UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS (Cr, Cu, Ni e Zn) EM
SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO EMBU-MIRIN - SP**

CLAUDIA LUCIA DE MOURA

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo
Examinadores:	Prof. Dr. John Edmund Lewis Maddock
	Prof. Dr. Jorge César Masini

SÃO PAULO
2002

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS (Cr, Cu, Ni e Zn)
EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO EMBU-MIRIM-SP**

Claudia Lucia de Moura

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2002

DEDALUS - Acervo - IGC

30900011065

T
M929
CL.cl
e.2

Moura, Claudia Lucia

Distribuição de Metais Pesados (Cr, Cu, Ni e Zn) em Sedimentos de Fundo do Rio Embu-Mirim-SP. / Claudia Lucia de Moura. – São Paulo, 2002. 96 p.: il.

Dissertação (Mestrado): IG/USP
Orient.: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

1. Metais pesados. 2. Rio Embu-Mirim. 3. Sedimentos de Fundo

DEDICATÓRIA

À minha família, pelos momentos que deixamos de passar juntos para que este trabalho pudesse ser realizado e ao meu amigo João Navarro Soares Jr. que sempre esteve presente, seja com um auxílio técnico, seja com uma palavra de carinho e estímulo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo pela orientação, apoio e estímulo para a realização deste trabalho de pesquisa;

Ao departamento de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela infraestrutura colocada à disposição;

Aos professores Dr. Raphael Hypólito e Dr. Ivo Karmam pela atenção que tiveram comigo durante a realização desta dissertação;

À amiga Luciana Carvalho Bezerra de Menezes, pesquisadora do Instituto de Pesca/SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento), que muito me ajudou no início deste trabalho;

À técnica Elaine Aparecida da Silva Sinfrônio responsável pelo Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, por sua atenção durante a realização das análises granulométricas;

À química Sandra Andrade responsável pelo Laboratório de Química e ICP-AES do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela sua atenção e a técnica Marinês Lopes da Silva pelo carinho demonstrado durante todo o desenvolvimento desse trabalho;

À pesquisadora Marisa Martins do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;

Ao funcionário do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo Samuel Pedro Egídio que muito auxiliou nos trabalhos de campo para que esse trabalho pudesse ser realizado;

Ao funcionário do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo José Carlos Batista pela dedicação demonstrada durante todo o decorrer desta dissertação;

Às funcionárias Ana Paula Cabonal e Magali P. F. Rizzo da secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Geociências, pela atenção prestada durante o desenvolvimento desta dissertação;

Ao secretário de Pós-Graduação Tadeu e às funcionárias da Biblioteca, pela ajuda e paciência que sempre demonstraram;

À Seção Gráfica pela atenção prestada na finalização desta dissertação;

Às minhas amigas mestrandas Silvia Cremonez Nascimento e Cristiane Lorena Rodrigues pela confiança que sempre depositaram em mim e pelo estímulo durante todo o período do Mestrado;

À minha amiga Silvia Cristina Benites Gonçalves graduanda do curso de Geociências da Universidade de São Paulo, pelo incentivo e apoio fornecido;

Aos meus amigos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que este trabalho pudesse ser realizado;

Por fim, agradeço em especial, a minha família que muitas vezes se omitiu em cobrar minha presença para que eu pudesse realizar este trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Quadros.....	xvi
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
 CAPÍTULO I	
1 - Introdução.....	02
2 - Área de Estudo.....	04
3 - Objetivos.....	09
4 - Revisão da Literatura.....	10
4.1 – Considerações Gerais Quanto ao Vínculo de Metais Pesados Estudados Nesta Dissertação com os Sedimentos.....	10
4.1.1 – Cromo (Cr).....	10
4.1.1.a – Características Gerais.....	10
4.1.1.b – Fontes e Aplicações do Cromo.....	11
4.1.1.c – Efeitos Nocivos do Cromo à Saúde Humana.....	12
4.1.2 – Cobre (Cu).....	12
4.1.2.a – Características Gerais.....	12

4.1.2.b – Fontes e Aplicações do Cobre.....	13
4.1.2.c – Efeitos Nocivos do Cobre à Saúde Humana.....	14
4.1.3 – Níquel (Ni).....	14
4.1.3.a – Características Gerais.....	15
4.1.3.b – Fontes e Aplicações do Níquel.....	16
4.1.3.c – Efeitos Nocivos do Níquel à Saúde Humana.....	17
4.1.4 – Zinco (Zn).....	17
4.1.4.a – Características Gerais.....	17
4.1.4.b – Fontes e Aplicações do Zinco.....	18
4.1.4.c – Efeitos Nocivos do Zinco à Saúde Humana.....	19
4.2 – Considerações Gerais Sobre os Metais Pesados Estudados Nesta Dissertação (Metais Pesados e Sedimentos de Fundo).....	20

CAPÍTULO II

5 - Estações de Amostragem.....	25
---------------------------------	----

CAPÍTULO III

6 – Materiais e Métodos.....	32
6.1 – Amostragem.....	33
6.2 - Parâmetros Físico-Químicos.....	35
6.3 - Análise Química.....	36
6.4 - Análise Granulométrica.....	36
6.5 - Matéria Orgânica.....	37
6.6 – Tratamento de Dados.....	37

CAPÍTULO IV

7 - Resultados	40
7.1 - Análise Granulométrica.....	40
7.1.a – Granulometria dos Sedimentos no Período Úmido.....	40
7.1.b – Granulometria dos Sedimentos no Período Seco.....	42
7.2 - Parâmetros Físico-Químicos (pH e Eh).....	44
7.3 -Teores de Matéria Orgânica.....	51
7.4 -Teores dos Metais Pesados.....	55
8 - Discussão dos Resultados.....	67
8.1 – Influências no Comportamento Químico do Cr.....	67
8.2 – Influências no Comportamento Químico do Cu.....	69
8.3 – Influências no Comportamento Químico do Ni.....	71
8.4 – Influências no Comportamento Químico do Zn.....	73
8.5 – Considerações Finais.....	75
9 - Conclusões.....	82
10 – Anexos.....	81
ANEXO I – Altura dos Cores dos Sedimentos Coletados nos Períodos Úmido e seco.....	85
ANEXO II – Matriz de Correlação Entre os Parâmetros Físico-Químicos, Matéria Orgânica, Frações Granulometria e Teores de Metais Pesados dos Períodos Úmido e Seco.....	86
ANEXO III - Estações de Amostragem (adaptado de EMPLASA, 1979) com os Maiores Teores de Metais Pesados, Obtidos nessa Pesquisa.....	88
11 - Referências Bibliográficas.....	89

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Compartimentação Geomorfológica do Rio Embu-Mirim na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (EMPLASA, 1994).....	04
FIGURA 4.1 – Diagrama de Eh-pH para o Sistema Cr-O-H.....	11
FIGURA 4.2 – Diagrama de Eh-pH para o Sistema Cu-O-H.....	13
FIGURA 4.3 – Diagrama de Eh-pH para o Sistema Ni-O-H.....	15
FIGURA 4.4 – Diagrama de Eh-pH para o Sistema Zn-O-H-S-C.....	18
FIGURA 5.1 – Mapa de Localização da área de Estudo com a Distribuição das Estações de Amostragem.....	25
FIGURA 5.2 – Estação de amostragem P ₁	26
FIGURA 5.3 - Estação de Amostragem P ₂	26
FIGURA 5.4 - Estação de Amostragem P ₃	27
FIGURA 5.5 - Estação de Amostragem P ₄	27
FIGURA 5.6 - Estação de Amostragem P ₅	28
FIGURA 5.7 - Estação de Amostragem P ₆	28
FIGURA 5.8 - Estação de Amostragem P ₇	29
FIGURA 5.9 - Estação de Amostragem P ₈	29

FIGURA 5.10 - Estação de Amostragem P ₉	30
FIGURA 5.11 - Estação de Amostragem P ₁₀	30
FIGURA 6.1 – Fluxograma da Metodologia.....	32
FIGURA 6.2 – Coletor de Gravidade (<i>Core</i>)	33
FIGURA 6.3 – Esquema de Subamostragem do <i>Core</i> de Sedimentos.....	34
FIGURA 6.4 – Medidas de pH e Eh.....	35
FIGURA 6.5 – Fluxograma dos Tratamentos de Dados.....	38
FIGURA 7.1 – Distribuição Granulométrica das Subamostras de Topo e Base do Período Úmido Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	41
FIGURA 7.2 – Distribuição Granulométrica das Subamostras de Topo e Base do Período Seco Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	43
FIGURA 7.3 – Gráfico dos Valores de pH Obtidos no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	46
FIGURA 7.4 – Gráfico dos Valores de pH Obtidos no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	47
FIGURA 7.5 – Gráficos dos Valores de pH para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos <i>Cores</i> de Sedimentos.....	48
FIGURA 7.6 – Gráfico dos Valores de Eh Obtidos no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	49

FIGURA 7.7 – Gráfico dos Valores de Eh Obtidos no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	49
FIGURA 7.8 – Gráfico dos Valores de Eh para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos Cores de Sedimentos.....	50
FIGURA 7.9 – Gráfico dos Teores de M.O. Obtidos no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	52
FIGURA 7.10 – Gráfico dos Teores de M.O. Obtidos no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	53
FIGURA 7.11 – Gráfico dos Teores de M.O. para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos Cores de Sedimentos.....	54
FIGURA 7.12 – Gráfico dos Teores de Cromo no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	56
FIGURA 7.13 – Gráfico dos Teores de Cromo no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	57
FIGURA 7.14 – Gráfico da Variação dos Teores de Cr para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos Cores de Sedimentos.....	58
FIGURA 7.15 – Gráfico dos Teores de Cobre no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	59
FIGURA 7.16 – Gráfico dos Teores de Cobre no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	59
FIGURA 7.17 – Gráfico da Variação dos Teores de Cu para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos Cores de Sedimentos.....	60

FIGURA 7.18 – Gráfico dos Teores de Níquel no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	61
FIGURA 7.19 – Gráfico dos Teores de Níquel no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	62
FIGURA 7.20 – Gráfico da Variação dos Teores de Ni para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos <i>Cores</i> de Sedimentos.....	63
FIGURA 7.21 – Gráfico dos Teores de Zinco no Período Úmido das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	64
FIGURA 7.22 – Gráfico dos Teores de Zinco no Período Seco das Estações de Amostragem Seleccionadas ao Longo do Rio Embu-Mirim.....	65
FIGURA 7.23 – Gráfico da Variação dos Teores de Zn para os Períodos Úmido e Seco das Subamostras de Topo e Base dos <i>Cores</i> de Sedimentos.....	66
FIGURA 8.1 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Úmido para o Metal Cr.....	68
FIGURA 8.2 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Seco para o Metal Cr.....	68
FIGURA 8.3 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Úmido para o Metal Cu.....	70
FIGURA 8.4 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Seco para o Metal Cu.....	70
FIGURA 8.5 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Úmido para o Metal Ni	72

FIGURA 8.6 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Seco para o Metal Ni.....72

FIGURA 8.7 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Úmido para o Metal Zn.....74

FIGURA 8.8 – Diagrama pH x Eh para as Subamostras de Topo e Base do Período Seco para o Metal Zn.....74

LISTA DE TABELAS

TABELA 7.1 – Frações Granulométricas das Amostras de Topo do Período Úmido.....	40
TABELA 7.2 – Frações Granulométricas das Amostras de Base do Período Úmido.....	40
TABELA 7.3 – Frações Granulométricas das Amostras de Topo do Período Seco.....	42
TABELA 7.4 – Frações Granulométricas das Amostras de Base do Período Seco.....	42
TABELA 7.5 – Resultados dos Parâmetros Físico-Químicos dos Sedimentos.....	44
TABELA 7.6 – Teores de Matéria Orgânica dos Sedimentos para as Amostras de Topo e Base dos Períodos Úmido e Seco.....	51
TABELA 7.7 – Teores de Metais Pesados nos Sedimentos.....	55
TABELA 8.1 – Limites Estabelecidos para Qualidade de Sedimentos (<i>CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES</i> , 1999)	77
TABELA 8.2 – Valores Obtidos nesta Dissertação, Comparados com os Limites ISQG e PEL, para os Teores de Cr.	77
TABELA 8.3 – Valores Obtidos nesta Dissertação, Comparados com os Limites ISQG e PEL, para os Teores de Cu.	78

TABELA 8.4 – Valores Obtidos nesta Dissertação, Comparados com os Limites ISQG e PEL, para os Teores de Ni.79

TABELA 8.5 – Valores Obtidos nesta Dissertação, Comparados com os Limites ISQG e PEL, para os Teores de Zn.80

LISTA DE QUADROS

QUADRO 2.1 – Uso do Solo, Adaptado de Capobianco (1998): Dados Referentes ao Ano de 1989.....	06
QUADRO 2.2 – Uso do Solo, Adaptado de Capobianco (1998): Dados Referentes ao Ano de 1996.....	06
QUADRO 2.3 – Ocupação do Solo, Segundo Dados de SEMA/CETESB (1998), Referentes ao Ano de 1997.....	07
QUADRO 2.4 – Carga de Esgoto Doméstico, Segundo Dados de SEMA/CETESB (1998), Referentes ao Ano de 1997.....	07
QUADRO 2.5 – Coeficiente de Urbanização nos Períodos de 1989-1996, Adaptado de Capobianco (1998).....	08
QUADRO 4.1 – Contribuição Antropogênica de Cromo em Águas Naturais....	11
QUADRO 4.2 – Contribuição Antropogênica de Cobre em Águas Naturais.....	14
QUADRO 4.3 – Contribuição Antropogênica de Níquel em Águas Naturais.....	6
QUADRO 4.4 – Contribuição Antropogênica de Zinco em Águas Naturais.....	19

RESUMO

O rio Embu-Mirim representa um dos principais tributários que formam a bacia hidrográfica do Reservatório de Guarapiranga que abastece grande parte da população da Região Metropolitana da Grande São Paulo. Esta área serviu para o desenvolvimento dessa dissertação de mestrado que estudou os metais pesados Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Zinco (Zn), nos sedimentos de fundo deste rio. Tal estudo considerou a concentração total dos metais pesados ao longo da drenagem para cada subamostra de topo e base do *core* de sedimentos e a influência que as propriedades físico-químicas, a granulometria dos sedimentos e os teores de matéria orgânica, exercem no comportamento químico e na distribuição desses metais.

Os 10 pontos de amostragem foram locados de montante para jusante desta drenagem, até seu deságüe no Reservatório de Guarapiranga. Cada amostra, coletada em períodos de maior e menor pluviosidade, foi subdividida em amostra de topo (os três primeiros centímetros do *core* de sedimentos) e amostra de base (os três últimos centímetros do *core* de sedimentos). Para cada subamostra, determinaram-se os valores de pH e Eh, no próprio campo, teores de matéria orgânica, teores totais dos metais pesados e a granulometria dos sedimentos.

Os resultados obtidos sugerem que a granulometria dos sedimentos possam estar influenciando o comportamento químico dos metais Cr e Ni, para os períodos úmido e seco de coleta, e o metal Cu apenas no período seco.

Em ambos os períodos de coleta, os teores de matéria orgânica apresentaram grande tendência a influenciar o comportamento químico do metal Cr, bem como para os metais Cu e Ni, no período úmido.

Quanto aos parâmetros físico-químicos, os valores de pH obtidos para os sedimentos de fundo coletados revelaram estar influenciando na distribuição dos metais pesados Cr, Cu e Zn. O metal Zn mostrou também forte tendência de alterar seu comportamento químico em função dos valores obtidos para o Eh dos sedimentos. Verificou-se que o Zn exibe uma relação numérica inversa para os valores obtidos de pH e Eh.

Os metais pesados apresentaram na ordem decrescente de contaminação, $Ni > Cr > Cu > Zn$, segundo os limites atribuídos para qualidade de sedimentos ISQG (*Interim Sediment Quality Guideline*) e PEL (*Probable Effect Level*), utilizados pela falta de um padrão próprio para os sedimentos coletados para realização desta dissertação.

Estes dados indicam que a área em estudo deva merecer cuidados especiais quanto da atenção dos teores de metais pesados analisados, para que a qualidade dos sedimentos de fundo deste rio não seja totalmente comprometida, desencadeando uma série de danos a outros recursos hídricos que possam ser comprometidos pela qualidade dos sedimentos de fundo do rio Embu-Mirim.

ABSTRAT

The Embu-Mirim River is one of the main tributary streams which constitutes the basin hydrographic of the Guarapiranga Reservoir which is the water supply of most population in the Metropolitan Region of São Paulo State. This place was used for the development of my research based on heavy metals, such as Cr (Chromium), Cu (Copper), Ni (Nickel) and Zn (Zinc), found on the bottom sediments of this very river. Such study considered the total amount of the heavy metals along this basin for each subsample (the top and the basin of *core* sediments) and the influence of the physicochemical properties, the organic matter content and the granulometric content have on the chemical behavior and in the distribution of those metals.

The ten sampling points were collected from the upstream to the downstream of the basin until its discharge into the Guarapiranga Reservoir. Each sample, collected during the rainy and dry period, were subdivided in top sample (the first three centimeters of the *core* sediments) and base sample (The last three centimeters of the *core* sediments). For each subsample, were defined the values of pH and Eh, and in the same field, the organic matter content, the heavy metals total content and the granulometric sediments.

The results obtained so far suggest the granulometric of the sediments influence the chemical behavior of the metals Cr and Ni, over the dry and rainy season, and Cu only in the dry season.

During both collection periods the organic matter contents showed a strong tendency of influencing the chemical behavior of Cr as well as Cu and Ni over the rainy season.

For the physicochemical parameters, the pH results, obtained from the collection of the bottom sediments, showed an influence on the distribution of the heavy metals such as Cr, Cu and Zn. The Zn also showed a strong

tendency to change its chemical behavior due to the values obtained from the Eh of the sediments. In addition Zn has numerical inversion between the pH value and Eh value.

According to the contamination level we have, in decreasing order $Ni > Cr > Cu > Zn$, what were based regarding the quality limits attributed by ISQG (*Interim Sediment Quality Guideline*) and PEL (*Probable Effect Level*) sediments, since there was no other pattern available to evaluated the sediments collected, for the conclusion of this essay.

This data suggests that the studying area deserve a special care for the heavy metal contents analysis, so the quality of the bottom sediment won't present considerable decline, triggering a series of problems to the others hydric resources which can be jeopardized by the low quality of the bottom sediments of the Embu-Mirim River.

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

O início do século XXI está sendo marcado pela busca incessante da qualidade de vida das pessoas, que dependem, diretamente, de um dos mais valiosos recursos naturais encontrados na Terra: a água.

Segundo Rebouças *et al.* (1999), apenas 2% das reservas hídricas do planeta são de água doce; constituídos por rios, lagos e águas subterrâneas. Aproximadamente 1% da água está na forma de neve e geleiras e, em média, 0,0005% na forma de vapor d'água na atmosfera. Se desconsiderarmos a água contida na forma de gelo e nos aquíferos, restam, aproximadamente, 2.000 km³ dos 1.400 milhões de Km³ de água estimados para o planeta. Além de a quantidade de água disponível ser escassa para suprir a demanda das necessidades da sociedade, a disposição geográfica deste recurso é bastante irregular, interferindo drasticamente na qualidade de vida na Terra.

Sabe-se que a água é um imprescindível recurso natural para a qualidade de vida e sua relativa escassez no que diz respeito à potabilidade e disponibilidade neste item, tornam-se de fundamental importância às investigações científicas que visem às formas de preservação deste bem natural, principalmente àqueles localizados em regiões próximas aos centros urbanos (BEYRUTH, 1991).

Segundo Bohrer (1995), em geral, toda atividade humana acaba gerando impactos nos sistemas aquáticos; por isso, quando se desenvolvem estudos relacionados à qualidade destes ambientes, devem estar inclusos não somente aqueles referentes à qualidade da água, mas, sobretudo, os referentes à vegetação e organismos aquáticos e à qualidade de sedimentos suspensos e de fundo, que têm papel fundamental na evolução da qualidade desses ecossistemas.

Em função do crescimento industrial, da utilização na maioria das vezes desgovernada do emprego de agrotóxicos, ao freqüente aumento de poluentes atmosféricos e ao comum lançamento de esgoto doméstico sem tratamento adequado em drenagens, verifica-se que o conteúdo de metais pesados tem aumentado em concentrações tidas como perigosas para a saúde humana. Esta é a razão principal das análises e investigações científicas do comportamento químico de metais pesados em associação com recursos hídricos, em especial em sedimentos de drenagens e reservatórios.

Nos últimos anos, a preocupação com pesquisas ambientais relacionadas com sedimentos de fundo e metais pesados tem crescido consideravelmente. Segundo Moore & Ramamoorthy (1983), os sedimentos de fundo representam excelente meio de concentração de metais pesados em ambientes aquáticos, sendo sua adequada análise reflexo em boa parte na qualidade da água do ecossistema (LACERDA *et al.*, 1988), resultado da integração de todos os processos químicos, físicos e biológicos que nele ocorrem (ESTEVES, 1988).

Desta forma, a ênfase cada vez maior aos estudos relacionados a metais pesados em sedimentos de fundo torna-se de fundamental importância quando se pretende avaliar a qualidade de um ecossistema aquático, visto que a distribuição vertical dos metais pesados nos sedimentos é um importante indicador da evolução da poluição desses ambientes (ESTEVES *op. cit.*, 1988).

2 – ÁREA DE ESTUDO

O rio Embu-Mirim, afluente direto do reservatório de Guarapiranga, está inserido na porção oeste deste, envolvendo os municípios de Embu, Itapequerica da Serra, São Lourenço e São Paulo. Esta drenagem está localizada a 23°40' S de latitude e 46°50' W de longitude, com área aproximada de 155,08 Km² (SMA/CETESB).

O rio Embu-Mirim, somado ao rio Embu-Guaçu, são responsáveis por 90% da água de recarga do Reservatório de Guarapiranga (CAPOBIANCO, 1998) fazendo parte da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (**FIGURA 2.1**). Segundo dados da Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo S.A. (EMPLASA, 1994), essa região constitui um cinturão de terrenos cristalinos que circunda a bacia sedimentar de São Paulo a oeste, ao sul e a leste, com nível topográfico mais elevado e processos de evolução de vertentes mais dinâmicos. Apresenta relevo de morros e uma rede de drenagem muito densa.

FIGURA 2.1 – Compartimentação Geomorfológica do rio Embu-Mirim na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (EMPLASA, 1994).

Neste compartimento, pode-se distinguir, ainda, duas áreas diferenciadas quanto à conformação física: uma de relevo pouco acidentado relativamente mais rebaixado, adequado à ocupação urbana e outra de morros altos, acidentados e com escarpas de transição entre níveis topográficos inadequado ao acatamento urbano.

A primeira destas duas áreas encontra-se na porção situada a oeste/sudeste da bacia sedimentar, estando sujeita a um processo acelerado de urbanização, enquanto na porção leste, predominam os usos hortigranjeiros e o reflorestamento.

A segunda área distribui-se geograficamente, desde os morros acidentados das cabeceiras do rio Tietê até as áreas de transição com o Planalto de Ibiúna, envolvendo todo o rebordo do Planalto paulistano ao sul, onde concentram grandes partes das matas da RMSP, extensas áreas de capoeiras e reflorestamento.

O rio Embu-Mirim sedia-se em área de preservação e conservação significativas para o contexto da Área de Proteção aos Mananciais e, segundo estudos realizados por Müller (1997), por se tratar de área frágil, considera a premissa de sua preservação e conservação, levando em conta sua inserção metropolitana, as características do uso e ocupação atual e tendencial, da estrutura fundiária e os aspectos jurídicos sobre elas incidentes.

A região onde está localizado o rio Embu-Mirim apresenta estrutura de uso e ocupação do solo marcada pelo contraste entre a homogeneidade da área da várzea e o mosaico de usos e atividades diferenciadas nas áreas lindeiras e envoltórias. A várzea deste rio se apresenta, hoje, com diferentes condições de conservação, predominando áreas razoavelmente conservadas, com vegetação herbácea própria das áreas úmidas e formações ciliares, além de áreas agrícolas, sítios e chácaras. São presentes, em situações localizadas, áreas alteradas (antigas extrações), ocupação urbana e loteamentos implantados e não ocupados (MÜLLER, 1997).

Para a proteção da várzea do rio Embu-Mirim, segundo os resultados do estudo de Müller (1997), é indispensável o controle do uso e ocupação das áreas envoltórias à mesma. Este autor sugere uma regulamentação com o objetivo de controlar o uso urbano e rural vigentes, dentro de padrões que garantam a manutenção das condições ambientais necessárias à produção de água em quantidade e qualidade desejáveis, no contexto da bacia do Guarapiranga, devendo privilegiar modelos de ocupação extensiva e com presença significativa da área não impermeabilizadas, configurando uma zona de transição entre a área a ser protegida (várzea e áreas lindeiras) e a ocupação urbana. Os quadros 2.1 e 2.2 apresentam uma síntese do trabalho coordenado por Capobianco (1998), referente às condições de uso do solo em regiões próxima ao rio Embu-Mirim.

QUADRO 2.1 – USO DO SOLO, ADAPTADO DE CAPOBIANCO (1998): DADOS REFERENTES AO ANO DE 1989.

Uso do Solo (1989) – (ha)								
(Dados obtidos por interpretação de imagem de satélite)								
Áreas construídas	Expansão urbana	Solo exposto	Campos antrópicos	Mata atlântica			Silvicultura	Sombras
				MEIR ⁽¹⁾	MEMAR ⁽²⁾	Densa ⁽³⁾		
596,88	1456,65	714,42	2243,16	2228,85	7993,08	1694,25	1912,23	1734,84

1 - Mata Atlântica secundária em estágio inicial de regeneração.

2 - Mata Atlântica secundária nos estágios médio e avançado de regeneração.

3 - Áreas de sombras nas imagens de satélites que não foram interpretadas.

QUADRO 2.2 – USO DO SOLO, ADAPTADO DE CAPOBIANCO (1998): DADOS REFERENTES AO ANO DE 1996.

Uso do Solo (1996) – (ha)								
(Dados obtidos por interpretação de imagem de satélite)								
Áreas construídas	Expansão urbana	Solo exposto	Campos antrópicos	Mata atlântica			Silvicultura	Sombras
				MEIR ⁽¹⁾	MEMAR ⁽²⁾	Densa ⁽³⁾		
1194,3	2358,9	838,8	3156,3	1817,1	6405,3	1492,5	1575,9	1734,3

1 - Mata Atlântica secundária em estágio inicial de regeneração.

2 - Mata Atlântica secundária nos estágios médio e avançado de regeneração.

3 - Áreas de sombras nas imagens de satélites que não foram interpretadas.

Dados mais recentes (SEMA/CETESB, 1998) demonstram a situação do uso e ocupação do solo em regiões próximas do rio Embu-Mirim, e a condição da carga de esgoto doméstico da região (**QUADRO 2.3 e 2.4, respectivamente**). Esses dados, em conjunto com os anteriormente apresentados, alertam para a degradação acelerada de uma área que se enquadra num conjunto hídrico a ser preservado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

QUADRO 2.3 – OCUPAÇÃO DO SOLO, SEGUNDO DADOS DE SEMA/CETESB (1998), REFERENTES AO ANO DE 1997.

Categorias	Valores (ha)
Atividade Agrícola	1.047,65
Reflorestamento	1183,99
Mata	5.233,44
Capoeira	2.991,90
Chácaras	3.195,47
Área Urbana – Padrão Superior	707,83
Área Urbana – Padrão inferior	639,83
Área Industrial e Comercial	508,99

QUADRO 2.4 – CARGA DE ESGOTO DOMÉSTICO, SEGUNDO DADOS DE SEMA/CETESB (1998), REFERENTES AO ANO DE 1997.

Carga de Esgoto Doméstico	Habitantes
População em Favelas	10.069
População Urbana não-favelada	104.263
População - lançamentos diretos	10.069
População – Sistemas Individuais - Alta Densidade	79.356
População – Sistemas Individuais - Baixa Densidade	7.183
Índice médio de Atendimento por Rede de Esgoto	2,5%

Percebe-se, no **quadro 2.5**, que, no período de sete anos, o coeficiente de urbanização quase dobrou numa área tão frágil como esta, o que vem a confirmar a transição de zona rural para zona urbana. A falta de planejamento nessa transição pode acarretar, com o tempo, danos irreparáveis para a região, refletindo e comprometendo a qualidade e quantidade da água desta drenagem.

QUADRO 2.5 – COEFICIENTE DE URBANIZAÇÃO NOS PERÍODOS DE 1989-1996, ADAPTADO DE CAPOBIANCO (1998).

Coeficiente de Urbanização no período 1989-96 (Dados obtidos por interpretação de imagem de satélite)				
Área (ha)	Urbanização 89 (ha)⁽¹⁾	Urbanização 96 (há)⁽¹⁾	Coeficiente urbanização 89 (%)	Coeficiente urbanização 96 (%)
20601,5	2053,53	3553,2	44,83	75,72

(1) Inclui áreas construídas e áreas de expansão urbana.

3- OBJETIVOS

A idéia básica desta dissertação contempla a determinação dos teores químicos totais dos metais pesados Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) no topo e na base de sedimentos de fundo do rio Embu-Mirim, visto que esse rio representa 30% da recarga do Reservatório de Guarapiranga. Havendo elevados teores destes metais, neste rio, seguramente tais sedimentos devem também representar fator de contaminação na qualidade da água deste Reservatório. Para alcançar este propósito, foram delimitados os seguintes objetivos:

1. determinar os teores dos metais pesados Cr, Cu, Ni e Zn, no topo e na base dos cores de sedimentos do rio em estudo;
2. analisar se a distribuição e os teores dos metais pesados estudados são influenciados pela granulometria dos sedimentos de topo e de base ao longo desta drenagem;
3. investigar de que forma as propriedades físico-químicas (pH e Eh) podem influenciar a distribuição e os teores dos metais pesados nestes sedimentos;
4. verificar se há ou não influência da matéria orgânica na distribuição e nos teores dos metais pesados, nos sedimentos.

4- REVISÃO DA LITERATURA

4.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS QUANTO AO VÍNCULO DE METAIS PESADOS, ESTUDADOS NESTA DISSERTAÇÃO COM OS SEDIMENTOS.

São aqui descritas as principais características químicas dos metais investigados nesta dissertação com as suas implicações quanto à toxicidade para o ser humano.

4.1.1 – Cromo (Cr)

O cromo é um metal cinza, duro, quebradiço e apresenta fraco comportamento magnético. É encontrado na crosta terrestre numa concentração de 100 mg.kg^{-1} , sendo a cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$) seu minério mais representativo (MOORE, 1991).

4.1.1.a – Características Gerais

O cromo pertence ao Grupo VIB da Tabela Periódica, com número atômico 24, apresenta densidade $7,20 \text{ g.cm}^{-3}$, ponto de fusão 1857°C e estados de oxidação +2, +3 e +6 (RUSSELL, 1981).

Em ambientes aquáticos, a presença e estabilidade de compostos de cromo encontram-se estreitamente relacionadas às condições de pH e Eh, o qual pode ser constatado através do diagrama Eh-pH, apresentado por Brookins (1988) na **figura 4.1**. No sistema Cr-O-H, há o predomínio de Cr_2O_3 em meio oxidante alcalino até levemente ácido e CrO_4^{2-} em meio alcalino e altos valores de Eh. Com a diminuição dos valores de pH ainda em ambientes oxidantes, as formas mais estáveis são CrOH^{2+} e HCrO_4^- (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

FIGURA 4.1 – Diagrama Eh-pH para o sistema Cr-O-H, segundo BROOKINS (1988).

4.1.1.b – Fontes e Aplicações do Cromo

Estima-se que a descarga antropogênica total de cromo em águas naturais está entre 45.000 a 239.000 toneladas/ano (**QUADRO 4.1**).

QUADRO 4.1 – CONTRIBUIÇÃO ANTROPOGÊNICA DO CROMO, EM ÁGUAS NATURAIS.

Fontes	Contribuição (1.000 toneladas/ano)
Metais	15-58
Químicos	2.5-24
Polpa e papel	0.01-1.5
Produtos do petróleo	0-0,2
Centros urbanos	8.1-36
Centros periféricos	6.0-42
Esgoto	5.8-32
Fundição e refinaria de metais não ferrosos	3-20
Deposições atmosféricas	2.2-16
Outras	0-0.7

Fonte: NRIAGU and PACYNA (1988) *in*: MOORE (1991)

Os cromatos e dicromatos alcalinos têm muitas aplicações: são utilizados no curtimento de peles, como mordentes, no fabrico de corantes, como preservativos de madeira, na obtenção de pigmentos que se empregam na pintura contra a corrosão de metais, entre outros inúmeros usos (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

4.1.1.c – Efeitos Nocivos do Cromo à Saúde Humana

Baixos teores de Cr^{+3} são essenciais para o ser humano, tendo importante papel em processos metabólicos e, da mesma forma que o cromo metálico puro, não são tóxicos aos tecidos humanos. A toxicidade do cromo está limitada aos compostos hexavalentes, que têm ação irritante e corrosiva no corpo humano. Em certas condições, estes compostos podem causar a precipitação de proteínas. Num ambiente industrial, podem afetar a pele e as vias respiratórias, provocando dermatites e ulcerações. A exposição prolongada a poeiras ricas, nestes compostos de cromo, pode ter efeito cancerígeno (OLSZEWER, 1995).

4.1.2 – Cobre (Cu)

O cobre é um metal de cor vermelho escura. É, depois da prata, o melhor condutor de eletricidade. De dureza média, é maleável e dúctil. Sua concentração na crosta terrestre está em torno de $50.000 \text{ mg.kg}^{-1}$. Além de sua ocorrência no estado nativo, é extraído principalmente da calcopirita (CuFeS_2), calcosita (Cu_2S) e cuprita (Cu_2O) (MOORE, 1991).

4.1.2.a – Características Gerais

O cobre é um metal de número atômico 29, pertence ao Grupo IB da Tabela Periódica com densidade $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$ e ponto de fusão 1.084°C e estados de oxidação +1 e +2 (RUSSELL, 1981).

No diagrama Eh-pH da **figura 4.2**, nota-se, no sistema Cu-O-H, que há predomínio do cobre metálico em ambientes redutores, mas que é facilmente oxidado a Cu^{2+} na presença de baixos valores de pH. Em ambientes muito alcalinos, o Cu_2O pode oxidar-se para CuO em condições altas de Eh (BROOKINS, 1988).

FIGURA 4.2 – Diagrama Eh-pH para o sistema Cu-O-H, segundo BROOKINS (1988).

4.1.2.b – Fontes e Aplicações do Cobre

Os compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{++}) são apresentados num amplo leque de aplicações, entre catalisadores, como agente dessulfurizantes, como branqueadores na indústria petrolífera, mordente na tinturaria têxtil, agentes oxidantes em corantes, fungicida, opacificador em esmaltes, vidros e cerâmicas, aditivos em solos. O metal é ainda usado para cunhagem de moedas, fabrico de tubos de canalização e peças decorativas (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

A descarga antropogênica de cobre em águas naturais está estimada entre 35.000 a 90.000 toneladas/ano (**QUADRO 4.2**).

QUADRO 4.2 – CONTRIBUIÇÃO ANTROPOGÊNICA DO COBRE, EM ÁGUAS NATURAIS.

Fontes	Contribuição (1.000 toneladas/ano)
Metais	10-38
Químicos	1-18
Polpa e papel	0.04-0.4
Produtos do petróleo	0-0.06
Centros urbanos	4.5-18
Centros periféricos	4.2-30
Esgoto	2.9-22
Fundição e refinaria de metais não ferrosos	2.4-17
Deposições atmosféricas	6.0-15
Outras	3.7-32

Fonte: NRIAGU and PACYNA (1988) *in*: MOORE (1991)

4.1.2.c – Efeitos Nocivos do Cobre à Saúde Humana

O cobre é essencial para todos os tipos de vida, mas como qualquer outro metal, em quantidades específicas. A falta desse metal na dieta alimentar do ser humano pode acarretar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos de sulfato de cobre, por exemplo, pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte (OLSZEWER, 1995).

4.1.3 – Níquel (Ni)

Apresenta cor branca prateada com tons amarelados, brilhante, maleável e dúctil. Destaca-se pelo magnetismo, que o transforma em um ímã em contato com campos magnéticos e é relativamente resistente à corrosão. Relativamente abundante na natureza, apresenta-se na crosta terrestre com

concentração aproximada de 75 mg.kg^{-1} . Seu mais importante minério é a pentlandita (FeS.NiS) (MOORE, 1991).

4.1.3.a – Características Gerais

O níquel de número atômico 28 e densidade $8,90 \text{ g.cm}^{-3}$ pertence ao Grupo VIIIB da Tabela Periódica com ponto de fusão 1453°C e estado de oxidação +2 e +3 (RUSSELL, 1981).

No sistema Ni-O-H para o diagrama de Eh-pH (FIGURA 4.3), há predomínio de Ni^{2+} em meio oxidante e ácido (BROOKINS, 1988). Sobre condições redutoras, o níquel forma compostos de enxofre insolúveis. Em condições aeróbicas e $\text{pH} < 9$, o níquel forma complexos com hidróxidos, carbonatos, sulfatos e ocorre naturalmente como ligantes orgânicos. Com pH acima de 9, os complexos de hidróxidos e carbonatos são precipitados e raramente encontrados em águas superficiais (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

FIGURA 4.3 – Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-O-H segundo BROOKINS (1988).

4.1.3.b – Fontes e Aplicações do Níquel

Dos compostos de níquel mais utilizados, salienta-se o sulfato, normalmente usado nas soluções de niquelagem, e o acetato, usado como catalisador e mordente para indústria têxtil. Entretanto a maior parte da produção mundial de níquel é destinada ao fabrico de ligas: aços inoxidáveis para indústrias de construção metalomecânica, aços industriais para indústrias aeronáuticas, cupro-níquel para cunhagem de moedas de cromo, cromo-níquel para cutelaria, cobre-níquel-zinco para objetos decorativos e de uso doméstico. Outra fração importante da produção de níquel é a utilização no revestimento de peças metálicas (niquelagem), seja para fins decorativos ou como proteção contra corrosão (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

No **quadro 4.3**, encontram-se as principais fontes antropogênicas do metal níquel e que apresentam uma descarga anual de entre 33.000 a 194.000 toneladas/ano em águas naturais (MOORE, 1991).

QUADRO 4.3 – CONTRIBUIÇÃO ANTROPOGÊNICA DO NÍQUEL, NAS ÁGUAS NATURAIS.

Fontes	Contribuição (1.000 toneladas/ano)
Metais	0.2-7.5
Químicos	1.0-6.0
Polpa e papel	0-0.1
Centros urbanos	9-54
Centros periféricos	12-48
Esgoto	1.3-20
Fundição e refinaria de metais não ferrosos	2-24
Deposições atmosféricas	4,6-16

Fonte: NRIAGU and PACYNA (1988) *in*: MOORE (1991)

4.1.3.c – Efeitos Nocivos do Níquel à Saúde Humana

O níquel é um elemento-traço essencial para muitas espécies, porém a ingestão de sais solúveis desse metal pode provocar alergias, náuseas, vômitos, diarreia e desordem respiratória (OLSZEWER, 1995).

4.1.4 – Zinco (Zn)

O zinco é um metal branco azulado que se dissolve prontamente em ácidos fortes. Possui elevada condutibilidade elétrica e térmica e boa resistência a certas corrosões. Sua abundância na crosta terrestre está na ordem de 70 mg.kg^{-1} e está presente em diversos minerais na forma de sulfeto (esfalerita), de silicato (calamita), de óxido (zincita) e de carbonato (whiterita).

4.1.4.a – Características Gerais

Metal pertencente ao Grupo IIB da Tabela Periódica, apresenta número atômico 30, densidade $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$, ponto de fusão $419,6^{\circ}\text{C}$ e número de oxidação +2 (RUSSELL, 1981).

Devido à estreita relação entre presença e estabilidade de metais em ambientes aquáticos e às condições de pH e Eh deste ambiente, faz-se importante o estudo do diagrama Eh-pH para o sistema Zn-S-C-O-H (**FIGURA 4.4**) para o metal zinco, em que se observa o predomínio de Zn^{2+} em meio oxidante e ácido até levemente alcalino. As espécies ZnCO_3 , ZnO e ZnO_2^{2-} encontram-se mais estáveis com o aumento de pH. Em ambientes redutores, o ZnS é predominante (BROOKINS, 1988).

FIGURA 4.4 – Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-O-H-S-C, segundo BROOKINS (1988).

4.1.4.b – Fontes e Aplicações do Zinco

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Utiliza-se a galvanização para proteger estruturas de edifícios ou partes constituintes de automóveis e barcos. O zinco pode ser também aditivo de certas borrachas e tintas. Uma das ligas mais importantes de zinco é o bronze, que consiste na mistura deste elemento com o cobre. As chamadas pilhas secas podem conter eletrodos de zinco.

Os principais compostos de zinco são o óxido, utilizado nas indústrias cerâmicas e de borracha, e no fabrico de tintas. O sulfato de zinco tem aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco. O cloreto de zinco é usado para preservar não só madeiras bem como desodorizantes em diversos fluidos (MOORE, 1991; MOORE & RAMAMOORTHY, 1983).

Segundo dados observados no **quadro 4.4**, a descarga de zinco em águas superficiais por fontes antropogênicas está aproximadamente entre 77.000 a 373.000 toneladas/ano (NRIAGU & PACYNA, 1988).

QUADRO 4.4 – CONTRIBUIÇÃO ANTROPOGÊNICA DO ZINCO, EM ÁGUAS NATURAIS.

Fontes	Contribuição (1.000 toneladas/ano)
Metais	25-138
Químicos	0.2-5.0
Polpa e papel	0.1-1.5
Centros urbanos	9-45
Centros periféricos	6-36
Fundição e refinaria de metais ferro e aço	6-24
Fundição e refinaria de metais não ferrosos	2-20
Deposições atmosféricas	21-58
Outras	6.0-36

Fonte: NRIAGU and PACYNA (1988) *in*: MOORE (1991)

4.1.4.c – Efeitos Nocivos do Zinco à Saúde Humana

É bastante conhecido e freqüentemente mencionado na literatura especializada que o zinco desempenha papel vital no desenvolvimento animal. Uma dieta rica em zinco diminui o risco de hemorragias e melhora a cicatrização das feridas. É importante, ainda, para diversas funções enzimáticas, na divisão e crescimento celular e exerce importante papel na reprodução.

Embora esse metal não seja considerado tóxico, existem certos sais de zinco cuja ingestão provoca náuseas e diarreia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório (OLSZEWER, 1995).

4.2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS METAIS PESADOS ESTUDADOS NESTA DISSERTAÇÃO (METAIS PESADOS E SEDIMENTOS DE FUNDO)

Metais pesados ou elementos-traço, como são muitas vezes chamados, encontram-se em diversos trabalhos científicos com múltiplas definições. Segundo Phipps (1981) e Alloway (1995), são denominados metais pesados os elementos com densidade superior a 6g.cm^{-3} . Para Malavolta (1994), Barceló & Poschenrieder (1992) e Punz & Sieghardt (1993), elementos que possuam densidade superior a 5g.cm^{-3} ou número atômico superior a 20 podem ser considerados como metais pesados.

De modo geral, o termo metal pesado tem sido utilizado para se referir a elementos (nem sempre metais) relacionados com alto potencial toxicológico e associados à poluição.

Considerando estas definições, entende-se que os metais Cr, Cu, Ni e Zn, estudados nesta dissertação, são todos metais com densidades superiores a 6g.cm^{-3} e número atômico superiores a 20 e, assim sendo, preenchem os requisitos propostos pelos autores acima mencionados.

Segundo Graft (1988), os metais pesados aqui estudados são importantes para a vida da maioria dos organismos, inclusive para os seres humanos (NATIVIDADE, 1998), porém em quantidades muito pequenas. Com a industrialização do mundo moderno, a concentração desses metais tem aumentado de maneira surpreendente, tornando-se uma das mais graves e temidas formas de poluição ambiental de que se tem conhecimento (ESTEVES, 1988).

Em um sistema aquático, os metais pesados estão presentes em vários compartimentos (SALOMONS *et. al*, 1988) como na coluna d'água, na água intersticial, nos sedimentos suspensos e sedimentados, nas plantas e

organismos aquáticos. Entretanto, nos últimos anos, os estudos relacionados com os teores de metais pesados em sedimentos de fundo têm adquirido importância cada vez maior, visto que esse material reflete a qualidade da água do ecossistema aquático (AZEVEDO *et al.*, 1988), como também permite traçar o perfil histórico de sua evolução quanto ao impacto gerado por contaminação ou poluição (LACERDA, *et al.*, 1988).

Embora as considerações acerca de sedimentos de fundo a seguir apresentadas reportem-se em parte à ambientes lacustres, pode-se, respeitando-se a distinção dinâmica entre o meio lacustre e o fluvial, utilizá-las como base de referência, considerando-se, deste modo, que os principais sólidos inorgânicos que constituem os sedimentos, segundo Aualiitia & Pickering (1998), são óxidos e hidróxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), associados ou não a carbonatos, e que estes são considerados carreadores de metais pesados através do mecanismo de precipitação (hidróxidos, carbonatos e sulfeto) e adsorção, principalmente na forma de óxidos e hidróxidos (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; ESTEVES, 1988).

O estudo dos sedimentos de fundo é de fundamental importância, pois este funciona como um reservatório semipermanente ou acumulador de metais pesados (PUCCI, 1988; SALOMONS *et al.*, 1995).

Estando esses metais pesados armazenados nos sedimentos de fundo, não significa que permanecerão neste compartimento. Alterações de diferentes ordens nas condições físico-químicas do sistema aquático podem influenciar o tempo de permanência do metal no sedimento (MOORE & RAMAMOORTHY, 1983; FÖRSTNER & WITTMANN, 1984; DEPINTO *et al.*, 1993; CALMANO, 1996).

Sabe-se que, mesmo após a interrupção da descarga de efluentes no meio aquático, o sedimento ainda continua sendo uma ameaça à qualidade da água do compartimento (MOZETO, 2001).

Estudos referentes aos teores de metais pesados em sedimentos de fundo visam à importância de estudos simultâneos referentes aos valores de pH (CHEN & LIN, 2001) e valores de Eh (ZOUMIS *et. al*, 2001), considerados importantes fatores que controlam a mobilidade dos metais pesados para a coluna d'água a partir dos sedimentos de fundo por simples ressuspensão, por exemplo.

Para se ter uma noção maior da importância da alteração nos valores de pH e Eh para a mobilização dos metais pesados nos sedimentos, vale saber que os hidróxidos de ferro e manganês podem ser parcialmente ou completamente dissolvidos em função de alterações nos valores de Eh do sedimento, fazendo com que os metais pesados incorporados ou adsorvidos sejam liberados. Carbonatos e hidróxidos são dissolvidos com a queda dos valores de pH, levando à liberação do metal pesado para a coluna d'água (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

Os teores e matéria orgânica (M.O.), segundo Förstner & Wittmann (1981), estão intimamente ligados aos teores de metais pesados. A (M.O.) possui uma grande capacidade de adsorver metais pesados e ainda está associada às camadas mais finas dos sedimentos que contêm uma porcentagem maior de material húmico que pode estar associado às partículas de argila, aumentando a afinidade dos sedimentos com os metais pesados (WETZEL, 1983; CALMANO & FÖRSTNER, 1996).

A granulometria dos sedimentos é outro parâmetro indispensável quando se estudam metais pesados em sedimentos, pois o tamanho da partícula destes influencia a maior ou menor retenção de metais pesados. Diferentes estudos têm mostrado que, nas frações de granulometria mais fina ($< 63\mu$), as concentrações de metais pesados tendem a ser maiores (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; LACERDA *et al.*, 1990; DAVIDSON *et al.*, 1994; DROPPA & JASKOT, 1995; TRUCKENBRODT & EINAX, 1995; LIU *et al.*, 1999; SOARES *et al.*, 1999). Para a granulometria

arenosa ($> 63 \mu$) pode-se observar menor tendência de concentração de metais pesados (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

CAPÍTULO II

5- ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM

As estações de amostragem foram selecionadas segundo estudo anteriormente realizado por Beyruth (*et al.*, 1999), que realizou nessa mesma área de estudo, análise sobre organismos bentônicos, constatando a ocorrência de metais pesados em sua amostragem (**FIGURA 5.1**).

FIGURA 5.1 – Distribuição das estações de amostragem (adaptado de EMPLASA, 1979 e BEYRUTH, 1996)

A seguir é apresentada a descrição e a localização das estações de amostragem:

Estação de amostragem 1

(identificada como P₁): Localizada no município de São Lourenço no Km 297 da Rodovia Régis Bittencourt, sentido São Leopoldo, na Estrada do Esquilo. Nessa estação de amostragem o curso do rio sofre interferência antropogênica, fruto bastante provável da construção de uma estrada nas proximidades. A água apresenta coloração esverdeada. Uma das margens do rio

exibe vegetação fechada, bastante desenvolvida e a outra margem apresenta pouca vegetação, sendo a coleta realizada na margem esquerda da drenagem. A configuração geomorfológica desta estação permite classificá-la como contida em planície de inundação (**FIGURA 5.2**).

FIGURA 5.2 – Primeira Estação de Amostragem (P₁) – Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 2

(identificada como P₂): Localizada na rotatória para a entrada do município de Itapeverica da Serra próximo as margens da Rodovia Régis Bittencourt. Há pouca vegetação nas margens do rio nessa estação e algumas residências nas proximidades. O posicionamento geomorfológico permite classificá-la como planície de inundação. A coleta foi realizada na margem direita da drenagem (**FIGURA 5.3**).

FIGURA 5.3 – Segunda Estação de Amostragem (P₂) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 3

(identificada como P₃): Localizada na entrada do Parque Francisco Rizzo no município de Embu. Apresenta pouca vegetação em suas margens. A estação pode ser caracterizada como contida em planície de inundação. A coleta foi realizada na margem direita da drenagem (**FIGURA 5.4**).

FIGURA 5.4 – Terceira Estação de Amostragem (P₃) - Período de Menor Pluviosidade.

Estação de amostragem 4

(identificada como P₄): Localizada no centro da cidade do município de Embu. Essa estação está localizada nos fundos de uma indústria de papel e celulose. Em ambas as margens há pouquíssima vegetação com algumas construções como residências, indústria e comércio. Esta estação pode ser classificada como contida em planície de inundação e a coleta dos sedimentos foi realizada na margem esquerda da drenagem (**FIGURA 5.5**).

FIGURA 5.5 – Quarta Estação de Amostragem (P₄) - Período de Menor Pluviosidade.

Estação de amostragem 5 (identificada como P₅): Localizada a 50 metros a jusante da estação de coleta P₄. Apresenta as mesmas características da estação P₄, porém sofre interferência do efluente da indústria de papel e celulose. A coleta, como na estação P₄, também foi realizada na margem esquerda da drenagem (**FIGURA 5.6**).

FIGURA 5.6 – Quinta Estação de Amostragem (P₅) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 6 (identificada como P₆): Localizada na entrada para a Estrada Jardim Branca Flor. O rio apresenta neste ponto fluxo turbulento acentuado, acentuando sua erosão nas margens, e a vegetação das margens do rio é escassa. A coleta foi realizada na margem esquerda da drenagem, sendo esta estação situada também em planície de inundação (**FIGURA 5.7**).

FIGURA 5.7 – Sexta Estação de Amostragem (P₆) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 7 (identificada como P₇): Localizada na rua Manoel Nicoli, divisa entre os municípios de Embu e Itapequerica da Serra. Nas margens a vegetação encontra-se bastante desenvolvida, apesar da existência de ocupação urbana irregular nos arredores da margem amostrada. A coleta foi realizada na margem direita da drenagem, aproximadamente a 10 metros de distância da ponte. A estação pode ser caracterizada como contida em zonas de corredeiras (**FIGURA 5.8**).

FIGURA 5.8 – Sétima Estação de Amostragem (P₇) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 8 (identificada como P₈): Localizada no município de Itapequerica da Serra, o rio é cortado pela Estrada de Itapequerica. A vegetação das margens é bastante desenvolvida, com exceção às proximidades da ponte. A coleta foi realizada na margem direita da drenagem. Esta estação pode ser caracterizada como contida em zona de planície de inundação com meandros (**FIGURA 5.9**).

FIGURA 5.9 – Oitava Estação de Amostragem (P₈) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 9

(identificada como P₉): Localizada no município de Itapequerica da Serra na Estrada da Lagoa. Apresenta uma das margens com vegetação bastante desenvolvida e a outra apenas vegetação rasteira. A coleta foi realizada na margem direita da drenagem. Esta estação encontra-se em área de planície de inundação em que a drenagem adquire caráter meandrante (**FIGURA 5.10**).

FIGURA 5.10 – Nona Estação de Amostragem (P₉) - Período de Maior Pluviosidade.

Estação de amostragem 10

(identificada como P₁₀): Localizada no município de Itapequerica da Serra no Bairro Aracati em um dos braços do Reservatório de Guarapiranga onde o rio Embu-Mirim deságua. A vegetação das margens é composta apenas por vegetação rasteira. A coleta foi realizada na margem esquerda da drenagem. Esta estação encontra-se em ambiente modificado antrópicamente pela construção do Reservatório de Guarapiranga, sendo, pois uma foz artificial em área de planície de inundação (**FIGURA 5.11**).

FIGURA 5.11 – Décima Estação de Amostragem (P₁₀) - Período de Maior Pluviosidade.

CAPÍTULO III

6- MATERIAIS E MÉTODOS

Na **Figura 6.1**, estão apresentadas, resumidamente, as etapas para execução deste trabalho, desde a coleta do sedimento até a obtenção dos resultados analíticos.

FIGURA 6.1 – Fluxograma das atividades realizadas

6.1 – AMOSTRAGEM

As amostragens dos sedimentos foram realizadas em duas campanhas:

- ✓ 1ª campanha referente ao período úmido: 18/04/2000 e 19/04/2000;
- ✓ 2ª campanha referente ao período seco: 28/09/2000.

Para esta amostragem foi utilizado coletor de gravidade (*Core*) modelo *Kajak-Brinkhust* modificado (**FIGURA 6.2**). Havendo necessidade de uma análise científica com a finalidade de investigar o histórico da formação e a composição do sedimento, torna-se fundamental executar-se a coleta de amostras onde a integridade das várias camadas seja preservada (AGUDO, 1987). Nestes casos, é recomendado utilizar amostradores conhecidos por testemunhos ou “core samplers”. Este critério de coleta foi o empregado nesta dissertação, e permite também indicar a distribuição vertical dos metais pesados nas diferentes profundidades do sedimento (TSAI *et al.*, 1998); entretanto, nesta pesquisa trabalhou-se apenas com as extremidades do *core* de sedimentos.

FIGURA 6.2 – Coletor de gravidade (*Core*)

Do total de amostras coletadas, o *core* de sedimento obtido variou de, no mínimo de 15 centímetros de amostra recuperada até o máximo de 60 centímetros. No **ANEXO I**, estão descritas as *cores* de sedimentos obtidos durante as coletas.

As amostras correspondentes a cada estação foram subamostradas conforme o esquema da **Figura 6.3**. Desta forma foram selecionados os três primeiros centímetros do *core* de sedimentos aqui denominado “topo”, e os últimos três centímetros do *core* de sedimentos denominado “base”.

FIGURA 6.3 – Esquema de subamostragem do *core* de sedimentos

Após coletados, os sedimentos foram armazenados em sacos plásticos de polietileno, devidamente etiquetados e lacrados, conforme sugestão de Mudrock & Aczue (1995).

Durante o transporte das subamostras até o Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, estas permaneceram em caixas de isopor com gelo numa temperatura aproximada de 4°C conforme recomendações de Mudrock & Macknight (1994) e Mudrock & Aczue (1995). No laboratório, as subamostras foram pesadas e colocadas na estufa à temperatura de 40°C onde permaneceram até estabilizarem seu peso. Posteriormente, estas subamostras foram submetidas às seguintes análises: química total, granulométrica e teor de matéria orgânica.

6.2 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Concomitantemente à amostragem, foram determinados valores de pH e Eh do topo e da base do *core* de sedimentos com pHmêtro portátil Digimed modelo DM2 (**FIGURA 6.4**).

FIGURA 6.4 – Medidas de pH e Eh, em campo, quando da obtenção das amostras

6.3 – ANÁLISE QUÍMICA

De cada subamostra obtida do topo e da base do *core*, uma alíquota de aproximadamente 5,0 gramas do sedimento foi moída em almofariz e pistilo de ágata, peneirada em manta de nylon de 0,45 μ m e encaminhada para o Laboratório de Química e Plasma ICP-AES do Departamento de Mineralogia e Geotectônica (DMG) do Instituto de Geociências (IGc) da Universidade de São Paulo (USP), com a finalidade de se obterem os teores totais de Cr, Cu, Ni e Zn nestas subamostras. As análises químicas totais foram obtidas em ICP/AES, segundo os procedimentos analíticos constantes em Janasi *et al.* (1995).

O método aplicado para a realização das análises químicas desse trabalho foi a espectrometria de absorção atômica, que, segundo Gomes *et al.*, (1984), é o mais indicado método analítico para a determinação de metais pesados, devido sua excelente sensibilidade. Tal método de análise vem se tornando rotina em diferentes investigações científicas, face a mostrar-se muito eficiente no trato de estudos relacionados com metais pesados (FACETTI *et al.*, 1998; MESTRINHO, 1998; PAULA, 1999; GIACOMELLI *et al.*, 2000; LEMES, 2001).

6.4 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para a determinação da granulometria dos sedimentos, foram utilizados dois métodos distintos, em função da quantidade insuficiente de sedimentos de algumas subamostras. Foram enviados, aproximadamente, 5 gramas de sedimentos do topo do *core* de sedimentos, peneirados a úmido em abertura de 1.00 mm, para o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica (Poli) da USP, onde as amostras foram submetidas à análise por Espalhamento a Laser de Baixo Ângulo.

Para a determinação da granulometria da base do core de sedimentos, foram seguidos os procedimentos estipulados pelo Laboratório de Sedimentologia do IGc-USP, cujo protocolo de execução seguiu as recomendações de Carvalho (1994). Para cada 50 gramas de sedimentos, utilizou-se, como dispersante pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). A subamostra permaneceu no agitador com água destilada durante 5 minutos. Em seguida, os sedimentos foram desagregados e, posteriormente, realizada a pipetagem. Terminada essa etapa, foi realizada a elutriação dos sedimentos. Depois de secos os sedimentos foram peneirados em um conjunto de peneiras, sob agitação constante, por aproximadamente 15 minutos, utilizando-se a tabela Alemã (ATTERBERG, modernizada), para a determinação da fração granulométrica, extraída e modificada de Suguio (1973).

6.5 – TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

Para esta análise, foram utilizados aproximadamente 10 gramas de cada subamostra, atacando-as com água oxigenada (30%, P.A.) a frio e, em seguida, levando-as à chapa quente numa temperatura próxima de 30°C até secagem total dos sedimentos. Este procedimento foi repetido várias vezes, variando para cada subamostra, até que os sedimentos mantivessem seu peso constante. Com os valores da diferença entre o peso inicial e depois do ataque com água oxigenada, calcularam-se os teores de M.O., segundo recomenda Navarra *et al.* (1980).

6.6 – TRATAMENTO DE DADOS

Para auxiliar na organização, descrição, análise e interpretação dos resultados, os dados obtidos nas diferentes análises foram tabelados e, posteriormente, representados graficamente. Os resultados seguem o histograma de tratamento de dados apresentado na **figura 6.5**.

FIGURA 6.5 – Fluxograma dos Tratamentos de Dados

CAPÍTULO IV

7 – RESULTADOS

7.1 – GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS

7.1.a - Frações granulométricas das amostras de topo e base do período úmido:

As análises granulométricas obtidas do topo e base do *core* de sedimentos do período úmido, resultaram nos dados apresentados nas **tabelas 7.1 e 7.2**.

TABELA 7.1 – AMOSTRAS DE TOPO DO PERÍODO ÚMIDO

Estação de amostragem	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação De Shepard
P ₂	68,42	29,41	2,17	0,0	0,0	0,0	Areia/arenito
P ₃	1,42	11,74	15,19	11,05	49,68	10,91	Argilo arenoso
P ₄	1,33	18,53	27,48	14,84	33,04	4,77	Areia siltica
P ₆	30,36	6,19	6,0	11,85	39,03	6,56	Areia siltica
P ₇	3,89	21,19	17,85	15,47	35,68	5,92	Silte argiloso
P ₈	40,18	28,15	15,35	7,14	7,83	1,09	Areia/arenito
P ₉	11,56	7,27	17,6	25,85	28,66	9,03	Areia siltica

TABELA 7.2 – AMOSTRAS DE BASE DO PERÍODO ÚMIDO

Estação de amostragem	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação De Shepard
P ₁	3,22	10,25	15,82	7,13	38,24	26,18	Silte argiloso
P ₂	0,2	4,99	53,69	30,05	7,95	3,1	Areia/arenito
P ₃	3,44	28,86	18,44	4,9	23,2	11,11	Silte arenoso
P ₆	0,97	5,68	27,08	25,96	24,22	16,08	Silte/siltico
P ₇	1,39	3,97	7,67	13,59	38,42	34,95	Areia siltica
P ₈	40,37	39,72	12,28	2,77	1,73	3,11	Areia/arenito
P ₉	2,5	4,35	20,98	22,04	37,6	12,52	Areia siltica

Com base nos dados anteriormente citados, verifica-se para a análise granulométrica dos sedimentos realizados na primeira campanha que, segundo a classificação de Shepard para sedimentos (extraída de SUGUIO, 1973) foi possível visualizar serem as subamostras de topo do período úmido, coletadas nas estações P₂, P₄, P₆, P₈ e P₉, pertencentes ao campo granulométrico correspondente a fração areia. As estações de amostragem P₃ e P₇, enquadram-se no campo das frações argila arenosa a silte argilosa, respectivamente.

Para as subamostras de base do mesmo período, coletadas nas estações P₂, P₇, P₈ e P₉, posicionam-se no campo correspondente a fração areia, enquanto que as demais ocupam o campo granulométrico da fração silte (FIGURA 7.1).

FIGURA 7.1 – Distribuição Granulométrica das amostras obtidas no Período Úmido segundo classificação de Shepard

7.1.b - Frações granulométricas das amostras de topo e base do período seco:

Nas **tabelas 7.3 e 7.4**, estão exibidos os resultados granulométricos para as subamostras de topo e base do *core* de sedimentos coletados no período seco.

TABELA 7.3 – AMOSTRAS DE TOPO DO PERÍODO SECO

Estação de amostragem	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação De Shepard
P₁	4,31	11,54	15,08	10,84	28,56	29,66	Areia silte argilosa
P₂	0,33	6,32	39,15	18,67	48,3	5,89	Areia siltica
P₃	2,02	12,14	13,38	10,06	50,59	11,79	Silte arenoso
P₄	21,01	38,14	17,75	5,0	15,32	2,76	Areia siltica
P₅	18,05	14,81	12,34	12,86	36,49	5,44	Silte arenoso
P₆	1,48	15,3	26,32	18,27	34,55	4,05	Areia siltica
P₇	7,82	19,91	20,21	15,51	31,1	5,45	Areia siltica
P₈	16,06	23,67	22,8	17,67	17,51	2,29	Areia siltica
P₉	1,42	12,86	28,75	24,87	27,6	4,49	Areia siltica
P₁₀	0,0	12,9	28,19	26,59	3,42	13,0	Areia/arenito

TABELA 7.4 – AMOSTRAS DE BASE DO PERÍODO SECO

Estação de amostragem	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	Areia muito fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação De Shepard
P₁	4,9	11,6	16,7	9,87	32,2	24,71	Areia silto argilosa
P₂	1,84	5,33	23,17	20,0	41,29	8,36	Silte arenoso
P₄	16,21	39,01	15,31	3,97	16,96	8,5	Areia/arenito
P₅	5,86	8,16	10,4	9,5	47,5	18,55	Areia siltica
P₆	10,3	15,21	26,9	16,98	24,71	5,88	Areia siltica
P₈	4,66	11,75	33,32	24,72	15,74	9,8	Areia/arenito
P₁₀	0,65	35,22	35,22	15,15	12,02	1,74	Areia siltica

Para as subamostras coletadas no período seco, utilizando-se a mesma classificação, observa-se que as subamostras de topo coletadas nas estações de amostragem P₃ e P₅ pertencem ao campo granulométrico silto-arenosa. As demais apresentam fração granulométrica arenosa.

Nesse mesmo período de coleta, com exceção da estação P₂, todas as subamostras de base, inserem-se no campo granulométrico das areias (FIGURA 7.2).

FIGURA 7.2 – Escala Granulométrica dos Sedimentos do Período Seco segundo classificação de Shepard

7.2 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (pH e Eh) DOS SEDIMENTOS

Como foi apresentado no item materiais e métodos, os *cores* de amostragem variaram de dimensão entre 15 e 60 cm. Tal aspecto significa que as subamostras de base coletadas não encontram-se necessariamente na mesma profundidade, não permitindo assim uma comparação adequada umas com as outras. A despeito desta consideração, boa parte dos resultados a partir deste item em diante, levam em conta esta ligeira distinção entre as subamostras denominadas como da base, permitindo algumas considerações quanto a suas propriedades físico-químicas com certa restrição.

Os parâmetros físico-químicos obtidos concomitantemente à coleta das amostras realizadas nos períodos úmido e seco, estão apresentados na **tabela 7.5**.

TABELA 7.5 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (pH e Eh)

Estação de amostragem	pH	Eh (mV)	DATA DA COLETA
P ₁ topo	6,00	+16	18/04/2000
P ₁ base	6,73	+47	
P ₁ topo	5,93	+103	28/09/2000
P ₁ base	5,86	+71	
P ₂ topo	7,59	-111	18/04/2000
P ₂ base	6,81	-214	
P ₂ topo	7,14	-158	28/09/2000
P ₂ base	6,06	-152	
P ₃ topo	7,46	-153	18/04/2000
P ₃ base	6,97	-131	
P ₃ topo	7,12	-164	28/09/2000
P ₃ base	6,85	-64	
P ₄ topo	6,86	-153	18/04/2000
P ₄ base	6,71	-148	

Continua...

P ₄ topo	6,95	-133	28/09/2000
P ₄ base	6,98	-35	
P ₅ topo	NC	NC	NC
P ₅ base	NC	NC	NC
P ₅ topo	6,82	-88	28/09/2000
P ₅ base	6,46	-202	
P ₆ topo	7,36	-89	18/04/2000
P ₆ base	6,76	-138	
P ₆ topo	7,11	-170	28/09/2000
P ₆ base	6,99	-100	
P ₇ topo	7,03	-145	19/04/2000
P ₇ base	6,62	-138	
P ₇ topo	7,35	-148	28/09/2000
P ₇ base	6,39	-36	
P ₈ topo	7,50	-216	19/04/2000
P ₈ base	7,37	-159	
P ₈ topo	7,18	-65	28/09/2000
P ₈ base	7,13	-35	
P ₉ topo	7,38	-144	19/04/2000
P ₉ base	6,69	-148	
P ₉ topo	7,13	-93	28/09/2000
P ₉ base	7,02	-42	
P ₁₀ topo	NC	NC	NC
P ₁₀ base	NC	NC	NC
P ₁₀ topo	7,34	-135	28/09/2000
P ₁₀ base	7,09	-83	

NC = NÃO COLETADO

Continuação: TABELA 7.5 – Parâmetros físico-químicos (pH e Eh)

Mediante os resultados apresentados na tabela acima, elaborou-se diagramas binários para os parâmetros físico-químicos obtidos no campo, conforme exibem as **figuras 7.3 e 7.4**.

FIGURA 7.3 – Gráfico dos valores de pH obtidos no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

A partir da figura 7.3, observa-se para as subamostras de topo coletadas no período úmido, que estas apresentaram pH com domínio de valores alcalinos, com uma estação (P₄) próximo do neutro e outra (P₁) com valores ácidos.

Nas subamostras denominadas base, há domínio de ambiente ácido (próximo de 6,7) com um valor neutro em P₃ e um ligeiramente alcalino em P₈.

FIGURA 7.4 – Gráfico dos valores de pH obtidos no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

As amostras coletadas no período seco (**FIGURA 7.4**) exibiram valores de pH que as inserem em condições neutras a alcalinas para as subamostras de topo, exceto P₄ e P₅, que estão em condições ligeiramente ácidas e a P₁ que está inserida em ambiente ácido. Para as subamostras de base, coletadas nesse mesmo período, observou-se que as subamostras das estações P₁, P₂, P₃, P₅ e P₇, são consideradas um pouco mais ácidas que as do topo.

Com o propósito de permitir uma visualização integrada destes valores, construiu-se os gráficos da **figura 7.5**, no qual encontram-se tabulados de forma ilustrativas, os diferentes valores de pH obtidos nas subamostras de topo para os dois períodos e a de base do mesmo modo, lembrando que no

período úmido não foram obtidas amostras nas estações P₅ e P₁₀, razão pela qual foram excluídas as mesmas.

FIGURA 7.5 – Gráficos dos valores de pH para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do *core* de sedimentos

Neste formato de ilustração, destaca-se o já parcialmente identificado nas **figuras** procedentes (7.3 e 7.4), ou seja, que os valores de pH, em geral, para as subamostras de topo nos dois períodos de coleta, exibem condições predominantemente alcalinas. Por outro lado, as subamostras de base exibem condições predominantemente ácidas. Há, no entanto, indicações de algumas exceções, tanto em um caso como no outro.

Na **figura 7.6 e 7.7** observa-se que para os valores de Eh das subamostras de topo e base coletadas nos períodos úmido e seco somente as coletadas na estação P₁ apresentaram valores que as inserem em ambiente oxidante. Para todas as demais estações, os valores obtidos de Eh, indicam ambiente redutor.

FIGURA 7.6 – Gráfico dos valores de Eh obtidos no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

FIGURA 7.7 – Gráfico dos valores de Eh obtidos no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

Os diagramas constantes na **figura 7.8** exibem que de um modo geral, os valores obtidos de Eh para o período seco, das subamostras de topo, tendem a ser mais redutoras que as da base. Para o período úmido, esta distinção não foi observada, visto serem os valores de Eh obtidos, estarem próximos de -150 mV, com a distinção observada nas estações P_1 e P_8 das subamostras de topo e para as subamostras de base em P_1 e P_2 .

FIGURA 7.8 – Gráfico dos valores de Eh para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do core de sedimentos

7.3 – TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS

Os valores obtidos para os teores de matéria orgânica para as subamostras de topo e base, coletadas nos períodos úmido e seco, do core de sedimentos encontram-se tabulados na **tabela 7.6**.

TABELA 7.6 – TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA DAS SUBAMOSTRAS DE TOPO E BASE DOS PERÍODOS ÚMIDO E SECO

Estação de Amostragem	Teores de M.O. (%) Período úmido	Estação de Amostragem	Teores de M.O. (%) Período seco
P ₁ topo	ND	P ₁ topo	6,2
P ₁ base	6,4	P ₁ base	10,8
P ₂ topo	0,9	P ₂ topo	4,9
P ₂ base	0,6	P ₂ base	2,3
P ₃ topo	2,5	P ₃ topo	2,2
P ₃ base	6,7	P ₃ base	2,4
P ₄ topo	1,5	P ₄ topo	0,6
P ₄ base	3,1	P ₄ base	3,0
P ₅ topo	NC	P ₅ topo	12,8
P ₅ base	NC	P ₅ base	13,0
P ₆ topo	1,7	P ₆ topo	2,3
P ₆ base	0,8	P ₆ base	0,7
P ₇ topo	1,9	P ₇ topo	4,5
P ₇ base	2,8	P ₇ base	1,1
P ₈ topo	0,8	P ₈ topo	3,6
P ₈ base	0,1	P ₈ base	1,8
P ₉ topo	1,3	P ₉ topo	3,1
P ₉ base	1,1	P ₉ base	1,1
P ₁₀ topo	NC	P ₁₀ topo	4,0
P ₁₀ base	NC	P ₁₀ base	0,9
NC = NÃO COLETADO		ND = NÃO DETERMINADO	

Para o período úmido (**FIGURA 7.9**) observa-se serem as subamostras de topo coletadas nas diferentes estações (não houve coleta em P₅ e P₁₀) portadoras de M.O. na faixa de 1,5% a 2%. As subamostras de base, respeitada a consideração que não correspondem na totalidade a sedimentos de mesma profundidade, demonstram certa aleatoriedade. Enquanto duas subamostras exibem valores superiores a 6% (P₁ e P₃), as demais exibem valores sempre inferiores a 3%.

FIGURA 7.9 – Gráfico dos teores de M.O. obtidos no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

No período seco, os resultados obtidos para as subamostras de topo e base (**FIGURA 7.10**) exibem teores de M.O. considerado similar como assinatura. Destacam-se os teores de M.O. na estação P₅, em que tanto a subamostra de base como a de topo exibem valores anômalos (13%) comparado ao restante das subamostras obtidas nas outras estações. Fica também bastante claro, haver maiores teores de M.O. nas subamostras de

topo do que nas de base a partir da porção mediana da drenagem (da estação P₆ à P₁₀).

FIGURA 7.10 – Gráfico dos teores de M.O. obtidos no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

A análise destes dados, diante de outro formato de ilustração (**FIGURA 7.11**), onde os diferentes teores de M.O. obtidas nas amostras de topo nos dois períodos de coleta e as da base do mesmo modo, exibem claramente a distinção dos teores de M.O. serem maiores nas subamostras de topo, do período seco, contra os resultados obtidos para estas subamostras, no período úmido. De outro lado, os teores de M.O. nas subamostras da base exibem uma clara diminuição da nascente em direção à foz, independentemente do período de coleta, ilustrando certa regularidade decrescente. Deve ser lembrado que, dado ao fato de não terem sido obtidas amostras nas estações P₅ e P₁₀ do período úmido, estas estações, foram neste

período como no seco, desprezadas para efeito de construção destes diagramas. Este procedimento foi adotado, como visto nos parâmetros físico-químicos anteriores e será utilizado nas análises e ilustrações dos teores de metais pesados a seguir.

FIGURA 7.11 – Gráfico dos valores de M.O. para os períodos úmido e seco das subamostras de topo e base do core de sedimentos

7.4 – TEORES DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS

Na **tabela 7.7** estão apresentados os resultados das análises químicas totais, obtidas nas subamostras de topo e base dos sedimentos amostrados nos períodos úmido e seco.

TABELA 7.7 – TEORES DE METAIS PESADOS DOS SEDIMENTOS DE FUNDO, ANALISADOS

Estação de amostragem	Cr (mg.kg⁻¹)	Cu (mg.kg⁻¹)	Ni (mg.kg⁻¹)	Zn (mg.kg⁻¹)	DATA
P ₁ topo	87	40	56	75	18/04/2000
P ₁ base	61	35	33	54	
P ₁ topo	67	24	ND	64	28/09/2000
P ₁ base	82	25	ND	77	
P ₂ topo	34	26	28	32	18/04/2000
P ₂ base	53	21	20	41	
P ₂ topo	56	36	ND	106	28/09/2000
P ₂ base	45	21	ND	71	
P ₃ topo	56	37	65	54	18/04/2000
P ₃ base	74	39	36	107	
P ₃ topo	81	62	26	147	28/09/2000
P ₃ base	75	76	37	99	
P ₄ topo	54	29	40	122	18/04/2000
P ₄ base	43	17	17	49	
P ₄ topo	42	25	ND	88	28/09/2000
P ₄ base	40	21	ND	69	
P ₅ topo	NC	NC	NC	NC	NC
P ₅ base	NC	NC	NC	NC	NC
P ₅ topo	73	23	31	100	28/09/2000
P ₅ base	72	23	43	129	
P ₆ topo	57	36	48	103	18/04/2000
P ₆ base	55	32	40	99	
P ₆ topo	41	71	24	130	28/09/2000
P ₆ base	29	26	ND	65	
P ₇ topo	54	37	27	127	19/04/2000
P ₇ base	53	44	23	187	
P ₇ topo	46	66	33	119	28/09/2000
P ₇ base	53	75	41	130	
P ₈ topo	48	19	26	50	19/04/2000
P ₈ base	37	16	ND	32	
P ₈ topo	38	19	ND	132	28/09/2000
P ₈ base	41	22	ND	127	

Continua...

P ₉ topo	31	24	17	80	19/04/2000
P ₉ base	50	17	68	81	
P ₉ topo	43	20	ND	112	28/09/2000
P ₉ base	57	27	ND	107	
P ₁₀ topo	NC	NC	NC	NC	NC
P ₁₀ base	NC	NC	NC	NC	NC
P ₁₀ topo	44	29	ND	111	28/09/2000
P ₁₀ base	16	23	ND	70	

NC = NÃO COLETADO

ND = NÃO DETERMINADO

Continuação: TABELA 7.7 – Teores de metais pesados dos sedimentos de fundo analisados

7.4.1 – Distribuição dos teores de Cromo (Cr) nas amostras

Com base nos dados apresentados na **tabela 7.7** os teores de Cr obtidos nas diferentes estações, durante o período úmido de coleta, exibem singular constância como denota a **figura 7.12**. Embora com pequenas variações, este metal exibe maiores teores quando mais próximos da nascente (valores sempre superiores a 50 mg.kg⁻¹). A partir da porção mediana da drenagem, estes teores tendem a diminuir em direção à foz, atingindo valores menores que 50 mg.kg⁻¹.

FIGURA 7.12 – Gráfico dos teores de Cromo no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

A visualização gráfica dos teores de Cr obtidos no período seco (FIGURA 7.13) fortalecem o caráter de maiores teores obtidos próximos à nascente (valores superiores a 60 mg.kg^{-1}) e menores valores em direção à foz da drenagem (inferior a 50 mg.kg^{-1}), como observado no período úmido.

FIGURA 7.13 – Gráfico dos teores de Cromo no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

Sob outro formato de representação gráfica destes valores, onde um dos diagramas contém somente os teores obtidos para as subamostras de topo nos dois períodos e o outro diagrama exibe somente os teores das amostras de base nos dois períodos (FIGURA 7.14). Estes diagramas confirmam a tendência de decréscimo dos teores de Cr em direção à foz, nos sedimentos coletados. O que se destaca nestas diferentes formas de ilustração é a maior homogeneidade de valores obtidos no período úmido contra uma maior inconstância no período seco.

FIGURA 7.14 – Gráfico da variação dos teores de Cr para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do core de sedimentos

7.4.2 – Distribuição dos teores de Cobre (Cu) nas amostras

Com base nos dados apresentados na **tabela 7.7**, os teores de Cu obtidos nas diferentes estações, durante o período úmido de coleta, exibem em média, valores decrescentes em direção à foz, como denota a **figura 7.15**. Observa-se que os teores obtidos nas subamostras de topo são similares aos de base, exibindo teores inferiores a 50 mg.kg⁻¹ e mantendo uma certa constância de teores ao longo de toda a drenagem.

FIGURA 7.15 – Gráfico dos teores de Cobre no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

A visualização gráfica dos teores de Cu, obtidos no período seco (FIGURA 7.16), contrário do que ocorre no período úmido, não exibe decréscimo da nascente em direção à foz e ainda apresenta um aumento da irregularidade da curva, exibindo valores muito superiores a 50 mg.kg^{-1} para determinadas subamostras, e muito inferiores para outras.

FIGURA 7.16 – Gráfico dos teores de Cobre no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

Sob outro formato de representação gráfica destes valores, mediante diagramas que consistem somente nos teores obtidos para as subamostras de topo e base, separadamente, para ambos os períodos de coleta (**FIGURA 7.17**), é reforçada a irregularidade na distribuição dos teores de Cu. Observa-se que o período seco exhibe maior oscilação dos teores, no percurso da drenagem, que as subamostras coletadas no período úmido, tanto para as subamostras de topo como para as de base. No período úmido essa oscilação também ocorre, porém em menor intensidade para ambos os casos (topo e base).

FIGURA 7.17 – Gráfico da variação dos teores de Cu para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do cores de sedimentos

7.4.3 – Distribuição dos teores de Níquel (Ni) nas amostras

Conforme dados apresentados na **tabela 7.7**, os teores de Ni obtidos nas diferentes estações, durante o período úmido de coleta, exibem, como o ocorrido para os metais Cr e Cu, um decréscimo nos teores de Ni, da nascente em direção à foz, partindo de valores acerca de 50 mg.kg⁻¹ para

valores inferiores a 20 mg.kg^{-1} , exceto na subamostra P_9 (**FIGURA 7.18**). Nota-se que, de modo geral, os teores são maiores para as subamostras de topo em relação às de base, sendo que para estas subamostras os valores são sempre inferiores a 30 mg.kg^{-1} , com apenas uma exceção (P_9).

FIGURA 7.18 – Gráfico dos teores de Níquel no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

A visualização gráfica dos teores de Ni obtidas no período seco (**FIGURA 7.19**), permite observar que a distribuição dos teores deste metal mostra-se bastante anômalos, de uma estação para outra, no curso da drenagem. Nota-se que, todos os resultados obtidos para os teores de Ni são inferiores a 50 mg.kg^{-1} , tanto nas subamostras de topo como nas de base. Contrariamente ao observado no período úmido, os teores nas subamostras de base, quando não são muito próximos aos obtidos nas subamostras de topo, são superiores, exceto em P_6 .

FIGURA 7.19 – Gráfico dos teores de Níquel no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

Sob outro formato de representação gráfica destes valores, os diagramas da **figura 7.20** reforçam bem a observação feita na **figura 7.18**, deixando claro que no período úmido, para as subamostras do topo, os teores de Ni observados são superiores aos das subamostras da base. A mesma consideração pode ser apontada para as subamostras da base.

Vale ressaltar que apenas os teores obtidos no período úmido para as subamostras do topo, há clara indicação de decréscimo da nascente em direção à foz.

FIGURA 7.20 – Gráfico da variação dos teores de Ni para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do core de sedimentos

7.4.3 – Distribuição dos teores de Zinco (Zn) nas amostras

Baseando-se nos dados apresentados na **tabela 7.7**, para os teores de Zn, obtidos nas diferentes estações, durante o período úmido de coleta, observa-se que os teores de Zn tanto para as subamostras de topo como para as de base, são crescentes em direção à foz, revertendo esta situação apenas nas estações P₈ e P₉ (**FIGURA 7.21**). Próximo à nascente os teores são em torno de 50 mg.kg⁻¹, atingindo de duas a três vezes esse valor, ao longo do curso da drenagem, decaindo abruptamente em P₈ e P₉.

FIGURA 7.21 – Gráfico dos teores de Zinco no período úmido das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

No período seco, a visualização gráfica da **figura 7.22**, nos permite observar para as subamostras de topo, um padrão crescente da nascente em direção à foz, partindo de valores acerca de 50 mg.kg⁻¹ para valores de até 130 mg.kg⁻¹, mantendo-se muito acima de 100 mg.kg⁻¹.

Nas subamostras de base, no que diz respeito aos valores crescentes para os teores de Zn, é limitado até a estação P₈, a partir desta, decaem os teores em direção à foz.

FIGURA 7.22 – Gráfico dos teores de Zinco no período seco das estações de amostragem selecionadas ao longo do rio Embu-Mirim

Os diagramas da **figura 7.23** exibem teores de Zn para as subamostras de topo de ambos os períodos de coleta, separadamente das subamostras de base, para os mesmos períodos de coleta, facilitando a visualização e permitindo reforçar a idéia de valores crescentes em direção à foz, até a estação P₈, onde esta situação começa a se inverter. Percebe-se ainda, a superioridade nos teores de Zn para as subamostras de topo e base, coletadas no período seco, salvo algumas exceções.

FIGURA 7.23 – Gráfico da variação dos teores de Zn para os períodos úmido e seco das amostras de topo e base do core de sedimentos

8 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base nos resultados apresentados no **capítulo 7**, é realizada a discussão sobre estes, analisando a influência que a granulometria dos sedimentos, os teores de M.O. e os parâmetros físico-químicos, exercem no comportamento químico dos metais pesados analisados.

8.1 – INFLUÊNCIAS NO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO Cr

Para as amostras coletadas no período úmido observou-se que os maiores teores de Cr estão associados com frações granulométricas siltosas e os menores teores com as frações areia/arenito. Para as amostras coletadas no período seco a fração granulométrica areia siltica caracterizou os menores teores de Cr enquanto que os maiores teores enquadraram-se na fração granulométrica siltosa e areia silto argilosa.

Pode-se observar na maioria das subamostras de topo e base do período úmido, forte evidências de comportamento semelhante entre os teores de Cr e M.O. Essa mesma tendência se repete para a maioria das amostras de topo e base do período seco, com exceção das subamostras das estações P₂, P₄, P₈ e P₉.

Nos dois períodos de coleta pode-se notar que os teores de Cr se comportam inversamente aos valores de pH, sendo que estes tendem a sofrer acréscimo de valores de montante para jusante, enquanto os teores de Cr sofrem um ligeiro decréscimo em direção à foz da drenagem. Para o período úmido verificou-se que nas três primeiras estações da drenagem e na estação P₉ há um comportamento inverso entre os teores de Cr e os valores de pH.

Esse mesmo comportamento é observado nas amostras do período seco nas estações P₁, P₇, P₈ e P₉.

Em ambos os períodos de coleta, observaram-se os maiores teores de Cr na estação de amostragem P₁, a única que exibe valores de Eh que a insere em ambiente oxidante.

Considerando os resultados apresentados para os teores de Cr nas diferentes subamostras, fez-se a tentativa de ser estabelecido, quais os parâmetros melhor ou mais, interferem nos campos de estabilidade deste metal. Para tal, foram construídos e projetados as condições de pH e Eh obtidos nas coletas e lançados nos diagramas de equilíbrio de Brookins (1988). Vale lembrar que estes diagramas foram elaborados em condições elaboradas de laboratório, situação esta que não ocorre em sistemas naturais (**FIGURA 8.1 e 8.2**).

• amostras de topo

• amostras de base

FIGURA 8.1 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período úmido para o Cr

FIGURA 8.2 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período seco para o Cr

Apesar das restrições, anteriormente citadas, observa-se com este procedimento, para o metal Cr, nessas condições físico-químicas, que em ambos os períodos de coleta, para as amostras de topo e base, o elemento Cr, deve estar no campo de equilíbrio do Cr_2O_3 , sugerindo insolubilidade deste elemento nas condições apresentadas, tal como sugerem os diagramas de equilíbrio resultantes (**FIGURA 8.1 e 8.2**).

Da construção de diagramas de correlação (**Anexo II**) nota-se que para o Cr, houve correlação positiva (83%), com os teores de M.O. no período úmido e (91%), no período seco. Através das matrizes de correlações pôde-se observar que o pH está inversamente correlacionado com os teores de Cr (-77%), no período seco.

A fração granulométrica que melhor se correlacionou com os teores de Cr foram as frações silte e argila, obtendo-se nestes casos, 68% e 98%, respectivamente.

8.2 – INFLUÊNCIAS NO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO Cu

Nota-se no período úmido, forte relação entre as frações granulométricas mais finas e os maiores teores de Cu, observadas nas estações de amostragem P_1 , P_3 , P_6 e P_7 . Para os menores teores obtidos de Cu, há indícios bastante sugestivos de relação com as frações granulométricas das areias. No período seco verifica-se que os menores teores estão relacionados com as frações granulométricas arenosas, mas não apresenta relação definida entre os maiores teores de Cu e as frações granulométricas mais finas.

Com exceção das estações de amostragem P_3 e P_9 do período úmido, as demais apresentam teores maiores de Cu nas subamostras de topo em relação as subamostras de base. As amostras de topo exibem valores de

pH que as incluem em ambientes alcalinos, com exceção das estações P_1 e P_4 e as de base em ambientes ácidos, salvo a estação P_8 .

As amostras coletadas no período úmido exibem grande similaridade com os teores obtidos de M.O., observando-se que conforme aumenta os teores de M.O., aumenta os teores deste metal, o que não ocorre nas subamostras coletadas no período seco.

No período seco os teores de Cu são maiores para as subamostras de base em relação as subamostras de topo, salvo as estações P_2 , P_6 e P_{10} , sendo os resultados obtidos de pH para estas subamostras de base incluídas em ambientes ácidos ou ligeiramente alcalinos.

Na tentativa de estabelecer os parâmetros físico-químicos que mais interferiram no campo de estabilidade deste metal, construiu-se e projetou-se as condições de pH, Eh e os teores de Cu, obtidos durante as diferentes coletas para as subamostras de topo e base, lançando-os nos diagramas de equilíbrio de Brookins (1988). É oportuno, ressaltar novamente, as condições em que estes diagramas foram elaborados, afim de justificar possíveis condições pouco prováveis para o campo de estabilidade para o metal Cu (**FIGURA 8.3 e 8.4**).

• amostras de topo

• amostras de base

FIGURA 8.3 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período úmido para o Cu

FIGURA 8.4 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período seco para o Cu

Com exceção das subamostras de base do período úmido e topo do período seco da estação de amostragem P₁, onde há uma tendência maior do metal encontrar-se no campo de equilíbrio do Cu₂O. Entretanto, para as demais subamostras de ambos os períodos de coleta, o resultado obtido é pouco satisfatório para que haja semelhanças quanto ao campo de estabilidade no qual o Cr teria uma maior tendência de se encontrar, devido a razões anteriormente citadas (**FIGURA 8.3 e 8.4**).

Com base nas matrizes de correlações (**ANEXO II**) notou-se correlação positiva dos teores de Cu com os teores de M.O. (88%) no período úmido, para as subamostras de topo. As frações granulométricas silte e argila apresentaram para as subamostras de topo e base do período úmido uma correlação positiva de 79% com os teores de Cu.

8.3 – INFLUÊNCIAS NO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO NI

Os maiores teores de Ni para as subamostras coletadas nos períodos úmido e seco apresentam-se associadas às frações granulométricas siltosa e argilosa, com exceção da estação P₉ do período úmido e P₅ e P₇ do período seco, que apresentaram-se no campo granulométrico das areias sílticas.

Os teores de M.O. apresentaram comportamento similar com a maioria das subamostras de topo e base do período úmido, o que não ocorreu no período seco, onde teores de Ni muito próximos de algumas subamostras apresentaram teores altos de M.O. enquanto outras com aproximadamente os mesmos teores do metal Ni exibem resultados que, referem-se a ambientes pobres em M.O.

Em relação aos valores obtidos para o Eh observa-se uma similaridade com os teores de Ni apenas no período úmido. Os valores de Eh do sedimento, coletados nos períodos úmido e seco, apresentaram-se projetados nos diagramas de equilíbrio de Brookins, juntamente com os teores deste metal e os valores de pH x Eh, para todas as subamostras (**FIGURA 8.5 e 8.6**).

• amostras de topo

• amostras de base

FIGURA 8.5 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período úmido para o Ni

FIGURA 8.6 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período seco para o Ni

Observando-se a projeção dos valores de pH, Eh e teores de Ni nos diagramas de equilíbrio acima demonstrado, limitando as condições de construção dos mesmos, o Ni exibiu para todas as subamostras, de topo e base, de ambos os períodos de coleta, uma grande tendência de apresentar-se no campo de equilíbrio do Ni^{2+} (**FIGURA 8.5 e 8.6**).

A construção de matrizes de correlações com valores de significância de 5%, indicam que, o níquel exibiu correlações significativas

quando comparados apenas com os teores de M.O. (75% e 73%), nos períodos úmido e seco, respectivamente (**ANEXO II**).

8.4 – INFLUÊNCIAS NO COMPORTAMENTO QUÍMICO DO Zn

A granulometria dos sedimentos parece não estar influenciando a concentração de Zn nas diferentes estações amostradas, pois subamostras de sedimentos classificadas como areia siltica apresentaram teores de Zn muito próximos aos apresentados em subamostras pertencentes ao campo granulométrico do silte e da argila.

Os teores de M.O. parecem não apresentar uma forte influência no comportamento dos teores de Zn em nenhum dos períodos coletados. Pode-se observar claramente que os teores altos de M.O. apresentam praticamente os mesmos teores de Zn das amostras coletadas em ambientes com baixos teores de M.O.

Os valores de pH para as subamostras coletadas no período úmido demonstram haver relacionamento inverso para com os teores de Zn obtidos, quando da verificação dos teores do metal Zn, contrariamente aos valores de pH. Já para as subamostras coletadas no período seco, os valores de pH são correlacionáveis com os teores de Zn.

Os valores de Eh mostraram-se inversamente concordantes com os teores de Zn para as subamostras do período úmido, ou seja, teores maiores de Zn apresentaram valores menores de Eh e concordante para a maioria das amostras do período seco.

Mediante as mesmas limitações na utilização deste diagramas, anteriormente citadas, projetou-se nos diagramas de equilíbrio de Brookins (1988), os valores de pH e Eh, juntamente com os teores de Zn obtidos durante

a amostragem, em ambos os períodos de coletas, para as subamostras de topo e base (FIGURA 8.7 e 8.8).

• amostras de topo

• amostras de base

FIGURA 8.7 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período úmido para o Zn

FIGURA 8.8 – Diagrama pH x Eh para as subamostras de topo e base do período seco para o Zn

O metal Zn foi o mais variável de todos os metais analisados. Para as subamostras de topo do período úmido da estação P₁, os diagramas obtidos, sugerem que este metal encontra-se no campo de equilíbrio do Zn²⁺. As subamostras das estações P₄ P₇ e P₈ sugerem uma tendência maior de estarem no campo de equilíbrio do ZnS e as demais subamostras no campo do ZnCO₃, ambos insolúveis. Para as subamostras de base das estações P₁ e P₆, os diagramas sugerem que este metal, encontra-se no campo de equilíbrio do Zn²⁺, as da P₈ no campo do ZnCO₃, enquanto que as demais no campo de equilíbrio do ZnS (FIGURA 8.7).

No período seco, os diagramas indicam que, as subamostras de topo estáveis no campo de equilíbrio do ZnS, são as P₂, P₆ e P₉ e no campo de

equilíbrio do ZnCO_3 , as subamostras P_7 e P_{10} . As demais subamostras tendem a estar no campo do Zn^{2+} . Na base, com exceção das subamostras das estações P_2 e P_5 que tendem a estar no campo de equilíbrio do ZnS , as demais apresentam-se no campo do Zn^{2+} (**FIGURA 8.8**).

As matrizes de correlações (**ANEXO II**) mostraram para o pH, correlações positivas (75%) em relação aos teores de Zn, para as subamostras coletadas no período seco, e correlação negativa (- 90%) para as subamostras coletadas no período úmido. A correlação apresentou-se negativa (-69%) para os valores de Eh em relação aos teores de Zn, para as subamostras de topo do período seco.

8.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste item são estabelecidas algumas associações entre o comportamento químico dos metais pesados Cr, Cu, Ni e Zn, já discutidos neste capítulo, e outros fatores que possam estar influenciando na maior ou menor concentração destes elementos, nas diferentes subamostras.

A partir da análise das curvas de teores dos metais pesados Cr, Cu e Ni, para as diferentes subamostras obtidas no período úmido, verifica-se a diminuição dos teores em direção à foz. Tal aspecto pode estar sugerindo uma irregularidade na disponibilidade dos metais analisados a partir de uma possível fonte emissora (**FIGURAS 7.12, 7.15 E 7.18**, respectivamente). Este comportamento pode ainda ser resposta de uma remoção de uma estação de coleta para outra, por intermédio do fluxo da drenagem, neste período, dos sedimentos contendo metais.

No período seco, as curvas obtidas para os teores destes metais pesados, apresentam concentrações de metais distribuídas de forma irregular ao longo da drenagem, com o aumento dos teores focalizados em

determinadas estações. Esta consideração reforça a possibilidade de irregularidades em prováveis fontes de emissão destes metais pesados ao longo do seu curso.

Com base nesta linha de raciocínio, é bastante plausível a sugestão de fontes antrópicas de emissão dos metais Cr, Cu e Ni, nas estações de maiores concentrações destes metais observados no período seco.

Diferentemente do comportamento observado para os metais Cr, Cu e Ni, o Zn exibe valores crescentes em direção à foz, o que reforça a idéia da contribuição industrial e urbana para este metal, observados os períodos de coleta úmido e seco.

A disponibilidade da fonte dos metais pesados, aqui estudados, é indiscutivelmente fator fundamental na interpretação do comportamento dos mesmos. O **anexo III** exibe a representação das estações de amostragem, ressaltando as que apresentaram os maiores teores de metais, ao longo do curso do rio. Nota-se que para os diferentes períodos de coleta, as estações portadoras dos maiores teores de metais do período úmido, surgem, no período seco, na mesma situação, tanto para as subamostras de topo como para as de base. Há de ser lembrado algumas restrições existentes para as amostras de base, em função das diferenças nos *cores* dos sedimentos, como anteriormente mencionado.

Comparando-se os teores de Cr, Cu, Ni e Zn encontrados nas amostras coletadas (**CAPÍTULO 7**), verifica-se a seguinte ordem decrescente de teores $Zn > Cr > Cu > Ni$, sugerindo maior emissão destes metais, a partir de uma provável fonte, nesta mesma ordem.

Considerando que os limites de concentração para os metais pesados nos sedimentos obtidos apresentam valores específicos para as condições nas quais estes sedimentos foram coletados e que não há nenhum padrão nacional para os mesmos, optou-se por utilizar valores de referência

propostos em ISQG (*Interim Sediment Quality Guideline*) e PEL (*Probable Effect Level*), como critério comparativo da qualidade destes sedimentos, quanto ao seu conteúdo de metais pesados analisados (**TABELA 8.1**).

TABELA 8.1 – LIMITES ESTABELECIDOS PARA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES, 1999)

Metal	ISQG (mg.kg⁻¹)	PEL (mg.kg⁻¹)
Cr	37,3	90
Cu	35,7	197
Ni	18	36
Zn	123	315

ISQG – *Interim Sediment Quality Guideline*, é a concentração abaixo da qual não se espera que efeitos adversos possam ocorrer (mínimo tóxico).

PEL – *Probable Effect Level*, é a concentração acima da qual efeitos adversos ocorram frequentemente (mais que 50% dos efeitos).

Comparando os limites estabelecidos na **tabela 8.1** com os teores obtidos nesta dissertação para o metal Cr, verifica-se que os teores são maiores que os limites ISQG sugeridos, praticamente em todas as estações amostradas. Em relação aos limites PEL estabelecidos, nenhuma subamostra extrapolou estes valores (**TABELA 8.2**).

TABELA 8.2 – VALORES OBTIDOS NESTA DISSERTAÇÃO, COMPARADOS COM OS LIMITES ISQG E PEL, PARA OS TEORES DE Cr

ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM	PERÍODO ÚMIDO (mg.kg⁻¹)	PERÍODO SECO (mg.kg⁻¹)
P ₁ (topo)	87	67
P ₁ (base)	61	82
P ₂ (topo)	34	56
P ₂ (base)	53	45
P ₃ (topo)	56	81
P ₃ (base)	74	75
P ₄ (topo)	54	42
P ₄ (base)	43	40
P ₅ (topo)	-----	73
P ₅ (base)	-----	72
P ₆ (topo)	57	41
P ₆ (base)	55	29
P ₇ (topo)	54	46
P ₇ (base)	53	53
P ₈ (topo)	48	38
P ₈ (base)	37	41

Continua...

P ₉ (topo)	31	43
P ₉ (base)	50	57
P ₁₀ (topo)	-----	44
P ₁₀ (base)	-----	16
LIMITES ISQG	37,3 (mg.kg⁻¹)	
LIMITES PEL	90 (mg.kg⁻¹)	

Continuação: TABELA 8.2 – Valores Obtidos nesta dissertação, Comparados com os Limites ISQG E PEL, para os Teores de Cr

Utilizando-se dos mesmos padrões, verifica-se para os teores de Cu, que as subamostras das estações P₁, P₃, P₆ e P₇ obtidas no período úmido e P₂, P₃, P₆ e P₇ coletadas no período seco, apresentam teores superiores aos limites ISQG, porém, inferiores aos limites PEL, para todas as subamostras (TABELA 8.3).

TABELA 8.3 – VALORES OBTIDOS NESTA DISSERTAÇÃO, COMPARADOS COM OS LIMITES ISQG E PEL, PARA OS TEORES DE Cu

ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM	PERÍODO ÚMIDO	PERÍODO SECO
	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
P ₁ (topo)	40	24
P ₁ (base)	35	25
P ₂ (topo)	26	36
P ₂ (base)	21	21
P ₃ (topo)	37	62
P ₃ (base)	39	76
P ₄ (topo)	29	25
P ₄ (base)	17	21
P ₅ (topo)	-----	23
P ₅ (base)	-----	23
P ₆ (topo)	36	71
P ₆ (base)	32	26
P ₇ (topo)	37	66
P ₇ (base)	44	75
P ₈ (topo)	19	19
P ₈ (base)	16	22
P ₉ (topo)	24	20
P ₉ (base)	17	27
P ₁₀ (topo)	-----	29
P ₁₀ (base)	-----	23
LIMITES ISQG	35,7 (mg.kg⁻¹)	
LIMITES PEL	197 (mg.kg⁻¹)	

O mesmo procedimento utilizado para o metal Ni demonstrou que este foi o único da lista de metais pesados estudados nesta dissertação, que extrapolou os limites PEL, nas estações P₁, P₃, P₄, P₆ e P₉, coletados no período úmido e P₃, P₅ e P₇ no período seco. Como os valores obtidos para o critério de qualidade PEL são muito superiores aos do ISQG, torna-se óbvio que todos os valores obtidos nestas estações para Ni, superam os limites ISQG. Valores estes, superados também em todas as subamostra de topo e base das demais estações que não excederam os limites PEL, com exceção apenas da subamostra de base da estação P₄ e de topo da estação P₉ (TABELA 8.4).

TABELA 8.4 – VALORES OBTIDOS NESTA DISSERTAÇÃO, COMPARADOS COM OS LIMITES ISQG E PEL, PARA OS TEORES DE Ni

ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM	PERÍODO ÚMIDO	PERÍODO SECO
	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
P ₁ (topo)	56	-----
P ₁ (base)	33	-----
P ₂ (topo)	28	-----
P ₂ (base)	20	-----
P ₃ (topo)	65	26
P ₃ (base)	36	37
P ₄ (topo)	40	-----
P ₄ (base)	17	-----
P ₅ (topo)	-----	31
P ₅ (base)	-----	43
P ₆ (topo)	48	24
P ₆ (base)	40	-----
P ₇ (topo)	27	33
P ₇ (base)	23	41
P ₈ (topo)	26	-----
P ₈ (base)	-----	-----
P ₉ (topo)	17	-----
P ₉ (base)	68	-----
P ₁₀ (topo)	-----	-----
P ₁₀ (base)	-----	-----
LIMITES ISQG	18 (mg.kg ⁻¹)	
LIMITES PEL	36 (mg.kg ⁻¹)	

O Zn não apresentou em nenhuma estação, teores acima dos limites estabelecidos pelo critério PEL e foi o metal que menor apresentou

teores superiores aos limites ISQG, observado nas subamostras de topo e base da estação P₇ do período úmido e nas diferentes subamostras das estações P₃, P₅, P₆, P₇ e P₈, do período seco, como mostra a **tabela 8.5**.

TABELA 8.5 – VALORES OBTIDOS NESTA DISSERTAÇÃO, COMPARADOS COM OS LIMITES ISQG E PEL, PARA OS TEORES DE Zn

ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM	PERÍODO ÚMIDO	PERÍODO SECO
	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
P ₁ (topo)	75	64
P ₁ (base)	54	77
P ₂ (topo)	32	106
P ₂ (base)	41	71
P ₃ (topo)	54	147
P ₃ (base)	107	99
P ₄ (topo)	122	88
P ₄ (base)	49	69
P ₅ (topo)	-----	100
P ₅ (base)	-----	129
P ₆ (topo)	103	130
P ₆ (base)	99	65
P ₇ (topo)	127	119
P ₇ (base)	187	130
P ₈ (topo)	50	132
P ₈ (base)	32	127
P ₉ (topo)	80	112
P ₉ (base)	81	107
P ₁₀ (topo)	-----	111
P ₁₀ (base)	-----	70
LIMITES ISQG	123 (mg.kg⁻¹)	
LIMITES PEL	315 (mg.kg⁻¹)	

Baseando-se nas comparações com os limites para qualidade dos sedimentos propostos em ISQG e PEL, pode-se considerar a seguinte ordem de contaminação para os metais pesados aqui analisados: Ni > Cr > Cu > Zn.

Esta ordem de comprometimento decrescente da qualidade dos sedimentos para metais pesados já fora detectada em Sígolo & Moura (2001) quando da análise somente das subamostras de topo e base coletadas no

período úmido, na fase inicial desta dissertação, utilizando-se os valores de qualidade de sedimentos propostos em ISQG. Neste trabalho, os autores demonstraram que Ni e Cr podiam estar comprometendo a qualidade dos sedimentos, enquanto que Cu e Zn também o estariam, em menor gravidade.

9 – CONCLUSÕES

Os resultados e discussões apresentados nos **capítulos 7 e 8** permite algumas considerações conclusivas acerca do comportamento químico dos metais pesados Cr, Cu, Ni e Zn, nos sedimentos de fundo do rio Embu-Mirim:

Fica demonstrado que a granulometria dos sedimentos influi no comportamento químico do metal Cr, em ambos os períodos de coleta, estando os maiores teores, desse metal, relacionados com a fração granulométrica mais fina. Esse resultado também foi confirmado pelas matrizes de correlações realizadas (68% silte e 99% argila). No período úmido, a granulometria também revelou forte influência no comportamento químico do metal Cu (79% silte e argila). A granulometria tende a influir também no comportamento do Ni, para os períodos úmido e seco (65% e 66%, respectivamente), relacionando maiores teores de Ni com frações granulométricas siltosas. Para o Zn, aparentemente não foi verificado que a granulometria pudesse estar influenciando o comportamento deste metal.

Para os conteúdos de matéria orgânica nas subamostras, verifica-se forte influência sobre o Cr e Ni (83% e 75% no período úmido, respectivamente) e no período seco para o Cr (92%). Para o metal Cu (88%) essa influência mostrou-se visível apenas no período úmido, enquanto que em relação ao Zn não é evidenciada qualquer influência dos teores de matéria orgânica sobre este.

Detectou-se que o pH tem influência inversa nos teores obtidos para Cr, pois quanto maior os valores de pH, menor a concentração deste metal. Como os teores de Cu obtidos acompanham as oscilações observadas nos valores de pH no curso da drenagem também, entende-se que há influência deste sobre o comportamento do Cu, dada a esta similaridade. O Zn também parece estar sendo influenciado pelos valores de pH, principalmente

no período úmido. Quanto maior os teores deste metal menor os valores de pH, ou seja, há uma relação inversa entre Zn e pH. Essa tendência também foi observada na matriz de correlação (-90%). Para o Ni verifica-se que o pH aparentemente não influencia na distribuição ou comportamento deste elemento ao longo da drenagem.

Os valores de Eh obtidos sugerem uma forte influência sobre o comportamento químico do metal Zn. Foi verificado que os valores de Eh eram decrescente em direção à foz, enquanto os teores de Zn aumentavam, para o período úmido, estabelecendo assim uma relação inversa entre Zn e Eh, tal como observado no pH, para este metal. Para os metais Cr, Cu e Ni, aparentemente não houve demonstração de que estes pudessem estar sendo diretamente influenciados pelos valores de Eh dos sedimentos analisados.

Os diagramas de Brookins (1988) permitem vislumbrar os campos de estabilidade dos metais analisados, contidos nos sedimentos, controlados pelos valores de pH e Eh obtidos. Sob determinado aspecto, permitiu para alguns metais, diagnosticar, respeitando as condições naturais encontradas, qual campo de estabilidade cada um dos metais analisados ocupou no diagrama, teoricamente.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram que os teores de metais pesados obtidos na análise dos sedimentos de fundo ressaltam a necessidade de uma atenção maior para este rio, principalmente no que se refere às estações de amostragem P₁, P₃, P₅, P₆ e P₇, onde foram detectados altos teores de metais pesados. Estes teores ultrapassaram, na maior parte das subamostras, os limites propostos em ISQG e, em alguns casos, ultrapassaram também os limites PEL, o que permitiu classificar os metais pesados aqui estudados, no seguinte nível de preocupação: Ni > Cr > Cu > Zn.

10 - ANEXOS

ANEXO I

O valores apresentados no quadro abaixo, referem-se aos tamanhos dos *cores* dos sedimentos, coletados nos períodos úmido (18/04/2000 e 19/04/2000) e período seco (28/09/2000).

ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM	PERÍODO ÚMIDO (cm)	PERÍODO SECO (cm)
	18 e 19/04/2000	28/09/2000
P ₁	19	19
P ₂	50	20
P ₃	16	34
P ₄	20	16
P ₅	—	26
P ₆	15	16
P ₇	60	35
P ₈	15	14
P ₉	20	25
P ₁₀	—	17

ANEXO II

Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos, matéria orgânica, frações granulométricas e teores de metais pesados, do período úmido:

TABELA A – Matriz de correlação das amostras de topo do período úmido.

	PH	Eh	M.O.	A.G.	A.M.	A.F.	A.M.F.	Silte	Argila	Cr	Cu	Ni	Zn
PH	1												
Eh	0,02	1											
M.O.	-0,28	0,23	1										
A.G.	0,68	0,18	-0,72	1									
A.M.	0,11	-0,42	-0,57	0,55	1								
A.F.	-0,77	-0,53	0,22	-0,79	-0,11	1							
A.M.F.	-0,45	-0,04	0,29	-0,74	-0,69	0,59	1						
Silte	-0,43	0,21	0,92	-0,85	-0,77	0,39	0,55	1					
Argila	-0,17	0,16	0,82	-0,78	-0,85	0,31	0,69	0,89	1				
Cr	-0,45	-0,04	0,63	-0,48	-0,18	0,27	-0,07	0,64	0,26	1			
Cu	-0,33	0,54	0,88	-0,48	-0,46	-0,04	0,09	0,79	0,58	0,65	1		
Ni	0,01	0,21	0,75	-0,31	-0,36	-0,03	-0,21	0,65	0,47	0,70	0,66	1	
Zn	-0,90	0,18	0,35	-0,66	-0,37	0,56	0,57	0,56	0,30	0,50	0,48	-0,01	1

n = 7 - nível de significância = 5%

TABELA B– Matriz de correlação das amostras de base do período úmido.

	PH	Eh	M.O.	A.G.	A.M.	A.F.	A.M.F.	Silte	Argila	Cr	Cu	Ni	Zn
pH	1												
Eh	-0,22	1											
M.O.	-0,19	0,69	1										
A.G.	0,90	-0,12	-0,33	1									
A.M.	0,94	-0,05	0,11	0,82	1								
A.F.	-0,13	-0,46	-0,34	-0,34	-0,34	1							
A.M.F.	-0,54	-0,47	-0,55	-0,56	-0,76	0,75	1						
Silte	-0,80	0,56	0,48	-0,63	-0,59	-0,44	0,01	1					
Argila	-0,66	0,55	0,43	-0,44	-0,48	-0,55	-0,15	0,82	1				
Cr	-0,38	0,34	0,83	-0,65	-0,12	0,04	-0,11	0,40	0,26	1			
Cu	-0,50	0,39	0,68	-0,54	-0,25	-0,35	-0,21	0,57	0,79	0,69	1		
Ni	-0,47	0,12	0,06	-0,45	-0,40	-0,06	0,29	0,60	0,07	0,22	-0,10	1	
Zn	-0,54	-0,04	0,22	-0,45	-0,35	-0,45	-0,01	0,60	0,74	0,3	0,76	0,10	1

n = 7 - nível de significância = 5%

Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos, matéria orgânica, frações granulométricas e teores de metais pesados, do período seco:

TABELA C – Matriz de correlação das amostras de topo do período seco.

	Ph	Eh	M.O.	A.G.	A.M.	A.F.	A.M.F.	Silte	Argila	Cr	Cu	Ni	Zn
pH	1												
Eh	-0,87	1											
M.O.	-0,33	0,34	1										
A.G.	-0,11	0,12	0,23	1									
A.M.	0,10	-0,09	-0,37	0,78	1								
A.F.	0,44	-0,35	-0,28	-0,53	-0,35	1							
A.M.F.	0,46	-0,18	-0,01	-0,58	-0,50	0,69	1						
Silte	0,07	-0,32	0,22	-0,55	-0,73	0,12	-0,01	1					
Argila	-0,88	0,79	0,19	-0,24	-0,34	-0,39	-0,34	0,18	1				
Cr	-0,44	0,21	0,49	-0,08	-0,44	-0,53	-0,44	0,68	0,56	1			
Cu	0,32	-0,46	-0,15	-0,52	-0,37	0,03	0,07	0,59	0,01	0,15	1		
Ni	0,20	-0,36	0,34	0,07	-0,09	-0,47	-0,25	0,45	-0,09	0,40	0,70	1	
Zn	0,75	-0,69	-0,32	-0,22	-0,11	0,12	0,26	0,33	-0,54	-0,07	0,59	0,42	1

n = 10 - nível de significância = 5%

TABELA D – Matriz de correlação das amostras de base do período seco.

	PH	Eh	M.O.	A.G.	A.M.	A.F.	A.M.F.	Silte	Argila	Cr	Cu	Ni	Zn
pH	1												
Eh	-0,09	1											
M.O.	-0,62	-0,01	1										
A.G.	0,30	0,16	-0,05	1									
A.M.	0,59	0,25	-0,40	0,42	1								
A.F.	0,55	0,11	-0,78	-0,44	0,17	1							
A.M.F.	0,17	-0,14	0,69	-0,58	-0,48	0,75	1						
Silte	-0,76	-0,50	0,68	-0,19	-0,74	-0,68	-0,12	1					
Argila	-0,72	0,31	0,90	-0,01	-0,50	-0,69	-0,36	0,59	1				
Cr	-0,77	0,18	0,92	-0,01	-0,55	-0,76	-0,36	0,69	0,99	1			
Cu	-0,08	0,24	0,19	-0,01	-0,20	0,03	-0,02	0,04	0,26	0,15	1		
Ni	-0,16	-0,62	0,73	-0,04	-0,32	-0,59	-0,30	0,66	0,42	0,48	0,01	1	
Zn	0,08	-0,26	0,46	-0,18	-0,44	-0,13	0,23	0,26	0,36	0,39	-0,18	0,65	1

n = 7 - nível de significância = 5%

ANEXO III

Estações de amostragem (adaptado de EMPLASA, 1979) com os maiores teores de metais pesados, obtidos nessa pesquisa, na coleta realizada no período úmido

Estações de amostragem (adaptado de EMPLASA, 1979) com os maiores teores de metais pesados, obtidos nessa pesquisa, na coleta realizada no período seco

11- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUDO, E.G. (coord.), (1987). *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). São Paulo, 149 P.
- ALLOWAY, B.J. (1995). *Heavy Metals in soils*. Blackie Academic & Professional. 368 p.
- AUALIITIA, T. U. & PICKERING, W. F. (1998). *Sediment Analysis – Liability of Selectively Extracted Fractions*, Talanta, p. 559-566.
- AZEVEDO, H.L.; MONKEN, H.R. & MELLO, V.P. (1988). Study of Heavy Metal Pollution in the Tributary Rivers of the Jacarepagua Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, Through Sediment Analysis. In: LACERDA, L. D.; SEELIGER, U. & PATCHINEELAM, S. (Eds.). *Metals in Coastal environmental of Latin America*. Berlin, New York: Springer. 297p. p. 21-29.
- BARCELÓ, J. & POSCHENRIEDER, C. (1992). *Respuesta de las Plantas a la Contaminación por metales pesados*. Suelo y Plantas, p. 345-361.
- BEYRUTH, Z. (1991). *Avaliação Ecológica Sanitária de um Lago Marginal ao Rio Embu-Mirim, Itapequerica da Serra, São Paulo. Parâmetros Físicos e Químicos I. Caracterização da Área e Aspectos Climáticos*. Anais do Seminário Regional de Ecologia. São Carlos, SP. p. 9 –107.
- BEYRUTH, Z. (1996). *Comunidade fitoplanctonica da represa de guarapiranga:1991-92. Aspectos ecologicos, sanitarios e subsidios para reabilitacao da qualidade ambiental*. São Paulo, SP. Tese de Doutorado, Faculdade de Saúde Pública. 276 p.

- BEYRUTH, Z.; CALEFFI, S. & MENEZES, L.C.B. (1999) *Impactos Antrópicos e Qualidade Ambiental do Rio Embú-Mirim*. In: Anais do VII Congresso Brasileiro de Limnologia – Florianópolis, Brasil.
- BOHRER, M.B.C. (1995). *Biomonitoramento das lagoas de tratamento terciário do sistema de tratamento dos efluentes líquidos Industriais(SITEL) do Pólo Petroquímico do Sul, Triunfo, RS, através da comunidade zooplanetômica*. São Carlos, SP. Tese de Doutorado – Universidade de São Carlos.
- BROOKINS, D.G. (1988). *Eh - pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, New York. 176 p.
- CALMANO, W. (1996). Metals in sediments: Remobilization and Environmental Hazards. In: MUNAWAR, M. & DAVE, G. *Development and Progress in sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques & Strategies*. SPB Academic Publishing, pp. 1-14.
- CALMANO, W. & FÖRSTNER, U. (Eds.) (1996). *Sediments and Toxic Substances. Environmental Effects and Ecotoxicity*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg. 335 p.
- CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES (1999). *Canadian Sediment Quality for Protection of Aquatic Life*. Canadian Council of Ministers of the Environmental.
- CAPOBIANCO, J.P.R. (coord.) (1998). GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE: SOS MANANCIAS. *Diagnóstico Socioambiental Participativo Preliminar da Bacia do Guarapiranga*. 85 p.
- CARVALHO, N.O. (1994). *Hidrossedimentologia*. CPRM e PETROBRÁS. Rio de Janeiro, 372 p.

- CHEN, S.Y. & LIN, J. G. (2001). *Bioleaching of Heavy Metals from sediment: Significance of pH*. Chemosphere 44, pp. 1093-1102.
- DAVIDSON, C.; THOMAS, R.P.; MCVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. (1994). *Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of the Heavy Metals in Sediments*. Analytica Chemical Acta, p. 277-286.
- DEPINTO, J.V.; WILBERT, L. & PAUL, J.F. (1993). *Transport and Transformation of Contaminants Near the Sediment-Water Interface*. Lewis Publishers is an imprint of CRC Press. 351 p.
- DROPPO, I.G.; JASKOT, C. (1995). *Impact of River Transport Characteristics on Contaminant Sampling Error and Design*. Environmental Science Technology, p. 161-170.
- EMPLASA – Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo (1979). Carta da Região Metropolitana da Grande São Paulo. 2ª Edição.
- EMPLASA – Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo (1994). Plano Metropolitano da grande São Paulo 1994-2010. São Paulo, p. 54-81.
- ESTEVES, F.A. (1988). *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro. Interciência: FINEP. 575p.
- FACETTI, J.; DEKOV, V.M.; VAN GRIEKEN, R. (1998). *Heavy Metals in Sediments from the Paraguay River: a preliminary study*. The Science of the Total Environment, p. 79-86.
- FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, Second edition.

- GIACOMELLI, M.B.O.; LIMA, M.C.; BORTOLUZZI, I.P.; KLUG, M.; STÜPP, V. (2000). *Determinação de Metais Pesados em sedimentos do Rio Tubarão – SC. Engenharia Sanitária e Ambiental. Órgão Oficial de Informação Técnica da ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental)*. Rio de Janeiro, Vol. 5 nº 3 e 4. p. 178-185.
- GOMES, C.B (coord.); FORMOSO, M.L.L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C.V. (1984). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. Secretaria do Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, São Paulo. Editora Edgard Blücher. PRÓ-MINÉRIO.218 p.
- GRAFT, W.L. (1988). *Fluvial Processes in Dryland Rivers*. Springer Series in Physical Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- JANASI, A. V.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.H.G.J. (1995). *A correção do "drift" instrumental em ICP-AES com espectrômetro seqüencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas*. Boletim Científico IG-USP – série científica. Volume 26, p. 45-58.
- LACERDA, L. D.; SEELIGIER, U.; PATCHINEELAM, S. R. (Eds.) (1988). *Metal in Coast of Latin America*. Berlin: Springer-Verlag. 297p.
- LACERDA, L.D.; PAUL, F.F.F.; OVALLE, A.R.C.; PFEIFFER, W.C.; MALN,O. (1990). *Trace Metals in Fluvial Sediments of the Madeira River Watershed, Amazon, Brazil*. The Science of the Total Environmental, p. 525-530.
- LANDIM, P.M.B. (1998). *Análise Estatística de dados Geológicos*. Fundação Editora da UNESP, São Paulo –(Ciência e Tecnologia). 226 p.
- 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 de Mestrado. IPEN – Universidade de São Paulo.

- LIU, W; WANG, W.; WEN, X; TANG, H. (1999). *The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the Le an River*. Environmental Pollution, p. 355-366.
- MALAVOLTA, E. (1994). *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental. Micronutrientes e Metais Pesados: mitos, mistificação e fatos*. Produquímica. São Paulo. 153 p.
- MESTRINHO, S.S.P. (1998). *Estudo de Comportamento Geoquímico dos Metais Pesados nos sedimentos da Região Estuária do Rio Paraguaçu – Bahia*. Dissertação de Doutorado – Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo. 158 p.
- MOORE, J.W. (1991). *Inorganic Contaminants of Surface Water – Research and Monitoring Priorities*. Springer-Verlag New York. 360p.
- MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. (1983). *Heavy Metal in Natural Waters. Applied monitoring and impact assessment*. New York: Springer – Verlag. 271p.
- MOZETO, A.A. (2001). *Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para Metais Pesados: Fundamentos Teóricos e Técnicos para Implementação. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental*. Departamento de Química Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP. 86 p.
- MUDROCH, A. & AZCUE, J.M. (1995). *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Boca Raton: Lewis Publishers, 219 p.
- MUDROCH, A. & MacKNIGHT, S. (1994). *Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. 2nd ed. Boca Raton: Lewis Publishers. 236 p.

- MÜLLER, I.N.J. (1997). *Estudo de Viabilidade Econômica para Empreendimentos na Bacia do Guarapiranga. Relatório Síntese – RF004*. SMA (Secretaria de Estado do Meio Ambiente)/ Consórcio Nacional de Engenheiros Consultores S.A. São Paulo. 16p.
- NATIVIDADE, M. (1998). *Saúde Ortomolecular: Com Depoimento de Pacientes*. Editora Ateniense. São Paulo. 152 p.
- NAVARRA, C. T.; FURTADO, V.V.; EICHLER, B.B.; PRADO, O. R. (1980). *Distribuição da Matéria Orgânica nos Sedimentos Costeiros e nos Solos Hidromórficos do estado de São Paulo*. Boletim do Instituto Oceanográfico, IO/USP, v.29, p. 267-270.
- NRIAGU, J. O. & PACYNA, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. In: MOORE, J.W. (1991). *Inorganic Contaminants of Surface Water – Research and Monitoring Priorities*. Springer-Verlag New York. 360p.
- OLSZEWER, E. (1995). *Tratado de Medicina Ortomolecular*. Nova Linha Editorial, São Paulo.
- PAULA, F.C.F.(1999). *Biogeoquímica de Elementos-Traço dos Sedimentos de uma Bacia de Drenagem numa Área não Impactada da Costa Sudeste Brasileira (Ilha Grande, RJ)*. Dissertação de Doutorado. Universidade de São Carlos. 85 p.
- PHIPPS, D.A. (1981). *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*. Ed. Lepplied Science publishers, London. p 1-54.
- PUCCI, A. (1988). Metals in water and sediments of the Blanca Bay, Argentina. In: LACERDA, L. D.; SEELIGER, U. & PATCHINEELAM, S. (Eds.). *Metals*

in Coastal environmental of Latin America. Berlin, New York: Springer. 297p. p. 9-15.

PUNZ, W.F. & SIEGHART, H. (1993). *The reponse of roots of herbaceares plant species to heavy metals*. EnvironmentalBotanics, p. 85-98.

REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G.(1999). *Água doce no Brasil: Capital Ecológico*. São Paulo. Editora Escrituras , 717 p.

RUSSELL, J.B. (1981). *Química Geral*. Tradutores: SANIOTO, D.L.; NETO, G.O.; CARVALHO, L.R.F.; SEOUD, M. I.; PETRAGNANI, N.; RABOCKAI, T. (Instituto de Química – USP). Editora Makron Books do Brasil, São Paulo. 897 p.

SALOMONS, W.; KERDIJK, H.; PAGEE, H. van; KLOMP, R.; SCHREUR, A. (1988). Behaviour and Impact Assessment of Heavy Metal in Estuarine and Coastal Zones. In: LACERDA, L. D.; SEELIGER, U. & PATCHINEELAM, S. (Eds.). *Metals in Coastal environmental of Latin America*. Berlin, New York: Springer. 297p. p.157-195.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds.). (1995). *Heavy Metals – Problems and Solutions*. Springer – Verlag. Berlin Heidelberg. 413p.

SÍGOLO, J. B.; MOURA, C. L. (2001). *Distribuição de Metais Pesados (Cr, Cu, Ni e Zn) em sedimentos de Fundo do Rio Embu-Mirim-SP*. In: Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Simpósio de Geoquímica das Países do Mercosul, Curitiba, Brasil.

SMA (Secretaria de Estado do Meio Ambiente)/CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), (1998). Programa Guarapiranga. Prime Engenharia, São Paulo. 96 p.

- SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; SILVA, J.C.G.E. (1999). *Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data*. Experimental Pollution, p. 311-323.
- STUMM, W & MORGAN, J.J. (1970). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Printed in the United State of América. 583 p.
- SUGUIO, K. (1973). *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blücher, Editora da Universidade de São Paulo. 317p.
- TSAI, L.J.; YU, K.C.; CHANG, J.S.; HO, S.T. (1998). *Fractionation of Heavy Metals in Sediment Cores from the Ell-Ren River, Taiwan*. Wat. Sci. Tech. Published by Elsevier Science. Vol. 37 nº 6-7, p.217-224.
- TRUCKENBRODT, D. & EINAX, J. (1995). *Sampling Representatively and Homogeneity of River Sediments*. Fresenius J. Anal. Chem., p. 437-443.
- ZOUMIS, T.; SCHMIDT, A.; GRIGOROVA, L.; CALMANO, W. (2001). *Contaminants in Sediments: Remobilisation and Demobilisation*. The Science of the Total Environment 266, p. 195-202.