968	1955
30	46-47	1965	1955
31	47-48	1962	1950
32	48-49	1958	1942
33	49-50	1955	1941
34	50-51	1951	1936
35	51-52	1947	1939
36	52-53	1943	1939
37	53-54	1938	1919
38	54-55	1932	1919
39	55-56	1928	1893
40	56-57	1923	1862
41	57-58	1919	-
42	58-59	1916	-
43	59-60	1912	-
44	60-61	1907	-
45	61-62	1903	-
46	62-63	1898	-
47	63-64	1894	-

8.6. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A Figura 27 mostra a distribuição granulométrica ao longo do testemunho LG05-03. Nota-se predomínio de silte grosso (16 μm) e silte muito grosso (31 μm), com alguns picos de areia média (250 μm), areia fina (125 μm) e areia muito fina (63 μm). Assim sendo, o tamanho dos grãos ao longo do testemunho esteve sempre compreendido entre 16 μm e 250 μm .

Partindo da base do testemunho, nota-se predomínio de grãos de areia fina no intervalo de 64–61 cm (~1894-1907). Isto, provavelmente, indica a constituição do leito original do então “Córrego do Campanário”, que fora, nessa época, barrado para a formação do “Manancial do Campanário”, origem do atual Lago das Garças, ou seja, ambiente com energia alta, lótico.

Figura 27. Variação granulométrica ao longo do testemunho LG05-03. Teores de areia grossa, silte médio, silte fino, silte muito fino e argila foram desprezíveis. À direita, indicação das datas aproximadas de sedimentação.

No intervalo de 61-59 cm (~1907-1916), nota-se predomínio de grãos de areia muito fina, seguido logo acima de camada constituída de grãos de silte grosso e muito grosso (59-56 cm: ~1916-1928), ou seja, grãos menores que os da fase arenosa registrada anteriormente para a base do testemunho. Esta mudança caracteriza um ambiente de menor energia, ou o “nascimento” do reservatório, início da fase lântica do sistema.

Nas fatias entre 56-54 cm (~1928-1938), foi registrado um “evento” para o sistema, com a sedimentação de grãos arenosos (areia média e areia fina). Com base no levantamento histórico, os fatos que podem ter alguma relação com este evento são os registros de algumas obras na área do PEFI, como: “obras para tornar o PEFI um parque público”, em 1928, e construções das Instalações do IAG, à montante do reservatório, em 1932.

Em seguida, de 54 cm ao topo do testemunho (~1938-2005), os sedimentos são compostos de silte grosso e muito grosso, caracterizando ambiente de baixa energia, lântico. Durante todo esse período, foi registrado apenas um evento no intervalo de 26-24 cm (~1992), com sedimentação de grãos de areia muito fina, que pode estar relacionado ao desmoronamento de uma das margens do reservatório ocorrido em 1990 (Processo SMA 20.783/90).

8.7. MATÉRIA ORGÂNICA E INORGÂNICA

Os teores de matéria orgânica (MO) e inorgânica (MI) estão apresentados na Figura 28. A matéria orgânica variou de 4% a 32% e apresentou tendência de aumento em direção ao topo do testemunho. Os teores de matéria inorgânica (MI) variaram de 68% a 96% ao longo do testemunho, apresentando tendência de diminuição em direção ao topo do testemunho. A fatia 39-40 cm (~1978) registrou o maior teor de MO e, conseqüentemente, o menor de MI.

Figura 28. Distribuição de matéria orgânica e inorgânica ao longo do testemunho LG05-03. À direita, indicação de algumas datas aproximadas de sedimentação.

8.8. NUTRIENTES E CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A Figura 29 apresenta a distribuição de nutrientes (PT e NT) e do carbono orgânico total (COT) ao longo do testemunho LG05-03. As concentrações de PT variaram de 317 mg kg⁻¹ a 5.849 mg kg⁻¹, as concentrações de NT variaram de <100 mg kg⁻¹ a 13.506 mg kg⁻¹ e os teores de COT variaram de 4.737 mg kg⁻¹ a 96.442 mg kg⁻¹.

Partindo da base do testemunho, as concentrações dos nutrientes e do COT foram as menores em relação ao restante do mesmo, sendo, em média, registradas concentrações de

~392 mg kg⁻¹ para PT, ~185 mg kg⁻¹ para NT e 7.151 mg kg⁻¹ para COT, no intervalo de 64-60 cm (~1894-1907).

Figura 29. Distribuição do carbono orgânico total (COT) e de nutrientes (NT e PT) ao longo do testemunho LG05-03.

Na fatia 59-60 cm (~1912), nota-se um pequeno incremento de NT e COT, que deve estar relacionado ao início da fase reservatório do sistema (lêntica). Nesta fase foi observada a transição granulométrica de grãos arenosos para grãos siltsos (Figura 27), ou seja, de grãos mais finos, que, por sua vez, tendem a acumular maior quantidade de substâncias devido à maior área superficial (Burton, 2002). Ainda, com o enchimento do reservatório, pode ser que parte da mata ciliar não tenha sido removida e, assim, ter contribuído com os incrementos, mesmo que pequenos, de NT, PT e COT.

No intervalo correspondente ao ano de 1932 (54-55 cm), notou-se incrementos consideráveis das concentrações de PT, NT e COT. Por volta desta época, o reservatório deixou de ser usado para captação de água (1928) devido ao aumento populacional, baixo

volume de água e primórdios de poluição (Rocha & Cavalheiro 2001). Ainda, outros fatores devem estar relacionados com os incrementos dos teores de nutrientes e COT a partir dessa época, assim como: início das obras para tornar o PEFI um parque público, em 1928, bem como início da construção das instalações do IAG (Instituto Astronômico e Geofísico) à montante do reservatório, em 1932 (Barbosa *et al.* 2002).

Em direção ao topo do testemunho, as concentrações de PT continuam a aumentar e, de forma mais gradativa, as de COT e NT. Assim, na fatia 41-42 cm (~1976) notou-se um salto nas concentrações de PT, atingindo 2.917 mg kg^{-1} , ou seja, um aumento de 7,4 vezes em relação à média da base, de 392 mg kg^{-1} . Este aumento pode estar relacionado ao início dos despejos de esgotos não tratados no Lago das Garças, provenientes da SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo), inaugurada em 1975, e do Zoológico de São Paulo. Este, embora inaugurado em 1958, muito provavelmente pode ter expandido o número de animais e a visitação pública nessa época (Barbosa *et al.* 2002). De fato, no ano de 1972, foi inaugurado o Simba Safári na área da Fundação Parque Zoológico (Zoológico, 1977), que pode ter contribuído com tais incrementos.

Finalmente, no topo dos testemunhos (primeiros 9 cm, equivalente ao período de ~2002 a 2005) foram registradas as maiores concentrações de PT, NT e COT, apresentando, respectivamente, os seguintes teores médios: 5.316 mg kg^{-1} , $11.168 \text{ mg kg}^{-1}$ e $83.350 \text{ mg kg}^{-1}$. Em relação à base do testemunho, as concentrações obtidas no topo foram maiores em cerca de 14 vezes para PT, 60 vezes para NT e 12 vezes para COT. Estes incrementos podem estar relacionados a aumentos da carga de esgotos não tratados ao sistema desencadeados pelo aumento populacional da região. Embora não se disponha de dados populacionais locais, a população do município de São Paulo aumentou de ~9,65 para ~10,43 milhões de habitantes de 1990 a 2000 (IBGE, CENSOS).

Os teores de PT obtidos no topo do testemunho LG05-03 são comparáveis aos obtidos por Mozeto *et al.* (2003) para testemunhos retirados do Reservatório Billings, RMSP (Região Metropolitana de São Paulo), onde os autores mediram, em média, 5.000 mg kg^{-1} para os primeiros 20 cm de sedimento. Ainda, os teores de PT nestas fatias mais superficiais do sedimento do Lago das Garças são maiores do que os obtidos por Mozeto *et al.* (2003) para os sedimentos dos Reservatórios Guarapiranga e Rio Grande (RMSP), onde os autores reportaram, no máximo, cerca de 3.500 mg kg^{-1} e 2.400 mg kg^{-1} , respectivamente. Ainda, o perfil de concentração de PT observado ao longo do século para o Lago das Garças é comparável ao verificado em estudo similar no altamente poluído *Aire River*, situado em região intensamente urbanizada de Yorkshire (Inglaterra) (Owens & Walling, 2003).

Em relação aos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), ou taxas de acumulação de PT, NT e COT, em geral, apresentaram padrões similares ao das concentrações absolutas obtidas ao longo do testemunho (Figura 30). Ainda, embora as taxas de sedimentação tenham aumentado consideravelmente nos últimos anos, notou-se concordância entre os padrões dos fluxos e das

concentrações de PT, COT e NT. Desse modo, o aumento da taxa de sedimentação não causou diluição das concentrações desses marcadores, podendo indicar coexistência das fontes, ou seja, ambos os aumentos devem estar relacionados à hipereutrofização do sistema neste últimos anos.

Figura 30. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) —■— (eixo y principal - à esquerda) com as concentrações (mg kg^{-1}) —●— (eixo y secundário - à direita) de PT, NT e COT ao longo do testemunho sedimentar (eixo x: fatias em cm). Obs.: Os perfis foram compartimentalizados de 64-18 cm e de 18-0 a fim de evitar o achatamento dos gráficos devido às diferenças das escalas.

Origem da matéria orgânica (razão C/N) e evolução do processo de eutrofização

A razão C/N pode auxiliar a resgatar a origem da matéria orgânica (MO) presente no sedimento, ou seja, autóctone (sintetizada dentro do ambiente aquático por algas e bactérias fotossintéticas) e alóctone (sintetizada externamente ao ambiente aquático por plantas vasculares) (Meyers, 2003).

A MO de origem algal possui razões C/N da ordem de 4 a 10; já a MO oriunda de plantas vasculares possui valores C/N mais elevados, da ordem de 17 ou até maiores (Meyers, 1994; Tenzer *et al.*, 1999).

Os valores da razão C/N obtidos para os sedimentos do Lago das Garças variaram de 7 a 81, com tendência de diminuição da razão C/N em direção ao topo do testemunho, sugerindo mudança gradual da origem da matéria orgânica, que acompanhou a mudança de estado trófico do sistema, conforme inferido por Costa (2008) (Figura 31).

Figura 31. Razão molar C/N e concentração de PT no testemunho LG05-03. A linha cinza tracejada destaca o valor da razão C/N = 10, abaixo da qual se caracteriza sedimentação de matéria orgânica de origem autóctone. Estados tróficos baseados em Costa (2008). NOTA: Não foram incluídos os valores da razão C/N do intervalo compreendido entre 64 a 61 cm, razão C/N = 47, 81 e 66, visto que achataria o gráfico, dificultando a visualização das tendências.

Aparentemente, a razão C/N não refletiu o evento de grande proliferação de aguapés no sistema registrado para o período de abr/1998 a ago/1999, quando cerca de 40% a 70% da superfície do lago esteve coberta por macrófitas aquáticas da espécie *Eichornia crassipes* (Bicudo *et al.*, 2007). Entretanto, a não elevação da razão C/N nesse período (~1998, 14-16 cm) muito provavelmente decorreu da remoção mecânica abrupta de todas essas plantas em ago/99, totalizando 3.100 m³ (Bicudo *et al.*, 2007), e, consequentemente, da não incorporação de seus detritos no sedimento.

Ainda, neste intervalo (14-16 cm), notou-se uma pequena diminuição da razão C/N, que talvez indique a decomposição das algas que estavam presentes na coluna d'água antes da dominância pelas macrófitas. Ainda neste período, o evento de grande proliferação de macrófitas pode ter concorrido para a queda brusca de acumulação de PT no sedimento (Figura 31), devido à incorporação desse elemento na biomassa dessas plantas (Brenner *et al.*, 1999; Vymazal, 2006).

Como já mencionado, atualmente o Lago das Garças encontra-se hipereutrofizado (Bicudo *et al.*, 2007). Desta forma, a obtenção de razões C/N próximas de 10 aliadas ao aumento das concentrações de PT a partir da fatia 26-28 cm (~1990) até o topo do testemunho corroboram este cenário. De fato, Costa (2008), estudando a evolução do estado trófico do Lago das Garças com base no registro de diatomáceas no testemunho LG05-04, inferiu que, a partir da fatia 30-31 cm (~1988), o sistema passou de mesotrófico a meso-eutrófico.

No topo do testemunho (0-9 cm: ~2001-2004), a razão C/N esteve sempre abaixo de 10 e as concentrações de PT foram as mais elevadas ao longo do século. Tais resultados em conjunto caracterizam um cenário no qual predominava o aporte de matéria orgânica de origem autóctone, oriundo da biomassa algal (Das *et al.*, 2008). De fato, a partir de outubro de 1999 o sistema se tornou hipereutrófico, apresentando, desde então, florações permanentes de cianobactérias (Crossetti, 2006; Bicudo *et al.*, 2007).

8.9. METAIS PESADOS

As Figuras 32 e 33 apresentam a distribuição temporal de metais pesados potencialmente biodisponíveis no testemunho LG05-04. Os elementos investigados apresentaram as seguintes amplitudes de concentração (mg kg^{-1}) ao longo do testemunho: Pb (19,3-159,3); Co (2,6-146,2); Cu (8,6-111,1); Cr (8,9-36,0); Fe (17.785,2-98.515,5); Mn (10,1-889,9); Ni (7,7-75,6) e Zn (15,7-321,7).

Partindo da base do testemunho LG05-04, fatia 57-58 cm (~1919), todos os metais estiveram presentes em concentrações bastante baixas. Esta fase é muito anterior aos impactos de grande magnitude ocorridos na região, podendo ser considerada pré-industrialização, ou até pristina, ou seja, níveis naturais, ou de *background*. As concentrações desses elementos permaneceram baixas até a fatia 43-44 cm (~1973).

Nesse intervalo (58-44 cm), apenas o Pb apresentou indícios de aumento a partir da fatia 48-49 cm (~1958), quando foram registrados cerca de 36 mg kg^{-1} deste elemento, ou seja, valor duas vezes maior do que a média de concentração das fatias anteriores. Muito provavelmente, este fato registra o início da circulação de veículos na região, visto que, historicamente, se sabe que durante a primeira Guerra Mundial (1914-1918) foi descoberto que o uso de chumbo na gasolina melhora a sua octanagem, de forma que este elemento passou a ser usado como aditivo na gasolina. Considerando que o tempo de residência do Pb na atmosfera é de cerca de 3 a 26 h, este elemento tende a se acumular em curta distância (~100 m) (Nriagu, 1978 apud Heyvaert *et al.*, 2000). Deste modo, grande parte do Pb proveniente do lançamento por veículos automotores dentro da área do PEFI permaneceu nesta região, sendo, em parte, registrada no sedimento do reservatório.

A partir da fatia 42-43 cm (~1975), notou-se um aumento abrupto das concentrações de todos os metais quantificados, inclusive do Pb que já havia aumentado no período anterior. Esta fatia estabelece o início de uma fase que reflete os efeitos de impactos antrópicos de

maior magnitude na região. Provavelmente, refletindo o “milagre econômico” ocorrido no país no período de 1969 a 1973, quando o Brasil teve excepcional crescimento econômico. Segundo Gaspari (2002), “*nessa época, o consumo de energia elétrica crescia 10% ao ano (IBGE, 1971), as montadoras de veículos produziram, em 1970, 307 mil carros de passeio, o triplo de 1964 (Shapiro, 1997), os trabalhadores tinham em casa 4,58 milhões de televisores, contra 1,66 milhão em 1964 (Mattos, 2000)*”.

De fato, na década de 70, ocorreram alguns eventos no entorno do PEFI que podem ter contribuído com aportes de metais, como:

- Corte do braço do Lago das Garças para retificação da Avenida Miguel Stéfano em 1972 (Figura 17) e inauguração da Rodovia dos Imigrantes em 1974 (DER, 2008), facilitando maior tráfego de veículos na região. Em consequência, registraram-se incrementos de Pb na bacia de drenagem proveniente da gasolina e de outros metais oriundos da corrosão de peças automotivas, como Cu, Cr e Zn (Novotny, 1995);
- Um provável aumento da produção na Siderúrgica J.L. Aliperti para atender as demandas da indústria que estava passando por um momento de excepcional crescimento (Milagre econômico). Em geral, os principais elementos envolvidos com atividades de siderurgia são: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Pb e Zn (Von Sperling, 2005);
- Inauguração da SAA, e aumento do lançamento de esgotos não tratados no reservatório. Elementos como Cu, Pb e Zn são comumente concentrados em esgotos (Förstner & Wittman, 1983).

A partir da fatia 30-31 cm (~1988), as concentrações de Pb declinaram consideravelmente, em consequência da proibição nacional do uso de Pb como aditivo no álcool e na gasolina, conforme Resolução CONAMA nº 18 (1986), que dispõe sobre a criação do programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) (CONAMA, 1986).

Na fatia 14-16 cm (~1998) foram registrados picos de concentração dos seguintes elementos: Co (146 mg kg^{-1}), Cu (111 mg kg^{-1}) e Ni (76 mg kg^{-1}), bem como decréscimos substanciais das concentrações dos seguintes elementos: Fe, Mn, Cr e Zn. Ainda, a partir desta fatia, foram registrados aumentos expressivos da taxa de sedimentação no sistema (Figura 25). A diminuição brusca dos teores de alguns metais (Zn, Mn, Fe e Cr), no ano de 1998, pode estar associada ao crescimento exacerbado de macrófitas aquáticas flutuantes (*Eichornia crassipes*) no Lago das Garças (Bicudo *et al.*, 2002; 2007), devido à incorporação desses elementos na biomassa dessas plantas, que possuem alta capacidade de remoção de nutrientes e metais pesados (Elifantz & Tel-Or, 2002; Miretzky *et al.*, 2004).

Acima da fatia 14-16 cm (~1998), as concentrações dos elementos retornam ao patamar imediatamente anterior, diminuindo ou aumentando.

Em síntese, com relação aos teores de metais encontrados no testemunho LG05-04, podem ser caracterizadas duas fases distintas:

- Fase 1 (~1919 – 1975): caracterizada por concentrações de metais relativamente baixas.
- Fase 2 (~1975 – 2005): caracterizada por concentrações de metais mais elevadas do que a fase anterior, podendo ser considerada impactada.

Com o intuito de comparar as concentrações de metais nas duas fases acima estabelecidas, calculou-se, para cada elemento, o valor médio de concentração em cada fase. Na Tabela 7, estão os valores médios, a amplitude de variação das concentrações dos elementos avaliados e a dimensão do aumento da concentração dos metais na segunda fase, bem como dados comparativos disponíveis na literatura. Os aumentos calculados variaram de 2,1 a 25,4 vezes, respectivamente para os elementos Cr e Mn, ou seja, os teores no mínimo dobraram em relação à primeira fase.

Os teores de Cu, Ni e Zn obtidos são menores do que os reportados por Mozeto *et al.* (2003) para os sedimentos da Represa Billings, enquanto que as concentrações de Pb são comparáveis. Em relação aos resultados que estes autores obtiveram para os reservatórios Guarapiranga e Rio Grande, também localizados na RMSP, os valores de Pb, Ni e Zn do testemunho LG05-04 são mais elevados e os valores de Cu são bem menores para o Lago das Garças, provavelmente, devido ao uso periódico de sulfato de cobre como algicida nesses dois mananciais.

Na Tabela 7 está a comparação dos teores de metais obtidos para o topo do testemunho LG05-04 com dados de literatura. Notou-se que os valores de Co foram mais altos do que os obtidos para o Lago Taihu, na China (Wenchuan *et al.*, 2001) e que os de Cr foram menores do que os reportados em literatura. Em relação aos teores de Fe, apenas na Represa de Barra Bonita (Silva *et al.*, 2002) foram registrados teores maiores do que os obtidos para o Lago das Garças. Para Mn, os teores obtidos em Barra Bonita, Lago Taihu e até valores médios para a crosta terrestre (Turekian & Wedepohl, 1961) foram maiores do que no Lago das Garças. Em relação aos elementos Pb, Cu, Ni e Zn, vários ambientes sempre estiveram em níveis mais alarmantes que os obtidos para o Lago das Garças.

De modo geral, os teores de metais obtidos para o Lago das Garças (Fase 2) foram comparáveis aos obtidos por Wenchuan *et al.* (2001), no Lago Taihu, um reservatório eutrófico raso situado em região altamente urbanizada e industrializada na China.

Finalmente, comparando os padrões das concentrações de metais (mg kg^{-1}) com seus respectivos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), ou taxas de acumulação de metais, notou-se que, em geral, ambos apresentaram padrões similares ao longo do testemunho (Figura 34). Entretanto, embora as concentrações absolutas de metais pesados tenham permanecido quase constantes nos 9 centímetros do topo do testemunho, os fluxos de metais aumentaram consideravelmente na camada mais recente do testemunho (3-0 cm). Isto ocorreu porque a

taxa de sedimentação do sistema aumentou, enquanto os teores de metais permaneceram constantes. Desse modo, as concentrações absolutas dessa camada mais recente foram diluídas pelo aumento da taxa de sedimentação, que, por sua vez, está associada à hipereutrofização do sistema.

Tabela 7. Média e amplitude de variação dos teores de metais do testemunho LG05-04, aumento entre fases 1 e 2 e comparação com dados disponíveis em literatura (mg kg⁻¹).

Local	Pb	Cu	Ni	Zn	Co	Cr	Fe	Mn	Referência
Lago das Garças, SP									
LG05-04 (58-43 cm) – fase 1	29,5 (19,3-49,2)	12,9 (8,6-18,5)	11,3 (7,7-15,7)	26,7 (15,7-53,0)	5,0 (2,6-8,0)	12,7 (8,9-14,7)	27.547 (17.785-38.337)	20,5 (10,1-54,3)	Presente estudo
LG05-04 (43-0 cm) – fase 2	99,9 (46,2-159,3)	63,2 (28,4-111,1)	36,7 (20,9-75,5)	262,7 (153,3-321,7)	31,3 (9,7-146,2)	26,6 (20,5-36,0)	71.540 (43.150-98.516)	520,2 (164,6-889,9)	Presente estudo
Comparação entre fases 1 e 2 (aumento em vezes)	3,4	4,9	3,2	9,8	6,3	2,1	2,6	25,4	
Outros reservatórios no Estado de São Paulo									
Billings, RMSP	74,5 (47,8-110)	228,5 (137,8-280)	248,5 (81,8-672)	801,3 (484-994)	-	-	-	-	Mozeto <i>et al.</i> (2003)
Guarapiranga, RMSP	21,2 (5,6-33,6)	493,1 (8,4-1.227)	3,1 (<0,2-4,4)	38,1 (18,0-70,0)	-	-	-	-	Mozeto <i>et al.</i> (2003)
Rio Grande, RMSP	19,2 (6,8-31,6)	1.207 (71,8-2.342)	3,5 (1,2-5,8)	59,9 (57,8-62,0)	-	-	-	-	Mozeto <i>et al.</i> (2003)
Pirapora	95	96	116	420	-	115	53.000	226	Silva <i>et al.</i> (2002)
Rasgão	119	140	107	600	-	150	68.000	410	Silva <i>et al.</i> (2002)
Barra Bonita	60,5 (43-71)	210,5 (166-255)	102,5 (98-107)	227 (224-230)	-	121,5 (75-168)	162.000 (153.000-172.000)	4.215 (3.630-4.800)	Silva <i>et al.</i> (2002)
Lagoa do Infernã	17,7 (3,44-31,4)	31,3 (9,33-48,4)	21,3 (8,23-37,8)	56,0 (18,3-93,1)	-	80,7 (39,5-137)	32.274 (10.136-51.616)	129 (50,9-215)	Gatti <i>et al.</i> (1999)
Outras partes do Mundo									
Tarapaya, Rio Pilcomayo, Bolívia	902 (761-1.236)	296 (210-428)	-	9.058 (7.610-12.369)	-	-	-	-	Smolders <i>et al.</i> (2003)
Potosí, Rio Pilcomayo, Bolívia	603 (292-991)	158 (84-243)	-	4.513 (1.900-7.334)	-	-	-	-	Smolders <i>et al.</i> (2003)
Lago Taihu, China	63,9 (42,8-143)	72,4 (26,6-238,0)	48,7 (26,2-98,7)	182 (89-471)	12,8 (10,1-16,8)	91,8 (56,7-155)	32.853 (23.400-47.200)	769 (360-1.500)	Wenchuan <i>et al.</i> (2001)
Carjac, Rio Lot, França	523 (111-1.280)	97,7 (40,6-264)	-	4.430 (909-10.000)	-	-	-	-	Audry <i>et al.</i> (2004)
Temple, Rio Lot, França	105 (31,3-593)	30,7 (16,7-78)	-	949 (81,5-7.230)	-	-	-	-	Audry <i>et al.</i> (2004)

Figura 32. Distribuição vertical de Pb, Cu, Ni e Zn no sedimento do Lago das Garças (Testemunho LG05-04).

Figura 33. Distribuição vertical de Co, Cr, Fe e Mn no sedimento do Lago das Garças (Testemunho LG05-04).

Figura 34. Comparação dos fluxos $\blacksquare$ ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) (*eixo y principal - à esquerda*) com as concentrações $\bullet$ (mg kg^{-1}) (*eixo y secundário - à direita*) de Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn ao longo do testemunho sedimentar. Obs.: Os perfis foram compartimentalizados de 0-18 cm e 18-64 cm a fim de evitar o achatamento dos gráficos devido às diferenças de escalas.

Aplicação de Valores-Guia da Qualidade de Sedimentos (VGQS)

Os Valores-Guia da Qualidade de Sedimentos (VGQS) são valores orientadores empíricos de concentrações de metais, semimetais e compostos orgânicos xenobióticos, estabelecidos com base em amplos conjuntos de dados de agências governamentais dos EUA e Canadá (MacDonald *et al.*, 2000).

Esses valores podem ser usados como orientadores da toxicidade de sedimentos, entretanto, Silvério *et al.* (2006) recomendam que não sejam usados isoladamente e sim conjuntamente a um esquema de avaliação da qualidade de sedimentos que envolva várias linhas de evidência (física, química, biológica e ecotoxicológica).

Tendo em vista que o presente trabalho busca avaliar a carga histórica de contaminantes acumulados ao longo do último século na bacia de drenagem do Lago das Garças, esta ferramenta será utilizada como norteadora do início e da intensidade da contaminação a que o ambiente esteve sujeito.

A Tabela 8 apresenta os VGQS disponíveis em literatura para os elementos Cr, Cu, Pb, Ni e Zn. *TEL*, do inglês, significa *Threshold Effect Level*, ou nível de efeito limiar e *PEL*, também do inglês, significa *Probable Effect Level*, ou nível de efeito provável. Quando a concentração de uma substância estiver abaixo de TEL, os efeitos biológicos são, estatisticamente, pouco prováveis. Já, ao ultrapassar o PEL, os efeitos sobre as comunidades biológicas são estatisticamente prováveis de ocorrer (Smith *et al.*, 1996; MacDonald *et al.*, 2000. & Burton, 2002).

Tabela 8. VGQS disponíveis em literatura (mg kg^{-1}) para os metais avaliados no presente estudo. TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith *et al.*, 1996).

Elementos	TEL	PEL
<i>Cr</i>	37,3	90,0
<i>Cu</i>	35,7	197,0
<i>Pb</i>	35,0	91,3
<i>Ni</i>	18,0	35,9
<i>Zn</i>	123,1	315,0

A Tabela 9 resume as concentrações médias dos metais encontradas no perfil de sedimento LG05-04, bem como a comparação com VGQS (TEL e PEL). As violações do TEL estão marcadas em azul e as do PEL, em vermelho.

Iniciando a interpretação pela base do testemunho, a partir da fatia 48-49 cm (~1958) já se nota a violação do TEL pelo elemento Pb, permanecendo até a fatia 42-43 cm (~1975). Em seguida, da fatia 41-42 cm (~1976) até a fatia 26-28 cm (~1990), as concentrações deste elemento passam a violar o limiar PEL, mais severo. Em direção ao topo há uma diminuição da entrada deste elemento no ambiente e as concentrações de Pb voltam a violar apenas o TEL.

Tabela 9. Concentrações de metais no testemunho LG05-04 e indicações das violações dos VGQS (TEL – **negrito**; PEL – **negrito sublinhado**). TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith *et al.*, 1996).

Fatia	Intervalo <i>cm</i>	IDADE CIC anos	Pb <i>mg kg⁻¹</i>	Cu <i>mg kg⁻¹</i>	Cr <i>mg kg⁻¹</i>	Ni <i>mg kg⁻¹</i>	Zn <i>mg kg⁻¹</i>
1	0-3	2004	64	87	36	36	274
2	3-6	2003	59	76	30	30	263
3	6-9	2002	66	86	30	38	275
4	9-12	2001	54	81	34	43	228
5	12-14	2000	46	100	26	51	153
6	14-16	1998	47	111	23	76	169
7	16-18	1996	49	100	34	56	195
8	18-20	1995	67	79	36	47	269
9	20-22	1994	75	80	31	37	289
10	22-24	1993	81	77	28	34	306
11	24-26	1992	89	66	24	36	322
12	26-28	1990	94	59	22	31	322
13	28-30	1989	106	59	27	35	322
14	30-31	1988	113	57	25	36	315
15	31-32	1987	129	55	28	45	319
16	32-33	1986	128	51	28	37	297
17	33-34	1985	125	48	27	29	279
18	34-35	1984	131	49	26	36	287
19	35-36	1983	142	50	23	31	304
20	36-37	1981	151	50	22	30	305
21	37-38	1980	133	46	21	33	263
22	38-39	1979	127	39	26	34	246
23	39-40	1978	129	38	22	25	226
24	40-41	1977	134	36	23	23	215
25	41-42	1976	159	34	23	27	223
26	42-43	1975	97	28	20	21	164
27	43-44	1973	42	19	13	13	53
28	44-45	1971	37	14	11	12	34
29	45-46	1968	44	14	12	12	30
30	46-47	1965	45	16	12	15	32
31	47-48	1962	49	14	13	16	31
32	48-49	1958	36	16	14	12	32
33	49-50	1955	22	12	13	8	23
34	50-51	1951	22	13	13	8	25
35	51-52	1947	23	13	12	9	22
36	52-53	1943	21	9	9	9	20
37	53-54	1938	19	10	13	10	19
38	54-55	1932	19	10	15	11	16
39	55-56	1928	21	12	15	13	20
40	56-57	1923	22	10	13	13	23
41	57-58	1919	20	13	15	10	21
Nº de violações do TEL			18	24	0	14	21
Nº de violações do PEL			14	0	0	12	5

As concentrações de Cu começam a violar o TEL a partir da fatia 40-41 cm (~1977), mantendo-se neste nível até o topo do testemunho, muito embora as concentrações quase tripliciem em direção ao topo quando comparadas às obtidas nesta fatia (40-41 cm: ~1977).

A partir da fatia 42-43 cm (~1975), Ni e Zn violam o TEL. Níquel permanece assim até a fatia 32-33 cm (~1986), quando viola o PEL pela primeira vez. Em direção ao topo do

testemunho, as concentrações de Ni seguem alternando entre ligeiramente menores que PEL até concentrações maiores do que o dobro do PEL. Quanto ao Zn, no intervalo de 32 a 24 cm (~1987-1992), as concentrações violam o PEL, em seguida, diminuem um pouco e passam a violar apenas o limiar TEL.

As concentrações do elemento Cr não violaram os VGQS adotados, no entanto, nos primeiros 12 cm do testemunho (topo) foram registradas concentrações que variaram de 30 a 36 mg kg⁻¹, ou seja, próximas do limiar TEL para este elemento (37,3 mg kg⁻¹).

Novamente, a fatia 42-43 cm (~1975) indica um marco do período industrializado para a área de estudo, sendo que o período de contaminação mais severa por Pb e Zn se estendeu até por volta de 1990.

Aplicação do I_{GEO}

O Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) (Equação 8), proposto por Müller (1979), permite classificar os sedimentos lacustres quanto ao nível de poluição. Este índice é relacionado a uma escala qualitativa de intensidade da poluição (Tabela 10), onde o nível mais elevado ($I_{GEO} > 5$) reflete um enriquecimento em torno de 100 vezes sobre os níveis de referência.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{[Me]_{sed}}{1.5[Me]_{ref}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

I_{GEO} = Índice de geoacumulação;

$[Me]_{sed}$ = concentração de metal em amostra de sedimento a ser classificada (mg kg⁻¹);

$[Me]_{ref}$ = concentração referência de metal (mg kg⁻¹).

Os teores de metais obtidos para a base do testemunho LG05-04 (58-56 cm) foram utilizados como referência no cálculo do I_{GEO} a fim de estimar os níveis de poluição para os sedimentos do Lago das Garças ao longo do século. Com base neste índice, os sedimentos foram classificados como “*não poluídos*” ($I_{GEO} < 0$) e “*fortemente poluídos a muito fortemente poluídos*” (I_{GEO} entre 4 e 5) ao longo do testemunho (Figura 35).

Partindo da base do testemunho, os sedimentos do Lago das Garças foram classificados como “*não poluídos*” até a fatia 49-50 cm (~1955) para os oito metais pesados investigados. Em seguida, até a fatia 43-44 cm (~1973), os sedimentos continuam a ser classificados como “*não poluídos*” para a maioria dos metais, exceto Pb, Zn e Co. Estes três elementos apresentam indícios de poluição, sendo no máximo classificados como “*não poluídos a moderadamente poluídos*” durante este período.

A partir da fatia 43-44 cm (~1973), as classificações do I_{GEO} atribuídas aos sedimentos aumentaram substancialmente. No intervalo compreendido entre 44-35 cm, os sedimentos

foram classificados como “*não poluídos a moderadamente poluídos*” por Fe, Cr, Co e Ni; “*moderadamente poluídos a fortemente poluídos*” por Zn, Mn e Pb; e “*moderadamente poluídos*” por Cu.

Tabela 10. Classificações do Índice de Geoacumulação proposto por Müller (1979).

Figura 35. Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) ao longo do testemunho LG05-03, mediante uso do intervalo 58-56 cm como valores de referência.

Em direção ao topo, os sedimentos foram ainda classificados como “*fortemente poluídos a muito fortemente poluídos*” por Mn e Co; “*fortemente poluídos*” por Zn; “*moderadamente poluídos a fortemente poluídos*” por Cu; “*moderadamente poluídos*” por Ni; e “*não poluídos a moderadamente poluídos*” por Fe e Cr.

Em termos médios, os 40 primeiros centímetros do testemunho apresentaram a seguinte ordem decrescente em relação ao nível de poluição: $Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Ni > Fe > Cr$.

8.10. VALORES DE REFERÊNCIA REGIONAIS PARA NUTRIENTES, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E METAIS PESADOS

Valores de referência basais ou do inglês, *background*, para elementos químicos em sedimentos lacustres têm atualmente um papel muito importante no gerenciamento de reservatórios, visto que o uso dos mesmos é crucial na determinação do nível de poluição em que o sedimento se encontra.

Embora tão importantes, valores de referência de elementos químicos para sedimentos são bastante escassos ao redor do globo, sendo ainda muito usado os valores médios para a crosta terrestre, propostos por Turekian & Wedehpol (1961), que não levam em consideração as variações litológicas regionais (Nascimento & Mozeto, 2008).

Nesse contexto, o uso de valores de referência não representativo regionalmente pode gerar caracterizações irreais do nível de poluição. No caso de subestimar, pode colocar em risco as comunidades aquáticas e também a saúde humana, enquanto que a superestimativa pode gerar esforços desnecessários com a remediação desses ambientes, que, em geral, envolve custos elevados (Burton, 2002). Assim, valores de referência prístinos ou pré-industriais ajudam a estabelecer alvos realísticos para medidas de remediação ambiental (Smol, 2008).

No cenário nacional, trabalhos envolvendo o levantamento de valores de referência regionais de substâncias químicas em sedimentos de ambientes epicontinentais são ainda mais escassos. Existem apenas as contribuições de Moreira & Boaventura (2003) e Nascimento & Mozeto (2008), respectivamente para a Bacia do Lago Paranoá (Distrito Federal) e Bacia do Rio Tietê (São Paulo). Tais autores trabalharam com o levantamento de valores de referência regionais, baseados em amplos conjuntos de dados de amostras de solos e sedimentos lacustres coletadas em locais considerados, até então, livres de contaminação.

No presente trabalho, a base do testemunho LG05-04 apresentou valores de concentração de metais e nutrientes menores do que os reportados pelos autores supracitados (Tabela 11). Estas diferenças podem, em parte, ser atribuídas ao uso de diferentes métodos adotados nesses estudos, tais como fracionamento da amostra (peneiramento em malha de 63 µm) e digestão total (com ácido fluorídrico). No presente objetivou-se trabalhar com amostras mais representativas da condição real, ou seja, amostra bruta (sem peneiramento), bem como com a fração biodisponível dos elementos (digestão mais branda). As diferenças obtidas também podem estar associadas às variações litológicas desses ambientes, enfatizando, assim, a importância de se estabelecer valores regionais de elementos. Ainda, tais variações podem ser atribuídas à forma de obtenção dos valores de referência, já que no presente estudo os valores são referentes à fase pré-industrial. De qualquer forma, o uso de valores de referência da literatura, acarretaria na subestimativa dos níveis reais de poluição do Lago das Garças.

Tabela 11. Valores de concentração de metais (mg kg⁻¹), nutrientes (mg kg⁻¹) e COT (mg kg⁻¹) obtidos para a base do testemunho LG05-04 (58-56 cm) e comparação com valores de referência disponíveis em literatura.

Local	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	PT	NT	COT
Lago das Garças ⁽¹⁾											
56-57 cm (~1919)	5,1	12,7	10,4	32.039,6	17,4	12,6	21,7	23,3	626,5	2,429,3	36.310,7
57-58 cm (~1923)	5,0	14,5	13,0	36.620,1	28,8	10,0	19,6	20,9	710,1	1,978,8	30.175,5
<i>Média LG05-04 (58-56 cm)</i>	5,1	13,6	11,7	34.329,9	23,1	11,3	20,7	22,1	668,3	2,204,1	33.243,1
Desvio padrão	0,1	1,3	1,8	3.238,9	8,0	1,8	1,5	1,6	59,1	318,6	4.338,2
Valores de referência disponíveis em literatura											
Alto Tietê ⁽²⁾	19	36	18	-	-	23	61	82	-	-	-
Médio Tietê ⁽²⁾	24	44	61	-	-	41	30	104	-	-	-
Médio-Baixo Tietê ⁽²⁾	29	117	135	-	-	65	36	126	-	-	-
Baixo Tietê ⁽²⁾	24	189	33	-	-	52	39	63	-	-	-
Média da Bacia do Rio Tietê ⁽²⁾	24	96	62	-	-	45	42	94	-	-	-
Bacia do Reservatório Paranoá ⁽³⁾	-	81	40	-	-	17	-	49	1.228	-	-
Valores médios para a Crosta Terrestre ⁽⁴⁾	-	90	45	47.200	850	68	20	95	700	-	-

(1) Presente estudo;

(2) Nascimento & Mozeto (2008);

(3) Moreira & Boaventura (2003);

(4) Turekian & Wedepohl (1961).

8.11. HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos aromáticos (HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e os hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) foram determinados em amostras brutas, ou seja, sem peneiramento. Dessa forma, os grãos arenosos não foram separados, visto que no presente estudo objetivou-se trabalhar com amostras mais representativas da condição real do ambiente, ou seja, mais relevantes do ponto de vista ecotoxicológico.

Seria esperado que as concentrações dos analitos de interesse fossem subestimadas, uma vez que grãos arenosos possuem menor área superficial e, conseqüentemente, menor capacidade de adsorver substâncias do que grãos finos (siltosos e argilosos) (Benlahcen *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1999). Entretanto, a granulometria das sete amostras selecionadas para avaliação dos hidrocarbonetos foi quase sempre menor do que 63 μm , exceto nas amostras da base do testemunho (Tabela 13), nas quais já se esperava encontrar baixas concentrações dos analitos de interesse, visto que representam período anterior aos impactos aos quais o ambiente esteve sujeito no decorrer do século XX.

Tabela 12. Variação granulométrica das sete fatias avaliadas em relação aos teores de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

Profundidade (cm)	Faixa de tamanho (μm)	Denominação
0-3 cm	16 - 63	silte grosso a silte muito grosso
14-16 cm	31 - 63	silte muito grosso
28-30 cm	16 - 63	silte grosso a silte muito grosso
42-43 cm	16 - 63	silte grosso a silte muito grosso
56-57 cm	16 - 63	silte grosso a silte muito grosso
60-61 cm	63 - 125	areia muito fina
63-64 cm	125 - 250	areia fina

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

O somatório dos 15 HPA (ΣHPA) quantificados variou de 24,41 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 524,40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao longo do testemunho (Figura 36). As menores concentrações foram registradas nas amostras próximas à base, onde o ΣHPA foi igual a 24,41 $\mu\text{g kg}^{-1}$, que pode ser considerada baixa, uma vez que concentrações do ΣHPA menores que 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ são típicas de locais distantes de atividades antrópicas extensivas (Baumard *et al.*, 1998). Mais acima, notou-se aumento abrupto na fatia 42-43 cm (~1975), onde o ΣHPA foi de 246,89 $\mu\text{g kg}^{-1}$, ou seja, cerca de 10 vezes o valor registrado para a base do testemunho. Nas amostras mais superiores, o ΣHPA aumentou um pouco mais, chegando a atingir 524,40 $\mu\text{g kg}^{-1}$, ultrapassando o TEL (468 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (Smith *et al.*, 1996; *Canadian Council of Ministers of the Environment* [CCME], 2002). No topo do testemunho o ΣHPA diminuiu, somando 82,50 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Embora tenha diminuído, o ΣHPA não retornou os teores registrados para a base do testemunho, ou seja, as concentrações pré-industriais.

Figura 36. Somatório de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03. A linha cinza indica o limiar TEL (*Threshold effect level*), ou nível abaixo do qual os efeitos às comunidades biológicas são estatisticamente pouco prováveis, de $468 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Smith *et al.*, 1996; CCME, 2002).

A diminuição dos teores do ΣHPA observada no topo do testemunho parece estar mais ligada ao aumento da taxa de sedimentação nas camadas mais recentes (Figura 25 - Taxa de sedimentação), visto que, apesar de as concentrações do ΣHPA no topo do testemunho serem comparáveis às registradas por volta de 1923 (56-57 cm), os fluxos atuais são cerca de 8 vezes maiores que os obtidos para a época pré-industrial. Ou seja, o aumento da taxa de sedimentação de material predominantemente autóctone (biomassa algal) no topo do testemunho causou “diluição” dos HPA, de origem alóctone (Figura 37).

Figura 37. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) —■— com as concentrações (mg kg^{-1}) —●— do ΣHPA ao longo do testemunho sedimentar (eixo x).

Em geral, os níveis do Σ HPA foram comparáveis aos obtidos em trabalhos realizados em locais considerados moderadamente poluídos na Europa, que também trabalharam com os HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA; tais como os níveis de HPA obtidos para os sedimentos do Lago Redon, Pirineus (Grimalt *et al.*, 2004) e da Lagoa Venice, Itália (Frignani *et al.*, 2003), que apresentaram valores de $87\text{-}760\ \mu\text{g kg}^{-1}$ e $66\text{-}734\ \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Ainda, os teores de Σ HPA do Lago das Garças foram comparáveis aos de sedimentos de tributário altamente antropizado da Represa Ibirité, Minas Gerais, onde o Σ HPA variou de $33\text{-}772,61\ \mu\text{g kg}^{-1}$ (Yamada, 2006).

Por outro lado, o Σ HPA nos sedimentos do Lago das Garças foi menor do que o obtido em regiões consideradas intensamente poluídas na Europa, como os sedimentos do Lago Ladove, situado nos montes Trata, na Eslováquia (Grimalt *et al.*, 2004) e de canal do Lago Venice, Itália, que recebe efluentes industriais (Frignani *et al.*, 2003), cujos Σ HPA foram da ordem de $12.000\ \mu\text{g kg}^{-1}$ e $16.474\ \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Ainda, os valores aqui obtidos foram menores do que os reportados para sedimentos do Porto de Sidney, de $38.000\ \mu\text{g kg}^{-1}$ (McReady *et al.*, 2000) e sedimentos de região costeira do Mediterrâneo, de $48.000\ \mu\text{g kg}^{-1}$ (Benlahcen *et al.*, 1997).

Em relação ao número de anéis aromáticos, notou-se o predomínio de HPA com 4, 5 e 6 anéis (Figura 38), que possuem massa molecular mais elevada (MM entre 202 a $278\ \text{g mol}^{-1}$), em relação aos compostos de 2 e 3 anéis (MM entre 128 a $178\ \text{g mol}^{-1}$), uma vez que a massa molecular dos HPA aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Os compostos com 4, 5 e 6 anéis foram responsáveis, em média, por $66\% \pm 11\%$ da composição de HPA nas amostras analisadas. As fatias 14-16 cm (~ 1998) e 28-30 cm (~ 1989) foram as que apresentaram os maiores teores de HPA com até 3 anéis aromáticos (menor MM), respectivamente com 54% e 43% da composição de HPA.

O predomínio de HPA de 4-6 anéis aromáticos na maioria das amostras pode ser devido ao fato de que, na atmosfera, HPA de baixa massa molecular (2 e 3 anéis) são preferencialmente encontrados em fase gasosa, enquanto que os HPA de alta massa molecular (4-6 anéis) são encontrados adsorvidos na superfície de partículas suspensas (Bourotte *et al.*, 2005), desse modo, tais HPA tendem a sedimentar dentro de menor distância da fonte poluidora em relação aos de menor massa molecular. Ainda, a solubilidade dos HPA diminui com o aumento do número de anéis aromáticos (Netto *et al.*, 2000), assim, HPA com 4-6 anéis possuem maior tendência de permanecerem adsorvidos nos sedimentos.

Em termos percentuais, os compostos que mais contribuíram com o somatório de HPA foram, em média, em ordem decrescente: fenantreno ($14,8\% \pm 5,6\%$); antraceno ($12,9\% \pm 5,5\%$); pireno ($11,9\% \pm 2,2\%$); benzo(a)pireno ($9,4\% \pm 4,0\%$); benzo(a)antraceno ($9,4\% \pm 3,1\%$); fluoranteno ($9,3\% \pm 4,4\%$); benzo(b)fluoranteno ($8,1\% \pm 3,5\%$) e criseno ($6,2\% \pm 2,1\%$). Ainda, as concentrações dos compostos fenantreno e antraceno aumentaram vertiginosamente na

fatia 14-16 cm (~1998), dobrando em relação aos percentuais obtidos na base do testemunho (Figura 39).

Figura 38. Distribuição de HPA por números de anéis aromáticos em sete amostras do testemunho LG05-03. Classificação dos compostos analisados quanto ao número de anéis aromáticos: 2 anéis (naftaleno); 3 anéis (acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno); 4 anéis (fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno); 5 anéis (benzo[b]fluoranteno e benzo[a]pireno); 6 anéis (indeno[1,2,3-cd]pireno; dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno) (Yang *et al.*, 2002b).

A tendência de variação temporal registrada para o Σ HPA foi similar à observada para cada composto individualmente, ou seja, aumento gradual a partir da base do testemunho até a fatia 14-16 cm, com diminuição em direção ao topo (Figura 40). Os compostos naftaleno e fluoreno estiveram abaixo do limite de quantificação do método em todas as fatias analisadas, limite este respectivamente de $0,46 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$. Alguns compostos apresentaram picos na fatia 42-43 cm (~1975), que, provavelmente, estão relacionados à queima de combustíveis fósseis, como será discutido mais adiante.

As amplitudes de concentração dos demais HPA foram de: $1,46$ a $8,87 \text{ mg kg}^{-1}$ (acenaftileno); $<0,58$ a $21,40 \mu\text{g kg}^{-1}$ (acenafteno); $3,27$ a $132,81 \mu\text{g kg}^{-1}$ (fenantreno); $3,14$ a $117,85 \mu\text{g kg}^{-1}$ (antraceno); $<0,81$ a $62,59 \mu\text{g kg}^{-1}$ (fluoranteno); $2,24$ a $59,98 \mu\text{g kg}^{-1}$ (pireno); $2,84$ a $27,82 \mu\text{g kg}^{-1}$ (benzo[a]antraceno); $1,95$ a $17,31 \mu\text{g kg}^{-1}$ (criseno); $2,18$ a $31,10 \mu\text{g kg}^{-1}$ (benzo[b]fluoranteno); $3,23$ a $25,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ (benzo[a]pireno); $<0,08$ a $9,41 \mu\text{g kg}^{-1}$ (indeno[1,2,3-cd]pireno); $<0,16$ a $17,81 \mu\text{g kg}^{-1}$ (dibenzo[a,h]antraceno) e de $<0,22$ a $22,27 \mu\text{g kg}^{-1}$ (benzo[ghi]perileno).

As concentrações de alguns HPA ultrapassaram o TEL em algumas amostras, como segue: acenaftileno, acenafteno, dibenzo(a,h)antraceno nas fatias 42-43 cm (~1975), 28-39 cm (~1989) e 14-16 cm (~1998); fenantreno e antraceno nas fatias 28-30 cm (~1989) e 14-16 cm (~1998) e o pireno apenas na fatia 14-16 cm (~1998) (Figura 40) (Smith *et al.*, 1996; CCME, 2002). Entretanto, tanto para Σ HPA quanto para os HPA individuais, o PEL não foi violado (Tabela 13).

Figura 39. Percentuais de HPA individuais em sete amostras do testemunho LG05-03.

Figura 40. Distribuição de compostos individuais de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03. Os compostos naftaleno e fluoreno estiveram abaixo do limite de quantificação do método em todas as fatias analisadas, respectivamente de $0,46 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$. As linhas cinzas indicam o TEL (Smith *et al.*, 1996; CCME, 2002).

A fim de inferir sobre a origem destes compostos, ou seja, se são oriundos de fontes petrogênicas e/ ou pirogênicas, várias razões entre os compostos têm sido empregadas (e.g. Soclo *et al.*, 2000; McReady *et al.*, 2000; Frignani *et al.*, 2003; Grimalt *et al.*, 2004).

A primeira razão aplicada relaciona a concentração de hidrocarbonetos de Baixa Massa Molecular (BMM: com até três anéis aromáticos) e Alta Massa Molecular (AMM: com mais de três anéis aromáticos), ou seja, BMM/AMM. O predomínio de HPA de BMM é indicativo de

hidrocarbonetos de origem petrogênica; já quando predominam HPA de AMM, a origem é pirogênica (Mostafa, 2003). Ainda, quando a razão BMM/AMM é menor do que a unidade, a origem de HPA é pirogênica e, quando maior do que a unidade, é petrogênica (Soclo *et al.*, 2000).

Tabela 13. Concentrações de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no testemunho LG05-03 e indicações das violações dos VGQS (**TEL – negrito; PEL – negrito sublinhado**). TEL: nível de efeito limiar; PEL: nível de efeito provável (Smith *et al.*, 1996; CCME, 2002).

Composto	VGQS		Profundidade (cm)							Nº de violações dos VGQS	
	TEL	PEL	0-3	14-16	28-30	42-43	56-57	60-61	63-64	TEL	PEL
Naftaleno	34,60	391	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0	0
Acenaftileno	5,87	128	2,18	8,87	8,44	6,44	3,60	2,16	1,46	3	0
Acenafteno	6,71	88,9	4,41	21,40	14,83	12,14	<LQ	<LQ	<LQ	3	0
Fluoreno	21,2	144	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0	0
Fenantreno	41,9	515	8,42	132,81	54,77	23,00	9,83	5,10	3,27	2	0
Antraceno	46,9	245	7,75	117,85	49,10	12,67	9,23	4,24	3,14	2	0
Fluoranteno	111	2.355	7,22	62,59	39,19	27,72	9,64	2,92	<LQ	0	0
Pireno	53	875	8,81	59,98	42,75	31,17	12,66	3,37	2,24	1	0
Benzo(a)antraceno	31,7	385	8,56	27,82	17,75	18,54	9,84	4,28	2,84	0	0
Criseno	57,1	862	5,29	17,31	11,28	11,62	6,25	2,89	1,95	0	0
Benzo(b)fluoranteno	-	-	9,49	17,76	13,13	31,10	5,16	3,18	2,18	-	-
Benzo(a)pireno	31,9	782	7,57	20,81	13,21	25,01	8,80	4,71	3,23	0	0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-	-	5,17	9,41	7,22	8,05	4,38	<LQ	<LQ	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135	<LQ	17,81	15,95	17,16	<LQ	<LQ	4,10	3	0
Benzo(g,h,i)perileno	-	-	7,64	9,96	8,91	22,27	5,21	<LQ	<LQ	-	-
ΣHPA	468	7.110	82,50	524,40	296,53	246,89	84,60	32,85	24,41	1	0
Datas aproximadas de sedimentação das fatias (anos)			2004	1998	1989	1975	1923	1907	1894		

O cálculo dessa razão para as amostras do testemunho LG05-03 mostrou resultados sempre próximos ou menores que a unidade, sugerindo, desta forma, que a principal fonte de hidrocarbonetos na área é proveniente de combustão, ou seja, pirogênica. Apenas na fatia 14-16 cm (~1998) o resultado foi pouco acima da unidade (Figura 41).

Foram ainda aplicadas outras razões diagnósticas que têm sido utilizadas com a mesma finalidade pelos autores supracitados, quais sejam: Fen/Antr (fenantreno/ antraceno); Flu/Pir (fluoreno/pireno) e Cri/BaA (criseno/benzo(a)antraceno). Estas razões também sugeriram fonte pirogênica de hidrocarbonetos para o Lago das Garças, visto que Fen/Antr foi sempre menor do que 10 e Flu/Pir e Cri/BaA sempre bem próximas ou menores do que a unidade (Figura 41).

Complementarmente, o gráfico relacionando as razões Fen/Antr e Flu/Pir (Figura 41) também agrupou os resultados das sete amostras analisadas do testemunho LG05-03 na zona pirogênica. Finalmente, obteve-se $r^2 = 0,6359$ na correlação entre BaP (Benzo(a)Pireno) e o Σ HPA, corroborando a fonte pirogênica de HPA (Figura 41).

Figura 41. Razões diagnósticas de HPA ao longo do testemunho LG05-03 (fatias em cm) e gráfico de correlação entre compostos. As linhas tracejadas indicam os limiares abaixo dos quais as razões indicam origem pirogênica de HPA.

Considerando o levantamento histórico realizado para a área do PEFI no último século, eventos como circulação de veículos automotores e atividades industriais podem estar relacionados ao perfil de HPA registrado no testemunho LG05-03, majoritariamente pirogênico.

Compostos como benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno são considerados traçadores da emissão de veículos automotores (Miguel & Andrade, 1989; Kulkarni & Venkataraman, 2000). Especificamente para o município de São Paulo, Bourotte *et al.* (2005) constataram o predomínio de indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(b)fluoranteno e de benzo(a)pireno em material particulado atmosférico, sendo apontada a emissão veicular como a principal fonte destes compostos para a atmosfera local. Estes autores atentam para o fato de que no Brasil são utilizados como combustíveis de veículos automotores etanol puro e

mistura de etanol com gasolina, o que pode gerar material particulado diferenciado do restante do mundo.

O padrão destes compostos traçadores de emissão veicular ao longo do testemunho LG05-03 mostra tendência de aumento da base em direção ao topo, com diminuição das concentrações na porção mais recente (Figura 42).

Figura 42. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) traçadores das emissões veiculares ao longo do testemunho LG05-03. À direita das barras, indicação das datas aproximadas de deposição das fatias. Destaque à data de criação do PROCONVE (Programa de controle de emissões veiculares).

Novamente, nota-se aumento abrupto das concentrações dos traçadores de veículos automotores na fatia 42-43 cm, coincidindo com o período de grande ascensão econômica a que o município de São Paulo passou por volta da década de 1970 (“milagre econômico”). Aliado a isso, houve, nesta época, um crescimento populacional bastante expressivo do município de São Paulo, atingindo cerca de 6,31 milhões de habitantes, contra 0,58 milhões em 1920 (CENSOS - IBGE).

Com o aumento populacional e a economia favorável, muito provavelmente, deve ter aumentado também a frota de veículos no município e a circulação de veículos nos arredores do PEFI. De fato, como já citado anteriormente, em 1970 as montadoras de veículos

produziram 307 mil carros de passeio, o triplo de 1964 (Shapiro, 1997). Aliado a isso, a retificação da Avenida Miguel Stéfano e a inauguração da Rodovia dos Imigrantes podem ter contribuído com o aumento do tráfego de veículos na região do PEFI e, com isto, com os aumentos expressivos da concentração de HPA traçadores de veículos automotores registrados no sedimento do Lago das Garças na fatia 42-43 cm (~1975).

Após esta fase, notou-se diminuição considerável das concentrações de HPA traçadores de veículos automotores na fatia 28-30 cm (~1989), que deve refletir a melhoria da qualidade do ar devida à implementação do PROCONVE, em 1986. Entre vários pontos este programa de controle veicular estabeleceu limites de emissão para as novas configurações de veículos lançadas e comercializadas a partir de 19 de junho de 1988, sendo, para hidrocarbonetos, por exemplo, o limite de $2,1 \text{ g km}^{-1}$ (CONAMA, 1986).

Já na fatia 14-16 cm (~1998), notou-se novo aumento dos teores destes traçadores. Provavelmente, isso está ligado ao fato de que apesar de os veículos que foram sendo produzidos após a implementação do PROCONVE serem menos poluidores, a frota de veículos tem aumentado vertiginosamente, mascarando a melhoria da qualidade do ar, sobretudo na última década (Figura 43). Ainda, cerca de 1/3 dos veículos que circulam atualmente foram produzidos antes da implementação do PROCONVE (Figura 44), que, por sua vez, possuem motores mais poluidores.

Contraditoriamente ao aumento exacerbado da frota de veículos que vem ocorrendo nos últimos anos no município de São Paulo, foi registrado decréscimo expressivo das concentrações dos HPA traçadores de veículos no topo do testemunho, quase atingindo os valores registrados para 1923 (56-57 cm) (Figura 42). Entretanto, ao observar os gráficos comparativos dos fluxos destes traçadores e suas respectivas concentrações absolutas (Figura 45), notou-se que a queda das concentrações absolutas de HPA estiveram mais relacionados ao aumento da taxa de sedimentação de material de origem autóctone, devido à hipereutrofização do sistema, acarretando a diluição dos HPA, de origem alóctone.

Figura 43. Evolução da frota de veículos no município de São Paulo entre os anos de 1998 e 2008 (DETRAN-SP, 2008).

Figura 44. Frota ATUAL de veículos do município de São Paulo por ano de fabricação (DETRAN-SP, 2008).

Figura 45. Comparação dos fluxos ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) —■— com as concentrações (mg kg^{-1}) —●— dos HPA traçadores de veículos automotores ao longo do testemunho sedimentar (eixo x).

Outra fonte que também pode ter contribuído com os incrementos de HPA aos sedimentos do Lago das Garças seria a influência da Siderúrgica J.L. Aliperti, que funcionou em área vizinha ao PEFI por vários anos (1937 a 1991) e que, atualmente, apenas manufatura artefatos metálicos na região.

Alguns trabalhos têm relacionado o lançamento de HPA com indústrias de ferro e aço através da manufatura do coque, sinterização, produção de ferro, fundição, moldagem e produção de aço (e.g. Nelson *et al.*, 1991; Näf *et al.*, 1992; Yang *et al.*, 2002b; Guo *et al.*, 2007).

Historicamente, sabe-se que até 2002 a Siderúrgica J.L. Aliperti usou carvão mineral em seu processo industrial (Barros *et al.*, 2002). Alguns HPA vêm sendo apontados como traçadores da queima de carvão mineral, como fenantreno, fluoranteno, pireno (Khalili *et al.*, 1995; Kulkarni & Venkataraman, 2000), antraceno, benzo(a)antraceno e criseno (Khalili *et al.*, 1995).

O padrão destes compostos traçadores do uso de carvão mineral registrados ao longo do testemunho LG05-03 mostra tendência de aumento da base em direção ao topo, com diminuição das concentrações apenas na amostra mais recente (topo do testemunho) (Figura 46).

No ano de 1984 foram instalados filtros nas chaminés da Siderúrgica J.L. Aliperti devido a pressões da população do entorno. Entretanto, ao se observar o perfil de variação dos HPA traçadores da queima de carvão mineral, não se notou diminuição nas camadas sedimentadas após este evento (28-30 cm e 14-16 cm) e sim, os picos de concentração destes compostos, que podem estar relacionados a aumentos da produção na Siderúrgica. Tal fato leva a concluir que os filtros instalados nas chaminés não foram capazes de reter estes compostos, que, por sua vez, continuaram a serem liberados na atmosfera. Entretanto, não se pode descartar outras fontes não identificadas no levantamento histórico que pudessem contribuir com estes incrementos.

Finalmente, no topo do testemunho, foi registrada uma diminuição substancial das concentrações destes compostos, muito provavelmente, decorrente da empresa ter deixado de atuar como siderúrgica em 1991, passando apenas a remanufaturar artefatos metálicos. Ainda, em 2002, a referida empresa trocou o uso de carvão mineral por gás (Barros *et al.*, 2002).

A diminuição das concentrações dos HPA traçadores do uso de carvão mineral no topo do testemunho parece não ter sido influência do aumento da taxa de sedimentação do sistema como ocorreu com os HPA traçadores de veículos automotores. Isto porque os perfis das concentrações destes traçadores, em geral, seguiram as tendências dos fluxos (Figura 47).

Apenas os fluxos dos compostos benzo(a)antraceno e criseno permaneceram no mesmo patamar da camada 14-16 cm, onde foi registrado o pico dos traçadores do uso de carvão mineral. Entretanto, os fluxos destes compostos (benzo[a]antraceno e criseno) podem ter sido influenciados por outras fontes, como por exemplo, o gás que começou a ser usado pela “Siderúrgica” (ou então, metalúrgica) como combustível na remanufatura dos artefatos metálicos. Ainda, o decréscimo das concentrações e dos fluxos dos demais compostos traçadores da queima de carvão mineral nesta última camada reforça que a fonte majoritária destes compostos deve ter sido a Siderúrgica J.L. Aliperti, visto que, cessado o uso de carvão mineral, a maior parte dos compostos deixou de ser registrada no sedimento do Lago das Garças

Outras fontes potenciais de HPA pirogênicos (e.g. queima de lixo e incêndios florestais) não são descartadas. Por exemplo, os compostos antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno

são traçadores da combustão de madeira (Khalili et al., 1995). Entretanto, tal tipo de registro histórico não foi encontrado nos levantamentos realizados para a área de estudo.

Figura 46. Distribuição vertical de HPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no testemunho LG05-03 – Traçadores de queima de carvão mineral. À direita das barras, indicação das datas aproximadas de deposição das fatias. Ainda, destaque aos principais eventos históricos associados à ação da Siderúrgica J.L. Aliperti na área de estudo.

Figura 47. Comparação dos fluxos ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$, **em preto**) com as concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$, **em cinza**) dos HPA traçadores do uso de carvão mineral ao longo do testemunho sedimentar.

Hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos)

O somatório dos *n*-alcanos (*n*-C₁₀ a *n*-C₄₀) por amostra, ao longo do testemunho LG05-03, variou de 1.835 µg kg⁻¹ a 4.025 µg kg⁻¹, com valor máximo na fatia 56-57 cm (~1928) (Figura 48).

Figura 48. Somatório de *n*-alcanos (*n*-C₁₀ a *n*-C₄₀), em µg kg⁻¹ nas amostras do testemunho LG05-03. Obs.: pristano e fitano não fazem parte do somatório.

Em relação aos *n*-alcanos individuais, os compostos mais abundantes foram os constantes dos intervalos: *n*-C₁₁ a *n*-C₁₉ e *n*-C₂₇ a *n*-C₃₅. Notou-se relativa predominância de encadeamento ímpar de carbonos nas amostras, sugerindo origem biogênica de *n*-alcanos (Bourboniere & Meyers, 1996) (Figura 49). De fato, os valores relativamente elevados do Índice de Preferência de Carbono ("CPI" – do inglês, *Carbon Preference Index*) (Tabela 14), corroboram a origem biogênica desses hidrocarbonetos alifáticos. Em geral, hidrocarbonetos alifáticos de origem petrogênica apresentam valores de CPI bastante próximos de 1 (Colombo *et al.*, 1989), indicando que não há predominância de *n*-alcanos ímpares. Ainda, *n*-alcanos provenientes de plantas vasculares possuem predomínio ímpar de carbonos (Meyers, 2003) e, assim, valores de CPI maiores do que a unidade (Colombo *et al.*, 1989).

Tabela 14. Valores do índice de preferência de carbono ("CPI" – do inglês, *Carbon Preference Index*; $CPI = [2(C_{27} + C_{29}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30})]$ Colombo *et al.*, 1989) em sete amostras distribuídas ao longo do testemunho LG05-03.

Profundidade (cm)	63-64	60-61	56-57	42-43	28-30	14-16	0-3
Data aprox. de sedimentação	1894	1907	1923	1975	1989	1998	2004
CPI	1,7	1,6	3,0	2,1	2,8	2,0	3,2

Outra ferramenta que pode auxiliar a desvendar a origem da matéria orgânica presente em sedimentos lacustres é a razão entre hidrocarbonetos de cadeia longa (LHC, do inglês, *Long Chain Hydrocarbon*) e hidrocarbonetos de cadeia curta (SHC, do inglês, *Short Chain Hydrocarbon*), LHC/SHC, (Silliman & Schelske, 2003). Alguns autores referem-se a esta razão

como TAR_{HC} (do inglês, *Terrigenous Aquatic Ratio of Hydrocarbons*, ou seja, razão entre hidrocarbonetos de origem terrígena sobre aquáticos) (e.g. Tenzer *et al.*, 1999). Valores altos desta razão indicam aumento do aporte externo, ou da bacia de drenagem, em relação ao aporte interno de matéria orgânica (Tenzer *et al.*, 1999). Em geral, os *n*-alcanos C₁₅, C₁₇ e C₁₉ são considerados como hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta (SHC), enquanto que os *n*-alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁, são considerados como hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa (LHC).

Os resultados para a razão LHC/SHC obtidos para os dados do testemunho LG05-03 são apresentados na Tabela 15. Notou-se um pico na fatia 56-57 cm seguido de diminuição em direção ao topo do testemunho, onde foi registrado o menor valor da razão, sugerindo variações da origem da matéria orgânica acumulada no sedimento do Lago das Garças. O pico registrado na fatia 56-57 cm (~1923) sugere grande aporte alóctone de matéria orgânica oriunda de plantas vasculares terrestres, que contêm grandes proporções de C₂₇, C₂₉ e C₃₁ na cera que as revestem (Eglinton & Hamilton, 1963, 1967; Cranwell, 1973; Cranwell *et al.*, 1987; Rieley *et al.*, 1991). A abundância destes compostos reflete a quantidade de matéria orgânica transportada para o ambiente lacustre proveniente de áreas circunvizinhas.

Tabela 15. Concentração dos *n*-alcanos C₁₅, C₁₇, C₁₉, C₂₇, C₂₉ e C₃₁ (µg kg⁻¹) e razão diagnóstica entre hidrocarbonetos de cadeia longa (LHC – do inglês, *Long Hydrocarbon Chain*) e hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta (SCH – do inglês, *Short Hydrocarbon Chain*), LHC/SHC, ou de origem terrígena sobre aquática (TAR_{HC} - *Terrigenous/aquatic ratio*).

PROF. (cm)	DATA APROX.	SHC				LHC				LHC/ SHC
		<i>n</i> -C ₁₅	<i>n</i> -C ₁₇	<i>n</i> -C ₁₉	ΣSHC	<i>n</i> -C ₂₇	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₃₁	ΣLHC	
0-3	2005	25,1	334,7	110,1	469,9	39,3	143,0	174,1	356,4	0,8
14-16	1998	21,8	124,2	168,2	314,3	65,3	230,4	350,1	645,8	2,1
28-30	1989	7,6	62,0	66,0	135,6	88,6	220,3	195,7	504,6	3,7
42-43	1975	35,4	23,7	32,3	91,3	20,0	110,6	244,4	375,0	4,1
56-57	1923	20,4	37,8	30,0	88,2	112,4	433,6	557,0	1102,9	12,5
60-61	1907	32,1	24,1	30,8	87,0	22,4	55,5	93,9	171,8	2,0
63-64	1894	21,1	20,7	29,9	71,8	62,7	109,2	147,9	319,9	4,5

Por volta dessa época, ocorreu a divisão do manancial do Campanário em lagos menores (1917) e o início de obras para tornar o PEFI um parque público (1928), que deve ter ocasionado o desmatamento de grande área. Ambos os eventos distam ±5 anos da data estimada para o referido pico de matéria orgânica de origem alóctone, que estariam razoavelmente dentro do erro do método empregado conforme literatura (Appleby, 1998). Entretanto, é difícil afirmar qual desses eventos poderia ter ocasionado o real aumento do aporte externo de matéria orgânica, ou ainda se um terceiro evento não levantado neste estudo poderia ser o responsável pelo aumento desse aporte.

Em direção ao topo do testemunho, notou-se considerável diminuição da razão LHC/SHC, o que sugere aumento da produção autóctone de matéria orgânica oriunda das

algas e bactérias fotossintéticas devido ao acelerado processo de eutrofização em que o ambiente se encontra. Ainda, a contribuição de algas é corroborada pelas altas concentrações do $n\text{-C}_{17}$ e pelos altos valores da razão $n\text{-C}_{17}$ sobre pristano (Colombo *et al.*, 2005) registradas no topo do testemunho (Tabela 16). A composição hidrocarbônica de algas e bactérias fotossintéticas é dominada pelo $n\text{-C}_{17}$ (e.g. Blumer *et al.*, 1971; Giger *et al.*, 1980; Cranwell *et al.*, 1987), refletindo a produtividade lacustre (Meyers, 2003).

Tabela 16. Razão entre $n\text{-C}_{17}$ e pristano em amostras do testemunho LG05-03.

Profundidade (cm)	63-64	60-61	56-57	42-43	28-30	14-16	0-3
Data aprox. de sedimentação	1894	1907	1923	1975	1989	1998	2004
$n\text{-C}_{17}$	20,7	24,1	37,8	23,7	62,0	124,2	334,7
Pris	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	69,6	27,8
$n\text{-C}_{17}/\text{Pris}$	NC	NC	NC	NC	NC	1,8	12,0

NC: não calculado.

Os compostos pristano e fitano só foram detectados nas amostras mais superficiais do testemunho (14-16 cm e topo, que correspondem, aproximadamente, aos anos de 1998 e 2004, respectivamente) (Figura 49). A quantificação de pristano e fitano apenas nestas camadas mais recentes do sedimento pode estar relacionada ao impacto abrupto ocasionado pela remoção de grande massa de macrófitas aquáticas no ano de 1999, favorecendo a floração permanente de cianobactérias no sistema (Crossetti, 2006; Bicudo *et al.* 2007). Ainda, períodos de anoxia no fundo do reservatório são bastante freqüentes, evidenciados durante os monitoramentos mensais realizados desde 1997.

Pristano e fitano são constituintes comuns de sedimentos jovens (Meyers, 2003). Estão, freqüentemente, presentes no petróleo e, desta forma, são considerados bons indicadores da contaminação por petróleo (Volkman *et al.*, 1992). Entretanto, existem também fontes naturais destes compostos. Em relação às fontes naturais de pristano, pode-se citar o pré-processamento do fitol da clorofila-*a* por herbívoros planctônicos e a erosão de rochas sedimentares que contém pristano retido durante o processo de diagênese (Blumer *et al.*, 1963 apud Meyers, 2003). Em relação ao fitano, bactérias metanogênicas são uma importante fonte deste composto ao ambiente (Risatti *et al.*, 1984), de forma a registrar a metanogênese no fundo de ambientes lacustres (Meyers, 2003).

As concentrações dos n -alcanos de cadeias carbônicas médias ($n\text{-C}_{23}$ e $n\text{-C}_{25}$), considerados proxies da matéria orgânica oriunda de macrófitas aquáticas (Ficken *et al.*, 2000; Silliman & Schelske, 2003), foram pouco expressivas em relação às concentrações dos n -alcanos de cadeias carbônicas curtas e longas (SHC e LHC) (Figura 49), contribuindo com menos de 3% do somatório de n -alcanos. Ainda, apesar de a razão entre n -alcanos de cadeia média e n -alcanos de cadeia longa (P_{aq}) (Ficken *et al.* 2000) mostrar tendência de aumento ao longo do século (Tabela 17), este proxy parece não ter sido suficientemente sensível para registrar a proliferação excessiva de macrófitas aquáticas flutuantes no sistema e talvez isto se

deva ao fato de que as macrófitas permaneceram no sistema por um período curto de tempo (abr/98 a ago/99 – 16 meses) Bicudo *et al.*, 2007. Segundo Ficken (2000), para que a razão P_{aq} indique a presença de macrófitas aquáticas flutuantes ou submersas em sedimentos, seu valor deve ser maior ou igual a 0,4.

Tabela 17. Razão entre *n*-alcanos de cadeia curta e *n*-alcanos de cadeia longa ($P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$), Ficken *et al.*, 2000) ao longo do testemunho LG05-03.

	Profundidade do testemunho (cm)						
	63-64	60-61	56-57	42-43	28-30	14-16	0-3
<i>P_{aq}</i>	0,09	0,06	0,05	0,03	0,10	0,14	0,15

Figura 49. Distribuição de *n*-alcanos e alcanos isoprenóides ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sete amostras do testemunho LG05-03.

8.12. AVALIAÇÃO CONJUNTA DOS DADOS

Análise de componentes principais

A fim de avaliar as principais tendências de variação dos dados, foi aplicada análise de componentes principais (ACP), a partir de nutrientes, COT, silte (testemunho LG05-03) e metais pesados (testemunho LG05-04).

A ACP resumiu 77% da variabilidade total dos dados nos dois primeiros eixos de ordenação (Figura 50; Tabela 18). O eixo 1 resumiu 61% da variabilidade conjunta e claramente ordenou as observações quanto ao nível de poluição. Assim, as observações referentes à base do testemunho (58-43 cm: ~1919-1975), época anterior aos impactos antrópicos, foram agrupadas à esquerda do eixo (Grupo I). E, à direita do eixo 1, posicionaram-se as observações das fases mais impactadas (43-0 cm: ~1975-2005) (Grupos II e III), com destaque para o Grupo III (26-0 cm: ~1992-2005), que se ordenou mais ao extremo direito deste eixo. Tais grupos estiveram associados ao aumento dos teores de metais, nutrientes e COT, que apresentaram elevada correlação positiva com o eixo 1, como segue: PT, Cu, Cr, Mn, Ni ($r = 0,9$), Zn ($r = 0,8$), COT, NT, Fe ($r = 0,7$), Co e Pb ($r = 0,5$). Observa-se, ainda, que os teores de silte pesaram muito pouco na ordenação das unidades amostrais neste eixo ($r < 0,3$).

O eixo 2 resumiu 16% da variabilidade total dos dados. As variáveis que mais pesaram na ordenação deste eixo foram Pb ($r = -0,8$), Fe ($r = -0,6$) e Zn ($r = -0,5$). E, no lado positivo, foram COT, NT e Co ($r = 0,5$). Este eixo ordenou as observações quanto ao tipo de impacto, de forma que as da parte central do testemunho (43-26 cm: ~1975-1990) (Grupo II) estiveram fortemente relacionadas aos elevados teores de Pb, Fe e Zn, corroborando o uso de combustíveis bastante poluidores e o acelerado desenvolvimento industrial neste período. As observações do Grupo III, do topo do testemunho (26-0 cm: ~1992-2005) estiveram associadas aos maiores teores de COT e NT, o que, provavelmente, esteja relacionado à mudança do estado trófico do sistema. De fato, por volta de 1994, o sistema passou de mesotrófico a eutrófico, com base em inferência a partir do registro de diatomáceas no testemunho do Lago das Garças (Costa, 2008).

Para cumprir as premissas da ACP (ausência de dados faltando e número de observações igual ou maior do que o de variáveis), a avaliação da variabilidade temporal dos hidrocarbonetos foi realizada separadamente. Para tanto, as informações referentes aos HPA e aos *n*-alcanos foram desmembradas em duas ACP, tomando-se o cuidado de incluir as variáveis de maior peso na ACP anterior.

A ACP contendo dados de HPA, COT, Pb e Fe resumiu 84% da variabilidade conjunta dos dados (Figura 51). O eixo 1 resumiu 58% da informação, estando fortemente correlacionado com quase todas as variáveis ($r > 0,8$), com exceção ao COT e ao BMM/AMM, que pesaram menos na ordenação neste eixo (Tabela 19). No eixo 2 (26% da informação), a

variável de maior peso na ordenação foi a razão BMM/AMM ($r = -0,8$), seguida pelo somatório dos HPA traçadores do uso de carvão mineral ($r = -0,5$). Em seguida estão as correlacionadas positivamente com este eixo, ou seja, Pb, COT ($r > 0,5$) e Fe ($r > 0,4$) (Tabela 20).

Figura 50. Análise de componentes principais (ACP), a partir de dados de nutrientes, carbono orgânico total (COT), silte e metais pesados dos testemunhos LG05-03 e LG05-04 do Lago das Garças.

Tabela 18. Correlações de Pearson & Kendall dos nutrientes, COT, silte e metais pesados com os eixos 1 e 2 de ordenação da ACP.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
PT	0,890	0,231
COT	0,657	0,511
NT	0,727	0,484
Pb	0,476	-0,810
Co	0,537	0,460
Cu	0,947	0,149
Cr	0,948	-0,098
Fe	0,749	-0,572
Mn	0,923	0,036
Ni	0,868	-0,006
Zn	0,846	-0,484
silte	0,266	-0,191

Novamente, as unidades amostrais referentes à época pristina (base do testemunho) foram agrupadas no lado negativo do eixo 1, estando relacionadas às menores concentrações das variáveis analisadas. As unidades amostrais da parte central do testemunho (42-43 cm e 28-30 cm) foram relacionadas às maiores concentrações de Pb, Fe e HPA traçadores de veículos, enquanto que a fatia 14-16 cm foi relacionada aos maiores valores da razão BMM/AMM, aos HPA traçadores do uso de carvão mineral e ao somatório geral de HPA. A fatia

do topo (3-0 cm) separou-se das demais, ordenando-se no extremo do lado positivo do eixo 2 e sendo mais relacionada aos maiores valores de COT.

Figura 51. ACP contendo dados de COT, Pb, Fe, Σ HPA veicular: traçadores de veículos automotores (Indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno), Σ HPA carvão: traçadores de uso de carvão mineral (Antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno), Σ HPA (15 estudados) e a razão entre HPA de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) obtidos para os testemunhos LG05-03 e LG05-04.

Tabela 19. Correlações de Pearson & Kendall das variáveis com os eixos 1 e 2 de ordenação da ACP. Variáveis: COT, Pb, Fe, Σ HPA veicular - traçadores de veículos automotores (Indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno), Σ HPA carvão - traçadores de uso de carvão mineral (Antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno), Σ HPA (15 estudados) e a razão entre HPA de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) obtidos para os testemunhos LG05-03 e LG05-04.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
COT	0,384	0,510
Pb	0,801	0,521
Fe	0,811	0,439
Σ HPA veicular	0,810	0,190
Σ HPA carvão	0,841	-0,532
Σ HPA (15)	0,900	-0,420
BMM/AMM	0,552	-0,771

A ACP realizada com os dados do somatório de *n*-alcanos, dos índices de distribuição de *n*-alcanos em sedimentos (CPI, LHC/SHC e P_{aq}), da concentração do *n*-C₁₇ e da razão C/N resumiu 84% da variabilidade conjunta dos dados (Figura 52, Tabela 20). O eixo 1 (54% da variabilidade) separou as unidades amostrais quanto ao tipo de aporte de matéria orgânica, onde as observações relacionadas ao aporte de matéria orgânica de origem alóctone foram ordenadas à esquerda do eixo, enquanto que as relacionadas ao aporte autóctone foram agrupadas do lado direito desse eixo. No eixo 2 (30% da variabilidade), duas variáveis destacaram-se, a razão LHC/SHC e o somatório de *n*-alcanos ($r \geq 0,9$).

Figura 52. ACP com base no somatório de *n*-alcanos, nas concentrações do *n*-alcano C₁₇, razões C/N, LHC/SHC (*Long Hydrocarbon Chain/ Short Hydrocarbon Chain*, razão entre hidrocarbonetos de cadeia longa sobre hidrocarbonetos de cadeia curta), CPI (Carbon Preference Index, ou índice da preferência de carbono) e na razão P_{aq} (indicadora da presença de macrófitas).

Tabela 20. Correlação das variáveis relativas à origem da matéria orgânica no sistema com os eixos 1 e 2 da ACP (Figura 52).

Variável	Eixo 1	Eixo 2
Σn -alcanos	0,364	-0,859
CPI	0,729	-0,632
LHC/SHC	-0,328	-0,929
P_{aq}	0,782	0,379
<i>n</i> -C ₁₇	0,943	0,166
C/N	-0,652	0,175
PT	0,964	0,224

Discussão conjunta dos dados

Para visualização conjunta das principais informações foi elaborado um diagrama síntese, o qual foi dividido em três fases ao longo do período estudado com base nas tendências dos resultados encontrados e, posteriormente, confirmadas pela análise estatística (Figura 53).

Fase I: 64-43 cm (~1894-1975)

Esta fase iniciou-se com um intervalo constituído, majoritariamente, por grãos arenosos (64-59 cm), datado de ~1894-1912. Foi possível notar a transição de grãos de areia fina a grãos de areia muito fina, sugerindo a redução do nível energético do sistema. Esta diminuição de energia foi interpretada como a barragem do antigo Córrego do Campanário para formação do então Manancial do Campanário, que, conforme registros históricos, se deu em 1894, visando reservar água para o abastecimento público do Município de São Paulo (Penna, 2007 – comunicação pessoal). Até 1893, a área do atual PEFI era dividida em sítios particulares, quando foram, então, desapropriadas pelo Estado em 1892 para preservação das nascentes, visando à formação de reservatório para reforço do abastecimento do município (São Paulo, 1892).

Em camada imediatamente superior, 59-56 cm (~1916-1923), foi observado o registro da sedimentação de grãos mais finos (silte muito grosso e grosso) do que na camada inferior, sugerindo o início efetivo do reservatório como um sistema lântico, ou seja, de um ambiente com menor nível de energia.

Durante essa fase, foram obtidos valores de CPI (*Carbon Preference Index*, ou índice de preferência de carbono) sempre maiores do que a unidade, baixos valores da razão P_{aq} e elevados valores das razões C/N (>15) e da razão LHC/SHC (*Long Hydrocarbon Chain/ Short Hydrocarbon Chain*, ou, hidrocarbonetos de cadeia longa sobre hidrocarbonetos de cadeia curta), indicando predomínio de aporte de matéria orgânica de origem alóctone, provavelmente oriunda de plantas vasculares (Meyers, 2003). Ainda, o pico de *n*-alcanos e da razão LHC/SHC na fatia 56-57 cm (~1923) deve estar relacionado a eventos de desmatamento para realização de obras na região.

Durante toda a fase I, foram registradas concentrações relativamente baixas de nutrientes, COT e do *n*-alcano C_{17} , o principal *n*-alcano da composição hidrocarbônica de algas e bactérias fotossintéticas (e.g., Blumer *et al.*, 1971; Giger *et al.*, 1980; Cranwell *et al.*, 1987), caracterizando um cenário de baixa produtividade primária, porém, com suave tendência de aumento (Figura 53). De fato, Costa (2008) caracterizou o Lago das Garças como oligotrófico durante esse mesmo período, com base no registro histórico das comunidades de diatomáceas. Ainda, esta tendência foi confirmada pela ACP com o agrupamento das unidades amostrais dessa fase (Gupo I) negativamente relacionadas a tais variáveis, as quais geralmente se associaram à produtividade lacustre (Figura 52).

As concentrações dos HPA foram pouco expressivas durante toda a fase I, corroborando com a caracterização do cenário pré-industrial ao qual pertenceu.

Em relação aos metais pesados, estes se apresentaram em concentrações relativamente baixas durante toda essa fase, com exceção do Pb, que apresentou indícios de aumento a partir da fatia 48-49 cm (~1958), registrando o início da circulação de veículos na região. Entretanto, as concentrações de metais pesados foram, em geral, menores do que as obtidas por outros autores em regiões consideradas não poluídas (Tabela 7). De fato, o I_{GEO} classificou o sedimento do Lago das Garças como “*não poluído*” pelos metais pesados avaliados durante toda esta fase, com exceção do Pb. As concentrações de Pb acarretaram na classificação de “*não poluídos a moderadamente poluídos*” a partir da fatia 48-49 cm, entretanto, tais níveis são considerados bastante baixos. Deste modo, como já mencionado, os valores de concentração de metais, nutrientes e COT, obtidos para a base do testemunho LG05-04, são propostos como valores de referência regionais, ou “*background*”.

Fase II: 43-26 cm (~1975-1990)

Na fase II houve predomínio da sedimentação de grãos finos (silte grosso e muito grosso) (Figura 27) e a taxa de sedimentação teve leve declínio (Figura 25). Segundo Matheus, Dácio (2008, comunicação pessoal), uma área considerável na bacia foi reflorestada nesta época, o que pode ter contido processos erosivos na bacia de drenagem.

Esta fase foi caracterizada pelo aumento abrupto das concentrações de metais pesados e HPA registrados nos sedimentos. O I_{GEO} classificou os sedimentos como “*não poluídos a moderadamente poluídos*” por Cr, Co e Fe; “*moderadamente poluídos*” por Ni e Cu; “*moderadamente a fortemente poluídos*” por Pb; “*fortemente poluídos*” por Zn; e, em algumas amostras, “*fortemente a muito fortemente poluídos*” por Mn.

Conforme a ACP (Figura 50), os elementos que mais se associaram às unidades amostrais da fase II foram Pb, Fe e Zn, corroborando o cenário de grande crescimento econômico e industrial da cidade de São Paulo por volta de 1975, gerando aumento da poluição atmosférica, que, conseqüentemente ficou, em parte, registrado no sedimento devido à precipitação seca e úmida, bem como ao escoamento superficial. Como fonte local para a área de estudo, destaca-se a atividade da Siderúrgica J.L. Alipeti, que, nessa época, deve ter aumentado substancialmente sua produção para suprir as demandas industriais que foram impulsionadas pelo crescimento da economia. Ainda, Struffaldi de Vuono *et al.* (1984) registraram danos consideráveis em vegetais superiores na área do PEFI, atribuídos à expansão da Siderúrgica J.L. Aliperti. Os autores mencionam que durante esta época, além dos gases e vapores eliminados pelas chaminés da Siderúrgica J.L. Aliperti, era constante a liberação de material particulado que se depositava nas áreas circundantes, tornando as folhas pretas e opacas.

A elevada associação desta fase com o Pb pode ser atribuída ao maior tráfego de veículos na região, impulsionado pelas várias obras viárias que ocorreram durante essa fase, tais como a retificação da Avenida Miguel Stéfano dentro da área do PEFI e a inauguração da Rodovia dos Imigrantes, próxima ao PEFI, bem como ao aumento da frota de veículos automotores no município. Ainda, as unidades amostrais desta fase foram fortemente associadas aos valores mais elevados de HPA traçadores de veículos automotores ($r > 0,8$) (Tabela 19; Figura 51), cujas concentrações aumentaram cerca de ~3,8 vezes em relação à fase anterior, corroborando a influência dessa fonte no registro de HPA.

Ainda durante a fase II, notou-se decréscimo substancial das concentrações dos HPA traçadores de veículos automotores na fatia 28-30 cm (~1989), bem como um gradual decréscimo dos teores de Pb, que devem refletir a implantação do PROCONVE (Programa de controle veicular), bem como o uso de catalisadores nos veículos. O PROCONVE dispôs sobre a diminuição de poluentes em combustíveis de veículos automotores, como a proibição do uso de Pb como aditivo na gasolina e estabeleceu limites de outros poluentes, como hidrocarbonetos, enxofre, entre outros. Ainda, o PROCONVE estabeleceu melhorias nos motores de veículos fabricados a partir de 1988.

Em relação à fase I, as concentrações de PT aumentaram cerca de 2,1 vezes, entretanto, as concentrações de NT, COT e do $n\text{-C}_{17}$ permaneceram razoavelmente próximas às obtidas na fase anterior. Ainda, a ACP agrupou as unidades amostrais dessa fase no centro do gráfico (Figura 50), indicando um nível intermediário da produtividade primária do sistema. Segundo Costa (2008), neste mesmo período (fase II), o sistema foi classificado como mesotrófico com base na bioindicação pelos registros de diatomáceas no testemunho sedimentar do Lago das Garças. O aumento dos teores de PT foi atribuído aos despejos de esgotos não tratados oriundos da Fundação Parque Zoológico e da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

Fase III: 26-0 cm (~1990-2005)

A fase III foi composta majoritariamente pela sedimentação de grãos de silte grosso e muito grosso (lama), com exceção da fatia 24-26 cm (~1992), que apresentou grãos de areia fina, associada a um evento de desmoronamento de uma das margens do reservatório (João Penna, 2007 – comunicação pessoal). Entretanto, tal fato parece não ter causado efeitos de diluição dos contaminantes (ex. Figuras 32 e 33).

Esta fase foi caracterizada pelo aumento das concentrações de NT, PT, COT, tendo sido obtidos, respectivamente, valores de cerca de 60, 14, e 12 vezes maiores do que os da base do testemunho (Figura 29). Tais incrementos são associados aos lançamentos de esgotos não tratados oriundos da SAA e da FPZ, que, nesta época, devem ter aumentado suas populações. Nesta fase também foram observadas diminuições das razões C/N e LHC/SHS, denotando aumento do aporte de matéria orgânica de origem autóctone, oriundo da produção

primária (Tenzer *et al.*, 1999; Meyers, 2003). A intensificação do processo de eutrofização do sistema nesta fase tem sido muito bem documentada pelo monitoramento mensal da qualidade ecológica do reservatório desde 1997 (Bicudo *et al.* 2006, 2007). Ainda, com base nas diatomáceas sedimentares, Costa (2008) classificou o Lago das Garças como eutrófico no início dessa fase (1990), e, posteriormente, como hipereutrófico, após a remoção das macrófitas do sistema (1999), corroborando Bicudo *et al.* (2007).

A razão entre *n*-alcanos proxies da presença de macrófitas aquáticas flutuantes (P_{aq}) parece não ter sido sensível no registro da grande proliferação dessas plantas nos sedimentos do Lago das Garças, visto que P_{aq} foi sempre menor que 0,4 (Ficken *et al.*, 2000). Talvez isso se deva ao fato dessas plantas terem permanecido na superfície do reservatório por um período relativamente curto de tempo (abr/98 a ago/99), quando cerca de 3 toneladas de plantas foram removidas abruptamente (Bicudo *et al.*, 2007). Entretanto, notou-se considerável diminuição dos teores de Fe, Mn, Cr e Zn durante a permanência dessas plantas no sistema (fatia 14-16 cm ~1998), que devem ter sido acumulados na biomassa dessas macrófitas aquáticas (Figuras 32, 33 e 53).

Notadamente, nessa mesma fatia, os teores de Co, Cu e Ni tiveram comportamento inverso, apresentando picos de concentração (Figuras 32, 33 e 53). Aliado a isso, nessa época notou-se aumento bastante expressivo dos teores dos HPA traçadores do uso de carvão mineral (Figuras 46 e 53). Estes fatores em conjunto podem estar relacionados às atividades da Siderúrgica J.L. Aliperti, que, desde 1991 alterou suas atividades e passou a remanufaturar artefatos metálicos com ferro adquirido (Barros *et al.*, 2002).

No final da fase III, notou-se que as concentrações de Co, Cu e Ni retornaram ao patamar que estavam durante a fase II. E, em relação aos HPA traçadores de carvão mineral, houve considerável decréscimo, retornando ao patamar registrado na fatia 56-57 cm (~1923), sendo também observada queda dos fluxos desses compostos (Figura 47). Isso deve estar relacionado ao fato de a Siderúrgica ter deixado de usar carvão mineral e passado a usar gás em seu processo industrial a partir de 2002 (Barros *et al.*, 2002).

Finalmente, os teores dos HPA traçadores de veículos automotores apresentaram significativo decréscimo no topo do testemunho (Figura 42), contrariamente ao aumento expressivo da frota de veículos no município (Figura 43) e ao fato de cerca de 1/3 da frota atual ser composta por veículos fabricados anteriormente ao PROCONVE (Figura 44) ou seja, mais poluidores. Entretanto, ao se observar o gráfico comparativo dos fluxos destes compostos e suas concentrações absolutas (Figura 45), nota-se que os fluxos apresentaram tendência inversa ao das concentrações, ou seja, aumentaram consideravelmente. Isso deve ter ocorrido devido ao aumento da taxa de sedimentação acarretado pela hipereutrofização do sistema. Como consequência, o aumento da sedimentação de material de origem autóctone, oriundo da proliferação de algas, provocou a diluição dos HPA traçadores de veículos, de origem alóctone.

Figura 53 - "diagrama síntese"

9. RECOMENDAÇÕES PARA RESTAURAÇÃO DO SISTEMA

O primeiro passo para a restauração de um sistema aquático degradado que recebe cargas pontuais de poluição é, sem dúvida, a eliminação de tais cargas antes de qualquer outra medida mitigadora (Nienhuis *et al.*, 2002; Schauser *et al.*, 2003). Isto porque nenhuma medida de remediação do sistema será efetiva sem o cumprimento desse primeiro e imprescindível passo.

Desde início de 2008, os esgotos provenientes da Fundação Parque Zoológico (FPZ) recebem tratamento secundário (diminuição da demanda bioquímica de oxigênio, DBO), ou seja, sem eliminação do remanescente de nutrientes, em especial, N e P. Tal fato vem sendo constatado pelo monitoramento mensal das cargas pontuais desses nutrientes pelo Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto de Botânica (Bicudo *et al.*, 2008 – informação pessoal). Ainda, nenhuma medida foi adotada para eliminar as entradas de esgotos provenientes da Secretaria de Agricultura e Abastecimento (SAA). Entretanto, existe uma previsão de que em 2009 estes esgotos serão direcionados para a estação de tratamento de esgotos (ETE) da FPZ.

É, assim, necessário adequar a ETE da FPZ a fim de eliminar a máxima quantidade possível de nutrientes antes do lançamento no Lago das Garças. Ainda, seria também importante avaliar a carga de metais pesados, HPA, entre outros poluentes emitidos por tais fontes e, no caso de serem significativas, seria apropriado adequar a ETE da FPZ para eliminar também tais substâncias.

Após a etapa de eliminação das fontes pontuais, poder-se-ia iniciar medidas mitigadoras das fontes internas de poluentes, pois, embora o sistema possa se autodepurar, em geral, este processo é bastante lento, como foi o caso do Lago Paranoá, Brasília. Neste ecossistema, após serem controladas as fontes pontuais de efluentes, houve um retardo de cerca de 10 anos para surgirem os primeiros sinais de melhoria da qualidade de suas águas (Burnett *et al.*, 2001), isto porque sedimentos de sistemas aquáticos eutrofizados podem continuar a retroalimentar a coluna d'água com nutrientes e outras substâncias por vários anos após a eliminação das fontes pontuais, especialmente em ambientes rasos, onde a ciclagem interna é muito mais efetiva (Søndergaard *et al.*, 2003).

A dragagem de sedimentos contaminados de reservatórios tem sido empregada em várias partes do mundo, a fim de mitigar fontes autóctones de elementos para a coluna d'água, e, assim, contribuir com o processo de remediação do corpo d'água. Entretanto, em geral, esta medida envolve custos de milhões de dólares, requerendo a disposição de inúmeros metros cúbicos de rejeitos químicos em aterros confinados ou de substâncias perigosas (Burton, 2002). Além disso, a dragagem destrói o hábitat de organismos bentônicos e, durante o processo de remoção, pode ocorrer a ressuspensão de substâncias tóxicas para a coluna

d'água (Tomaszewski *et al.*, 2006). Assim, sendo, a dragagem do sedimento não é recomendada para a remediação do Lago das Garças.

Outra abordagem que tem sido implementada em sistemas aquáticos ao redor do globo como medida mitigadora das fontes autóctones de substâncias é a imobilização de contaminantes no compartimento sedimentar, como o capeamento do sedimento com camada de areia, carvão ativado, calcita e outros materiais (Berg *et al.*, 2004; Tomaszewski *et al.*, 2006). Ainda, pode ser considerada a imobilização de contaminantes mediante injeção de oxigênio, que pode, inclusive, contribuir com a diminuição da DBO, concorrendo para a restauração global do sistema. Entretanto, antes da adoção de quaisquer medidas mitigadoras das cargas internas, recomenda-se a elaboração de ensaios prévios de tratabilidade, viabilidade técnica e econômica em escalas laboratoriais, piloto e/ou mesocosmos a fim de avaliar se os objetivos serão plenamente alcançados.

10. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas respostas dos diferentes traçadores químicos avaliados ao longo de testemunhos sedimentares e nas informações históricas referentes ao uso e a ocupação da bacia de drenagem do Lago das Garças, foi possível concluir que:

⇒ O estudo do perfil de sedimento lacustre datado pelo decaimento do ^{210}Pb , aliado ao levantamento de informações históricas, permitiu resgatar o registro seqüencial da deposição de traçadores químicos (nutrientes, COT, metais pesados e compostos orgânicos) ao longo de aproximadamente 111 anos (~1894-2005), não apresentando evidências de bioturbação.

⇒ Com base em camadas de sedimento fino depositadas entre ~1919-1923, foi possível resgatar níveis de referência pré-industriais de concentração de metais pesados, nutrientes e COT, sendo propostos os seguintes valores de referência regionais (mg/kg): Co (5,1), Cr (13,6), Cu (11,7), Fe (34.329,9), Mn (23,1), Ni (11,3), Pb (20,7), Zn (22,1), PT (668,3), NT (2.204,1) e COT (33.243,1). Em geral, tais valores são menores do que os obtidos por outros autores em regiões consideradas até então não impactadas, evidenciando a importância de se estabelecer valores de referência regionais.

⇒ Embora não seja possível inferir os estados tróficos reais de um sistema lacustre apenas com base nos estoques dos traçadores químicos (e.g. PT e NT), foi possível reconstruir a tendência geral da evolução do processo de eutrofização do sistema com base no perfil dos traçadores da origem da matéria orgânica (razão C/N, *n*-alcanos), bem como dos perfis de COT, NT e PT.

⇒ A partir da década de 1970 o sistema esteve sujeito a cargas de contaminantes consideráveis, atribuídos a duas fontes principais: (1) lançamento direto de esgotos brutos oriundos da Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo (SAA) e da Fundação Parque Zoológico de São Paulo, associadas aos incrementos de NT e PT; (2) poluição atmosférica e escoamento superficial, carreando poluentes oriundos da circulação de veículos automotores e da indústria local, representada pela Siderúrgica J.L. Aliperti.

⇒ Embora se tenha observado relativa diminuição das concentrações de Pb registradas nas camadas mais recentes (0-18 cm: ~1996-2005), associadas à diminuição da poluição atmosférica devido ao uso de combustíveis menos poluidores, tais concentrações são ainda cerca de três vezes maiores que o nível de base do sistema.

⇒ Foram obtidas as seguintes concentrações médias nos 43 cm mais recentes (~1975-2005) e poluídos do sedimento do Lago das Garças (mg kg⁻¹): Pb (~100), Cu (63), Ni (~37), Zn (~263), Co (~31), Cr (~27), Mn (~520), Fe (~71.540), sendo que tais concentrações são

comparáveis às obtidas por outros autores no Lago Taihu, reservatório eutrófico raso situado em região altamente urbanizada e industrializada na China.

⇒ As médias de concentração de Pb, Ni e Zn ultrapassaram o nível de efeito provável (PEL - *probable effect level*) em algumas camadas (sedimentadas após ~1975; 42 cm mais recentes), e, assim, têm o potencial de causar efeitos adversos à biota aquática.

⇒ Baseado nos níveis de referência pré-industriais obtidos, o I_{GEO} (Índice de Geoacumulação) mostrou tendência de aumento do nível de poluição do sistema por metais pesados ao longo do século, sendo que a classificação quanto ao nível de poluição dos 43 cm (~1975-2005) mais impactados variou de “*não poluídos a moderadamente poluídos*” a “*fortemente poluídos a muito fortemente poluídos*”. Em termos médios, os 43 cm mais recentes do testemunho apresentaram a seguinte ordem decrescente em relação ao nível de poluição: $Mn > Zn > Cu > Pb > Co > Ni > Fe > Cr$.

⇒ Foi observada predominância de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de origem pirogênica nos sedimentos do Lago das Garças, sendo associados às emissões veiculares e ao uso de carvão mineral pela Siderúrgica J.L. Aliperti.

⇒ Com base na ACP foi possível estabelecer três fases distintas quanto ao nível de poluição dos sedimentos, que refletem os tipos e níveis de impactos na bacia de drenagem do Lago das Garças:

- **Fase I (64-43 cm: ~1894-1975):** esta fase reflete a constituição do leito do antigo Córrego do Campanário e os anos subseqüentes à sua formação, caracterizado por concentrações bastante baixas dos traçadores avaliados (metais, nutrientes, carbono orgânico total e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), ou seja, níveis pré-industriais, ou “background” de elementos, característicos de ambientes não impactados. Apenas o Pb apresentou indícios de aumento a partir dos 49 cm (~1958), associado ao início da circulação de veículos na região. Com base em proxies do aporte de matéria orgânica, durante esta fase predominou o aporte de matéria orgânica de origem alóctone ao sistema, proveniente da vegetação local (remanescente de mata atlântica).
- **Fase II (43-26 cm: ~1975-1990):** aumento abrupto das concentrações de metais e HPA, associado ao aumento da poluição atmosférica devido a atividades industriais, em especial da Siderúrgica J.L. Aliperti, vizinha à área de estudo, contribuindo com HPA oriundos do uso de carvão mineral e metais pesados, bem como da circulação de veículos, contribuindo com aumentos expressivos dos teores de Pb e HPA, oriundos da queima de combustíveis fósseis. Ainda, o sistema apresentou os primeiros sinais de eutrofização, resgatados pelo perfil do $n-C_{17}$, da razão C/N e razão entre n -alcanos (LHC/SHC). No final da fase, notou-se declínio das concentrações

dos HPA traçadores de veículos automotores, bem como do Pb, atribuído à implementação do PROCONVE, em 1986.

- **Fase III (26-0 cm: ~1990-2005):** aumento abrupto das concentrações de NT, PT e COT, sendo obtido, respectivamente, valores cerca de 60, 14 e 12 vezes maiores do que os obtidos na base do testemunho. Nesta fase foi registrado o predomínio de deposição de matéria orgânica de origem autóctone, associada à hipereutrofização do sistema, acarretando o aumento da taxa de sedimentação, em especial nas fatias mais recentes (9-0 cm). Foram registrados os teores mais elevados dos HPA traçadores do uso de carvão mineral, bem como de alguns metais, relacionados às mudanças do processo industrial da Siderúrgica J.L. Aliperti. Apesar da implementação do PROCONVE, foi observado que o perfil dos fluxos de HPA apresentaram tendência de aumento no final da fase III, atribuído ao aumento da frota de veículos e, também, devido a cerca de $\frac{1}{3}$ da frota atual de veículos ter sido fabricada anteriormente à implementação deste programa.

⇒ O histórico do uso e da ocupação da bacia de drenagem e do entorno, aliado aos registros químicos em testemunho datado quimicamente, demonstraram que o desenvolvimento industrial local e o crescimento populacional influenciaram diretamente as mudanças ambientais no período de tempo estudado, confirmando a hipótese central do presente trabalho: *“A distribuição histórica (últimos 100 anos) de nutrientes, COT, metais, HPA e n-alcanos dos sedimentos do Lago das Garças é função do padrão de usos e ocupação dos solos de sua bacia hidrográfica e seu entorno.”*

⇒ Os sedimentos do Lago das Garças mostraram-se bons arquivos de informações biogeoquímicas, incluindo registros desde a época pré-revolução industrial no Brasil.

⇒ O levantamento histórico do uso e da ocupação da região foi fundamental para esclarecimento e/ou confirmação de pontos extremamente importantes do estudo, como a escolha do modelo de cálculo da geocronologia e a data de formação do reservatório. Desse modo, recomenda-se que este aspecto seja sempre incluído em estudos com abordagem similar.

⇒ O presente trabalho demonstrou o potencial do uso de testemunhos sedimentares lacustres como ferramenta para o resgate de informações pretéritas de ecossistemas aquáticos, podendo auxiliar a traçar metas realistas de recuperação.

11. REFERÊNCIAS CITADAS

- Andersen, J.M. 1976.** An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water research*. v.10. p.329-331.
- Appleby, P.B.; Flower, R.J.; Mackay, A.W. & Rose, N.L. 1998.** Paleolimnological assessment of recent environmental change in Lake Baikal: sediment chronology. *Journal of Paleolimnology* 20: 119–133.
- Arquivo do Estado de São Paulo. 1893a.** Seção de Iconografia. Planta do Sítio Ypiranga, São Paulo. Escala - 1:5.000.
- Arquivo do Estado de São Paulo. 1893b.** Seção de Iconografia. Planta do Sítio do Ypiranga – Sítio Velho. Inclui “áreas parciais” dos terrenos. Abrangendo as cabeceiras das “agoas” que abastecem parte desta Cidade. Levantada pelo Engenheiro G.A. Sauerbronn. São Paulo.
- Arquivo do Estado de São Paulo. 1911.** Seção de Iconografia. Perfil Schematico do Serviço de Água Existente da Cidade de São Paulo – contém plano de várias soluções indicadas para o reforço do abastecimento. São Paulo. Escala - 1:25.000.
- Arquivo do Estado de São Paulo. 1914.** Seção de Iconografia. Planta Geral do Encanamento do Ypiranga – indicando a linha de tubo existente e os serviços feitos pela Repartição de Águas e Esgotos durante o ano de 1893. São Paulo. Escala - 1:25.000.
- Audry, S.; Schäfer, J.; Blanc, G. & Jouanneau, J.M. 2004.** Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132: 413-426.
- Baird, C. 2002.** Química Ambiental. 2ª. ed. Bookman.
- Baldwin, D.S. & Howitt, J.A. 2007.** Baseline assessment of metals and hydrocarbons in the sediments of Lake Mulwala, Australia. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 12: 167–174.
- Barbosa, L.M.; Potomati, A. & Peccinini, A.A. 2002.** O PEFI: Histórico e Legislação. In: Bicudo, D.C.; Forti, M.C. & Bicudo, C.E.M. (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: unidade de conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo. São Paulo: Editora Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 15-28.
- Barros, F.; Mamede, M.C.H.; Melo, M.M.R.F.; Lopes, E.A.; Jung-Mendaçolli, S.L.; Kirizawa, M.; Muniz, C.F.S.; Makino-Watanabe, H.; Chiea, S.A.C. & Melhem, T.S. 2002.** A Flora Fanerogâmica do PEFI. In: Bicudo, D.C.; Forti, M.C. & Bicudo, C.E.M. (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: Unidade de Conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo. São Paulo: Editora Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 93-110.
- Battarbee, R. W., 1991.** Recent palaeolimnology and diatombased environmental reconstruction. In: L. C. K. Share & E. J. Cushing (eds), *Quaternary Landscapes*, University of Minnesota Press, Minneapolis: 129–174.
- Battarbee, R.W.; Anderson, N.J.; Jeppensen, E. & Leavitt, P.R. 2005.** Combining paleolimnological and limnological approaches in assessing lake ecosystem response to nutrient reduction. *Freshwater Biology* 50 (10):1772-1780.
- Baumard, P.; Budzinsky, H.; Garrigues, P.; Dizer, H. & Hansen, P.D. 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* 47: 17-47.
- Bengtsson, L. & Enell, M. 1986.** Chemical analysis. In: Berglund, B.E. (Ed.). *Handbook of Holocene Paleoecology and Paleohydrology*. Ed. John Wiley & Sons Ltd.

- Benlahcen, K.T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J. & Garrigues, P.H. 1997.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34: 298-305.
- Berg, U.; Neumann, T.; Donnert, D.; Nüesch, R. & Stüben, D. 2004.** Sediment capping in eutrophic lakes – efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus. *Applied Geochemistry* 19: 1759–1771.
- Bicudo, C.; Carmo, C.F.; Bicudo, D.C.; Henry, R.; Pião, A.C.S.; Santos, C.M. & Lopes, M.R.M. 2002.** Morfologia e morfometria de três reservatórios do PEFL. In.: Bicudo, D.C.; Forti, M.C. & Bicudo, C.E.M. (orgs.). *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: Unidade de Conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo*. São Paulo: Editora Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 143-160.
- Bicudo, D.C.; Fonseca, B.M.; Bicudo, C.E.M.; Bini, L.M. & Jesus, T.A. 2006.** Remoção de *Eichhornia crassipes* em um reservatório tropical raso e suas implicações na classificação trófica do sistema: estudo de longa duração no Lago das Garças, São Paulo, Brasil. In: Tundisi, J.G.; Matsumura-Tundisi, T. & Sidagis-Galli, C. (Eds.). *Eutrofização na América do Sul: causas, consequências e tecnologias para gerenciamento e controle*. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia. 531 p.
- Bicudo, D.C.; Fonseca, B.M.; Bini, L.M.; Crossetti, L.O.; Bicudo, C.E.M. & Araujo-Jesus, T. 2007.** Undesirable side-effects of water hyacinth control in a shallow tropical reservoir. *Freshwater Biology* 52:1120-1133.
- Blumer, M., Mullin, M.M., Thomas, D.S., 1963.** Pristane in zooplankton. *Science* 140: 974.
- Blumer, M.; Guillard, R.R.L. & Chase, T. 1971.** Hydrocarbons of marine plankton. *Marine Biology* 8: 183-189.
- Bourbonniere, R.A. & Meyers, P.A. 1996.** Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environmental Geology* 28(1): 22-28.
- Bourotte, C.L.M. 2002.** Caracterização de poluentes atmosféricos (metais traço e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) na interface atmosfera-solo em áreas urbana e natural do Estado de São Paulo. São Paulo. Tese de Doutorado: Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP & Université de Toulon: Et du var –LEPI. 251p.
- Bourotte, C.; Forti, M.C.; Taniguchi, S.; Bicego, M.C. & Lotufo, P.A. 2005.** A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* 39: 3799-3811.
- Boyle, J.F.; Mackay, A.W.; Rose, N.L.; Flower, R.J. & Appleby, P.G. 1998.** Sediment heavy metal record in Lake Baikal: natural and anthropogenic sources. *Journal of Paleolimnology* 20: 135–150.
- Bramorski, J. 2004.** Avaliação da qualidade de sedimentos dos rios Tietê e Piracicaba no compartimento de entrada do Reservatório de Barra Bonita, SP. São Carlos. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 137 p.
- Brenner, M., T.J.Whitmore & C.L. Schelske, 1996.** Paleolimnological evaluation of historical trophic state conditions in hypereutrophic Lake Thonotosassa, Florida, USA. *Hydrobiologia* 331: 143–152.
- Brenner, M.; Whitmore, T.J.; Lasi, M.A.; Cable, J.E. & Cable, P.H. 1999.** A multiproxy trophic state reconstruction for shallow Orange Lake, Florida,USA: possible influence of macrophytes on limnetic nutrient concentrations. *Journal of Paleolimnology* 21: 215–233.
- Burnett, J.A.B.; Mattos, S.P. & Azzolin, N.M.P. 2001.** Intervenção da companhia de saneamento. In.: Fonseca, F.O. (org.). *Olhares sobre o lago Paranoá*. Ed. Semarh, Brasília.

- Burton, G.A. Jr. 2002.** Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* (2002) 3:65–75.
- Carmo, C.F. 2000.** Aporte de nutrientes, nitrogênio e fósforo, e sua relação com os impactos antropogênicos em um lago urbano, São Paulo, SP, Brasil. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 138 p.
- Carmo, C.F.; Henry, R.; Bicudo, D.C. & Bicudo, C.E.M. 2002.** A degradação da água nos reservatórios do PEFI. In: Bicudo, D.C.; Forti, M.C.; Bicudo, C.E.M. (orgs.) Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): unidade de conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 271-296.
- Carpenter, S.R. & Cottingham, K.L. 1997.** Resilience and Restoration of Lakes. *Ecology and Society* 1(1) article 2. Disponível em: <http://www.consecol.org/vol1/iss1/art2>
- Cazotti, R.I. 2003.** Geocronologia de sedimentos recentes com ^{210}Pb : metodologia e critérios para sua aplicação em lagos e represas. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 131p.
- Cazotti, R.I.; Gomes, A.C.F.; Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A.A. 2006.** Geocronologia isotópica (^{210}Pb e ^{226}Ra) de Sedimentos Límnicos: Determinação de Velocidades e Taxas de Sedimentação, e das Idades. Capítulo 2. Páginas 37 – 57. In.: Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (Eds.). Projeto QualiSed – Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Editora Cubo, 1ª. ed.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2002.** Summary tables - Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Winnipeg. 7 p.
- Chalmers, A.T.; Van Metre, P.C. & Callender, E. 2007.** The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* 91: 4–25.
- CLA - Comunicações. 2006.** Cases: Siderúrgica Aliperti. Disponível em: www.cl-a.com/case-01.html. Acessado em 05 de setembro de 2006.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 1986.** Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986. Publicada no DOU, de 17 de junho de 1986, Seção 1, páginas 8792-8795. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – PROCONVE.
- Colman, S. M.; Bradbury, J.P.; McGeehin, J.P.; Holmes, C.W.; Edginton, D. & Sarna-Wojcicki, A.M. 2004.** Chronology of sediment deposition in Upper Klamath Lake, Oregon. *Journal of Paleolimnology* 31: 139–149.
- Colombo, J.C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M. & Cataggio, J.A. 1989.** Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23: 888-894.
- Colombo, J.C.; Barreda, A.; Bilos, C.; Cappelletti, N.; Demichelis, S.; Lombard, P.; Migoya, M.C.; Skorupka, C. & Suárez, G. 2005.** Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of water, sediments, soil and biota. *Environmental Pollution* 134: 277.
- Conti, J.B. & Furlan, S.A. 2003.** Geoecologia: o clima, os solos e a biota. In: Ross, J.L. (Ed) *Geografia do Brasil*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo. p. 67-207.
- Costa, S.V. 2008.** Histórico da eutrofização do Lago das Garças (PEFI, São Paulo) durante o século XX com base no registro de diatomáceas em sedimentos. Tese de Doutorado. PPG em biodiversidade vegetal e meio ambiente, SMA, SP.

- Couillard, Y.; Courcelles, M.; Cattaneo, A. & Wunsam, S. 2004.** A test of the integrity of metal records in sediment cores based on the documented history of metal contamination in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology* 32: 149-162.
- Cranwell, P.A., 1973.** Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3: 259–265.
- Cranwell, P.A.; Eglinton, G. & Robinson, N. 1987.** Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* 11: 513-527.
- Crossetti, L.O. 2006.** Estrutura e dinâmica da comunidade fitoplanctônica no período de oito anos em ambiente eutrófico raso (Lago das Garças), Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – Ribeirão Preto.
- Das, S.K.; Routh, J.; Roychoudhury, A.N. & Klump, J.V. 2008.** Elemental (C, N, H and P) and stable isotope ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) signatures in sediments from eekoevlei, South Africa: a record of human intervention in the lake. *Journal of Paleolimnology* 39: 349–360.
- deGroot, A. J.; Salomons, W.; Allersma, E. 1976.** Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. p. 131-157. In: Burton, J. D. & Liss, P. S. (Eds.). *Estuarine chemistry*. London: Academic Press, 229 p.
- de Groot, A.J. 1995.** Metals and sediments: a global perspective. In: Allen, H.E. (Ed.) *Metal contaminated aquatic sediments*. Ann Arbor Press. Páginas: 1-20.
- Del Grande, M. 2005.** Diagnóstico e Distribuição de Compostos Organoclorados e Metais em Ambientes Aquáticos Tropicais. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo - São Carlos. 175 p.
- DER. 2008.** Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de São Paulo. Disponível em: www.der.sp.gov.br (Acessado em abril de 2008).
- DETRAN-SP [Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo]. 2008.** Frota de veículos do município de São Paulo. Disponível em: http://www.detran.sp.gov.br/frota/frota_ano.asp. Acessado em 09.09.2008.
- Dong, X.; Bennion, H.; Battarbee, R.; Yang, X.; Yang, H. & Liu, E. 2007.** Tracking eutrophication in Taihu Lake using the diatom record: potential and problems. *Journal of Paleolimnology* 40(1): 413-429.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. 1963.** The distribution of alkanes. In: Swaine, T. (Ed.). *Chemical Plant Taxonomy*. Academic: 87-217.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. 1967.** Leaf epicuticular waxes. *Science* 156: 1322-1335.
- Elifantz, H. & Tel-Or, E. 2002.** Heavy Metal Biosorption by Plant Biomass of the Macrophyte *Ludwigia Stolonifera*. *Water, Air, & Soil Pollution* 141 (1-4): 207 – 218.
- Fernandes, A.J.; Reis, L.A.M. & Carvalho, A. 2002.** Caracterização do meio físico. In: Bicudo, D.C., Forti, M.C., Bicudo, C.E.M. (orgs.) *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo*. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 49-62.
- Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, P., Grimalt, J.O., 2000.** The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science and Technology* 34, 1906–1913.
- Ficken, K.J.; Li, B.; Swain, D.L. & Eglinton, G. 2000.** An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31: 745-749.
- Flower, R. J., S. V. Politov, B. Rippey, N. L. Rose, P. G. Appleby & A. C. Stevenson, 1997.** Sedimentary records of the extent and impact of atmospheric contamination at a remote Siberian highland lake. *The Holocene* 7: 161–173.
- Förstner, U.; Wittmann, G. T. W. 1981.** Metal pollution in the aquatic environment. Second revised edition. Berlin, Springer Verlag. 486 p.

- Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1983.** Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer, Heidelberg.
- Frignani, M.; Belluci, L.G.; Favotto, M. & Albertazzi. 2003.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Venice Lagoon. *Hydrobiologia* 494: 283-290.
- Gale, S.J.; Haworth, R.J. & Pisanu, P.C. 1995.** The ^{210}Pb chronology of Late Holocene deposition in an eastern Australian Lake Basin. *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)* 14: 395-408.
- Gaspari, E. 2002.** A Ditadura escancarada. São Paulo: Cia. das Letras. V2. 512 p.
- Gatti, L.V. 1997.** Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP). Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. 146p.
- Gatti, L.V.; Mozeto, A.A. & Artaxo, P. 1999.** Trace elements in lake measured by the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods*. 150 (1-4): 298-305.
- Giger, W.; Schaffner, C. Wakeham, S.G. 1980.** Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 119-129.
- Goldberg, E.D. 1963.** Geochronology with ^{210}Pb . *Radioactive Dating*, International Atomic Energy Agency, Vienna. p. 121-131.
- Grimalt, J.O.; Drooge, B.L.; Ribes, A.; Fernández, P. & Appleby, P. 2004.** Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution* 131: 13-24.
- Guo, W.; He, M.; Yang, Z.; Lin, C.; Quan, C.X. & Wang, H. 2007.** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere* 68: 93-104.
- Hawkes, H.E. & Webb, J.S. 1962.** *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row: New York.
- Hedges, J.I. & J.H. Stern. 1984.** Carbon and nitrogen determination of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography* 29: 657-663.
- Heyvaert, A.C.; Reuter, J.E.; Slotton, D.G. & Goldman, C.R. 2000.** Paleolimnological Reconstruction of Historical Atmospheric Lead and Mercury Deposition at Lake Tahoe, California – Nevada. *Environmental Science & Technology* 34(17): 3588-3597.
- Hong, S.; Candelone, J.P.; Patterson, C.C. & Boutron. C.F. 1994.** Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millenia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265: 1841-1843.
- Hong, S.; Candelone, J.P.; Patterson, C.C. & Boutron. C.F. 1996.** History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 272: 246-249.
- IBGE - Censos demográficos.**
- IBGE. 1971.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- Instituto Geológico de São Paulo. 1900.** Planta da Cidade de São Paulo e dos terrenos desapropriados para o seu abastecimento d'água em 1900. Escala 1:30.000.
- Instituto Geológico de São Paulo. 1902.** "Mappa" do Município da Capital do Estado de São Paulo de acordo com a Lei n.92 de 1901. Escala 1:200.000.
- Jenkins, B.M.; Jones, A.D.; Turn, S.Q.; Williams, R.B. 1996.** Particle concentrations, gas-particle partitioning and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment* 30: 3825-3835.
- Juracek, K.E. & Mau, D.P. 2003.** Metals, trace elements, and organochlorine compounds in bottom sediment of Tuttle Creek Lake, Kansas, U.S.A. *Hydrobiologia* 494: 277-282.

- Kähkönen, M.A.; Suominen, K.P.; Manninen, P.K.G. & Salkinoja-Salonen, M.S. 1998.** 100 years of sediment accumulation history of organic halogens and heavy metals in recipient and nonrecipient lakes of pulping industry in Finland. *Environmental Science & Technology* 32 (12): 1741-1746.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995.** PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29: 533–542.
- Kulkarni, P., Venkataraman, C., 2000.** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34: 2785–2790.
- Lopes, W.A.; Andrade, J.B. 1996.** Sources, formation, reactivity and quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in atmosphere. *Química Nova* 19: 497-516.
- Lovelock, J. 2006.** A vingança de Gaia. Rio de Janeiro. Ed. Intrínseca. 160p.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000.** Development and evaluation of consensus-based quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39: 20–31.
- Manahan, S.E. 2000.** Environmental Science, Technology and Chemistry - Environmental Chemistry. Boca Raton: CRC Press LLC.
- Margalef, R. 1983.** Liminología. Editora Ômega: Barcelona. 1010 p.
- Mattos, S. 2000.** A Televisão no Brasil: 50 anos de História. Salvador: Editora Paz/ Edições Inamã.
- McCune, B.M.J. & Mefford, M.J. 1997.** PC-ORD Multivariate analysis of ecological data. Version 3.0. MJM. Software design, Oregon, 47p.
- McReady, S.; Slee, D.J.; Birch, G.F. & Taylor, S.E. 2000.** The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sidney Harbour, Australia. *Marine Pollution* 40: 999-1006.
- Meniconi, M.F.G.; Gabardo, I.T.; Carneiro, M.E.R.; Barbanti, S.M.; Silva, G.C. & Massone, C.G. 2002.** Brazilian oil spills chemical characterization – cases studies. *Environmental Forensics* 3: 303-321.
- Meyers, P.A. 1994.** Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114: 289–302.
- Meyers, P.A. 2003.** Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261-289.
- Miguel, A.H., Andrade, J.B., 1989.** Rapid quantification of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 35, 35–41.
- Miretzky, P.; Saralegui, A. & Cirelli, A.F. 2004.** Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere* 57 (8): 997-1005.
- Moore, J.R. 1963.** Bottom Sediments Studies, Buzzard Bay, Mass. *Journal of Sedimentary Petrology* 33: 511-558.
- Moreira, R.C.A. & Boaventura, G.R. 2003.** Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF. *Química Nova* 26 (6): 812-820.
- Mostafa, A.R.; Barakat, A.O.; Qian, Y. & Wade, T.L. 2003.** Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Western Harbour of Alexandria, Egypt. *Journal of Sol & Sediment* 3(3): 173.

- Mozeto, A.A.; Silvério, P.F.; DePaula, F.C.F.; Bevilacqua, J.E.; Patella, E. & Jardim, W.F. 2003.** Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some water reservoirs in São Paulo State, SE Brazil. In: Munawar, M. (Ed.) *Sediment Quality Assessment and Management: Insight and Progress*. Ecovision World Monograph Series. Aquatic Ecosystem Health & Management Society.
- Mozeto, A.A. 2004.** Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M. & Bicudo, D. C. (Org.). *Amostragem em Limnologia*. São Carlos: RiMa. p. 295 – 320.
- Mozeto, A.A. 2006.** Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. Capítulo 1. p. 24 – 35. In.: Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (Eds.). *Projeto QualiSed – Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos: Editora Cubo, 1ª. ed.
- Mudroch, A. & MacKnight, S.C. 1994.** Handbook of techniques for aquatic sediment sampling. 2ª ed. Boca Raton: Lewis Publishers. 236 p.
- Müller, G. 1979.** Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veäderungen seit. Umschav 79: 133-149.
- Näf, C.; Broman, D.; Rolff, C.; Pettersen, H.; Zebühr, Y. 1992.** Flux estimates and pattern recognition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in the waters outside various emissions sources on the Swedish Baltic coast. *Environment Science Technology* 26: 1444-1457.
- Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A.A. 2008.** Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination* 17: 269-278.
- Nelson, D.; Scheff, P.A.; Keil, C. 1991.** Characterization of volatile organic compounds contained in coke plant emissions. In: The 84th Annual meeting & Exhibition of Air & Waste Manage. Assoc., Vancouver, BC, 6: 79-91.
- Netto, A.D.P.; Moreira, J.C.; Dias, A.E.X.O.; Arbilla, G.; Ferreira, L.F.V.; Oliveira, A.S. & Barek, J. 2000.** Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova* 23(6): 765-773.
- Nienhuis, P.H.; Bakker, J.P.; Grootjans, A.P.; Gulati, R.D. & Jonge, V.N. 2002.** The state of the art of aquatic and semi-aquatic ecological restoration projects in the Netherlands. *Hydrobiologia* 478: 219–233.
- Nriagu, J.O. 1978.** In *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. In: Nriagu, J.O. (Ed.) Elsevier/North-Holland Biomedical Press: Amsterdam.
- Nriagu, J.O.; Kemp, A.L.W.; Wong, H.K.T. & Harper, N. 1979.** Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 247-258.
- Nriagu, J.O. & Wong, H.K.T. 1986.** What fraction of the total metal flux into lakes is retained in the sediments? *Water, Air and Soil Pollution* 31: 999-1006.
- Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. 1988.** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.
- Nriagu, J.O. 1996.** A history of global metal pollution. *Science* 272: 223-224.
- Norton, S. A. & J. S. Kahl, 1986.** A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long term monitors of atmospheric pollution. *Am. Soc. Testing and Materials, Proc. of Monit. Of Aquatic Ecosyst. STP 940*: 40–57.
- Novotny, V. 1995.** Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In.: Salomons, W.; Förstner, U. & Mader, P. *Heavy metals: Problems and solutions*. Springer. Germany. p. 33-52.

- Nurberg HW. 1984.** The voltametric approach in the trace metals chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Anal Chim Acta*, 164:1– 21.
- Owens, P.N. & Walling, D.E. 2003.** Temporal changes in the metal and phosphorus content of suspended sediment transported by Yorkshire rivers, U.K. over the last 100 years, as recorded by overbank floodplain deposits. *Hydrobiologia* 494: 185-191.
- Pacyna, J.M.; Scholtz, T. & Li, Y.F. 1995.** Global budgets of trace metal sources. *Environmental Reviews* 3: 145-159.
- Pais, I. & Jones Jr., J.B. 1997.** The Handbook of Trace Elements. Boca Raton, St. Lucie Press. 223 p.
- Pan, Y. & Brugam, R. 1997.** Human disturbances and trophic status changes in Crystal Lake, McHenry County, Illinois, USA. *J. Paleolimnology* 17: 369-376.
- Pardos, M.; Benninghoff, C.; Alencastro, L.F. & Wildi, W. 2004.** The impact of a sewage treatment plant's effluent on sediment quality in a small bay in Lake Geneva (Switzerland–France). Part 1: Spatial distribution of contaminants and the potential for biological impacts. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 9: 41–52.
- Patella, E. 1998.** Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos do reservatório da Guarapiranga da RMSP. Dissertação de mestrado. PPG-CEA-CRHEA, USP, São Carlos. 65p.
- Penna, J. 1985.** Croquis estimados do Manancial do Campanário em 1894 e 1985. Sem escala.
- Penna, J. 1992.** Histórico Administrativo do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (de 1892 a 1992). Dados não publicados. 3 p.
- Pereira-Filho, A.J., Massambani, O. Lobo, G.A. & Castilhano, L.L. 2002.** Balanço hídrico da bacia hidrográfica do IAG. In: Bicudo, D.C.; Forti, M.C.; Bicudo, C.E.M. (orgs.) Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): unidade de conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 201-212.
- RAE [Repartição de Águas e Esgotos] 1894.** Primeiro portão colocado na área do Parque do Estado, nos idos de 1894 para dar acesso à então captação de água para abastecer o bairro do Ipiranga. Doado ao IBt pela SAEC 21.09.1973. Atualmente exposto na área de visitação do Jardim Botânico de São Paulo.
- Rieley, G.; Collier, R.J.; Jones, D.M.; Eglinton, G. 1991.** The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary Record. *Organic Geochemistry* 17: 901-912.
- Risatti, J.B.; Rowland, S.J.; Yon, D.; Maxwell, J.R. 1984.** Stereochemical studies of acyclic isoprenoids – XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. In: Schenck, P.A. & de Leeuw, J.F. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry* 1983. Pergamon Press, Oxford. p 93-103.
- Rocha, Y.T. & Cavaleiro, F. 2001.** Aspectos históricos do Jardim Botânico de São Paulo. *Revista Brasileira de Botânica* 24 (4): 577-586.
- Rognerud, S. & Fjeld, E. 2001.** Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *Ambio* 30: 11-19.
- Santos, C.M. 2002.** Distribuição de mesoinvertebrados em um lago eutrofizado (Lago das Garças – SP) e excreção de fosfato e amônio por Chironomidae (Díptera). Tese de Doutorado. Zoologia. UNESP.
- São Paulo (Estado). 1892. Lei n. 62, de 17 de agosto de 1892.** Autorização para o reforço do abastecimento de água da Capital.

- São Paulo (Estado). 1893a. Decreto n. 180, de 9 de junho de 1893.** Declara de utilidade pública, para desapropriação, os terrenos pertencentes a d. Gertrudes Maria das Dores, que se tornam necessários para as obras de canalização do ribeirão Ypiranga. Coleção de Leis e Decretos do Estado de São Paulo (CLDSP), p. 130.
- São Paulo (Estado). 1893b. Decreto n. 204-A, de 12 de setembro de 1893.** Declara de utilidade pública, para desapropriação, os terrenos da bacia do Ypiranga, necessários para o serviço de desenvolvimento do abastecimento de água da capital. Coleção de Leis e Decretos do Estado de São Paulo (CLDSP), p. 168.
- São Paulo (Estado). 1968. Decreto n. 50.620, de 31 de outubro de 1968.** Dispõe sobre a desapropriação de imóveis situados no Município e Comarca da Capital – Bairro da Água Funda – Parque do Estado, necessários à ampliação do Jardim Botânico. Coleção de Leis e Decretos do Estado de São Paulo (CLDSP), p. 510.
- Sarkar, S.K.; Frančišković-Bilinski, S.; Bhattacharya, A.; Saha, M. & Bilinski, H. 2004.** Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the Hugli River, northeast India and their environmental implications. *Environment International* 30: 1089 – 1098.
- Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. 2003.** Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water Research* 37: 801–812.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M. & Imboden, D.M. 2003.** *Environmental Organic Chemistry*. 2^a ed. New Jersey: Willey & Sons.
- Shapiro, H. 1997.** A primeira migração das montadoras: 1956-1968. In: Arbix, G. & Zilbovicius, M. (orgs.). *De JK a FHC – a reinvenção dos carros*. São Paulo: Scritta.
- Shepherd, G.J. 1996.** Fitopac 1: manual do usuário. Departamento de Botânica, UNICAMP. 95p.
- Shotyk, W.; Cheburkin, A.K.; Appleby, P.G.; Fankhauser, A. & Kramers, J.D. 1996.** Two Thousands years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 145: E1-E7.
- Silliman, J.E. & Schelske, C.L. 2003.** Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida. *Organic Geochemistry* 34: 253-260.
- Silva, I.S.; Abate, G.; Lichtig, J. & Masini, J.C. 2002.** Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry* 17: 105-116.
- Silvério, P.F.; Nascimento, M.R.L. & Mozeto, A.A. 2006.** Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos. In: Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. *Projeto QualiSed – Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos: Cubo Multimídia. 224p.
- Simcik, M.; Eisenreich, S.; Golden, K.; Liu, S.; Lipiatou, E. & Swackhamer, D. 1996.** Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environmental Science & Technology* 30: 3039–3046.
- Smith, S.L.; MacDonald, D.D.; Keenleyside, K.A.; Ingersoll, C.G.; Field, J. 1996.** A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journall of Great Lakes Reservoir* 22: 624–638.
- Smol, J.P. 1992.** Paleolimnology: an important tool for effective ecosystem management. *Journal of Aquatic Ecosystems Health* 1: 49-58.
- Smol, J.P. 2008.** *Pollution of lakes and rivers – A Paleoenvironmental Perspective*. 2^a ed. Blackwell Publishing. 383p.
- Smolders, A.J.P.; Lock, R.A.C.; Van der Velde, G.; Medina-Hoyos, R.I.; Roelofs, J.G.M. 2003.** Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment and

macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River, South America. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44: 314-323.

Soclo, H.H.; Garrigues, P.H. & Ewald, M. 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). *Marine Pollution Bulletin* 40: 387-396.

Søndegaard, M.; Jensen, J.P. & Jeppesen, E. 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 506–509, 135–145.

Struffaldi-De-Vuono, Y.; Lopes, M.I.M.S. & Domingos, M. 1984. Poluição atmosférica e elementos tóxicos na reserva biológica do Instituto de Botânica, São Paulo, Brasil. *Revista brasileira de botânica* 7(2):149-156.

Struffaldi-De-Vuono, Y. 1985. Fitossociologia do estrato arbóreo da floresta da Reserva Biológica do Instituto de Botânica, São Paulo, SP. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - São Paulo. 213 p.

Stumm, W. & Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters*. 3a. ed. New York: John Wiley & Sons. 1022 p.

Tenzer, G.E.; Meyers, P.A.; Robbins, J.A.; Eadie, B.J.; Morehead, N.R. & Lansing, M.B. 1999. Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan-Ontario border. *Organic Geochemistry* 30: 133-146.

Tomaszewski, J.E.; Smithenry, D.W.; CHO, Y.M.; Luthy, R.G.; Lowry, G.V.; Reible, D.; Macek, T.; Surá, M.; Chrastilova, Z.; Demnerova, K.; Macková, M.; Pavliková, D.; Szekeres, M. & Sylvestre, M. 2006. Treatment and containment of contaminated sediments. p. 137–178. In: Reible, D. & Lanczos, T. (Eds.). *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments*. Springer.

Turekian & Wedepohl. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin* 72: 175-192.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. 1996a. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils. Revision 2. December. 12 p.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. 1996b. Method 3630C. Silica gel Cleanup. Revision 2. December, 1996. 15p.

USEPA [United States Environmental Protection Agency]. 1996c. Method 3550B. Ultrasonic extraction. Revision 2. December, 1996. 14p.

Valderrama, G.C. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry* 10: 109-122.

Vilaclara, G.; Rico, R. & Miranda, J. 1997. Effects of perturbations on diatom assemblages in Tlaxcala Paleolake, Mexico. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 26: 846-851.

Volkman, J.K.; Holdsworth, D.G.; Neil, G.P. & Bavor Jr., H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment* 112: 203-219.

Von Sperling, M. 2005. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. 3ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 452p.

Vymazal, J. 2006. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment* 380 (1-3): 48-65.

Wang, Z.; Fingas, M. & Page, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843: 369-411.

Wenchuan, Q.; Dickman, M. & Sumin. 2001. Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Taihu Lake, China. *Hydrobiologia* 450: 83-89.

- Xue, B.; Yao, S. & Xia, W. 2007.** Environmental Changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores. *Hydrobiologia* 581: 117-123.
- Yamada, T.M. 2006.** Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos. Dissertação de Mestrado. DQ-UFSCar. São Carlos. 86p.
- Yang, H.; Rose, N.L. & Battarbee, R.W. 2002a.** Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. *The Science of the Total Environment* 285: 197-208.
- Yang, H.H.; Lai, S.O.; Hsieh, L.T; Hsueh, H.J. & Chi, T.W. 2002b.** Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere* 48: 1061-1074.
- Yohn, S.; Long, D.; Fett, J. & Patino, L. 2004.** Regional versus local influences on lead and cadmium loading to the Great Lakes region. *Applied Geochemistry* 19: 1157–1175.
- Zhu, L.; Chen, Y. & Zhou, R. 2007.** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2): 308-316.
- Zoológico. 1977.** Plano Diretor da Fundação Parque Zoológico de São Paulo. Capítulo 3: Histórico do Zoológico, p. 19-43.