Paula Regina Padial

Qualidade, heterogeneidade espacial e
biodisponibilidade de metais no sedimento de um
reservatório tropical urbano eutrofizado
(Reservatório Guarapiranga, SP).

São Paulo
2008

Paula Regina Padial

Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade
de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano
eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP).

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
Pompêo

São Paulo
2008

Padial, Paula R.

Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP).

109 páginas

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

1. Sedimento 2. Metais 3. Reservatório Guarapiranga I. Universidade de São Paulo. Instituto de Biociências. Departamento de Ecologia.

Comissão Julgadora:

Prof(a). Dr(a).

Prof(a). Dr(a).

Prof. Dr. Marcelo Pompêo

*Aos meus pais, Regina e José Carlos,
e à minha família,
pelo amor, apoio e incentivo
desde os meus primeiros passos.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Pompêo, excelente pesquisador, sempre entusiasmado e disposto a ajudar, pela valorosa orientação.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

À coordenadora do Programa de Pós – Graduação do Departamento de Ecologia, Profa. Dra. Astrid de Matos Peixoto Kleinert.

Ao Instituto de Biociências, e aos técnicos, secretárias e funcionários do Departamento de Ecologia (IB – USP), em especial ao Maurício e ao PC, pela ajuda no campo e nas análises granulométricas.

À toda equipe do Laboratório de Limnologia (Instituto de Biociências – USP), sem a ajuda de vocês não teria sido possível realizar este trabalho.

À doutoranda Carolina Fiorillo Mariani, por implantar a metodologia de análise de sedimento no Laboratório de Limnologia, e por toda a ajuda prestada.

Aos docentes das disciplinas de pós – graduação.

À Prof. Dr. Elisabeth Oliveira, do Instituto de Química (USP), pelas análises no ICP.

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

Aos funcionários da SABESP pela ajuda nas coletas e trabalho de campo.

À Dra. Ana Lúcia Brandimarte, Dra. Gisela Shimizu e Dra. Marisa Dantas Bittencourt, pela valiosa argüição na banca de qualificação.

Às amigas e companheiras de mestrado Sheila Cardoso-Silva e Paula Yuri Nishimura, com certeza esta caminhada foi mais tranquila e agradável com vocês duas ao meu lado.

Ao Rubens, pelos momentos de alegria, carinho e descontração.

Aos meus pais e à minha família, pelo apoio incondicional.

À todos que de alguma maneira ajudaram na realização deste trabalho.

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo conceitual dos limites de efeito de uma substância química associada ao sedimento; Frequência de Efeitos Biológicos Adversos X Concentração Química, adaptado de CCME (1999).	15
Figura 2: Local de estudo e pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, SP. Modificado de INDICATTI <i>et al.</i> (2005).	24
Figura 3: Fluxograma dos procedimentos realizados em campo e em laboratório.	26
Figura 4: Modelo esquemático do sistema utilizado para as análises de SVA.	27
Figura 5: Profundidade medida nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	33
Figura 6: Temperatura do sedimento medida nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	34
Figura 7: Valores de pH medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	35
Figura 8: Valores de E_H medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	35
Figura 9: Porcentagem de matéria orgânica medida no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	36
Figura 10: Concentrações de oxigênio dissolvido medidas na porção de água superior ao sedimento nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.	37
Figura 11: Porcentagens de areia fina, silte e argila no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006.	37
Figura 12: Box Plot da somatória da concentração dos metais nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	38
Figura 13: Box Plot da concentração de SVA nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	39
Figura 14: Box Plot da relação $\Sigma[MES] - [SVA]$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	40
Figura 15: Box Plot da relação $(\Sigma[MES] - [SVA])/COT$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	41
Figura 16: Concentração de Cádmio no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	42
Figura 17: Concentração de Cobre no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	43
Figura 18: Concentração de Cromo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	43

Figura 19: Concentração de Níquel no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	44
Figura 20: Concentração de Zinco no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	45
Figura 21: Interpolação entre os autovalores das variáveis e dos pontos de amostragem, nos dois primeiros eixos que explicam 53,9% das variáveis, da Análise de Componentes Principais, feita através da matriz de correlação a partir da matriz original padronizada por ranging, dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga; onde: profundidade = PROF (m); concentração de oxigênio dissolvido = OD (mg/L); potencial redox = E_H (mV); pH; temperatura = TEMP (°C); porcentagem de umidade = UMID; porcentagem de matéria orgânica = MO; concentração dos metais cromo = Cr, zinco = Zn, níquel = Ni, cobre = Cu e cádmio = Cd (mg/ Kg); sulfeto volatilizável por acidificação = SVA (mg/Kg); e porcentagens de argila = ARG, silte = SILT e areia fina = ArF.	48
Figura 22: Profundidade amostrada nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	51
Figura 23: Temperatura medida no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	51
Figura 24: Valores de pH medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	52
Figura 25: Valores de E_H medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	53
Figura 26: Porcentagem de matéria orgânica quantificada no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	53
Figura 27: Concentrações de oxigênio dissolvido medidas na porção de água superior ao sedimento nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.	54
Figura 28: Porcentagens de areia grossa, areia fina, silte e argila no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007.	55
Figura 29: Box Plot da somatória da concentração dos metais no sedimento dos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	55
Figura 30: Box Plot da concentração de SVA no sedimento dos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	56
Figura 31: Box Plot da relação $\Sigma[MES] - [SVA]$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	57
Figura 32: Box Plot da relação $(\Sigma[MES] - [SVA])/COT$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.	58
Figura 33: Concentração de Cádmio no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	59

Figura 34: Concentração de Chumbo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	60
Figura 35: Concentração de Cobre no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	61
Figura 36: Concentração de Cromo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	61
Figura 37: Concentração de Níquel no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	62
Figura 38: Concentração de Zinco no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).	63
Figura 39: Interpolação entre os autovalores das variáveis e dos pontos de amostragem, nos dois primeiros eixos que explicam 53,1% das variáveis, da Análise de Componentes Principais, feita através da matriz de correlação a partir da matriz original padronizada por ranging, dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga; onde: profundidade = PROF (m); concentração de oxigênio dissolvido = OD (mg/L); potencial redox = E_H (mV); pH; temperatura = TEMP (°C); porcentagem de umidade = UMID; porcentagem de matéria orgânica = MO; concentração dos metais cromo = Cr, chumbo = Pb, zinco = Zn, níquel = Ni, cobre = Cu e cádmio = Cd (mg/ Kg); sulfeto volatilizável por acidificação = SVA (mg/Kg); e porcentagens de argila = ARG, silte = SILT e areia fina = ArF.	65
Figura 40: Heterogeneidade espacial no Reservatório Guarapiranga, com a distinção dos compartimentos I e II.	85
Figura 41: Conversão dos valores de E_H para um eletrodo padrão. Fonte: http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls3.htm (acesso em: 29/09/2008).	109

Lista de Tabelas

Tabela 1: Coordenadas Geográficas dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, nos dias 05/10/2006 e 24/04/2007.	24
Tabela 2: Especificações das marcas e modelos dos potenciômetros utilizados para medição dos parâmetros de E_H , pH, temperatura e oxigênio dissolvido.	25
Tabela 3: Classificação de Attemberg, relacionando a classe da fração e o diâmetro da partícula.	30
Tabela 4: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999), e VRR (** NASCIMENTO, 2003) para os metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco.	31
Tabela 5: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999) e VRR (**NASCIMENTO, 2003) dos metais cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco; médias das concentrações de cada metal obtidas entre todos os pontos 11 de coleta no Reservatório Guarapiranga; e razões das médias encontradas em relação a VRR e PEL, em 05/10/2006.	46
Tabela 6: Médias das concentrações dos metais cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco, entre os pontos 1 a 6 e entre os pontos 7 a 11, no Reservatório Guarapiranga; e razão das médias obtidas nas duas regiões em relação a PEL (* CCME, 1999) e VRR (** NASCIMENTO, 2003), em 05/10/2006.	46
Tabela 7: a) Autovalores das variáveis de profundidade (PROF); concentração de oxigênio dissolvido (OD); potencial redox (E_H); pH; temperatura (TEMP); porcentagem de umidade (UMID); porcentagem de matéria orgânica (MO); concentração dos metais cromo (Cr), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cádmio (Cd); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA); e porcentagens de argila (ARG), silte (SILT) e areia fina (ArF); e b) Escores dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga, associados aos eixos resultantes da Análise de Componentes Principais, através da matriz de correlação feita a partir da matriz original padronizada por ranging, dos dados de sedimento do Reservatório Guarapiranga, onde as variáveis analisadas foram: profundidade (m); concentração de oxigênio dissolvido (mg/L); potencial redox (E_H); pH; temperatura (°C); porcentagem de umidade; porcentagem de matéria orgânica; concentração dos metais cromo, zinco, níquel, cobre e cádmio (mg/ Kg); SVA (mg/ Kg); e porcentagens de argila, silte e areia fina.	49
Tabela 8: Valor de correlação e valor de p dos pares de variáveis obtidos na Análise de Correlação de Spearman, para as variáveis analisadas no Reservatório Guarapiranga em 05/10/2006.	50
Tabela 9: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999) e VRR (**NASCIMENTO, 2003) dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco; médias das concentrações de cada metal obtidas entre todos os pontos 11 de coleta no Reservatório Guarapiranga; e razões das médias encontradas em relação a VRR e PEL, em 27/04/2007.	64
Tabela 10: Médias das concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, entre os pontos 1 a 5 e entre os pontos 6 a 11, no Reservatório Guarapiranga; e razão das médias obtidas nas duas regiões em relação a PEL (* CCME, 1999) e VRR (** NASCIMENTO, 2003), em 27/04/2007.	64
Tabela 11: a) Autovalores das variáveis de profundidade (PROF); concentração de oxigênio dissolvido (OD); potencial redox (E_H); pH; temperatura (TEMP); porcentagem de umidade (UMID); porcentagem de matéria orgânica (MO); concentração dos metais cromo (Cr), chumbo (Pb), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cádmio (Cd); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA); e porcentagens de argila (ARG), silte (SILT) e areia fina (ArF); e b) Escores dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga, associados aos eixos resultantes da Análise de Componentes Principais,	

através da matriz de correlação feita a partir da matriz original padronizada por ranging, dos dados de sedimento do Reservatório Guarapiranga, onde as variáveis analisadas foram: profundidade (m); concentração de oxigênio dissolvido (mg/L); potencial redox (E_H); pH; temperatura ($^{\circ}C$); porcentagem de umidade; porcentagem de matéria orgânica; concentração dos metais cromo, chumbo, zinco, níquel, cobre e cádmio (mg/ Kg); SVA (mg/ Kg); e porcentagens de argila, silte e areia fina.	66
Tabela 12: Valor de correlação e valor de p dos pares de variáveis obtidos na Análise de Correlação de Spearman, para as variáveis analisadas no Reservatório Guarapiranga em 27/04/2007.	67
Tabela 13: Comprimento de Onda e limite de detecção instrumental para determinação das concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, pelo ICP/AES.	106
Tabela 14: Concentrações dos metais cromo, níquel, cobre, zinco e cádmio (em mg por kilo de sedimento seco) obtidas em todas as trélicas dos onze pontos de amostragem, em 05/10/2006.	107
Tabela 15: Concentrações dos metais cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo (em mg por kilo de sedimento seco) obtidas em todas as trélicas dos onze pontos de amostragem, em 27/04/2007.	108

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUÇÃO	5
1.1 Sedimentos Aquáticos	5
1.2 Metais: Usos, Importância e Contaminação dos Ecossistemas Aquáticos	6
1.3 Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) do Equilíbrio de Partição	11
1.4 Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) Empíricos	13
2. OBJETIVOS	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1 Local de Estudo	17
3.2 Pontos Amostrados	23
3.3 Variáveis Analisadas	25
3.4 Procedimentos no Campo	25
3.5 Procedimentos no Laboratório	26
3.6 Análise dos Dados	30
4. RESULTADOS	33
4.1 Coleta: 05 de outubro de 2006	33
4.2 Coleta: 24 de abril de 2007	50
4.3 Comparação Entre os Dois Dias de Coleta	67
5. DISCUSSÃO	70
5.1 Biodisponibilidade de Metais no Sedimento, segundo os VGQS do Equilíbrio de Partição	70
5.2 Variáveis que Influenciam a Biodisponibilidade, Toxicidade e Dinâmica dos Metais no Sedimento	70
5.3 Qualidade do Sedimento em relação aos VGQS Empíricos: TEL e PEL e ao Valor de Referência Regional (VRR)	75
5.4 Concentrações do Metal Cobre e a Aplicação do Algicida Sulfato de Cobre	77
5.5 Contaminação por Metais e Usos Inadequados do Entorno, nos Mananciais Metropolitanos	80
5.6 Amostragens de Sedimento em Diferentes Épocas do Ano	84
5.7 Heterogeneidade Espacial no Sedimento do Reservatório Guarapiranga	84
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
7. CONCLUSÕES	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
9. ANEXOS	98

RESUMO

Os sedimentos, pela sua capacidade de acumular compostos, têm grande importância na avaliação do nível de contaminação e poluição dos ecossistemas aquáticos continentais. Este trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade do sedimento de um reservatório urbano (Reservatório Guarapiranga, SP, Brasil), quanto ao teor de metais fracamente ligados ao sedimento usando valores-guia de qualidade como parâmetro de comparação; e verificar a possível heterogeneidade dos metais contidos neste sedimento em um gradiente espacial horizontal. Foram amostrados onze pontos ao longo do eixo principal do Reservatório Guarapiranga, com a utilização de coletor tipo Ambühl e Bühner, em 05/10/2006 e 27/04/2007. As variáveis analisadas foram: matéria orgânica total, para cálculo do carbono orgânico total (COT); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA), metais simultaneamente extraídos (MES), pH, E_H , temperatura, oxigênio dissolvido, profundidade e granulometria. Pela relação molar $(\Sigma [MES] - [SVA]) / COT$, critério de qualidade de sedimento estabelecido pela U.S.EPA, o sedimento não apresentou toxicidade provável à biota, ou seja, os metais presentes não estão biodisponíveis. As concentrações de SVA e de matéria orgânica encontradas no sedimento e as frações granulométricas silte e argila se mostraram como importantes fases complexadoras dos metais. Segundo os Valores-Guia de Qualidade de Sedimento, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), em outubro, a maioria dos pontos amostrados encontrou-se acima do intervalo com possíveis efeitos adversos à biota (PEL: "Probable Effect Level"), em relação à concentração de Cd, Cu e Ni; e em abril a maioria dos pontos amostrados apresentou concentrações acima de PEL para Cu e Cr. A maioria dos pontos amostrados teve concentrações dos metais Cd, Cu, Ni e Zn acima do Valor de Referência Regional (VRR) para sedimentos da Bacia do Rio Tietê, em outubro e concentrações acima de VRR para Cd, Cu, Cr e Zn, em abril. Em relação

à heterogeneidade espacial horizontal, pode-se dividir o reservatório em dois compartimentos, que diferem, de acordo com a PCA, quanto aos teores dos metais Cd e Cu e a profundidade, sendo a região com maiores concentrações de metais a que engloba a captação de água para abastecimento público. Os elevados teores de metais, apesar de este trabalho sugerir que não estão biodisponíveis, reforçam a necessidade do contínuo monitoramento não apenas da qualidade do sedimento, mas também da massa de água, principalmente por se tratar de um reservatório destinado ao abastecimento público para 20% da população da cidade de São Paulo.

Palavras - chave: reservatório Guarapiranga; sedimento; metais; Valores-Guia de Qualidade do Sedimento; biodisponibilidade; heterogeneidade espacial.

ABSTRACT

Sediments are very important in assessing contamination and pollution level in continental aquatic ecosystems, because of their capacity of accumulating compounds. The objective of this project was to assess sediment quality of a tropical urban reservoir (Guarapiranga Reservoir, São Paulo State, Brazil), related to the level of weakly-bounded metals by using different sediment quality guidelines as reference; and to check possible space heterogeneity of these metals in a horizontal space gradient. Eleven sample stations along the main axis of Guarapiranga Reservoir were sampled by means of an Ambühl and Bühler collector, in October/05/2006 and April/27/2007. The variables analyzed were: total organic matter for calculation of the total organic carbon (TOC), acid volatile sulfide (AVS), simultaneously extracted metals (SEM), pH, E_H , temperature, dissolved oxygen, depth and granulometry. According the molar relation $(\Sigma[SEM] - [AVS]) / TOC$, sediment quality guidelines suggested by U.S.EPA, sediment did not show probable toxicity, in other words, metals were not bioavailable. The AVS, organic matter concentrations and clay – silt percentiles showed be important phases of metal complexation, in sediment. According to sediment quality guidelines suggested by Canadian Council of Ministers of Environment (CCME), in October, most of sampling stations presented metal concentration above PEL (Probable Effect Level) for Cd, Cu and Ni; and in April, most of sampling stations presented concentration above PEL for Cu and Cr. Most of sampling stations presents Cd, Cu, Ni and Zn concentrations above the Regional Reference Values (RRV) for Tietê River Basin sediments, in October and concentrations above (RRV) for Cd, Cu, Cr and Zn, in April. In relation to space heterogeneity, the reservoir can be divided into two parts, which are different, according PCA, because of Cd and Cu concentrations and depth, being the region with higher concentrations that from where water is taken in for public supply. The high metal

levels, even though the present work indicates no- bioavailability, reinforce the necessity of continuous monitoring of sediment and water quality, especially due to the fact that this reservoir is used to supply 20% of the population from São Paulo city.

Key words: Guarapiranga reservoir; sediment; metals; Sediment Quality Guidelines; bioavailability; space heterogeneity.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Sedimentos Aquáticos

O sedimento é composto por camadas de partículas minerais e orgânicas, geralmente com fina granulometria, que se encontram em contato com a parte inferior de corpos d'água continentais. É uma parte dinâmica e essencial das bacias hidrográficas. Em bacias naturais, o sedimento é formado por intemperismo e erosão de rochas e solos minerais e orgânicos (SEDNET, 2008).

A raiz do termo *sedis*, vem do latim, que significa assento, deposição. Assim, sedimento, numa tradução etimológica literal, seria aquilo que se deposita. O conceito de sedimento inclui tudo o que se deposita, com transporte prévio químico ou mecânico, por vias físicas, químicas, biológicas ou bioquímicas (GIANNINI & RICCOMINI, 2003).

É um compartimento muito importante, pois forma uma variedade de habitats, onde vivem diversas espécies aquáticas. A dinâmica e os gradientes do sedimento propiciam condições favoráveis para uma larga biodiversidade. No sedimento, processos microbiológicos causam regeneração de nutrientes, fundamentais para o funcionamento de ciclos para todo o corpo d'água. Sedimentos também são utilizados como fonte de nutrientes para populações humanas, por milênios foram utilizados para fertilizar plantações (SEDNET, 2008).

A questão da qualidade do sedimento tem se tornado um foco importante na avaliação ambiental, proteção e gestão dos ecossistemas aquáticos. Historicamente, as atividades para manutenção e conservação da qualidade da água eram motivadas por preocupações com a saúde humana, e com a água para abastecimento público; recentemente, a atenção está se voltando para outros aspectos relacionados à água como proteção da vida aquática, recreação,

estética, irrigação e também a outros compartimentos do ecossistema aquático, como o sedimento (CCME, 1999).

Os sedimentos são de grande importância ambiental, e neste compartimento é que se depositam muitos compostos contaminantes, como os metais. A proteção da qualidade dos sedimentos é um componente do gerenciamento global da água (BAIRD, 2002). Os sedimentos aquáticos são os arquivos ambientais mais utilizados para a avaliação da contaminação antropogênica em reservatórios, pois congregam os componentes da contaminação oriundos da atmosfera, solo e água (NASCIMENTO, 2003).

Os contaminantes que são incorporados à fase sólida (sedimentos) se tornam menos biodisponíveis, uma vez que a fase aquosa (coluna d'água) é mais passível de ser sequestrada pelos 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).

Contaminantes tóxicos encontrados nos sedimentos de ecossistemas aquáticos são um potencial para continuidade da degradação ambiental, mesmo quando os contaminantes na coluna d'água atingem níveis dentro dos padrões de qualidade da água, e podem causar impactos na qualidade da água, mesmo quando a descarga de poluentes no corpo d'água receptor já tenha cessado (U.S.EPA, 2005).

1.2 Metais: Usos, Importância e Contaminação dos Ecossistemas Aquáticos

Os metais se destacam, dentre os compostos químicos contaminantes, por não serem degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos organismos ou nos compartimentos do ecossistema (BAIRD, 2002). A maioria dos metais faz parte tanto da constituição da crosta terrestre como dos organismos. No entanto, a industrialização e outras atividades antrópicas

propiciaram o aumento da concentração destes elementos, fazendo estes se tornarem umas das mais graves formas de poluição ambiental (ESTEVES, 1998).

Atividades antrópicas exigem uma demanda crescente por metais, dessa forma, parte dos metais imobilizados em reservatórios naturais estão se tornando metais mobilizados no ambiente. As principais fontes antrópicas de metais são mineração, fundição e refinamento; pesticidas e fertilizantes; queima de biomassa, carvão, óleo e emissões veiculares; incineração de resíduos urbanos e industriais (LEMES, 2001).

Nos ecossistemas aquáticos, os metais podem sofrer transformações químicas que os tornam ainda mais nocivos ao ambiente, e segundo ESTEVES (1998), as transformações químicas as quais estes elementos estão submetidos são ainda mais acentuadas em corpos d'água ricos em nutrientes e com temperaturas elevadas.

Cádmio

O cádmio é um elemento relativamente raro na natureza, e não é encontrado em estado puro. Em geral está associado a minérios de zinco, cobre e chumbo, é quase sempre obtido como subproduto destes minérios, por destilação em colunas de fracionamento. O cádmio tem utilização limitada, as principais aplicações são: em recobrimento do aço e do ferro; como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC); em pigmentos para plástico e vidro; em baterias de níquel – cádmio, utilizadas, na maioria das vezes em telefones celulares; para produção de ligas metálicas. Outros usos do cádmio são: fotocélulas e células solares; fungicida; pirotecnia; aditivo em indústria têxtil; produção de filmes fotográficos; vidro e cerâmicas esmaltadas; solda para alumínio; sistema de proteção contra incêndio; reagente analítico; televisão; amálgama em tratamento dentário; anti – helmíntico para suínos e eqüinos; fios de transmissão de energia. A Agência de Proteção Ambiental norte americana (U.S.EPA) incluiu o cádmio na lista de poluentes tóxicos persistentes bioacumulativos, criando regulamentações ambientais para diminuição e controle do seu uso. No sedimento de

ecossistemas aquáticos, o metal adsorvido a superfícies minerais como argila ou materiais orgânicos é mais facilmente bioacumulado ou liberado quando há distúrbios ambientais, do que quando está associado a compostos insolúveis. A mobilização do cádmio no sedimento depende de fatores ambientais como modificações no pH, salinidade e potencial redox. O cádmio é captado e retido por plantas e animais aquáticos e, em altas concentrações, expressa toxicidade (CHASIN & CARDOSO, 2003). É um metal não essencial, sendo considerado carcinogênico para humanos, pois produz efeitos genotóxicos nas células eucarióticas. (VAZ & LIMA, 2003).

Chumbo

O chumbo é um elemento de ocorrência natural e relativa abundância na crosta terrestre, principalmente na forma de sulfeto de chumbo. Tem ampla utilização em indústrias químicas, da construção, automotivas. É utilizado em: produção de ligas; soldas; placas de baterias elétricas e acumuladores; manufatura de borracha, tintas, pigmentos, esmaltes e vidros; inseticidas; aditivos para gasolina. Muitos países têm restringido o uso do chumbo devido a preocupações ambientais, substituindo-o por outros materiais. O chumbo é depositado nos ecossistemas aquáticos proveniente da atmosfera, da lixiviação do solo, de fontes naturais e antropogênicas. No meio aquoso o metal se divide entre o sedimento e a água, dependendo do pH, dos sais dissolvidos na água e da presença de agentes complexantes orgânicos. Em ambientes contaminados, uma pequena parte do chumbo fica dissolvida na água, pois a maior fração encontra-se fortemente ligada ao sedimento. Organismos aquáticos captam e acumulam o chumbo presente no meio, havendo toxicidade de acordo com o aumento das concentrações do metal (PAOLIELLO & DE CAPITANI, 2003). É considerado um metal não essencial, pois não possui função fisiológica no organismo humano e afeta os sistemas hematopoiético, renal e sistema nervoso central. (VAZ & LIMA, 2003).

Cobre

O cobre é amplamente distribuído na natureza no seu estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. É utilizado em: ligas; manufatura de fios e condutores; galvanoplastia; utensílios de cozinha; tubulações residenciais e para linhas de serviços; manufatura de moedas; inseticida, fungicida, algicida e desinfetante; tintas antiincrustantes; baterias; eletrodos; pigmentos. O sulfato de cobre é mundialmente utilizado para inibir o crescimento de algas em reservatórios, equipamentos de irrigação, piscinas e sistemas de refrigeração industriais. Em sedimentos, o cobre liga-se primariamente à matéria orgânica, a menos que este componente seja escasso no sedimento; e sua biodisponibilidade é influenciada pela presença de sulfetos, que são um fator chave no controle da toxicidade de diversos metais. O cobre é um elemento essencial para toda a biota, foi identificado em plantas e animais no século XIX e proclamado como catalisador biológico no século XX; em baixas concentrações pode ser limitante ou causar sintomas de deficiência, mas é ecotóxico em concentrações elevadas. Diversos estudos detectaram bioacumulação e toxicidade do cobre em organismos aquáticos. Em geral a concentração do metal no animal é maior do que na água, mas menor que a concentração no sedimento (PEDROZO, 2003).

Cromo

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas, é um elemento geralmente abundante na crosta terrestre. Ocorre em diversos estados de oxidação, porém em relação à toxicidade as formas trivalente e hexavalente são as mais importantes. As principais fontes antrópicas de contaminação são: emissões decorrentes da fabricação do cimento; soldagem de ligas metálicas; fundições; manufatura de aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; lixo urbano e industrial; incineração de lixo; cinzas de carvão; curtumes; conservantes de madeiras e fertilizantes. A maior parte do cromo liberado na água deposita-se nos sedimentos; em fase

aquosa, grandes quantidades de matéria orgânica podem reduzir o cromo (VI) ao cromo (III), que é adsorvido a materiais argilosos e orgânicos, precipitando-se no sedimento. O cromo (VI) é acumulado pelas espécies aquáticas por difusão passiva, e em altas concentrações causa toxicidade e mortandade aos organismos (SILVA, C.S., 2003). Em humanos o cromo é um elemento essencial e necessário para o metabolismo energético, entretanto, efeitos relatados entre trabalhadores expostos ao cromo incluem irritação dérmica e respiratória e efeito carcinogênico (VAZ & LIMA, 2003).

Níquel

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes que ocorrem na crosta terrestre. Sua utilização na indústria é muito diversificada, e a aplicação mais importante é na fabricação do aço inoxidável. As atividades antrópicas que promovem a emissão de níquel ao meio ambiente são: combustão de óleo diesel e gasolina; mineração e refino de níquel; incineradores municipais; produção de aço; produção de liga de níquel; queima de carvão vegetal; produção de moldes de ferro; incineração de lodo; produção de liga de cobre - níquel. É introduzido na hidrosfera por remoção a partir da atmosfera (deposição natural ou antropogênica), erosão dos solos e rochas, lixo municipal e descargas industriais. Pode ser depositado no sedimento por processos de precipitação, complexação, adsorção sobre a argila e agregação à biota. As plantas aquáticas são conhecidas por acumular níquel; em outros organismos aquáticos, como peixes e mexilhões, o metal não é acumulado em quantidades significativas. Em estudos com níquel e cádmio em sedimento, os metais foram tóxicos para o anfípode *Hyalalella azteca* quando o extrato de metais/ SVA foi maior que 10^{-10} (OLIVEIRA, 2003). Em humanos, o zinco é carcinogênico, ocasiona problemas respiratórios e alérgicos; apesar de ser encontrado em elevadas concentrações em fetos e recém – nascidos de diversos animais, inclusive humanos, o níquel não é considerado um metal essencial (VAZ & LIMA, 2003).

Zinco

O zinco é um dos elementos mais comumente encontrados na Terra, pode ser encontrado no ar, solo, na água e está presente naturalmente nos alimentos. É um nutriente essencial presente em organismos vivos. Na água, o zinco é depositado nos sedimentos, adsorvido sobre ferro, óxidos de manganês, argila mineral e materiais orgânicos; a eficiência da adsorção varia de acordo com as concentrações de zinco no meio, pH, potencial redox, natureza e concentrações dos complexos ligantes. O aumento da acidez da água aumenta a dissolução do zinco na mesma, e alguns peixes e outros organismos aquáticos podem bioacumulá-lo. Em ambientes anaeróbicos e na presença de íons sulfeto, a precipitação de sulfeto de zinco limita a mobilidade do metal. O zinco tem muitas aplicações na indústria, como revestimento de ferro e outros metais para evitar corrosão; produção de ligas de metais; produção de tintas e cerâmicas; preservação de madeira e tingimento de tecidos; produção de borracha; na indústria de medicamentos na produção de bloqueadores solares, desodorantes, preparações para tratamento de micoses, acne e xampus anticaspa, como agente solubilizante de muitos fármacos, como a insulina. Grande quantidade de zinco entra no ambiente como resultados de atividades humanas como mineração, purificação do zinco, chumbo, cádmio, produção de aço, queima de carvão e de lixo (SILVA, E.S., 2003). Em humanos, alguns casos de exposição ocupacional e de acidentes de superdosagem têm mostrado toxicidade; em contrapartida, o zinco é um metal essencial, e sua deficiência ocasiona diversos problemas ao organismo do homem (VAZ & LIMA, 2003).

1.3 Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) do Equilíbrio de Partição

Grande parte da matéria orgânica que chega ao sedimento é oxidada por bactérias que utilizam o sulfato como receptor de elétrons. Este processo gera sulfeto de hidrogênio e outros compostos reduzidos de enxofre. O sulfeto reage com íons metálicos bivalentes, como

cádmio, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco, formando precipitados insolúveis (ALLEN *et al.*, 1993).

Compostos atmosféricos de enxofre, originados primariamente da combustão de carvão e óleo, que precipitam nas águas são a maior fonte global deste elemento nos ecossistemas aquáticos continentais. O sulfato é a forma primária dissolvida do enxofre em águas aeróbicas, o sulfeto de hidrogênio é acumulado em zonas anóxicas de intensiva decomposição em lagos (WETZEL, 2001).

DI TORO *et al.* (1990) foram os primeiros a investigar o significado da partição do sulfeto no controle da biodisponibilidade dos metais, e a toxicidade induzida por metais em sedimentos marinhos, utilizando o cádmio (U.S.EPA, 2005).

Diversos estudos demonstraram que o sulfeto é, em sedimentos anóxicos, a principal fase controladora da biodisponibilidade e toxicidade de alguns íons metálicos bivalentes (SILVÉRIO *et al.*, 2006), e que a toxicidade desses elementos não é manifestada quando a concentração de sulfeto excede a soma molar da concentração dos metais citados (DI TORO *et al.*, 1991; ANKLEY *et al.*, 1996; PESCH *et al.*, 1995; SILVÉRIO, 2003, *apud* SILVÉRIO *et al.*, 2006).

Sulfetos metálicos são insolúveis. Os metais (M), na presença de sulfetos (S) sofrem a seguinte reação:

A maior parte do sulfeto nos sedimentos está complexada numa fase sólida, na forma de sulfeto de ferro. Quando um metal divalente é adicionado ao sedimento causa a dissolução da fase sólida de sulfeto de ferro, liberando o sulfeto que fica disponível para a formação de um sulfeto metálico, de acordo com a seguinte reação:

Baseado nos conceitos do equilíbrio de partição a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - U.S.EPA) derivou valores - guia de qualidade de sedimentos (VGQS), com base em valores do Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA) e dos Metais Extraídos Simultaneamente (MES), utilizados para determinar a biodisponibilidade de íon metálicos nos sedimentos. Estes VGQS são aplicáveis a uma variedade de ambientes de água doce e marinhos, pois são baseados nas concentrações biologicamente disponíveis destas substâncias no sedimento, e tem a intenção de promover a proteção dos organismos bentônicos da toxicidade direta provocada por estas substâncias (U.S.EPA, 2005).

1.4 Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) Empíricos

Valores - guia de qualidade de sedimento (VGQS) empíricos, ou seja, valores químicos numéricos (concentrações) que baseiam a avaliação da qualidade do sedimento quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas à biota (CHAPMAN *et al.*, 1999), também são uma importante ferramenta na análise da qualidade dos sedimentos, e servem como valores orientadores da toxicidade de um ambiente.

Diretrizes para avaliar a qualidade do sedimento são muito relevantes, pois o sedimento exerce profunda influência na saúde dos organismos aquáticos, uma vez que estes estão expostos a componentes químicos pela sua imediata interação com os sedimentos. As diretrizes são importante parte da proteção e manejo dos ecossistemas aquáticos. São empregadas principalmente para estabelecer alvos de qualidade do sedimento, e dar suporte a interpretações de dados da química do sedimento, além de uma avaliação geral das condições da sua qualidade no contexto de usos específicos da água (CCME, 1999).

De acordo com o Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (*Canadian Council of Ministers of the Environment* - CCME, 1999), as diretrizes ou VGQS são

concentrações numéricas estabelecidas com a intenção de proteger todas as formas de vida aquática, e todos os aspectos do ciclo de vida aquático durante um indefinido período de exposição a substâncias associadas ao sedimento.

Os VGQS empíricos, desenvolvidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente, que são também chamados de valores - guia de causa e efeito, foram determinados com base em amplos bancos de dados de agências governamentais do Canadá e EUA, relacionando concentrações químicas de metais e outros compostos tóxicos a múltiplos testes de toxicidade, com o uso de sedimentos naturais e enriquecidos em laboratório (SILVÉRIO *et al.*, 2006).

Para derivação dos VGQS foram compilados dados de testes de toxicidade em campo e em laboratório, utilizando diversos organismos aquáticos, bentônicos e pelágicos. É cientificamente confiável, pois é baseado no peso de evidência de dados toxicológicos disponíveis sobre a associação de sedimento e substâncias químicas. Foram formulados a partir de dados de efeitos biológicos e da relação causa e efeito, incluindo informações sobre desenvolvimento embrionário, sobrevivência em estágios iniciais de vida, crescimento, reprodução, genotoxicidade, sobrevivência do adulto, e aspectos ecológicos relevantes como patologias, comportamento e fisiologia do organismo. Também levando em conta os fatores que afetam a biodisponibilidade e toxicidade de metais no sedimento como a teoria do equilíbrio de partição, concentrações de carbono orgânico total e sulfeto volatilizável por acidificação, fatores como granulometria do sedimento, pH, potencial redox e tipo de sedimento.

Dentre eles estão os VGQS de efeitos limiares (*'Threshold Effect Level'* – TEL), que são valores abaixo dos quais efeitos tóxicos à biota são improváveis e os VGQS de efeitos prováveis (*'Probable Effect Level'* – PEL), que são valores acima dos quais

efeitos biológicos adversos são prováveis. Entre os valores de TEL e PEL existe uma zona de transição, na qual efeitos biológicos de toxicidade são incertos Figura 1.

Figura 1: Exemplo conceitual dos limites de efeito de uma substância química associada ao sedimento; Freqüência de Efeitos Biológicos Adversos X Concentração Química, adaptado de CCME (1999).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

1. Avaliar a qualidade do sedimento de um reservatório urbano, quanto ao teor de metais fracamente ligados ao sedimento total, segundo valores-guia de qualidade de sedimentos do equilíbrio de partição e empíricos.
2. Verificar uma possível heterogeneidade dos metais contidos neste sedimento em um gradiente espacial horizontal da represa.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de Estudo

A represa Guarapiranga é uma sub-bacia da bacia do Alto Tietê e liga-se a esta através do canal do rio Pinheiros. Está localizada a 23°43'S e 46°32'W a uma altitude de 742 m.

Considerada um reservatório urbano, a bacia hidrográfica da represa Guarapiranga abrange de forma parcial os municípios de Cotia, Embu, Juquitiba, São Lourenço da Serra e São Paulo, e a totalidade dos municípios de Embu - Guaçu e Itapecerica da Serra. Sua bacia abrange uma área de drenagem de 631 Km².

Bacia hidrográfica é definida como uma área de captação da água de precipitação, demarcada por divisores topográficos, onde toda água captada converge para um único ponto de saída. É a unidade geográfica para estudos de recursos hídricos que visam avaliar e monitorar a quantidade de água disponível (KARMANN, 2003).

O município de São Paulo contorna toda a margem direita e parte da margem esquerda, perfazendo 70% do perímetro da represa, o restante limita-se aos municípios de Embu-Guaçu (27%) e Itapecerica da Serra (3%). Tem como principais contribuintes os rios Embu-Mirim, Embu-Guaçu e Parelheiros, além de diversos córregos e cursos d'água. Nesse reservatório o processo de eutrofização tem sido acelerado mediante interferência humana.

Antigamente toda área da represa era habitada apenas por índios tupis-guaranis. Com o tempo os brancos foram se apoderando das terras dos índios para instalar suas fazendas de criação de gado. Aos índios restaram apenas três aldeias, que existem até hoje: uma no bairro de Barragem em Parelheiros, outra no Cupurutu, também em Parelheiros, e a terceira em Embu-Guaçu. Essas pequenas comunidades indígenas vivem do artesanato. A propósito, o termo Guarapiranga, em tupi-guarani, significa “garça vermelha”.

Foi construída no início do século passado, entre 1906 a 1908, através da construção da barragem no rio Guarapiranga e seus afluentes, a fim de regularizar as vazões contribuintes e ampliar a produção de energia elétrica em Santana do Parnaíba (CETESB, 1991). O lago ficou com um perímetro de 85 km, inundando uma área de 34 km². Na sua parte mais funda, perto da barragem, a profundidade era de 13 m e no restante a média era de 6 m.

A partir de 1928, a represa tornou-se a principal fonte de água para abastecimento público de São Paulo, mediante fornecimento de 86,4 milhões de litros de água por dia (vazão média de mil litros por segundo). Além de servir ao abastecimento, a represa também tem como função o controle de enchentes, a geração de energia e a recreação (HELOU & SILVA, 1987).

O reservatório foi classificado como eutrófico em 1960, em função da descarga de esgoto urbano (ROCHA, 1976). A diminuição da qualidade da água da represa Guarapiranga começou a ficar evidente na década de 70. No início da década de 80, florações de algas passaram a influenciar o processo de tratamento da água destinada ao abastecimento, causando entupimento de filtros, demora na filtração, sabor e odor desagradáveis e comprometendo a qualidade do produto final. No final da década de 80, o custo de produtos químicos lançados na represa para controle das florações de algas era da ordem de US\$ 1.000.000,00 ao ano. O gasto aumentou para cerca de US\$ 8.400.000,00 (BEYRUTH, 1996), ou seja, 25% do custo total de produtos químicos aplicados para potabilizar a água.

Segundo BEYRUTH (1996), a bacia de drenagem do reservatório sofreu continuamente pressões intensas devido à expansão das áreas urbanas. A ocupação da bacia ocorreu, em sua maioria, por uma população carente, residindo em favelas construídas em loteamentos clandestinos, sem infra-estrutura sanitária. Isso propiciou o lançamento de seus dejetos diretamente nos corpos d'água. De acordo com este estudo, os altos valores de

produtividade primária classificaram as regiões próximas às descargas dos tributários como hipereutrófico.

Importante contribuição para a redução da qualidade da água foi a extração mineral e mineração de areia, que ocasionaram desmatamento, erosão e assoreamento nos tributários da represa (COBRAPE, 1991).

A densidade do fitoplâncton constituiu o principal problema da represa em relação ao tratamento da água (MANCUSO, 1992). Em estudo de BEYRUTH (1996), o número de ocorrências de florações aumentou significativamente, refletindo a continuidade dos processos de degradação.

Só para se ter uma idéia do processo de degradação, em 1989 a Represa Guarapiranga possuía 2.773 hectares de reservatório de água, 22.757 hectares de vegetação e 8.034 hectares de ocupação urbana. No ano de 2003, 587 hectares deixaram de ser reservatório de água (uma redução de 21,17% em relação aos 2.773 hectares de 1989), 712 hectares de vegetação foram desmatados (3,13% em relação a 1989) e a área de ocupação urbana teve um acréscimo de 1.440 hectares (17,92%) (BALAZINA, 2005).

Em agosto de 2000 a SABESP iniciou a operação do sistema de adução de água bruta do braço do Taquacetuba para o reservatório Guarapiranga, com uma Licença de Operação para 2,0 m³/s. Em função das algas potencialmente tóxicas existentes na Billings, ambos os reservatórios estão sendo monitorados numa frequência mais intensa.

O índice de qualidade de água bruta para fins de abastecimento público (IAP) enquadrou as águas do reservatório Guarapiranga, com qualidade regular. Já o índice de qualidade da água para proteção da vida aquática (IVA), considerou a qualidade de água do reservatório ruim (CETESB, 2004). Os metais pesados totais e as concentrações de nutrientes no sedimento refletem uma contaminação antropogênica (MOZETO *et al.*, 2001).

Segundo a FOLHA DE SÃO PAULO (05/08/05), em agosto de 2005 a represa foi infestada por diferentes tipos de plantas aquáticas. Em quantidades normais, as macrófitas desempenham importantes funções ecológicas, servindo de fonte de alimento e abrigo aos animais, além de auxiliarem na retenção de material em suspensão e absorção de nutrientes; porém, quando em excesso, causam impactos sobre a qualidade da água, pois representam fonte adicional de matéria orgânica e podem contribuir para o assoreamento da represa (POMPÊO & MOSCHINI-CARLOS, 2003). A proliferação excessiva de macrófitas aquáticas causou mudança na paisagem local, representando um desequilíbrio ecológico, ocasionado principalmente por esgotos não tratados que são despejados no Reservatório Guarapiranga.

Com uma área de drenagem de 639 km², a Bacia da Guarapiranga constitui atualmente o segundo maior manancial do sistema de abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo, é responsável pelo abastecimento da parte do município de São Paulo, abrangendo mais de 3,7 milhões de habitantes (20% da população da RMSP), residentes nos bairros de Santo Amaro, Campo Limpo, Morumbi e Butantã. A produção média de 14 mil litros de água por segundo também é utilizada para abastecer uma parcela da população de Taboão da Serra (WHATELY & CUNHA, 2006).

Os resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga, realizado pelo Instituto Socioambiental em 2005, mostram um quadro preocupante. A população que vive ao redor da represa aumentou em quase 40% entre 1991 e 2000 e é estimada em aproximadamente 800 mil pessoas. Dados do Censo 2000 demonstram que 30% ou 59 mil domicílios situados na Bacia da Guarapiranga não possuem serviço de coleta de esgotos, despejando-os em valas e cursos d'água e mais de 22 mil domicílios (11% do total) não contam com serviço de abastecimento de água. Segundo WHATELY & CUNHA (2006) o esgoto e a poluição difusa constituem as principais fontes de poluição da represa, com sérias consequências para o abastecimento público, e tem profunda ligação com

a deficiência dos serviços de saneamento, em especial de rede de coleta, afastamento e tratamento do esgoto produzido pela população da bacia hidrográfica. Mesmo após a intervenção do Programa Guarapiranga (realizado durante a década de 1990) apenas parte do esgoto é coletado e, com exceção de parte dos domicílios dos municípios de São Paulo e Embu-Guaçu, os demais municípios da bacia não contam com qualquer tipo de tratamento de efluentes.

Em relação ao uso e ocupação do solo, a bacia hidrográfica da Guarapiranga apresentava, em 2003, 59% de seu território alterado por atividades humanas, divididas entre usos antrópicos e urbanos. Os usos antrópicos (42% da área total da Bacia) incluem atividades agrícolas, campo antrópico, mineração, reflorestamento, solo exposto, indústrias e áreas de lazer. Os usos urbanos ocupam 17%, e compreendem áreas com ocupação urbana de alta e média densidade, ocupação dispersa e condomínios. A vegetação remanescente de Mata Atlântica representa 37% do total da Bacia, sendo de fundamental importância para a manutenção da capacidade de produção hídrica e para o equilíbrio ambiental da bacia (WHATELY & CUNHA, 2006).

A implantação de Unidades de Conservação (UCs), através da criação de parques e reservas ambientais, é um dos mais importantes instrumentos dentre os mecanismos atualmente disponíveis para garantir que áreas estratégicas para a produção de água sejam efetivamente preservadas. Apesar de sua importância para o abastecimento público, apenas 1,2% (771 hectares) da Bacia da Guarapiranga está legalmente protegida sob a forma de unidade de conservação de proteção integral de uso indireto que corresponde à porção inserida dentro dos limites do Parque Estadual da Serra do Mar. A região conta ainda com dois Parques Ecológicos, que ocupam 0,6% da área da bacia da Guarapiranga, e três parques municipais (que totalizam 46,2 hectares) (SMA, 2000). Estes parques constituem importantes áreas de lazer para os habitantes da bacia. A maioria dos parques citados foram implantados

no âmbito do Programa de Recuperação Ambiental da Guarapiranga, desenvolvido pelo Governo do Estado, durante a década de 1990.

Mesmo com a degradação de extensas áreas, a bacia hidrográfica da Guarapiranga ainda conta com uma grande diversidade de espécies de fauna e flora, segundo estudos realizados pelo Departamento de Parques e Áreas Verdes do Município de São Paulo (DEPAVE), entre 1993 e 2001. Os locais de estudo foram: Parque Municipal da Guarapiranga; Sítio Margarida; Clube da Varig e Parque Estadual da Serra do Mar – Núcleo Curucutu. Os resultados do levantamento indicam que a área mais preservada e protegida da pressão urbana (Núcleo Curucutu) apresenta maior número de espécies de fauna e flora, maior número de espécies endêmicas, maior diversidade de grupo de animais e maior número de animais de grande porte. Apesar de apresentarem menor biodiversidade, os fragmentos pequenos (Parque Guarapiranga, Sítio Margarida e Clube da Varig) podem funcionar como corredores de espécies e constituir elos com os demais fragmentos da região, sendo fundamental, portanto, a manutenção e preservação dos mesmos (WHATELY & CUNHA, 2006).

Outro fator preocupante é a redução do espelho d'água da represa, que em 2003 ocupava 2.222 hectares, valor bem menor do que sua área média, que era de 2.622 hectares. Esta diminuição é um reflexo do período de estiagem pelo qual a Região Metropolitana de São Paulo vem passando desde 1999, mas certamente está associada ao assoreamento e retirada de água acima da capacidade de produção do reservatório.

Apesar de sua importância, este manancial vem sofrendo as consequências da ocupação humana desordenada, da falta de infra-estrutura sanitária na região, do desmatamento e dos usos inadequados do solo em seu entorno, dentre outros problemas econômicos, sociais e ambientais.

Outras considerações a respeito das legislações de proteção aos mananciais, da lei específica da Guarapiranga, e dos programas de recuperação ambiental, como o Programa Guarapiranga, podem ser vistas no Anexo I deste trabalho.

A abordagem científica de um ecossistema visa estabelecer relações entre as variáveis estudadas, com o objetivo de compreender sua dinâmica de funcionamento e os mecanismos que regem o seu metabolismo. Em ecossistemas que recebem interferência antrópica direta, como o reservatório Guarapiranga, este tipo de abordagem é de fundamental importância, pois fornece subsídios que permitem determinar formas de manejo mais adequadas, para a manutenção da multiplicidade dos seus usos e para a garantia do suprimento de água com qualidade.

3.2 Pontos Amostrados

Amostras de sedimento foram coletadas nos dias 05 de outubro de 2006 e 24 de abril de 2007, em onze pontos de amostragem ao longo do eixo principal do Reservatório Guarapiranga, SP, na região mais profunda da linha central (Figura 2). O número de estações e a sua localização foram selecionados de maneira que representassem à totalidade do reservatório e que pudessem ser amostrados em um único dia, para evitar diferenças temporais na análise dos dados.

As coordenadas geográficas (Tabela 1) dos pontos foram georreferenciadas com sistema de coordenadas planas UTM, Datum Sad69 e meridiano central W45°00, com GPS (Garmin, modelo GPS 72).

Figura 2: Local de estudo e pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, SP. Modificado de INDICATTI *et al.* (2005).

Tabela 1: Coordenadas Geográficas dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, nos dias 05/10/2006 e 24/04/2007.

Ponto	05 de outubro de 2006	24 de abril de 2007
1	W 0318065 / S 7369785	W 0318009 / S 7369627
2	W 0319324 / S 7370646	W 0319387 / S 7370674
3	W 0319919 / S 7371984	W 0319934 / S 7371869
4	W 0320005 / S 7373479	W 0320056 / S 7372214
5	W 0321919 / S 7373377	W 0321956 / S 7373142
6	W 0322928 / S 7374462	W 0322922 / S 7373700
7	W 0323525 / S 7375836	W 0323540 / S 7375679
8	W 0323969 / S 7377273	W 0324034 / S 7376039
9	W 0323968 / S 7378748	W 0324222 / S 7377549
10	W 0322554 / S 7378199	W 0323224 / S 7378091
11	W 0323957 / S 7380333	W 0323906 / S 7380989

3.3 Variáveis Analisadas

As variáveis analisadas no sedimento foram: matéria orgânica total (MO), para posterior cálculo de carbono orgânico total (COT), pelo método descrito por MEGURO (2000); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), método descrito por ALLEN *et al.* (1993); e granulometria (por método de Béqueres, PIPER, 1947, modificado por MEGURO, 2000). Além de medidas de pH, E_H (referências para padronização no Anexo 5), temperatura e oxigênio dissolvido, feitas *in loco*, pelo uso de potenciômetros (especificações na Tabela 2); e profundidade dos pontos amostrados, que foi mensurada com uso de uma trena, com um peso em sua extremidade.

Tabela 2: Especificações das marcas e modelos dos potenciômetros utilizados para medição dos parâmetros de E_H , pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

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

3.4 Procedimentos no Campo

Foi retirada a camada neferométrica do sedimento (3 cm superiores) com a utilização de coletor tipo Ambhül e Bühler (AMBHÜL & BÜHRER, 1975), com tubo de acrílico de 7,2cm de diâmetro. O coletor foi lançado duas vezes em cada ponto, e as amostras foram transferidas para bolsas plásticas, tipo ZiplockTM (previamente lavadas com HNO₃ 10%). Após retirar o ar e selar, as amostras foram acondicionadas em imersão em gelo (ALLEN *et al.*, 1993; MOZETO, 2004).

Para cada estação de coleta, no primeiro tubo coletado, foram feitas as medições de pH, E_H , temperatura e oxigênio dissolvido, antes da retirada da amostra do tubo de acrílico.

Os potenciômetros foram inseridos no primeiro centímetro do sedimento. O oxigênio dissolvido foi medido nos cinco centímetros de água presentes na interface água – sedimento. Na ausência de coluna d'água no tubo coletado, o coletor era lançado novamente. Após as medições, a água presente no tubo foi sifonada, com mangueira de silicone. Esta primeira amostragem foi reservada para as análises de MES e SVA. A segunda amostragem de sedimento foi reservada para as análises granulométricas e de COT (Figura 3).

Figura 3: Fluxograma dos procedimentos realizados em campo e em laboratório.

3.5 Procedimentos no Laboratório

As análises de SVA e MES foram realizadas dentro do prazo de uma semana após a coleta das amostras. O método (ALLEN *et al.*, 1993) consiste na extração com ácido clorídrico diluído e a frio e tem como princípio extrair os metais divalentes que estão

fracamente ligados ao sedimento, principalmente na forma de sulfeto metálico. O ácido clorídrico, em contato com os sulfetos metálicos, gera o sulfeto volátil, que é arrastado pelo nitrogênio molecular ultra puro na forma de ácido sulfídrico, este reage com o hidróxido de sódio, e dessa maneira pode ser quantificado, pelo método do azul de metileno (SILVÉRIO *et al.*, 2006), as reações envolvidas estão expressar a seguir:

Cada uma das onze amostras foi processada em trélicas, para a obtenção das concentrações de sulfeto e quantificação dos metais. A análise de cada tréplica foi realizada de acordo com o sistema, representado na Figura 4.

Figura 4: Modelo esquemático do sistema utilizado para as análises de SVA.

Foi pesada, em balança analítica (marca Mettler Toledo AB 204 - S) e usando papel ParafilmTM como apoio, amostra de peso não inferior a 1,0 g de sedimento úmido, que foi colocada em balão volumétrico, e adicionada 100 ml de água livre de oxigênio. A água livre de oxigênio, ou desaerada, é obtida borbulhando água ultra pura com fluxo de nitrogênio (de aproximadamente 2L/min), em um recipiente coberto com papel ParafilmTM, sob agitação magnética, por 30 minutos; este procedimento é realizado para minimizar a perda do sulfeto por oxidação em contato com o ar e o oxigênio de águas não desaeradas. Nos dois frascos cilíndricos foi adicionado 80 ml de NaOH (0,5M). O balão volumétrico e os frascos cilíndricos foram conectados por mangueiras de silicone permitindo o fluxo de nitrogênio. Todos os frascos tiveram suas tampas vedadas com papel ParafilmTM, para evitar perdas de sulfeto. O sistema ficou borbulhando, com fluxo de nitrogênio de aproximadamente 0,7L/min, por 10 minutos, sob agitação magnética, para retirada do ar. Após este período, o fluxo foi diminuído para 0,4L/min., e foi injetado no balão volumétrico 20ml de HCl (6,0M, 1:1) previamente desaerado. O sistema ficou ligado por mais 30 minutos, sob agitação magnética.

O conteúdo do balão volumétrico, onde ficam retidos os metais, foi filtrado em papel filtro quantitativo (Millipore, 150 mm, grau de retenção de 8 micra), e armazenado em frascos de plástico em geladeira, para posterior leitura em Espectrômetro de Emissão Atômica (ICP - AES), marca Spectro Co (especificações no Anexo 2), realizada no Instituto de Química da USP. Os metais analisados neste trabalho foram: cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco.

O conteúdo de cada frasco cilíndrico foi transferido para um balão volumétrico, e completado, com água ultra pura, para o volume de 100 ml. Posteriormente, foi transferido 12,5ml do conteúdo do balão para tubos de ensaio (em réplica), e adicionado 0,5ml do reagente 1 (marca Hach, sulfide 1 cat. nº 1816-32), delicadamente agitado e adicionado 0,5ml do reagente 2 (marca Hach, sulfide 2 cat. nº 1817-32). Após 5 minutos estas amostras foram

lidas em espectrofotômetro (Micronal, modelo B 572) em comprimento de onda de 665nm, em cubeta de 10 mm de passo óptico. Foi utilizado NaOH (0,5 M) como branco, para leitura das amostras.

Para a quantificação da porcentagem de umidade as amostras de sedimento foram colocadas em cadinhos, até completar a capacidade (em torno de 20g) e pesadas. Foram colocadas em estufa até secarem e atingirem peso constante (numa temperatura de 55°C), e foram novamente pesadas, a diferença dos pesos foi convertida em porcentagem de umidade. Esta porcentagem é muito importante, uma vez que as concentrações de metais e de sulfeto são expressas em kilo de sedimento seco.

Para o cálculo da porcentagem da matéria orgânica total, os cadinhos, secos em estufa, foram colocados em mufla a 560°C, por 4 horas. Após resfriarem, os cadinhos foram novamente pesados, pelas diferenças de pesos é possível calcular a porcentagem de matéria orgânica de cada amostra. A quantidade de matéria orgânica presente na amostra é a diferença entre os pesos do sedimento seco na estufa e o peso do sedimento após a mufla, pois com as altas temperaturas atingidas na mufla há a queima da matéria orgânica.

O teor de carbono orgânico total foi calculado a partir da porcentagem de matéria orgânica (MO) segundo a equação (MEGURO, 2000):

$$\% \text{ MO} = \% \text{ C} \times 1,7$$

Este cálculo pressupõe que a matéria orgânica possui 58% de carbono.

Para proceder às análises granulométricas, pelo método de Béqueres, as amostras de sedimento foram secas ao ar. A classificação utilizada foi a de Attemberg de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação de Attemberg, relacionando a classe da fração e o diâmetro da partícula.

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

3.6 Análise dos Dados

Os resultados obtidos na análise do sedimento foram comparados segundo os critérios de qualidade estabelecidos pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S.EPA).

Após a compilação de diversos estudos e aplicação de testes estatísticos com nível de significância de 0,005, a U.S.EPA (2005) derivou valores da relação Σ [MES] – [SVA], considerando tóxicos os sedimento que apresentaram 24 % de mortalidade dos organismos em testes de toxicidade. A toxicidade:

1. é provável, quando a relação Σ [MES] – [SVA] > 120 mmol/Kg;
2. é incerta quando a relação Σ [MES] – [SVA] está entre 1,7 e 120 mmol/Kg;
3. e é improvável quando a relação Σ [MES] – [SVA] < 1,7 mmol/Kg

Ainda segundo a U.S.EPA, uma classificação de toxicidade mais confiável é dada ao sedimento quando se usa a relação Σ [MES] – [SVA] normatizada pelo COT, ou seja, quando $(\Sigma$ [MES] – [SVA])/ COT, pois a matéria orgânica também é uma importante fase complexadora de metais no sedimento. A fração de carbono orgânico é usada como um fator de correção para o excesso de MES, baseados em fundamentos teóricos do modelo do equilíbrio de partição reduzindo as incertezas da predição de toxicidade de uma amostra de sedimento. A partir deste cálculo, a toxicidade:

1. é provável, quando a relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT} > 3000 \text{ mmol/Kg}$;
2. é incerta, quando a relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ está entre 130 e 3000 mmol/Kg;
3. e é improvável, quando é a relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT} < 130 \text{ mmol/Kg}$.

Foram também utilizados como referência para análise dos resultados os Valores - Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS) estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999): TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*); e os Valores de Referência Regional (VRR) para as Bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê, estabelecidos por Nascimento (2003). Os valores de TEL, PEL e VRR para os metais analisados encontram-se na Tabela 4.

O Valor de Referência Regional (VRR) é um valor de *background* das concentrações de metais no sedimento, ou seja, é um valor de concentração que seria naturalmente encontrado no local, em níveis anteriores à influência antrópica, considerando as características geológicas regionais.

Tabela 4: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999), e VRR (NASCIMENTO, 2003) para os metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco.**

Metal	TEL (mg/Kg)*	PEL (mg/Kg)*	VRR (mg/Kg)**
Cádmio	0,6	3,5	0,22
Chumbo	35	91,3	61
Cobre	35,7	197	18
Cromo	37,3	90	38
Níquel	18	36	26
Zinco	123	315	82

O processamento estatístico dos dados foi feito por elaboração de planilhas e gráficos, análise de correlação de Spearman e por aplicação de uma Análise de Componentes Principais (PCA) (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998). A análise de correlação de Spearman e os

gráficos foram feitos no programa Statistica 7.0. A PCA aplicada foi a de correlação, com a matriz original de dados, pelo programa MVSP. A matriz de correlação padroniza os dados, pelo desvio padrão, de forma que as diferenças de escalas dos dados não interfiram no resultado final.

Para a elaboração dos gráficos de profundidade, temperatura, pH, E_H , porcentagem de matéria orgânica, concentrações de oxigênio dissolvido e concentrações dos metais foi colocado no eixo 'X' a distância real entre os pontos de coleta, em cada período de amostragem. Por meio das coordenadas planas obtidas no GPS foi possível calcular a distância entre os pontos e alinhá-los considerando o ponto 1 como a distância igual a zero, ou seja, todas as distâncias (em metros) foram alinhadas em relação ao ponto 1. As linhas de tendência dos gráficos, assim como as suas equações e valores de R^2 foram inseridas somente quando o nível de significância obtido fosse $p < 0,05$ ou $p < 0,01$.

4. RESULTADOS

4.1 Coleta: 05 de outubro de 2006

A profundidade média encontrada no reservatório foi de 5,4 m. O ponto mais profundo é o 9, com 9,4 m; o ponto com menor profundidade é o 1 (1,7m). A linha de tendência linear, com R^2 de 0,74 e $p < 0,01$, apresentou aumento de profundidade no sentido montante-barragem (Figura 5).

A média das temperaturas no sedimento foi de 20,8 °C. A temperatura máxima foi de 21,7 °C (ponto 10), e a mínima foi de 20,3 °C (ponto 11). Não foi observada tendência linear significativa, uma vez que o R^2 foi igual a zero (Figura 6).

Figura 5: Profundidade medida nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

Figura 6: Temperatura do sedimento medida nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

Em relação ao pH, a média entre as estações de coleta foi de 6,8. O valor máximo (7,2) foi encontrado no ponto 8, e o valor mínimo (6,6) foi encontrado no ponto 1. A linha de tendência linear, com R^2 de 0,60 e $p < 0,01$, apresentou aumento do pH no sentido montante-barragem (Figura 7).

Os valores de E_H variaram de 87 mV (ponto 8) a 325 mV (ponto 7). A média entre todos os pontos de coleta foi de 155 mV. Não foi observada tendência linear significativa (Figura 8).

Figura 7: Valores de pH medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

Figura 8: Valores de E_H medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

O ponto 1 apresentou maior teor de matéria orgânica no sedimento. Os pontos 3 e 4, com 13% de matéria orgânica foram os que apresentaram menores teores. A média encontrada, entre os pontos de amostragem foi de 25%. A linha de tendência linear não apresentou p significativo, e o R^2 obtido foi igual a zero (Figura 9).

Figura 9: Porcentagem de matéria orgânica medida no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

As concentrações de oxigênio dissolvido, obtidas na porção de água superior ao sedimento, apresentaram valores entre 1,3 mg/L (pontos 3 e 5) e 5,5 mg/L (ponto 4). A média entre os pontos de amostragem foi de 3 mg/L. Não foi observada tendência linear significativa (Figura 10).

Os resultados da análise granulométrica (Figura 11) demonstram que nos pontos 1, 2, 3 e 6 há maior porcentagem de argila; os pontos 5, 7, 9, 10 e 11 apresentaram predominância

de material silteoso; e os pontos 4 e 8 apresentaram predominância de areia fina. Não foi encontrada areia grossa em nenhum ponto de amostragem.

Figura 10: Concentrações de oxigênio dissolvido medidas na porção de água superior ao sedimento nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006, onde “d” é distância.

Figura 11: Porcentagens de areia fina, silte e argila no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006.

Para todos os pontos amostrados, as concentrações de chumbo encontraram-se abaixo do limite de detecção do método (menor que 15 $\mu\text{g/L}$).

Houve um incremento na concentração de metais no sentido montante – barragem (Figura 12). As maiores concentrações de metais (somatória de todos os metais analisados) foram encontradas a partir do sétimo ponto de amostragem no reservatório, e os pontos com maiores valores foram o 8 e o 10 (com médias de 52 e 53 milimols de metais por kilo de sedimento seco, respectivamente). A média encontrada entre as tréplicas de todos os pontos foi de 23,5 milimols de metal/Kg de sedimento seco.

Figura 12: Box Plot da somatória da concentração dos metais nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três tréplicas obtidas, em cada ponto.

A maior concentração de sulfeto (SVA) foi encontrada no ponto 10 (505 mg/Kg de sedimento seco) e a menor concentração no ponto 6 (6 mg/Kg de sedimento seco) (Figura 13).

A média entre as trélicas de todos os pontos de amostragem foi de 145 mg de sulfeto por kilo de sedimento seco.

Figura 13: Box Plot da concentração de SVA nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três trélicas obtidas, em cada ponto.

A partir da porcentagem de matéria orgânica foram quantificadas as concentrações de carbono orgânico total (COT). As maiores porcentagens de COT foram encontradas nos pontos 1 (74%) e 6 (71%), e as menores porcentagens foram encontradas nos pontos 3 e 4 (22%). A média entre todos os pontos de coleta foi de 41%.

Os resultados da relação $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$ apresentaram valores negativos em quase todas as amostras, com exceção de uma das trélicas do ponto 1, todas as trélicas do ponto 6,

e uma das trélicas do ponto 11. Os valores positivos encontrados da relação $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ nos pontos 1, 6 e 11 estão entre 1,7 e 120 mmol/Kg (Figura 14).

Figura 14: Box Plot da relação $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três trélicas obtidas, em cada ponto.

A relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$, apresentou em todos os pontos de amostragem valores inferiores a 130,0 mmol/kg. Em todos os pontos de amostragem a relação $(\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ foi negativa, apresentando valores positivos somente no ponto 6, e em uma das trélicas dos pontos 1 e 11 (Figura 15).

Figura 15: Box Plot da relação $(\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}])/\text{COT}$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.

Porém, vale ressaltar que as maiores concentrações de metais (somatória em milimols) foram obtidas na região da barragem do reservatório, próximo à captação de água para abastecimento público.

A análise de cada metal quantificado, em relação aos Valores-Guia de Qualidade de Sedimento, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (TEL e PEL), e aos Valores de Referência Regionais, para bacias do Alto Tietê (VRR), estabelecidos por NASCIMENTO (2003) encontram-se nas Figuras 16 a 20. Para elaboração dos gráficos foram utilizadas as medianas das réplicas das concentrações de metais em cada ponto de amostragem; e “d” é a distância em relação ao ponto de origem (ponto 1).

O metal cádmio foi encontrado em maiores concentrações no ponto 10 (21,6 mg/kg) e em menores no ponto 1 (com concentrações abaixo de 0,3 µg/L, limite de detecção do

método). A linha de tendência linear, com R^2 de 0,71 e $p < 0,01$, demonstrou substancial aumento das concentrações de cádmio no sentido montante – barragem. No ponto 2 e em todos os pontos a partir do quinto ponto de amostragem foram encontradas concentrações de cádmio acima de PEL (Figura 16).

Figura 16: Concentração de Cádmio no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

O metal cobre apresentou maiores concentrações no sedimento do ponto 8 (2899 mg/Kg) e menores concentrações no ponto 3 (29 mg/kg). A linha de tendência, com R^2 de 0,77 e $p < 0,01$, demonstra grande incremento das concentrações no sentido montante – barragem. A partir do ponto 6, todas os pontos de coleta apresentam concentrações de cobre acima de PEL (Figura 17).

Figura 17: Concentração de Cobre no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

Figura 18: Concentração de Cromo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

O metal cromo apresentou maiores concentrações no ponto 11 (143 mg/Kg) e menores concentrações nos pontos 3 e 6 (17 mg/Kg). A linha de tendência, com R^2 de 0,44 e $p < 0,05$, apresentou aumento das concentrações de cromo no sentido montante – barragem. O ponto 11 apresentou concentrações de cromo acima de PEL (Figura 18).

As concentrações do metal níquel foram maiores no ponto 10 (76 mg/Kg) e menores nos pontos 7 a 9 (com valores abaixo de 2,5 $\mu\text{g/L}$, limite de detecção do método). Não foi observada tendência linear significativa. Nos pontos 1, 2, 5, 6, 10 e 11 foram encontradas concentrações de níquel acima de PEL (Figura 19).

Figura 19: Concentração de Níquel no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

As concentrações de zinco foram encontradas em maiores valores no ponto 10 (538 mg/Kg) e em menores concentrações no ponto 4 (105 mg/Kg). O único ponto que apresentou concentrações acima de PEL foi o ponto 10. Não foi observada tendência linear significativa (Figura 20).

Figura 20: Concentração de Zinco no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

A Tabela 5 mostra os valores de TEL, PEL e VRR, para cada metal analisado, as médias encontradas entre todas as réplicas dos 11 pontos de amostragem do reservatório, e as razões dos valores obtidos em relação à VRR e a PEL.

Tabela 5: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999) e VRR (NASCIMENTO, 2003) dos metais cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco; médias das concentrações de cada metal obtidas entre todos os 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga; e razões das médias encontradas em relação a VRR e PEL, em 05/10/2006.**

Metal	TEL * (mg/Kg)	PEL * (mg/kg)	VRR ** (mg/Kg)	Média entre os pontos do Reservatório Guarapiranga (mg/Kg)	Razão em relação a VRR	Razão em relação a PEL
Cádmio	0,6	3,5	0,22	9,74	44,27	2,78
Cobre	35,7	197	18	1157,23	64,29	5,87
Cromo	37,3	90	38	59,65	1,57	0,66
Níquel	18	35,9	26	38,32	1,47	1,07
Zinco	123	315	82	223,74	2,73	0,71

A Tabela 6 divide o reservatório em duas regiões (dos pontos 1 a 6 e dos pontos 7 a 11), para o cálculo das médias das concentrações dos metais (todas as trélicas dos pontos), e das razões das concentrações encontradas nessas regiões em relação à PEL e a VRR.

Tabela 6: Médias das concentrações dos metais cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco, entre os pontos 1 a 6 e entre os pontos 7 a 11, no Reservatório Guarapiranga; e razão das médias obtidas nas duas regiões em relação a PEL (* CCME, 1999) e VRR (NASCIMENTO, 2003), em 05/10/2006.**

Metal	Médias dos pontos 1 a 6 (mg/kg)	Médias dos pontos 7 a 11 (mg/kg)	Razão região 1 a 6 em relação a VRR **	Razão região 7 a 11 em relação a VRR **	Razão região 1 a 6 em relação a PEL *	Razão região 7 a 11 em relação a PEL *
Cádmio	4,2	16,3	19,1	74,4	1,2	4,6
Cobre	227,2	2273,1	12,6	126,2	1,1	11,5
Cromo	28,1	97,4	0,74	2,5	0,3	1
Níquel	41,1	34,9	1,5	1,3	1,1	0,9
Zinco	189,9	264,2	2,3	3,2	0,6	0,8

A análise das Tabelas 5 e 6 evidencia a existência de heterogeneidade espacial no Reservatório Guarapiranga, sendo caracterizadas duas regiões, a região dos pontos 1 a 6 e a região dos pontos 7 a 11, principalmente em relação às concentrações de cádmio e cobre. As razões das concentrações destes metais em relação à PEL e a VRR são muito maiores na região mais próxima à barragem do reservatório (dos pontos 7 a 11).

O ponto 11, situado na região de captação de água para abastecimento público, apresentou concentrações de todos os metais analisados acima de VRR e acima de TEL. Ainda em relação ao ponto 11, todos os metais analisados, exceto o zinco, encontram-se em concentrações acima de PEL, que representa o intervalo de provável efeito, dentro do qual é esperado que efeitos biológicos adversos ocorram frequentemente.

Os resultados obtidos na Análise de Componentes Principais (Figura 21) mostram que o primeiro eixo explica 35,8% da relação entre as variáveis na análise, e somado ao segundo eixo, a porcentagem aumenta para 53,8%. Para elaboração da matriz original de dados foram utilizadas as medianas das réplicas das concentrações de metais e de sulfeto, em cada ponto de coleta.

Figura 21: Interpolação entre os autovalores das variáveis e dos pontos de amostragem, nos dois primeiros eixos que explicam 53,9% das variáveis, da Análise de Componentes Principais, feita através da matriz de correlação a partir da matriz original padronizada por ranging, dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga; onde: profundidade = PROF (m); concentração de oxigênio dissolvido = OD (mg/L); potencial redox = E_H (mV); pH; temperatura = TEMP (°C); porcentagem de umidade = UMID; porcentagem de matéria orgânica = MO; concentração dos metais cromo = Cr, zinco = Zn, níquel = Ni, cobre = Cu e cádmio = Cd (mg/ Kg); sulfeto volatilizável por acidificação = SVA (mg/Kg); e porcentagens de argila = ARG, silte = SILT e areia fina = ArF.

Pelos autovalores extraídos da análise de PCA (Tabela 7 a), as variáveis que mais influenciaram o primeiro eixo, positivamente, foram: concentrações de cádmio (0,404), concentrações de cobre (0,383), profundidade (0,346), pH (0,325) e concentrações de sulfeto (0,309); a porcentagem de argila (- 0,275) foi a variável que mais influenciou o primeiro eixo negativamente. O segundo eixo teve maior influência, positivamente, da concentração de níquel (0,469), da porcentagem de matéria orgânica (0,348) e da porcentagem de argila (0,331); a porcentagem de areia fina (- 0,461) foi a variável que mais influenciou o segundo eixo negativamente.

Tabela 7: a) Autovalores das variáveis de profundidade (PROF); concentração de oxigênio dissolvido (OD); potencial redox (E_H); pH; temperatura (TEMP); porcentagem de umidade (UMID); porcentagem de matéria orgânica (MO); concentração dos metais cromo (Cr), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cádmio (Cd); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA); e porcentagens de argila (ARG), silte (SILT) e areia fina (ArF); e b) Escores dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga, associados aos eixos resultantes da Análise de Componentes Principais, através da matriz de correlação feita a partir da matriz original padronizada por ranging, dos dados de sedimento do Reservatório Guarapiranga, onde as variáveis analisadas foram: profundidade (m); concentração de oxigênio dissolvido (mg/L); potencial redox (E_H); pH; temperatura ($^{\circ}\text{C}$); porcentagem de umidade; porcentagem de matéria orgânica; concentração dos metais cromo, zinco, níquel, cobre e cádmio (mg/ Kg); SVA (mg/ Kg); e porcentagens de argila, silte e areia fina.

a)	Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
	PROF	0,346	-0,24
	OD	-0,02	0,148
	E_H	0,091	0,038
	pH	0,325	-0,221
	TEMP	-0,018	-0,017
	UMID	0,294	0,301
	MO	0,045	0,348
	Cr	0,241	0,107
	Ni	-0,02	0,469
	Cu	0,383	-0,085
	Zn	0,201	0,274
	Cd	0,404	-0,022
	SVA	0,309	0,06
	ARG	-0,275	0,331
	SILT	0,289	0,136
	ArF	-0,115	-0,461

b)	Pontos	Eixo 1	Eixo 2
	1	-0,827	0,775
	2	-0,413	0,474
	3	-1,015	-0,595
	4	-0,871	-0,58
	5	-0,237	0,088
	6	-0,336	0,413
	7	0,91	-0,246
	8	0,634	-0,667
	9	0,519	-0,423
	10	1,017	0,711
	11	0,619	0,05

Pelos escores dos pontos de coleta associados aos eixos resultantes da PCA (Tabela 7 b) nota-se que o primeiro eixo promove uma divisão dos pontos, uma vez que os pontos 1 a 6 estão negativos e os pontos 7 a 11 estão positivos. Esta divisão coincide com a separação espacial dos pontos no reservatório, indicando distinção dos pontos que estão mais a montante (1 a 6) dos pontos que estão mais a jusante (7 a 11) e próximos à barragem do reservatório.

Na análise de correlação de Spearman foram consideradas significativas as correlações com $p < 0,05$ (Tabela 8).

Tabela 8: Valor de correlação e valor de p dos pares de variáveis obtidos na Análise de Correlação de Spearman, para as variáveis analisadas no Reservatório Guarapiranga em 05/10/2006.

Par de Variáveis	Correlação	Valor de p
Profundidade e pH	0,902	0,0001
Profundidade e cobre	0,800	0,0031
Profundidade e cádmio	0,782	0,0045
Profundidade e argila	- 0,755	0,0073
pH e umidade	0,651	0,0299
pH e cobre	0,884	0,0003
pH e cádmio	0,893	0,0002
pH e SVA	0,610	0,0461
pH e argila	- 0,638	0,0347
Umidade e MO	0,645	0,0320
Umidade e cromo	0,709	0,0146
Umidade e cobre	0,818	0,0021
Umidade e cádmio	0,782	0,0045
Umidade e SVA	0,727	0,0112
Cromo e SVA	0,782	0,0045
Cobre e cádmio	0,873	0,0005
Cobre e SVA	0,609	0,0467
Zinco e SVA	0,627	0,0388
Cádmio e SVA	0,782	0,0045
Cádmio e argila	- 0,691	0,0186
SVA e argila	- 0,727	0,0112
Silte e areia fina	- 0,645	0,0320

4.2 Coleta: 24 de abril de 2007

A profundidade média encontrada no reservatório, no mês de abril, foi de 6,7m. O ponto 9 apresentou a maior profundidade, com 12,1m; o ponto 1 foi o de menor profundidade, com 2,2m. A linha de tendência linear, com R^2 de 0,79 e $p < 0,01$, apresentou aumento de profundidade no sentido montante-barragem (Figura 22).

A temperatura média encontrada no sedimento foi de 24,4 °C. O ponto 10 apresentou a maior temperatura, 25,1 °C; a menor temperatura foi encontrada no ponto 2, 23,1 °C. A linha de tendência linear, com R^2 de 0,34 e $p < 0,05$, apresentou aumento da temperatura do sedimento no sentido montante-barragem (Figura 23).

Figura 22: Profundidade amostrada nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.

Figura 23: Temperatura medida no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.

O pH apresentou média de 7,4, o valor máximo foi 8,0 (ponto 6); o valor mínimo foi 6,0 (ponto 1). A linha de tendência linear não apresentou significância, e pelos valores obtidos, nota-se que o pH é maior na região intermediária do reservatório (dos pontos 3 a 8) (Figura 24).

Figura 24: Valores de pH medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.

Os valores de E_H variaram de 130 mV (ponto 1) a 182 mV (ponto 9). A média foi de 163 mV, entre todos os pontos de coleta. A linha de tendência, com R^2 de 0,49 e $p < 0,01$, apresentou aumento dos valores de E_H no sentido montante – barragem (Figura 25).

Em relação à porcentagem de matéria orgânica, a média encontrada foi de 28%. O ponto 9 apresentou o maior teor, de 48%; e o ponto 4 apresentou o menor teor, com 12,7% de matéria orgânica. A linha de tendência linear, com R^2 de 0,55 e $p < 0,01$, apresentou aumento dos teores de matéria orgânica no sentido montante-barragem (Figura 26).

Figura 25: Valores de E_H medidos no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.

Figura 26: Porcentagem de matéria orgânica quantificada no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância.

As concentrações de oxigênio dissolvido quantificadas na porção de água superior ao sedimento não apresentaram uma tendência linear significativa, uma vez que o valor de R^2 foi igual a zero. A média obtida entre todos os pontos do reservatório foi de 4,0 mg/L. O valor máximo foi encontrado no ponto 7 (4,8 mg/L); o valor mínimo foi obtido no ponto 6 (3,2 mg/L) (Figura 27).

Figura 27: Concentrações de oxigênio dissolvido medidas na porção de água superior ao sedimento nos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007, onde “d” é distância

As análises granulométricas (Figura 28) apresentaram maiores concentrações de argila nos pontos 1, 3, 5 e 6; maior concentração de silte no ponto 8; maiores concentrações de areia fina nos pontos 2, 4, 7, 9 e 11; e maior concentração de areia grossa no ponto 10.

Figura 28: Porcentagens de areia grossa, areia fina, silte e argila no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007.

Figura 29: Box Plot da somatória da concentração dos metais no sedimento dos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.

Foi calculada a somatória da concentração de todos os metais analisados (em milimols), em cada ponto de amostragem. Houve um aumento da somatória dos metais no sentido montante – barragem (Figura 29). Os pontos com maiores concentrações foram o 7 e o 11, com médias entre as trélicas de 54 e 66 milimols de metais por kilo de sedimento seco, respectivamente. A média encontrada entre as trélicas de todos os pontos de coleta foi de 29,9 milimols /Kg de sedimento seco.

Em relação às concentrações de sulfeto (SVA) (Figura 30), os maiores valores foram encontrados nos pontos 7 e 8, com médias entre as trélicas de 539 mg/Kg e 370 mg/Kg, respectivamente. As menores concentrações foram quantificadas no ponto 10, com média entre as trélicas de 11 mg/Kg. A média obtida no reservatório como um todo foi de 146 mg/Kg.

Figura 30: Box Plot da concentração de SVA no sedimento dos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três trélicas obtidas, em cada ponto.

A porcentagem de carbono orgânico total (COT) presente nas amostras de sedimento foi quantificada a partir da concentração de matéria orgânica total. As maiores concentrações de COT foram encontradas nos pontos 9 e 10, com 81% e 80% de COT, respectivamente. As menores porcentagens foram obtidas nos pontos 2 e 4, com 30% e 21%, respectivamente. A média obtida entre todos os pontos de amostragem foi de 47,5%.

Os resultados do cálculo de $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$ apresentaram valores negativos em grande parte dos pontos amostrados. Foram encontrados valores positivos, e entre 1,7 e 120 mmol/Kg, em duas réplicas do ponto 5, em uma réplica do ponto 9 e em todas as réplicas dos pontos 10 e 11 (Figura 31).

Figura 31: Box Plot da relação $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.

A relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ apresentou valores inferiores a 130,0 mmol/kg em todos os locais de coleta, na maioria dos pontos amostrados a relação teve resultados negativos (Figura 32). Os resultados positivos foram encontrados em duas réplicas do ponto 5, em uma réplica do ponto 9 e em todas as réplicas dos pontos 10 e 11. Os maiores valores da relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ foram encontrados nos pontos 5 (77 mmol/Kg) e 11 (92 e 81 mmol/Kg).

Figura 32: Box Plot da relação $(\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ nos 11 pontos de amostragem no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; onde: Mean = média; SE = erro padrão; SD = desvio padrão. Para elaboração do gráfico foram utilizadas as três réplicas obtidas, em cada ponto.

Os maiores valores resultantes da relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]) / \text{COT}$ e as maiores concentrações de metais (somatória em milimols) foram encontrados no ponto 11, região da barragem do reservatório e de captação de água para abastecimento público.

Os valores de cada metal quantificado por ponto de amostragem, e a análise em relação aos Valores – Guia de Qualidade de Sedimento, TEL e PEL e a VRR encontra-se nas Figuras 33 a 38. Para elaboração dos gráficos foram utilizadas as medianas das tréplicas de concentração dos metais, por pontos de amostragem; e “d” é a distância em relação ao ponto de origem (ponto 1).

O metal cádmio apresentou maiores concentrações no ponto 7 (7,2 mg/Kg) e em concentrações abaixo do limite de detecção do método (0,3 µg/L) nos pontos 1 e 5. Não foi observada tendência linear significativa, as maiores concentrações de cádmio (acima de PEL) foram encontradas na região intermediária da represa, nos pontos 6 a 8 (Figura 33).

Figura 33: Concentração de Cádmio no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

O metal chumbo foi encontrado em maiores concentrações no ponto 11 (120 mg/Kg) e em concentrações abaixo do limite de detecção do método (15 µg/L) nos pontos 1, 3, 5 e 7. A linha de tendência, com R^2 de 0,36 e $p < 0,05$, demonstrou aumento das concentrações deste metal no sentido montante – barragem. Nos pontos 8 e 11 foram encontradas concentrações de chumbo acima de PEL (Figura 34).

As maiores concentrações de cobre foram encontradas no ponto 11 (2979 mg/Kg) e as menores concentrações foram encontradas no ponto 4 (82 mg/Kg). Há uma grande tendência a aumento das concentrações de cobre, a partir do quinto ponto de amostragem, como demonstrado pela linha de tendência, com R^2 de 0,84 e $p < 0,01$; a partir deste ponto de coleta todas as concentrações de cobre quantificadas estão acima de PEL (Figura 35).

Figura 34: Concentração de Chumbo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

Figura 35: Concentração de Cobre no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

Figura 36: Concentração de Cromo no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

As concentrações de cromo apresentaram maiores valores no ponto 5 (1153 mg/Kg) e menores concentrações no ponto 4 (202 mg/Kg). Não foi observada tendência linear significativa. Em todos os pontos amostrados as concentrações de cromo estão acima de PEL (Figura 36).

As concentrações de níquel foram maiores no ponto 6 (22 mg/Kg) e em valores abaixo do limite de detecção do método (2,5 µg/L) nos pontos 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9 e 11. Não foi observada tendência linear significativa. Em nenhum ponto amostrado as concentrações de níquel foram acima de PEL (Figura 37).

As maiores concentrações de zinco foram encontradas no ponto 5 (202 mg/Kg) e as menores concentrações foram encontradas no ponto 9 (78 mg/Kg). Não foi observada tendência linear significativa e todos os pontos amostrados apresentaram concentrações abaixo de PEL (Figura 38).

Figura 37: Concentração de Níquel no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

Figura 38: Concentração de Zinco no sedimento dos 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga, em 27/04/2007; e Valores – Guia de Qualidade de Sedimento (TEL, PEL e VRR).

O ponto 11 apresentou concentrações acima de PEL para os metais cromo, cobre e chumbo, e acima de VRR para todos os metais analisados, exceto o níquel.

A Tabela 9 mostra os valores de TEL, PEL e VRR para cada metal analisado, as médias das concentrações de metais obtidas entre todas as réplicas dos 11 pontos de coleta e as razões das médias obtidas em relação a VRR e a PEL.

Tabela 9: Valores de TEL e PEL (* CCME, 1999) e VRR (NASCIMENTO, 2003) dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco; médias das concentrações de cada metal obtidas entre todos os 11 pontos de coleta no Reservatório Guarapiranga; e razões das médias encontradas em relação a VRR e PEL, em 27/04/2007.**

Metal	TEL * (mg/Kg)	PEL * (mg/Kg)	VRR ** (mg/Kg)	Média entre os pontos do Reservatório Guarapiranga (mg/Kg)	Razão em relação a VRR	Razão em relação a PEL
Cádmio	0,6	3,5	0,22	2,7	12,5	0,7
Chumbo	35	91,3	61	59,1	0,9	0,6
Cobre	35,7	197	18	1089,7	60,5	5,5
Cromo	37,3	90	38	541,2	14,2	6,0
Níquel	18	35,9	26	8,5	0,3	0,2
Zinco	123	315	82	126,5	1,5	0,4

Na Tabela 10 foi feita a divisão da represa em duas regiões, a primeira do ponto 1 ao ponto 5 e a segunda do ponto 6 ao 11. Foi calculada a média das concentrações de metais entre as réplicas dos pontos das duas regiões e também calculada a razão das médias em relação a VRR e a PEL.

Tabela 10: Médias das concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, entre os pontos 1 a 5 e entre os pontos 6 a 11, no Reservatório Guarapiranga; e razão das médias obtidas nas duas regiões em relação a PEL (* CCME, 1999) e VRR (NASCIMENTO, 2003), em 27/04/2007.**

Metal	Médias dos pontos 1 a 5 (mg/Kg)	Médias dos pontos 6 a 11 (mg/Kg)	Razão região 1 a 5 em relação a VRR **	Razão região 6 a 11 em relação a VRR **	Razão região 1 a 5 em relação a PEL *	Razão região 6 a 11 em relação a PEL *
Cádmio	1,0	4,2	4,6	19,2	0,3	1,2
Chumbo	40,5	74,5	0,6	1,2	0,4	0,8
Cobre	207,0	1825,3	11,5	101,4	1,0	9,2
Cromo	510,9	566,4	13,4	14,9	5,6	6,2
Níquel	5,1	11,4	0,2	0,4	0,1	0,3
Zinco	143,0	112,8	1,4	1,3	0,4	0,3

A análise das duas tabelas evidencia a heterogeneidade espacial da represa Guarapiranga, que pode ser dividida em dois compartimentos. Esta compartimentalização é evidenciada principalmente em relação à concentração de cobre, que tem a razão em relação a PEL 9 vezes maior na região dos pontos 6 a 11 em comparação à região dos pontos 1 a 5.

A Análise de Componentes Principais (PCA) (Figura 39) mostrou que 29,7% das relações entre as variáveis são explicadas com a análise do primeiro eixo, aumentando para 53,1% com a análise do primeiro e do segundo eixo.

Figura 39: Interpolação entre os autovalores das variáveis e dos pontos de amostragem, nos dois primeiros eixos que explicam 53,1% das variáveis, da Análise de Componentes Principais, feita através da matriz de correlação a partir da matriz original padronizada por ranging, dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga; onde: profundidade = PROF (m); concentração de oxigênio dissolvido = OD (mg/L); potencial redox = E_H (mV); pH; temperatura = TEMP (°C); porcentagem de umidade = UMID; porcentagem de matéria orgânica = MO; concentração dos metais cromo = Cr, chumbo = Pb, zinco = Zn, níquel = Ni, cobre = Cu e cádmio = Cd (mg/ Kg); sulfeto volatilizável por acidificação = SVA (mg/Kg); e porcentagens de argila = ARG, silte = SILT e areia fina = ArF.

Pelos autovalores obtidos na PCA (Tabela 11 a), as variáveis que mais influenciaram o primeiro eixo, positivamente, foram: profundidade (0,415), concentração de cobre (0,406), concentração de cádmio (0,323), porcentagem de matéria orgânica (0,312) e E_H (0,306); a variável que mais influenciou o primeiro eixo negativamente foi a porcentagem de argila (-0,297). As variáveis que mais influenciaram o segundo eixo, positivamente, foram: porcentagem de silte (0,387), concentração de zinco (0,356), porcentagem de umidade (0,349), concentração de cromo (0,341), e concentração de sulfeto (0,326); a variável que mais influenciou o segundo eixo, negativamente, foi a porcentagem de areia fina (-0,343).

Tabela 11: a) Autovalores das variáveis de profundidade (PROF); concentração de oxigênio dissolvido (OD); potencial redox (E_H); pH; temperatura (TEMP); porcentagem de umidade (UMID); porcentagem de matéria orgânica (MO); concentração dos metais cromo (Cr), chumbo (Pb), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e cádmio (Cd); sulfeto volatilizável por acidificação (SVA); e porcentagens de argila (ARG), silte (SILT) e areia fina (ArF); e b) Escores dos 11 pontos de coleta de sedimento do Reservatório Guarapiranga, associados aos eixos resultantes da Análise de Componentes Principais, através da matriz de correlação feita a partir da matriz original padronizada por ranging, dos dados de sedimento do Reservatório Guarapiranga, onde as variáveis analisadas foram: profundidade (m); concentração de oxigênio dissolvido (mg/L); potencial redox (E_H); pH; temperatura ($^{\circ}C$); porcentagem de umidade; porcentagem de matéria orgânica; concentração dos metais cromo, chumbo, zinco, níquel, cobre e cádmio (mg/ Kg); SVA (mg/ Kg); e porcentagens de argila, silte e areia fina.

a)	Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
	PROF	0,415	0,007
	OD	0,035	0,186
	E_H	0,306	- 0,012
	pH	0,225	0,203
	TEMP	0,211	0,118
	UMID	0,081	0,349
	MO	0,312	- 0,077
	Cr	0,064	0,341
	Ni	0,025	- 0,168
	Cu	0,406	0,069
	Zn	- 0,215	0,356
	Cd	0,323	0,092
	Pb	0,265	- 0,223
	SVA	0,124	0,326
	ARG	- 0,297	0,273
	SILT	0,158	0,387
	ArF	0,119	- 0,343

b)	Pontos	Eixo 1	Eixo 2
	1	- 1,132	0,086
	2	- 0,559	- 0,973
	3	- 0,707	0,588
	4	- 0,455	- 0,548
	5	- 0,575	0,732
	6	0,053	- 0,212
	7	0,657	0,961
	8	0,55	0,576
	9	0,869	- 0,364
	10	0,477	- 0,599
	11	0,851	- 0,248

Os escores dos pontos de coleta associados aos eixos resultantes da PCA (Tabela 11 b) mostram uma divisão entre os pontos da represa, promovida pelo primeiro eixo; pois há o agrupamento dos pontos 1 a 5 (negativos) e dos pontos 6 a 11 (positivos).

As correlações significativas, com $p < 0,05$, obtidas na correlação de Spearman, e os valores de p encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Valor de correlação e valor de p dos pares de variáveis obtidos na Análise de Correlação de Spearman, para as variáveis analisadas no Reservatório Guarapiranga em 27/04/2007.

Par de variáveis	Correlação	Valor de p
Profundidade e E_H	0,633	0,0365
Profundidade e MO	0,809	0,0026
Profundidade e cobre	0,909	0,0001
Profundidade e cádmio	0,647	0,0314
E_H e temperatura	0,865	0,0006
Umidade e cromo	0,955	0
Umidade e zinco	0,645	0,0320
MO e cobre	0,855	0,0008
Cromo e zinco	0,627	0,0388
Cobre e cádmio	0,647	0,0314
Zinco e argila	0,800	0,0031
Zinco e areia fina	- 0,745	0,0085
SVA e silte	0,818	0,0021
Argila e areia fina	- 0,773	0,0053

4.3 Comparação Entre os Dois Dias de Coleta

Na coleta realizada no mês de abril, a média de profundidade da represa foi maior em 1,3 m. O ponto 9 foi o mais profundo nos dois períodos, o ponto 1 foi o mais raso; e a tendência observada, de aumento das profundidades no sentido montante-barragem, foi igual nos dois meses amostrados.

A temperatura medida no sedimento apresentou maiores valores no mês de abril, a diferença entre as médias dos dois dias de coleta foi de 3,6°C. A temperatura do ar no primeiro dia de coleta (em outubro) estava em torno de 23°C, e no segundo dia de coleta (em abril) estava em torno de 29°C.

A média dos valores de pH foram maiores no mês de abril, a diferença encontrada foi de 0,6.

Os valores de E_H apresentaram maiores médias no mês de abril. A diferença entre as médias dos dois dias de coleta foi de 8 mV. Porém, no mês de outubro, foi registrado o maior valor de E_H , de 325 mV no ponto 7.

Não foram encontradas grandes diferenças entre as médias da porcentagem de matéria orgânica nos dois períodos amostrados. No mês de abril, a média entre todos os pontos amostrados foi maior, e a diferença entre os dois dias amostrados foi de 3%.

As concentrações de oxigênio dissolvido, medidas na porção de água superior ao sedimento, apresentaram maior média no mês de abril. A diferença entre os dias amostrados foi de 1,0 mg/L. Na coleta do mês de outubro a amplitude de variação das concentrações de oxigênio dissolvido, entre os pontos de coleta, foi maior que no mês de abril.

Em relação às análises granulométricas, a principal diferença entre os dois dias amostrados é que na primeira coleta não foi encontrada, em nenhuma amostra, concentrações de areia grossa, já na segunda coleta, a areia grossa foi encontrada no ponto 10. Na coleta realizada no mês de outubro, 5 pontos apresentaram maior quantidade de silte, 4 pontos apresentaram maior quantidade de argila e 2 pontos apresentaram maior quantidade de areia fina; no mês de abril, 5 pontos apresentaram maior porcentagem de areia fina, 4 pontos apresentaram maior porcentagem de argila, um ponto apresentou maior porcentagem de silte e um ponto apresentou maior porcentagem de areia grossa.

No mês de abril a média da somatória dos metais em milimols, entre todos os pontos de amostragem, foi maior em 6,4 mmol/ Kg de sedimento seco. Em todos os pontos de amostragem, a somatória de todos os metais analisados foi maior no mês de abril, com exceção dos pontos 8 e 10, que apresentaram maiores somatórias no mês de outubro.

As médias das concentrações de sulfeto nos dois dias amostrados foram muito semelhantes, não havendo diferenças significativas nos dois períodos. No mês de abril, as concentrações de sulfeto foram maiores nos pontos: 1, 3, 4, 6, 7 e 8. No ponto 5 as concentrações foram semelhantes nos dois dias amostrados.

A média da porcentagem de carbono orgânico total na represa foi maior em abril, a diferença foi de 6,5%.

As relações $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$ e $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}] / \text{COT}$ foram positivas em 9 das 33 réplicas analisadas no mês de abril, e em 5 réplicas no mês de outubro. Os valores positivos encontrados foram maiores para o mês de abril.

As concentrações dos metais obtidas em todas as réplicas, para os meses de outubro e abril, estão nos Anexos 3 e 4, respectivamente.

O metal cádmio apresentou maior média entre as réplicas no mês de outubro. A diferença entre as médias dos dois dias amostrados foi de 6,9 mg/Kg de sedimento seco.

O cobre apresentou maior média entre as réplicas no mês de outubro, a diferença entre os dois períodos amostrados foi de 68 mg/Kg de sedimento seco.

O metal cromo foi encontrado em concentrações muito maiores em abril. A diferença entre a média das réplicas dos dois dias amostrados foi de 482 mg/Kg de sedimento seco.

O níquel foi encontrado em maiores concentrações no mês de outubro. A diferença da média das réplicas foi de 29,8 mg/Kg de sedimento seco.

O zinco apresentou maior média entre as réplicas em outubro, a diferença entre os dois dias amostrados foi de 97,2 mg/Kg de sedimento seco.

5. DISCUSSÃO

5.1 Biodisponibilidade de Metais no Sedimento, segundo os VGQS do Equilíbrio de Partição

Pelos resultados da relação $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$, o sedimento apresentou toxicidade incerta em três pontos no primeiro dia de coleta (outubro) e em quatro pontos no segundo dia de coleta (abril). Porém, os resultados obtidos pela análise da relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}])/[\text{COT}]$, que é considerada mais confiável (U.S.EPA, 2005), mostraram toxicidade improvável para todos os pontos amostrados, e sugerem que os metais presentes no reservatório Guarapiranga não estão biodisponíveis para assimilação pelos organismos. Este resultado pôde ser observado nos dois dias de coleta.

Segundo a U.S.EPA (2005), a relação $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$ é extremamente útil para indicar sedimentos com potencial risco de preocupação. O fato de terem sido encontrados pontos de coleta, nos dois dias amostrados, com toxicidade incerta deve servir como alerta para as condições de contaminação do sedimento da represa Guarapiranga.

5.2 Variáveis que Influenciam a Biodisponibilidade, Toxicidade e Dinâmica dos Metais no Sedimento

O sulfeto é um dos principais elementos complexadores de metal no sedimento tornando os metais indisponíveis para a bioassimilação. Diversos estudos (U.S.EPA, 2005) comprovaram, com testes de toxicidade utilizando organismos aquáticos, que o sedimento não apresenta toxicidade quando a soma das concentrações dos metais presentes é menor que a concentração de sulfeto encontrado, demonstrando dessa maneira a importância do sulfeto no controle da biodisponibilidade dos metais. Mesmo sedimentos com moderadas concentrações

de SVA tem uma capacidade considerável de sequestrar metais, na forma de sulfetos metálicos, tornando os metais bioindisponíveis (U.S.EPA, 2005).

Neste trabalho, os resultados obtidos corroboram a importância do sulfeto como fase complexadora dos metais cádmio, cobre, cromo e zinco no mês de outubro, pelas análises de correlação de Spearman e PCA; e do metal cromo no mês de abril, pela PCA.

Mesmo quando há maior soma de metais do que SVA, o sedimento pode não apresentar toxicidade, pois outros componentes podem ser fases complexadoras dos metais, como a matéria orgânica (U.S.EPA, 2005).

A matéria orgânica dissolvida afeta a especiação química dos íons metálicos, controlando a biodisponibilidade e toxicidade dos metais em ambientes aquáticos; isto ocorre, pois a matéria orgânica possui sítios complexadores de metal (LOMBARDI *et al.*, 2005). Segundo esses autores, principalmente os cátions divalentes de cobre e zinco, apresentam alta afinidade por matéria orgânica. Neste trabalho, isto é corroborado pela correlação positiva entre o vetor relativo à concentração de matéria orgânica e os vetores dos metais níquel e zinco, obtida pela PCA, no mês de outubro; pela correlação positiva entre o vetor relativo à matéria orgânica e os metais cádmio, cobre e chumbo, obtida pela PCA e pela correlação positiva entre cobre e matéria orgânica pela análise de Spearman, no mês de abril.

Segundo UNGEMACH (1960, *apud* Esteves, 1998) o sedimento pode ser considerado orgânico quando apresenta teor de matéria orgânica superior a 10% do peso seco. Desta forma, com base nos elevados teores de matéria orgânica, o sedimento do reservatório Guarapiranga pode ser considerado orgânico, para os dois períodos amostrados. A predominância do tipo de sedimento orgânico ou mineral depende do grau de influência alóctone a que estão submetidos os reservatórios e lagos (ESTEVES, 1998). A represa Guarapiranga sofre influência de origem alóctone, devido ao grande aporte de efluentes orgânicos.

O sedimento pode ser considerado como o compartimento que reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático, e a sua composição também deve dar a indicação do seu estado trófico. O sedimento de lagos eutróficos é facilmente reconhecido pela cor preta devido às altas concentrações de matéria orgânica (ESTEVES, 1998). O sedimento da represa em questão apresentou cor preta, principalmente a partir do sexto ponto de amostragem, nos dois dias de coleta.

O fato de o sedimento ser considerado orgânico, de origem alóctone, e apresentar cor preta em grande parte das amostras, devido às grandes quantidades de matéria orgânica, reforçam a importância deste componente como fase complexadora de metais.

Em relação às análises granulométricas, sabe-se que um dos parâmetros que mais afeta as interações do metal com o sedimento é o tamanho da partícula no sedimento (NASCIMENTO, 2003), os metais ficam preferencialmente concentrados na fração silte/argila, devido à grande superfície de adsorção destas partículas. No presente estudo, no mês de outubro, pela PCA a fração silte apresentou correlação positiva com os metais cádmio, cobre, cromo e zinco, e a fração argila apresentou correlação positiva com o níquel. No mês de abril, pela PCA a fração silte apresentou correlação positiva com o cromo e a fração argila apresentou correlação positiva com o zinco; pela análise de Spearman o zinco apresentou correlação positiva com a argila e negativa com a areia fina. Neste caso, as frações de menor granulometria também se mostraram importantes como fases ligantes dos metais.

De acordo com SUGUIO (1992), o sedimento anaeróbico é o sedimento composto principalmente de silte e argila, de cor cinza escura ou preta, muito rico em matéria orgânica e acumulado em ambiente redutor, sem oxigênio livre e na presença de abundante H_2S , próprio de certos fundos subaquosos onde não há ou é pequena a presença de circulação de água no fundo. Principalmente a partir do sexto ponto de coleta, nos dois dias amostrados, o sedimento do reservatório Guarapiranga apresentou cor preta, alto teor de matéria orgânica,

predominância das frações silte/ argila, e cheiro característico de sulfeto (ou enxofre), características de ambiente redutor e anaeróbico. Esta condição apresentada deve ser relacionada às maiores profundidades a partir do sexto ponto, que reduz a circulação de água no hipolímnio; corroborando este dado, foi encontrada pela análise de Spearman e pela PCA, correlação positiva entre E_H e as variáveis de profundidade e matéria orgânica, no mês de abril.

Neste trabalho não foi encontrada ausência de oxigênio dissolvido nas amostras, porém os valores encontrados foram baixos e o sedimento apresentou, como citado acima, características de ambiente anaeróbico. Em águas com baixo teor de oxigênio dissolvido são encontradas concentrações significativas de sulfeto (BAIRD, 2002), colaborando para a complexação dos metais e bioindisponibilidade.

Em condições de baixa concentração de oxigênio dissolvido ou condições anóxicas, no hipolímnio e próximo ao sedimento, os valores de E_H também diminuem consideravelmente (WETZEL, 2001).

Os valores de E_H apresentados por este trabalho, apesar de positivos, são baixos, pois estão expressos na ordem de milivolts. Segundo WETZEL (2001), valores de E_H de 250 mV são considerados baixos; e em condições extremamente redutoras, com valores de E_H abaixo de 100 mV o sulfato é reduzido a sulfeto de hidrogênio por decomposição bacteriana de compostos orgânicos que contêm enxofre. O aumento das concentrações de sulfeto de hidrogênio favorece a formação de sulfetos metálicos. Neste trabalho o sedimento apresentou condições de ambiente redutor, como discutido anteriormente, o que favorece a manutenção dos sulfetos e a complexação dos metais.

Modificações nos valores de pH exercem influência sobre a dinâmica dos metais, pois esta variável controla a adsorção de espécies metálicas ao sedimento. Isso acontece, pois os componentes do sedimento possuem sítios que recebem ou doam prótons, num equilíbrio

ácido - base, o que gera superfícies positivas, negativas ou neutras. Valores de pH acima de 6 mostram que a superfície do sedimento encontra-se com carga residual negativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos (ARAÚJO *et al.*, 2006). Os dados de pH encontrados no sedimento, por este trabalho, nos dois dias de coleta, estão acima de 6, fato que pode auxiliar no aprisionamento de metais. No mês de outubro, foi encontrada correlação positiva, pela PCA e pela análise de Spearman, entre pH e os metais cádmio e cobre.

MARIANI (2006) encontrou no reservatório Rio Grande (complexo Billings, São Paulo, Brasil) correlação positiva entre as concentrações de metais e a profundidade dos pontos de amostragem; uma vez que em locais mais profundos os processos de sedimentação e deposição de metais são favorecidos, pois as correntes de água são menos intensas. Neste trabalho, este padrão também foi observado. No mês de outubro foi evidenciado pela correlação entre a profundidade e os metais cádmio e cobre, tanto na análise de Spearman quanto na PCA; o aumento da profundidade a partir do sétimo ponto de amostragem coincidiu com o aumento das concentrações de metais no sentido montante - barragem. No mês de abril houve correlação positiva entre profundidade e os metais cádmio e cobre pela PCA e pela análise de Spearman; o aumento da profundidade coincidiu com o aumento das concentrações de metais a partir do quinto ponto de amostragem.

SILVÉRIO *et al.* (2005) em trabalho realizado nos reservatórios Billings, Barra Bonita e no lago Diogo, demonstraram que fatores como a oxigenação do sedimento e a redução dos valores de pH são capazes de aumentar o potencial de biodisponibilidade dos metais neste compartimento, aumentando a solubilidade e liberação destes compostos para a coluna d'água. Dentre os fatores que podem promover a oxigenação do sedimento estão processos naturais como ação dos ventos e bioturbação, e processos artificiais como drenagem dos sedimentos e reaeração da coluna d'água.

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, são diversos os fatores que atuam na disposição, dinâmica e biodisponibilidade dos metais no sedimento, como: complexação com sulfetos, matéria orgânica e frações granulométricas finas; concentrações de oxigênio dissolvido, e valores de E_H , pH, profundidade. Dessa maneira, a condição de biodisponibilidade dos metais pode ser modificada, devido a alterações destes fatores. As altas concentrações de metais encontradas no reservatório Guarapiranga tornam alarmante um possível panorama de reversão desta biodisponibilidade.

De acordo com MOZETO & ZAGATTO (2006), em geral o hipolímnio dos reservatórios é anaeróbico, devido principalmente às altas concentrações de matéria orgânica. Nesta condição são registradas altas taxas de desnitrificação, de redução do sulfato e de metanogênese, e picos de concentração de sulfeto volatilizável por acidificação (SVA). Se mantido este quadro biogeoquímico, é pouco provável que ocorra a liberação dos metais do sedimento. Em contrapartida, podem ocorrer mudanças nessas condições, quer natural ou artificialmente, como ressuspensão via bioturbação, por ventos ou dragagem do sedimento, ou ainda por reaeração da coluna d'água, técnica muito comum utilizada no manejo da qualidade da água de mananciais.

Mesmo não havendo remobilização dos metais presentes no sedimento, por mudanças nas condições ambientais, altas concentrações de metais afetam os organismos bentônicos, que podem bioconcentrar esses contaminantes, causando efeito direto na cadeia alimentar aquática (MOZETO & ZAGATTO, 2006).

5.3 Qualidade do Sedimento em relação aos VGQS Empíricos: TEL e PEL e ao Valor de Referência Regional (VRR)

ZAGATTO & ARAGÃO (1995, *apud* ARAÚJO, 2005) realizaram levantamento da qualidade da água, sedimento e do nível de contaminação da biota aquática por cobre no

reservatório Guarapiranga, em 1994. Os resultados apontaram níveis de contaminação acima do efeito severo (PEL) para o cobre, na região central e na zona da barragem da represa; e entre TEL e PEL para o níquel (na região da barragem), para o chumbo (na região central e na barragem) e para o zinco (em um ponto próximo à entrada do rio Embu - Guaçu, na região central e na barragem da represa). Apesar das concentrações elevadas de cobre, os autores não observaram efeito agudo para *Hyallela* sp.. As amostras de sedimento, dos três pontos de amostragem citados foram classificadas como orgânicas e anóxicas, o que permitiu aos autores considerarem que no local ocorre atenuação da disponibilidade de metais e outras espécies de contaminantes à biota.

ARAÚJO (1998) encontrou no meio do corpo central da represa Guarapiranga e na região da barragem concentrações de cobre acima de PEL, no entanto não foi observado efeito agudo para *Hyallela* sp. A comunidade bentônica foi considerada ruim, e foi observada dominância de organismos resistentes à poluição por esgoto doméstico e metais.

Os trabalhos acima citados são exemplos de que o reservatório Guarapiranga apresenta há muito tempo contaminação por metais, em especial pelo cobre.

Segundo Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, de 2006 (CETESB, 2007), as análises de sedimento das amostras coletadas no Reservatório Guarapiranga, em junho de 2006, na região da barragem, apresentaram valores entre TEL e PEL para os metais chumbo, níquel e zinco; e acima de PEL para o cobre. Neste trabalho, no mês de outubro de 2006, na região da barragem foram encontradas concentrações entre TEL e PEL para o zinco, e acima de PEL para cádmio, cobre, cromo e níquel. Quando observada a média entre todos os pontos amostrados foram mensuradas concentrações entre TEL e PEL para os metais cromo e zinco; e acima de PEL para os metais cádmio, cobre e níquel.

De acordo com o Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo de 2007 (CETESB, 2008), no sedimento da represa Guarapiranga, no mês de junho foram

encontradas concentrações entre TEL e PEL dos metais chumbo, cromo, níquel e zinco, e acima de PEL para cobre. Em comparação com os dados obtidos no mês de abril de 2007, na região da barragem por este trabalho, foram encontradas concentrações entre TEL e PEL para cádmio, e acima de PEL para cobre, chumbo e cromo. As médias obtidas entre todos os pontos da represa no mês de abril apresentam concentrações entre TEL e PEL para cádmio, chumbo e zinco, e acima de PEL para cobre e cromo.

As concentrações dos metais analisados apresentaram no mês de outubro valores acima de VRR: em 10 pontos de amostragem para o cádmio; em 5 pontos para o cromo; em 7 pontos para níquel; e em todos os pontos de amostragem para o cobre e o zinco. No mês de abril, as concentrações do metal níquel ficaram abaixo de VRR em todos os pontos de amostragem, porém, apresentaram valores acima de VRR em todos os pontos de coleta para o cromo e o cobre, em 10 pontos para o cádmio e o zinco, e em 3 pontos para o chumbo.

Os valores das concentrações dos metais analisados, tanto para os VGQS empíricos (TEL e PEL) quanto para o Valor de Referência Regional de *background* (VRR), estão, na maioria dos pontos, acima do sugerido para a proteção da vida aquática (TEL e PEL) e muito acima do que seria de ocorrência natural (VRR), o que demonstra a contaminação da represa, e reforça a busca por mudanças na condição que está atualmente instituída.

5.4 Concentrações do Metal Cobre e a Aplicação do Algicida Sulfato de Cobre

A contaminação do sedimento por cobre, na represa Guarapiranga, é evidente em todos os trabalhos citados (ZAGATTO & ARAGÃO, 1995; ARAÚJO, 1998), e a presença deste elemento em altas concentrações é consequência da aplicação do algicida sulfato de cobre para contenção do fitoplâncton, que tem sua proliferação estimulada pelo intenso aporte de efluentes domésticos ao reservatório.

CALEFFI (2000) realizou estudo durante os anos de 1991 e 1992 sobre o impacto do uso de sulfato de cobre sobre a estrutura da comunidade zooplancônica na represa Guarapiranga. Os resultados mostraram que o controle da biomassa algal, efetuado na região próxima à captação de água para o abastecimento público, foi deletério à comunidade zooplancônica, especialmente aos cladóceros. De acordo com o trabalho citado, a utilização do sulfato de cobre como algicida na represa é praticada desde 1976, e nos últimos anos as quantidades de aplicação do algicida têm aumentado, havendo a aplicação conjunta com o peróxido de hidrogênio. São citados impactos negativos do uso do sulfato de cobre como: toxicidade, contaminação, aparecimento de algas tolerantes, impacto sobre outros organismos aquáticos, aumento dos custos do tratamento de água, além de possíveis efeitos negativos para a saúde humana.

A CETESB (2007: 2008) evidencia a utilização do algicida sulfato de cobre no reservatório. Segundo dados da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) (CETESB, 2007), nos meses de setembro e outubro de 2006 foram aplicados praticamente 50 toneladas de sulfato de cobre no reservatório Guarapiranga. Em março e em abril de 2007, de acordo com dados fornecidos pela SABESP (CETESB, 2008), foram aplicados 30 toneladas de sulfato de cobre na represa. Ainda de acordo com SABESP, o uso excessivo e continuado do sulfato de cobre já exerce ação negativa sobre a biota local.

Os valores de algicida apresentados explicam as altas concentrações de cobre encontradas por este trabalho. No mês de outubro, a média entre todos os pontos teve concentrações de cobre 5,8 vezes maior que o valor limite de efeitos possíveis à biota (PEL) e o compartimento dos pontos 7 a 11 teve concentrações 11,5 vezes maior. No mês de abril a média entre todos os pontos e o compartimento dos pontos 6 a 11 tiveram concentrações 5,5 e 9,2 vezes maior que PEL, respectivamente.

ARAÚJO (2005) ressalta a importância de se observar o aumento das concentrações de cobre na represa, principalmente na região da captação de água da SABESP, que em 1993 era cerca de 3 vezes superior ao PEL (ARAÚJO, 1998, *apud* ARAÚJO, 2005) e no levantamento de 2003, cerca de 13 vezes (CETESB, 2004, *apud* ARAÚJO, 2005).

De acordo com o divulgado pelo Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo de 2007 (CETESB, 2008), a CETESB tem intenção de estabelecer com a SABESP, com a participação da Secretaria de Saúde, um cronograma para estudar o problema do uso de algicidas contendo cobre no combate à proliferação de algas e no controle da qualidade dos mananciais, visando a sua redução paulatina. Segundo a CETESB (2008), a utilização do sulfato de cobre é uma medida paliativa no combate a eutrofização do reservatório, portanto é urgente rever, racionalizar ou substituir seu uso, e tomar as medidas necessárias para uma solução definitiva do problema que é a coleta e tratamento do esgoto na bacia da represa.

No entanto, o panorama e o histórico apresentado mostram que a aplicação do sulfato de cobre, que deveria ser uma medida paliativa, se tornou uma medida definitiva, sendo a principal e única alternativa para o manejo da qualidade da água dos mananciais metropolitanos.

Sabe-se que os metais se ligam à matéria orgânica, formando complexos que se precipitam no sedimento. Esse fenômeno é de grande importância para a produtividade do ecossistema aquático, pois o fósforo também se adsorve a matéria orgânica, porém com menor eficiência que os metais. Deste modo quando muitos complexos de matéria orgânica e metais são formados, o fósforo fica livre para ser absorvido pelo fitoplâncton e pelas macrófitas aquáticas, aumentando muitas vezes a produtividade primária. Desta maneira, a concentração de metais tem importância indireta na produtividade do fitoplâncton (ESTEVES, 1998). A aplicação de sulfato de cobre, que tem a função de eliminar florações indesejáveis pode, pelo

incremento de excessivas quantidades de cobre no sedimento, causar indiretamente o aumento das concentrações do fitoplâncton num segundo momento.

Pelo que foi apresentado, o emprego de algicida visando melhorar a qualidade da água para abastecimento público está acarretando em prejuízo à qualidade ambiental da represa. A aplicação de sulfato de cobre traz grande contaminação ao sedimento e a água. Cada vez mais se torna necessário tomar medidas para resolver este quadro, sendo a principal delas a diminuição do lançamento de efluentes na represa, pois é o excesso de nutrientes que causa a proliferação de algas, dessa maneira se reduziria a necessidade do lançamento de sulfato de cobre no ambiente. Outra medida, porém paliativa, seria mudar o tipo de algicida utilizado, para outro que seja menos danoso ao meio.

5.5 Contaminação por Metais e Usos Inadequados do Entorno, nos Mananciais Metropolitanos

Além da contaminação por cobre, pelos dados levantados por este trabalho, ficou muito evidente no mês de outubro a contaminação do sedimento por cádmio e níquel, e no mês de abril a contaminação por cromo. As concentrações destes metais, em vários pontos do reservatório, muito acima de PEL, servem como alerta para que sejam encontradas as fontes emissoras destes elementos neste ecossistema, provavelmente provenientes de efluentes e resíduos industriais.

MOURA (2002) realizou trabalho no rio Embu-Mirim, um dos principais tributários que formam a bacia da represa Guarapiranga, percorrendo sobre a distribuição de metais pesados (cromo, cobre, níquel e zinco) em sedimento de fundo, em períodos de maior e menor pluviosidade. Os resultados obtidos sugeriram que a granulometria do sedimento, em suas frações mais finas, influenciou o comportamento químico dos metais cromo e níquel nos dois períodos de coleta, e do metal cobre, apenas no período seco; em ambos os períodos de coleta,

os teores de matéria orgânica apresentaram tendência a influenciar o comportamento químico do metal cromo, bem como dos metais cobre e níquel, no período úmido; os valores obtidos de pH influenciaram a distribuição dos metais cromo, cobre e zinco, assim como os valores de E_H ; os metais pesados apresentaram a ordem decrescente de contaminação $Ni > Cr > Cu > Zn$, sendo o níquel o único metal que extrapolou o limite de PEL. No trabalho citado foram mensurados os teores totais de metais presentes no sedimento, por espectrometria de absorção atômica em ICP/ AES. A autora alerta para os cuidados que devem ser tomado na área de estudo, quanto aos teores de metais pesados, para que a qualidade dos sedimentos de fundo deste rio não seja totalmente comprometida, desencadeando uma série de danos a outros recursos hídricos, como o reservatório Guarapiranga, que recebe 30% de recarga do rio Embu-Mirim.

CARDOSO-SILVA (2008) analisou, dentre outras variáveis, as concentrações dos metais níquel, chumbo, cádmio e zinco nas águas superficiais da represa Guarapiranga. Para o cádmio total, em abril de 2007 na região da barragem e captação para abastecimento, os valores encontrados estiveram acima do recomendado pela legislação vigente CONAMA 357/05, porém ainda dentro do limite de 0,005mg/L, estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela portaria 518/04, do Ministério da Saúde. Contudo, a autora alerta para que seja dada a devida atenção a tal situação, pois a população abastecida pelas águas deste manancial pode estar exposta a tal elemento e aos seus possíveis efeitos tóxicos ao organismo.

OLIVEIRA (2005), em estudo sobre a exposição ambiental a metais e radionuclídeos em crianças do entorno da represa Guarapiranga, quantificou a presença de chumbo em dentes decíduos. Os resultados encontrados relativos à concentração de chumbo em dentes de indivíduos que vivem na região do entorno da represa Guarapiranga são compatíveis com os de indivíduos que vivem em regiões residenciais com moderado tráfego veicular, longe de minas de chumbo ou fábricas que o utilizam como matéria prima. Apesar desse resultado,

foram encontradas diferenças significativas entre quantidades medidas em dentes de crianças que consomem alimentos irrigados com a água da represa, comprovando que o maior contato com esta água implica maior absorção do chumbo em dente, e consequentemente, em ossos. E ainda, a diferença entre concentrações de chumbo medidas em crianças do entorno e em crianças de partes diferentes da região metropolitana de São Paulo foi de 12%; e crianças que vivem no entorno da represa desde o nascimento apresentaram maiores concentrações de chumbo nos dentes em relação as que residem na região da Guarapiranga há menos tempo. A exposição crônica ao chumbo causa efeitos neurocomportamentais que levam a dificuldades de aprendizado, concentração e memorização, desvios de comportamento e agressividade (WAKEFIELD, 2002; CANFIELD *et al.*, 2003, *apud* OLIVEIRA, 2005). Este trabalho é mais um alerta para a contaminação por metais na represa Guarapiranga, que pode ocasionar danos irreversíveis à população.

GLOEDEN (1999) realizou um trabalho sobre o gerenciamento de áreas contaminadas na bacia hidrográfica do reservatório Guarapiranga. Para identificação das áreas potencialmente contaminadas na bacia foram utilizadas informações do cadastro feito pelo Programa Guarapiranga das atividades industriais e comerciais ativas e desativadas, lista de postos de serviço e de áreas de disposição de resíduos da Região Metropolitana de São Paulo da CETESB e lista de áreas de mineração do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas). O autor encontrou 1267 áreas potencialmente contaminadas localizadas na bacia hidrográfica da Guarapiranga, e fez avaliações para implantação do sistema de gerenciamento de áreas contaminadas em áreas de disposição de resíduos, postos de serviços e indústrias químicas. Das nove áreas de disposição de resíduos avaliadas, oito são áreas que foram ou estão sendo utilizadas pelas prefeituras dos municípios para a destinação final de resíduos sólidos domiciliares, a outra área é de disposição clandestina; da análise destas áreas o autor concluiu que a disposição de resíduos é feita de forma precária e todas as áreas avaliadas foram

classificadas como áreas suspeitas de contaminação. Para estas áreas, independentemente da constatação de contaminação futura e adoção de medidas de remediação, é necessária implantação de medidas corretivas, como construção de camadas impermeabilizantes superiores e inferiores, drenagem e tratamento de chorume e gases gerados, drenagem de águas pluviais. Foram analisados 77 postos de serviços, de comércio de gasolina, álcool, óleo diesel, a maioria em más condições de operação e construção, condições ruins de impermeabilização dos pisos nas áreas de abastecimento e de lavagem de veículos. Foi observado que os efluentes provenientes destas áreas são lançados na rede de esgoto, de águas pluviais ou diretamente nas águas superficiais; para adequar estes postos é proposta a reforma dos pisos, rede de drenagem e coleta de efluentes gerados, para posterior tratamento, além de sistemas de detecção de vazamento. Em relação às indústrias químicas foi feita avaliação preliminar em 24 áreas, e os principais grupos de substâncias químicas com potencial de contaminação presentes nas matérias primas, resíduos ou produtos, manejados nas áreas avaliadas, foram os metais ou compostos metálicos (presentes em 16 áreas ou em 67% do total).

O trabalho acima citado revela um pouco da condição da bacia hidrográfica da Guarapiranga, que tem sua área explorada com atividades geradoras de poluição e contaminação, e incompatíveis com o uso primordial da represa, o abastecimento público.

Assim como a represa Guarapiranga, outro importante manancial de abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo também apresenta contaminação por metais no sedimento. MARIANI (2006), em trabalho realizado no reservatório Rio Grande (complexo Billings), encontrou níveis preocupantes no sedimento dos metais cobre, cádmio e chumbo, com médias no reservatório Rio Grande 9,3; 2,9 e 8,3 vezes superiores a PEL, respectivamente, sugerindo não somente a contaminação como também a poluição deste ecossistema; e as maiores concentrações destes metais foram encontradas na região da

barragem. No trabalho de MARIANI (2006), os metais cobre, cádmio, chumbo, cromo e níquel apresentaram tendência de aumento das concentrações no sentido montante – barragem, padrão observado no presente estudo na represa Guarapiranga para os metais cádmio, cobre e cromo em outubro, e cobre e chumbo em abril.

5.6 Amostragens de Sedimento em Diferentes Épocas do Ano

O histórico de observações, ao longo de 70 anos de monitoramento pluviométrico na região da RMSP permite inferir que o período de estiagem na região abrange abril a setembro, o chuvoso de outubro a março (CETESB, 2008).

Em relação a amostragens de sedimento em diferentes épocas do ano, sabe-se que no verão os ciclos sazonais do sulfeto produzem o máximo potencial de ligação com os metais (U.S.EPA, 2005), portanto, amostragens em estações do ano e condições onde o sulfeto atinge valores mínimos são ideais para estabelecer o nível de contaminação dos sedimentos. Segundo ARAÚJO (2005) em termos de monitoramento, a caracterização do ponto na estação seca permite a análise do material que foi sedimentado ao longo do tempo, o que representaria melhor os possíveis contaminantes presentes no corpo de água. Portanto, a amostragem em época de estiagem é mais adequada. Neste trabalho as concentrações de sulfeto foram semelhantes nos dois dias amostrados, porém no mês de abril foram encontradas maiores valores de somatórias dos metais, e maior número de resultados positivos das relações $\Sigma [MES] - [SVA]$ e $\Sigma [MES] - [SVA] / COT$.

5.7 Heterogeneidade Espacial no Sedimento do Reservatório Guarapiranga

Com base nos dados levantados, pode-se constatar heterogeneidade espacial horizontal do sedimento no reservatório Guarapiranga, em relação às variáveis analisadas, em especial a concentração de metais.

No mês de outubro a PCA separa os pontos 1 a 6 dos pontos 7 a 11. Esta separação dos pontos no primeiro eixo da PCA se relaciona ao incremento de metais encontrados a partir do sétimo ponto de amostragem, uma vez que as variáveis que mais influenciaram este eixo foram os metais cádmio e cobre, além da profundidade. A heterogeneidade é marcante quando analisamos o reservatório em dois compartimentos, os pontos 1 a 6 e de 7 a 11. O compartimento de 7 a 11 apresenta para cádmio e cobre valores 4,6 e 11,5 vezes superiores ao PEL, respectivamente, enquanto na região dos pontos 1 a 6 as concentrações desses dois metais são 1,2 e 1,1 vezes maiores que PEL, respectivamente. A análise das Tabelas 5 e 6 evidenciam esta heterogeneidade.

No mês de abril a PCA promoveu a separação dos pontos de 1 a 5 e de 6 a 11, pelo primeiro eixo. A separação é devida às variáveis que mais influenciaram o eixo 1: profundidade, cobre e cádmio. As Tabelas 9 e 10 mostram essa heterogeneidade, que é mais evidenciada para o metal cobre.

Figura 40: Heterogeneidade espacial no Reservatório Guarapiranga, com a distinção dos compartimentos I e II.

De uma maneira geral, a heterogeneidade espacial sugerida no reservatório pode ser representada de acordo com a Figura 40. O compartimento I é uma região de menor profundidade e menores concentrações dos metais no sedimento; o compartimento II é mais profundo, com elevadas concentrações dos metais no sedimento.

A compartimentalização observada no reservatório, nos dois dias amostrados, relativa principalmente ao aumento da concentração de metais no sentido montante – barragem, provavelmente se deve ao fluxo preferencial de água no sentido da barragem, provocando a deposição, em maiores concentrações, dos metais nestes pontos. Além disso, como já mencionado, os pontos da região que engloba a barragem (compartimento II) são mais profundos, o que favorece a deposição de metais. As concentrações de cobre certamente são maiores na região da barragem pela aplicação de algicida na área da captação, com a finalidade de melhorar a qualidade da água.

A importância na detecção de áreas distintas no reservatório Guarapiranga, além de subsidiar procedimentos de amostragem em futuros trabalhos, é mostrar que a região mais profunda, e com maiores concentrações, principalmente dos metais cobre e cádmio (compartimento II) é uma área que requer maior atenção em casos de manipulação e manejo do sistema.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como apresentado neste trabalho, são diversos os fatores que atuam na disposição, dinâmica, biodisponibilidade e toxicidade dos metais no sedimento, como: complexação com sulfetos, matéria orgânica e frações granulométricas finas; concentrações de oxigênio dissolvido, e valores de E_H , pH, profundidade.

No reservatório Guarapiranga, a conjunção dos fatores citados acima sugere que os metais encontrados não estão biodisponíveis para assimilação pelos organismos aquáticos, e não apresentam toxicidade provável. De acordo com a teoria do Equilíbrio de Partição, as altas concentrações de sulfeto e de matéria orgânica encontradas na represa, são as principais formas de aprisionamento destes metais.

Apesar dos dados sugerirem que os elevados teores de metais encontrados no sedimento não estão biodisponíveis, por processos intrínsecos ao reservatório, como mudanças sazonais, por exemplo, a oxigenação em toda coluna de água, podem permitir a biodisponibilidade, afetando a qualidade da água do manancial. Processos extrínsecos ao reservatório, por meio da manipulação do sistema por atividades humanas, como por exemplo, o revolvimento do sedimento do reservatório pela construção de grandes obras na região, também podem tornar biodisponíveis os metais presentes no sedimento. Estas intervenções têm a potencialidade de afetar a capacidade de produção hídrica deste importante manancial e comprometer a saúde da população que consome essa água.

As altas concentrações de metais encontradas no reservatório Guarapiranga tornam alarmante um possível panorama de reversão desta biodisponibilidade.

A aplicação do Valor de Referência Regional (VRR), desenvolvido para as bacias do Tietê, que representa as concentrações de *background* dos metais no sedimento, revelou que na maioria dos pontos amostrados, os metais ocorrem em concentrações muito acima da que seria natural, sugerindo a contaminação do sedimento por atividades antrópicas.

Os VGQS empíricos, TEL e PEL, apresentaram, em muitos pontos, para a maioria dos metais analisados, incremento em relação ao sugerido para proteção da vida aquática. Apesar de desenvolvidos no Canadá, uma região com características ambientais distintas do Brasil, estes VGQS são também empregados pela CETESB e por diversos outros trabalhos que abordam esta temática dos metais no sedimento, e foram considerados adequados para o tipo de análise feita por este trabalho.

A heterogeneidade espacial encontrada no sedimento, em relação às concentrações de metais, é resultado de fatores como profundidade e fluxo preferencial da água, como já citado anteriormente, mas, além disso, esta condição heterogênea certamente se relaciona aos usos e ocupação do solo no entorno da represa, que não são condizentes com a função principal deste manancial, o abastecimento público.

O quadro encontrado reforça a necessidade de melhorias na condição da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga, como ampliação nas redes de coleta e tratamento de esgoto, fiscalização de fontes poluidoras, criação e preservação de áreas verdes, para garantir à população atual e futura o aproveitamento dos usos múltiplos desse manancial.

Em relação à concentração de metais no sedimento, os dados sugerem a existência de duas regiões distintas, a parte alta com menores teores de sedimento e a porção inferior, próximo a barragem, com elevados teores de metais. Programas de monitoramento, propostas de manipulação e manejo do sistema devem incorporar diferentes ações com base na compartimentalização do reservatório.

As altas concentrações de metais no sedimento encontradas por este trabalho, em especial na área de captação de água para abastecimento público, reforçam a necessidade de contínuo monitoramento do sedimento e da coluna d'água da represa Guarapiranga. A qualidade da água tratada e fornecida para suprimento a população também deve ser avaliada e exposta a testes de toxicidade com organismos aquáticos, assegurando sua propriedade.

7. CONCLUSÕES

- ✓ Os resultados da relação $\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}]$, apresentaram toxicidade incerta do sedimento em três pontos no primeiro dia de coleta (outubro) e em quatro pontos no segundo dia de coleta (abril).
- ✓ Os resultados obtidos pela análise da relação $(\Sigma [\text{MES}] - [\text{SVA}])/\text{COT}$, sugerem que os metais presentes no reservatório Guarapiranga não estão biodisponíveis para assimilação pelos organismos, pois a toxicidade foi considerada improvável. Este resultado pôde ser observado nos dois dias de coleta.
- ✓ As concentrações de sulfeto e de matéria orgânica encontradas no sedimento e as frações granulométricas silte e argila se mostraram como importantes fases complexadoras dos metais, impedindo dessa maneira a sua biodisponibilização, nos dois dias amostrados.
- ✓ Foram encontradas no sedimento, nos dois dias de coleta, nos pontos de maior profundidade, condições de ambiente redutor, com reduzidos valores de concentrações de oxigênio dissolvido e E_H . Essas condições favorecem a manutenção de sulfetos, que se complexam aos metais. Os valores de pH encontrados nos dois dias de amostragem também sugerem o aprisionamento de metais pelas partículas do sedimento.
- ✓ No mês de outubro foram encontrados pontos de amostragem com concentrações acima de PEL para todos os metais analisados no sedimento por este trabalho, com exceção do chumbo. No mês de abril foram encontrados pontos de amostragem com concentrações acima de PEL para os metais cádmio, chumbo, cobre e cromo.

- ✓ A área de captação de água para abastecimento público apresentou no mês de outubro concentrações acima de PEL para cádmio, cobre, cromo e níquel. No mês de abril foram encontradas concentrações acima de PEL nesta área para cromo, cobre e chumbo.
- ✓ No mês de outubro, as concentrações dos metais analisados apresentaram valores acima de VRR na maioria dos pontos de amostragem para o cádmio; níquel; e em todos os pontos de amostragem para o cobre e o zinco.
- ✓ No mês de abril, as concentrações do metal níquel ficaram abaixo de VRR em todos os pontos de amostragem, porém, apresentaram valores acima de VRR em todos os pontos de coleta para o cromo e o cobre, e na maioria dos pontos para o cádmio e o zinco.
- ✓ A contaminação do sedimento por cobre ficou muito evidente neste trabalho, e a presença deste elemento em altas concentrações é consequência da aplicação do algicida sulfato de cobre para contenção do fitoplâncton.
- ✓ Além da contaminação por cobre, pelos dados levantados por este trabalho, no mês de outubro foi observada contaminação do sedimento por cádmio e níquel, e no mês de abril a contaminação por cromo.
- ✓ Com base nos dados levantados, pode-se constatar heterogeneidade espacial horizontal do sedimento no reservatório Guarapiranga, em relação às variáveis analisadas, em especial a concentração de metais, nos dois dias amostrados. O reservatório pode ser dividido em dois compartimentos (I e II).
- ✓ No mês de outubro a heterogeneidade é marcante quando analisamos o reservatório nos compartimentos dos pontos 1 a 6 e de 7 a 11. Esta separação dos pontos se relaciona ao incremento de metais encontrados a partir do sétimo

ponto de amostragem, principalmente os metais cádmio e cobre, além do aumento da profundidade.

- ✓ No mês de abril houve a separação dos pontos nas regiões de 1 a 5 e de 6 a 11. A compartimentalização também foi devida às variáveis de profundidade, cobre e cádmio, sendo mais evidenciada para o metal cobre.
- ✓ A compartimentalização observada no reservatório, nos dois dias amostrados, relativa principalmente ao aumento da concentração de metais no sentido montante – barragem, provavelmente se deve ao fluxo preferencial de água no sentido da barragem, provocando a deposição, em maiores concentrações, dos metais nestes pontos. Além disso, os pontos da região que engloba a barragem são mais profundos, o que favorece a deposição de metais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, H.; FU, G.; DENG, B. 1993. Analysis of acid - volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1441 - 1453.
- AMBHÜL, H. & BÜHRER, H. 1975. Zur Technik der Entnahme ungestörter grossproben von Seesedimenten: ein verbesserts Bohrlot Schweiz. *Z. Hydrol.* , 37:175 - 186.
- ANKLEY, G.T. *et al.* 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria. *Environ. Toxicol. Chem.* v.15, n.12, p.2056-2066.
- ARAÚJO, R.P.A. 1998. Avaliação da toxicidade de sedimentos ao anfípodo de água doce *Hyaella meinerti* Stebbing, 1899 (Crustacea, Amphipoda). Dissertação Mestrado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 184 p.
- ARAÚJO, R.P.A. 2005. Testes de toxicidade como instrumento na avaliação dos sedimentos de água doce do Estado de São Paulo. Tese Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 209 p.
- ARAÚJO, R.P.A.; SHIMIZU, G.Y.; BOHRER, M.B.C.; JARDIM, W. 2006. Avaliação da Qualidade de Sedimentos. In: ZAGATTO, P.A. & BERTOLETTI, E. (Editores). *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos, RiMa. 464 p.
- BAIRD, C. 2002. *Química Ambiental*. 2a. Ed, Bookman. 622p.
- BALAZINA, A. 2005. Prefeitura e Estado preparam ação conjunta. *FOLHA DE S. PAULO*, São Paulo, 08/05/2005. Cotidiano, C9.
- BRASIL. Portaria nº 518, 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília (DF): Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília (DF): Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Poder Executivo, Seção 1: 58 p.
- BEVILACQUA, J.E. 1996. Estudo sobre a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê, SP. Tese Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 171 p.

BEYRUTH, Z. 1996. Comunidade fitoplanctônica da represa de Guarapiranga: 1991-92. Aspectos ecológicos, sanitários e subsídios para reabilitação ambiental. Tese Doutorado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo. 191 p.

CALEFFI, S. 2000. Impacto do Uso de Sulfato de Cobre sobre o Zooplâncton na Represa Guarapiranga. In: ESPÍNDOLA, E.L.G.; PASCHOAL, C.M.R.B.; ROCHA, O.; BOHRER, M.B.C.; OLIVEIRA NETO, A.L. (Editores). Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI. São Carlos, RiMa. 573 p.

CANFIELD, R.L et al. 2003. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microg per deciliter. The New England Journal of Medicine, v. 348, n. 16, p. 1517 – 1526.

CARDOSO-SILVA, S. 2008. Heterogeneidade espacial e a qualidade das águas superficiais do reservatório Guarapiranga. Dissertação Mestrado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 100 p.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. 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 (CCME EPC-98E). 35 p.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1991. Avaliação da qualidade das águas para consumo humano no Estado de São Paulo – 1990. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2004. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – 2003. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios. 273 p.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2007. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – 2006. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios. 327 p.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2008. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – 2007. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios. 540 p.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.J; GREEN, A. 1999. Appropriate applications of Sediment Quality Values for metals and metalloids. Environmental Science and Technology, 33: 3937 - 3941, n.22.

CHASIN, A.A.M. & CARDOSO, L.M.N. 2003. Cádmio. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

COBRAPE. 1991. Programa de saneamento ambiental em áreas metropolitanas – bacia do Guarapiranga. Secretaria do Estado do Governo de São Paulo, Relatório.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M.B.; MAYR, S.M.; REDMOND, M.S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.9, p. 1487-1502.

DI TORO, D.M. *et al.* 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.10, p.1541-1583.

ESTEVES, F.A. 1998. Fundamentos de Limnologia. 2ª edição. Rio de Janeiro, Interciência. 602 p.

GIANNINI, P.C.F. & RICCOMINI, C. 2003. Sedimentos e Processos Sedimentares. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (Organizadores). Decifrando a Terra. 2ª reimpressão. São Paulo, Oficina de Textos.

GLOEDEN, E. 1999. Gerenciamento de Áreas contaminadas na Bacia Hidrográfica do reservatório Guarapiranga. Tese Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 225 p.

HELOU, L.C. & SILVA, L.G. 1987. Estudo de operação do reservatório de Guarapiranga. *Revista DAE, SABESP*, 48: (151): 29-47.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2003. Metodologia do Censo Demográfico 2000. Rio de Janeiro, Série Relatórios Metodológicos.

INDICATTI, R.P.; CANDIANI, D.F.; BRESCOVIT, A.D.; JAPYASSÚ, H.F. 2005. Diversidade de Aranhas (Arachnida, Araneae) de solo na Bacia do Reservatório do Guarapiranga, São Paulo, São Paulo, Brasil. *Biota neotropica*, v.5.

KARMANN, I. 2003. Ciclo da água, água subterrânea e sua ação geológica. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (Organizadores). Decifrando a Terra. 2ª reimpressão. São Paulo, Oficina de Textos.

LEGENDRE, P. & LEGENDRE, L. 1998. Numerical Ecology. 2a Ed. Elsevier Science B. V. 853p.

LEMES, M.J.L. 2001. Avaliação de metais e elementos – traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi – Guaçu e Pardo, São Paulo. Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 215 p.

- LOMBARDI, A.T.; HIDALGO, T.M.R.; VIEIRA, A.A.H. 2005. Cooper complexing properties of dissolved organic materials exuded by the freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae). *Chemosphere*, 60: 453-459, n. 4, 2005/7.
- MANCUSO P.S.C. 1992. Reuso da água e sua possibilidade na região metropolitana de São Paulo. Tese Doutorado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MARIANI, C.F. 2006. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. Dissertação Mestrado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 127 p.
- MEGURO, M. 2000. Métodos em Ecologia (Apostila de Metodologias para a disciplina BIE - 321 Ecologia Vegetal - Instituto de Biociências, USP). São Paulo. 117 p.
- MOURA, C.L. 2002. Distribuição de Metais Pesados (Cr, Cu, Ni e Zn) em Sedimento de Fundo do Rio Embu – Mirim – SP. Dissertação Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 96 p.
- MOZETO, A.A.; Silvério, P.F.; SOARES, A. 2001. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). *The Science of the Total Environment*, 266: 135-142
- MOZETO, A.A. 2004. Sedimentos e Particulados Lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas. In: BICUDO, C.E.M & BICUDO, D.C. (Editores.). *Amostragem em Limnologia*. São Carlos, RiMa. 295-320 p.
- MOZETO, A.A. & ZAGATTO, P.A. 2006. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. In: ZAGATTO, P.A. & BERTOLETTI, E. (Editores). *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos, RiMa. 464 p.
- NASCIMENTO, R.L.D. 2003. 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. Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 142 p.
- OLIVEIRA, J.P. 2003. Níquel. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo, Intertox. 554 p.
- OLIVEIRA, M.C.C. 2005. Estudo da exposição ambiental a metais e radionuclídeos em crianças do entorno da represa Guarapiranga. Dissertação Mestrado. Programa de Pós – Graduação em Ciência Ambiental (PROCAM), Universidade de São Paulo, São Paulo, 72 p.

PAOLIELLO, M.M.B. & DE CAPITANI, E.M. 2003. Chumbo. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

PEDROZO, M.F.M. 2003. Cobre. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

PESCH, C.E. *et al.* 1995. The role of acid-volatile sulfide and interstitial metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*. Environ. Toxicol. Chem., v.14, n.1, p.129-141.

POMPÊO, M.L.M. & MOSCHINI-CARLOS, V. 2003. Macrófitas aquáticas e perifiton: aspectos ecológicos e metodológicos. RiMa – Fapesp. 123p.

ROCHA, A.A. 1976. Limnologia, aspectos ecológicos-sanitários e a macrofauna bentônica da represa de Guarapiranga na região metropolitana de São Paulo. Tese Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 194p.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. 2000. Atlas das unidades de conservação ambiental do Estado de São Paulo.

SEDNET, 2008. Site: <http://www.sednet.org/content/view/67/106> . Acesso em 15/07/2008.

SILVA, C.S. 2003. Cromo. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

SILVA, E.S. 2003. Zinco. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

SILVÉRIO, P.F. 2003. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guia de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. Tese Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 132 p.

SILVÉRIO, P.F.; FONSECA, A.L.; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R.; MOZETO, A.A. 2005 Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. Aquatic Ecosystem Health and Management 8, 313 – 322.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A. 2006. Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos, Capítulo 2, Parte II: Avaliação Química da Qualidade de Sedimentos de Ecossistemas Aquáticos. In: MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO G.A.; JARDIM, W.F. (Editores). Projeto Qualised: Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios

biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos, Cubo Multimídia. 224 p.

SUGUIO, K. 1992. Dicionário de geologia marinha : com termos correspondentes em inglês, francês e espanhol / Kenitiro Suguio. São Paulo. 171 p.

UNGEMACH, H. 1960. Sedimentchemismus und seine Beziehung zum Stoffhaushalt in 40 europäischen Seen. Germany. Universitat Kiel. 420 p.

U.S.EPA, United States Environmental Protection Agency. 2005. 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 (EPA-600-R-02-011).121 p.

VAZ, A.J. & LIMA, I.V. 2003. Imunotoxicologia dos Metais. In: CHASIN, A.A.M & AZEVEDO, F.A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo, Intertox. 554 p.

WAKEFIELD, J. 2002. The lead effect. Environmental Health Perspectives, v. 110, n. 10, p. A574 – A580.

WETZEL, R.G., 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. Third Edition. California, USA, Academic Press. 1006 p.

WHATELY, M. & CUNHA, P.M. 2006. Guarapiranga 2005: Como e por que São Paulo está perdendo este manancial: Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga. Instituto Socioambiental, São Paulo. 48p.

ZAGATTO, P.A. & ARAGÃO, M.A. 1995. Avaliação ecotoxicológica do reservatório Guarapiranga, SP, com ênfase ao problema de algas tóxicas. São Paulo, CETESB. 78 p.

9. ANEXOS

Anexo 1. Legislação de Proteção aos Mananciais, Lei Específica da Guarapiranga e Programas de Recuperação Ambiental

O Brasil é reconhecidamente um país com abundância em recursos hídricos, porém a distribuição destes recursos é desigual e é grande a sua degradação e desperdício, principalmente nos centros urbanos. De acordo com TUNDISI (2003), a Região Sudeste é o local de maior demanda hídrica, notadamente a região metropolitana de São Paulo, cujos mananciais têm sofrido crescente processo de deterioração. CAPOBIANCO & WHATELY (2002) pregam que o manancial hídrico só é capaz de produzir água em quantidade e qualidade adequadas para o abastecimento se mantido em suas condições naturais originais, livre das alterações promovidas pela ocupação humana.

A represa Guarapiranga, importante manancial da Região Metropolitana de São Paulo, há muito vem apresentando o processo de deterioração causado por interferência antrópica, como demonstrado em diversos estudos realizados na região.

As primeiras leis estaduais direcionadas à proteção dos mananciais foram: a Lei nº 898 de 18 de dezembro de 1975, que especificou uma série de áreas de mananciais, incluindo a Represa Guarapiranga, e qualificou-as como de proteção e de interesse da Região Metropolitana de São Paulo, disciplinando o uso do solo para a proteção dos recursos hídricos; e a Lei nº 1.172 de 17 de novembro de 1976, que delimitou as áreas de proteção relativas aos mananciais, cursos e reservatórios de água especificadas na Lei 898/75 e estabeleceu normas de restrição de uso do solo em tais áreas, visando garantir sua proteção.

Num período histórico marcado pela explosão demográfica da Região Metropolitana de São Paulo, a Política de Proteção aos Mananciais da década de 70 e suas rigorosas restrições, em relação às possibilidades de uso e ocupação do solo nas bacias protegidas, foi

incapaz de deter o crescimento populacional e a ocupação irregular nas áreas de mananciais, situadas nas periferias da mancha urbana metropolitana (BALTRUSIS & ANCONA, 2006). A legislação extremamente restritiva acabou causando uma desvalorização dos terrenos, que, aos poucos, propiciou o acesso da população de baixa renda e o surgimento de favelas. As moradias que se instalaram o fizeram de forma irregular e desordenada, desprovidas de condições básicas de infra - estrutura de saneamento, o que se tornou uma das principais causas da degradação da represa Guarapiranga.

Apesar do fracasso da legislação de 70, somente em 28 de fevereiro de 1997, foi assinada a Lei nº 9.866/97, que dispôs sobre diretrizes e normas para a proteção e recuperação das bacias hidrográficas dos mananciais de interesse regional para abastecimento das populações atuais e futuras do Estado de São Paulo.

A Lei em questão propôs a criação de “Áreas de Proteção e Recuperação dos Mananciais” (APRM), e estabeleceu que para cada uma destas áreas fossem criadas Leis Estaduais específicas, com a finalidade de apresentar diretrizes e normas direcionadoras do uso e ocupação do solo e parâmetros ambientais garantidores dos padrões de qualidade e quantidade de água.

Após um período de 9 anos, em 16 de janeiro de 2006, foi promulgada a Lei Estadual nº 12.233/06, a Lei Específica da Guarapiranga, que declara a bacia hidrográfica da Guarapiranga como um manancial de interesse regional para o abastecimento público e cria a Área de Proteção e Recuperação dos Mananciais da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga (APRM - G).

A Lei Específica da Guarapiranga, regulamentada em 2007, possui instrumentos, metas e mecanismos capazes de recuperar e proteger a bacia da Guarapiranga, desde que devidamente implantados. A condição atualmente observada no reservatório e em toda área da sua bacia hidrográfica exige que as medidas cabíveis sejam tomadas e que a legislação em

vigor seja rigorosamente aplicada para garantir à população atual e futura o aproveitamento deste manancial em quantidade e qualidade necessárias.

Porém, da análise deste histórico da legislação dos mananciais apresentado, percebe-se que a degradação ambiental ocorre numa velocidade muito maior do que as providências legislativas necessárias para conter este processo.

Em 1992, o governo do Estado de São Paulo, a prefeitura do município de São Paulo e o Banco Mundial assinaram contrato de empréstimo para um programa de recuperação ambiental da bacia hidrográfica da Guarapiranga, no valor de US\$ 262 milhões, denominado Programa de Saneamento Ambiental da Bacia da Guarapiranga, com duração prevista até 1997, sendo prorrogado até 1998. O principal objetivo deste programa era assegurar a qualidade da água do manancial e desenvolver a capacitação técnica, financeira e institucional para gestão da bacia, bem como melhorar a qualidade de vida dos habitantes da região, pela extensão da infra - estrutura de saneamento e pela implantação de parques e áreas verdes (GLOEDEN, 1999).

O programa Guarapiranga foi dividido em cinco sub-programas: serviços de água e esgoto, coleta e disposição final de lixo, recuperação urbana, proteção ambiental e gestão ambiental da bacia.

De acordo com a SABESP (www.sabesp.com.br), uma das empresas executoras do projeto, foram aplicados US\$ 94 milhões para realizar as seguintes ações: 390 quilômetros de redes coletoras, coletores-tronco e emissários nos municípios da bacia; 26.700 novas ligações domiciliares de esgoto com atendimento a 125 mil habitantes; 8.050 ligações domiciliares em redes existentes, totalizando o atendimento a 37 mil pessoas; duas estações de tratamento de esgotos no município de Embu-Guaçu; 20 estações elevatórias de esgoto e sistema de controle automatizado e centralizado das estações; um sistema de remoção de nutrientes no Córrego; melhoria e aperfeiçoamento tecnológico no tratamento das águas para o abastecimento;

monitoramento sistemático da qualidade das águas do reservatório Guarapiranga em 13 pontos situados nos tributários, 8 pontos no reservatório e controle da água captada.

A Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras (SRHSO) realizou obras como: transformação de dois lixões em aterros sanitários, nos municípios de Embu e Itapecerica da Serra; renovação dos equipamentos de limpeza pública dos municípios de Embu, Embu-Guaçu e Itapecerica da Serra; construção de um galpão de reciclagem de lixo para cooperativa de trabalhadores do Jardim Ângela.

A Secretaria do Meio Ambiente implantou seis parques, entre o período de 1995 a 1999, totalizando uma área de 685 hectares; dentre eles, o Parque Ecológico da Guarapiranga, próximo ao Jardim Ângela.

A Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano (CDHU) realizou: construção de 1.338 unidades habitacionais; urbanização de 29 favelas; construção de 221 casas novas dentro das favelas urbanizadas, com 2.491 famílias beneficiadas.

A Prefeitura Municipal de São Paulo (PMSP) realizou a construção de 528 unidades habitacionais; reurbanização de 86 favelas, beneficiando 14.868 famílias; construção de 676 casas dentro das favelas urbanizadas.

De acordo com a Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo (www.ambiente.sp.gov.br), entre os resultados do Programa Guarapiranga, estão o aumento de áreas verdes na bacia, análise atualizada e abrangente da qualidade da água, recuperação de áreas degradadas, reurbanização do espaço público e a criação de áreas de lazer para a população carente. O Programa Guarapiranga possibilitou, além do Parque Ecológico do Guarapiranga, que é o maior e mais importante, a criação de outros cinco: Parque da Ilha dos Eucaliptos, uma ilhota localizada na porção esquerda da represa, o Parque da Represinha, em Itapecerica da Serra, Parque Temático de Itapecerica da Serra, Parque do Lago Francisco Rizzo, em Embu, e o Parque Várzea do Embu-Guaçu, em Embu-Guaçu.

No Parque Ecológico da Guarapiranga foi implantado o Núcleo de Educação Ambiental, que permite as escolas da rede pública e particular, faculdades e interessados agendar visitas para aprender um pouco mais sobre o meio ambiente, de modo geral, e, especificamente, sobre a Bacia da Guarapiranga. Os grupos têm acesso a uma série de atividades ambientais e culturais, e podem também percorrer as trilhas ecológicas e aprender sobre preservação ambiental.

Como apresentado, muito foi realizado no âmbito do Programa Guarapiranga para a melhoria da região, porém, além da constante manutenção das benfeitorias implantadas, muito ainda precisa ser feito para restabelecer o equilíbrio social e ambiental necessário, nessa importante área de manancial.

Dados de IBGE (2000, *apud* BALTRUSIS & ANCONA, 2006) mostraram que nas bacias das represas Billings e Guarapiranga havia, no ano 2000, 1,6 milhões de habitantes, porém ocupando menos que 20% da área das bacias, definindo um quadro que ainda permite a adequação das ocupações desordenadas a condições compatíveis com a proteção da qualidade e quantidade da água dos mananciais.

Em 2005 o Programa Guarapiranga foi ampliado e passou a atuar também nas áreas da represa Billings, passando a ser denominado Programa Mananciais (www.prefeitura.sp.gov.br). Os objetivos principais são: recuperar e conservar a qualidade das águas dos reservatórios Guarapiranga e Billings; melhorar as condições de vida dos moradores; garantir a inclusão social da população e a sustentabilidade das intervenções urbanísticas realizadas pelo Programa, que transforma áreas degradadas em bairros. São listadas como ações do programa: implantação de redes de água e de coleta de esgoto; drenagem de águas pluviais e de córregos; coleta de lixo; melhorias viárias para veículos e pedestres, com pavimentação e abertura de ruas e vielas; eliminação de áreas de risco; iluminação pública; criação de áreas de lazer e centros comunitários; re-assentamento de

famílias; construção de unidades habitacionais; acompanhamento social junto à população local; educação ambiental; regularização fundiária mediante aprovação das Leis Específicas de Proteção e Recuperação dos Mananciais Guarapiranga e Billings.

Notícia veiculada pela Secretaria de Saneamento e Energia, em junho de 2008 (www.saneamento.sp.gov.br), anunciou que o Programa de Recuperação de Mananciais, coordenado pelo governo do Estado de São Paulo, prevê investimento de R\$ 1,22 bilhão em obras de urbanização e infra-estrutura (contenção, drenagem, rede de esgoto, rede de água e pavimentação) em 45 favelas localizadas nas áreas das bacias Guarapiranga, Billings, Alto Tietê-Cabeceiras, Cantareira e Cotia. Os recursos também prevêem a construção de 3.910 moradias para as famílias que precisarão ser reassentadas. O Programa de Saneamento Ambiental, a ser realizado entre 2008 e 2012, conta com investimentos do governo do Estado de São Paulo, da Sabesp, da prefeitura de São Paulo, do governo federal através do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC); das prefeituras de São Bernardo do Campo e Guarulhos, e de financiamento pelo Banco Mundial ao governo do Estado e à Sabesp.

Todo o investimento e obras anunciadas certamente são de grande importância para melhorias nas áreas de mananciais, porém, como ressaltado pelo Instituto Socioambiental (www.manciais.org.br), em julho de 2008, os programas para recuperação dos mananciais apresentam soluções incompletas. Apesar de um investimento muito maior que o orçamento do Programa Guarapiranga, com o dobro de recursos previstos para cada ano de execução, este novo Programa reproduz o formato de intervenção do Programa Guarapiranga, que, embora tenha resultados positivos em relação à urbanização de favelas, não evitou uma piora na qualidade da água da represa Guarapiranga e não forneceu soluções adequadas para reverter as tendências de degradação das bacias hidrográficas.

O Instituto Socioambiental destaca outras ações que precisam ser propostas e executadas na mesma escala e com montante de recursos equivalente, tais como: aumentar o

volume do esgoto tratado, transportando-o para estações de tratamento fora das bacias ou possibilitando o tratamento dentro da bacia, por meio de tecnologias alternativas, como micro-estações de tratamento de esgoto (para tratamento primário) e “wetlands” (para tratamento secundário); criação e ampliação de áreas protegidas nas bacias hidrográficas, uma vez que proteção de remanescentes de Mata Atlântica é fundamental para a produção de água de boa qualidade, e hoje apenas 3% da área da bacia da Guarapiranga e 2% da bacia da Billings estão efetivamente protegidas; frear o crescimento das cidades sobre as áreas de mananciais, com a criação de áreas protegidas.

Medidas como a melhoria no saneamento básico na região do reservatório, a criação de parques para preservação da mata remanescente, fiscalização de fontes poluidoras da represa, proibição da ocupação irregular do entorno e de toda a bacia da Guarapiranga certamente são as medidas necessárias para a melhoria da qualidade deste ambiente, além da aplicação da legislação vigente. Cabe a sociedade a função de cobrar e fiscalizar se as ações necessárias estão sendo efetivadas. Neste contexto, a conscientização social para a questão ambiental é muito importante, e pode ser reforçada pelo desenvolvimento de programas de educação ambiental específicos para a bacia hidrográfica da Guarapiranga, a serem realizados nas escolas de toda a bacia. A conscientização dos alunos e da comunidade em geral certamente auxiliará na resolução dos problemas desta área de manancial. Os programas de educação ambiental também poderiam ser estendidos a associações de bairro, e a todos os outros possíveis canais, para que a ação seja a mais abrangente possível.

É necessária a união de esforços de todas as esferas de poderes, além da população e outras instituições como ONG's e Universidades, para recuperação e proteção dos mananciais da Região Metropolitana de São Paulo.

Bibliografia do Anexo 1

BALTRUSIS, N. & ANCONA, A.L. 2006. Recuperação Ambiental e Saúde pública: o Programa Guarapiranga. Saúde e Sociedade, v.15, n.1, p.9-21, jan-abr.

CAPOBIANCO, J.P.R. & WHATELY, M. 2002. Billings 2000: Ameaças e Perspectivas para o maior reservatório de água da região metropolitana de São Paulo: Relatório Co-diagnostico socioambiental participativo da Bacia Hidrográfica da Billings no período de 1989-99. Instituto Socioambiental, São Paulo.

GLOEDEN, E. 1999. Gerenciamento de Áreas contaminadas na Bacia Hidrográfica do reservatório Guarapiranga. Tese Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 225 p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2000. Censo Demográfico. Rio de Janeiro.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 898, de 18 de dezembro de 1975. Disciplina o uso do solo para a proteção dos mananciais, cursos e reservatórios de água e demais recursos hídricos de interesse da Região Metropolitana da Grande São Paulo e dá providências correlatas.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 1.172, de 17 de novembro de 1976. Delimita as áreas de proteção relativas aos mananciais, cursos e reservatórios de água, a que se refere o artigo 2º da Lei nº 898, de 18 de dezembro de 1975, estabelece normas de restrição de uso do solo em tais áreas e dá providências correlatas.

SÃO PAULO (Estado). Lei Estadual nº 9.866/07 – Uma nova Política de Mananciais. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental, Grupo Técnico de Legislação de Proteção aos Mananciais de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 1998, p. 7-11.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 12.233, de 16 de janeiro de 2006. Define a Área de Proteção e Recuperação dos Mananciais da Bacia Hidrográfica do Guarapiranga, e dá outras providências correlatas.

TUNDISI, J.G. 2003. Água no século XXI- enfrentando a escassez. São Carlos, RiMa/ IIE. 247p.

Sites:

Instituto Socioambiental. www.manciais.org.br, acesso em 10/09/2008.

Prefeitura da Cidade de São Paulo. www.prefeitura.sp.gov.br, acesso em 02/09/2008.

SABESP. www.sabesp.com.br, acesso em 02/09/2008.

Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. www.ambiente.sp.gov.br, acesso em 02/09/2008.

Secretaria de Saneamento e Energia. www.saneamento.sp.gov.br, acesso em 27/06/2008.

Anexo 2. Especificações do Aparelho de Espectrometria de Emissão Atômica - ICP/ AES **(Induced Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectrometry)**

Espectrômetro de Emissão Atômica Spectroflame Modula, marca Spectro Co.

- ✓ Potência: 1,2 kW
- ✓ Fluxo de ar para refrigeração: 12,0 L/min.
- ✓ Fluxo de ar auxiliar: 1,2 L/min.
- ✓ Pressão no nebulizador: 26 psi
- ✓ Altura de observação: 12 mm
- ✓ Introdução de amostra: 1,5 ml/min.

Tabela 13: Comprimento de Onda e limite de detecção instrumental para determinação das concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, pelo ICP/ AES.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Limite de detecção instrumental (µg/L ou ppb)
Cádmio	226,502	0,3
Chumbo	182,200	15,0
Cobre	327,396	0,8
Cromo	284,325	14,0
Níquel	352,454	2,5
Zinco	213,856	60,0

Anexo 3. Concentrações dos metais obtidas nas tréplicas dos onze pontos de amostragem, em 05/10/2006.

Tabela 14: Concentrações dos metais cromo, níquel, cobre, zinco e cádmio (em mg por kilo de sedimento seco) obtidas em todas as tréplicas dos onze pontos de amostragem, em 05/10/2006.

Pontos/ Tréplica		mgCr/Kg	mgNi/Kg	mgCu/Kg	mgZn/Kg	mgCd/Kg
Ponto 1	1	17,72	36,33	301,48	202,69	0
	2	24,47	42,13	188,11	197,84	0
	3	47,90	37,49	186,40	220,32	0
Ponto 2	1	58,96	57,37	124,28	290,61	2,90
	2	63,96	56,90	135,31	298,41	3,80
	3	30,69	37,62	124,19	349,03	4,62
Ponto 3	1	19,22	18,01	29,35	161,84	1,53
	2	12,74	11,02	30,70	143,51	2,00
	3	17,73	12,14	27,55	159,02	2,55
Ponto 4	1	32,70	26,26	35,67	105,23	2,84
	2	24,33	20,83	35,63	105,90	2,83
	3	34,43	38,75	32,41	118,40	2,69
Ponto 5	1	19,82	54,28	194,86	235,62	8,19
	2	19,62	58,43	198,85	218,33	7,71
	3	18,98	39,12	192,03	205,19	8,56
Ponto 6	1	16,90	38,47	755,06	123,90	8,88
	2	29,29	95,68	753,14	183,26	8,46
	3	17,69	59,36	745,78	100,85	8,23
Ponto 7	1	105,85	0	1753,40	194,33	16,40
	2	40,15	0	1686,13	172,23	19,03
	3	47,50	0	1735,32	187,10	18,23
Ponto 8	1	156,78	73,15	2837,36	329,37	16,69
	2	42,31	0	2970,80	213,77	15,87
	3	48,40	0	2899,15	289,75	19,26
Ponto 9	1	31,50	0	2206,46	186,32	11,87
	2	35,92	0	2338,86	139,40	12,65
	3	32,74	0	2243,46	142,78	12,15
Ponto 10	1	349,88	197,42	2371,56	438,97	20,49
	2	59,73	76,70	2530,84	538,18	21,70
	3	86,32	0	2745,30	616,32	22,79
Ponto 11	1	143,54	74,62	2127,08	170,36	13,10
	2	149,34	46,54	2045,08	188,77	13,83
	3	131,14	55,80	1606,92	155,87	11,54
Médias		59,65	38,32	1157,23	223,74	9,74

Anexo 4. Concentrações dos metais obtidas nas tréplicas dos onze pontos de amostragem, em 27/04/2007.

Tabela 15: Concentrações dos metais cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo (em mg por kilo de sedimento seco) obtidas em todas as tréplicas dos onze pontos de amostragem, em 27/04/2007.

Pontos/Tréplica		mg Cr/kg	mg Ni/kg	mg Cu/kg	mg Zn/kg	mg Cd/kg	mg Pb/kg
Ponto 1	1	441,18	20,23	144,47	55,94	0	0
	2	442,81	0	131,61	135,58	0	0
	3	439,94	0	151,27	126,05	0	0
Ponto 2	1	419,02	12,82	120,87	125,14	2,45	59,43
	2	305,65	0	105,40	104,58	1,41	51,53
	3	332,08	0	109,06	104,34	2,08	65,54
Ponto 3	1	565,22	0	187,38	176,98	0	99,57
	2	344,92	0	146,80	150,43	1,25	0
	3	399,23	0	167,50	172,43	2,27	0
Ponto 4	1	208,00	11,34	89,07	117,58	1,95	43,18
	2	165,59	7,25	64,18	108,25	1,77	50,46
	3	202,32	6,13	82,13	119,52	2,09	48,14
Ponto 5	1	1153,73	0	517,28	202,85	0	191,02
	2	1165,55	0	553,37	250,33	0	0
	3	1079,54	18,57	535,51	195,98	0	0
Ponto 6	1	420,37	22,56	574,66	122,06	5,14	81,67
	2	322,71	21,16	531,49	113,93	5,22	82,39
	3	403,76	23,83	639,17	128,27	5,10	88,33
Ponto 7	1	1043,71	40,89	2210,40	125,58	7,69	0
	2	708,95	0	2221,10	101,77	7,24	0
	3	877,53	0	2335,00	123,09	4,73	132,22
Ponto 8	1	680,33	0	1546,74	158,94	3,79	109,63
	2	542,74	0	1486,72	129,77	4,85	112,08
	3	568,19	0	1549,79	143,74	4,88	0
Ponto 9	1	419,47	0	1966,98	78,75	2,83	70,93
	2	310,41	0	2011,50	84,06	3,68	56,59
	3	324,25	0	1800,35	76,34	3,03	48,11
Ponto 10	1	343,48	30,99	1864,27	107,96	4,14	71,39
	2	355,25	0	1479,47	60,30	3,14	50,49
	3	375,92	11,19	1527,98	88,24	2,26	60,09
Ponto 11	1	1024,78	55,51	3154,06	164,23	3,19	154,51
	2	784,73	0	2979,33	111,27	3,07	120,20
	3	689,69	0	2977,40	112,82	2,21	103,45
Médias		541,24	8,56	1089,77	126,58	2,77	59,12

Anexo 5. Padronização dos Valores de E_H

Os valores de E_H medidos variam de acordo com o tipo de eletrodo utilizado. Para que os dados obtidos possam ser comparáveis a valores teóricos estipulados, e a outros trabalhos e publicações, é necessário padronizar os valores para um eletrodo de referência, mais comumente aceito.

A padronização dos dados obtidos neste trabalho foi feita com a utilização do *site*: <http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls3.htm>

O site permite a conversão dos valores de diversos tipos de eletrodos, para os principais eletrodos de referência.

O eletrodo empregado por este trabalho foi o 'AgCl/Ag de 3,5M'. O resultado obtido foi convertido para o eletrodo padrão de hidrogênio 'SHE – Standard Hydrogen', de acordo com a Figura 41, extraída do referido *site*.

Figura 41: Conversão dos valores de E_H para um eletrodo padrão. Fonte: <http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls3.htm> (acesso em: 29/09/2008).

Valor a ser convertido

0 mV recorded vs Ag/AgCl (3.5M KCl)

mV reported vs SHE (Standard Hydrogen)

Convert Reset