Carolina Fiorillo Mariani

Reservatório Rio Grande: caracterização
limnológica da água e biodisponibilidade de
metais-traço no sedimento

Exemplar Revisado

São Paulo

2006

Carolina Fiorillo Mariani

Reservatório Rio Grande: caracterização
limnológica da água e biodisponibilidade de
metais-traço no sedimento

Dissertação apresentada ao Instituto
de Biociências da Universidade de
São Paulo, para a obtenção de Título
de Mestre em Ciências, na Área de
Ecologia de Ecossistemas terrestres e
aquáticos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo L. M.
Pompêo

São Paulo

2006

Mariani, Carolina F.

Reservatório Rio Grande:
caracterização limnológica da água e
biodisponibilidade de metais-traço no
sedimento.

123 p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de
Biociências da Universidade de São Paulo.
Departamento de Ecologia.

1. sedimento 2. metal-traço 3.
Reservatório Rio Grande I. Universidade de
São Paulo. Instituto de Biociências.
Departamento de Ecologia

Comissão Julgadora:

Profª. Dra. Ana Lucia Brandimarte

Prof. Dr. Antônio A. Mozeto

Prof. Dr. Marcelo L. M. Pompêo
Orientador

Aos meus pais, e à minha família,
meu “porto seguro”.

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

Constituição da República Federativa do Brasil,

Caput do artigo 225.

Texto promulgado em 05 de outubro de 1988.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo L. M. Pompêo, por ser um orientador de verdade (coisa rara nos dias de hoje), pelo apoio, incentivo e liberdade para tomar decisões.

Ao Instituto de Biociências, ao Programa de Pós Graduação em Ecologia e aos funcionários e professores do Depto. de Ecologia.

A Viviane Moschini-Carlos, pela amizade e pelo apoio.

Ao pessoal do laboratório Sheila Cardoso da Silva, Felipe Lobo, Juliana Costa Braidotti (duplamente, por ter que me agüentar um pouco a mais), Pedro Kawamura, Paula Cookie Nishimura pela ajuda nas análises, pela amizade e pelas cervejas.

Ao Prof. Dr. Antônio A. Mozeto, pela iniciação na geoquímica ambiental e pela imensa ajuda na instalação da técnica, na bibliografia e na discussão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge C. Masini, pela ajuda com a parte química.

À Profª. Dra. Elizabeth de Oliveira, pelas análises no ICP/AES.

Ao Prof. Dr. Sérgio Tadeu Meireles, pela ajuda com a estatística.

À Prof. Dra. Marisa Bitencourt pelo auxílio com o Sensoriamento Remoto.

Ao Giba barqueiro, pela simpatia ao nos guiar pelo Rio Grande.

Aos técnicos Maurício e P.C. pela ajuda nas análises granulométricas.

À Fapesp, pelo apoio financeiro através do projeto processo nº 2002/13376-4.

Ao Ale, (mais um agradecimento, heim!), pelo carinho, companheirismo e apoio.

A Patrícia Carvalho, pela amizade, pelo incentivo, pela correção, etc.

Ao pessoal do Tai-Chi pela amizade e pelo incentivo.

Aos meus pais e aos meus avós pelo incentivo e apoio, inclusive financeiro.

A Deus, que nos dá vida.

Lista de Abreviaturas

CCME – Conselho Canadense de Meio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment)

CE – Condutividade Elétrica

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

COT – Carbono Orgânico Total

ICP/AES – Espectrometria de Absorção Atômica (Induced Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectrometry)

IET – Índice de Estado Trófico

ISA – Instituto Sócio Ambiental

MES – Metais Extraídos Simultaneamente

MO – Matéria Orgânica

OD – Oxigênio Dissolvido

PEL – Probable Effect Level

SABESP – Companhia de Água e Esgoto do Estado de São Paulo

SVA – Sulfeto Volatilizável por Acidificação

TEL – Threshold Effect Level

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNICAMP – Universidade de Campinas

USEPA – United States Environmental Protection Agency

VGQS – Valores-guia de Qualidade de Sedimento

VRR – Valores de Referência Regional

Lista de Figuras

Figura 1. Localização da Bacia do Complexo Billings (linha amarela) e da RMSP (mancha rosada). Fonte: Capobianco (2002).....	3
Figura 2. Barragem Anchieta mostrando a diferença de cor entre as águas do Rio Grande (a direita) e da Billings (a esquerda). Fonte: Instituto Sócio Ambiental (ISA).	4
Figura 3. Estado trófico no Reservatório Rio Grande calculado: a) por Clorofila <i>a</i> e estimado com imagem reflectância no vermelho e; b) por Disco de Secchi e estimado com imagem reflectância no verde, satélite CBERS-2. Fonte: Pompêo (2006).	6
Figura 4. Localização da Bacia do Complexo Billings no Estado de São Paulo, localização do Reservatório do Rio Grande e dos pontos de coleta.	12
Figura 5. a) Profundidade do desaparecimento do disco de Secchi (cm) e; b) Profundidade máxima nos pontos de coleta (m).	17
Figura 6. Perfil de temperatura (°C) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.	18
Figura 7. Perfil de pH nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.	20
Figura 8. Perfil de Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.	22
Figura 9. Perfil de Oxigênio Dissolvido (OD) (mg L^{-1}) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.	24
Figura 10. Perfil de Clorofila <i>a</i> (Cla) ($\mu\text{g L}^{-1}$) e de Feoftina (Feof) ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.	26
Figura 11. Índice de Estado Trófico modificado por Toledo <i>et al.</i> (1983) e linha logarítmica de tendência a) calculado a partir da profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi (IETsecchi) e; b) calculado a partir do teor de clorofila <i>a</i> (IETcla).	29
Figura 12. Interpolação entre os autovalores das variáveis e das amostras de água nos dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais.	30

Figura 13. Esquema dos processos que atuam na interface sedimento água. Adaptado de Santos (1999) e Santischi <i>et al.</i> (1990).	49
Figura 14. Exemplo conceitual das faixas de concentração de uma substância química associada a sedimento. Fonte: Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999).	51
Figura 15. Local de coleta e pontos amostrados.....	55
Figura 16. Esquema da metodologia de coleta e medição das variáveis <i>in loco</i> bem como o destino das amostras de sedimento: a) esquema de coleta do primeiro lançamento do coletor; b) esquema de coleta do segundo lançamento do coletor.	57
Figura 17. Diagrama esquemático do sistema de SVA empregado.	59
Figura 18. Variação espacial medições de Oxigênio Dissolvido (OD) (mg L^{-1}), pH e E_H (mV) feitas <i>in loco</i> no sedimento.	63
Figura 19. Variação espacial da temperatura do sedimento e da profundidade nos pontos de coleta.	64
Figura 20. Teor de matéria orgânica (MO) em porcentagem do peso seco no sedimento dos pontos de coleta.....	64
Figura 21. Granulometria do sedimento dos pontos de coleta.	65
Figura 22. Valores médios ($n=3$) do teor de SVA (mg kg^{-1}), em cada ponto amostrado.	66
Figura 23. Variação espacial da média dos teores de metais com linhas de tendência tipo potência: a) Cr; b) Cu. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).	68
Figura 24. Variação espacial da média dos teores de metais com linhas de tendência tipo potência: a) Cd; b) Pb. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).	69
Figura 25. Variação espacial da média dos teores de metais ($n=3$) com linhas de tendência tipo potência para Ni e tipo logarítmica para Zn: a) Ni; b) Zn. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).	70
Figura 26. a) Relação $\Sigma [\text{MES}]-[\text{SVA}]$ nos pontos amostrados; b) Relação $(\Sigma [\text{MES}]-[\text{SVA}])/[\text{COT}]$ nos pontos amostrados.....	72
Figura 27. Interpolação entre os autovalores das variáveis e das amostras de sedimento nos dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais.	74

Figura 28. Quantidade de Algicida aplicada por mês no Rio Grande durante os anos de 2003 e 2004. Fonte: CETESB (2005).....	85
---	-----------

Lista de Tabelas

Tabela 1. Minerais mais freqüentemente encontrados no sedimento do Reservatório do Rio Grande. Fonte: IPT (2005).....	7
Tabela 2. Pontos amostrados e coordenadas geográficas respectivas.	12
Tabela 3. Variáveis analisadas na água com seus respectivos Limites de Detecção do Método empregado, unidade de medida e referência.	13
Tabela 4. Código dos pontos de coleta e da altura na coluna d'água usados para gerar a matriz de PCA.	15
Tabela 5. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Temperatura, nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.	19
Tabela 6. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de pH nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.	21
Tabela 7. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Condutividade Elétrica (CE) nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.	23
Tabela 8. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Oxigênio Dissolvido (OD) nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta. ..	25
Tabela 9. Valores médios, máximos e mínimos de Clorofila <i>a</i> (Cla) e Feoftina (Feof) nas duas coletas realizadas.	25
Tabela 10. Concentrações de Nutrientes Nitrogenados, Sólidos Totais e Material em Suspensão (MS) encontrados nos pontos de coleta do mês de março/04.....	27
Tabela 11. Concentrações de Nutrientes Nitrogenados, Sólidos Totais e Material em Suspensão (MS) encontrados nos pontos de coleta do mês de outubro/04.	28
Tabela 12. Padrões de qualidade de água de acordo com a classe de uso segundo Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005.	32
Tabela 13. Valores-guia de Qualidade de Sedimento e Valores de Referência Regional para metais-traço.	52
Tabela 14. Data de coleta dos pontos estudados.	55
Tabela 15. Aparelhos utilizados para determinações <i>in loco</i> e suas especificações.....	57
Tabela 16. Variáveis analisadas no sedimento.	58
Tabela 17. Sistema de classificação de Attemberg.....	60

Tabela 18. Estatística descritiva das variáveis medidas <i>in loco</i> : OD (mg L ⁻¹), E _H (mV), pH, Temperatura (°C) e Profundidade (m).	63
Tabela 19. Estatística descritiva das médias dos teores de metais (mg kg ⁻¹).	66
Tabela 20. Estatística descritiva da relação $\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}]$ e $\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}]/\text{COT.}$. 71	
Tabela 21. Autovalores referentes aos 4 primeiros eixos da análise estatística tipo PCA.	73
Tabela 22. Comparação dos dados deste e outros trabalhos.....	78
Tabela 23. Classificação dos tamanhos de partículas proposta por Attemberg, e as classificações aceitas e citadas por Friedman e Sanders (1978) e por Suguio (1973).	78
Tabela 24. Valores-guia de qualidade de sedimento, Valores de Referência Regional, Teor médio encontrado por este trabalho e razão em relação a eles.	82
Tabela 25. Teor de metais no reservatório Rio Grande (mg kg ⁻¹) reportados em literatura e no presente trabalho.....	83

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Capítulo I Introdução Geral	1
1 Introdução	1
2 Local de Estudo: Reservatório do Rio Grande (Complexo Billings)	2
Capítulo II Caracterização Limnológica do Reservatório do Rio Grande	8
Resumo	8
Abstract	9
1 Introdução	10
2 Objetivos	11
3 Material e Métodos	11
3.1 Pontos amostrados	11
3.2 Metodologia de Campo	13
3.3 Índice de Estado Trófico (IET)	14
3.4 Análise Estatística	15
4 Resultados	16
4.1 Profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi e Profundidade máxima ..	16
4.2 Temperatura	17
4.3 pH	19
4.4 Condutividade Elétrica (CE)	21
4.5 Oxigênio Dissolvido (OD)	23
4.6 Clorofila <i>a</i> e Feoftina	25
4.7 Nutrientes, Sólidos Totais (ST) e Material em Suspensão (MS)	26
4.8 Índice de Estado Trófico (IET)	29
4.9 Análise estatística	30
5 Discussão	32
5.1 Preâmbulo: Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005	32
5.2 Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido	33
5.3 Clorofila <i>a</i> e Feoftina	35
5.4 Nutrientes, Sólidos Totais (ST) e Material em Suspensão (MS)	35
5.5 Índice de Estado Trófico (IET)	37
5.6 Análise Estatística	38
6 Conclusões	39
Capítulo III Biodisponibilidade de metais-traço em sedimento do Reservatório do Rio Grande, Represa Billings (SP)	40
Resumo	40
Abstract	42
1 Introdução	43

1.1	Metais	45
1.1.1	Metais essenciais	46
1.1.2	Metais não essenciais	47
1.2	Geoquímica dos Sedimentos	47
1.3	Valores-Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)	50
1.4	Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES)	52
2	Objetivos.....	54
3	Material e Métodos.....	54
3.1	Pontos amostrados.....	54
3.2	Metodologia de Coleta	56
3.3	Metodologias de Laboratório	58
3.4	Análises dos dados	60
3.4.1	<i>Critério de Qualidade de Sedimento segundo a USEPA</i>	60
3.4.2	<i>Cálculo da porcentagem de carbono</i>	61
3.4.3	<i>Análise do Componente Principal (PCA)</i>	62
4	Resultados.....	62
4.1	Temperatura, pH, E _H e Oxigênio Dissolvido.....	62
4.2	Matéria Orgânica e Granulometria	64
4.3	Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA).....	65
4.4	Metais Extraídos Simultaneamente (MES)	66
4.5	Relação MES - SVA.....	71
4.6	Análise Estatística	72
5	Discussão	76
5.1	Temperatura, pH, E _H e Oxigênio Dissolvido.....	76
5.2	Matéria Orgânica e granulometria.....	77
5.3	Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA).....	79
5.4	Metais Extraídos Simultaneamente (MES)	81
5.5	Relação MES - SVA.....	86
6	Conclusões.....	89
Capítulo IV Considerações Finais		91
Capítulo V Referências Bibliográficas		93
Glossário		103
Apêndices		107

Capítulo I Introdução Geral

1 Introdução

A água é um componente indispensável à vida e ao desempenho de diversas atividades econômicas e industriais. O Planeta Terra possui quase $\frac{2}{3}$ de sua superfície cobertos de água, dos quais menos de 1% representa água contida nos lagos de água doce, rios, no solo e no subterrâneo (HUTCHINSON, 1957; MARGALEF, 1983; ESTEVES, 1998; WETZEL, 2001), e uma fração ainda menor representa água potável.

Nos últimos 50 anos, a extração anual de água doce de lagos, rios e aquíferos triplicou e os crescimentos populacional e econômico continuam a incrementar a necessidade tanto por água quanto por serviços relacionados a ela (TUNDISI, 2003), o que faz dos recursos hídricos uma questão não só ecológica como também política, econômica e social.

Como parte importante do desenvolvimento sócio-econômico desde as primeiras civilizações até o presente (BAXTER, 1977), os reservatórios são utilizados como base para desenvolvimento regional (TUNDISI *et al.*, 1999). Entre os benefícios engendrados por um reservatório pode-se citar a geração de energia elétrica, o fornecimento de água para abastecimento público e para irrigação, a possibilidade de se praticar esportes náuticos, pesca e recreação (TUNDISI, 2003).

Por outro lado, o barramento do rio acarreta também efeitos negativos, dentre eles deslocamento de populações ribeirinhas (na construção da barragem), problemas de saúde pública (malária, esquistossomose, etc), perda de espécies nativas de peixes, perda da biodiversidade de rios, interferência no pulso de inundação, efeitos na composição química e física da água à montante e à jusante e degradação da qualidade da água (TUNDISI, 1999).

Os reservatórios são detectores sensíveis dos impactos antropogênicos, pois são ecossistemas artificiais que integram as conseqüências do uso e ocupação do solo dentro

dos limites da sua bacia de drenagem (TUNDISI, 1996). Portanto, devem ser monitorados e geridos de modo a terem o maior tempo útil e a melhor qualidade de água possível. Os princípios teóricos de ecologia aplicada ao manejo de reservatórios devem ter como objetivo final a compreensão de como esses ecossistemas respondem aos distúrbios, como eles se recuperam e como eles mudam no espaço e no tempo (TUNDISI *et al.*, 1999).

Neste sentido, a compreensão desse sistema ecológico deve enfatizar no entendimento dos processos que nele ocorrem e na sua evolução frente às influências antropogênicas. A persistência nessa abordagem deve continuar a produzir resultados teóricos e práticos que auxiliem na gestão do recurso e na otimização dos seus usos múltiplos (TUNDISI, 1999).

2 Local de Estudo: Reservatório do Rio Grande (Complexo Billings)

O Complexo Billings está localizado no estado de São Paulo, a oeste da capital do estado, entre as latitudes 23°42' e 23°45' S e entre as longitudes 46°27' e 46°42' W, a 746,5 m de altitude (TRINDADE, 1988; CETESB, 1996) (Figura 1). A área da bacia de drenagem do Complexo Billings (560 km²) é uma sub-bacia da bacia hidrográfica do Alto Tietê (5900 km²) e é limitada ao norte pelas áreas de drenagem dos rios Tamanduateí, Guaió e Taiaçupeba, todos afluentes do rio Tietê (CETESB, 1996). O reservatório possui capacidade máxima de 1,2 bilhões m³ e ocupa uma área de aproximadamente 127 km². Sua construção, em 1927, objetivou alimentar as turbinas da usina hidrelétrica de Henry Borden (Cubatão, SP). Em 1950, a instalação da barragem Edgar de Souza permitiu reverter as águas dos rios Pinheiros e Tietê, uma vez que o volume de água anterior não era suficiente para alimentar as turbinas (TRINDADE, 1988).

O perímetro da represa é irregular e sua conformação morfológica composta por um corpo central ligado a diversos braços. Sendo assim, cada reservatório da represa se comporta como um reservatório à parte, com características e dinâmica diferentes.

Atualmente, o Complexo Billings serve como sítio para estudos em diversas áreas de atuação, seja pela CETESB, por universidades, ONGs e empresas privadas na forma de relatório, alguns de reduzida circulação, não disponíveis à comunidade científica. Apesar desses diversos estudos, todos esses dados não se encontram compilados, e tratam dos compartimentos em separado, não discutindo a ecologia da represa de maneira holística.

Em 2003, um projeto intitulado QualiSed, desenvolvido em parceria entre a CETESB, a UFSCar e a UNICAMP, classificou o sedimento de diversas represas da Bacia do Tietê, quanto à contaminação por metais pesados e xenobióticos orgânicos. As represas foram classificadas em cinco grupos. A Classe A representou os menores índices de contaminação e a Classe E o mais alto grau de degradação. Por ser potencialmente degradado, o sedimento da Billings foi incluído na categoria C ou D (NASCIMENTO, 2003; SILVÉRIO, 2003).

Figura 1. Localização da Bacia do Complexo Billings (linha amarela) e da RMSP (mancha rosada).
Fonte: Capobianco (2002).

O Projeto "A represa Billings, um reservatório tropical urbano eutrofizado e as macrófitas aquáticas: aspectos ecológico e diagnóstico ambiental" levantou dados de qualidade de água da represa Billings como um todo, envolvendo estudos de nutrientes, perfis de temperatura, pH e condutividade elétrica, levantamento de macrófitas aquáticas, fitoplâncton e sedimentos (BRAIDOTTI *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2005; LOBO *et al.*, 2005; MARIANI *et al.*, 2005; NISHIMURA *et al.*, 2005; PADIAL *et al.*, 2005; POMPÊO *et al.*, 2005). Esses estudos indicam que o Complexo apresenta comprometimento na qualidade das águas e dos sedimentos, sendo classificada de meso a eutrófica. Além disso, apontam uma heterogeneidade espacial, observada horizontalmente, e diferenças de qualidade da água entre os braços que compõem o Complexo.

A CETESB realiza acompanhamentos tanto da água quanto do sedimento da Represa Billings. Na água, são avaliados pH, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), teor de nutrientes (nitrogenados e fosfatados), comunidade zooplanctônica e fitoplanctônica. No sedimento, são avaliados parâmetros químicos (concentração de metais e de compostos orgânicos), físicos (pH e granulometria), biológicos (zoobentos) e ecotoxicológicos (testes de toxicidade com *Hyaella azteca* e testes mutagênicos) (CETESB, 2005). Os dados relatam um ambiente eutrófico, contaminado com xenobióticos e com eventos de toxicidade aos organismos-teste.

Figura 2. Barragem Anchieta mostrando a diferença de cor entre as águas do Rio Grande (a direita) e da Billings (a esquerda). Fonte: Instituto Sócio Ambiental (ISA).

O Reservatório do Rio Grande possui aproximadamente 7,4 km² de área, 9 km de extensão e se localiza nos municípios de São Bernardo do Campo, Santo André, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra. Em 1981, esse reservatório foi isolado do corpo central da represa pela barragem Anchieta, sobre a qual passa a via Anchieta, com o objetivo de preservar a qualidade de suas águas (MAIER *et al.*, 1997; CAPOBIANCO, 2002) (Figura 2). Isso foi necessário porque, próximo à atual barragem, existe um ponto de captação de água da Sabesp, que na ETA Rio Grande produz 4,2 mil litros de água por segundo abastecendo 1,2 milhões de pessoas em Diadema, São Bernardo do Campo e parte de Santo André (SABESP, 2005).

Pompêo (2006) e Lobo *et al.* (2005) estudaram a água superficial do Reservatório Rio Grande por meio de imagens de satélite e classificaram o grau de trofia, seguindo índices de estado trófico para clorofila *a* e Disco de Secchi. Esses autores concluíram que existe uma heterogeneidade espacial, sendo a parte alta hipereutrófica, a parte média mesotrófica e a parte baixa oligotrófica (Figura 3).

Figura 3. Estado trófico no Reservatório Rio Grande calculado: a) por Clorofila *a* e estimado com imagem reflectância no vermelho e; b) por Disco de Secchi e estimado com imagem reflectância no verde, satélite CBERS-2. Fonte: Pompêo (2006).

A geologia do Reservatório do Rio Grande, também já foi matéria de estudo. Através da difratometria de raio X foram identificados os minerais com maior frequência de abundância no sedimento como sendo caulinita, vermiculita, illita, gibbsita e goethita, em ordem decrescente de importância (IPT, 2005) (Tabela 1).

Tabela 1. Minerais mais freqüentemente encontrados no sedimento do Reservatório do Rio Grande.
Fonte: IPT (2005).

Mineral	Fórmula
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Vermiculita	$(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Illita	$[\text{K}_{0,65}\text{A}^{*2,0}][\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH}_3)$
Goethita	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$

* A = álcalis

O Reservatório do Rio Grande é aproveitado para usos múltiplos, servindo de local de recreação (esportes náuticos e balneário), pesca e abastecimento público. Além disso, serve como receptor de dejetos industriais e domésticos, oriundos da cidade de Ribeirão Pires e de redes clandestinas. Por ser um reservatório de água estratégico para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), o Rio Grande deve ser sítio de constante acompanhamento da qualidade de suas águas e sedimento.

Capítulo II Caracterização Limnológica do Reservatório do Rio Grande

Resumo

O Reservatório do Rio Grande faz parte do Complexo Billings, apesar de ser separado do Corpo Central pela barragem Anchieta. Esse reservatório está localizado na Região Metropolitana de São Paulo e é aproveitado para usos múltiplos, incluindo abastecimento público, recreação, lazer e corpo receptor de dejetos industriais e domésticos. No presente trabalho, foi estudada a coluna d'água de 6 pontos de coleta ao longo desse reservatório, em duas excursões a campo, uma em março e outra em outubro de 2004. Foram feitas medições de pH, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), transparência da coluna d'água, material em suspensão, sólidos totais, clorofila *a*, feofitina e compostos nitrogenados. Os dados foram tratados estatisticamente por meio de análise multivariada não paramétrica tipo PCA. Durante o mês de março, houve estratificação térmica, de pH e de condutividade elétrica. No mês de outubro houve maiores concentrações de clorofila *a* e menor transparência do disco de Secchi. O Índice de Estado Trófico, calculado a partir da clorofila *a* e a partir da profundidade do disco de Secchi, revelaram um ambiente meso a eutrófico. Foram registrados teores de NH_4^+ , OD e clorofila *a* referentes a classes de uso menos nobres, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005. A análise estatística mostrou que os dois primeiros eixos explicam 55% da variância dos dados. O nitrogênio total e o pH são as variáveis que mais contribuem para compor os eixos 1 e 2, respectivamente, refletindo a importância do estado trófico para a caracterização do reservatório e a carga de esgoto que o corpo d'água recebe. Os pontos de amostragem se segregaram de acordo com a data de coleta, sem demonstrar padrão no sentido montante-jusante.

Palavras-chave: nutrientes, Rio Grande, perfil, coluna d'água.

Abstract

The Rio Grande branch is a part of Billings Complex and is isolated from the central body by Anchieta Dam. This reservoir is located in São Paulo Metropolitan Region and has multiple uses, including water supply, recreation, leisure, receptor of domestic and industrial wastewater. At the present work, the water column was studied in 6 stations along the reservoir, in two different days (one in March and the other in October, 2004). We measured pH, temperature, electric conductivity, dissolved oxygen (DO), transparence of water column, suspended material, total solid, chlorophyll *a*, feofitin, nitrogenated substances. The data was treated by means of a PCA, a multivariate non-parametric analysis. During March, the water column was stratified because of temperature, pH and electric conductivity. During October, there were higher chlorophyll *a* concentrations and lower transparence. Trofic State Index was calculated from chlorophyll *a* and from Secchi disc data, and showed a meso to eutrophic environment. Some NH_4^+ , DO and chlorophyll *a* concentrations are those of classes designated for less noble uses according to Brazilian law CONAMA n° 357 of 17/03/2005. The statistical analysis showed that the first two axis where responsible for 55% of the total data variance. Total nitrogen and pH were the variables that contributed most for the composition of axis 1 and 2. This reflects the importance of trofic state for the reservoir's characteristics. The stations were segregated according to the sampling date, with no high-low direction pattern.

Key-words: nutrient, Rio Grande reservoir, water column.

1 Introdução

Economicamente, a construção de reservatórios acarreta em benefícios, pois é possível obter água para práticas agrícolas e industriais de maneira homogênea ao longo do ano. Somado a isso, o barramento em si melhora a qualidade da água para usos domésticos e industriais, uma vez que cria um ambiente propício para a decantação de sólidos em suspensão (BAXTER, 1977). No entanto, há também alterações quanto às características físicas e químicas da água, o que, conseqüentemente, traz repercussões para a biota.

A escala espacial, tanto vertical quanto horizontal, é um aspecto importante nos reservatórios, pois o barramento do rio confere a esses sistemas características intermediárias entre ambiente de água corrente e de água parada. De fato, é possível identificar zonas ribeirinha (lóticas), lacustre (lêntica), de transição (entre lótica e lêntica), pequenas baías e águas rasas com vegetação (TUNDISI, 1996).

Nos reservatórios, a região mais profunda, em geral, se localiza próximo à barragem e as águas correntes provenientes do tributário não se dissipam em locais rasos, como é o caso de lagos naturais. A água de entrada muitas vezes tem temperatura e conteúdo de sólidos suspensos e dissolvidos diferente da água represada, o que provoca diferenças de densidade entre elas. Em conseqüência, as duas águas demoram a se misturar, formando correntes que podem fluir superficialmente, subsuperficialmente ou profundamente, o que acentua a heterogeneidade longitudinal do reservatório (BAXTER, 1977). As massas d'água com diferentes densidades possibilitam a formação de correntes sobrepostas horizontalmente e a desestratificação térmica permite a circulação vertical, criando assim compartimentos, os quais estão conectados entre si (TUNDISI *et al.*, 1999).

Além das características morfométricas do reservatório, o gerenciamento da barragem e dos usos do reservatório influencia na dinâmica da água, tanto horizontal quanto verticalmente. A altura da tomada d'água, as variações no nível d'água e o tempo de residência da água são exemplos desses fatores operacionais (BAXTER, 1977; STRASKRABA *et al.*, 1993).

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a coluna d'água do Reservatório do Rio Grande (Complexo Billings) em duas épocas do ano, visando melhor compreensão dos processos que nele ocorrem tanto no perfil vertical quanto longitudinal. Este trabalho é uma contribuição ao projeto *"A represa Billings, um reservatório tropical urbano eutrofizado e as macrófitas aquáticas: aspectos ecológico e diagnóstico ambiental"*, aprovado e financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) sob a coordenação do Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo, (processo nº 2002/13376-4), e deve servir de base para futuros estudos.

3 Material e Métodos

3.1 Pontos amostrados

Foram feitas coletas em 6 estações ao longo do Reservatório do Rio Grande (Figura 4), em duas épocas do ano. A primeira coleta aconteceu em 09/03/2004 e a segunda em 29/10/2004. Os pontos de coleta foram georreferenciadas com sistema de coordenadas UTM, Datum Sad69 e meridiano central W45°00, dados obtidos por GPS (marca Garmin, modelo GPS 72) de modo não-diferencial (Tabela 2).

Figura 4. Localização da Bacia do Complexo Billings no Estado de São Paulo, localização do Reservatório do Rio Grande e dos pontos de coleta.

Tabela 2. Pontos amostrados e coordenadas geográficas respectivas.

Ponto	GPS (UTM)	Ponto	GPS (UTM)
1	354595	4	349068
	7374612		7371912
2	352510	5	346958
	7374562		7370978
3	350885	6	344791
	7373375		7370778

3.2 Metodologia de Campo

Foram feitas medições *in loco* de pH, temperatura e condutividade da coluna d'água através de sonda multiparâmetros, marca SYI, modelo 63/100 FT. Para as coleta em profundidade de nutrientes, oxigênio dissolvido, sólidos em suspensão e totais, foi utilizada Garrafa de Van Dorn. A transparência da coluna d'água foi avaliada pela profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi com diâmetro de 35 cm. As variáveis analisadas bem como a metodologia empregada se encontram descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Variáveis analisadas na água com seus respectivos Limites de Detecção do Método empregado, unidade de medida e referência.

Variável	Limite de Detecção do Método	Unidade	Método	Referência
Material em Suspensão Total (MS)		%	Gravimétrico	Teixeira et al. (1962)
Sólidos Totais (ST)		mg L ⁻¹	Gravimétrico	
Nitrogênio total (NT)		µg L ⁻¹	Espectrofotométrico	Mackereth <i>et al.</i> (1978)
Nitrito (N-NO ₃ ⁻)	<8,0	µg L ⁻¹	Espectrofotométrico	Mackereth <i>et al.</i> (1978)
Nitrato (N-NO ₂ ⁻)	<5,0	µg L ⁻¹	Espectrofotométrico	Mackereth <i>et al.</i> (1978)
Amônio dissolvido (N-NH ₄ ⁺)	<4,2	µg L ⁻¹	Espectrofotométrico	Koroleff (1976)
Oxigênio dissolvido		mg L ⁻¹	Titulométrico	Golterman <i>et al.</i> (1978)
Clorofila a e Feoftina		µg L ⁻¹	Espectrofotométrico	Wetzel e Likens (1991) e Lorenzen (1967)
Temperatura		°C	Sonda multiparâmetros	
Condutividade Elétrica (CE)		µS cm ⁻¹	Sonda multiparâmetros	
pH		pH	Sonda multiparâmetros	
Transparência		m	Desaparecimento do Disco de Secchi	

3.3 Índice de Estado Trófico (IET)

A fim de analisar a trofia do ambiente, foi aplicado o Índice de Estado Trófico de Carlson modificado por Toledo *et al.* (1983). Foram usados dados de clorofila *a* e de profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi. Quanto à clorofila *a*, foram usados somente os dados referentes à superfície.

Para o cálculo do IET usando dados de clorofila (IET_{cla}), Toledo *et al.* (1983) sugerem:

$$IET(cla) = 10 \times \left(6 - \frac{2,04 - 0,695 \ln cla}{\ln cla} \right),$$

onde *cla* representa o teor de clorofila *a*.

Para o cálculo do IET calculado a partir da profundidade do desaparecimento do disco de Secchi (IET_{secchi}), Toledo *et al.* (1983) sugerem:

$$IET(s) = 10 \times \left(6 - \frac{0,64 + \ln s}{\ln 2} \right),$$

onde *s* representa a profundidade de desaparecimento do disco de Secchi em metros.

Ainda segundo esses autores, partir do IET, o ambiente aquático pode ser classificado como:

- a) oligotrófico se $IET < 44$;
- b) mesotrófico se $44 < IET < 54$;
- c) eutrófico se $IET > 54$.

3.4 Análise Estatística

Os dados foram tratados estatisticamente, com o objetivo de se realizar uma análise exploratória. Para tal, utilizou-se análise multivariada Análise dos Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis). Para construir a matriz os dados foram padronizados, todos variando entre 0 e 1, sendo 0 correspondente ao valor mínimo e 1 ao máximo dentro de cada conjunto de variáveis (ranging), a fim de conferir pesos iguais a cada parâmetro analisado (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998; PARINET *et al.*, 2004).

Para gerar a matriz da PCA, os pontos de coleta e suas profundidades foram codificados: número para o número do ponto e letra para a profundidade. A numeração dos pontos foi iniciada no ponto 1 da primeira coleta (mês de março) e seguiu sucessivamente (2 para ponto 2, 3 para ponto 3, etc). Para o ponto 1 da segunda coleta, a numeração continuou a seqüência da primeira coleta, sendo atribuído o número 7 (Tabela 4).

Tabela 4. Código dos pontos de coleta e da altura na coluna d'água usados para gerar a matriz de PCA.

Primeira coleta (março/04)		Segunda coleta (outubro/04)	
Código	Número Original	Código	Número Original
1a	Ponto 1, superfície	7a	Ponto 1, superfície
2a; 2b	Ponto 2, superfície; fundo	8a; 8b	Ponto 2, superfície; fundo
3a; 3b; 3c	Ponto 3, superfície; meio; fundo	9a; 9b; 9c	Ponto 3, superfície; meio; fundo
4a; 4b; 4c; 4d	Ponto 4 superfície; meio; meio; fundo	10a; 10b; 10c; 10d	Ponto 4 superfície; meio; meio; fundo
5a; 5b; 5c	Ponto 5, superfície; meio; fundo.	11a; 11b; 11c; 11d	Ponto 5, superfície; meio; meio; fundo.
6a; 6b; 6c; 6d	Ponto 6 superfície; meio; meio; fundo	12a; 12b; 12c; 12d	Ponto 6 superfície; meio; meio; fundo

4 Resultados

No mês de março, a temperatura do ar no início da coleta era de aproximadamente 27 °C, com poucas nuvens no céu. Já em outubro, a temperatura inicial do ar era de 23 °C e o clima estava parcialmente nublado.

4.1 Profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi e Profundidade máxima

A profundidade do desaparecimento do disco de Secchi e a profundidade máxima dos pontos amostrados estão dispostos na Figura 5. Em outubro, o nível d'água se mostrou mais alto comparado a março, já que a profundidade média registrada foi maior. Isso foi observado em todos os pontos de coleta.

No ponto 1, em março, não foi feita medida de profundidade máxima nem de desaparecimento do disco de Secchi. Quanto a essa variável, houve maiores médias em outubro, apesar de a profundidade máxima de desaparecimento ter sido registrada em março, no ponto 6, próximo à barragem.

Figura 5. a) Profundidade do desaparecimento do disco de Secchi (cm) e; b) Profundidade máxima nos pontos de coleta (m).

4.2 Temperatura

As temperaturas da água registradas durante o mês de outubro foram menores do que as temperaturas do mês de março. Em outubro, a diferença entre a temperatura de fundo e a de superfície foi menor quando comparado ao mês de março. A temperatura variou de 20,7 °C (no fundo, no ponto 2) a 26,3 °C (na superfície, no ponto 5), durante a coleta realizada em março, e de 19,3 °C (no fundo, no ponto 6) a 21,1 °C (na subsuperfície, no ponto 3) em outubro. Neste mesmo mês, o valor máximo da diferença entre a temperatura de superfície e fundo foi de 1,3 °C no ponto 6, contra 5,3 °C em março no ponto 4 (Tabela 5). No mês de março, a coluna d'água apresentou-se estratificada em todos os pontos. Já em outubro, foram observadas micro-estratificações nos pontos 3, 4, 5 e 6 (Figura 6).

Figura 6. Perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.

Tabela 5. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Temperatura, nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.

		Pontos					
		1	2	3	4	5	6
09/03/04	Temperatura						
	Máxima	24,0	25,6	25,7	26,1	26,3	26,1
	Mínima	24,0	20,7	20,7	20,8	21,5	22,3
	Média	24,0	23,9	23,8	24,0	24,2	24,49
	max-min	0	4,9	5,0	5,3	4,8	3,8
29/10/04	Temperatura						
	Máxima	20,2	20,8	21,1	21	21	20,6
	Mínima	20,2	20,1	20,2	20,1	20,1	19,3
	Média	20,2	20,3	20,3	20,7	20,7	20,5
	max-min	0	0,7	0,9	0,9	0,9	1,3

4.3 pH

Os maiores valores de pH de superfície foram registrados em março, com exceção no ponto 5, no qual o maior valor de superfície correspondeu à coleta de outubro (Figura 7). Em março, o valor mínimo de pH registrado foi de 6,40, no ponto 1, e o máximo foi de 8,73, no ponto 2, a 0,5 m de profundidade. Já em outubro, o menor valor de pH foi de 7,06, no ponto 4, a 8,0 m de profundidade, enquanto o maior valor registrado foi de 8,45, no ponto 1. A maior diferença entre o pH de superfície e o de fundo aconteceu durante a coleta de março, o que mostra que também quanto ao pH em março havia maior estratificação quando comparada a outubro (Tabela 6).

De maneira geral, o pH teve tendência de diminuição da superfície para o fundo, tanto na coleta de março quanto na de outubro.

Figura 7. Perfil de pH nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.

Tabela 6. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de pH nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.

		Pontos					
		1	2	3	4	5	6
09/03/04	pH						
	Máxima	6,40	8,73	8,63	8,21	8,30	8,35
	Mínima	6,40	6,10	6,45	6,25	6,27	6,33
	Média	6,40	7,44	7,65	7,33	7,42	7,26
	max-min	0	2,63	2,18	1,96	2,03	2,02
29/10/04	pH						
	Máxima	8,45	8,34	7,74	8,04	8,04	7,94
	Mínima	8,45	7,24	7,06	7,05	7,27	7,13
	Média	8,45	7,65	7,61	7,73	7,73	7,8
	max-min	0	1,10	0,68	1,01	0,77	0,81

4.4 Condutividade Elétrica (CE)

A CE assumiu menores valores, em geral, durante a coleta de março. Nos pontos mais a montante, a diferença entre as medidas de CE das duas coletas são mais pronunciadas. Essa diferença diminui à medida que se aproxima da barragem (ponto 6) (Figura 8). Em outubro, o valor máximo de CE registrado foi de $308,5 \mu\text{S cm}^{-1}$, a 0,7 m de profundidade, no ponto 2, e o valor mínimo foi de $237,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, a 2 m de profundidade, no ponto 6. Já em março, o valor máximo foi de $250,3 \mu\text{S cm}^{-1}$, a 5 m de profundidade no ponto 6, e o menor valor foi de $104,7 \mu\text{S cm}^{-1}$, a 6 m de profundidade, no ponto 3 (Tabela 7). De modo geral, os valores de CE diminuem em direção ao fundo.

Figura 8. Perfil de Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.

Tabela 7. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Condutividade Elétrica (CE) nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.

		Pontos					
		1	2	3	4	5	6
9/3/04	CE						
	Máxima	94,1	191,0	216,0	232,2	240,0	250,3
	Mínima	94,1	158,0	104,7	120,0	151,6	214,7
	Média	94,1	184,1	186,3	212,5	218,8	234,3
	max-min	0	33,0	111,3	112,2	88,4	35,6
29/10/04	CE						
	Máxima	330,0	308,5	298,8	246,7	246,7	245,7
	Mínima	330,0	303,4	290,7	236,2	236,2	233,5
	Média	330,0	305,0	294,4	246	246	239,5
	max-min	0	5,1	8,1	10,5	10,5	12,2

4.5 Oxigênio Dissolvido (OD)

O mês de março teve maiores concentrações de OD (Figura 9), com maiores teores nas profundidades superficiais e subsuperficiais. Nesse mês, o máximo de teor de OD registrado foi referente ao 2, a 0,0 m de profundidade (9,70 mg L⁻¹), e o mínimo foi no ponto 6, a 7,0 m (1,28 mg L⁻¹). O ponto 6, no mês de março, foi o único no qual a concentração de OD no fundo foi superior ao teor de OD da profundidade média. Na coleta do mês de outubro, o teor máximo registrado foi no ponto 4, a 2,0 m de profundidade (8,09 mg L⁻¹) e o mínimo no ponto 1, a 0,0 m (3,89 mg L⁻¹). Nesse mês, as diferenças entre a concentração de OD na superfície e no fundo de cada ponto são menores quando comparadas ao mês de março. A Tabela 8 mostra os teores máximos e mínimos de OD nos pontos amostrados em março e em outubro.

Figura 9. Perfil de Oxigênio Dissolvido (OD) (mg L⁻¹) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.

Tabela 8. Valores máximo, mínimos, médios e a diferença entre o máximo e o mínimo de Oxigênio Dissolvido (OD) nos pontos amostrados, nas duas datas de coleta.

			Pontos					
			1	2	3	4	5	6
09/03/04	OD (mg L ⁻¹)	Média	8,25	8,58	7,43	6,77	5,96	6,54
		Máximo	8,25	9,70	9,48	8,58	8,24	8,38
		Mínimo	8,25	6,36	4,16	3,35	2,00	1,28
		max-min	0,00	3,35	5,32	5,23	6,24	7,10
28/10/04	OD (mg L ⁻¹)	Média	3,89	6,41	7,20	7,42	6,85	6,46
		Máximo	3,89	7,06	7,78	8,09	7,66	7,97
		Mínimo	3,89	5,73	6,55	6,74	6,13	4,49
		max-min	0,00	1,33	1,23	1,35	1,53	3,47

4.6 Clorofila *a* e Feoftina

De modo geral, o mês de outubro possui maiores teores de clorofila *a* e de feoftina, sendo o máximo registrado de 46,13 µg L⁻¹ no ponto 3, na superfície (Tabela 9). Já no mês de março, o valor máximo de clorofila *a* registrado foi de 25,40 µg L⁻¹ no ponto 2 a 1,0 m de profundidade, e o mínimo foi de 3,66 µg L⁻¹, no ponto 1 na superfície. Em março foram observadas maiores concentrações médias de feoftina em relação à clorofila *a*. Em outubro, foi observado o inverso. No ponto 6, clorofila *a* e feoftina tiveram padrão mais homogêneo da superfície ao fundo, tanto na coleta de março quanto na de outubro (Figura 10).

Os teores de feoftina tiveram padrão inverso aos teores de clorofila *a*.

Tabela 9. Valores médios, máximos e mínimos de Clorofila *a* (Cla) e Feoftina (Feof) nas duas coletas realizadas.

		média	desvio padrão	Valor máximo	Ponto de valor máximo	Valor mínimo	Ponto de valor mínimo
09/03/04	Cla	11,65	6,22	25,40	2 a 1,0 m	3,66	1 a 0,0 m
	Feof	13,41	7,47	34,52	3 a 2,0 m	5,6	6 a 3,0 m
28/10/04	Cla	25,14	13,44	46,13	3 a 0,0 m	4,81	1 a 0,0 m
	Feof	13,44	6,96	25,35	4 a 8,0 m	1,71	3 a 0,0 m

Figura 10. Perfil de Clorofila *a* (Cla) ($\mu\text{g L}^{-1}$) e de Feofitina (Feof) ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados, nas duas coletas realizadas: a) Ponto 2; b) Ponto 3; c) Ponto 4; d) Ponto 5; e) Ponto 6.

4.7 Nutrientes, Sólidos Totais (ST) e Material em Suspensão (MS)

Na coleta do mês de outubro, o Reservatório Rio Grande mostrou-se mais enriquecido de nutrientes, com maiores teores médios de NO_3^- , NO_2^- e NT, quando

comparado à coleta do mês de outubro (Tabela 10 e 11). O NH_4^+ foi o único nutriente cuja concentração foi superior no mês de março.

No mês de março, o NO_3^- variou de 73,70 $\mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 1, na superfície, a 522,30 $\mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 6 a 7,0 m de profundidade. O NO_2^- teve mais da metade dos valores registrados abaixo do limite de detecção do método durante a coleta do mês de março. O teor máximo desse nutriente foi de 12,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, e o mínimo de 2,10 $\mu\text{g L}^{-1}$. O NH_4^+ teve uma ampla faixa de variação de valores, desde abaixo do limite de detecção do método até 1026,90 $\mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 6, a 11,0 m de profundidade. Nos pontos 4, 5 e 6, só a água de fundo continha esse nutriente.

Em março, os ST tiveram valor máximo de 190,5 mg L^{-1} , no ponto 4, a 8,0 m de profundidade, e mínimo de 95,0 mg L^{-1} , no ponto 3, a 5,0 m de profundidade. Já o MS teve valor máximo de 11,5 mg L^{-1} , no ponto 1, na superfície, e mínimo de 0,5 mg L^{-1} , no ponto 6 a 7,0 m.

Tabela 10. Concentrações de Nutrientes Nitrogenados, Sólidos Totais e Material em Suspensão (MS) encontrados nos pontos de coleta do mês de março/04.

	Pontos	Prof.	N-NO3	N-NO2	N-NH4	NT	ST	MS
		(m)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})
9/03/2004	P1	0,0	73,70	<5,0	430,80	615,07	-	11,50
	P2	0,0	386,50	10,40	14,80	577,47	108,5	6,75
		1,0	276,10	11,20	15,70	566,33	100,0	6,00
		3,5	315,70	12,00	571,00	667,29	106,0	6,50
	P3	0,0	281,70	8,20	<4,2	497,4	125,5	6,75
		2,0	324,20	6,70	<4,2	514,8	147,5	4,75
		5,0	358,20	8,90	834,30	657,54	94,5	6,75
	P4	0,0	334,10	<5,0	<4,2	549,57	147,0	2,50
		2,0	391,40	<5,0	<4,2	454,29	131,0	4,50
		5,0	334,80	<5,0	<4,2	493,99	152,0	4,00
		8,0	223,70	5,20	777,00	637,89	190,5	6,67
	P5	0,0	304,40	<5,0	<4,2	266,72	159,5	3,50
		4,0	233,60	<5,0	<4,2	493,99	169,5	3,25
		8,0	438,10	10,20	425,90	594,23	163,0	6,50
	P6	0,0	336,90	<5,0	<4,2	590,26	158,0	2,75
		3,0	329,20	<5,0	<4,2	604,15	150,5	2,25
		7,0	522,30	<5,0	36,60	591,25	157,0	0,50
		11,0	346,10	<5,0	1.026,90	557,51	156,0	5,00
	Média		322,82	7,75	459,22	551,65	142,1	5,02
	Desvio Padrão		93,39	3,50	379,34	92,74	26,9	2,49
	Máximo		522,30	12,00	1026,90	667,29	190,5	11,50
	Mínimo		73,70	2,10	14,80	266,72	94,5	0,50

No mês de outubro, o maior teor de NO_3^- registrado foi de $729,95 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto 5 a 8,0 m de profundidade, e o menor teor foi de $171,28 \mu\text{g L}^{-1}$, referente ao ponto 1, na superfície. De modo geral, nesse mês, os maiores teores registrados de NO_2^- foram no fundo nos pontos 3 e 4. O valor máximo atingiu $158,31 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto 3, no fundo, e o mínimo $25,54 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto 1, superfície.

Quanto ao NT, o maior valor médio foi registrado no mês de outubro ($782,82 \mu\text{g L}^{-1}$), quando o valor máximo foi de $1.383,51 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto 2, superfície, e o mínimo de $268,31 \mu\text{g L}^{-1}$. Já em março, o valor médio foi de $551,65 \mu\text{g L}^{-1}$. O valor máximo de NT do mês de março, $667,29 \mu\text{g L}^{-1}$, representou aproximadamente a metade do valor máximo do mês de outubro. Já o valor mínimo ($266,72 \mu\text{g L}^{-1}$) ficou próximo ao valor registrado em outubro.

Tabela 11. Concentrações de Nutrientes Nitrogenados, Sólidos Totais e Material em Suspensão (MS) encontrados nos pontos de coleta do mês de outubro/04.

	Pontos	Prof.	N-NO3	N-NO2	N-NH4	NT	ST	MS
		(m)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})
28/10/2004	P1	0,0	171,28	25,54	678,58	1037,22	163,2	10,00
	P2	0,0	462,24	38,60	678,58	1.303,93	148,4	8,60
		1,0	462,88	40,68	194,29	678,02	144,8	9,60
		3,5	608,36	30,59	203,03	1.383,51	149,6	9,60
	P3	0,0	624,13	111,31	<4,2	815,14	143,6	7,40
		2,0	690,39	93,85	236,65	1.039,35	142,4	7,60
		5,0	463,52	158,31	<4,2	1.214,82	144,0	8,80
	P4	0,0	503,89	147,91	3,73	646,64	124,8	4,60
		2,0	503,89	141,23	<4,2	852,74	126,4	6,40
		5,0	480,82	150,74	7,96	730,19	126,8	5,80
		8,0	489,79	156,83	14,31	500,41	124,4	5,80
	P5	0,0	433,64	75,82	<4,2	631,32	78,4	4,60
		2,0	432,79	78,04	<4,2	621,57	117,2	5,00
		4,0	437,87	74,33	5,30	681,45	115,6	4,40
		8,0	729,95	75,22	1,07	751,08	122,8	4,20
	P6	0,0	269,33	40,50	7,25	268,31	114,4	3,80
		3,0	194,99	39,07	7,97	550,55	112,0	4,20
		7,0	190,50	37,05	10,09	544,98	111,6	4,20
		11,0	253,31	36,45	68,26	617,39	112,4	4,80
	Média		442,29	81,69	151,22	782,56	127,5	6,28
	Desvio Padrão		163,53	48,44	238,74	291,58	19,5	2,15
	Máximo		729,95	158,31	678,58	1.383,51	163,2	10,00
	Mínimo		171,28	25,54	1,07	268,31	78,4	3,80

4.8 Índice de Estado Trófico (IET)

O IET calculado a partir da profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi (IETsecchi) variou, em março de 43,99 (ponto 6) a 51,97 (ponto 2). Em outubro, o valor mínimo foi de 44,63 (pontos 6) e o máximo de 57,43 (pontos 1). Já o IET calculado a partir do teor de clorofila *a* (IETcla) variou, em março, de 43,58 (pontos 1) a 60,90 (pontos 3) e, em outubro, de 46,32 (ponto 1) a 68,99 (pontos 6) (Figura 11). Esses valores classificam o reservatório Rio Grande como mesotrófico em toda a sua extensão para os cálculos feitos com dados do disco de Secchi, no mês de março. O restante dos valores de IET classificam o reservatório como meso a eutrófico (TOLEDO *et al.*, 1983).

As linhas de tendência apontam decréscimo da trofia no sentido montante-jusante, para IETsecchi, tanto no mês de março como de outubro. Já o IETcla mostrou maiores valores de trofia maiores no meio do reservatório e linhas de tendência crescentes no sentido montante-jusante.

Figura 11. Índice de Estado Trófico modificado por Toledo *et al.* (1983) e linha logarítmica de tendência a) calculado a partir da profundidade de desaparecimento do Disco de Secchi (IETsecchi) e; b) calculado a partir do teor de clorofila *a* (IETcla).

4.9 Análise estatística

A análise estatística tipo PCA (Figura 12) mostrou que 55% da variância dos dados pode ser explicada pelos 2 primeiros eixos, sendo que o eixo 1 tem maior contribuição de NT e o eixo 2 do pH. O vetor que apresentou melhor correlação com o NT foi a feoftina, seguido do MS (correlação positiva) e da temperatura (correlação negativa).

CE = Condutividade Elétrica; Cla = Clorofila *a*; Feo = Feoftina; NH4 = Amônio; NT = Nitrogênio Total; pH = pH; O2 = Oxigênio Dissolvido; ST = Sólidos Totais; Temp = Temperatura.

Figura 12. Interpolação entre os autovalores das variáveis e das amostras de água nos dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais.

Os dados referentes à primeira coleta, de modo geral, se posicionaram do lado esquerdo do gráfico, enquanto os dados da segunda coleta, do lado direito. Na primeira coleta, as variáveis OD e temperatura foram mais importantes para explicar a variação dos dados, enquanto para a segunda foram NT, feofitina e clorofila *a*.

As amostras coletadas em profundidade na coleta de março, junto com o ponto 1 desse mesmo lote de dados, tiveram influência positiva do vetor de NH_4^+ e negativa do vetor de pH para seu posicionamento na PCA. Para a maioria das amostras superficiais dessa coleta, o vetor mais importante foi o da temperatura.

5 Discussão

5.1 Preâmbulo: Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005

Com o intuito de regulamentar os padrões de qualidade de água no Brasil, foi promulgada em 2005 a resolução CONAMA n° 357 de 17/03/05 (BRASIL, 2005). Essa resolução fornece os limites de padrões a serem medidos em corpos d'água dentro de acordo com 5 classes, definidas com base em seus usos preponderantes. A classe especial e a classe I e II são para usos mais nobres (abastecimento humano, dessedentação de animais e proteção da vida aquática), com diferentes graus de tratamentos. A classe III também pode ser destinada a abastecimento humano, desde que tratada com processos convencional ou avançado. Já a classe IV é destinada somente à harmonia paisagística e à navegação. Os padrões estabelecidos para cada uma das classes de uso estão dispostos na Tabela 12.

O enquadramento dos corpos hídricos do estado de São Paulo foi feito através do Decreto Estadual n° 10.755 de 22/11/1977 (SÃO-PAULO, 1977). Segundo essa legislação, o reservatório Rio Grande foi enquadrado na classe II.

Tabela 12. Padrões de qualidade de água de acordo com a classe de uso segundo Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005.

Padrão	Unidade	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
OD*	mg L ⁻¹	> 6.0	> 5.0	> 4.0	> 2.0
pH		6.0 to 9.0	6.0 to 9.0	6.0 to 9.0	6.0 to 9.0
Clorofila <i>a</i>	µg L ⁻¹	< 10.0	< 30.0	< 60	
Nitrato	mg L ⁻¹	< 10.0	< 10.0	< 10.0	
Nitrito	mg L ⁻¹	< 1.0	< 1.0	< 1.0	
N amoniacal	mg L ⁻¹	< 3.7 (pH ≤ 7.5) < 2.0 (7.5 < pH ≤ 8.0) < 0.5 (pH > 8.0)	Idem classe I	13.3 (pH ≤ 7.5) 5.6 (7.5 < pH ≤ 8.0) 2.2 (8.0 < pH ≤ 8.5) 1.0 (pH > 8.5)	

*em todas as amostras

5.2 Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido

Maier *et al.* (1997), em estudo sobre o comportamento diurno da coluna d'água no Rio Grande feito em fevereiro de 1982, observaram estratificação térmica de superfície, a qual era destruída por curtos períodos de circulação desencadeados por eventos meteorológicos como vento e chuva. Esses autores destacaram a importância do ciclo diurno na circulação da massa d'água desse reservatório. O mesmo padrão polimítico foi encontrado em outros reservatórios rasos como o Lago Monte Alegre (Ribeirão Preto, SP) (ARCIFA, 1999) e o reservatório do Monjolinho (São Carlos, SP) (NOGUEIRA & MATSUMURA-TUNDISI, 1994). No presente trabalho, a estratificação térmica mostrou-se mais acentuada durante o mês de março, o que pode ser explicado pelas maiores temperaturas atmosféricas registradas nesse período, correspondente ao fim do verão. O calor aumenta a temperatura das camadas superiores da coluna d'água, provocando a formação de uma termoclina. No entanto, essa condição representa um estado momentâneo e não duradouro, dada à importância do ciclo diurno em seu padrão de estratificação (MAIER *et al.*, 1997). Para melhor entender a sazonalidade intrínseca ao ecossistema em questão, seria necessária outra estratégia de coleta que evidenciasse os ciclos diurnos e as diferenças entre os padrões registrados em diferentes épocas do ano. Como exemplo, poderia haver coletas concentradas na estação quente/chuvosa e na estação fria/seca.

A temperatura influencia na densidade da água, na capacidade de saturação de OD, no pH e na CE. Por isso, esses fatores físico-químicos, de modo geral, acompanham a tendência da temperatura. Neste trabalho, na coleta do mês de março, mostrou estratificações mais pronunciadas também para pH, OD e CE.

O pH, no mês de março, teve valores mais alcalinos nas profundidades subsuperficiais, especialmente no ponto 2, 4 e 5. Esse fato pode ser devido à atividade fotossintética, que retira CO_2 e HCO_3^- da água e mexe com o sistema tampão do carbonato (WETZEL, 2001). Por consequência, há aumento do pH da água.

Segundo os padrões de qualidade de água estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005 (BRASIL, 2005), os valores de pH devem estar entre 6,00 e 9,00 (Tabela 12). Todas as medidas de pH feitas neste trabalho estão em conformidade com a legislação.

De acordo com a CETESB (2005), a média de leituras superficiais de CE feitas entre 1994 e 2003 no ponto de captação da ETA Rio Grande, próxima ao ponto 6 deste trabalho, é de $255,0 \mu\text{S cm}^{-1}$. Em 2004, essa média foi de $241,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ (CETESB, 2005). O presente trabalho encontrou valores próximos aos descritos pela CETESB, sendo a média do perfil no ponto 6 de $234,4 \mu\text{S cm}^{-1}$ em março e $239,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ em outubro.

Referente ao ponto 2 deste trabalho, dados históricos (1994 a 2003) registrados pela CETESB (2005) apontam média de $300,0 \mu\text{S cm}^{-1}$. A média durante o ano de 2004 foi de $269,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, no mesmo local. No presente trabalho, a CE medida no mês de outubro no ponto 2 está em conformidade com a média histórica. No entanto, para o mês de março, a média da CE do perfil do ponto 2 foi de $184,1 \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo a CE na superfície de $190,1 \mu\text{S cm}^{-1}$. Esse valor é inferior aos reportados pela CETESB.

OD também acompanhou a tendência da temperatura, com diminuição da superfície em direção ao fundo. Apesar de o teor de OD do mês de outubro ter menor média, no mês de março houve locais onde o OD foi inferior a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,28 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto 6 a 7,0 m de profundidade). Essa concentração baixa afeta o desenvolvimento de camarões em tanques de criação (ARANA, 1997), portanto, devem estar influenciando a biota local. Em outros 2 locais (ponto 5 a 8,0 m; ponto 4 a 8,0 m) o teor de OD foi inferior a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, limite inferior recomendado para o cultivo de peixes em tanques de piscicultura (SIPAÚBA-TAVARES, 1995). Já no mês de outubro, o único local com teor de OD abaixo de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi o ponto 1.

Maier *et al.* (1997) descreveram o efeito de correntes horizontais no reservatório Rio Grande sobre os perfis de temperatura, CE e OD. No mês de março, no presente trabalho, no ponto 6, o teor de OD mostrou um aumento na profundidade de 11,0 m, quando comparado à profundidade de 7,0 m. Essa recuperação do teor de OD pode ser consequência de uma corrente horizontal, em especial pelo fato de esse ponto amostral estar localizado próximo à tomada d'água da ETA Rio Grande, a qual é feita em profundidade.

De acordo com Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005 (BRASIL, 2005), o reservatório Rio Grande possui teor de OD referente a classe III, segundo os dados coletados nos dois meses. Isso significa dizer que foram registrados dados não conformes de OD, uma vez que o enquadramento do referido corpo hídrico foi feito na classe II.

5.3 Clorofila *a* e Feoftina

As concentrações de clorofila *a* demonstram padrão encontrado para ambientes eutróficos, com maior concentração na superfície e diminuição em direção ao fundo (WETZEL, 2001).

No mês de outubro foi registrada maior concentração média de clorofila *a*, o que indica maior população de algas na represa.

Apesar dos maiores valores de pH terem sido registrados em março, o que indica maior atividade fotossintética, os maiores teores de clorofila *a* foram encontrados no mês de outubro. Isso indica que, mesmo havendo maior densidade de fitoplâncton em outubro, a atividade fotossintética foi mais intensa no mês de março, provavelmente devido às maiores temperaturas que favorecem o rápido metabolismo.

Os pontos 4, 5 e 6 estão de acordo com o enquadramento na classe II da Resolução CONAMA nº 357 de 18/07/2005 quanto ao teor de clorofila *a*. No mês de março, nos pontos 5 e 6, o teor de clorofila *a* foi inferior a $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 12), valores estes de classe I da referida legislação. Já os pontos 2 e 3 foram mostraram valores de classe II durante o mês de março e de classe III durante o mês de outubro, dados estes não conformes com o enquadramento do Reservatório Rio Grande feito pelo Decreto Estadual nº 10.755 de 22/11/77 (SÃO-PAULO, 1977). Já o ponto 1 registrou valores abaixo de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em ambos os meses, sendo, portanto, o único que se apresentou teores de classe I nas duas coletas quanto ao teor de clorofila *a*.

Os teores de feoftina mostraram padrão inverso aos de clorofila *a*. Esse fato é esperado, pois a feoftina é um dos produtos de degradação da clorofila (ESTEVES, 1998).

5.4 Nutrientes, Sólidos Totais (ST) e Material em Suspensão (MS)

A soma dos compostos nitrogenados, em alguns pontos, foi superior ao NT. Isso pode ter acontecido devido às diferentes metodologias empregadas para medir cada um deles. Além dessas diferenças, a determinação do NT passa por uma etapa de digestão, a

qual pode ter sido incompleta. Isso pode acontecer especialmente em amostras com alto conteúdo de matéria orgânica particulada.

Para explicar os maiores valores de pH no mês de março contra menores teores de clorofila *a* foi levantada a hipótese de que existe metabolismo fitoplanctônico mais acelerado durante o mês de março. Essa hipótese é corroborada pelos menores teores de NO_3^- e NO_2^- presentes na água desse mês. Esses íons são prontamente seqüestrados por organismos planctônicos e, quando há atividade metabólica intensa, não são encontrados em grandes quantidades livres na coluna d'água, mas sim compondo os organismos. Por esse motivo, fazem parte do chamado “curto-circuito” (WETZEL, 2001).

A estratificação térmica também acarretou em estratificação de nutrientes nitrogenados, como já observado na literatura (ESTEVES, 1998; ARCIFA, 1999; WETZEL, 2001). Para o mês de março, foi observada uma tendência de aumento de concentração em direção ao fundo de NO_2^- e NH_4^+ , acompanhando a tendência inversa da temperatura. Já para o mês de outubro, quando somente houve microestratificações, não foi possível verificar tendência vertical.

O NH_4^+ foi registrado na superfície, no mês de março, somente nos pontos 1 e 2. Nos demais pontos, sua presença só foi registrada no fundo. O nitrogênio na forma amoniacal é a forma preferencialmente assimilada pelo fitoplâncton. Por isso, ao longo da zona fótica, é possível que sua forma dissolvida não seja registrada (SCHÄFFER, 1984). Além disso, o NH_4^+ é um composto reduzido e o contato com o oxigênio não provoca sua oxidação. De fato, nesse mesmo mês, foi registrado NH_4^+ somente no fundo dos pontos 3, 4, 5 e 6. Outro fato que contribui para a presença de NH_4^+ somente no fundo é o baixo teor de OD, uma vez que o contato com oxigênio desfavorece a manutenção desse composto reduzido.

Segundo Esteves (1998), o íon NH_4^+ é um dos fatores que mais influenciam o CE. No presente trabalho, no mês de outubro, os maiores teores de NH_4^+ foram registrados à montante, assim como os maiores teores de CE.

Quanto à adequação à Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, os teores de NO_3^- e NO_2^- se apresentaram inferiores ao sugerido pela norma, atingindo valores referentes à classe I. Quanto ao NH_4^+ , no mês de março, o reservatório apresentou valores tanto de classe I como de classe II. No mês de outubro, os pontos 1 e 2 na superfície possuem teores de NH_4^+ que, dado o pH superior a 8,5, são referentes a

classes III e IV. Isso não está em conformidade com a classe de uso estabelecida pelo Decreto Estadual nº 10.755 de 22/11/77 (SÃO-PAULO, 1977), o qual enquadra o Rio Grande como classe II.

O maior teor de MS, no mês de outubro, foi acompanhado de um pequeno aumento no teor de clorofila *a*. Nesse mesmo mês, a profundidade de desaparecimento do disco de Secchi foi menor do que no mês de março, embora tenha havido queda na concentração de ST. Portanto, a maior densidade de algas deve ter provocado o aumento do MS e a diminuição da transparência da água.

Para o MS é possível observar a tendência de diminuição do seu teor no sentido montante-jusante. Isso porque na parte alta, a força da corrente de água é maior, e a água é capaz de transportar maior quantidade de MS. À medida que se aproxima da barragem, a força de corrente diminui, o que favorece os fenômenos de sedimentação.

Com relação aos ST, durante o mês de março, os maiores teores foram registrados no meio do reservatório. Esse fato foi coincidente com os maiores teores de clorofila *a*. Por esse motivo, os organismos fitoplanctônicos devem ser os responsáveis por essa observação. Já no mês de outubro, os ST seguiram padrão de diminuição em direção à barragem, assim como o MS e a clorofila *a*.

5.5 Índice de Estado Trófico (IET)

O IET mostrou tendência de diminuição no sentido montante-jusante, na coleta do mês de março. Essa constatação ao encontro do que foi observado por Lobo *et al.* (2005) (Figura 3). No entanto, o inverso foi registrado no mês de outubro, sendo os maiores valores do IET encontrados no meio do reservatório, onde também foram encontrados os teores mais elevados de clorofila *a*.

A CETESB (2005) registrou média anual IET de 51,22 (mesotrofia), próximo ao ponto 6 deste trabalho, e de 57,39 (eutrofia) próximo ao ponto 2 deste trabalho. No presente trabalho, o ponto 2 foi classificado como mesotrófico para cálculos de IET a partir do disco de Secchi, e eutrófico, para cálculos a partir da clorofila *a*. Já no ponto 6, todos os IETs apontam mesotrofia, com exceção do IET calculado a partir da clorofila *a* no mês de outubro.

Os dados apresentados neste trabalho sugerem que o reservatório Rio Grande possui um padrão horizontal dinâmico quanto ao grau de trofia, pois se diferenciaram do padrão observado por Lobo *et al.* (2005) e Pompêo (2006) (Figura 3).

5.6 Análise Estatística

Segundo a análise estatística, NT é o principal componente para explicar a variação dos dados, seguido do pH. Isso evidencia o estado de trofia do reservatório para explicar a variação existente dentro dele.

Além disso, as medidas de NT são referentes não só ao conteúdo dissolvido (como é o caso do NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) como também ao material particulado e em suspensão. Por tal motivo, o MS correlacionou-se com o NT.

O estado trófico do reservatório Rio Grande é resultado tanto do uso e ocupação do solo de sua bacia como da carga de efluentes domésticos e industriais que esse corpo d'água recebe. O Ribeirão Pires, afluente do Rio Grande, recebe a carga poluidora da população da cidade de mesmo nome, referente a cerca de 104.144 habitantes, dos quais apenas 60% possui rede coletora de esgoto (CETESB, 2005). Além disso, existe despejo de esgoto clandestino nesse reservatório (WHATELY, 2003).

A análise estatística agrupou os pontos amostrados de acordo com o mês em que foi realizada a coleta. Para o mês de março, a temperatura foi um vetor importante, em especial para os pontos superficiais localizados no meio do reservatório. Isso aconteceu devido à estratificação térmica pronunciada registrada nesse mês. Para os pontos amostrados no mês de outubro, NT, MS, feoftina e clorofila *a* foram mais importantes para explicar a variância dos dados.

6 Conclusões

- ✓ O reservatório Rio Grande apresentou estratificação térmica pronunciada na coleta do mês de março. Seguindo o padrão observado quanto à temperatura, o pH, a CE e o OD mostraram-se estratificados na coluna d'água no mês de março.
- ✓ Foram registrados teores de clorofila *a*, OD e NH_4^+ que esperados para os corpos d'água de classes III e IV, segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, reservadas para usos menos nobres. Isso significa dizer que esses padrões se não estão em conformidade com a legislação, já que o enquadramento do referido corpo hídrico foi para classe II.
- ✓ O IET calculado a partir do disco de Secchi mostrou padrão de diminuição da trofia no sentido montante-jusante. Já o IET calculado com dados de clorofila *a* mostrou tendência inversa de diminuição somente durante o mês de outubro, sendo que os maiores valores foram encontrados no meio do reservatório.
- ✓ O NT foi o vetor principal para explicar a variância dos dados. Isso reflete a importância do estado trófico na caracterização do reservatório Rio Grande e a carga de esgotos que o corpo d'água recebe.
- ✓ A estratégia de coleta usada pelo presente trabalho representa duas caracterizações momentâneas do reservatório, pois o ambiente possui padrão polimítico de desestratificação e diferenças ainda não elucidadas quanto à distribuição horizontal de seu estado trófico. Portanto, são necessários estudos mais aprofundados para melhor conhecer a sazonalidade dos processos que ocorrem no reservatório Rio Grande, com a finalidade de melhor gestão desse recurso hídrico.

Capítulo III Biodisponibilidade de metais-traço em sedimento do Reservatório do Rio Grande, Represa Billings (SP)

Resumo

O Reservatório do Rio Grande, Complexo Billings, está localizado na Região Metropolitana de São Paulo, e é um importante local de recreação e de onde é extraída água para o abastecimento de cidades da Grande São Paulo. Os sedimentos lacustres são um reservatório concentrado de contaminantes, dentre os quais se destacam os metais-traço. Esses metais podem ser incorporados à biota, acumulados e transferidos ao longo da rede trófica (bioacumulação e biomagnificação) ou permanecer biologicamente indisponíveis na forma de complexos insolúveis ou muito estáveis e refratários. Em ambiente anóxico, o sulfeto pode controlar a disponibilidade de íons metálicos livre, pois reage com os metais para formar um sal insolúvel potencialmente não biodisponível. Neste trabalho, foi utilizado método de extração ácida fraca a frio para a determinação dos Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e dos íons metálicos extraídos simultaneamente (MES). SVA foi quantificado por espectrofotometria visível, enquanto Cd, Cu, Ni, Pb, Cr e Zn por ICP-AES. Matéria orgânica (MO) e a porcentagem de silte e argila, fases importantes na complexação de metais, também foram quantificadas. Os resultados foram comparados com valores-guias de qualidade de sedimento sugeridos pela USEPA (relação molar $\sum$ MES-SVA) e pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME) e também com Valores de Referência Regionais (VRR) estabelecidos para a Bacia do Alto-Tietê. Os resultados mostraram haver excesso de sulfeto em relação aos teores de metais, o que indica um baixo potencial tóxico. Houve um aumento do teor de SVA da ordem de 100 vezes do ponto 4 (montante) ao ponto 26 (jusante). No entanto, as concentrações de metais foram superiores ao VRR, especialmente Cu (102,7 vezes maior), Cd (46,2 vezes) e Pb (12,5 vezes). Também foram registradas concentrações maiores que as sugeridas pelo CCME (9,3; 8,3 e 2,9 vezes maior para Cu, Pb e Cd, respectivamente). À exceção do

Zn, todos os metais analisados apresentaram incremento no sentido montante-jusante. A análise estatística tipo PCA demonstrou que a variação dos dados de metais possui correlação com a variação de MO, ao invés de SVA, o que sugere a importância da MO no controle da biodisponibilidade de metais.

Palavras-chave: sedimento, metal-traço, Reservatório Rio Grande, sulfeto volatilizável por acidificação.

Abstract

Rio Grande reservoir, Billings Complex, is located in São Paulo Metropolitan Region. It is an important recreation place from where water is extracted in order to supply cities nearby. Lacustrine sediments are concentrated pool for chemicals, among which are trace metals. These metals may be taken up by organisms, accumulated by them and transferred along the food web (bioaccumulation and biomagnification) or may remain biologically unavailable as insoluble, stable and refractory complexes. In anoxic environments, sulfide may be responsible for metal free ion availability control, since it reacts with metal ions and forms an insoluble salt, potentially not bioavailable. At the present work, it was used a weak-acid extraction method for the acid volatile sulfide (AVS) and the simultaneously extracted metals (SEM) determination. Cd, Cu, Ni, Pb, Cr and Zn were quantified by means of an ICP-AES and AVS by means of visible spectrophotometer. Organic matter (OM) and clay-silt percentiles, important phases for metal complexation, were also measured. Results were compared to sediment quality guidelines suggested by USEPA (Σ MES-SVA molar relation) and by Canadian Council of Ministers of Environment (CCME) as well by Regional Reference Values (RRV) established for the Alto-Tietê basin. There was an increase of AVS concentration of 100 folds from station 4 (near the riverine region) to station 26 (near the dam). Results showed excess of sulfide compared with metals, what means a low toxic potential. On the other hand, metal concentrations were above RRV, specially Cu (102,7 times greater), Cd (46,2 times greater) and Pb (12,5 times greater). There were also concentrations greater than values suggested by CCME (9,3; 8,3 and 2,9 times greater for Cu, Pb and Cd, respectively). Excepted by Zn, all metals showed increasing patterns from upper to lower regions of the reservoir. PCA statistical analysis demonstrated that the metal data variation has a correlation with OM variation, instead with AVS, and suggests the importance of OM in controlling metal bioavailability in the studied system.

Key-words: sediment, trace metal, Rio Grande reservoir, acid volatile sulfide.

1 Introdução

O aumento da população urbana e o desenvolvimento industrial elevaram a carga de efluentes e resíduos não tratados que são despejados nos corpos d'água, acarretando em contaminação (incremento de substâncias acima do esperado ocorrer naturalmente) e em poluição (efeito tóxico sobre organismos causado por substâncias contaminantes) (CHAPMAN *et al.*, 1996). Nos últimos 50 anos, os problemas gerados por poluentes têm aumentado, não só em número (diversidade de substâncias) como em escala espacial, chegando a atingir o âmbito global (TUNDISI & STRASKRABA, 2000).

No contexto econômico, os reservatórios são de extrema importância para o desenvolvimento, seja por fornecerem água ou por alimentarem turbinas em hidrelétricas. Porém, no contexto ambiental, os reservatórios precisam ser monitorados, pois atuam como concentradores e digestores de substâncias químicas provenientes da bacia de drenagem (STRASKRABA *et al.*, 1993).

As substâncias que adentram o corpo d'água sofrem transformações químicas (ex. mudanças de potencial redox, reações com outros compostos, reações microbianas) e físicas (ex. sorção e adsorção). Quando a corrente de água diminui de velocidade, o material em suspensão é gradualmente depositado (FÖRSTNER, 1981a), sendo os sedimentos o destino final dessas substâncias (CHAPMAN *et al.*, 1996).

Os contaminantes que são incorporados à fase sólida (sedimentos) se tornam menos biodisponíveis, já que a fase aquosa (na coluna d'água) é a mais passível de ser sequestrada por organismos. No entanto, o sedimento é um compartimento ativo que não somente acumula material oriundo da coluna d'água como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível em solução (BEVILACQUA, 1996). Os contaminantes podem, então, ser liberados de maneira gradual a partir do sedimento. Sendo assim, o sedimento pode agir como fonte difusa de contaminantes, mesmo após a desativação da fonte primária de poluição (SALOMONS *et al.*, 1987; BAUDO & MUNTAU, 1990; CHAPMAN *et al.*, 1999; BURTON, 2002).

Do ponto de vista ecológico, os sedimentos são habitat para comunidade bentônica, comunidades de micróbios e macrofauna, as quais processam matéria

orgânica e servem de alimento para níveis tróficos superiores (CHAPMAN, 1990). Os sedimentos são, portanto, parte importante da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos (BURTON *et al.*, 2001), servindo como reservatório para bioacumulação e transferência entre níveis tróficos (BURTON & LANDRUM, 2003).

Além disso, o estudo dos sedimentos não somente fornece informações sobre o estado momentâneo de contaminação (como é o caso da coluna d'água), mas também um registro recente (sedimento superficial) e histórico (testemunhos) do ambiente aquático de onde é extraído (MOZETO, 2004), uma vez que suas camadas são depositadas subseqüentemente.

Dentre os compostos químicos contaminantes, os metais se destacam, em contraponto aos compostos orgânicos tóxicos, por não serem degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos organismos (bioacumulação e biomagnificação), onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002) ou nos compartimentos do ecossistema (solos, sedimentos, material em suspensão, etc). Os sedimentos constituem, assim, um pool concentrado de metais em ambientes aquáticos (LUOMA, 1989). As maiores fontes de poluição por metal-traço em sistemas aquáticos são: efluentes domésticos (Cr, Cu, Mn e Ni), termoelétricas que utilizam carvão (especialmente As, Hg e Se), siderúrgicas (Cr, Mo, Sb e Zn), fundições (Cd, Ni, Pb e Se) e efluentes industriais (As, Mn, Sb e Zn) (NRIAGU & PACYNA, 1988).

Como exemplo histórico, duas cidades japonesas possuem registro de contaminação do sedimento de baías por metais-traço com conseqüente morte de indivíduos de suas populações humanas. É o caso da baía do rio Jintsu, próximo à cidade de Toyama, e da baía de Minamata, na cidade de mesmo nome. Na primeira, a contaminação foi por cádmio, acarretando na doença “Itai-itai” (que significa “ai-ai”), dada à dor provocada pela substituição do cálcio pelo cádmio nos ossos (LAWS, 1993). Na segunda, o metal responsável foi o mercúrio, provocando a Doença de Minamata, que afeta o sistema nervoso central e periférico, sendo uma doença congênita (HARADA, 1995).

1.1 Metais

O termo “metal” (do grego Metallon) distingue aqueles elementos que prontamente formam íons (cátions) e possuem ligações metálicas. Dentre as propriedades físicas dos metais está o brilho, a alta densidade, a ductibilidade e a maleabilidade, em geral com ponto de liquefação alto. Via de regra, são duros e conduzem bem eletricidade quando aquecidos (WINKIPEDIA, 2005). Grande parte dos metais são elementos essenciais, isto é, compõem moléculas e possuem funções metabólicas, como por exemplo o Fe, Mg, Ca, Mn e o K. De fato, mais da metade dos aproximadamente 30 elementos da tabela periódica que são essenciais ao crescimento e desenvolvimento de organismos são metais (SIGEL, 1981).

Alguns metais são conhecidamente imunotóxicos a seres humanos, como Be, Cd, Cr, Pb, Hg e Ni; outros possuem efeitos importantes para as funções celulares, contribuindo para a homeostase celular, como Fe, Zn, Cu e Mn. Algumas enzimas utilizam esses metais como co-fatores para suas funções. Uma vez que esses elementos são utilizados em pequenas quantidades no organismo, eles precisam ser ingeridos em doses baixas na dieta diária (VAZ & LIMA, 2003).

Dentro do grupo dos metais existem os metais denominados “pesados”, que correspondem àqueles elementos com densidade alta comparada com outros metais (BAIRD, 2002), mais especificamente, aqueles com densidade superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (HYPOLITO, 2004), localizando-se, portanto, entre o cobre e o chumbo na tabela periódica dos elementos. No entanto, existem divergências quanto ao valor da densidade que segrega os elementos pesados e não pesados. Por tal motivo, Esteves (1998) propõe o uso do termo elemento-traço. Segundo esse autor, elementos-traço são os elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm). Além disso, muitas vezes inclui-se na classe de metais o As, que é, na verdade, um semi-metal tóxico. Para fins deste trabalho então, será usado o termo “metal-traço”, já que não será tratado do As nem de elementos metálicos abundantes na superfície da terra, como é o caso do Fe e do Al.

Do ponto de vista ecotoxicológico, os metais-traço são os mais preocupantes, porque em pequenas concentrações são capazes de provocar efeitos tóxicos graves em

organismos vivos. Bioquimicamente, a toxicidade dos metais-traço se dá pela afinidade dos cátions com o enxofre. Uma vez que o radical –SH está presente em diversas proteínas, a atividade enzimática é comprometida quando há ligação com metais (BAIRD, 2002), refletindo no metabolismo do ser vivo como um todo.

A exposição a metais-traço em concentrações tóxicas pode ser aguda, quando acontece em um curto intervalo de tempo, ou crônica, quando acontece por um longo período de tempo (VAZ & LIMA, 2003). Além do tempo de exposição, outros fatores da condição de exposição modulam o efeito tóxico, como a via, a dosagem e as condições específicas do hospedeiro (diferenças entre espécies, variabilidade do indivíduo, estágio de vida) (WANG, 1987; LUOMA, 1989). A espécie química em que o metal é encontrado também influencia o efeito tóxico final, sendo que a forma iônica aquosa, em geral, é a mais tóxica (BERNOIR *et al.*, 1994).

Em ambientes não impactados, os metais-traço estão presentes nos ecossistemas aquáticos como resultado do intemperismo das rochas e dos solos (LAWS, 1993) e dos transportes atmosféricos (TUNDISI & STRASKRABA, 2000).

1.1.1 Metais essenciais

Dentre os metais essenciais aos seres vivos estão Mg, Fe, Br, Cu, Co, Mo e B (ESTEVES, 1998). Os metais essenciais provocam efeitos adversos tanto quando em concentrações baixas (que acarretam em deficiência) quanto em concentrações elevadas.

O Cu é essencial para os humanos em pequenas quantidades. Sua deficiência afeta a proteína transportadora ceruloplasmina. Já seu excesso causa a síndrome de Wilson além de imunodeficiência (VAZ & LIMA, 2003).

O Zn é essencial ao sistema imune, sendo que a ingestão de pequenas doses diárias é comprovadamente benéfica. Seu efeito tóxico é raro em humanos, por não se acumular no organismo mesmo com exposição contínua (VAZ & LIMA, 2003). Atividades antropogênicas, como mineração, purificação de Zn, Pb e Cd, produção de aço e queima de carvão e de lixo, contribuem para o aporte de Zn no ambiente aquático (SILVA, 2003).

O Cr é o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre (SANTOS, 1999) e é utilizado, principalmente para a produção de ligas metálicas, tanto na forma tri quanto

hexavalente (Cr (III) e (VI)). O Cr (III) serve como co-fator da insulina. A forma hexavalente é a mais tóxica aos seres vivos.

1.1.2 Metais não essenciais

Dentre os metais não essenciais para os seres humanos estão Ni, Cd, Pb, Hg e Al (ESTEVEES, 1998; VAZ & LIMA, 2003).

O Ni possui efeito carcinogênico, com sintomas respiratórios de intoxicação e dermatites de contatos eventuais (VAZ & LIMA, 2003).

O Cd é o metal menos abundante na crosta terrestre. Na indústria, é utilizado para a manufatura de baterias, estabilizadores, ligas e pigmentos plásticos. Sua forma solúvel é a mais tóxica e possui efeito comprovadamente carcinogênico (VAZ & LIMA, 2003). Sua intoxicação afeta o funcionamento enzimático, causa osteomalacia (doença de ossos) e provoca danos nos rins (MANAHAN, 1994).

O Pb é utilizado, principalmente, na produção de baterias. Antes de 1970, era adicionado à gasolina (RAVICHANDRAN *et al.*, 1995). Esse elemento não tem função fisiológica no organismo e sua contaminação afeta o sistema hematopoiético, inibindo a síntese de hemoglobina, os rins, o sistema nervoso central e periférico (MANAHAN, 1994; VAZ & LIMA, 2003). Juntamente com Hg e Cd, o Pb apresenta os maiores riscos ambientais em virtude de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição (BAIRD, 2002).

1.2 Geoquímica dos Sedimentos

Sedimento são partículas depositadas, no sentido semântico da palavra (CARVALHO, 1994). Mais especificamente, e para efeito deste trabalho, sedimentos são partículas de areia, silte, argila ou outra substância que se depositam no fundo de corpos d'água; são oriundas do intemperismo de rocha e solos ou da decomposição de animais e plantas (USEPA, 2004).

Na interface sedimento/coluna d'água, as partículas ou fases se movem em todas as direções por causa de diversos processos tais como ressuspensão, bioturbação, ação de animais bentônicos e de macrófitas aquáticas e mudanças físicas de pH e E_H (MARGALEF, 1983; SANTISCHI *et al.*, 1990; MANAHAN, 1994; SANTOS, 1999) (Figura 13). Isso faz com que a dinâmica dos processos químicos no sedimento e próximo à interface com a água traga implicações para especiação de metais (MORSE, 1994) e, conseqüentemente, para sua biodisponibilidade (BERNOIR *et al.*, 1994). O destino desses metais-traço passa a ser dependente do destino da fase com a qual estão complexados: a formação de complexos insolúveis precipita os elementos-traço; por outro lado, elementos-traço incorporados ou adsorvidos são liberados na coluna d'água quando sua fase complexadora é destruída ou solubilizada ou ainda quando há mudanças no pH (SANTISCHI *et al.*, 1990). Deste modo, a determinação da fase em que os elementos-traço estão ligados é um tópico-chave na classificação de seu potencial tóxico, aliado às propriedades físico e biogeoquímicas dos diferentes tipos de sedimentos.

Dentre os processos que alteram a biodisponibilidade dos metais pode-se citar sorção/adsorção, coordenação ou formação complexa, coagulação, sedimentação e ressuspensão, diagênese, mistura de partículas, transformações mediadas por bactérias e ingestão por organismo (SANTISCHI *et al.*, 1990; SANTOS, 1999) (Ver glossário) (Figura 13).

Outro fator importante nos sedimentos diz respeito ao tamanho dos grãos, pois a área de superfície específica das partículas controla a capacidade de adsorção de metais a elas. Essa capacidade é inversamente proporcional ao tamanho do grão e decresce mais do que 3 ordens de grandeza do tamanho de partícula de argila ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para a de areia ($0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (THOMAS & MAYBECK, 1992). Isto é, quanto menor a partícula maior a capacidade de adsorção de metais. Como exemplo do efeito da granulometria, bivalves e poliquetas mostram maior bioacumulação quando expostos a água adicionada de metais e misturada com sedimento arenoso do que quando expostos à água misturada com sedimento de grãos finos (LUOMA, 1989).

Superfícies orgânicas ou cobertas por matéria orgânica possuem grupos funcionais que podem atuar como sítios coordenadores aos quais os cátions metálicos podem se ligar (STUMM & MORGAN, 1996). Harvey e Luoma (1985) citado por

Luoma (1989) observaram que a biodisponibilidade de Cd foi reduzida quando foi adicionado material orgânico a sedimentos naturais.

A complexidade do sedimento é muito grande e ainda não se conhecem por completo os mecanismos que atuam nele, o que dificulta o estabelecimento de critérios químicos rígidos de qualidade dos sedimentos.

Figura 13. Esquema dos processos que atuam na interface sedimento água. Adaptado de Santos (1999) e Santischi *et al.* (1990).

1.3 Valores-Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)

Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS) são valores químicos numéricos (concentrações) que servem como base para se avaliar a qualidade do sedimento quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas à biota (CHAPMAN *et al.*, 1999).

As primeiras tentativas de se avaliar a qualidade do sedimento foram abordagens que levavam em conta o incremento dos elementos metálicos em relação àquilo que seria natural, mais operacionalmente falando, aos níveis pré-industriais. Essas concentrações são conhecidas como valores de *background*. Esses valores precisam ser estabelecidos regionalmente, uma vez que a geologia do local é determinante na concentração natural dos metais-traço. No Brasil existem poucos trabalhos nesse sentido, sendo que o trabalho feito por Nascimento (2003) um exemplo raro. Esse autor estabeleceu valores de referência regional (VRR) para as Bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê.

No entanto, uma questão crucial na avaliação da qualidade dos sedimentos é determinar se os contaminantes ali presentes estão ou não surtindo efeito adverso na biota, ou seja, se existe simplesmente contaminação (incremento) ou se existe poluição (CHAPMAN *et al.*, 1998). Diferentemente do que acontece na coluna d'água, os valores químicos de qualidade de sedimento são difíceis de serem estabelecidos, pois nestas relações são muito complexas e os fatores que afetam a biodisponibilidade são numerosos. Além disso, diferenças regionais como geologia, climatologia, profundidade, pH, etc, influenciam na decisão de valores numéricos.

Nos últimos 20 anos, duas linhas principais de pensamento surgiram para se avaliar a qualidade do sedimento (BURTON, 2002; BURTON & LANDRUM, 2003): a primeira, com abordagem estatística, que tinha como objetivo gerar um valor-guia (químico) para a classificação do sedimento, e a segunda que se baseava no equilíbrio de partição entre o sedimento e a água intersticial levando em conta a biodisponibilidade dos metais-traço.

Os modelos estatísticos relacionaram as concentrações de metais com as frequências de ocorrência de efeito adverso observados em organismos-testes, tanto *in situ* como em laboratório, para gerar um teor limite teórico abaixo do qual as

populações de organismos estariam protegidas. Fazem parte dessa linha de abordagem os “efeitos limiares”, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999): TEL (“Threshold Effect Level”) e PEL (“Probable Effect Level”). Esses valores foram obtidos através da análise da compilação de dados de efeito e não-efeito para cada composto individual. As concentrações abaixo de TEL são aquelas em que a frequência de efeitos adversos observados foi rara; concentrações acima de PEL são aquelas em que a frequência de efeitos adversos foi provável. Entre TEL e PEL, o efeito adverso foi possível de ocorrer (Figura 14).

Diversos órgãos ambientais de países como E.U.A., China, Nova Zelândia, Austrália e Holanda estabeleceram seus próprios VGQS usando métodos semelhantes ao empregado pelo Canadá (CHAPMAN *et al.*, 1999). Na Tabela 13 estão os VGQS Canadenses e os VRR estabelecidos por Nascimento (2003).

Figura 14. Exemplo conceitual das faixas de concentração de uma substância química associada a sedimento. Fonte: Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999).

Tabela 13. Valores-guia de Qualidade de Sedimento e Valores de Referência Regional para metais-traço.

Metal	TEL (mg kg ⁻¹)*	PEL (mg kg ⁻¹)*	VRR Límnicos (mg kg ⁻¹)**
Cd	0,6	3,5	0,22
Cu	35,7	197	18
Cr	37,3	90	38
Ni	18	36	26
Pb	35	91,3	61
Zn	123	315	82

TEL = Threshold Effect Level
PEL = Probable Effect Level

VRR Límnicos = Valor de Referência Regional para sedimentos límnicos do Alto Tietê.

*CCME, 2003

**Nascimento, 2003

A segunda linha de pensamento é baseada em um modelo de equilíbrio de partição existente entre o sedimento e a água intersticial, de modo que os metais-traço ora estão indisponíveis à biota na forma de sulfeto metálico insolúvel, ora disponíveis à biota, na forma aquosa. Para tal, são medidas as concentrações de sulfeto volátil (Sulfeto Volatilizável por Acidificação – SVA) e de metais extraídos simultaneamente aos sulfetos (Metais Simultaneamente Extraídos – MES). Posteriormente, é comparada a relação molar entre os dois, e o excesso de sulfeto indica que os metais estão bioindisponíveis na forma de sulfeto metálico. Esse modelo sugere que a água intersticial é a rota primária de exposição dos organismos ao contaminantes e foca na biodisponibilidade dos metais, ao invés da concentração total presente no sedimento (BURTON, 2002).

1.4 Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

Em sedimentos anóxicos, o consumo de carbono orgânico por bactérias anaeróbias resulta na formação de H₂S. O íon sulfeto emergente reage com Fe²⁺, o qual é abundante nos solos, em especial nos solos tropicais lixiviados. O sulfeto de ferro, quando em contato com outros íons metálicos divalentes solúveis (Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺,

Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) reage e há troca do íon metálico, formando precipitado insolúvel, como mostram as reações 1 a 3 (MANAHAN, 1994).

Onde Me^{2+} representa os íons metálicos divalentes.

A equação 3 é a equação geral das reações. Uma vez que o sulfeto metálico (MeS) é mais insolúvel que o sulfeto de ferro, o equilíbrio dessa reação tende para a direita, ou seja, a formação de MeS é favorecida em detrimento da formação de FeS . Com isso, a concentração de íons metálicos na água intersticial se mantém baixa em sedimentos ricos em sulfeto (ALLEN *et al.*, 1993). Nessa circunstância, esses elementos não são potencialmente tóxicos à biota por não estarem biodisponíveis. DiToro *et al.* (1992), em ensaio ecotoxicológico com diferentes organismos, verificaram que, em sedimentos lacustres com excesso de sulfeto em relação a metais extraídos com ataque ácido fraco, não havia manifestação de toxicidade aguda (50% de mortalidade) sobre os organismos estudados. Em um outro trabalho com toxicidade a anfípodas, DiToro *et al.* (1990) chegaram à conclusão de que, quando havia excesso de sulfeto em relação a Cd , este não era detectado na água intersticial e não havia mortalidade dos organismos-teste.

A abundância de sulfeto em ambiente anóxicos faz com que essa fase seja a principal complexadora potencial de metais e controladora de sua biodisponibilidade à biota. Porém, outras fases importantes como matéria orgânica e argilas não podem ser negligenciadas, uma vez que, mesmo em excesso de sulfeto, a adsorção de metais a essas compostos pode ser significativa.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é levantar dados bibliográficos e analisar variáveis biogeoquímicas do sedimento do reservatório Rio Grande. Com isso, será avaliada a existência de um padrão de distribuição espacial de SVA, MES, MO e granulometria. Além disso, tem-se com objetivo comparar os dados de metais-traço com valores de referência e discutir quais os aspectos ambientais possam ter influência sobre o padrão encontrado. Este trabalho é uma contribuição ao projeto *"A represa Billings, um reservatório tropical urbano eutrofizado e as macrófitas aquáticas: aspectos ecológico e diagnóstico ambiental"*, aprovado e financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) sob a coordenação do Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo, (processo nº 2002/13376-4), e deve servir de base para futuros estudos.

3 Material e Métodos

3.1 Pontos amostrados

As coletas foram realizadas nos dias 15, 16 e 17 de fevereiro de 2005, como mostra a Tabela 14. Foram coletados sedimentos de 29 pontos ao longo do Reservatório do Rio Grande, na região mais profunda da linha central (Figura 15). Os pontos foram amostrados alternadamente, com o intuito de manter a variação espacial dos dados caso acontecessem eventos climatológicos que inviabilizassem a coleta no dia subsequente.

Os pontos amostrais foram georreferenciados com sistema de coordenadas UTM, Datum Sad69 e meridiano central W45°00, dados obtidos por GPS (Garmin, modelo GPS 72) de modo não-diferencial.

Figura 15. Local de coleta e pontos amostrados.

Tabela 14. Data de coleta dos pontos estudados.

Ponto n°	Data da Coleta
1-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 21, 23, 25	15/02/2005
4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 19, 22, 26-29	16/02/2005
20, 24	17/02/2005

3.2 Metodologia de Coleta

Foi utilizado coletor tipo Ambühl e Bühner (AMBHÜL & BÜHRER, 1975), com tubo de acrílico de 7,2 cm de diâmetro. Foram retirados os 10 primeiros centímetros da coluna de sedimento, para estudo de sedimento superficial, como sugerido por Morse (1994) e Cooper e Morse (1996).

Para cada ponto amostral, o coletor foi jogado duas vezes e o seu conteúdo (10 primeiros centímetros) foi acondicionado cada um em um sacos plásticos para o cumprimento de dois objetivos: um para proceder análise de SVA e MES e outro para análises de Matéria Orgânica (MO) e de granulometria. No primeiro lançamento do coletor, foram feitas medições *in loco* de oxigênio dissolvido, E_H , pH e temperatura antes da retirada da amostra, introduzindo-se os eletrodos no tubo de acrílico. O oxigênio dissolvido foi medido na coluna d'água nos 5 cm imediatamente superiores à interface sedimento/água e para E_H , pH e temperatura os eletrodos foram enterrados a aproximadamente 1 cm no sedimento. Essa amostra foi reservada para as análises de SVA e MES.

Na segunda vez que o coletor foi lançado, retirou-se amostra para análise de MO e granulometria. Na Figura 16 está esquematizado o procedimento de coleta e na Tabela 15 estão dispostas as especificações dos aparelhos utilizados nas medições.

Quando o material amostrado não continha coluna d'água sobre o sedimento, o coletor era novamente lançado. Quando a coluna d'água presente no tubo era superior a 5,0 cm, o excesso de água era sifonado com auxílio de mangueira de silicone.

As amostras de sedimento foram transferidas a sacos plásticos tipo zip lock (previamente lavados com HNO_3 10%), retirado o ar, selados e postos em emersão em gelo a 4°C (MARGALEF, 1983; ALLEN *et al.*, 1993; MUDROCH & MACKNIGHT, 1994; MOZETO, 2004). Os sacos destinados à análise de SVA/MES foram mantidos em geladeira a 4°C; aqueles destinados à granulometria e MO, após a retirada de amostras para a granulometria, foram congelados. As amostras para análise granulométrica foram secas ao ar.

Figura 16. Esquema da metodologia de coleta e medição das variáveis *in loco* bem como o destino das amostras de sedimento: a) esquema de coleta do primeiro lançamento do coletor; b) esquema de coleta do segundo lançamento do coletor.

Tabela 15. Aparelhos utilizados para determinações *in loco* e suas especificações.

Parâmetro	Marca	Modelo
E_H	Corpo: Gehaka Eletrodo: Digimed	Corpo: PG 1400 Eletrodo: DMP-CP1
pH	Hanna	HI 9210 N
Temperatura	Hanna	HI 9210 N
Oxigênio dissolvido	Hanna	HI 9142

3.3 Metodologias de Laboratório

As variáveis analisadas em laboratório estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Variáveis analisadas no sedimento.

Variável	Material	Método
Matéria Orgânica	Frascos de coleta, cápsulas de porcelana, mufla.	Gravimétrico
Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA)	Frascos de coleta, vidraria e reagentes apropriados, espectrofotômetro.	Allen <i>et al.</i> (1993)
Metais Extraídos Simultaneamente (MES)	Frascos, padrões, equipamento de espectroscopia.	ICP/AES do IQ-USP
Granulometria	Frascos de coleta, balança de precisão, cápsulas de porcelana, peneiras, estufa.	Método de Béqueres (Piper, 1945, modificado por Meguro, 2000).

As análises de SVA foram feitas dentro do prazo máximo de 20 dias após a coleta (MOZETO, 2004). A extração do sulfeto foi feita com ataque ácido fraco em sistema fechado, como descrito por Allen *et al.* (1993). O sulfeto metálico reage com HCl e libera H₂S, o qual é arrastado com nitrogênio molecular ultra puro (N₂) (Air Products Gases Industriais Ltda.) e capturado em um compartimento com solução de NaOH (Figura 17). Uma quantidade aproximada de (porém não inferior a) 1,0000 g de sedimento úmido foi pesada em balança analítica sobre um pedaço de 5 cm x 5 cm de Parafilm™, posto no balão e adicionado de 100 mL de água Mili-Q livre de oxigênio (borbulhado com N₂ por 20 min, sob fluxo de aproximadamente 2 L min⁻¹ e sob agitação magnética). Em dois tubos foram postos 80 mL de NaOH 0,5 M cada. O sistema foi ligado e o gás de arraste retirou o ar contido no sistema durante 15 min, após os quais foram injetados no balão 20 mL de HCl 6 M previamente desaerados com N₂. Durante 30 min o ácido reagiu com o sedimento dentro do sistema e o H₂S formado foi capturado nos tubos contendo NaOH. A porção de H₂S que eventualmente não foi capturada pelo primeiro tubo o foi pelo segundo. O sulfeto extraído por esse

procedimento foi quantificado por reação com oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenedinamina na presença de FeCl_3 , resultando em azul de metileno, e analisado colorimetricamente (FONSELIUS, 1976; ALLEN *et al.*, 1991; ALLEN *et al.*, 1993). Foram usados reagentes prontos (marca Hach, reagentes sulfide 1 cat. n° 1816-32 e sulfide 2 cat n° 1817-32). A leitura foi feita em espectrofotômetro Micronal, modelo B 572.

Figura 17. Diagrama esquemático do sistema de SVA empregado.

O conteúdo do balão, depois de procedida a volatilização do sulfeto, foi filtrado em filtro Millipore (cat n° FP23315000), com grau de retenção de 8 μm , e o líquido analisado por espectrômetro de emissão atômica (ICP-AES), Marca Spectro Co para determinação da concentração dos elementos Cd, Ni, Pb, Cr, Cu e Zn. Essa análise foi realizada no Instituto de Química da USP, com a colaboração da Profª Drª Elisabeth de Oliveira (ver Apêndices para especificações da leitura). O íon Hg^{+2} não foi quantificado

porque seu sulfeto metálico não é solúvel em HCl, portanto não é extraído pelo processo acima descrito (COOPER & MORSE, 1998).

Uma alíquota de aproximadamente 3,0000 g do sedimento foi pesada, seca em estufa a 60°C até atingir peso constante. A porcentagem de umidade foi determinada pela diferença entre o peso úmido e o peso seco. Deste modo, os resultados das concentrações de sulfeto e de íons metálicos foram expressos em função do peso do sedimento seco.

A análise granulométrica foi feita segundo o método de Béqueres proposto por Piper (1947) e modificado por Meguro (2000). A classificação empregada seguiu o sistema de Attemberg (Tabela 17).

Tabela 17. Sistema de classificação de Attemberg.

Fração	Diâmetro da partícula (mm)
Areia grossa	2,0 a 0,2
Areia fina	0,2 a 0,02
Silte	0,02 a 0,002
Argila	< 0,002

3.4 Análises dos dados

3.4.1 Critério de Qualidade de Sedimento segundo a USEPA

DiToro *et al.* (1990) e DiToro *et al.* (1992) estabeleceram a relação entre o excesso de sulfeto nos sedimentos, comparado com a concentração molar de metais, e a não manifestação de toxicidade aguda em organismos-teste. No entanto, esses autores não impuseram valores que delimitassem o efeito tóxico. Para preencher essa lacuna, a USEPA (2005) desenvolveu um série de estudos que relacionavam o resultado de $\Sigma[MES]$ -[SVA] com a porcentagem de mortalidade considerada tóxica (24% de mortalidade) em testes de toxicidade, de modo que foi postulado o seguinte:

- (a) quando $\sum [MES]-[SVA] < 1,7 \text{ mmol kg}^{-1}$, não há manifestação de toxicidade;
- (b) quando $1,7 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} < \sum [MES]-[SVA] < 120,0 \text{ mmol kg}^{-1}$, a manifestação de toxicidade é incerta;
- (c) quando $\sum [MES]-[SVA] > 120,0 \text{ mmol kg}^{-1}$, há manifestação de toxicidade.

Após estudo mais detalhado, verificou-se que a normatização com carbono orgânico total (COT) do cálculo do excesso de sulfeto em relação aos metais gerava previsões mais seguras, com limites de incerteza de menores (USEPA, 2005).

$$\frac{\sum [MES] - [SVA]}{COT}$$

Partindo desse cálculo, foi postulado que a toxicidade:

- (a) era provável, quando o resultado era $> 3000,0 \text{ mmol kg}^{-1}$;
- (b) era incerta, quando o resultado era entre $130,0$ e $3000,0 \text{ mmol kg}^{-1}$;
- (c) era não provável, quando o resultado era $< 130,0 \text{ mmol kg}^{-1}$.

3.4.2 Cálculo da porcentagem de carbono

O teor de carbono foi calculado a partir da porcentagem de MO segundo a seguinte equação (MEGURO, 2000):

$$\%MO = \%C \times 1,7$$

Esse cálculo pressupõe que a MO possui um teor de carbono de 58%.

3.4.3 *Análise do Componente Principal (PCA)*

A Análise do Componente Principal (PCA, do inglês Principal Component Analysis) oferece, resumidamente e em poucas dimensões, um grande número de descrições da maioria da variabilidade de uma matriz de dispersão. Com isso, permite analisar simultaneamente a correlação entre diversas variáveis através do ângulo assumido pelos vetores (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998).

Para efeito de realização da PCA, foram usadas as medianas, quando havia réplicas, as médias, quando havia réplicas, ou os valores puros, quando não havia repetição. Os dados foram, então, padronizados, todos variando entre 0 e 1, sendo 0 correspondente ao valor mínimo e 1 ao máximo dentro de cada conjunto de variáveis (ranging), a fim de conferir pesos iguais a cada parâmetro analisado (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998).

4 Resultados

No dia 15/02/05 o clima encontrava-se parcialmente nublado. Nos demais dias, havia sol. Não choveu entre os dias e não ventou forte durante as coletas.

4.1 Temperatura, pH, E_H e Oxigênio Dissolvido

A temperatura do sedimento variou de 24,5 a 19,1 °C, sendo que a média foi de 22,5 °C. O pH se manteve próximo ao neutro, variando de 6,73 a 7,50, com média de 7,10. Já o E_H teve o valor máximo de -91,0 mV e o mínimo de -180,0 mV, sendo a média de -130,0 mV. O oxigênio dissolvido teve máximo de 6,7 e mínimo de 2,0 mg L⁻¹, com média de 3,6 mg L⁻¹ (Tabela 18). A concentração de oxigênio dissolvido se mostrou alta no ponto 27, referente ao ponto de captação de água da SABESP, quando

comparado aos pontos próximos a ele, e de profundidade semelhante (25, 26, 28 e 29 – Figura 18 e Figura 19).

Tabela 18. Estatística descritiva das variáveis medidas *in loco*: OD (mg L^{-1}), E_H (mV), pH, Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e Profundidade (m).

Variável	Unidade	Média	Variância	Desvio Padrão	Mínimo	Ponto com valor mínimo	Máximo	Ponto com valor máximo
OD	mg L^{-1}	3,60	1,71	1,31	2,00	11	6,70	24
E_H	mV	-130,00	500,90	22,38	-180,00	6 e 16	-91,00	15
pH	-	7,10	0,03	0,17	6,73	17	7,50	22
Temp	$^{\circ}\text{C}$	22,60	1,63	1,27	19,10	4	24,50	12 e 24
Prof	m	8,60	6,97	2,64	2,70	1	11,50	26

A profundidade nas estações de coleta variou entre 2,7 e 11,5 m, com média de 8,6 m. Houve aumento da profundidade em direção à barragem, sendo o ponto mais profundo próximo a ETA Rio Grande.

Figura 18. Variação espacial medições de Oxigênio Dissolvido (OD) (mg L^{-1}), pH e E_H (mV) feitas *in loco* no sedimento.

Figura 19. Variação espacial da temperatura do sedimento e da profundidade nos pontos de coleta.

4.2 Matéria Orgânica e Granulometria

O teor de MO encontrada no sedimento está representado na Figura 20. Em média, os sedimentos nos pontos de coleta possuem $19,36 \pm 0,38$ % de matéria orgânica (em peso seco), com um mínimo de 11,9% (ponto 22) e um máximo de 23,67% (ponto 26).

Figura 20. Teor de matéria orgânica (MO) em porcentagem do peso seco no sedimento dos pontos de coleta.

O ensaio granulométrico (Figura 21) mostrou haver pouca ou nenhuma areia grossa e predominância de material siltoso (média de 39,9%) e argiloso (média de 32,9%). Somente no ponto 22 houve predominância de areia.

Figura 21. Granulometria do sedimento dos pontos de coleta.

4.3 Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA)

De modo geral, a concentração de sulfeto variou bastante ao longo da represa (mínima de 23,62 mg kg⁻¹ no ponto 4, e máxima de 2580,23 mg kg⁻¹ no ponto 26). As maiores concentrações foram observadas próximo ao reservatório (pontos 26, 28, 25) e no ponto 9 (Figura 22).

Figura 22. Valores médios (n=3) do teor de SVA (mg kg^{-1}), em cada ponto amostrado.

4.4 Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

O ponto 4 foi o local onde foram registrados os menores teores de metais. Para Cd, Cu e Pb, os maiores valores foram registrados próximo à barragem. Para Cr e Ni, os maiores valores foram registrados no meio do reservatório. Já para o Zn, a maior concentração foi registrada no ponto 1. A Tabela 19 relaciona as médias das concentrações de cada metal, assim como os valores máximos, mínimos e os respectivos pontos amostrais onde foram registrados.

Tabela 19. Estatística descritiva das médias dos teores de metais (mg kg^{-1}).

Metal	Média (mg kg^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mínimo (mg kg^{-1})	Ponto com teor mínimo	Máximo (mg kg^{-1})	Ponto com teor máximo
Cr	55,4	27,08	5,02	8,62	4	133,4	14
Ni	71,3	36,14	6,71	9,84	4	167,0	14
Cu	1848,8	1067,84	198,29	8,23	4	3582,6	26
Zn	113,5	73,38	13,62	8,20	4	354,9	1
Cd	10,1	3,23	0,59	0,96	4	14,8	25
Pb	763,8	249,49	46,32	130,88	4	1385,3	25

Todos os metais demonstraram tendência de aumento do teor, no sentido montante-jusante, exceto o Zn. As tendências foram confirmadas pelas linhas de tendências de potência (Cr, Ni, Pb, Cd e Cu) e logarítmica (Zn) que acompanham os gráficos dos metais-traço (Figura 23 à Figura 25).

De modo geral, a comparação dos teores de metais com os valores de TEL, PEL e VRR mostrou incremento. O Cr teve valores acima de TEL e VRR em 21 dos 29 pontos amostrados, sendo que em 3 deles os valores foram superiores a PEL (Figura 23 a). O Cu possui valores acima de PEL do ponto 5 em diante, até próximo à barragem (Figura 23 b). O Cd possui valores superiores a PEL em todos os pontos amostrados, com exceção somente no ponto 4 (Figura 24 a). Para o Pb, todos os valores registrados estão acima de PEL (Figura 24 b). 22 dos pontos possuem concentração de Ni superior a PEL (Figura 25 a). Para o Zn, somente nos pontos de cabeceira os valores registrados estavam acima de PEL, sendo que, na maioria dos pontos estudados, esses valores estão abaixo de TEL. No entanto, todos os pontos, exceto o ponto 4, possuem valores superiores ao sugerido como referência regional (VRR) (Figura 25 b).

a)

b)

Figura 23. Variação espacial da média dos teores de metais com linhas de tendência tipo potência: a) Cr; b) Cu. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).

a)

b)

Figura 24. Variação espacial da média dos teores de metais com linhas de tendência tipo potência: a) Cd; b) Pb. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).

Figura 25. Variação espacial da média dos teores de metais (n=3) com linhas de tendência tipo potência para Ni e tipo logarítmica para Zn: a) Ni; b) Zn. Estão especificados o valor de TEL e PEL (CCME, 2003) e o VRR (Valor de Referência Regional), segundo Nascimento (2003).

4.5 Relação MES - SVA

A relação molar entre Σ [MES]-[SVA] foi sempre negativa, e mostrou que a concentração de SVA supera em diversas vezes a de MES (Figura 26). O ponto 26 possui a menor concentração de somatório MES em relação ao teor de SVA (-79049,35 mmol kg⁻¹) e o ponto 4, a maior concentração (-668,09 mmol kg⁻¹) (Tabela 20).

Tabela 20. Estatística descritiva da relação Σ [MES]-[SVA] e Σ [MES]-[SVA]/COT.

	Média	Mínimo	Ponto com valor mínimo	Máximo	Ponto com valor máximo	Variância	Desvio Padrão
MES - SVA	-12669,0	-79049,3	26	-668,092	4	212302762	14570,61
(MES-SVA) /COT	-1051,7	-5676,0	26	-66,198	4	1120929	1058,74

Fazendo-se a correção com a normalização pela concentração de COT, todos os pontos foram classificados com toxicidade não provável, estando abaixo de 130,0 mmol kg⁻¹, como sugerido pela USEPA (2005) (Tabela 20 e Figura 26).

a)

b)

Figura 26. a) Relação $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$ nos pontos amostrados; b) Relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ nos pontos amostrados.

4.6 Análise Estatística

A análise de PCA está disposta na Figura 27, os autovalores dos 4 primeiros eixos estão na Tabela 21.

Tabela 21. Autovalores referentes aos 4 primeiros eixos da análise estatística tipo PCA.

Autovalores	1	2	3	4
Valor	5,2679	2,7781	2,5249	1.5350
% da variação	0,3099	0,1634	0,1485	0.0903
% cumulativa	0,3099	0,4733	0,6218	0.7121
Vetores:	1	2	3	4
Mo	0,3299	-0,1479	-0,1974	0.0659
AG	0,0656	-0,0930	0,2974	-0.0912
AF	-0,0670	-0,0510	0,5591	0.2133
Sil	0,1231	-0,2558	-0,3861	-0.0660
Arg	-0,0302	0,2778	-0,3605	-0.1826
Cr	0,3559	0,1471	-0,0462	0.0417
Ni	0,3944	0,1690	-0,0712	0.0048
Cu	0,3398	-0,0283	0,1380	-0.2685
Zn	-0,1107	0,1813	-0,2320	0.4504
Cd	0,4048	-0,0364	0,0287	0.1035
Pb	0,3720	-0,0891	-0,0590	0.1862
SVA	0,0801	-0,1056	-0,1225	0.5886
Prof	0,2974	-0,1819	0,3257	-0.1092
OD	0,1726	0,3973	0,0477	-0.2006
Eh	0,0204	-0,4034	0,0710	0.2702
pH	-0,0393	0,4372	0,2451	0.2394
Temp	0,1657	0,4186	0,0902	0.2305

AF = Areia Fina; AG = Areia Grossa; Arg = Argila; Cd = Cádmio; Cr = Cromo; Cu = Cobre; Eh = Potencial Redox; Mo = Matéria Orgânica; Ni = Níquel; OD = Oxigênio Dissolvido; Pb = Chumbo; pH = Potencial Hidrogeniônico; Prof = Profundidade; Sil = Silte; SVA = Sulfeto Volatilizável por Acidificação; Temp = Temperatura; Zn = Zinco.

Nos dois primeiros eixos estão representados 47% da variancia interna da matriz. Entre as variáveis que possui maior contribuição para a composição do primeiro eixo está o Cd (Figura 27).

AF = Areia Fina; AG = Areia Grossa; Arg = Argila; Cd = Cádmio; Cr = Cromo; Cu = Cobre; Eh = Potencial Redox; Mo = Matéria Orgânica; Ni = Níquel; OD = Oxigênio Dissolvido; Pb = Chumbo; pH = Potencial Hidrogeniônico; Prof = Profundidade; Sil = Silte; SVA = Sulfeto Volatilizável por Acidificação; Temp = Temperatura; Zn = Zinco.

Figura 27. Interpolação entre os autovalores das variáveis e das amostras de sedimento nos dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais.

Na disposição dos vetores associados com o primeiro eixo, está evidente uma correlação entre os teores de Cu, Cr, Ni e Cd. O teor de Pb também acompanhou a tendência dos metais acima citados, também correlacionando-se com Cu e Cd. Portanto, os metais-traço, de maneira geral, apresentaram as associações com o conjunto de variáveis e as mesmas tendências de variação espacial, como já evidenciado nas Figuras 23 a 26. A exceção foi o Zn, que mostrou relação distinta com as outras variáveis, sendo que seu vetor cresce em sentido oposto.

A MO e a profundidade são os fatores que tiveram melhor correlação com a concentração dos metais Cr, Cu, Cd, Ni e Pb. O SVA, o silte e a argila têm contribuição

não relevante para se explicar a variação dos dados de metais-traço. De fato, o eixo que apresenta maior contribuição do SVA é o quarto eixo (Tabela 21).

A disposição entre os vetores de potencial redox (E_H) e de SVA mostrou que não existe interferência entre essas duas variáveis. Isso sugere que a concentração de sulfeto não é controlada pelo E_H .

Outras correlações mostradas pela PCA são entre: temperatura e o OD (diretamente correlacionados), pH e teor de argila (diretamente correlacionados), pH e E_H (inversamente correlacionados).

Apesar de os pontos de coleta não se apresentarem claramente segregados, é possível fazer algumas generalizações: os pontos situados à esquerda no gráfico (pontos 1, 3, 4 e 5) são locais de cabeceira e estão colocados no sentido oposto à tendência de crescimento do teor de metais-traço; em contraposição os pontos 18, 19, 20, 23, 26, 27 e 28, situados à direita no gráfico, são pontos de jusante e estão próximos à linha de tendência de crescimento do teor de metais-traço.

5 Discussão

5.1 Temperatura, pH, E_H e Oxigênio Dissolvido

Segundo Berner (1981), um ambiente pode ser caracterizado como anóxico quando as concentrações de OD são inferiores a 10^{-6} M, o que equivale a $0,016 \text{ mg L}^{-1}$. Dessa maneira, a coluna d'água sobre o sedimento do reservatório do Rio Grande pode ser classificado como oxidado.

No entanto, mesmo se enquadrando em tal classificação, o reservatório do Rio Grande ambiente possui baixos teores de OD, o que favorece a manutenção das formas sulfatadas no ambiente. O ambiente redutor desses sedimentos, como demonstrado pelos valores negativos de potencial redox (E_H), colabora para a manutenção dos sulfetos. Tal fato, aliado às elevadas concentrações de sulfeto encontradas, reforça a importância destes no sedimento como fase complexadora de metal.

O fato de a concentração de oxigênio ser superior no ponto 27, que se localiza próximo à tomada de água da ETA Rio Grande da SABESP, quando comparado a pontos vizinhos a ele pode ser explicado pela circulação forçada provocada pela sucção da água. Pompêo (comunicação pessoal) já levantou a hipótese da influência dessa tomada d'água no padrão de circulação da massa d'água nessa região do reservatório. Isso pode ser a causa da menor concentração de sulfeto nesse mesmo ponto, quando comparado aos pontos próximos 26 e 28, pela oxidação do sulfeto.

A temperatura teve correlação com teor de OD, o que era esperado acontecer, pois a temperatura tem influência na capacidade de saturação de oxigênio na água. O pH correlacionou-se inversamente com o E_H . Isso se deve ao fato de o pH representar a atividade protonica, enquanto o E_H representa a atividade eletrônica (STUMM & MORGAN, 1996), sendo portanto, medidas complementares.

5.2 Matéria Orgânica e granulometria

Segundo Ungemach (1960), *apud* Esteves, (1998), os sedimentos com mais de 10% de matéria orgânica em peso seco podem ser classificados como orgânicos, em contraposição aos sedimentos ditos minerais, com menos de 10% de matéria orgânica em peso seco, que são comuns em ambientes oligotróficos de regiões temperadas. Neste trabalho, todos os pontos de coleta possuem teor de MO acima de 10%. Portanto, podem ser classificados como orgânicos. O alto teor de MO é explicado pelo estado de trofia desse ambiente, classificado pela CETESB (2005) como eutrófico (meio do reservatório) e mesotrófico (próximo à ETA Rio Grande). Além disso, o ponto amostral da CETESB no Ribeirão Pires, afluente do Rio Grande, apresentou-se hipereutrófico durante o ano de 2004, fato este explicado pela carga orgânica oriunda de esgoto doméstico que esse tributário recebe (CETESB, 2005).

Referente ao ponto 27 deste trabalho, Silvério (1999) encontrou um teor de 11,15% de carbono total (média dos 10 cm superiores), valor próximo encontrado no presente trabalho, no mesmo local (cerca de 12,0%).

A matéria orgânica possui sítios coordenadores que podem complexar metais-traço, em especial os cátions divalentes Cu^{2+} e Zn^{2+} (LOMBARDI *et al.*, 2005). Soares *et al.* (1999) postularam que a capacidade dos metais de se ligarem à MO tende a diminuir na sequência Cu, Zn, Pb, Cr, Ni e Cd. Microrganismos podem afetar a especiação e a biodisponibilidade de metais, pois produzem matéria orgânica dissolvida (LOMBARDI *et al.*, 2005), além de eles próprios possuírem sítios de ligação em suas membranas plasmáticas. A geração de sulfeto é um processo mediado por bactérias anaeróbicas, como a do gênero *Dessulfovibrio* (MANAHAN, 1994). Todos esses fatos ilustram a importância da MO no controle da biodisponibilidade de metais-traço. Além disto, tanto a matéria orgânica viva como morta possui a capacidade de exercer esse controle.

Apesar de os cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} serem mais prováveis de se ligarem à MO, no presente trabalho, o Cd e o Pb mostraram maiores correlação com a MO, como evidenciado pelos ângulos dos vetores produzidos na análise estatística (Figura 27).

A análise estatística revelou que a MO foi muito importante (mais do que o SVA) para explicar a variação da concentração de metais-traço. O primeiro eixo da PCA explica 31% da variância dos dados, sendo que as variáveis mais importantes

destes são Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e MO. Outros trabalhos também utilizaram PCA como ferramenta de análise de dados e citaram a importância da MO como fase complexadora de metais-traço (SOARES *et al.*, 1999; BOUEZMARNI & WOLLAST, 2005).

O ponto 22, por ser o com menor teor de MO e de granulometria mais grossa, possui características de ambiente onde predomina erosão, ao invés de sedimentação, diferenciando-se dos demais por tal razão (THOMAS & MAYBECK, 1992).

Quanto à granulometria, a média de $32,9 \pm 3,2$ % encontrada para argila neste trabalho condiz com o trabalho realizado pelo IPT (2003) no qual essa fração foi estimada em $35,2 \pm 6,5$ % para o reservatório do Rio Grande (n=16). No entanto, para o teor de silte, essa fração foi registrada em $63,7 \pm 7,0$ % pela equipe do IPT e somente de $39,9 \pm 1,78$ % para este trabalho. Essa discrepância pode ser explicada pela diferença entre as metodologias aplicadas nos dois trabalhos, sendo que a metodologia utilizada pelo IPT foi a de pipetagem. Outra explicação é a diferente classificação do tamanho do grão utilizada por este trabalho e pelo IPT. A Tabela 23 mostra os sistemas de classificação aceitos por outros autores (SUGUIO, 1973; FRIEDMAN & SANDERS, 1978), que mostra não haver coincidência com respeito ao limite superior do grão de silte (0,02 mm segundo Attemberg e 0,625 mm segundo os outros autores).

Tabela 22. Comparação dos dados deste e outros trabalhos.

Fração granulométrica	Resultados deste trabalho (%)	IPT, 2003	CETESB, 2004
Areia fina	$25,9 \pm 5,5$ %	0 a 10,2 %	1,0 %
Silte	$39,9 \pm 1,78$ %	$63,7 \pm 7,0$ %	43,6 %
Argila	$32,9 \pm 3,2$ %	$35,2 \pm 6,5$ %	55,4 %

Tabela 23. Classificação dos tamanhos de partículas proposta por Attemberg, e as classificações aceitas e citadas por Friedman e Sanders (1978) e por Suguio (1973).

Fração		Diâmetro da partícula (mm)		
		Attemberg	Friedman e Sanders (1978)	Suguio (1973)
Areia	grossa	2,0 a 0,2	2,0 a 0,25	2,0 a 0,065
	finas	0,2 a 0,02	0,25 a 0,0625	
Silte		0,02 a 0,002	0,0625 a 0,002	0,065 a 0,002
Argila		< 0,002	< 0,002	< 0,002

Muitos autores recomendam o uso da fração < 63 µm como fator de correção para padronizar o teor de metais em sedimentos com diferentes proporções granulométricas (FÖRSTNER, 1981b; RAVICHANDRAN *et al.*, 1995; MOZETO, 2004). Isso porque as frações mais finas possuem maior superfície de adsorção; sendo assim, quando a fração < 63µm representa mais que 50 % da massa total do sedimento, quantificar os metais dessa fração seria equivalente a indicar a concentração total dos metais.

Apesar disso, o objetivo do presente trabalho não foi avaliar a concentração total de metais no sedimento comparativamente entre os pontos de coleta, e sim em relação ao teor de sulfeto, ou seja, a porção biodisponível. Exatamente por causa do enfoque de biodisponibilidade, a análise de sedimento total é a mais indicada por levar em conta as características de exposição naturais que sofrem os seres vivos expostos ao sedimento contaminado, já que os seres bentônicos estão em contato com o sedimento total, sem distinção de fração granulométrica. Portanto, o fato de não ser possível padronizar a fração granulométrica < 63 µm não compromete o trabalho e suas conclusões.

5.3 Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA)

Segundo Berner (1981) um ambiente é dito sulfídrico quando a concentração de H₂S ultrapassa 10⁻⁶ M, ou seja, 34,1 x 10⁻³ mg L⁻¹. Neste trabalho, esse valor limítrofe é ultrapassado em todos os pontos de coleta, inserindo o sedimento em questão na categoria sulfídrica.

Estudo realizado pelo IPT (2005) no Reservatório do Rio Grande comparou a eficiência de extração da técnica MES com a de extração total (série de ataque ácido

com água régia, HCl e HF) e concluiu que uma grande porcentagem dos metais testados encontravam-se na forma de sulfeto metálico, sendo que a primeira extração superou a segunda em alguns pontos amostrados. Isso significa dizer que, nos primeiros 10 centímetros do testemunho de sedimento, praticamente todos os íons metálicos estão ligados fracamente a suas fases complexadoras, sendo passíveis de biodisponibilização, e evidencia a importância do sulfeto como fase complexadora de metais-traço.

Mozeto *et al.* (2003), em estudo realizado no reservatório Rio Grande, verificou uma grande diferença entre as concentrações de SVA na região de montante (pontos 2 deste trabalho) e a região próxima a ETA Rio Grande (ponto 27 deste trabalho), com valores de $<0,5$ a $50-60 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2500-3200 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. O presente trabalho registrou dados semelhantes, com incremento da ordem 100 vezes comparando-se o ponto 4 (valor mínimo) com o ponto 26 (valor máximo) (Figura 22).

Estudo comparativo entre o reservatório Billings e Barra Bonita mostrou que, no primeiro, os processos de adsorção e de formação de sulfeto governam a biodisponibilidade de Cu, Pb, Ni e Cd, enquanto que no segundo os metais-traço estão associados preferencialmente à matriz sedimentar (DA SILVA *et al.*, 2002). Isso reforça a importância do sulfeto na biodisponibilidade de metais-traço no reservatório Billings.

Estudo feito no reservatório de Barra Bonita (Cascata do Tietê) e na Lagoa do Diogo (Estação Ecológica do Jataí, Luiz Antônio, SP) encontrou concentrações de SVA de $201,3$ e $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (média dos 10 primeiros cm) (SILVÉRIO, 1999). Nesses ambientes, são reportados na literatura menores teores de metais e de carbono orgânico no sedimento, o que reflete o menor grau de impacto antrópico quando comparados ao Complexo Billings (KRUSCHE & MOZETO, 1999; DEPAULA & MOZETO, 2001; NASCIMENTO, 2003; SILVÉRIO, 2003). A média do teor de SVA de todos os pontos amostrados no presente trabalho foi de $422,05 \text{ mg kg}^{-1}$, valor duas vezes superior ao registrado em Barra Bonita e 85 vezes superior à Lagoa do Diogo.

Silvério (1999) realizou um estudo com testemunho de sedimento em junho/98, no local próximo à estação de captura de água pela ETA Rio Grande, referente ao ponto 27 deste trabalho. Essa autora encontrou, nos primeiros 10 cm, uma média de 283 mg kg^{-1} de SVA. No entanto, nas profundidades 11 a 13 cm e 15 a 17 cm, a concentração de SVA registrada foi de 1262 mg kg^{-1} e de 2726 mg kg^{-1} , respectivamente. Ou seja, essa autora encontrou uma dependência entre a concentração de SVA e a profundidade do testemunho. Mozeto *et al.* (2003) concluiu o inverso (não dependência entre teor de

SVA e profundidade do testemunho) em estudo realizado no mesmo local. Essa variação temporal do SVA pode estar relacionada aos padrões de circulação da massa d'água que, ocasionalmente, podem trazer oxigênio para as camadas de água mais profundas. No ponto 27, a concentração de oxigênio na água imediatamente acima do sedimento medida neste trabalho foi superior aos pontos adjacentes. Isso, aliado ao fato de o Reservatório do Rio Grande ser raso e ter padrão polimítico de circulação (MAIER *et al.*, 1997; POMPEO *et al.*, 2005), corrobora a idéia de que existem pulsos de oxidação do sulfeto na região.

Mudanças físico-químicas no ambiente podem acarretar em mudanças na concentração de SVA. Tal variação sazonal da concentração engendra em uma conseqüente variação do potencial tóxico dos metais (LUTHER III, 2005). Um exemplo de estudo de variação sazonal de SVA foi realizado no reservatório de Barra Bonita e registrou valores entre 4,22 e 19,34 $\mu\text{mol-S g}^{-1}$ de sedimento seco, com valores máximos em outubro/01 e mínimos em março/02 e junho/02 (SILVÉRIO, 2003). Portanto, apesar dos altos teores de SVA encontrados no presente trabalho e da importância dessa fração registrada tanto neste quanto em outros trabalhos supra citados, o sedimento pode sofrer alterações sazonais que resultem na solubilização de metais-traço. Isso reforça a necessidade de um acompanhamento das variações de teores de sulfeto ao longo do ano, como sugerido por Luther III (2005).

5.4 Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

Cooper e Morse (1998) verificaram que a eficiência de extração com HCl era baixa para sulfetos sintéticos de Cu e Ni, pois esse íons não são solúveis em HCl. Mesmo assim, estudos têm detectado a presença desses íons em extrações com HCl de sedimentos naturais. Bevilacqua (1996) levantou a hipótese de que tal fato possa ser explicado devido à formação de polissulfetos que podem manter complexados, em parte ou totalmente, alguns metais. A partir de tais complexos de polissulfetos, os íons Cu e Ni poderiam ser solubilizados pelo método aqui empregado. De fato, neste trabalho, o metal-traço mais abundante foi o Cu.

Em reservatórios, existe uma transformação progressiva de ambiente lótico (rio) para lêntico (lago), sendo que a região mais profunda e com mais características lênticas

se localiza próximo à barragem (STRASKRABA *et al.*, 1993). Nos locais mais profundos, há predomínio dos processos de sedimentação, pois as correntes de água são menos intensas. Isso favorece a deposição de metais-traço adsorvidos a materiais particulados em suspensão. A profundidade foi um fator importante para explicar a variação dos teores de metais encontrados neste trabalho e a correlação com a profundidade também explica a tendência geral de aumento da concentração dos metais no sentido montante-jusante, (Figura 23 a 25 e Figura 27).

O Zn foi o único metal que teve padrão inverso de variação espacial (maior concentração à montante). A fonte certamente é antropogênica, pois minerais de zinco não fazem parte da mineralogia do sedimento (Tabela 1), e deve ser pontual, caso contrário a concentração seria maior próximo à barragem onde há o favorecimento dos processos de deposição. Fontes prováveis de Zn na região do Rio Grande são indústrias clandestinas, depósito clandestino de lixo e mineração (WHATELY, 2003).

O ponto 22 possui baixa concentração de metais, em especial de Cu, provavelmente dado o baixo teor de MO e a predominância de areia, o que acarreta em uma menor capacidade de adsorção de metais nesse sedimento.

A comparação dos metais com VRR mostrou haver incremento para todos os metais, sendo maior para o Cu e a menor para o Zn. Quando comparados a VGQS, somente Zn e Cr não tiveram, em média, incremento em relação a PEL (Tabela 24).

Tabela 24. Valores-guia de qualidade de sedimento, Valores de Referência Regional, Teor médio encontrado por este trabalho e razão em relação a eles.

Metal	TEL* (mg kg ⁻¹)	PEL* (mg kg ⁻¹)	VRR Límnico** (mg kg ⁻¹)	Teor médio*** (mg kg ⁻¹)	Razão em relação VRR	Razão em relação a PEL
Cd	0,6	3,5	0,22	10,165	46,2	2,9
Cu	35,7	197	18	1848,849	102,7	9,3
Cr	37,3	90	38	55,481	1,46	0,6
Ni	18	36	26	71,327	2,7	1,9
Pb	35	91,3	61	763,854	12,5	8,3
Zn	123	315	82	113,598	1,3	0,3

TEL = Threshold Effect Level

VRR Límnicos = Valor de Referência Regional para sedimentos límnicos do Alto Tietê

PEL = Probable Effect Level

*CCME, 2003

**Nascimento, 2003

***Este trabalho

Nascimento (2003), usou um modelo de contaminação que compara valores de *background* com o teor de compostos químicos em sedimento superficial (0-5 cm), impondo a cada metal um fator de contaminação proporcional à toxicidade do elemento (HAKANSON, 1980 *apud* NASCIMENTO, 2003), de modo que quanto menor a concentração do elemento necessária para promover toxicidade em organismos, maior o fator de contaminação. Esse autor concluiu que a intensidade de contaminação na Represa Billings era muito alta para Ag, Cd, Cu e Zn, considerável para Cr, As e Ni e moderada para Hg, Pb e Se. Além disso, apontou o Cd, seguido de Ag e Cu, como sendo o metal com maior probabilidade de risco ambiental na represa, pois possui um fator de contaminação alto. O presente trabalho corrobora esses dados, pois o Cd apresentou incremento em relação ao VRR de 46,2 vezes, sendo superado somente pelo Cu (102,7 vezes). O Pb ficou em terceiro lugar (12,5 vezes).

A Tabela 25 mostra o teor de metais registrados por diversos autores no reservatório Rio Grande. É possível observar que, de maneira geral, houve incremento do teor de metais ao longo dos anos, com maior número de inclusões na categoria acima de PEL. Em todos os trabalho também é possível notar o aumento no teor de metais-traço da parte alta para a parte baixa do reservatório.

Tabela 25. Teor de metais no reservatório Rio Grande (mg kg^{-1}) reportados em literatura e no presente trabalho.

Pontos referentes a este trabalho	5 e 6				27 (ETA Rio Grande)			
	1997*	2003**	2004 ^Ψ	2005 ^θ	1997*	2003**	2004 ^Ψ	2005 ^θ
Metal								
Cd	0,3	<0,7	5,8	5,78	0,8	3,94	5,53	10,18
Cu	71,8	142	895,0	367,39	2342,0	248,0	3050,0	1192,17
Ni	1,2	10,3	25,0	49,70	5,8	91,8	21,9	70,17
Pb	6,8	56,7	110,0	538,87	31,6	97,2	75,7	634,73
Zn	62,0	192,0	408,0	164,64	57,8	53,6	140,0	88,32
Cr	-	47,3	53,8	37,73	-	36,9	42,7	55,48

*Mozeto *et al.* (2003)

** CETESB (2004)

^Ψ CETESB (2005)

^θ Este trabalho

Legenda: **Em negrito** = valores acima de PEL

Cu e Pb foram os elementos que mostraram maior incremento em relação a PEL, (9,3 e 8,3 vezes, respectivamente), seguidos do Cd (2,9 vezes) (Tabela 24).

Mozeto *et al.* (2003) encontraram a concentração de MES próximo à barragem também superior à região de montante. O íon Cu^{+2} foi o que se mostrou maior incremento, com nível de concentração próximo à barragem (média dos testemunhos) de 2342 mg kg⁻¹. Em Barra Bonita, ambiente aquático menos impactado, essa concentração é de 27,5 mg kg⁻¹ (ESTEVES *et al.*, 1981).

O Cu é um elemento cujo incremento ocorre, no Reservatório do Rio Grande, por fonte antropogênica, muito provavelmente devido à aplicação de sulfato de cobre. A aplicação de sulfato de cobre visa controlar o crescimento de algas, particularmente as potencialmente tóxicas (cianobactérias), além de impedir a proliferação de macrófitas aquáticas dos gêneros *Salvinia* e a *Pistia*. Nishimura *et al.* (2005) em estudo comparativo entre os braços do Rio Grande e Taquacetuba, encontraram diferenças significativas entre as classes de fitoplâncton dominantes nos dois reservatórios, fato este atribuído pelos autores ao tratamento diferenciado aplicado pela SABESP. Mozeto *et al.* (2003) citaram essa prática da SABESP como responsável pelo incremento de Cu no sentido montante-jusante e ao longo do testemunho do sedimento. A CETESB (2005) também reporta a interferência do algicida na qualidade do sedimento no Reservatório do Rio Grande.

A distribuição espacial do teor de Cu mostra que a aplicação de sulfato de cobre pela SABESP é feita ainda bastante à montante, próximo ao ponto 5 do presente trabalho. Nesse ponto, a concentração de Cu está acima de PEL (Figura 23 b). Em 2004, a CETESB registrou dois eventos de concentrações de Cu na coluna d'água superiores à permitida pelo CONAMA n° 20/86 (BRASIL, 1986), no ponto RGDE 2200 (próximo aos pontos 5 e 6 deste trabalho) (CETESB, 2005). Outros cinco eventos de não conformidade com o CONAMA n° 20/86 quanto à concentração de Cu na coluna d'água foram registrados pela CETESB no ponto RGDE 2900 (ponto 27 deste trabalho), e em setembro de 2004, teores elevados de Zn e Cu na água provocaram toxicidade a *Ceriodaphnia dubia* (CETESB, 2005).

A Figura 28 traz as quantidades de algicida empregadas no Reservatório do Rio Grande nos anos de 2003 e 2004 (CETESB, 2005). A alta do mês de novembro de 2004 coincide com reportagens do “Diário do Grande ABC” sobre proliferação de *Salvinia sp.* (CATÃO, 2004; SERENO, 2004a; d; c). Em maio de 2005, um novo bloom de *Salvinia sp.* foi reportado (SERENO, 2005a; b).

Figura 28. Quantidade de Algicida aplicada por mês no Rio Grande durante os anos de 2003 e 2004.
Fonte: CETESB (2005).

A CETESB realiza o acompanhamento da qualidade do sedimento em dois pontos no Reservatório do Rio Grande: RGDE 2900 (referente ao ponto 27 deste trabalho, próximo à tomada d'água da SABESP) e RGDE 2200 (próximo aos pontos 5 e 6 deste trabalho). No ano de 2004 ambos os pontos tiveram teores de metais registrados elevados, sendo que no ponto RGDE 2900 as concentrações de Pb, Cu, Cr, Hg, Zn e Ni foram superiores a PEL (CETESB, 2005) (Tabela 25).

A atmosfera pode servir de fonte de metais-traço oriundos da queima de combustíveis fósseis por indústrias e veículos, do beneficiamento de ligas metálicas, da emissão de gases de indústrias de cimento e de fertilizantes, e da incineração de lixo e madeira (NRIAGU & PACYNA, 1988). No caso do Rio Grande, essa fonte pode ser especialmente importante, uma vez que o reservatório está localizado na RMSP. A chuva ácida também dissolve metais-traço presentes no solo e em pilhas de descarte de mineração, e pode carregá-los até o corpo d'água por escoamento superficial (MÜLLER *et al.*, 2000). A mineração é uma atividade antiga na Bacia da Billings, em especial de areia, granito para brita e cascalho, sendo que também é feito beneficiamento desses materiais dentro dos limites da bacia (CAPOBIANCO, 2002). Portanto, a mineração também é uma fonte potencial de metais-traço para o Reservatório do Rio Grande.

O reservatório do Rio Grande recebe esgoto doméstico e industrial, com diferentes níveis de tratamento, proveniente da cidade de Ribeirão Pires. O esgoto é

despejado no Ribeirão Pires, afluente do Rio Grande. Como exemplo de atividade industrial potencialmente impactante na região existe uma filial da Solvay, em Santo André, com indústria no setor de substâncias químicas e de plásticos (WHATELY, 2003). No passado, eventos de contaminação do reservatório Rio Grande por parte da Solvay foram reportados em jornais (ESTADO-DE-SÃO-PAULO, 1992b; a) e um coletor está sendo construído com o intuito de levar os efluentes vindos da Solvay e de parte da cidade de Ribeirão Pires, atualmente despejados no córrego de mesmo nome, até a ETE-ABC (SIVERO, 2003). É possível que os efluentes oriundos do Ribeirão Pires sejam responsáveis pelo incremento de Zn no Rio Grande. Isso explicaria o padrão de distribuição espacial encontrado para esse elemento, pois existem maiores teores à montante, próximo à foz no Ribeirão Pires, ao contrário do que acontece com os demais metais-traço. Outra fonte de metais-traço no Rio Grande são derramamentos clandestinos e acidentais, como o que aconteceu, no ano de 2004, quando houve um vazamento de óleo diesel de uma empresa desativada ao lado da estrada Caminho do Mar, em São Bernardo do Campo (ABC paulista) (CIPRIANO, 2004; FOLHA-ON-LINE, 2004; SERENO, 2004b).

5.5 Relação MES - SVA

O fato de a concentração molar de sulfeto superar em diversas vezes a concentração de metais sugere que a biota está exposta a um baixo risco de intoxicação por metais-traço. Além disso, estudos realizados pelo IPT (2005) demonstraram que a extração total dos metais (uso de ácidos fortes) e a extração simultânea com sulfetos (uso de ácido fraco, como neste trabalho) são equiparáveis, de onde é possível concluir que os metais-traço se encontram preferencialmente na forma de sulfeto metálico. Muitos autores já sugeriram que é improvável a remobilização de metais-traço a partir do sedimento em situação semelhante à registrada no reservatório do Rio Grande (pH neutro a básico, alta capacidade de adsorção do sedimento pela presença de grãos finos e de MO, baixo E_H e rico em sulfetos) (MÜLLER *et al.*, 2000; BONACINA, 2001). Isso sugere que o sedimento do Rio Grande não promove toxicidade à biota com relação a metais-traço, pois estes não se encontram biodisponíveis.

O Equilíbrio de Partição é um modelo teórico que preconiza um quasi-equilíbrio entre as fases sólidas (sedimento) e líquida (água intersticial). Esse equilíbrio pode ser rompido de tempos em tempos, uma vez que os sedimentos são sistemas dinâmicos (CHAPMAN, 2002). A alteração sazonal da posição da oxiclina, onde acontece a mudança de ambiente redutor para oxidante, pode influenciar a biodisponibilidade dos metais-traço, pois promove a oxidação dos sulfetos (MORSE, 1994; LUTHER III, 2005). Leal e Oliveira (2005) estudaram o sedimento de fundo do Rio Grande usando os mesmos métodos de extração que este trabalho e observaram locais onde a relação MES-SVA era positiva, ou seja, que havia metais biodisponíveis. Silvério *et al.* (2005) realizaram teste em microcosmos do sedimento da represa Billings para avaliar a remobilização dos metais-traço quando expostos ao oxigênio e concluíram que a aeração foi capaz de aumentar a fração biodisponível, especialmente para Cd, Cu e Zn. Fracacio (2001) realizou um estudo do teor de metais biodisponíveis em diversos reservatórios da cascata do Rio Tietê e encontrou uma diferença significativa entre as quatro diferentes datas de coleta (outubro/99, fevereiro/00, maio/00 e julho/00), sendo que no mês de julho/00 foram registrados os maiores teores, em geral. Esses trabalhos evidenciam que existe variação efetiva do teor de metais-traço biodisponíveis.

O modelo do Equilíbrio de Partição também não leva em conta vias de exposição como a que ocorre com animais filtradores, os quais ingerem partículas de sedimento (BURTON, 2002; CHAPMAN, 2002). Essas partículas atravessam o trato digestório desses animais e sofrem ataque ácido durante o processo de digestão, o que pode levar à liberação dos metais-traço complexados e conseqüente absorção por parte dos organismos. Uma vez que esses animais servem de alimento para outros níveis tróficos, existe o perigo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar.

Alguns estudos revelaram a toxicidade dos sedimentos do ambiente em questão: a CETESB (2005) observou redução no crescimento dos organismos-teste expostos aos sedimentos, caracterizando toxicidade sub-letal, além da comunidade bentônica ser dominada por espécies resistentes, o que caracteriza um ambiente impactado. Silvério (2003) registrou toxicidade aguda para *Hyaella azteca* (Amphipoda), *Chironomus xantus* (Insecta), e *Vibrio fisheri* (bactéria) quando expostos a sedimento da represa Billings. Carvalho *et al.* (1998) relataram toxicidade de *Daphnia similis* expostas a sedimentos aerados do reservatório Billings, sendo a causa atribuída a Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb (nessa ordem de importância). Deste modo, é possível observar que os contaminantes presentes no sedimento estão afetando a biota local. Porém, não é

possível afirmar qual contaminante (ou classe de) é preponderante na expressão da toxicidade, pois não foram realizados testes de identificação do contaminante.

Outra questão relevante observada neste trabalho foi a importância que a MO (mais do que o teor de SVA) representou para explicar a variação dos dados de metais, fato elucidado pela análise estatística tipo PCA. Isso sugere que a MO pode ser a real fase controladora do teor de metais-traço, mesmo estando o sulfeto em excesso. A correlação entre teor de metais e MO foi relatada também em outros trabalhos que utilizaram a PCA como ferramenta de análise de dados (BOUEZMARNI & WOLLAST, 2005). Tal resultado só pôde ser encontrado porque foi feito um grande número de pontos amostrais ao longo da represa, o que possibilitou um número representativo de dados para a análise estatística.

6 Conclusões

- ✓ O Reservatório do Rio Grande possui incremento de metais-traço em relação ao sugerido para a proteção da vida aquática (PEL e TEL) e com relação a VRR. Isso sugere não só contaminação (teores acima do esperado por ocorrência natural) como também poluição (impacto sobre a biota).
- ✓ Os metais-traço mostraram tendência de aumento da concentração nos sedimentos no sentido montante-barragem, com exceção do Zn que mostrou padrão inverso.
- ✓ O Cu é o metal-traço encontrado em maior abundância. Seu incremento é atribuído à aplicação de algicida a base de cobre, prática realizada pela SABESP com o intuito de livrar a coluna d'água de algas potencialmente tóxicas e garantir a qualidade da água de abastecimento público.
- ✓ Os metais-traço que apresentaram níveis mais preocupantes foram Cu, Cd e Pb, uma vez que as médias de seus teores no Reservatório do Rio Grande foram 102,7; 46,2 e 12,5 vezes superior a VRR e 9,3; 2,9 e 8,3 vezes superior a PEL, respectivamente.
- ✓ Os Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) se encontram em excesso quando comparados, estequiometricamente, com o somatório dos Metais Extraídos Simultaneamente (MES). Isso sugere que os metais-traço encontram-se bioindisponíveis na forma de sulfeto metálico insolúvel.
- ✓ O teor de Matéria Orgânica (MO) mostrou-se mais importante que o SVA para explicar a variação espacial dos metais-traço, com exceção do Zn.
- ✓ A remobilização de metais-traço, apesar de quimicamente improvável dada as características do sedimento (pH neutro a básico, alta capacidade de adsorção do sedimento pela presença de grãos finos e de MO, baixo E_H e rico em sulfetos) não pode ser descartada no reservatório do Rio Grande, pois é um ambientes

polimítico e raso. Sendo assim, ciclos de desestratificação podem levar oxigênio até o sedimento e provocar a remobilização dos íons metálicos para a coluna d'água.

Capítulo IV Considerações Finais

O reservatório do Rio Grande é estratégico e importante econômica e socialmente para a RMSP. Não obstante, o seu aproveitamento para usos múltiplos está ameaçado, pois contém metais-traço contaminantes em seu sedimento em níveis que promovem efeito tóxico provável, segundo sugerido pelo Conselho Canadense do Meio Ambiente (CCME, 2003). Além disso, o Rio Grande é um ambiente eutrofizado, o que pressupõe um envelhecimento precoce e um tempo útil inferior ao esperado se suas águas mantivessem melhores qualidades.

Apesar da contaminação por metais-traço, existe excesso de sulfeto nos sedimentos do reservatório. Portanto, os metais-traço estão presentes na forma de sulfeto metálico, não biodisponíveis à biota, como preconizado pelo equilíbrio de partição entre sedimento e água intersticial proposto pela USEPA (2005). Se mantidas as características físicas e químicas do sedimento (pH próximo a neutro, E_H negativo, alta capacidade de adsorção pela prevalência de silte e argila, e alto conteúdo de MO), é provável que não aconteça remobilização dos metais-traço para a coluna d'água.

No entanto, duas questões são importantes: a primeira diz respeito ao regime polimítico de circulação da massa d'água do reservatório, e a segunda, diz respeito à correlação existente entre a MO e os metais-traço, maior do que a correlação existente entre metais-traço e SVA.

Quanto à primeira questão, no reservatório Rio Grande, eventos meteorológicos influenciam a desestratificação da coluna d'água, que pode ocorrer mais de uma vez durante o período de 24 horas (MAIER *et al.*, 1997). A quebra da estratificação térmica permite a circulação da massa d'água e pode levar oxigênio até as águas profundas. Isso pode provocar a oxidação dos sulfetos metálicos e conseqüente liberação dos íons metálicos para a coluna d'água. Esses íons, em suas formas aquosas, são as espécies que mais facilmente são seqüestradas por organismos vivos, provocando toxicidade (SANTISCHI *et al.*, 1990).

Com base em tal constatação, surge a necessidade de um acompanhamento mais freqüente dos teores de SVA e MES, de modo a se verificar existência de sazonalidade. Além disso, para se comprovar a influência da desestratificação da massa d'água no teor

de SVA, seria necessário o acoplamento do estudo do sedimento com o estudo da coluna d'água.

Quanto à segunda questão, a correlação entre metais-traço e MO sugere grande importância dessa fração no controle da biodisponibilidade de metais. Como estudos complementares, seria necessário detalhamento da MO como complexadora de metais, separando-se MO viva da não viva, ácido húmicos e fúlvicos.

Ainda por causa do regime polimítico da represa, a estratégia de coleta de água realizada no presente trabalho não foi satisfatória para a caracterização do ambiente, pois representou um retrato momentâneo de um sistema dinâmico que não possui padrões sazonais. Uma solução a esse problema seria a realização de maior número de coletas, concentradas em um curto espaço de tempo, de modo a melhor entender as funções de força que regem o ecossistema. Por outro lado, o presente estudo pôde demonstrar a heterogeneidade espacial do reservatório no que tange o teor os parâmetros analisados. Também foi possível constatar que o padrão de estado trófico ao longo do reservatório é dinâmico.

Capítulo V Referências Bibliográficas

- ALLEN, H. E.; W. BOOTHMAN; D. M. DITORO ; J. D. MAHONY. Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. USEPA, Office of Water, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria. Washington. 1991. (EPA 821-R-91-100)
- ALLEN, H. E.; G. FU ; B. DENG. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. Environmental Toxicology and Chemistry, v.12, p.1441-1453. 1993.
- AMBHÜL, H. ; H. BÜHRER. Zur Technik der Entnahme ungestörter grossproben von Seesedimenten: ein verbessertes Bohrlot Schweiz. Z. Hydrol., v.37, p.175-186. 1975.
- ARANA, L. V. Princípios químicos de qualidade da água em aquicultura: uma revisão para peixes e camarões. Florianópolis: Editora da UFSC. 1997. 166 p.
- ARCIFA, M. S. Lago Monte Alegre: uma visão sobre a estrutura e hipóteses de funcionamento. In: R. Henry (Ed.). Ecologia de Reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais. Botucatu: FAPESP e FUNDIBIO, 1999. p.55-76
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2a. Editora Bookman. 2002. 622 p.
- BAUDO, R. ; H. MUNTAU. Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems. In: J. Baudo, J. Giesy ; H. Muntau (Ed.). Sediments: chemistry and toxicity for in-place pollutants: Lewis Publishers, Inc., 1990. p.1-14
- BAXTER, R. M. Environmental effects of dams and impoundments. Ann. Rev. Ecol. Syst., v.8, p.255-283. 1977.
- BERNER, R. A. A new geochemical classification of sedimentary environments. Journal of Sedimentary Petrology, v.51, n.2, p.359-365. 1981.
- BERNOIR, G.; S. D. OKTAY-MARSHALL; A. CANTU; E. M. HOOD; C. H. COLEMAN; M. O. CORAPCIOGLU ; P. H. SANTACHI. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. Marine Chemistry, v.45, p.307-336. 1994.
- BEVILACQUA, J. E. Estudo sobre a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê, SP. (Tese (Doutorado)). IQ, USP, São Paulo, 1996. 171 p.
- BONACINA, C. Has Lake Orta completely recovered from its heavy polluted condition? A seventy years long history. Journal of Limnology, v.60, n.2, p.285-287. 2001.

- BOUEZMARNI, M. ; R. WOLLAST. Geochemical composition of sediments in the Scheldt estuary with emphasis on trace metals. Hydrobiologia, v.540, p.155-168. 2005.
- BRAIDOTTI, J. C.; M. L. M. POMPEO; M. R. FERNANDA; S. CARDOSO-SILVA ; M. MENUSIER. Equações para determinar a biomassa da macrófita aquática *Eleocharis interstincta*. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, 2005. CDROMM p.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 20. Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília (DF): Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo. 30 de julho: 72-89 p. 1986.
- _____. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo. 18 de março. 2005. Brasília (DF). 1. 58.
- BURTON, G. A. J. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology, v.3, p.65-75. 2002.
- BURTON , G. A. J.; R. BAUDO; M. BELTRAMI ; C. ROWLAND. Assessing sediment contamination using six toxicity assays. Journal of Limnology, v.60, n.2, p.263-267. 2001.
- BURTON, G. A. J. ; P. F. LANDRUM. Toxicity of sediments. In: G. V. Middleton, M. J. Church, M. Corigilo, L. A. Hardie ; F. J. Longstaffe (Ed.). Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p.748-751
- CAPOBIANCO, J. P. R. Billings 2000: ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo: Instituto Socioambiental. 2002. 59 p. (Relatório do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Billings no período 1989-99)
- CARVALHO, N. D. O. Hidrossedimentologia prática. Rio de Janeiro: CPRM. 1994. 372 p.
- CARVALHO, P. S. M. D.; E. ZANARDI; S. V. BURATINI; M. C. LAMPARELLI ; M. C. MARTINS. Oxidizing effect on metal remobilization and *Daphnia similis* toxicity from a brazilian reservoir sediment suspension. Water Research, v.32, n.1, 1998/1, p.193-199. 1998.
- CATÃO, A. Pragas ameaçam Billings e Sabesp tenta retirada para garantir captação. Diário do Grande ABC. 25/08/2004. 2004.
- CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Environment, p.35. 1999. (CCME EPC-98E)

- _____. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. 2003. www.ec.gc.ca. Acesso em: 12 setembro 2005.
- CETESB. Avaliação do Complexo Billings: comunidades aquáticas - Out/92 a Out/93. CETESB. São Paulo. 1996
- _____. Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 2003. CETESB. São Paulo, p.273. 2004
- _____. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 2004. CETESB. São Paulo, p.297. 2005
- CHAPMAN, P. M. Integrating toxicology and ecology: putting the "eco" into ecotoxicology. Marine Pollution Bulletin, v.44, p.7-15. 2002.
- _____. The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. Science of the Total Environment, v.97/98, p.815-823. 1990.
- CHAPMAN, P. M.; M. D. PAINE; A. D. ARTHUR ; L. A. TAYLOR. A Triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge. Marine pollution Bulletin, v.32, n.1, p.47-64. 1996.
- CHAPMAN, P. M.; F. WANG; W. J. ADAMS ; A. GREEN. Appropriate applications of Sediment Quality Values for metals and metalloids. Environmental Science and Technology, v.33, n.22, p.3937-3941. 1999.
- CHAPMAN, P. M.; F. WANG; C. JANSSEN; G. PERSOONE ; H. E. ALLEN. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences, v.55, p.2221-2243. 1998.
- CIPRIANO, R. Termina retirada de óleo diesel no braço Rio Grande da Bilings. Diário do Grande ABC. 15/12/2004. 2004.
- COOPER, D. C. ; J. W. MORSE. The chemistry of Offatts Bayou, Texas: a seasonally highly sulfidic basin. Estuaries, v.13, n.3, p.598-611. 1996.
- _____. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. Environmental Science and Technology, v.32, p.1076-1078. 1998.
- DA SILVA, I. S.; G. ABATE; J. LICHTIG ; J. C. MASINI. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tiete-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil. Applied Geochemistry, v.17, n.2, p.105-116. 2002.
- DEPAULA, F. C. F. ; A. A. MOZETO. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. Applied Geochemistry, v.16, p.1139-1151. 2001.

- DI TORO, D. M.; J. D. MAHONY; D. J. HANSEN; K. J. SCOTT; A. R. CARISON ; G. T. ANKLEY. Acid Volatile Sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environmental Science and Technology, v.26, p.96-101. 1992.
- DI TORO, D. M.; J. D. MAHONY; D. J. HANSEN; K. J. SCOTT; M. B. HICKS; S. M. MAYR ; M. S. REDMOND. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. Environmental Toxicology and Chemistry, v.9, p.1487-1502. 1990.
- ESTADO-DE-SÃO-PAULO. Encontradas 5 mil toneladas de produto cancerígeno em aterro na Billings. 1992a. <http://www3.estadao.com.br/ext/diariodopassado/20020319/000150772.htm>. Acesso em: 12 de janeiro 2006.
- _____. Moradores protestam contra empresa que polui represa Billings. 1992b. <http://www3.estadao.com.br/ext/diariodopassado/20020410/000183546.htm>. Acesso em: 12 de janeiro 2006.
- ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2. Rio de Janeiro: Interciências. 1998. 602 p.
- ESTEVES, F. A.; J. R. FERREIRA; L. C. R. PESSEDA ; J. MORTATTI. Análises preliminares sobre o teor e a distribuição de metais em sdimento de represas do Estado de São Paulo. Seminário Regional de Ecologia (Anais). São Carlos, 1981. 323-345 p.
- FOLHA-ON-LINE. Técnicos da Cetesb afirmam ter controlado vazamento em represa. 2004. www.folhaonline.com.br. Acesso em: 12 de dezembro 2004.
- FONSELIUS, S. H. In: K. Grasshoff (Ed.). Methods of Seawater analysis. Weinheim - New York: Verlag-Chemie, 1976. p.71-78
- FÖRSTNER, U. Metal pollution assessment from sediment analysis. In: U. Förstner ; G. T. W. Wittman (Ed.). Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1981a. p.110-196
- _____. Metal transfer between solid and aqueous phases. In: U. Förstner ; G. T. W. Wittman (Ed.). Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1981b. p.197-270
- FRACÁCIO, R. Utilização de bioensaio ecotoxicológico com *Danio rerio* (Cypriniformes, Cyprinidae) e análises limnológicas para a avaliação ambiental dos reservatórios do Médio e Baixo Tietê (SP). (Dissertação (Mestrado)). EESC, USP, São Carlos, 2001. 233 p.
- FRIEDMAN, G. M. ; J. E. SANDERS. Principles of Sedimentology. John Willey & Sons. 1978. 792 p.
- GOLTERMAN, H. L.; F. S. CLIMO ; M. A. M. OHNSTAD. Methods for physical and chemical analysis of fresh waters. 2 ed. Oxford: IBP. 1978. 213 p.

- HARADA, M. Minamata Disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. Critical Reviews in Toxicology, v.25, n.1, p.1-24. 1995.
- HUTCHINSON, G. E. A Treatise on Limnology. New York: John Wiley & Sons, Inc, v.1. 1957. 1015 p.
- HYPOLITO, R. Geoquímica da interação solo/rocha/água. (GSE-5817) - Curso de Pós-Graduação - Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS - IGc/USP. Texto Didático. São Paulo, p.87. 2004
- IPT. Estudo da disposição de metais pesados nos sedimentos de fundo da Represa Billings, Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). IPT. São Paulo: junho/2005, p.105. 2005. (Relatório Técnico nº 78 563-205)
- ISA. Instituto Sócio Ambiental. www.isa.org.br. Acesso em: 10 de dezembro 2005.
- KOROLEFF, F. Determination of nutrients. In: K. Grasshoff (Ed.). Methods of seawater analysis. New York: Verlag Chemic Weinheim, 1976. p.117-181
- KRUSCHE, A. V. ; A. A. MOZETO. Seasonal variations in water quality of an oxbow lake in response to multiple short-time pulses of flooding (Jataí Ecological Station - Mogi-Guaçu River, Luiz Antonio, SP - Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.71, n.4-I, p.777-790. 1999.
- LAWS, E. A. Aquatic Pollution: an introductory text. 2nd Ed. John Wiley & Sons. 1993. 611 p.
- LEAL, P. R. M. ; M. C. B. OLIVEIRA. Disposição de metais pesados nos sedimentos de fundo da represa Billings - São Paulo. XVI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. João Pessoa - PB: Associação Brasileira de Recursos Hídricos., 2005. CDROM, trabalho 505 p.
- LEGENDRE, P. ; L. LEGENDRE. Numerical Ecology. 2a Ed. Elsevier Science B.V. 1998. 853 p.
- LIMA, M.; M. L. M. POMPÊO; C. F. MARIANI; V. MOSCHINI-CARLOS; S. CARDOSO-SILVA ; P. K. GONÇALVES. Variação temporal e espacial da qualidade da água da Sub-bacia do Rio Pequeno, Complexo Reservatório Billings, São Paulo (SP). X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, CDROOM., 2005. p.
- LOBO, F. D. L.; M. D. BITENCOURT; M. L. M. POMPÊO; P. K. GONÇALVES ; C. F. MARIANI. Uso de sensoriamento remoto na estimativa da qualidade da água da represa Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, 2005. CDROOM, trabalho 275 273 p.
- LOMBARDI, A. T.; T. M. R. HIDALGO ; A. A. H. VIEIRA. Copper complexing properties of dissolved organic materials exuded by the freshwater microalgae

- Scenedesmus acuminatus (Chlorophyceae). Chemosphere, v.60, n.4, 2005/7, p.453-459. 2005.
- LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and pheo-pigments: spectrophotometric equations. Limnology and Oceanography, v.12, p.343-346. 1967.
- LUOMA, S. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? Hydrobiology, v.176/177, p.379-396. 1989.
- LUTHER III, G. W. Acid volatile sulfide--a comment. Marine Chemistry, v.97, n.3-4, 2005/12/20, p.198-205. 2005.
- MACKARETH, F. J. H.; J. HERON ; J. F. DALLING. Water Analysis: some revised methods for Limnologists. Fresh Water Biological Association. 1978. 120 p.
- MAIER, M. H.; M. TAKINO ; A. J. MONTEIRO JR. Comportamento diurno do reservatório Rio Grande (Complexo Billings), 23°52'S - 46°31'W; Riacho Grande, SP, Brasil. Boletim do Instituto de Pesca, v.24, n.único, p.1-17. 1997.
- MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry. 6 Ed. Boca Raton: Lewis Publishers. 1994. 811 p.
- MARGALEF, R. Limnología. Barcelona: Ediciones Omega, S.A. 1983. 1010 p.
- MARIANI, C. F.; M. L. M. POMPÊO; E. OLIVEIRA ; J. C. MASINI. Potencial tóxico do sedimento do Braço do Rio Grande (Complexo Billings, SP) - uma abordagem espacial. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, CDROOM, trabalho 438, 2005. p.
- MEGURO, M. Métodos em Ecologia. São Paulo. 2000. 117 p. (Apostila de Metodologias para a disciplina BIE - 321 Ecologia Vegetal - Instituto de Biociências, USP)
- MORSE, J. W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. Marine Chemistry, v.46, p.1-6. 1994.
- MOZETO, A. A. Sedimentos e Particulados Lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas. In: C. E. M. Bicudo ; D. C. Bicudo (Ed.). Amostragem em Limnologia. Editora Rima, 2004. p.295-320
- MOZETO, A. A.; P. F. SILVÉRIO; F. C. F. DEPAULA; J. E. BEVILACQUA; E. PATELLA ; W. R. JARDIM. Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some waters reservoirs in São Paulo State, SE, Brazil. In: M. Munawar (Ed.). Sediment quality assessment and management: Insight and progress. Aquatic Ecosystem Health and Management Society, 2003. p.221-239
- MUDROCH, A. ; S. D. MACKNIGHT. Techniques for aquatic sediments sampling. 2. Florida: Lewis Publishers. 1994. 236 p.

- MÜLLER, J.; H. RUPPERT; Y. MURAMATSU ; J. SCHNEIDER. Reservoir sediments - a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). Environmental Geology, v.39, n.12, p.1341-1351. 2000.
- NASCIMENTO, R. L. D. Proposição de Valores de Referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP. (Tese (Doutorado)). IQ, UFSCar, São Carlos, 2003. 142 p.
- NISHIMURA, P. Y.; V. MOSCHINI-CARLOS; M. L. M. POMPÊO; S. M. F. GIANESSELLA ; F. M. P. SALDANHA-CORRÊA. A comunidade fitoplanctônica nos Braços Rio Grande e Taquacetuba - Complexo Billings, SP. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, 2005. CDROOM, trabalho 358 p.
- NOGUEIRA, M. G. ; T. MATSUMURA-TUNDISI. Limnologia de um sistema artificial raso (Represa do Monjolinho - São Carlos, SP) I - Dinâmica das Variáveis Físicas e Químicas. Revista Brasileira de Biologia, v.54, n.1, p.147-159. 1994.
- NRIAGU, J. O. ; J. M. PACYNA. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, v.333, n.12, p.134-139. 1988.
- PADIAL, P. R.; M. L. M. POMPÊO; V. MOSCHINI-CARLOS; S. T. MEIRELLES ; S. CARDOSO-SILVA. Usos múltiplos e análise da heterogeneidade espacial e temporal no reservatório Rio das Pedras, São Bernardo do Campo, SP. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, 2005. CDROOM p.
- PARINET, B.; A. LHOTE ; B. LEGUBE. Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management - application to a tropical lake system. Ecological Modelling, v.178, p.295-311. 2004.
- PIPER, C. S. Soil and plant analysis. New York: Interscience. 1947. 368 p.
- POMPÊO, M. L. M. A represa Billings, um reservatório tropical urbano eutrofizado e as macrófitas aquáticas: aspectos ecológico e diagnóstico ambiental. USP. São Paulo. 2006. (Relatório Fapesp Final nº 2002/13376-4)
- POMPÊO, M. L. M.; V. MOSCHINI-CARLOS; C. F. MARIANI; S. CARDOSO-SILVA; P. Y. NISHIMURA; P. K. GONÇALVES; P. R. PADIAL; J. C. BRAIDOTTI; M. LIMA ; M. MENUSIER. Qualidade da água do Complexo Billings, São Paulo, Brasil. X Congresso Brasileiro de Limnologia. Ilhéus, BA: Sociedade Brasileira de Limnologia, 2005. CDROOM, trabalho 217 p.
- RAVICHANDRAN, M.; M. BRASKARAN; P. H. SANTISCHI ; T. S. BIANCHI. History of trace metal pollution in Sabine - Neches Estuary, Beaumont, Texas. Environmental Science and Technology, v.29, p.1495-1503. 1995.

- SABESP. Sistemas de captação e tratamento - Região Metropolitana de São Paulo. 2005. www.sabesp.com.br. Acesso em: 4 de agosto 2005.
- SALOMONS, W.; N. M. ROOIJ; H. KERDIJK ; J. BRIL. Sediments as a source for contaminants? Hydrobiologia, v.149, p.13-30. 1987.
- SANTISCHI, P. H.; P. HÖHENER; G. BERNOIT ; M. B. BRINK. Chemical processes at the sediment-water interface. Marine Chemistry, v.30, p.269-315. 1990.
- SANTOS, A. Distribuição dos metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas - Américo Brasiliense, SP. (Dissertação (Mestrado)). IQSC, USP, São Carlos, 1999. 147 p.
- SÃO-PAULO. Decreto Estadual nº 10.755 de 22 de novembro de 1977. Diário Oficial do Estado. 1977. São Paulo.
- SCHÄFFER, A. Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais. Porto Alegre: Editora a UFRGS. 1984. 532 p.
- SERENO, L. Calor traz 'salvinia' de volta ao braço Rio Grande da Billings. Diário do Grande ABC. 11/11/2004. 2004a.
- _____. Cetesb encerra serviço de limpeza na Billings. Diário do Grande ABC. 12/12/2004. 2004b.
- _____. Esgoto na Billings alimenta Salvínia. Diário do Grande ABC. 13/11/2004. 2004c.
- _____. Salvinia 'quebra' comércio de pescadores do Riacho. Diário do Grande ABC. 12/05/2005. 2005a.
- _____. Salvínia s.p. volta a proliferar desordenadamente na Billings. Diário do Grande ABC. 11/05/2005. 2005b.
- _____. Salvínias ressurgem na Billings e ocupam trecho de Ribeirão Pires. Diário do Grande ABC. 04/12/2004. 2004d.
- SIGEL, H. Prefácio. In: H. Sigel (Ed.). Metal ions in biological systems. New York: Marcel Dekker, Inc, v.12, 1981. (Properties of Cooper)
- SILVA, E. S. Zinco. In: F. A. D. Azevedo ; A. A. D. M. Chasin (Ed.). Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p.187-201
- SILVÉRIO, P. F. Bases técnico-científicas para a derivação de Valores-Guias de qualidade de sedimento para metais: experimentos de campo e laboratório. (Tese (Doutorado)). EESC, USP, São Carlos, 2003. 145 p.
- _____. Partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos em sedimentos. (Dissertação (Mestrado)). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, UFSCar, São Carlos, 1999. 78 p.

- SILVÉRIO, P. F.; A. L. FONSECA; C. M. R. BOTTA-PASCHOAL ; A. A. MOZETO. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. Aquatic Ecosystem Health & Management, v.8, n.3, p.313-322. 2005.
- SIPAÚBA-TAVARES, L. H. Limnologia aplicada à aquicultura. Jaboticabal: Funesp/Unesp. 1995. 70 p. (Boletim técnico nº I)
- SIVERO, S. Coletor-tronco começa por trecho em Ribeirão. Diário do Grande ABC. 5 de agosto. 2003. São Bernardo do Campo.
- SOARES, H. M. V. M.; R. A. R. BOAVENTURA; A. A. S. C. MACHADO ; J. C. G. ESTEVES DA SILVA. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. Environmental Pollution, v.105, n.3, 1999/6, p.311-323. 1999.
- STRASKRABA, M.; J. G. TUNDISI ; A. DUNCAN. State-of-the-art of reservoir limnology and water quality management. In: M. Straskraba, J. G. Tundisi ; A. Duncan (Ed.). Comparative reservoir limnology and water quality management: Kluwer Academic Publishers, 1993. p.213-288
- STUMM, W. ; J. J. MORGAN. Aquatic Chemistry. New York: Willey & Sons. 1996. 1022 p.
- SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. São Paulo: Editora Edigar Blücher. 1973. 317 p.
- TEIXEIRA, C. ; M. B. KUTNER. Plankton studies in a mangrove. I First assessment of standing-stock and some ecological factors. Boletim do Instituto Oceanográfico, v.14, n.3, p.101-124. 1962.
- THOMAS, R. ; M. MAYBECK. The use of Particulate Matter. In: D. Chapman (Ed.). Water Quality assessments: Chapman & Hall, 1992. p.121-170
- TOLEDO, A. P.; M. TALARICO; S. J. CHINEZ ; E. G. AGUDO. A aplicação de modelos simplificados para avaliação de processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. XIX Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Camboriú, 1983. 57 p.
- TRINDADE, M. Estudo de parâmetros físicos e químicos em sedimentos da Represa Rio Grande (Complexo Billings) - São Paulo - SP. (Tese (Doutorado)). CCBS, UFSCar, São Carlos, 1988. 213 p.
- TUNDISI, J. G. Água no século XXI: enfrentando a escassez. Rima e IEE. 2003. 247 p.
- _____. Reservatórios como Sistemas Complexos: teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos. In: R. Henry (Ed.). Ecologia de Reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais. Botucatu: FUNDIBIO e FAPESP, 1999. p.19-38

- _____. Reservoirs as complex systems. Ciência e Cultura, v.48, n.5/6, p.383-387. 1996.
- TUNDISI, J. G.; T. MATSUMURA-TUNDISI ; O. ROCHA. Theoretical basis for reservoir management. In: J. G. Tundisi ; M. Straskraba (Ed.). Theoretical reservoir ecology and its applications: International Institute of Ecology, Brazilian Academy of Sciences and Backhuys Publishers, 1999. p.505-528
- TUNDISI, J. G. ; M. STRASKRABA. Poluição de reservatórios e deterioração da qualidade da água. In: M. Straskraba ; J. G. Tundisi (Ed.). Gerenciamento da qualidade da água de represas. São Carlos: ILEC/IEE, 2000. p.85-96
- USEPA. Glossary. 2004. <http://www.epa.gov/OST/cs/aboutcs/glossary.html>. Acesso em: 14 de setembro 2004.
- _____. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc). Office of Research and Development. Washington, D.C.: january, 2005, p.121. 2005. (EPA-600-R-02-011)
- VAZ, A. J. ; I. V. D. LIMA. Imunotoxicologia dos Metais. In: F. A. D. Azevedo ; A. A. D. M. Chasin (Ed.). Metais: Gerenciamento da toxicidade: Editora Ateneu, 2003. p.399-414
- WANG, W. Factors affecting metal toxicity to (and accumulation by) aquatic organisms - overview. Environment International, v.13, p.437-457. 1987.
- WETZEL, R. G. Limnology: lake and river ecosystems. 3 Ed. Academic Press, Elsevier Science Imprint. 2001. 1006 p.
- WETZEL, R. G. ; G. E. LIKENS. Limnological analysis. 2a Ed. New York: Springer-Verlag. 1991. 391 p.
- WHATELY, M., (Ed). Seminário Billings 2002: avaliação de áreas e ações prioritárias para a conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings. São Paulo: Instituto Sócio Ambiental, p.119. 2003.
- WINKIPEDIA. 2005. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Metals&redirect=no>. Acesso em: 14 de setembro 2005.

Glossário

Adsorção: aderência de moléculas sobre uma superfície mineral ou de partículas sólidas por meios físicos, sem comportar interação química (WATANABE, 1997). É a formação de um complexo sobre a superfície de uma partícula (STUMM & MORGAN, 1996).

Anóxico: ambiente permanente ou temporariamente sem oxigênio. Encontrado, por exemplo, no hipolímnio anóxico (em lagos), em praia marinha, pântano ou qualquer lugar redutor (WATANABE, 1997).

Background: conteúdo de metais em sedimento e água devido a causas naturais. Do ponto de vista biogeoquímico, background equivale à ausência de anomalia (PINHEIRO, 2001).

Bioacumulação: processo no qual uma determinada substância é incorporada por um organismo através de qualquer rota, incluindo respiração, ingestão ou contato direto com água ou sedimento (USEPA). Ocorre quando a taxa de ingestão supera a taxa de eliminação (BAIRD, 2002).

Biocenose: termo paralelo a “ecossistema” usado na literatura russa e alemã, que traduzido significa “vida e terra funcionando juntas” (ODUM, 1997).

Biodisponibilidade: porção da substância química que está disponível para ser incorporada por um organismo e, subseqüentemente, ter um efeito adverso (BURTON & LANDRUM, 2003). É a habilidade de uma substância de afetar organismos (USEPA).

Biogeoquímica: estudo dos ciclos que relacionam os componentes orgânicos e inorgânicos do ecossistema (WATANABE, 1997). É o estudo das trocas de materiais entre os componentes vivos e não vivos da biosfera (ODUM, 1997).

Biomagnificação: acumulação de uma substância contaminante através do alimento por dois ou mais níveis tróficos (CHAPMAN *et al.*, 1998). A crescente acumulação e concentração de um contaminante em indivíduos de topo de cadeia; esses organismos terão quantidades maiores do contaminante do que aqueles na base da cadeia alimentar, porque os contaminantes não são eliminados do corpo ou metabolizados em outra substância química dentro do organismo (USEPA).

Coordenação ou formação complexa: é qualquer combinação de cátions com moléculas ou ânions contendo pares de elétrons livres. Essa combinação pode ser eletrostática, covalente ou uma mistura de ambos (STUMM & MORGAN, 1996).

Diagênese: processos pós-deposicionais (THOMAS & MAYBECK, 1992).

Ecotoxicologia: estudo dos efeitos de poluentes químicos introduzidos em ambientes naturais sobre populações e sistemas (WATANABE, 1997; PINHEIRO, 2001).

Elementos-traço: são os elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm) (ESTEVES, 1998).

Especiação química: é a forma real com a qual uma molécula ou um íon está presente em solução. Ex. iodo em solução aquosa pode estar sob a forma de I_2 , I^- , I_3^- , HIO_3 , IO^- , IO_3^- , ou ainda como par de íon, como íon complexo ou como composto orgânico iodado (STUMM & MORGAN, 1996).

Fração biodisponível: fração da concentração total de metais em cada reservatório abiótico que é ingerida pelos organismos (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). A biodisponibilidade do metal depende da sua especiação.

Interface Sedimento/água: limite da superfície do sedimento. Separa a coluna d'água, com seus fluidos de larga escala, em movimentos e turbulências dos sedimentos, onde a difusão molecular domina o transporte de soluto (SANTOS, 1999).

Ligantes: ânions ou moléculas com as quais os metais formam compostos coordenados (STUMM & MORGAN, 1996).

Metais: incluem elementos com brilho metálico e que são encontrado sobre e sob a superfície da terra, como ferro, manganês, chumbo, cádmio, zinco, níquel, ouro e mercúrio (USEPA).

Metal pesado: elemento metálico com densidade superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (HYPOLITO, 2004).

MES (Metais Extraídos Simultaneamente): são metais, comumente cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco, que formam sulfetos menos solúveis que os sulfetos de ferro ou manganês, e que são, pelo menos parcialmente solúveis sob as condições de extração, como procedidas no SVA (ALLEN *et al.*, 1991).

Partição: tendência de uma espécie química a sorver no sedimento. Não inclui o mecanismo pelo qual isso acontece. Em geral, assume-se que a partição é um processo de equilíbrio, porque, no ponto de equilíbrio, é possível descrever a extensão da partição por constantes de equilíbrio, a qual pode ser usada para estimar a distribuição de espécies entre as fases dissolvidas e sedimentadas (LOGAN, 1995).

Poluente: uma substância química ou orgânica em uma forma tal que pode ser incorporada ao ou ingerida por organismos aquáticos, consumidores de organismos aquáticos ou usuários do ambiente aquático (USEPA). Um sedimento é dito poluído quando o contaminante nele presente afeta a biota (CHAPMAN *et al.*, 1998).

Quelação: formação de complexos com ligantes multidentados, ou seja, com vários átomos ligantes. Sendo assim, existem vários sítios aos quais os metais podem se combinar, assumindo mais de uma posição coordenada. Nesse caso, os metais podem der um número de coordenação (STUMM & MORGAN, 1996).

Sedimento: partícula derivada de rocha ou de materiais biológicos, que pode ser transportada por fluídos; é a partícula derivada da fragmentação das rochas por processos físicos ou químicos, e que é transportada pela água ou pelo vento, do lugar de origem aos rios e aos locais de deposição; é o material sólido em suspensão na água ou depositado no leito (CARVALHO, 1994).

Sedimento de fundo: consistem em partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química que foram transportadas pelo ar, água ou gelo, do seu lugar de origem em um ambiente terrestre, e foram depositadas no leito de um rio, lago ou no fundo do oceano (MUDROCH & MACKNIGHT, 1994).

SVA (Sulfeto volatilizável por acidificação): é o sulfeto que forma de sulfeto de hidrogênio por ataque ácido fraco em temperatura ambiente. Inclui sulfetos amorfos, monossulfetos moderadamente cristalinos e outros sulfetos (ALLEN *et al.*, 1991).

Teste de Toxicidade: meio para determinar a toxicidade de um efluente químico usando organismos vivos. Esses testes medem o grau de resposta de um organismo-teste exposto a uma química específica ou a um efluente. Podem ser agudos (que dura um ou alguns dias) ou crônicos (que duram vários dias, um ou mais ciclos de vida) (ISOM, 1990).

Triáde de Qualidade de Sedimento (TQS): sistema conceitual para coletar medidas sinópticas de química, toxicidade e bentos de sedimentos e usar essas medidas coletivamente para analisar a qualidade relativa do sedimento (CHAPMAN *et al.*, 1997). Inclui três tipos de análises: 1) químicas, que medem a contaminação; 2) testes de toxicidade, que medem a toxicidade; e 3) estrutura da comunidade bentônica, parâmetro *in situ*, que mede o grau de alteração (CHAPMAN, 1990).

Weight of evidence: this phrase is used to signify that the proof on one side, of a cause is greater than on the other side (www.lectlaw.com/defz/w047.htm) [“esta expressão é usada para dizer que a prova de uma causa é maior de um lado que de outro”]. Essa abordagem visa recolher dados que suportem diversas linhas de investigação. No caso de sedimentos contaminados, as forças e as limitações dos vários métodos de avaliação do sedimento definem as significâncias e o papel dos contaminantes associados a metais no ambiente aquático e através da cadeia trófica (BURTON & LANDRUM, 2003).

BIBLIOGRAFIA

ALLEN, H. E.; W. BOOTHMAN; D. M. DITORO ; J. D. MAHONY. Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. USEPA, Office of Water, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria. Washington. 1991. (EPA 821-R-91-100)

BAIRD, C. Química Ambiental. 2a Ed.: Editora Bookman. 2002. 622 p.

- BURTON, G. A. J. ; P. F. LANDRUM. Toxicity of sediments. In: G. V. Middleton, M. J. Church, M. Corigilo, L. A. Hardie ; F. J. Longstaffe (Ed.). Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p.748-751
- CARVALHO, N. D. O. Hidrossedimentologia prática. Rio de Janeiro: CPRM. 1994. 372 p.
- CHAPMAN, P. M. The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. Science of the Total Environment, v.97/98, p.815-823. 1990.
- CHAPMAN, P. M.; B. ANDERSON; S. CARR; V. ENGLES; R. GREEN; J. HAMEEDI; M. GARMON; P. HAVERLAND; J. HYLAND; C. INGERSOLL; E. LONG; J. RODGERS JR; M. SALAZAR; P. K. SIBLEY; P. J. SMITH; R. C. SWARTZ; V. THOMPSON ; H. WINDOM. General Guidelines for using the Sediment Quality Triad. Marine Pollution Bulletin, v.34, n.6, p.368-372. 1997.
- CHAPMAN, P. M.; F. WANG; C. JANSSEN; G. PERSOONE ; H. E. ALLEN. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences, v.55, p.2221-2243. 1998.
- ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2. Rio de Janeiro: Interciências. 1998. 602 p.
- HYPOLITO, R. Geoquímica da interação solo/rocha/água. (GSE-5817) - Curso de Pós-Graduação - Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS - IGc/USP. Texto Didático. São Paulo, p.87. 2004
- ISOM, B. G. Water Quality. In: A. D. Ward ; W. J. Elliot (Ed.). Environmental Hydrology: Lewis Publishers, 1990. p.311-336
- LOGAN, T. J. Water Quality. In: A. D. Ward ; W. J. Elliot (Ed.). Environmental Hydrology: Lewis Publishers, 1995. p.311-336
- MUDROCH, A. ; S. D. MACKNIGHT. Techniques for aquatic sediments sampling. 2. Florida: Lewis Publishers. 1994. 236 p.
- ODUM, E. P. Ecology: a bridge between science and society. Massachusetts: Sinauer Associates, Inc. Publishers. 1997. 331 p.
- PINHEIRO, C. H. R. Análise de diferentes fatores na disposição de metais pesados em sedimentos lacustres do Parque Ecológico do Tietê. (Dissertação (Mestrado)). IGc, USP, São Paulo, 2001. 134 p.
- SALOMONS ; FÖRSTNER. Metals in the hydrocycle. Berlim/ Heidelberg: Springer-Verlag. 1984. 349 p.
- SANTOS, A. Distribuição dos metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas - Américo Brasiliense, SP. (Dissertação (Mestrado)). IQSC, USP, São Carlos, 1999. 147 p.
- STUMM, W. ; J. J. MORGAN. Aquatic Chemistry. New York: Willey & Sons. 1996. 1022 p.
- THOMAS, R. ; M. MAYBECK. The use of Particulate Matter. In: D. Chapman (Ed.). Water Quality assessments: Chapman & Hall, 1992. p.121-170
- USEPA. Glossary. <http://www.epa.gov/OST/cs/aboutcs/glossary.html>. Acesso em: 14 de setembro 2004.
- WATANABE, S., Ed. Glossário de Ecologia: ACIESP, p.351, 2a ed. 1997.
- www.lectlaw.com/defz/w047.htm, sítio visitado em 3 de setembro de 2005.

Apêndices

Apêndice 1. Dados de campo: Ponto 1

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	24	6,4	94,1	20,2	8,45	330,0

Apêndice 2. Dados de campo: Ponto 2

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	25,6	8,71	190,4	20,5	8,34	306,4
0,1	25,4			20,7	7,93	308,1
0,2	25,4			20,7	7,91	307,5
0,3	25,3			20,8	7,85	307,2
0,4	25,3			20,7	7,83	307,4
0,5	25,2	8,73	190	20,5	7,78	306,8
0,6	25			20,5	7,77	306,6
0,7	25			20,5	7,74	308,5
0,8	24,9			20,4	7,73	307
0,9	24,7			20,3	7,7	305
1,0	24,5	8,46	191	20,3	7,68	305,2
1,1	24,4			20,3	7,66	305
1,2	24,3			20,3	7,65	304,5
1,3	24			20,3	7,62	304,6
1,4	24			20,3	7,61	304,9
1,5	23,9	6,98	191	20,3	7,58	304,6
1,6	23,9			20,3	7,56	303,7
1,7	23,8			20,2	7,56	303,4
1,8	23,7			20,2	7,53	305
1,9	23,5			20,2	7,51	305
2,0	23	7,31	186,2	20,2	7,49	305
2,5	22,7			20,2	7,46	305
3,0	22,4	6,84	182,1	20,1	7,43	305,5
3,5	22			20,1	7,4	305
4,0	21,8	6,39	158	20,1	7,24	308
4,5	21					
5,0	20,7	6,1				
máx	25,6	8,73	191	20,8	8,34	308,5
min	20,7	6,1	158	20,1	7,24	303,4
méd	23,9037	7,44	184,1	20,3	7,65	305
max-min	4,9	2,63	33	0,7	1,1	5,1

Apêndice 3. Dados de campo: Ponto 3.

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	25,7	8,57	200,7	21	7,61	290,7
0,1	25,5			21,1	7,64	294
0,2	25,5			21,1	7,65	294,5
0,3	25,4			21,1	7,66	294
0,4	25,4			20,8	7,69	294
0,5	25,3	8,63	201,2	20,9	7,7	294
0,6	25,2			20,7	7,74	294
0,7	25			20,5	7,73	294
0,8	24,8			20,4	7,74	293
0,9	24,7			20,4	7,73	294,5
1,0	24,6	8,6	202,7	20,3	7,7	298,8
1,1	24,5			20,3	7,68	294,8
1,2	24,4			20,3	7,66	294,5
1,3	24,3			20,3	7,63	294
1,4	24,2			20,3	7,63	294
1,5	24,1	8	204,8	20,3	7,6	294
1,6	24			20,3	7,59	294,4
1,7	23,9			20,3	7,57	294,4
1,8	23,9			20,3	7,56	294,5
1,9	23,7			20,3	7,54	294,3
2,0	23,6	7,53	208,7	20,3	7,52	294,3
2,5	23,2			20,3	7,5	295
3,0	22,8	7,8	216	20,2	7,59	295
3,5	22,6			20,2	7,46	296
4,0	22,4	6,78	195	20,2	7,44	296
4,5	22,1			20,2	7,42	295,5
5,0	21,1	6,52	143,5	20,2	7,4	296
5,5	21,1			20,2	7,36	296,5
6,0	20,7	6,45	104,7	20,2	7,06	297
6,5	20,7					
máx	25,7	8,63	216	21,1	7,74	298,8
min	20,7	6,45	104,7	20,2	7,06	290,7
méd	23,81333	7,653333	186,3667	20,3	7,61	294,4
max-min	5	2,18	111,3	0,9	0,68	8,1

Apêndice 4. Dados de campo: Ponto 4

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	26,1	7,86	222,3	20,9	7,67	255
0,1	25,9			20,9	7,6	267,5
0,2	25,9			20,9	7,6	270
0,3	25,7			20,9	7,6	269,5
0,4	25,6			20,9	7,61	269
0,5	25,4	8,21	223,5	20,9	7,61	269
0,6	25,2			20,9	7,61	268,5
0,7	25,2			20,9	7,61	268,7
0,8	25			20,9	7,62	268,5
0,9	24,8			20,9	7,62	270
1,0	24,7	8,17	222,6	20,8	7,63	266,3
1,1	24,6			20,7	7,63	267
1,2	24,5			20,6	7,65	266,5
1,3	24,4			20,7	7,65	267,1
1,4	24,3			20,6	7,66	267,5
1,5	24,2	7,85	222	20,5	7,65	267,9
1,6	24,2			20,6	7,65	268
1,7	24,1			20,4	7,64	267
1,8	24,1			20,4	7,64	267
1,9	24,1			20,3	7,62	267,5
2,0	24,1	7,67	221,3	20,3	7,61	268
2,5	24			20,3	7,59	267,5
3,0	23,9	7,53	225,2	20,3	7,57	266
3,5	23,5			20,3	7,54	264,5
4,0	23,3	7,24	232,2	20,3	7,52	263
4,5	23,1			20,3	7,5	263
5,0	23	7,11	226	20,2	7,47	263,5
5,5	22,9			20,2	7,44	264,7
6,0	22,8	6,95	232,1	20,2	7,43	264,8
6,5	22,7			20,2	7,41	264,5
7,0	22,5	6,59	191	20,3	7,39	264,3
7,5	21,4			20,2	7,37	264,4
8,0	21	6,25	120	20,2	7,05	264,4
8,5	20,8	6,56				
máx	26,1	8,21	232,2	20,9	7,67	270
min	20,8	6,25	120	20,2	7,05	255
méd	24,02941	7,3325	212,5636	20,5	7,61	267
max-min	5,3	1,96	112,2	0,7	0,62	15

Apêndice 5. Dados de campo: Ponto 5.

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	26,3	7,86	239	21	8,04	245,5
0,1	25,9			20,9	7,84	246,3
0,2	25,9			21	7,8	246,5
0,3	25,9			20,9	7,78	246,3
0,4	25,8			20,9	7,78	246,3
0,5	25,7	7,99	239,4	20,9	7,76	246
0,6	25,7			20,9	7,75	246
0,7	25,6			20,9	7,75	246
0,8	25,6			20,9	7,75	246
0,9	25,4			20,9	7,75	246
1,0	25,2	8,18	237,5	20,8	7,74	246
1,1	25,1			20,8	7,74	246,5
1,2	25			20,8	7,74	246
1,3	24,9			20,8	7,74	246,5
1,4	24,8			20,8	7,74	246,3
1,5	24,8	8,27	233,4	20,7	7,73	246,5
1,6	24,8			20,8	7,73	246,6
1,7	24,7			20,7	7,73	246,7
1,8	24,7			20,7	7,73	246
1,9	24,7			20,7	7,72	246,3
2,0	24,7	8,3	233	20,6	7,71	246,6
2,5	24,5			20,1	7,66	244
3,0	24	7,85	237,6	20,3	7,62	245
3,5	23,8			20,3	7,6	245
4,0	23,4	7,43	240	20,3	7,6	246
4,5	23,2			20,2	7,56	246
5,0	23,1	7,12	239,1	20,2	7,53	246,5
5,5	23			20,2	7,51	245
6,0	22,8	6,83	223,1	20,2	7,49	246
6,5	22,7			20,2	7,48	246
7,0	22,6	6,58	210,6	20,2	7,47	246
7,5	22,4			20,2	7,46	246
8,0	22,3	6,43	199,6	20,2	7,45	246,5
8,5	22,2					
9,0	21,7	6,27	151,6	20,2	7,27	236,2
9,5	21,6					
10,0	21,5		161			
máx	26,3	8,3	240	21	8,04	246,7
min	21,5	6,27	151,6	20,1	7,27	236,2
méd	24,21622	7,425833	218,8385	20,7	7,73	246
max-min	4,8	2,03	88,4	0,9	0,77	10,5

Apêndice 6. Dados de campo: Ponto 6.

	DATA: 09/03/2004			DATA: 29/10/2004		
Prof.(m)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)	Temp. (°C)	pH	CE (μS/cm)
0,0	26,1	8,32	248	20,5	7,94	239,5
0,1	26			20,5	7,84	239,7
0,2	26			20,5	7,83	239,5
0,3	26			20,6	7,82	239,2
0,4	26			20,6	7,81	239,5
0,5	26	8,35	247,7	20,6	7,81	239,5
0,6	26			20,6	7,81	239,2
0,7	26			20,6	7,81	239
0,8	25,9			20,5	7,81	239
0,9	25,9			20,6	7,8	238,8
1,0	25,9	8,33	247,6	20,5	7,81	238,8
1,1	25,8			20,5	7,81	244
1,2	25,8			20,5	7,81	240,5
1,3	25,8			20,5	7,81	240
1,4	25,8			20,5	7,81	240,1
1,5	25,7	8,26	247,1	20,5	7,8	240
1,6	25,6			20,5	7,81	243
1,7	25,6			20,5	7,8	240
1,8	25,6			20,5	7,8	240
1,9	25,5			20,5	7,8	237
2,0	25,5	8,22	245,5	20,5	7,8	237,5
2,5	25			20,4	7,79	239
3,0	23,8	7,7	247,1	20,4	7,78	237
3,5	23,5			20,4	7,76	240
4,0	23,3	7,38	249,3	20,2	7,73	242
4,5	23,2			20,2	7,7	245
5,0	23,2	7,16	250,3	20,2	7,67	245,7
5,5	23					
6,0	22,8	6,77	231,5	20,2	7,63	237,8
6,5	22,7					
7,0	22,7	6,61	230,6	20,2	7,59	238,3
7,5	22,7					
8,0	22,6	6,48	222,5	20,2	7,56	238
8,5	22,4		218,3			
9,0	22,4	6,4	215,9	20,2	7,53	238
9,5	22,4					
10,0	22,4	6,38	217,8	19,5	7,43	233,5
11,0	22,3	6,35	216,4	19,3	7,13	238,4
12,0	22,3	6,33	214,7			
máx	26,1	8,35	250,3	20,6	7,94	245,7
min	22,3	6,33	214,7	19,3	7,13	233,5
méd	24,49231	7,269333	234,3938	20,5	7,8	239,5
max-min	3,8	2,02	35,6	1,3	0,81	12,2

Apêndice 7. Dados brutos do teor de OD.

		09/03/2004	29/10/2004
Ponto	Profundidade (m)	OD (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)
1	0,0	8,25	3,89
	2	0,0	9,70
2	1,0	9,68	7,06
	3,5	6,36	5,73
	0,0	9,48	7,78
	2,0	8,66	7,27
	5,0	4,16	6,55
3	0,0	8,58	7,88
	2,0	8,45	8,09
	5,0	6,72	6,96
	8,0	3,35	6,74
4	0,0	8,24	6,74
	2,0		7,66
	4,0	7,65	6,13
	8,0	2,00	6,85
5	0,0	8,38	7,97
	3,0	8,26	6,94
	7,0	1,28	6,44
	11,0	8,25	4,49
media		7,08	6,72
maximo		9,70	8,09
minimo		1,28	3,89

Apêndice 8. Dados brutos do Índice de Estado Trófico modificado por Toledo *et al.*(1983), quanto ao desaparecimento do Disco de Secchi (IETsecchi) e quanto à clorofila *a* (IETcla).

Ponto	IET (Secchi)		IET (cla)	
	Março/04	Outubro/04	Março/04	Outubro/04
1		57,43	43,58	46,32
2	51,97	53,45	60,56	67,58
3	51,81	49,39	60,90	68,99
4	51,81	48,26	53,95	62,73
5	45,91	45,11	48,83	60,77
6	43,99	44,63	47,64	57,97

Apêndice 9. Especificações da Espectrometria de Emissão Atômica (ICP/AES)

Espectrômetro de Emissão Atômica Spectroflame Modula da Spectro Co.

Potência: 1,2 kW

Fluxo de ar refrigerante: 12,0 L min⁻¹

Fluxo de ar auxiliar: 1,2 L min⁻¹

Pressão no nebulizador: 26 psi

Altura de observação: 12 mm

Introdução de amostra: 1,5 mL min⁻¹

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Limite de detecção instrumental* µg L ⁻¹ (ppb)
Cd	226,502	0,3
Cu	327,396	0,8
Cr	284,325	14,0
Ni	352,454	2,5
Zn	213,856	60,0
Pb	182,200	15,0

*Calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco expresso em concentração, n=11.

Apêndice 10. Resultados brutos de SVA.

Ponto	Concentração SVA (mg kg ⁻¹)	moda	média	Desvio padrão	CV (%)	Concentração SVA (mol Kg ⁻¹)	média
1	493,20					15,38	
1	648,83					20,23	
1	136,16	493,20	426,06	262,8464	61,69196	4,25	15,38
2	384,47					11,99	
2	505,39					15,76	
2		444,93	444,93	85,50022	19,21651		13,88
3	253,74					7,91	
3	1223,62					38,16	
3	618,94	618,94	698,77	489,8388	70,10058	19,30	19,30
4	31,01					28,23	
4	18,38					11,22	
4	21,46	21,46	23,62	6,58337	27,87673	10,91	0,67
5	905,10					10,72	
5	359,93					10,77	
5	349,94	359,93	538,32	317,6798	59,01309	14,75	11,22
6	216,52					25,44	
6	496,60					19,09	
6	311,72	311,72	341,62	142,411	41,68749	20,46	9,72
7	343,87					8,25	
7	345,42					4,37	
7	472,96	345,42	387,42	74,08849	19,1236	10,53	10,77
8	331,57					13,36	
8	225,22					4,07	
8	187,17	225,22	247,99	74,84489	30,18101	33,75	7,02
9	815,83					7,54	
9	612,02					5,33	
9	655,97	655,97	694,61	107,2567	15,44137	4,27	20,46
10	429,88					16,60	
10	378,06					12,66	
10	112,98	378,06	306,98	169,9895	55,37565	9,82	11,79
11	264,62					6,43	
11	140,19					15,56	
11	337,55	264,62	247,45	99,79481	40,32856	11,32	8,25
12	113,41					17,98	
12	240,85					16,99	
12	148,02	148,02	167,43	65,89574	39,35829	22,37	4,62
13	428,56					1,32	
13	130,58					4,71	
13	1082,20	428,56	547,11	486,7607	88,96881	1,66	13,36
14	200,73					0,97	
14	224,06					0,57	
14	343,74	224,06	256,18	76,72271	29,94909	0,67	6,99
15	241,69					6,75	
15	170,83					15,49	
15	136,95	170,83	183,16	53,44563	29,18017	9,72	5,33
16	378,53					10,34	
16	215,60					7,02	
16	295,08	295,08	296,41	81,47299	27,48699	5,84	9,20
17	532,22					13,41	
17	406,04					11,79	

17	314,87	406,04	417,71	109,146	26,12949	3,52	12,66
18	271,00					3,54	
18	219,35					7,51	
18	265,54	265,54	251,96	28,37375	11,26109	4,62	8,28
19	122,06					6,26	
19	150,44					6,99	
19	233,84	150,44	168,78	58,10215	34,42426	10,72	4,69
20	325,91					11,80	
20	267,76					6,72	
20	149,22	267,76	247,63	90,04815	36,36384	9,20	8,35
21	206,09					8,45	
21	499,06					6,84	
21	362,94	362,94	356,03	146,608	41,1786	8,28	11,32
22	126,71					3,81	
22	47,37					4,69	
22	75,04	75,04	83,04	40,27162	48,49633	7,29	2,34
23	42,37					3,95	
23	150,93					1,48	
23	53,34	53,34	82,21	59,76236	72,6948	2,34	1,66
24	399,58					79,06	
24	297,78					67,69	
24	236,28	297,78	311,21	82,47267	26,50031	94,65	9,29
25	576,65					22,56	
25	544,86					5,47	
25	717,19	576,65	612,90	91,70184	14,96193	7,52	17,98
26	2535,28					20,73	
26	2170,42						
26	3035,00	2535,28	2580,23	434,0396	16,82172	50,50	79,06
27	723,37					1,66	
27	175,28					0,84	
27	241,09	241,09	379,91	299,2598	78,77056	1,75	7,52
28	664,77					10,16	
28						8,35	
28	1619,23	1142,00	1142,00	674,9025	59,09843	4,65	35,61
29	53,07					12,46	
29	26,86					9,29	
29	56,12	53,07	45,35	16,08362	35,46378	7,37	1,66

Apêndice 11. Concentração de SVA (mmol kg⁻¹), somatório da concentração de metais (mmol kg⁻¹) e SVA – Σ MES.

Ponto	Concentração SVA (mmol kg ⁻¹)	média	Σ metais (mmol kg ⁻¹)	média	MES - SVA
1	15380,72		10,2661		
1	20234,22		10,5300		
1	4246,23	15380,72	10,0395	10,27	-15370,45
2	11990,06		10,4027		
2	15760,89		10,3768		
2	0,00	13875,48	10,1197	10,38	-13865,10
3	7913,20		8,6960		
3	38159,29		8,8232		
3	19301,96	19301,96	8,2741	8,70	-19293,26
4	966,96		1,7706		
4	573,19		1,2014		
4	669,29	669,29	1,2000	1,20	-668,09
5	28226,18		10,1364		
5	11224,56		9,6759		
5	10912,97	11224,56	10,8235	10,14	-11214,43
6	6752,47		18,2017		
6	15486,84		15,0253		
6	9721,24	9721,24	14,8880	15,03	-9706,22
7	10723,80		17,6017		
7	10772,28		17,1795		
7	14749,72	10772,28	17,0248	17,18	-10755,10
8	10340,26		36,4390		
8	7023,71		31,7660		
8	5836,93	7023,71	30,0709	31,77	-6991,95
9	25442,19		23,4566		
9	19086,37		24,5204		
9	20456,73	20456,73	24,3256	24,33	-20432,41
10	13406,16		32,3441		
10	11790,12		34,1939		
10	3523,41	11790,12	35,7282	34,19	-11755,92
11	8252,45		38,0357		
11	4371,89		33,0876		
11	10526,76	8252,45	36,0338	36,03	-8216,42
12	3536,89		48,7277		
12	7510,94		38,4341		
12	4616,00	4616,00	41,6490	41,65	-4574,35
13	13364,80		49,7665		
13	4072,35		43,0780		
13	33749,19	13364,80	35,6355	43,08	-13321,73
14	6259,87		50,3026		
14	6987,59		48,8370		
14	10719,72	6987,59	46,9002	48,84	-6938,75
15	7537,25		43,5164		
15	5327,47		39,2747		
15	4270,94	5327,47	43,9011	43,52	-5283,95
16	11804,83		41,2430		
16	6723,76		44,3282		
16	9202,25	9202,25	40,3148	41,24	-9161,00
17	16597,78		58,5159		
17	12662,66		47,8398		

17	9819,45	12662,66	49,7061	49,71	-12612,96
18	8451,32		46,6777		
18	6840,63		46,5966		
18	8280,92	8280,92	45,6393	46,60	-8234,33
19	3806,62		46,4672		
19	4691,66		42,2037		
19	7292,51	4691,66	39,6335	42,20	-4649,46
20	10163,69		66,0351		
20	8350,39		57,0597		
20	4653,55	8350,39	65,7068	65,71	-8284,68
21	6427,03		35,9135		
21	15563,55		37,5839		
21	11318,51	11318,51	36,1153	36,12	-11282,39
22	3951,60		18,9513		
22	1477,26		24,9622		
22	2340,17	2340,17	23,5369	23,54	-2316,63
23	1321,20		55,0546		
23	4706,74		52,4537		
23	1663,39	1663,39	53,3459	53,35	-1610,04
24	12461,11		68,7410		
24	9286,55		62,6629		
24	7368,60	9286,55	71,3226	68,74	-9217,81
25	17983,28		57,3757		
25	16991,98		49,2814		
25	22365,96	17983,28	52,8148	52,81	-17930,47
26	79064,47		14,1644		
26	67686,00		19,4435		
26	94648,53	79064,47	15,1232	15,12	-79049,35
27	22558,90		13,0498		
27	5466,20	7518,46	41,7761	25,57	
28	7518,46		25,5738		-7492,89
28	20731,28		41,8371		
28	50496,65	35613,96	39,2585	40,55	-35573,42
29	1655,05		51,4567		
29	837,78		62,0506		
29	1750,19	1655,05	56,3974	56,40	-1598,66

Apêndice 12. Resultados brutos de Matéria Orgânica

Amostra	MO Média (%)	Amostra	MO Média (%)
1	18,25	19	21,47
2	15,62	20	21,52
3	17,36	21	23,01
4	17,28	22	22,10
5	20,36	23	11,94
6	19,71	24	23,68
7	17,01	25	20,49
8	20,38	26	22,83
9	20,57	27	18,80
10	22,48	28	21,12
11	19,18	29	21,71
12	21,34	Média	19,74
13	18,77	Mediana	20,38
14	17,16	SD	2,55
15	17,69	Somatório	572,52
16	18,52	Mínimo	11,94
17	21,02	Máximo	23,68
18	21,15		

Apêndice 13. Resultado brutos da granulometria Granulometria. Em negrito estão as amostras com problemas nas análises e que tiveram seu valores substituídos pela média.

Amostra	Areia Grossa (%)	Areia Fina (%)	Silte (%)	Argila (%)
1	0,23	35,23	43,42	21,12
2	0,72	32,64	21,94	44,70
3	0,06	13,45	54,78	31,71
4	1,16	25,94	39,91	33,00
5	0,77	23,95	45,30	29,98
6	0,31	19,85	40,67	39,17
7	2,27	10,85	41,70	45,17
8	2,51	32,83	41,58	23,08
9	1,65	35,73	40,76	21,85
10	1,16	25,94	39,91	33,00
11	1,16	25,94	39,91	33,00
12	2,76	27,60	43,80	25,85
13	0,12	24,17	42,07	33,65
14	0,12	20,70	42,90	36,28
15	1,84	16,32	32,75	49,09
16	0,11	16,83	35,47	47,59
17	0,45	9,04	37,16	53,35
18	0,52	21,43	44,78	33,26
19	0,61	17,03	45,59	36,77
20	1,16	25,94	39,91	33,00
21	0,28	27,05	49,19	23,48
22	4,01	21,58	36,37	38,03
23	2,39	69,49	8,48	19,64
24	1,16	25,94	39,91	33,00
25	3,40	31,00	47,58	18,02
26	0,08	33,23	44,14	22,55
27	0,20	44,60	40,07	15,12
28	1,26	11,92	37,33	49,50
médias	1,16	25,94	39,91	33,00

Apêndice 14. Resultado das medições feitas *in loco*.

Pontos	GPS	Hora	Profundidade máxima (m)	OD (mg L ⁻¹)	Eh (mV)	pH	Temperatura (°C)
1	354164 7374338	09:50	2,7	2,6	-130	7,20	21,1
2	353801 7374677	10:05	3,0	3,6	-110	7,18	22,6
3	353444 7375086	10:40	3,5	4,4	-130	6,93	22,6
4	352918 7375158	09:40	6,5	3,0	-148	6,73	19,1
5	352554 7374797	11:05	4,5	2,3	-134	7,07	23,1
6	352142 7374440	10:00	4,5	4,4	-180	7,16	22,9
7	351539 7374208	11:23	5,5	2,9	-102	7,10	22,7
8	351242 7373917	10:15	5,5	5,1	-165	7,14	22,1
9	350884 7373382	11:50	6,0	2,5	-131	6,96	22,9
10	350662 7373024	10:46	6,5	6,0	-163	7,12	20,8
11	350251 7372569	12:10	6,7	2,0	-94	6,99	22,1
12	349985 7372229	11:00	7,0	5,5	-156	7,25	24,5
13	349379 7372016	12:45	7,5	2,5	-134	6,98	23,2
14	349034 7371867	11:20	8,0	4,8	-141	7,17	22,8
15	348401 7371701	13:10	9,5	2,5	-91	6,78	21,6
16	348007 7371631	11:38	8,6	5,2	-180	7,18	24,3
17	347432 7371304	13:30	9,5	2,7	-124	6,73	21,6
18	347380 7371071	11:55	9,0	5,0	-134	7,16	24,3
19	347164 7371115	12:14	9,5	4,8	-126	7,10	24,0
20	346856 7370997	12:20	9,5	4,7	-130	7,00	23,9
21	346522 7370775	13:50	9,8	2,9	-113	6,93	22,5
22	346241 7370582	12:30	11,0	5,0	-138	7,50	23,3
23	345796 7370392	14:40	10,2	3,5	-132	7,15	21,3
24	345664 7370589	13:00	11,0	6,7	-113	6,88	24,5
25	345470 7370863	14:30	11,0	3,7	-116	6,91	21,2

26	344815 7370816	13:00	11,5	3,0	-119	7,14	23,7
27	343933 7370454	13:19	11,0	5,5	-120	6,95	21,7
28	344099 7370217	13:35	10,5	3,6	-109	6,98	21,5
29	344487 7369921	14:09	9,0	2,2	-129	7,14	21,9

Apêndice 15. Matriz de correlação da PCA calculada para a coluna d'água.

	Temp	pH	CE	MS	Cla	Feo	NH4	NT	ST	O2
Temp	1	0,2503	-0,4201	-0,3070	-0,4147	-0,1139	-0,1726	-0,4810	0,2003	0,4293
pH	0,2503	1	0,4631	-0,0319	0,2414	-0,0899	-0,4780	0,0710	-0,2359	0,5597
CE	-0,4201	0,4631	1	0,0757	0,5267	0,0562	-0,2801	0,5196	0,1246	0,0299
MS	-0,3070	-0,0319	0,0757	1	0,4981	0,2528	0,4409	0,6072	0,0281	-0,0284
Cla	-0,4147	0,2414	0,5267	0,4981	1	0,3222	-0,1071	0,6653	-0,1528	0,1690
Feo	-0,1139	-0,0899	0,0562	0,2528	0,3222	1	0,0401	0,2369	0,0447	0,0626
NH4	-0,1726	-0,4780	-0,2801	0,4409	-0,1071	0,0401	1	0,2669	0,2484	-0,4078
NT	-0,4810	0,0710	0,5196	0,6072	0,6653	0,2369	0,2669	1	0,1485	-0,2206
ST	0,2003	-0,2359	0,1246	0,0281	-0,1528	0,0447	0,2484	0,1485	1	-0,2623
O2	0,4293	0,5597	0,0299	-0,0284	0,1690	0,0626	-0,4078	-0,2206	-0,2623	1

Apêndice 16. Autovalores da PCA calculada para a coluna d'água.

Autovalores	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Valores	3,0136	2,4373	1,2441	1,1397	0,8969	0,4032	0,3313	0,2712	0,1664	0,0962
% da										
variabilidade	0,3014	0,2437	0,1244	0,1140	0,0897	0,0403	0,0331	0,0271	0,0166	0,0096
% Cumulativa	0,3014	0,5451	0,6695	0,7835	0,8732	0,9135	0,9466	0,9737	0,9904	1,0000
Vetores	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temp	-0,3984	0,1162	-0,3625	0,4319	-0,1067	-0,0244	-0,4283	-0,2438	-0,1026	0,4944
pH	0,0096	0,5487	-0,0007	0,1713	-0,2800	0,5493	-0,1792	0,1097	-0,2086	-0,4491
CE	0,3382	0,3121	0,4511	0,2564	0,0620	0,1948	0,3231	0,0265	-0,0878	0,6037
MS	0,4047	-0,0951	-0,4408	-0,0064	-0,3529	-0,0937	-0,0596	0,6676	-0,0665	0,2140
Cla	0,4561	0,2561	-0,1121	-0,0706	0,0504	-0,4860	-0,1127	-0,3806	-0,5449	-0,1248
Feo	0,2159	0,0077	-0,4496	0,0396	0,7848	0,3635	-0,0134	0,0376	-0,0038	0,0014
NH4	0,1519	-0,4821	-0,2453	0,0523	-0,3471	0,4172	0,3722	-0,4411	-0,2317	0,0127
NT	0,5174	-0,0063	0,0159	0,1612	-0,1423	0,0295	-0,3517	-0,3181	0,6755	-0,0614
ST	0,0297	-0,2453	0,0948	0,8252	0,1139	-0,2413	0,1626	0,1639	-0,0595	-0,3477
O2	-0,1293	0,4697	-0,4320	0,0460	-0,0982	-0,2223	0,6124	-0,1148	0,3513	-0,0569

Apêndice 17. Matriz de correlação da PCA calculada para o sedimento.

	Mo	AG	AF	Sil	Arg	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	SVA	Prof	OD	Eh	pH	Temp
Mo	1	-0,0168	-0,3236	0,5870	-0,1047	0,4704	0,5757	0,4562	-0,1904	0,6735	0,6407	0,3580	0,4305	0,1575	0,0687	-0,3195	0,1953
AG	-0,0168	1	0,1799	-0,2362	-0,1190	0,0723	-0,0395	0,1185	-0,2564	0,1558	0,1570	-0,0624	0,3745	0,0303	0,2001	-0,0158	0,0398
AF	-0,3236	0,1799	1	-0,5372	-0,7333	-0,1822	-0,2314	0,0227	-0,1298	-0,0756	-0,1389	-0,0555	0,3020	-0,0914	0,1616	0,3341	0,0568
Sil	0,5870	-0,2362	-0,5372	1	-0,1731	0,2022	0,1626	0,0948	-0,0522	0,2149	0,2142	0,1096	-0,0481	-0,1150	0,1184	-0,4876	-0,1865
Arg	-0,1047	-0,1190	-0,7333	-0,1731	1	0,0373	0,1382	-0,1161	0,2192	-0,1048	-0,0313	-0,0191	-0,3482	0,1963	-0,3041	0,0149	0,0827
Cr	0,4704	0,0723	-0,1822	0,2022	0,0373	1	0,8830	0,5466	-0,0552	0,7214	0,6887	0,0660	0,3608	0,3760	-0,0893	0,1339	0,3881
Ni	0,5757	-0,0395	-0,2314	0,1626	0,1382	0,8830	1	0,6830	-0,0684	0,7858	0,7439	0,1183	0,4797	0,5081	-0,1197	0,0402	0,4827
Cu	0,4562	0,1185	0,0227	0,0948	-0,1161	0,5466	0,6830	1	-0,3131	0,7329	0,5902	-0,3048	0,6565	0,2706	0,0985	-0,1228	0,2370
Zn	-0,1904	-0,2564	-0,1298	-0,0522	0,2192	-0,0552	-0,0684	-0,3131	1	-0,1513	-0,0639	0,0881	-0,6150	-0,0189	0,1343	0,1540	0,1933
Cd	0,6735	0,1558	-0,0756	0,2149	-0,1048	0,7214	0,7858	0,7329	-0,1513	1	0,8659	0,2294	0,6418	0,2679	0,1363	-0,0279	0,2812
Pb	0,6407	0,1570	-0,1389	0,2142	-0,0313	0,6887	0,7439	0,5902	-0,0639	0,8659	1	0,3489	0,4866	0,1041	0,1734	-0,1927	0,1869
SVA	0,3580	-0,0624	-0,0555	0,1096	-0,0191	0,0660	0,1183	-0,3048	0,0881	0,2294	0,3489	1	0,1420	-0,1847	0,1630	-0,0054	0,1013
Prof	0,4305	0,3745	0,3020	-0,0481	-0,3482	0,3608	0,4797	0,6565	-0,6150	0,6418	0,4866	0,1420	1	0,2087	0,2538	-0,1285	0,0676
OD	0,1575	0,0303	-0,0914	-0,1150	0,1963	0,3760	0,5081	0,2706	-0,0189	0,2679	0,1041	-0,1847	0,2087	1	-0,4530	0,2967	0,5710
Eh	0,0687	0,2001	0,1616	0,1184	-0,3041	-0,0893	-0,1197	0,0985	0,1343	0,1363	0,1734	0,1630	0,2538	-0,4530	1	-0,3925	-0,2826
pH	-0,3195	-0,0158	0,3341	-0,4876	0,0149	0,1339	0,0402	-0,1228	0,1540	-0,0279	-0,1927	-0,0054	-0,1285	0,2967	-0,3925	1	0,5747
Temp	0,1953	0,0398	0,0568	-0,1865	0,0827	0,3881	0,4827	0,2370	0,1933	0,2812	0,1869	0,1013	0,0676	0,5710	-0,2826	0,5747	1

Apêndice 18. Autovalores da PCA calculada para a coluna d'água.

Autovalores	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Valores	5,2679	2,7781	2,5249	1,5350	1,1372	1,0473	0,7331	0,5747	0,4180	0,3634	0,2502	0,1491	0,1153	0,0517	0,0297	0,0243	0,0000
% da variabilidade	0,3099	0,1634	0,1485	0,0903	0,0669	0,0616	0,0431	0,0338	0,0246	0,0214	0,0147	0,0088	0,0068	0,0030	0,0017	0,0014	0,0000
% Cumulativa	0,3099	0,4733	0,6218	0,7121	0,7790	0,8406	0,8837	0,9175	0,9421	0,9635	0,9782	0,9870	0,9938	0,9968	0,9986	1,0000	1,0000
Vetores	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Mo	0,3299	-0,1479	-0,1974	0,0659	-0,2173	0,1835	0,2037	-0,1539	-0,1856	-0,3027	0,0522	0,7019	0,2236	-0,0891	0,0021	-0,0229	0,0000
AG	0,0656	-0,0930	0,2974	-0,0912	0,5255	0,2212	0,6261	0,3067	0,0476	-0,1242	0,0017	0,0289	-0,1591	-0,0572	0,0116	-0,1679	0,0602
AF	-0,0670	-0,0510	0,5591	0,2133	-0,2060	-0,1204	-0,1179	-0,0333	0,2048	-0,1694	-0,1316	0,1247	0,0772	0,0677	0,0125	-0,0806	0,6649
Sil	0,1231	-0,2558	-0,3861	-0,0660	-0,4126	-0,0497	0,3720	0,1804	-0,0740	0,1986	0,1369	-0,3055	-0,1577	-0,1251	-0,0333	0,0412	0,4712
Arg	-0,0302	0,2778	-0,3605	-0,1826	0,5201	0,1565	-0,2335	-0,1411	-0,1807	0,0461	0,0397	0,1029	0,0565	0,0301	0,0115	0,0769	0,5763
Cr	0,3559	0,1471	-0,0462	0,0417	0,0185	-0,1381	-0,0389	0,4639	0,2274	0,4120	-0,2538	0,2825	0,0330	0,2161	0,3635	0,2571	0,0000
Ni	0,3944	0,1690	-0,0712	0,0048	0,0168	-0,0945	-0,1473	-0,0014	0,1434	0,1754	-0,2813	0,0604	-0,2142	-0,2263	-0,5184	-0,5292	0,0000
Cu	0,3398	-0,0283	0,1380	-0,2685	0,0197	-0,3374	-0,1497	-0,1195	-0,3398	-0,2069	0,0189	-0,1127	-0,2726	-0,1550	0,5637	-0,2330	0,0000
Zn	-0,1107	0,1813	-0,2320	0,4504	0,1666	-0,5019	0,1757	-0,1152	0,2209	-0,2224	0,1730	0,1644	-0,4153	-0,1024	-0,0086	0,1902	0,0000
Cd	0,4048	-0,0364	0,0287	0,1035	0,0654	-0,0580	-0,0907	0,0683	-0,0310	-0,1379	0,4957	-0,1470	0,0105	0,6788	-0,2132	-0,0953	0,0000
Pb	0,3720	-0,0891	-0,0590	0,1862	0,1861	-0,0283	-0,1544	0,1820	0,1694	-0,3529	-0,0307	-0,3661	0,4355	-0,4171	-0,0465	0,2629	0,0000
SVA	0,0801	-0,1056	-0,1225	0,5886	0,0214	0,5534	-0,1374	-0,1325	0,0782	0,0840	-0,0396	-0,1500	-0,2343	0,0063	0,3669	-0,2261	0,0000
Prof	0,2974	-0,1819	0,3257	-0,1092	0,0413	0,2045	-0,1111	-0,2932	-0,0041	0,2264	0,1243	0,0630	-0,3978	-0,1668	-0,2065	0,5650	0,0000
OD	0,1726	0,3973	0,0477	-0,2006	-0,0999	0,0614	0,2967	-0,4573	0,4968	0,1441	0,2543	-0,1111	0,2384	-0,0602	0,2128	-0,0929	0,0000
Eh	0,0204	-0,4034	0,0710	0,2702	0,3038	-0,3501	0,1280	-0,3031	-0,1945	0,5015	0,0336	0,0217	0,3576	-0,0362	0,0100	-0,1243	0,0000
pH	-0,0393	0,4372	0,2451	0,2394	-0,1156	0,0595	-0,0501	0,3153	-0,3600	0,2289	0,4966	0,0828	0,0831	-0,3531	-0,0216	-0,0594	0,0000
Temp	0,1657	0,4186	0,0902	0,2305	-0,0895	0,0059	0,3361	-0,2104	-0,4436	-0,0578	-0,4580	-0,2491	0,0487	0,2074	-0,0952	0,2107	0,0000