UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DE ÍONS ASSOCIADOS AO SOLO, SEDIMENTOS,
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS DO DISTRITO INDUSTRIAL
PARQUE DO LAGO – SALTO, SÃO PAULO**

Daniela da Conceição Gamito

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DE ÍONS ASSOCIADOS AO SOLO, SEDIMENTOS,
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS DO DISTRITO INDUSTRIAL
PARQUE DO LAGO – SALTO, SÃO PAULO**

Daniela da Conceição Gamito

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VERSÃO CORRIGIDA

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

A VERSÃO ORIGINAL DESTA DISSERTAÇÃO ENCONTRA-SE NA BIBLIOTECA DO
IGC-USP

São Paulo

2011

Gamito, Daniela da Conceição

Comportamento de íons associados ao solo, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais do Distrito Industrial Parque do Lago – Salto, São Paulo – São Paulo, 2011.

98 fls.:il

Versão corrigida - Dissertação (Mestrado): IGC/USP
Orient.: Raphael Hypolito

1. íons metálicos 2. poluição 3. água 4. solo 5. sedimento

*Dedico este trabalho aos meus pais,
que são exemplos de dedicação,
perseverança e força e ao meu amigo
e orientador Raphael Hypolito.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Raphael Hypolito pela atenção, carinho e dedicação na orientação deste trabalho científico e pela oportunidade de realizar estudos de pós-graduação.

Ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - GSA e ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – CEPAS do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela infraestrutura colocada à disposição.

Ao Professor Teodoro Isnard, que se mostrou maior que apenas o coordenador do programa de pós-graduação, tornou-se um amigo.

A técnica Lúcia Helena do CEPAS que sempre esteve nos apoiando nas atividades desenvolvidas nos laboratórios e na manutenção destes.

As funcionárias Sonia (Soninha), Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo pela preocupação e carinho demonstrados até o momento.

As bibliotecárias Érica e Brenda pela eficiência e paciência.

Aos técnicos Paulo Mori do Laboratório de Fluorescência de Raios X, Flávio do Laboratório de Difração de Raios X e Zé Paulo do Laboratório de preparação de Amostras.

Ao Tadeu do Apoio Acadêmico, que sempre esteve à disposição para ajudar no que fosse necessário.

Ao Professor. Dr. Walter Alves Neves, que fez com que a obrigação na participação no Programa PAE se tornasse uma grande diversão.

Aos Srs. Aparecido e Santo, sondadores do Instituto Geológico, que foram grandes companheiros nos trabalhos de campo.

Ao Sr. Francisco Moschini, grande colaborador em absolutamente todos os trabalhos desenvolvidos no Município de Salto.

As “Meninas do Laboratório” Marisa, Sibele, Janaina, Mariana e Claudinha, por todo o apoio e por me ouvirem.

Aos amigos Antônio Tadashi e Fabricio Dalmas, que sempre me socorreram nos momentos em que precisei.

A amiga Nayra Nicolau por me instalar em seu apartamento e me apresentar a Cidade Universitária.

Ao amigo Marcio Lourenço, grande incentivador de meu ingresso na academia.

A Empresa Metropolitana de águas e Esgoto – EMAE, pelo fornecimento de informações importantes para o trabalho.

Ao Corpo de Bombeiros da cidade de Salto, por me acompanharem em todos os trabalhos desenvolvidos no lago.

A Prefeitura Municipal de Salto pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A minha Família e Vantuil por estarem presentes em todos os momentos e aguentarem meus dias de mau humor.

RESUMO

GAMITO, D. C. Comportamento de íons associados ao solo, sedimentos, águas subterrâneas e superficiais do Distrito Industrial Parque do Lago – Salto, São Paulo. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

No Município de Salto – SP, em um Distrito Industrial ocupado por 21 empresas que desenvolvem atividades diversas, estudou-se o comportamento de íons associados ao solo, águas (subterrâneas e superficiais), sedimentos e resíduos descartados. Foi permitida a coleta de materiais em apenas quatro indústrias do Distrito. O solo foi caracterizado quanto aos seus atributos (análises granulométrica, mineralógica e química) e suas propriedades não são favoráveis a fixação de íons. No solo das indústrias foram detectados em elevadas concentrações bário e fluoreto e em menores teores, íons como cádmio, zinco, chumbo, e cobre. No entanto no solo, em uma das indústrias, associado a área de descarte de resíduos industriais detectou-se grande enriquecimento de bário na forma de sulfato que, em função das condições ambientais, pode se tornar disponível ao meio ambiente. As águas subterrâneas, apresentaram teores muito acima dos valores preconizados pela legislação para os íons ferro e manganês. Nas águas superficiais foram detectados íons comuns a toda área, contudo nenhum acima dos recomendados pelos órgãos ambientais. Nos sedimentos de fundo do lago ressalta-se a presença de ferro e alumínio na forma dos minerais hematita e gibbsita confirmada pela coleta de sedimentos nos baldes coletores instalados no lago.

Palavras-chave: íons metálicos; poluição; água; solo; sedimento

ABSTRACT

GAMITO, D. C. Ions behavior associated to the soil, sediments, groundwater and surface water of the Industrial District Park's Lake – Salto, São Paulo. 2011. 99 f. Dissertation (master's degree) – Geoscience Institute, São Paulo's University, São Paulo.

On the Municipality of Salto – SP, on a Industrial District occupied by 21 companies that develop various activities, it was studied the behavior of ions associated to the soil, water (underground and surface), sediments and discarded residues. It was allowed the gathering of materials only on four of the District industries. The soil was characterized regarding its attributes (granulometric analysis, mineralogical and chemical). Its properties aren't favorable to ion fixation. In the industries soil, elevated concentrations of barium and fluoride were detected, ions as cadmium, zinc, lead and copper were also detected, but on a lesser degree. However in the soil, of one of the industries, associated with the discard area of industrial residues it was detected a high enrichment of barium in the form of sulfate which, according to the environmental conditions, may become available to the environment. In the underwater the ions of iron and manganese presented themselves on above the recommended levels. In surface water it was detected ions common to the whole area, however none above the recommended by the environmental organs. In the sediments on the bottom of the lake stands out the presence of iron and aluminium in the form of hematite and gibbsite minerals. Confirmed by the collecting of sediments in buckets installed in the lake.

Key-words: metallic ions; pollution; water; soil; sediments

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Localização do Município de Salto.....	12
Figura 3.2	Localização do Parque do Lago e Distrito Industrial.....	13
Figura 4.1	Localização e geologia geral da área de estudo.....	21
Figura 5.1	Médias mensais históricas do pluviômetro Porto Góes da EMAE – SP, de 1999 à 2009.....	26
Figura 6.1	Localização dos poços de monitoramento no Parque do Lago no Município de Salto-SP.....	28
Figura 6.2	Perfuração do poço 03 com trado manual tipo caneco (4’’).....	29
Figura 6.3	Assentamento de pré-filtro, no fundo do poço 04.....	29
Figura 6.4	Poço de monitoramento com tampão móvel e cadeado.....	30
Figura 6.5	Caixa de proteção sanitária e tampa de aço.....	30
Figura 6.6	Perfis esquemáticos construtivos dos poços com indicações da	
(a) a (h)	profundidade, descrições de campo, nível freático e localização.....	31
Figura 6.7	Mapa Potenciométrico – Parque do Lago – Salto/SP.....	35
Figura 6.8	Localização dos pontos de coletas de águas superficiais no Lago do Parque do Lago-Salto/SP e Rio Tietê.....	36
Figura 6.9	Coleta de água superficial com amostrador de cabo longo.....	37
Figura 6.10	Coleta de água subterrânea com amostrador do tipo Bailer.....	37
Figura 6.11	Vista aérea do Parque do Lago com indicação dos locais de coleta de sedimento.....	39
Figura 6.12	Amostragem de sedimento de fundo no Lago.....	40
Figura 6.13	Amostra de sedimento de fundo do ponto 03 do lago do Parque do Lago.....	41
Figura 6.14	Frações retiradas das diferentes porções da amostra de sedimento de fundo	
(a) e (b)	do ponto 04.....	41
Figura 6.15	Esquema das vistas lateral e frontal da amostra que deve ser tratada para exames.....	42
Figura 7.1	Classificação de grãos dos solos do Parque do Lago.....	45
Figura 7.2	Difratograma representativo das amostras de solos do Parque do Lago.....	46
Figura 7.3	Resíduo de material fundido.....	55
Figura 7.4	Pó de cor branca das lâmpadas fluorescentes descartado.....	55
Figura 7.5	Mistura de materiais descartados diretamente no solo.....	55
Figura 7.6	Recipiente descartado com restos de material da indústria.....	56

Figura 8.1	Localização dos pontos de coletas de águas do lago do Parque do Lago-Salto/SP e do Rio Tietê.....	60
Figura 9.1	Distribuições verticais de partículas encontradas em corpos hídricos	66
Figura 9.2	Diagrama da distribuição da velocidade, concentração de sedimentos e descarga sólida em corpos	67
Figura 9.3	Pontos de localização dos baldes coletores de sedimento	69
Figura 9.4	Balde coletor	70
Figura 9.5	Bóia de identificação dos experimentos realizados no lago	70
Figura 10.1	Difratograma representativo das amostras de sedimentos coletadas no Parque do Lago-Salto/SP.....	73
Figura 11.1	Diagrama pH/Eh das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1	Cotas altimétricas (m) dos poços de monitoramento e lago do Parque do Lago – Salto/SP e Rio Tietê.....	35
Tabela 7.1	Análises granulométricas das amostras de solos do Parque do Lago.....	44
Tabela 7.2	Valores de pH dos solos do Parque do Lago.....	47
Tabela 7.3	Capacidade de troca catiônica, matéria orgânica (m.o), saturação por bases (v) e saturação por alumínio (m) dos solos do Parque do Lago.....	47
Tabela 7.4	Composição química de elementos maiores das amostras de solo do Parque do Lago Salto/SP.....	50
Tabela 7.5	Composição química de elementos - traço das amostras de solo do Parque do Lago Salto/SP.....	50
Tabela 7.6	Composição química de elementos maiores das amostras de solos das Indústrias do Distrito Industrial Parque do Lago Salto/SP.....	51
Tabela 7.7	Composição química de elementos traço das amostras de solo das Indústrias do Distrito Industrial Parque do Lago Salto/SP.....	51
Tabela 7.8 (a) e (b)	Resultados analíticos extrações do solo do Parque do Lago, com água destilada (a) e solução nítrica (b).....	52
Tabela 7.9 (a) e (b)	Resultados analíticos extrações dos solos das indústrias do Distrito Industrial do Parque do Lago com água destilada (a) e solução nítrica (b)..	53
Tabela 8.1	Análises químicas das águas do Parque do Lago – Salto/SP e do Rio Tietê.....	61
Tabela 8.2	Parâmetros químicos e físico-químicos do lago e Rio Tietê	61
Tabela 8.3	Resultados das análises químicas realizadas nas águas subterrâneas dos poços no Parque do Lago – Salto/SP.....	62
Tabela 8.4	Parâmetros físico-químicos das águas dos poços de monitoramento.....	62
Tabela 9.1	Resultados analíticos das extrações nítricas realizadas nos sedimentos.....	70
Tabela 10.1	Composição química de elementos maiores das amostras de sedimentos....	75
Tabela 10.2	Resultados analíticos dos elementos traço das amostras de sedimentos	76
Tabela 10.3	Resultados analíticos das extrações nítricas dos sedimentos de fundo.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1	Atividade, principais resíduos gerados e possíveis fontes poluidoras das Indústrias instaladas no Distrito Industrial Parque do Lago – Salto/SP.....	18
Quadro 7.1	Análise de Poeira fosforosa.....	58

Sumário

Agradecimentos.....	02
Dedicatória.....	04
Resumo.....	05
Abstract.....	06
Lista de figuras.....	07
Lista de quadros.....	08
Lista de tabelas.....	09
Sumário.....	10
1. Introdução.....	12
2. Objetivos.....	15
3. Caracterização da área de estudo.....	16
4. Geologia.....	21
5. Clima.....	25
6. Materiais e métodos.....	27
6.1 Atividades de campo.....	27
Poços de monitoramento.....	27
Coleta de águas (subterrânea e superficial).....	36
Coleta de sedimentos lacustres.....	38
6.2 Trabalhos laboratoriais.....	43
7. Solos.....	44
7.1 Caracterização textural.....	44
7.2 Análise mineralógica.....	45
7.3 pH do solo.....	46
7.4 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	47
7.5 Análises químicas.....	49
7.6 Extrações iônicas.....	52
7.7 Indústria π	54
8. Águas.....	60
8.1 Águas superficiais.....	60
8.2 Águas subterrâneas.....	61
9. Avaliação da qualidade de lagos.....	63
9.1 Lagos.....	63
9.2 Sedimentos lacustres.....	65
9.3 Qualidade de sedimentos.....	71
10. Sedimentos do lago.....	74
10.1 Análise mineralógica.....	74
10.2 Análise química.....	75
10.3 Extrações nítricas.....	76
11. Íons metálicos de interesse.....	78
Bário.....	78
Manganês.....	80
Ferro.....	83
12. Considerações gerais.....	87

13. Conclusão.....	91
14. Referências.....	93

1 – INTRODUÇÃO

A água doce disponível para seres humanos, animais e plantas não está igualmente distribuída na superfície do Planeta. Anualmente, nas diferentes regiões do globo, mesmo entre as estações do ano, ocorrem grandes diferenças nos níveis pluviométricos.

No Brasil observam-se médias pluviométricas elevadas na porção oeste da Amazônia e na Serra do Mar. O Município de Mogi das Cruzes no estado de São Paulo, por exemplo, chegou registrar média pluviométrica anual de 4400 mm. Por outro lado, no Vale do Rio São Francisco, no sertão nordestino, registram-se médias pluviométricas anuais inferiores à 500 mm, como ocorre no Município de Cabeceiras no Estado da Paraíba com média pluviométrica anual de 279 mm (ANA, 2009).

Em áreas urbanas, especialmente industriais, instaladas em locais com baixa pluviosidade, em função da disponibilidade de água, ocorre uma competição cada vez mais intensa para sua obtenção, demandando mudanças no gerenciamento dos recursos hídricos. Rios e reservatórios, de modo geral, representam as fontes mais valiosas de água potável para a população, no entanto são extremamente vulneráveis à poluição.

Dependendo das propriedades de suas águas, os lagos podem ser fontes de abastecimento para consumo humano e para outras finalidades devendo no entanto, também ser levada em conta suas dimensões, capacidade de recarga, localização etc. No meio natural existem lagos que são verdadeiros equilibradores ecológicos naturais e que servem também para a pesca e recreação.

Tanto em países desenvolvidos como em países sub-desenvolvidos os problemas de eutrofização em corpos d'água, na maioria das vezes decorrem como consequência do desenvolvimento industrial e crescimento da população.

A necessidade do crescimento agrícola para o abastecimento da população, a construção de sistemas de irrigação e drenagem, aliados ao emprego indiscriminado de fertilizantes e pesticidas, o desflorestamento e implantação de fábricas em áreas próximas à lagos e reservatórios, quase sempre causa eutrofização desses sistemas.

Em países desenvolvidos que possuem o gerenciamento ambiental eficiente, muitos lagos e seus mananciais são com prioridade protegidos de processos de eutrofização. Em muitos países são necessárias políticas adaptadas em escala nacional que resguardec o meio ambiente, além de diretrizes para um gerenciamento ambiental seguro, como ferramenta de preservação dos recursos hídricos.

Associados à contaminação ambiental, ocorrem quase sempre os termos elementos-traço e metais pesados que, em suas várias formas iônicas ou moleculares, podem representar o papel de poluentes dos solos, sedimento e águas (subterrâneas e superficiais).

O estudo do comportamento hidrogeoquímico de espécies químicas associadas às transformações resultantes da disposição de resíduos industriais em solo de clima tropical, implica em importante contribuição ao entendimento das consequências ambientais resultantes das ações antrópicas. Este foi o principal motivo para estudos do comportamento de agentes poluentes associados à indústrias e a um lago no Município de Salto.

Salto dista aproximadamente 110 km da Capital Paulista, ocupa uma área de 160 km² e aproximadamente 80 % de sua área é urbanizada. É uma cidade reconhecida por se constituir em importante centro industrial do Estado (Prefeitura Municipal Estância Turística de Salto, 2008).

Neste Município tem-se uma área destinada ao lazer e visitação pública denominada Parque do Lago. Este parque está situado dentro de um Distrito Industrial com mesmo nome, que possui mais de 20 indústrias, a maioria em plena atividade. As áreas ocupadas pelas indústrias

localizam-se na porção mais alta da área e a parte mais baixa corresponde ao parque que é destinado ao lazer, visitação pública e em épocas de chuva pode sofrer inundação.

O parque em sua menor cota possui um lago que recebe toda água pluviométrica do Distrito Industrial e que, por ocasião de chuvas pode desaparecer.

De acordo com levantamentos de dados realizados junto à Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, no Bairro Distrito Industrial Parque do Lago existem cadastradas 21 indústrias, dentre as quais podem-se destacar a de fabricação de lâmpadas fluorescentes, anodização metálica, fabricação de pré-moldados com descarte aparas metálicas, fabricação de lonas de pastilhas de freio, marmoraria, fabricação de peças usinadas, etc. Para a realização deste trabalho e coleta de amostras foi possível acesso apenas a quatro delas, a que fabricava lâmpadas fluorescentes, usinagem em geral, estamparia de metais e fabricação de matrizes para rotogravuras.

Todas as indústrias localizam-se cerca de 100 a 200 m do lago e são separadas deste por uma rua asfaltada seguida de uma área verde com árvores, arbustos e grama.

Para a realização deste trabalho foram estudados atributos do solo, com análises texturais, mineralógicas e químicas, propriedades das águas subterrâneas e superficiais, analisando os constituintes maiores e traço e a interação entre eles.

Os resultados devem auxiliar os órgãos ambientais municipais na proposição de medidas mitigadoras que resguarдем a qualidade ambiental do Parque do Lago.

2 – OBJETIVOS

Detectar e quantificar os íons associados ao solo, sedimentos e águas (subterrâneas e superficiais) do Distrito Industrial Parque do Lago.

Estudar o comportamento hidrogeoquímico dos íons nas áreas contaminadas ou potencialmente contaminadas pela disposição inadequada de resíduos industriais do Distrito Industrial.

Fornecer elementos para orientar os órgãos públicos na fiscalização da área e auxiliar com dados para estabelecer leis objetivando a preservação da área.

misto, no centro da cidade e ao longo dos Rios Jundiá e Tietê e ainda Núcleo industrial Arlet, ao longo da Rodovia Hilário Ferrari, Região do Buru.

A área objeto de estudo deste trabalho, o Distrito Industrial Parque do Lago, situa-se à margem esquerda da Rodovia do Açúcar, em direção a Capivari, no entroncamento de entrada de Salto, km 37 (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Localização do Parque do Lago e Distrito Industrial (Google Earth, 2006).

No Distrito Industrial Parque do Lago existem 21 indústrias de atividades variadas, como as de tratamento de metais, equipamentos eletro-eletrônicos, de produção de enzimas alimentícias, fabricação de lonas para freios automotivos gerando resíduos de amianto etc. No Quadro 3.1 é apresentada a lista das 21 indústrias instaladas no Distrito Industrial Parque do Lago, com suas atividades, principais resíduos gerados e fontes poluentes. As quatro indústrias que permitiram acesso para coleta de materiais para estudos receberam as seguintes denominações α , β , γ e π .

Quadro 3.1 – Atividade, principais resíduos gerados e possíveis fontes poluidoras das Indústrias instaladas no Distrito Industrial Parque do Lago – Salto/SP.

Indústria	Atividade	Principais Resíduos Gerados	Fontes poluidoras
1	Usinagem	Óleos utilizados na usinagem de metais e como lubrificantes de máquinas e águas de lavagem de pisos e equipamentos.	Óleos utilizados na usinagem de metais e como lubrificantes de máquinas e águas de lavagem de pisos e equipamentos.
2	Edição de livros em geral	Aparas de papéis	-
3	Fabricação de pré-moldados de concreto	Aparas de metais	-
4	Fabricação de lonas e pastilhas de freio	Resíduos sólidos de amianto	Resíduos sólidos de amianto e óleo de alvenaria
5	Fabricação de enzimas preparadas e tecidos	Caixas de papelão e madeiras e estopas utilizadas na limpeza de equipamentos	-
6	Serviço de usinagem (torno e fresa)	Sucata de materiais ferrosos e óleo de corte e usinagem usado	Óleo de corte e usinagem usado
7	Comércio atacadista de produtos gráficos	-	-
8	Serviços de marmoraria e cantaria	-	Pó de mármore
9	Fabricação de peças usinadas	Cavacos de ferro, resíduos de grafite, óleo utilizado como fluido hidráulico, óleo usado contaminado em isolamento térmico ou refrigeração.	Óleo utilizado como fluido hidráulico, óleo usado contaminado em isolamento térmico ou refrigeração.
10	Armazenagem de colchões	-	-
11	Fabricação de materiais refratários	-	-
12	Fabricação de aparelhos receptores rádio e televisão e de reprodução	-	-
13	Fabricação de artefatos de plástico	-	-
14	Fabricação de artesanatos argila	-	-
15	Fabricação de pastas de material plástico	Aparas de papel e papelão	-
16	Serviços de usinagem (torno, fresa)	Óleos utilizados na usinagem de metais e como lubrificantes de máquinas e águas de lavagem de pisos e equipamentos.	Óleos utilizados na usinagem de metais e como lubrificantes de máquinas e águas de lavagem de pisos e equipamentos.

Continua

Quadro 3.1 – Atividade, principais resíduos gerados e possíveis fontes poluidoras das Indústrias instaladas no Distrito Industrial Parque do Lago – Salto/SP.

Indústria	Atividade	Principais Resíduos Gerados	Fontes Poluidoras
17	Serviço de anodização.	Lodos de tratamento de águas residuárias de revestimento de alumínio por conversão química	Armazenagem de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico em solo sem pavimentação e bacia de contenção em área descoberta
α	Industrialização de peças, caldeiras, usinagem em geral, industrialização de estruturas metálicas	Sucata de materiais ferrosos e não ferrosos, borras de graxa e tinta de pintura e estopas utilizadas na limpeza de equipamentos	Borras de graxa e tinta de pintura
β	Estamparia de metais, fabricação de agendas, folhetos, bilhetes e cheques	Sobras de chapas, sucatas de materiais ferrosos, sobras e aparas de papel	Água utilizada no processo de polimento de metais sofre decantação primária e é infiltrada no solo.
γ	Fabricação de matriz para impressão (rolo para rotogravura)	Efluentes de banhos de cromo, níquel e cobre	Efluentes de banhos de cromo, níquel e cobre
π	Fabricação de luminárias e equipamentos de iluminação	Sucatas de ferro alumínio e latão	-

Cetesb, 2008.

No Bairro Distrito Industrial Parque do Lago situa-se o “Parque do Lago”, com área de aproximadamente 200 000 m² e já a cerca de 20 anos é destinado ao lazer e visitação pública, contando com pista de cooper, ciclovia etc .

O parque possui flora com vegetação que varia de gramíneas a vegetação com porte arbóreo. A avifauna do parque é abundante, onde durante os trabalhos de campo puderam ser observados espécimes de andorinhas (*Pigochelidon cyanoleuca*), biguás (*Phalacrocorax brasilianus*), tico-tico (*Zonotrichia capensis*), sabiá-laranjeira (*Turdus rufiventris*), bem-te-vi (*Pitangus sulphuratus*), gavião caracará (*Caracara Plancus*), gansos (*Anser anser* e *Anser cygnoides*) entre outras espécies.

O parque possui um lago marginal de origem natural com um espelho d’água de 75 000 m², distando menos de 100 m da margem direita do Rio Tietê. Atualmente o lago tem uso restrito a harmonização paisagística. Durante os trabalhos de campo verificou-se que este se trata de um lago raso, atingindo profundidade máxima de 1,20 m. Neste lago também ocorria

o desenvolvimento abundante três espécies de macrófitas: *Pistia stratiotes*, *Salvinia auriculata* e *Bidens laevis*, que são recolhidas pela Prefeitura Municipal.

4 - GEOLOGIA

A área de estudo situa-se na borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná, onde sedimentos do Subgrupo Itararé (Permo-Carbonífero) encontram-se em contato e recobrem o Embasamento Cristalino (pré-Cambriano) representado, nesta região, por dois domínios de rochas separados pela zona de cisalhamento Jundiuvira e pela falha regional de Itu (Almeida et al., 1981) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Localização e geologia geral da área de estudo (Bristrichi *et al.*, 1981).

No domínio norte predominam gnaisses com intercalações de quartzitos, xistos, anfibolitos, gonditos e metaultrabasitas, rochas de médio a alto grau metamórfico do Complexo Amparo (Hasui et al., 1981; Schobbenhaus Filho, 1984; Neves, 2005). No domínio sul, ocorrem rochas de baixo a médio grau metamórfico do Grupo São Roque, representadas por quartzitos, filitos, metarenitos, metarritmitos, e rochas calcossilicáticas e metavulcânicas intercaladas em camadas e lentes (Hasui et al. 1981, 1984; Neves, 2005).

Ainda compondo o embasamento, ocorrem intrusões granitóides (Neoproterozóico/ Paleozóico) encaixadas nos gnaisses e migmatitos, dentre os quais o Complexo Granitóide Itu (Pascholati, 1990; Galembeck et al. 1997, 2001).

As rochas sedimentares do Subgrupo Itararé correspondem à Unidade Basal e mais espessa do Grupo Tubarão, podendo sobrepor diretamente o Embasamento, ou os sedimentos da Fm. Furnas (Devoniano). A espessura do Gr. Tubarão chega a 1000 m no centro da bacia do Paraná; nas proximidades de Itu atinge 300 m diminuindo expressivamente em direção a leste (Oda, 1998).

Estes sedimentos depositaram-se em ambiente glácio-marinho e se consolidaram em litotipos variáveis e descontínuos representados por intercalações e associações de arenitos, siltitos, folhelhos, argilitos, diamictitos e ritmitos. A falta de camadas contínuas e guias, bem como a variabilidade dos ambientes de sedimentação dificultam a subdivisão do Subgrupo-Itararé. Propostas de associações litológicas e divisão estratigráfica, contudo, foram apresentadas por Soares et al. (1977); DAEE-UNESP (1979), Chang (1984), Petri e Pires (1992) entre outras.

Na região de Tietê, Soares et al. (1977) dividiram o Subgrupo Itararé em três pacotes; um na porção superior constituído de arenito grosso a conglomerático e

diamictitos (Mb. Tietê); outro em nível intermediário com predomínio de siltito, ritmito e diamictito (Mb. Capivari); e o basal (Mb. Itu), subdivido em superior arenítico intercalado a diamictito e, inferior, constituído de folhelho, ritmito e secundariamente de diamictito, conglomerado e arenito.

Os trabalhos de DAEE-UNESP (1979) e DAEE (1981 a, b) utilizam abordagem similar, com o Subgrupo Itararé dividido em três unidades: na inferior e superior predominam sedimentos arenosos de textura grossa, enquanto a média apresenta sedimentos finos.

Na área da Bacia do Rio Capivari, Stevaux et al. (1987) associa a Fm. Itu a leques aluviais e subaquosos (Aquífero 1), caracterizada por arenitos e corpos lenticulares conglomerados. A Fm. Capivari associada a frentes deltaicas (Aquífero 2) constitui-se de arenito fino a médio, argiloso. A Fm. Tietê, de origem fluvial/canais distributários/barros arenosos transgressivos (Aquífero 3), constitui-se de arenitos finos a grossos, argilosos com carvão associado. Os dois últimos apresentam maiores vazões e melhor prospectividade.

O Estado de São Paulo pode ser dividido em quatro regiões fisiográficas principais: Costa Litorânea, Planalto Atlântico, Depressão Periférica e Planalto Ocidental.

O Município de Salto está localizado na zona limítrofe entre o Planalto Atlântico e Depressão Periférica. O primeiro é caracterizado por um relevo bastante movimentado, com formas e estruturas variadas, possuindo áreas com rochas cristalinas e terrenos sedimentares de formas mais suaves, no entanto a Depressão Periférica é caracterizada por apresentar formas planas com elevações mais baixas e intrusões de rochas basálticas.

As altitudes no Município variam de 700 m a sudeste nas divisas com o Município de Itu a pouco menos de 500 m próximo a foz do Ribeirão Atuaí.

5 - CLIMA

Conforme o Plano Diretor do Município de Salto, o clima predominante é do tipo Cwa pela classificação de Koppen, caracterizando-se por temperaturas médias maiores 22°C no mês mais quente e menores que 18 °C no mês mais frio, com precipitação pluviométrica menor que 30 mm no mês mais seco. De acordo com o Banco de Dados Pluviométricos do Estado de São Paulo a pluviosidade média anual no período de 1980/90 foi de 1327 mm. Esses dados foram registrados pelo Posto Pluviométrico E4-127, que tem altitude de 500 m e coordenadas geográficas 23°12' e 47°18', localizado no Município de Salto (DAEE-CTH, 2008).

O Município de Salto por estar localizado no hemisfério sul os ventos gerais na região são predominantemente de sudoeste para noroeste. O relevo regional apresenta formações constituídas, de um lado, pelas Serras do Itaguá, e do outro Japi da Serra de Guaxatuba que originam um corredor que favorece a direção sudeste-noroeste para os ventos.

A Empresa Metropolitana de Águas e Energia – EMAE, forneceu informações sobre histórico pluviométrico de 12 anos de funcionamento do posto pluviométrico Porto Góes, instalado no Município de Salto, com as coordenadas 23°12'33"e 47°17'47". Os índices pluviométricos se apresentaram característicos de regiões tropicais com verões chuvosos e inverno com baixos índices pluviométricos (Fig. 5.1)

Figura 5.1 – Médias mensais históricas do pluviômetro Porto Góes da EMAI – SP, de 1999 à 2009.

6 - MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 - ATIVIDADES DE CAMPO

As atividades de campo tiveram início com levantamento de dados referentes às indústrias situadas ao redor do parque e histórico de florações fitoplactônicas no lago e ocorrência de extravasamento do Rio Tietê.

Durante os trabalhos de campo foram realizadas campanhas de amostragens de solos águas superficiais e subterrâneas e também coletados sedimento de fundo do lago.

POÇOS DE MONITORAMENTO

Foram construídos 08 poços de monitoramento que possibilitaram a coleta de águas subterrâneas assim como definir as direções de fluxo das águas subterrâneas.

Foram coletadas amostras de solo toda vez que se observou mudança de textura, cor, condição de umidade etc. Coletaram-se cerca de 2 kg de amostra de cada fração e a seguir foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas e identificadas.

Na figura 6.1, tem-se a vista aérea do Parque do Lago e localização dos 08 poços construídos. Utilizou-se o Programa ArcView 10 para plotar os pontos de coleta.

Figura 6.1 - Localização dos poços de monitoramento no Parque do Lago no Município de Salto-SP. (Google Earth, 2006).

As perfurações dos poços foram efetuadas com trado manual tipo caneco (4") (Figura 6.2), seguindo as normas NBR 15495-1/2007 da ABNT.

Figura 6.2 – Perfuração do poço 03 com trado manual tipo caneco (4”).

Uma vez escavado o furo guia, foi assentada em sua base, como pré-filtro areia Jacareí (1-2 mm) (Figura 6.3), constituída principalmente por quartzo.

Figura 6.3 - Assentamento de pré-filtro, no fundo do poço 04.

A seguir ajustou-se o filtro (tubo de revestimento com ranhuras) e o espaço anular foi preenchido com pré-filtro e selo bentonítico. Este selo tem a função de vedar o espaço anular em torno do tubo de revestimento, acima do limite máximo de variação do nível do aquífero, evitando a contaminação do poço por líquidos percolados (ABNT, 2007).

Os poços de monitoramento tiveram sua extremidade superior fechada com um tampão móvel e cadeado (Figura 6.4) e construiu-se uma caixa de proteção sanitária do poço (Figura 6.5).

Figura 6.4 – Poço de monitoramento com tampão móvel e cadeado.

Figura 6.5 - Caixa de proteção sanitária e tampa de aço.

Para cada poço de monitoramento foi desenhado perfil esquemático construtivo (Figuras 6.6 (a) a (h))

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

Figura 6.6 (a) a (h)– Perfis esquemáticos construtivos dos poços com indicações da profundidade, descrições de campo, nível freático e localização.

No Parque também foi realizado levantamento planialtimétrico, onde foram aferidas as cotas do lago, Rio Tietê e dos poços de monitoramento (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 - Cotas altimétricas (m) dos poços de monitoramento e lago do Parque do Lago – Salto/SP e Rio Tietê.

Ponto	Altitude (m)
P - 01	498,88
P - 02	524,41
P - 03	500,86
P - 04	499,25
P - 05	499,48
P - 06	499,22
P - 07	498,54
P - 08	498,60
lago	497,90
Rio Tietê	494,13

Com os dados obtidos foi possível a construção do mapa potenciométricos (Figura 6.7).

Figura 6.7 - Mapa Potenciométrico – Parque do Lago – Salto/SP.

COLETA DE ÁGUAS (SUBTERRÂNEA E SUPERFICIAL)

As técnicas de amostragem das águas superficiais e subterrâneas foram empregadas conforme as normas da American Public Health Association (APHA,1995).

As águas superficiais foram coletadas em três pontos no lago e em um ponto no Rio Tietê (Figuras 6.8 e 6.9).

Figura 6.8 – Localização dos pontos de coletas de águas superficiais no Lago do Parque do Lago-Salto/SP e ponto de coleta no Rio Tietê.

Figura 6.9 - Coleta de água superficial com amostrador de cabo longo.

Foram coletadas com amostrador do tipo *bailer* (Figura 6.10) amostras de águas subterrâneas, após esgotarem os poços, extraindo 3 a 4 vezes o volume de água estagnada.

Figura 6.10 - Coleta de água subterrânea com amostrador do tipo Bailer.

Ao amostrar as águas, foram realizadas in situ medidas de pH e potencial de oxirredução (Eh) respectivamente com eletrodos de vidro e combinado de platina (multiline P3- marca WTW). As leituras foram realizadas após calibrações com soluções tampão 4,00 e 7,00 para pH e 97 mV e 263 mV para Eh.

A condutividade elétrica e oxigênio dissolvido foram determinada com Eletrodo Multiline (P3/oxi/cond., marca WTW) e alcalinidade foi determinada por acidimetria (ácido sulfúrico 0,1000N) utilizando conta-gotas calibrado e indicador misto (solução alcoólica de verde de bromo cresol e vermelho de metila) descrita por Hypolito et al.(2008).

As amostras líquidas, no momento da coleta foram acondicionadas em frascos plásticos de polietileno 500 mL, e preservadas com adição de HNO_3 e H_2SO_4 até $\text{pH} < 2$; as amostras sem a adição de preservantes, foram mantidas em caixa termoisolante a 4°C até envio aos laboratórios. Todas as amostras mesmo que se apresentassem límpidas foram filtradas em membrana milipore de $0,45\ \mu\text{m}$.

Nas amostras líquidas foram analisados cátions por Espectrofotometria de Absorção Atômica e ânions por Cromatografia Líquida de Íon (Dionex-2010i).

COLETA DE SEDIMENTOS LACUSTRES

Em seis pontos no lago (Figura 6.11), foram efetuadas amostragens de sedimentos de fundo.

Figura 6.11 – Vista aérea do Parque do Lago com indicação dos locais de coleta de sedimento (Google, 2007).

As coletas de amostras nas margens e centro do lago foram feitas em tubos de PVC com 3 m de comprimento e 2 " de diâmetro, utilizando-se embarcação de pequeno porte e com auxílio de marreta e tábua os tubos foram introduzidos cerca de 70 cm no sedimento (Figura 6.12).

Figura 6.12 - Amostragem de sedimento de fundo no Lago.

Após a coleta os tubos foram devidamente identificadas com indicações do topo e base e congelados.

Cuidadosamente com os tubos de PVC ainda congelados, com auxílio de serra, foram efetuados dois cortes nas laterais. Aguardaram-se 24 horas para o descongelamento das amostras e em seguida com auxílio de espátula extraíram-se as amostras que foram depositadas sobre superfície limpa e seca à temperatura ambiente (Figura 6.13).

Figura 6.13 - Amostra de sedimento de fundo do ponto 03 do lago do Parque do Lago.

Baseando-se nas diferenças de cor e textura as amostras foram separadas com estilete de aço. Retiraram-se fatias de aproximadamente 5cm de comprimento do centro da cada porção (Figuras 6.14 (a) e (b)). Devido às variações de cor e textura ao longo dos testemunhos dos pontos 1, 2, 3 e 4, estes foram subdivididos em topo, meio e base. O testemunho do ponto de amostragem 5 devido a sua pequena variação de cor e textura, foi dividido em topo e base apenas e, como não houve variação no testemunho de amostragem do ponto 6 foi retirada apenas uma amostra deste testemunho.

(a)

Figura 6.14 (a) e (b) - Frações retiradas das diferentes porções da amostra de sedimento de fundo do ponto 04.

A porção marginal da amostra que permaneceu em contato com o tubo de PVC ou que tenha sobras de amostra de outra porção, foi descartada separando-se para exames a porção mais interior do testemunho (Figura 6.15).

Figura 6.15 - Esquema das vistas lateral e frontal da amostra que deve ser tratada para exames.

As porções que não foram selecionadas para análises permaneceram identificadas e armazenadas em freezer.

Para a secagem e destorroamento das amostras de sedimento de fundo, foram adotados os mesmos procedimentos utilizados para as amostras de solo.

6.2 - TRABALHOS LABORATORIAIS

SOLOS E SEDIMENTO

As amostras de solos e sedimentos foram espalhadas sobre tabuleiro de madeira para secarem ao ar, livre de poeira, insetos e correntes de ar. Foram mantidas à temperatura ambiente por 48 h e após a secagem, as amostras foram destorroadas e selecionadas em peneira granulométrica, separando-se as frações maior e menor que 2 mm. A seguir foram homogeneizadas, quarteadas, pesadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados.

As amostras sólidas (fração < 2 mm), constituídas por solos e sedimentos de fundo do lago foram encaminhadas para as análises texturais, mineralógicas e químicas. Os elementos maiores e traços foram determinados por Fluorescência de Raios X (FRX), no Laboratório de Química – GMG/IGc – USP, com o equipamento PwW2400/Phillips. As análises mineralógicas foram efetuadas por Difração de Raios X, com radiação Cu K α (equipamento SIEMENS-D5000) no Laboratório de Difração de Raios X – GMG/IGc-USP, e a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) realizadas nos laboratórios de fertilidade dos solos da ESALQ-USP.

7 – SOLO

7.1 - CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

No Laboratório de Geoquímica – GMG/IGc-USP - foram separadas as frações areia (areia-grossa e areia fina) e silte-grosso. As frações silte-fino e argila foram separadas pelo Método da Pipeta de Robson (dispersão total).

Os resultados dessas análises granulométricas são apresentados na Tabela 7.1 e projetados em diagrama triangular de Shepard (1954) (Figura 7.1).

Tabela 7.1 - Análises granulométricas das amostras de solos do Parque do Lago (P1 a P8).

Amostra	Fração (%)			Classificação Textural Shepard
	argila	silte	areia	
P1	27,74	13,35	59,28	Areia argilosa
P2	18,97	14,00	65,44	Areia argilosa
P3	29,58	16,94	51,61	Areia argilosa
P4	26,72	33,60	40,35	Areia silto-argilosa
P5	18,87	30,52	46,91	Areia siltica
P6	17,64	28,69	54,05	Areia siltica
P7	26,01	39,56	32,63	Silte argilo-arenoso
P8	27,64	41,60	28,52	Silte argilo-arenoso

Figura 7.1 – Classificação de grãos dos solos do Parque do Lago (Diagrama de Shepard (1954)).

Os solos do Parque apresentaram-se bastante uniformes, sendo em sua maioria constituído por areias.

7.2 - ANÁLISE MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica das frações argila e silte fino (Figura 7.2) foi efetuada por Difração de Raios X (DRX). Para a análise das frações argila foram confeccionas lâminas com uma pequena porção de material saturado em água colocado em lâmina de vidro. As análises da fração silte fino foram realizadas com amostras prensadas em fôrmas plásticas.

Os resultados mineralógicos apresentaram-se uniformes indicando presença de quartzo, illita, caulinita, microclínio e albita e representados Figura 7.2.

Figura 7.2 - Difratoograma representativo das amostras de solos do Parque do Lago.

7.3 - pH DO SOLO

Os pHs foram determinados na ESALQ-USP pelo método de Raij et al. (1987)

As cargas livres dos colóides nos solos, isto é, o ΔpH foram determinados a partir da diferença entre os valores de pH determinados com H_2O (acidez ativa) e pH com KCl (acidez total) (Tabela 7.2).

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}_{\text{KCl}}$$

Tabela 7.2 - Valores de pH dos solos do Parque do Lago.

SOLOS PARQUE DO LAGO			
Amostra	pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH
P1	5,10	3,80	+1,30
P2	5,20	3,90	+1,30
P3	5,20	3,70	+1,50
P4	5,00	3,80	+1,20
P5	5,70	4,00	+1,70
P6	5,70	4,10	+1,60
P7	5,00	3,70	+1,30
P8	5,70	4,10	+1,60

Os valores de Δ pH positivos indicam predomínio de cargas negativas das partículas coloidais que podem adsorver cátions (Meraku e Uehara, 1972; Tan, 1993).

7.4 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA – CTC

A determinação da capacidade de troca catiônica dos solos foi realizada pelo laboratório de Fertilidade de Solos – ESALQ, Piracicaba-SP. Os teores de matéria orgânica, bem como os dados referentes à CTC são apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Capacidade de troca catiônica, matéria orgânica (m.o), saturação por bases (v) e saturação por alumínio (m) dos solos do Parque do Lago.

Amostra	m.o. mg dm ⁻³	CTC a pH 7,0 mmol _c kg ⁻¹	V	m
			(%)	(%)
P1	8,00	50,40	10,71	72,00
P2	9,00	42,40	12,74	63,00
P3	11,00	80,40	27,86	42,00
P4	11,00	57,10	15,94	55,00
P5	8,00	47,40	49,37	18,00
P6	7,00	34,50	27,54	39,00
P7	11,00	49,60	17,34	51,00
P8	7,00	48,50	44,33	19,00

De acordo Lopes e Guilherme (2004) os valores da CTC encontrados são considerados médios, quando comparados com os expressos para os solos de Estado de Minas Gerais. Os autores consideram baixos os valores compreendidos entre 1,61 - 4,30 ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$), médios no intervalo entre 4,31 – 8,60 ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$), e bom com valores valores 8,61 – 15,00 ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$).

O solo da área em questão apresentou características de regiões tropicais, com solos bastante intemperizados, predominando argilas de baixa atividade de adsorção e teor baixo a médio de matéria orgânica.

Estes valores de CTC confirmam a composição mineral dos solos com predomínio de caulinita e baixos teores de m.o.

A caulinita é um argilomineral do grupo 1:1, ou seja, compostos por camadas alternadas de lâminas de alumina e sílica. As duas lâminas de cada unidade cristalográfica são retidas em conjunto por átomos de oxigênio que fazem parte de ambos os átomos de silício e alumínio nas suas respectivas lâminas. Por conseguinte, não se tem em suas estruturas espaços interlaminares. Assim, a área eficaz para as trocas iônicas fica reduzida as faces exteriores, propiciando pequena capacidade adsortiva aos cátions.

A saturação por bases (V), representa a porcentagem de saturação do solo por Ca, Mg e K. Este parâmetro reflete os sítios de troca de cátions dos materiais coloidais ocupados por estas bases, ou seja, é a porcentagem de cargas negativas, passíveis de troca a pH 7,0, ocupadas por Ca, Mg, K e , às vezes, Na (Lopes e Guilherme, 2004).

A saturação por bases no solo a pH 7,0 (V) mostrou-se baixa na maioria dos pontos, confirmando o poder de adsorção catiônica.

O parâmetro m indica a porcentagem de saturação do solo por alumínio, refletindo o teor de cargas negativas, próximos ao pH natural, ocupada por Al^{3+} trocável. Em geral, quanto mais ácido é um solo, são maiores os teores de Al trocável e menores os teores de Ca, Mg e K. As amostras de solo do Parque apresentaram valores de m (%) que variaram entre o máximo de 72% e mínimo de 18%. Os resultados da porcentagem de saturação por Al podem estar relacionados com pHs do solo que apresentam valores com características ácidas, sendo coerente com os resultados de V%.

Em muitos solos encontrados no Brasil, apesar de apresentarem altas percentagens de argila, comportam-se, em termos de CTC, de modo semelhante a solos arenosos. Isto é explicado pelas condições ambientais brasileiras que favorecem a formação de solos bem desenvolvidos, onde, na fração argila predominam minerais secundários, típicos de intensos processos intempéricos, predominando minerais do grupo 1:1.

Solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, baixa CTC, retêm somente pequenas quantidades de cátions, sendo, portanto, mais susceptíveis a perdas de nutrientes por lixiviação (Lopes e Guilherme, 2004).

7.5 - ANÁLISES QUÍMICAS

A caracterização química total dos solos foi realizada por Fluorescência de Raios X e os resultados dos elementos maiores e traço do solo do Parque são apresentados nas Tabelas 7.4 e 7.5 e os resultados das análises dos solos de quatro indústrias localizadas no Distrito industrial Parque (Tabelas 7.6 e 7.7).

Tabela 7.4 - Composição química de elementos maiores das amostras de solo do Parque do Lago Salto/SP, determinadas por Fluorescência de Raios X.

Elementos Maiores (%)											
Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Perda ao fogo
P1	82.58	9.47	0.02	0.23	0.02	0.02	0.68	0.62	0.04	2.62	4,06
P2	85,46	7,33	0,01	0,22	0,02	0,08	0,67	0,57	0,03	1,91	3,76
P3	65,45	15,67	0,11	1,75	0,04	0,15	3,05	0,85	0,12	6,61	6,32
P4	71,66	13,33	0,05	0,54	0,10	0,16	2,04	0,85	0,09	4,31	5,94
P5	77,98	10,78	0,11	0,40	0,08	0,23	1,67	0,79	0,06	3,59	4,20
P6	82.18	9.57	0.02	0.23	0.02	<0.02	0.69	0.61	0.03	2.64	4,30
P7	71,56	14,33	0,04	0,41	0,08	0,20	1,53	0,80	0,06	4,63	6,28
P8	70,18	15,75	0,06	0,54	0,14	0,30	1,95	0,86	0,08	4,61	6,02

Tabela 7.5 - Composição química de elementos - traço das amostras de solo do Parque do Lago Salto/SP, determinada por Fluorescência de Raios X.

Elementos - Traço (mg kg ⁻¹)							
Amostra	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
P1	201	77	8	12	8	24	-
P2	216,1	74	17	11	8	22	753
P3	669,5	76	37	40	21	88	1184
P4	465,5	55	19	19	20	59	573
P5	490,1	43	13	17	17	43	470
P6	179	29	9	14	10	25	-
P7	394,6	61	19	18	24	48	711
P8	558,3	64	18	23	27	57	735

Tabela 7.6 - Composição química de elementos maiores das amostras de solos das Indústrias do Distrito Industrial Parque do Lago Salto/SP, determinadas por Fluorescência de Raios X.

Elementos Maiores (%)												
Amostra		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Perda ao fogo
α	A (0,0 - 1,8)	75,23	13,3	0,01	0,46	0,03	0,05	1,10	0,79	0,03	3,86	5,07
	B (1,8 - 3,7)	71,87	14,90	0,03	0,62	0,02	0,03	1,56	0,76	0,12	4,66	5,37
	C (3,7 - 6,8)	69,43	14,39	0,25	0,75	0,02	0,05	2,05	0,74	0,15	6,17	1,92
β	A (0,0 - 1,0)	54,37	21,00	0,12	1,70	0,02	0,05	3,51	1,04	0,13	9,60	7,77
	B (1,0 - 2,0)	55,13	19,83	0,20	2,44	0,02	0,06	3,98	0,99	0,13	9,18	7,10
γ	A (0,0 - 2,8)	70,43	13,5	0,11	1,04	0,09	0,11	1,93	0,95	0,11	6,17	5,79
	B (2,8 - 3,5)	57,41	20,76	0,17	2,40	0,02	0,13	3,90	1,05	0,16	9,59	3,28
	RESÍDUO	49,66	5,75	0,01	0,39	2,24	0,62	0,91	0,37	0,18	3,44	15,09
F1	A (0,0 - 0,2)	15,02	2,02	<0,002	0,25	1,13	0,13	0,22	15,92	0,03	0,48	50,11
	B (0,2 - 2,5)	76,28	12,88	0,02	0,15	0,03	0,03	0,58	1,11	0,03	2,62	5,24
	C (2,5 - 4,9)	89,33	5,37	0,05	0,12	0,03	0,04	0,23	1064,00	0,06	1,35	1,92
π	A (0,2 - 2,0)	78,58	11,67	0,02	0,14	0,04	0,04	0,43	1,05	0,03	2,82	4,76
	B (2,2 - 3,5)	85,89	5,59	0,07	0,15	0,02	0,04	0,22	1,43	0,08	3,27	2,06
	RES.FUNDIDO	0,56	0,07	<0,002	0,07	0,06	0,10	0,03	0,13	0,01	0,02	59,08
	RES.BRANCO	0,55	0,96	<0,002	0,09	0,36	0,20	0,02	20,21	0,06	0,09	54,82

Tabela 7.7 - Composição química de elementos traço das amostras de solo das Indústrias do Distrito Industrial Parque do Lago Salto/SP, determinadas por Fluorescência de Raios X.

Elementos Traço (mg kg ⁻¹)								
Amostra (Profundidade em m)		Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
α	A (0,0 - 1,8)	137	43	7	9	16	20	609
	B (1,8 - 3,7)	411	39	16	15	54	32	<550
	C (3,7 - 6,8)	608	43	22	27	14	38	606
β	A (0,0 - 1,0)	486	82	49	34	20	86	1181
	B (1,0 - 2,0)	720	91	53	59	28	149	1154
γ	A (0,0 - 2,8)	351	59	27	26	24	67	992
	B (2,8 - 3,5)	792	98	51	52	45	127	1261
	RESÍDUO	44675	13884	21120	375	1878	157	1243
F1	A (0,0 - 0,2)	90797	<13	35	10	95	267	810
	B (0,2 - 2,5)	473	48	5	15	14	29	<550
	C (2,5 - 4,9)	251	39	<5	10	16	28	<550
π	A (0,2 - 2,0)	104	43	<5	14	19	70	<550
	B (2,2 - 3,5)	68	36	<5	11	19	52	<550
	RES.FUNDIDO	211593,00	<13	22	12	89	39	<550
	RES.BRANCO	131157	<13	17	6	83	546	708

7.6 – EXTRAÇÕES IÔNICAS

Para determinação dos íons de metais pesados associados às partículas do solo do Parque e de amostras de solo do terreno de quatro indústrias do Distrito Industrial, foram efetuadas extrações com água para determinação da concentração de íons intersticiais e com HNO₃ (8M), para extração total dos íons disponíveis, associados aos solos conforme Marques (2003).

As extrações foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA700BC/CG) no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do CEPAS – IGc/USP, os resultados das análises das extrações iônicas dos solos do Parque são apresentados nas Tabelas 7.8 (a e b), e os resultados dos solos das indústrias do Distrito Industrial Parque do Lago são apresentadas nas Tabelas 7.9 (a e b).

Tabela 7.8 - Resultados analíticos extrações do solo do Parque do Lago, com água destilada (a) e solução nítrica (b).

(a)

Analito (mg kg ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Mg ²⁺	0,33	0,25	0,54	0,34	0,32	0,35	0,29	0,32
Na ⁺	3,42	3,61	3,61	3,57	3,33	4,33	3,76	3,66
K ⁺	0,18	0,18	0,54	0,27	0,18	0,27	0,14	0,24
Mn ²⁺	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd
Cu ²⁺	nd	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	nd
Fe _(t)	0,23	0,35	0,68	0,47	0,43	0,56	0,14	0,24

nd – não Detectado.

Os íons Ni, Zn, Ba, Cr e Pb também foram analisados, no entanto não foram detectados nas soluções aquosas.

(b)

Analito (mg kg ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Mg ²⁺	1,97	1,00	19,33	2,77	5,73	6,03	2,20	9,12
Mn ²⁺	0,37	0,25	1,81	1,52	1,38	0,76	0,90	0,64
Zn ²⁺	0,05	0,07	0,09	0,1	0,08	0,1	0,15	0,12
Ba ²⁺	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe _(t)	10,13	19,00	32,01	36,46	24,66	14,47	39,59	25,05

nd – não detectado.

Os íons Ni, Cu, Cr e Pb foram analisados, porém não foram detectados em nenhuma amostra.

Tabela 7.9 - Resultados analíticos extrações dos solos das indústrias do Distrito Industrial do Parque do Lago com água destilada (a) e solução nítrica (b).

(a)

Analito (mg kg ⁻¹)	Indústrias													
	α			β		γ		π						
								F1			F2		Resíduo	Resíduo
	A	B	C	A	B	A	B	A	B	C	A	B	Fundido	Branco
Al ³⁺	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ba ²⁺	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ca ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	3,77	0,12	<0,05	1	1	0,11	0,56
Cd ²⁺	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cr ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cu ²⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Fe _(t)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
K ⁺	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Mg ²⁺	<0,01	<0,01	0,04	0,06	<0,01	0,06	0,02	0,23	0,02	<0,01	0,16	0,16	<0,01	0,02
Mn ²⁺	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,04	<0,01	<0,01
Na ⁺	<0,01	0,02	0,14	0,05	0,02	1,86	2,26	0,03	<0,01	<0,01	0,6	0,6	<0,01	0,35
Ni ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb ²⁺	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Sb ³⁺	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zn ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,33	0,33	<0,05	<0,05

(b)

Analito (mg kg ⁻¹)	Indústrias													
	α			β		γ		π						
								F1			F2		Resíduo	Resíduo
	A	B	C	A	B	A	B	A	B	C	A	B	Fundido	Branco
Al ³⁺	8,40	8,10	8,90	15,20	19,50	13,40	18,90	26,00	11,70	3,34	14,00	3,90	0,50	11,80
Ba ²⁺	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	62,90	<5	<5	<5	<5	<5	67,50
Ca ²⁺	1,21	0,38	0,08	0,83	0,61	4,37	1,77	78,27	1,64	0,42	1,58	0,67	1,76	19,92
Cd ²⁺	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cr ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Cu ²⁺	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,09	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,21
Fe _(t)	2,00	1,50	4,60	5,90	7,10	9,70	1,06	5,9	1,6	0,5	2,6	2,6	<0,5	1,60
K ⁺	<5	<5	<5	<5	<5	<5	5,30	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Mg ²⁺	0,55	1,04	1,39	5,70	10,52	3,00	10,10	10,62	0,34	0,15	0,25	0,2	0,08	1,67
Mn ²⁺	0,02	0,15	1,83	1,14	1,55	2,45	2,56	0,36	0,04	0,01	0,06	0,02	<0,01	0,04
Na ⁺	0,57	0,55	0,38	0,63	0,51	4,03	4,86	1,93	0,54	0,51	1,02	0,71	0,43	5,28
Ni ²⁺	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pb ²⁺	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,24	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,21
Sb ³⁺	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zn ²⁺	0,07	0,06	0,08	0,11	0,17	0,10	0,14	1,49	0,06	0,06	0,42	0,09	0,09	3,31

7.7 - INDÚSTRIA π

A indústria π dista cerca de 200 m do Parque do Lago e encontra-se desativada desde outubro de 2007. Ela possuía como atividade a fabricação de lâmpadas e equipamentos para iluminação. Ocupava uma área com cerca de 300 m² e em seu pátio que ocupa 2/3 da área, eram descartados inadequadamente lâmpadas fluorescentes quebradas, e escória metálica de aspecto fundido (Figura 7.3) e um pó de cor branca (Figura 7.4).

Figura 7.3 – Resíduo de material fundido.

Figura 7.4 – Pó de cor branca das lâmpadas fluorescentes descartado.

A céu aberto, diretamente disposto no solo, sem qualquer tipo de proteção ou impermeabilização encontra-se também misturas de materiais descartados (Figura 7.5).

Figura 7.5 – Mistura de materiais descartados diretamente no solo.

Juntamente a estes materiais foram encontrados embalagens de resinas, bombonas e recipientes utilizados no processo produtivo indústria abandonados sem qualquer tipo de proteção (Figura 7.6).

Figura 7.6 – Recipiente descartado com restos de material da indústria.

Para a coleta de amostras solo, foram estrategicamente perfurados dois poços e em nenhum deles atingiu-se o nível freático. Foram coletadas amostras de solo e resíduos descartados no pátio na indústria. Todo o material coletado foi analisado por Fluorescência de Raios X (Tabelas 7.6 e 7.7).

A maioria de bário liberado para o ambiente vem a partir de fontes antrópicas sob a forma pouco disponível (Ng e Patterson, 1982).

Embora as reações químicas possam causar mudanças na especiação do bário (EPA, 1984), sua taxa de transporte é dependente das características do solo como: capacidade de troca catiônica, teor de carbonato de cálcio, pH, etc. Em solos com elevada capacidade de troca catiônica, por exemplo, aqueles ricos em minerais 2:1 ou solos com elevado teor de matéria orgânica, a mobilidade do bário é limitada especialmente pelos fenômenos de adsorção (Kabata-Pendias e Pendias, 1984; Bates, 1988).

O bário torna-se mais susceptível a lixiviação nos solos quando ocorre na forma de cloreto, devido sua maior solubilidade (Lagas et al. 1984; Bates, 1988). Por outro lado sua mobilidade é reduzida pela precipitação de carbonato e/ou sulfato. Este elemento não forma complexos solúveis (EPA, 1984).

Examinando os dados da Tabela 7.7 constata-se que o teor de Ba^{+2} , na porção superior do solo chega próximo a 10 %. No entanto sua disponibilidade na água subterrânea é baixa indicando que esse cátion dependendo das condições físicas, pode ser liberado para as águas. Não foram detectadas concentrações elevadas de íons bário nas extrações aquosas e nítricas (Tabela 7.9 (a) e (b)).

Nas extrações iônicas com HNO_3 das amostras de solo, os teores do íon Ba mostraram-se baixos, exceto no furo 1 na amostra A, onde ele se encontra na forma de sais solúveis .

Objetivando determinar sob que forma se encontra o bário, na porção de solo em que este elemento apresentou concentração elevada. A amostra sólida foi tratada inicialmente com HCl a quente descartou-se o bário na forma de carbonato. Foi então investigada a presença de bário sob a forma de sulfato. E em cadinho de platina, pesou-se até a segunda casa decimal, 1g de amostra de sólida, que foi misturada a 3g de Na_2CO_3 . A mistura foi fundida em mufla a 800°C e em seguida colocada em frasco dessecador. Após atingir a temperatura ambiente o bolo foi extraído em béquer com água quente, a mistura foi filtrada e à solução adicionou-se BaCl_2 e HCl. Obteve-se grande quantidade de precipitado de cor branca de BaSO_4 .

As reações do teste qualitativo foram as seguintes:

A origem do bário detectado no solo da indústria π , é reflexo do acúmulo de resíduos descartados, especialmente pela presença de lâmpadas de mercúrio quebradas e de resíduos de matéria prima para sua fabricação.

No quadro 7.1 tem-se a composição química dos componentes de lâmpadas fluorescentes (Raposo, 2000) e neste material se constata teores elevados de bário

O interior do tubo de vidro é revestido com fosfato e pelos elementos que constam na Tabela 7.10.

Quadro 7.1 - Análise de poeira fosforosa utilizada em uma lâmpada fluorescente.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)
Alumínio	3.000	Ferro	1.900
Antimônio	2.300	Magnésio	1.000
Bário	610	Manganês	4.400
Cádmio	1.000	Mercúrio	4.700
Cálcio	170.000	Níquel	130
Chumbo	75	Sódio	1.700
Cobre	70	Zinco	48
Cromo	9	-	-

(Raposo, 2000).

Os terminais da lâmpada são de alumínio ou plástico, enquanto os eletrodos são feitos de tungstênio, níquel, cobre ou ferro. A camada branca que reveste o tubo de uma lâmpada fluorescente padrão o clorofluorfosfato de cálcio, com pequenas quantidades de antimônio e manganês (1 a 2%) na matriz de fósforo. A quantidade destes componentes menores pode variar ligeiramente dependendo da cor da lâmpada (Raposo, 2000).

As lâmpadas de mercúrio tem um tempo de vida de 3 a 5 anos, ou um tempo de operação de aproximadamente, 20 000 horas, sob condições normais de uso. A quantidade deste elemento em uma lâmpada fluorescente varia conforme o fabricante, modelo e ano de fabricação.

Como a indústria encontra-se desativada desde 2007, ano provável que o material foi descartado no solo e exposto as intempéries devido a baixa pressão de vapor

do Hg ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $-1,82 \times 10^{-3}$), este elemento não foi detectado analiticamente e certamente foi eliminado para o ambiente na forma de vapor.

8 - ÁGUAS

8.1 - ÁGUAS SUPERFICIAIS

No lago foram coletadas as amostras L1, L2 e L3, e no Rio Tietê, nas imediações do lago, coletou-se a amostra RT (Figura 8.1). Durante as coletas foram determinados os parâmetros químicos e físico-químicos (Tabela 8.1)

Figura 8.1 – Localização dos pontos de coletas de águas do lago do Parque do Lago-Salto/SP e do Rio Tietê.

As amostras foram analisadas quimicamente e os resultados acham-se nas Tabelas 8.1 e 8.2.

Tabela 8.1 - Análises químicas das águas do Parque do Lago – Salto/SP e do Rio Tietê.

Analito (mg dm ⁻³)	Amostras			
	L 1	L 2	L 3	RT
Ca ²⁺	1,30	1,30	1,20	19,50
Mg ²⁺	1,19	1,19	1,13	4,08
Na ⁺	4,83	4,92	4,47	>35
K ⁺	3,04	3,15	2,92	13,3
Al ³⁺	0,17	0,17	0,16	0,03
Mn ²⁺	0,03	0,02	0,03	0,03
Ni ²⁺	0,00	nd	nd	0,01
Cu ²⁺	0,00	nd	nd	n.d
Zn ²⁺	0,04	0,04	0,05	0,04
Ba ²⁺	0,01	0,01	0,01	0,02
Fe _(t)	0,10	0,10	0,09	0,02
F ⁻	nd	nd	nd	0,50

nd – não detectado.

Tabela 8.2- Parâmetros químicos e físico-químicos do lago e Rio Tietê determinados in situ.

Parâmetro	Unidade	L1	L2	L3	Rio Tietê
Eh	V	0,27	0,09	0,26	0,18
CE	μS cm ⁻¹	46,00	46,00	45,00	540
OD	mg/L O ₂	0,73	0,93	0,54	0,57
pH	-	6,70	6,80	6,53	7,43
Alcalinidade Total	mg dm ⁻¹ CaCO ₃	16,45	16,45	12,34	115,17

8.2 - ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As águas subterrâneas foram coletas nos poços de monitoramento construídos no Parque e os resultados das análises químicas, bem como os dados químicos e físico-químicos dos poços são apresentados nas Tabelas 8.3 e 8.4.

Tabela 8.3 - Resultados das análises químicas realizadas nas águas subterrâneas dos poços construídos no Parque do Lago – Salto/SP.

Analito ($\mu\text{g dm}^{-3}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Ca^{2+}	2300	7000	4200	>20000	6700	4400	8100	10600
Mg^{2+}	2470	2730	9860	9760	2810	3520	3740	5380
Na^{+}	2770	6140	4860	8580	14600	8940	4690	15300
K^{+}	3230	2230	5770	7070	1580	1520	1300	1130
Al^{3+}	23,00	15,00	20,00	9,00	17,00	11,00	14,00	27,00
Mn^{2+}	40,00	1160	140	4850	100	473	2250	294
Ni^{2+}	2,80	1,10	5,50	4,10	2,00	0,90	3,90	1,10
Cu^{2+}	2,10	2,10	1,50	1,20	2,40	2,20	2,10	1,20
Zn^{2+}	49,10	52,4	78,60	48,70	59,20	81,80	85,20	64,30
Ba^{2+}	88,00	116	383	254	65,40	49,00	209,00	82,90
$\text{Fe}_{(t)}$	<10	<10	<10	7540	10	<10	1460	<10
F^{-}	53,00	54,00	65,00	56,00	79,00	80,00	52,00	95,00

nd – não detectado.

Tabela 8.4 – Parâmetros químicos e físico-químicos aferidos in situ nos poços de monitoramento.

Parâmetro ($\mu\text{g dm}^{-3}$)	Unidade	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Eh	V	0,18	0,34	0,29	-0,33	0,28	0,29	0,12	0,28
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	98,00	56,00	146,00	441,00	55,00	99,00	122,00	163,00
Oxigênio Dissolvido	mg/L O ₂	0,84	1,06	0,88	0,88	0,99	0,63	0,75	0,61
pH	-	5,82	5,40	5,47	6,40	5,98	5,85	5,78	6,28
Alcalinidade Total	$\text{mg dm}^{-1} \text{CaCO}_3$	27,57	8,23	12,34	189,20	32,90	32,9	28,79	32,90

Os dados físico-químicos e químicos das águas superficiais e subterrâneas encontram-se dentro dos valores preconizados pelos órgãos ambientais, exceto para o manganês que chega a apresentar concentrações quase 50 vezes maior.

9 - AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE LAGOS

9.1 - LAGOS

De acordo com a Convenção das Nações Unidas sobre os Direitos do Mar, os lagos compõem o grupo das águas interiores, juntamente com os mares, rios e suas águas no interior da linha de base do mar territorial.

Lagos podem ser definidos como corpos d'água com baixo teor de íons dissolvidos, sem comunicação com outros corpos d'água.

Na escala geológica, são fenômenos de curta duração, que surgem e desaparecem no decorrer do tempo.

Somente 3% da superfície total do Planeta, é ocupada por lagos. Em valores absolutos a área total dos lagos é de $2,5 \times 10^6 \text{ km}^2$ e o volume de água acumulada é de $9 \times 10^6 \text{ km}^3$. A grande maioria dos lagos encontra-se no hemisfério norte onde estão localizados alguns dos maiores lagos do mundo. Este fato é devido às glaciações nas altas latitudes durante o período Pleistoceno (Esteves, 1998)

Ao longo dos anos os lagos podem sofrer modificações, chegando mesmo a ser preenchidos por sedimentos e soterrados. Por outro lado, extração de areia, construção de barragens, por exemplo, são interferências que também alteram a capacidades dos lagos.

De modo geral, são rasos e em todo o globo somente 20 deles possuem profundidades superiores a 400 m, destacando-se o lago Baical (na Rússia), com 1620 m considerado o mais profundo do mundo (Esteves, 1998).

Em relação às dimensões dos espelhos d'água, a grande maioria dos lagos são corpos d'água, de pequenas dimensões, contudo alguns apresentam grandes extensões e alta

salinidade, por este motivo são denominados mares como o Mar Cáspio, Mar Morto e Mar Aral. (Esteves, 1998)

Lagos e áreas alagadas atuam como reguladores nos ciclos biogeoquímicos, como nos ciclos de carbono, nitrogênio e fósforo, nos processo de sedimentação, na produção de matéria orgânica autóctone, precipitação de carbonatos etc.

A vida média dos lagos naturais varia conforme seu volume, suas áreas e profundidades.

Sistemas de águas interiores são originados de diferentes processos endógenos (originários do interior da crosta terrestre) como os fenômenos de vulcanismo e movimentação de placas tectônicas e por processos exógenos (a partir de causas exteriores a crosta) como fenômenos de sedimentação e erosão.

As águas de percolação superficial (água da chuva) e as águas subterrâneas também podem ser agentes na formação de lagos.

Muitos lagos localizados nas laterais de rios são formados a partir da deposição de sedimentos que bloqueiam os tributários. Esses lagos são efêmeros, uma vez que suas concavidades reservam água durante períodos chuvosos, tornando-se progressivamente salinas com a evaporação durante a seca e finalmente secam.

Os movimentos de suas águas assim como, a forma da bacia onde se acha inserido e a estrutura da rede alimentar e trocas entre sedimento são fatores que modulam a composição química e os impactos gerados pela variação de nutrientes.

As propriedades químicas das águas dos lagos, de modo geral, resultam de processos biogeoquímicos e hidrológicos de seus mananciais bem como dos processos ecológicos em suas águas e sedimentos.

O lago tratado neste trabalho localiza-se entre o Rio Tietê e o Distrito Industrial Parque do Lago no Município de Salto. É um lago marginal de origem natural formado pela deposição de sedimentos carregados pelo Rio Tiete. A deposição de sedimentos provoca elevação no nível do leito.

O espelho d'água do lago do Parque do Lago possui aproximadamente 75 000 m², seu ponto mais profundo é de 1,20 m, possui 150 m de largura e 720 m de comprimento.

9.2 - SEDIMENTOS LACUSTRES

Os sedimentos lacustres, são constituídos de partículas de grande variedade de tamanho, formas geométricas e composição química.

Os sedimentos de corpos hídricos refletem a mineralogia e os processos intempéricos que atuaram nos tipos de rochas. Desta forma, as amostras dos sedimentos desses corpos d'água representam a integração dos fenômenos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos e têm sido utilizados para elucidar a poluição ambiental associada a substâncias antrópicas (Licht, 1998; Rodrigues, 2001; Förstner, 2004).

O compartimento sedimentar é um dos principais componentes de um ecossistema dulcícola que suporta a vida e cria grande variedade de habitats. Constitui-se em fontes de nutrientes para organismos bentônicos e organismos de níveis tróficos mais elevados da teia alimentar dos ecossistemas aquáticos.

A distribuição de partículas em suspensão depende de suas dimensões, peso, da ação das correntes d'água, ventos etc. Partículas do sedimento em suspensão, com dimensões maiores, como as areias, apresentam variação crescente da superfície para o leito e as partículas finas, como silte e argila apresentam uma distribuição vertical uniforme como pode ser verificado na Figura 9.1 (Carvalho, 1994).

Figura 9.1 – Distribuições verticais de partículas encontradas em corpos hídricos (Subcommittee on Sedimentation, 1964).

A presença de partículas finas disseminadas no meio aquoso ou em suspensão constituem-se em importante veículo para o transporte de agentes antropogênicos através de fenômenos como de adsorção. As frações finas de sedimento ($<0,2$ mm) são particularmente úteis para se estimar o grau de contaminação e distinguir fontes naturais das antrópicas (Kralik, 1998).

A distribuição dos sedimentos nos lagos através de uma seção transversal é variável de um lado para o outro, expressa em termos de concentração. Esta é variável em função da velocidade da corrente, disponibilidade de sedimentos e de sua granulometria. Considerando que próximo as margens as velocidades são menores, a concentração também é menor, aumenta para o centro e diminui na direção da outra margem (Figura 9.2)

Figura 9.2 - Diagrama da distribuição da velocidade, concentração de sedimentos e descarga sólida em corpos hídricos (Subcommittee on Sedimentation, 1964).

A intemperização de rochas aliada à lixiviação dos solos faz com que íons metálicos de gênese natural e de origem antropogênicas (efluentes e resíduos domésticos e industriais) sejam descarregados nos ambientes aquáticos, como em lagos, sofrendo partição entre a água e particulados suspensos. Parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino final os sedimentos de fundo desses ambientes.

Devido à capacidade de o sedimento servir como suporte armazenador de metais, pesticidas, componentes orgânicos e resíduos de modo geral, sua deposição pode causar danos, dependendo da quantidade, qualidade e local de deposição. Os sedimentos ao serem revolvidos como, por exemplo, nos processos de dragagem, atracação de embarcações, movimentação de peixes, crescimento de macrófitas ou mesmo por fortes correntes de água, como em épocas chuvosas que podem disponibilizar agentes contaminantes para a coluna d'água.

As substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas aquáticos por meio de fontes difusas (escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas), por meio das águas subterrâneas contaminadas, pela remobilização de íons a partir do sedimento, disposição de material dragado e precipitação atmosférica. Podem também agir através de fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e urbanos (Rodrigues, 2001).

O processo de partição dos compostos químicos, também é ativo no sedimento, entre a fase sólida que corresponde às partículas orgânicas e inorgânicas e a fase solúvel denominada intersticial, onde se encontram íons metálicos, nutrientes e outras substâncias dissolvidas. A concentração de íons metálicos presentes na água intersticial é resultante do equilíbrio entre estratos do sedimento, frente a processos físicos, químicos e biológicos que ali se desenvolvem. Na maioria das vezes, a concentração de íons na água intersticial é baixa em relação ao sedimento total, principalmente em se tratando de sedimentos com propriedades anóxicas e sulfídricas, onde a formação de sulfetos metálicos de baixa solubilidade retêm os metais na fase sólida (Gargioni, 1991).

De modo geral, os sedimentos possuem alta capacidade em reter espécies químicas tanto orgânicas como inorgânicas. Menos de 1% das substâncias que atingem o sistema aquático são dissolvidas em água e o restante, conseqüentemente, são associadas ao compartimento sedimentar (Förstner, 1995).

Íons de metais-traço em sedimentos podem existir sob as formas solúvel, precipitada e adsorvida. E os metais-traço estão especialmente ligados aos minerais primários com baixo grau de mobilidade. Já elementos químicos de origem antrópica que são incorporados ao sedimento apresentam maior mobilidade, uma vez que estão ligados a carbonatos, óxidos e hidróxidos (Pereira et al, 2007).

O processo de sedimentação em meio lacustre é resultado da dinâmica de fundo dos lagos, existindo relações entre os aspectos físicos, químicos, biológicos dos sedimentos e poluição existentes nestes ambientes.

A análise química de amostras de sedimentos aquáticos pode indicar a distribuição regional das concentrações naturais ou antrópicas de certos elementos.

Para comprovar a migração iônica da área de estudo para a região de menor cota, que corresponde ao lago, realizou-se o seguinte experimento.

Em pontos estratégicos numa extremidade e no centro do lago (Pontos A e B, Figura 9.3) foram instalados 2 baldes coletores (10 L) para a coleta de sedimentos depositados por um período de 15 meses.

Figura 9.3 – Localização dos baldes coletores de sedimentos no lago do Parque do Lago.

Os baldes foram fixados com pesos e cordas de nylon (Figura 9.4) e presos a bóias para localização (Figura 9.5).

Figura 9.4 – Balde coletor utilizado no experimento para coleta de sedimentos no lago do Parque do Lago.

Figura 9.5 – Bóia de identificação dos experimentos realizados no lago do Parque do Lago.

Após esse período os baldes foram cuidadosamente içados, a água entornada e os sedimentos coletados e guardados em frascos plásticos.

Os sedimentos coletados foram secos e pesados (Ponto A 10g e Ponto B 12g).

A quantidade de material coletado foi suficiente apenas para a análise química de extração nítrica (Tabela 9.1).

Tabela 9.1 – Sedimentos de fundo coletados nos experimentos realizados no lago do Parque do Lago, foram realizadas extrações nítricas.

Amostra	Analitos (mg kg ⁻¹)												
	Al	Ba	Ca	Pb	Cu	Cr(t)	Fe(t)	Mg	Mn	Ni	K	Na	Zn
EXP.A	3,90	<0,5	2,84	n.d	0,09	0,02	143,00	0,81	2,11	<0,05	0,59	0,09	0,16
EXP.B	5,96	<0,5	6,35	n.d	0,04	0,01	39,70	1,21	2,77	<0,05	0,81	0,23	0,13

A concentração dos íons se encontram abaixo dos valores preconizados para concentrações de compostos químicos nos sedimentos. No entanto o sedimento coletado no experimento A apresentou concentração elevada dos íons ferro. E este elemento não possui valor máximo de concentração preconizados por órgãos ambientais, e nem mesmo para sedimentos dragados adotados no Brasil.

9.3 - QUALIDADE DE SEDIMENTOS

No processo de gestão ambiental onde o objetivo é a manutenção ou mesmo o melhoramento da qualidade de ecossistemas aquáticos, o levantamento de informações sobre fontes potenciais de poluição são ferramentas que auxiliam na definição das medidas de prevenção, monitoramento e remediação do corpo hídrico.

A legislação brasileira prevê apenas valores referenciais para o controle de sedimentos dragados (Resolução CONAMA 344/2004). No entanto a CETESB, em seus relatórios, para a avaliação da qualidade dos sedimentos das suas redes de monitoramento, utiliza os valores de Threshold Effect Level - TEL, Probable Effect Level - PEL, e Several Effect - SEL Level. (Smith et al., 1996).

Para água doce, ecossistemas costeiros e marinhos têm sido publicados por varias agências ambientais da América do Norte diversos Valores-Guias para a Qualidade dos Sedimentos (VGQS). Os seguintes VGQS podem ser de uma abordagem metodológica mecanística, como a adotada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Na literatura também existe uma série de valores-guia para qualidade do sedimento, nos quais são adotadas abordagens empíricas para sua definição.

Estes VGQS podem ser gerados a partir de concentrações iniciais no sedimento (background), testes de toxicidade (spiking tests) avaliação da estrutura da comunidade bentônica e pode-se também utilizar critérios de qualidade adotados para outras matrizes como água, solo e tecidos (Environment Canada, 1999).

A definição destes VGQS, é ainda baseada em informações contidas em bancos de dados a partir de trabalhos laboratoriais e informações colhidas em campo. No entanto, seus valores numéricos servem como valores orientadores da toxicidade de um sedimento. A

recomendação que se pode dar, é que eles não devem ser empregados isoladamente e sim como parte de um esquema de avaliação da qualidade de sedimentos.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) adota a Teoria do Equilíbrio de Partição como base para a derivação de seus valores-guia de qualidade de sedimentos.

MacDonald et al. (2000), publicou trabalho com a intenção de analisar a concordância entre as diferentes abordagens para a derivação de valores-guia encontradas na literatura. Neste trabalho foram derivados valores orientativos para 28 contaminantes de água doce. Na elaboração destes VGQS os dados foram coletados, avaliados, e apenas seriam utilizados se: os métodos utilizados para sua derivação fossem bem definidos, se os VGQS estivessem baseados em dados empíricos que relacionassem a concentração de contaminantes com efeito biológico adverso, e se os valores-guia fossem derivados de uma base de dados consagrada. Deste trabalho foram derivados os valores para TEC (Threshold Effect Concentration) – que correspondem ao limite inferior da concentração de agentes antropogênicos nos sedimentos avaliados que não apresenta potencial tóxico aos organismos expostos e valores para PEC (Probable Effect Concentration) baseados unicamente nos resultados que causam algum tipo de efeito adverso a comunidade.

No presente trabalho os valores-guia utilizados foram os preconizados pela Agência Ambiental Canadense, que no Brasil são adotados pela CETESB.

Os valores-guia canadenses foram gerados a partir de informações químicas e toxicológicas disponíveis na América do Norte, de acordo com o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1995).

A metodologia utilizada para a elaboração destes valores-guia foi baseada nos bancos de dados com indicações das concentrações dos contaminantes que causavam efeitos adversos à comunidade bentônica e indicações das concentrações que não causavam efeito adverso. Os dois valores-guia canadenses (Federais) são TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level).

Os valores de TEL foram calculados como a média geométrica da fração inferior a 15% da concentração do contaminante que causa efeito adverso. Levou-se em conta também 50% da fração da concentração que não causa efeito adverso à biota.

Valores de PEL representam o limite inferior da faixa de concentração de poluentes que está sempre associada a efeitos adversos à biota. (Sokal e Rohlf, 1981).

Na província de Ontário, no Canadá, também foram desenvolvidos outros dois valores-guias, LEL (lowest effect level) e SEL (several effect level).

O conceito de LEL é que os sedimentos são considerados limpos, pouco poluídos e não são esperados efeitos adversos para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos que possuem concentração de poluentes abaixo dos valores estabelecidos para LEL.

Os sedimentos são considerados fortemente poluídos se alcançam ou ultrapassam valores estabelecidos para SEL, onde são esperados efeitos adversos para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos.

10 – SEDIMENTOS DO LAGO

10.1 – ANÁLISE MINERALÓGICA

Por Difração de Raios X com radiação Cu K α (equipamento SIEMENS-D5000) no Laboratório de Difração de Raios X – GMG/IGc-USP, foram analisadas as frações argila das 16 amostras de sedimentos coletados no lago (Figura 6.11).

Os resultados analíticos indicam a presença de caulinita, illita, gibbisita, goetita, hematita e calcita. Na Figura 10.1 é apresentado difratograma da amostra ST-3, representativo das outras 15 amostras, uma vez que todas apresentam o mesmo conjunto mineralógico.

Figura 10.1 - Difratograma representativo das amostras de sedimentos coletadas no Parque do Lago-Salto/SP.

10.2 - ANÁLISE QUÍMICA

A composição química quantitativa dos elementos maiores e traços dos sedimentos foram realizados no Laboratório de Química – GMG/IGc – USP, por Fluorescência de Raios X (equipamento PwW2400/Phillips). Os resultados encontram-se nas Tabelas 10.1 e 10.2.

Tabela 10.1 - Composição química de elementos maiores das amostras de sedimentos do lago do Parque do Lago, determinadas por Fluorescência de Raios – X.

Amostra	Intervalo de profundidade dos sedimentos amostrados (m)	Elementos Maiores (%)									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
S1-T	0,08 a 0,18	53,06	21,5	0,05	0,64	0,18	0,2	2,18	0,79	0,21	4,49
S1-M	0,36 a 0,046	75,72	12,13	0,02	0,38	0,12	0,21	1,77	0,73	0,11	3,14
S1-B	0,74 a 0,82	77,39	11,93	0,03	0,43	0,14	0,18	2,04	0,82	0,03	1,45
S2-T	0,10 a 0,20	56,05	17,55	0,05	0,72	0,32	0,12	1,73	0,71	0,13	3,22
S2-M	0,57 a 0,65	71,67	14,49	0,02	0,59	0,11	0,15	2,13	0,94	0,04	3,43
S2-B	0,80 a 0,90	66,56	15,55	0,02	0,64	0,1	0,11	1,94	0,89	0,05	6,86
S3-T	0,15 a 0,30	70,71	14,29	0,05	0,75	0,03	0,06	1,77	0,81	0,08	5,49
S3-M	0,40 a 0,50	62,4	16,35	0,05	0,65	0,07	0,11	1,88	0,840	0,11	2,39
S3-B	0,70 a 0,80	60,08	18,19	0,03	0,59	0,09	0,12	2,06	0,84	0,11	2,39
S4 -T	0,10 a 0,20	57,27	15,59	0,06	0,47	0,16	0,16	1,85	0,77	0,14	2,4
S4 -M	0,30 a 0,40	66,9	18,12	0,03	0,54	0,09	0,17	2,27	0,88	0,06	1,87
S4 -B	0,63 a 0,77	62,87	18,84	0,02	0,61	0,06	0,13	2,05	0,87	0,04	4,26
S5 -T	0 a 0,15	72,22	13,94	0,03	0,5	0,11	0,17	2,02	0,88	0,04	4,26
S5 -B	0,67 a 0,77	63,22	14,78	0,02	0,43	0,06	0,15	1,76	0,81	0,06	11,2
S6 -C	composta	53,89	23,56	0,04	0,56	0,11	0,08	1,39	1243	0,16	5,14

Tabela 10.2 – Resultados analíticos dos elementos traço das amostras de sedimentos do Parque do Lago Salto/SP, determinadas por Fluorescência de Raios – X.

Amostra	Intervalo de profundidade dos sedimentos amostrados (cm)	Elementos Traço (mg kg ⁻¹)							
		Ba ²⁺	Co ²⁺	Cr _(t)	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	F ⁻
S1-T	0,08 a 0,18	553	203	91	46	30	45	144	665
S1-M	0,36 a 0,046	544	40	46	11	17	24	52	<550
S1-B	0,74 a 0, 82	443	158	75	18	16	6	45	822
S2 -T	0,10 a 0,20	628	458	68	56	32	26	65	679
S2-M	0,57 a 0,65	518	42	62	19	25	16	47	746
S2-B	0,80 a 0,90	478	28	64	23	22	14	52	672
S3-T	0,15 a 0, 30	267	141	131	17	15	17	29	923
S3-M	0,40 a 0,50	415	238	64	25	22	21	53	691
S3-B	0,70 a 0,80	488	133	69	23	24	20	44	<550
S4-T	0,10 a 0, 20	524	307	57	43	20	24	44	571
S4-M	0,30 a 0,40	579	66	66	22	25	19	57	<550
S4-B	0,63 a 0,77	561	157	75	28	28	23	75	778
S5-T	0 a 0, 15	486	46	80	10	18	21	55	734
S5-B	0,67 a 0,77	444	134	60	20	23	21	62	1234
S6-C	composta	358	158	80	29	29	37	88	712

10.3 - EXTRAÇÕES NÍTRICAS

Para determinação dos íons de metais pesados associados ao sedimento, foi efetuado tratamento com HNO₃ (8M), para extração total dos íons disponíveis associados aos sedimentos (Tabela 10.3).

As soluções foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA700BC/CG) no Laboratórios de Química do GMG-IGc/USP.

Tabela 10.3 - Resultados analíticos das extrações nítricas dos sedimentos de fundo do Parque do Lago.

Amostra	Analitos (mg kg ⁻¹)												
	Al ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr _(t)	Fe _(t)	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Zn ²⁺
S1-T	2,15	-	0,10	0,02	0,02	0,02	4,45	0,30	0,16	nd	0,10	0,40	0,05
S1-M	0,77	-	0,11	0,01	0,00	0,00	0,51	0,16	0,03	nd	0,05	0,41	0,01
S1-B	1,39	0,04	0,60	-	0,02	0,01	0,92	0,11	0,01	nd	0,06	0,47	0,01
S2-T	2,59	-	0,20	0,02	0,04	0,01	5,54	0,31	0,18	nd	0,07	0,11	0,02
S2-M	0,73	-	0,08	0,01	0,02	0,00	2,32	0,18	0,02	nd	0,04	0,09	0,01
S2-B	0,81	-	0,10	0,01	0,04	0,00	2,82	0,27	0,05	nd	0,05	0,11	0,01
S3-T	0,79	-	0,05	0,01	0,00	0,00	2,92	0,19	0,15	nd	0,06	0,43	0,01
S3-M	0,94	-	0,06	0,01	0,01	0,00	4,29	0,22	0,28	nd	0,07	0,43	0,01
S3-B	2,02	-	0,03	0,01	0,01	0,01	3,13	0,23	0,09	nd	0,05	0,45	0,01
S4-T	2,93	0,08	0,94	-	0,03	0,01	4,44	0,25	0,21	nd	0,09	0,47	0,01
S4-M	1,96	0,06	0,49	-	0,02	0,01	1,30	0,18	0,05	nd	0,08	0,47	0,01
S4-B	1,74	0,07	0,36	-	0,02	0,01	3,16	0,15	0,02	nd	0,07	0,40	0,01
S5-T	0,91	0,02	0,49	-	0,01	0,01	1,41	0,14	0,10	nd	0,12	0,46	0,01
S5-B	1,14	0,03	0,48	-	0,01	0,01	2,28	0,14	0,03	nd	0,11	0,44	0,01
S6	2,79	0,05	0,73	-	0,02	0,01	5,19	0,18	0,11	nd	0,15	0,45	0,03

Apesar de os dados não apresentarem resultados acima dos valores-guia preconizados para TEL e PEL é recomendável, para uma avaliação da qualidade do sedimento, realizar também testes ecotoxicológicos, biológicos etc.

11 – ÍONS METÁLICOS DE INTERESSE

O exame dos dados analíticos dos materiais estudados no Parque do Lago indica que a área se apresenta quase isenta de agentes poluentes, apesar de se localizar dentro de um distrito industrial com bom número de empresas potencialmente geradora desses agentes. É necessário levar em conta que se teve acesso apenas a 4 delas e que provavelmente indústrias como a de fabricação de lâmpadas certamente abrigam em seus solos elevados teores de agentes poluidores. Contudo, nas firmas nas quais se obteve autorização para coleta de amostras para este trabalho, foi encontrado no solo somente o bário, mesmo assim, na forma de sulfato que é uma substância pouco solúvel. Nas águas subterrâneas foram detectados apenas ferro e manganês em teores acima dos padrões de qualidade indicados pela CETESB.

Um breve estudo das principais propriedades desses íons metálicos são tratadas a seguir.

BÁRIO

No meio natural a principal fonte de bário é a barita, o BaSO_4 . É um mineral que possui como parâgenese minerais de chumbo, zinco, estrôncio, hematita entre outros.

A barita é um mineral bastante comum, amplamente distribuído na crosta terrestre, associada a calcário quando na forma de calcita (Klein, 1999)

O bário é empregado na fabricação de papel, de tecidos, de esmalte de cerâmica, na produção de vidros especiais com elevados índice de refração, principal componente nas tintas de revestimento de paredes de câmaras de raios X, na medicina em radiologia, como alvaide etc. e na fabricação de lâmpadas como a que se encontra no Distrito Industrial Parque do Lago na indústria π .

A semelhança de seu raio iônico com potássio e chumbo levam a substituições mútuas (diadoquia) em seus minerais.

No Globo, as rochas graníticas (félsicas), que são as mais comuns na região de Salto, entre os constituintes menores, o bário ocupa o segundo lugar (600 mg kg^{-1}) depois do titânio (2300 mg kg^{-1}). A maioria de bário, no entanto, é liberada para o ambiente através de fontes antrópicas sob a forma pouco disponível (Ng e Patterson, 1982); na atmosfera, sua presença se dá na forma de particulado.

É um elemento químico tóxico que na forma iônica é móvel, mas normalmente, como foi visto, se apresenta como sais insolúveis em água na forma de sulfato e carbonato - witherita (WHO, 2001).

Embora as reações químicas possam causar mudanças na especiação do bário (EPA, 1984), sua taxa de transporte é dependente das características do solo como capacidade de troca catiônica, teor de carbonatos, pH etc. Em solos com elevada capacidade de troca catiônica, por exemplo, aqueles ricos em minerais 2:1 ou solos com elevado teor de matéria orgânica, a mobilidade do bário é limitada especialmente pelos fenômenos de adsorção (Kabata-Pendias e Pendias, 1984; Bates, 1988).

O sulfato de bário finamente dividido é praticamente insolúvel em água ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$; $K_s = 9,2 \times 10^{-11}$), quase insolúvel em ácidos diluídos e apreciavelmente solúvel em ácido sulfúrico concentrado (Vogel, 1992). Uma das formas de mobilidade do bário se dá através de íons complexos com os ácidos húmicos ou fúlvicos (WHO, 2001).

O íon bário é essencial para a vida animal, porém sua concentração deve ser muito baixa; concentrações elevadas podem ocasionar toxicidade. A ingestão de água com bário por curto período de tempo pode ocasionar vômitos, câimbras abdominais, diarreias, dificuldades

para respirar, aumento ou baixa da pressão sanguínea, dormência nos músculos da face e fraqueza nos músculos ao longo do corpo (EPA, 2007).

No Brasil a legislação vigente prevê tanto para água superficial (Classes I e II) quanto para água subterrânea a concentração máxima de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba^{2+} . E os valores de intervenção para solos foram definidos em 300 mg kg^{-1} de bário, em solo de área agrícola, 500 mg kg^{-1} e em área residencial e 750 mg kg^{-1} em área industrial.

No solo do Parque do Lago, na indústria de fabricação de lâmpadas nas análises por Fluorescência de Raios-X foram encontrados no solo 90707 (mg kg^{-1}) de sulfato de bário. Infelizmente as tentativas para se atingir a água subterrânea através de escavações com trado manual, dada a natureza do terreno, nessa área foram em vão.

MANGANÊS

O manganês é um elemento de transição amplamente distribuído na crosta terrestre (solo, água e na atmosfera como material particulado). Apresenta-se nos estados de oxidação de 0 a +7 e em solução apresenta-se essencialmente como Mn^{2+} formando aquocomplexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, colóides e adsorvido às partículas em suspensão.

O Mn^{3+} é bastante reativo e, como o Mn^{4+} , forma óxidos/hidróxidos de grande estabilidade (Hypolito et al., 1989 a, b).

As três formas (manganês (II), (III) e (IV)) encontram-se em equilíbrio dinâmico, sendo a de maior estabilidade o Mn^{2+} que ocorre em meios com pHs baixos e ambiente redutor. As outras duas formas são favorecidas pela elevação de pH e condições oxidantes (Hypolito, 1980; Alloway, 1995; Thornton, 1995).

No solo o manganês encontra-se fazendo parte da estrutura de minerais e intersticialmente associado à matéria orgânica, como íons complexos.

É um elemento extremamente sensível às variações de pH e de potencial de oxido-redução (Eh) das águas associadas a solos. A elevação de uma unidade de pH, por exemplo, causa diminuição na concentração de manganês (II) cerca de 100 vezes (Alloway, 1995).

Em solos, seu conteúdo normal acha-se entre 0,01 e 0,4% (Alloway, 1995; Mc Bride, 1994; Thornton, 1995).

Dependendo das concentrações totais de manganês em águas com pH entre 4 e 7, predomina a forma de Mn (II).

Os campos de estabilidade de alguns compostos Manganês são apresentados na Figura 11.1.

Figura 11.1 – Diagrama pH/Eh das relações de estabilidade entre alguns compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. Os limites entre espécies dissolvidas e nos estados sólidos foram calculados para teor igual a 0,01 mg.L⁻¹ (em tracejado corresponde a Mn²⁺ = 0,1 mg.L⁻¹) (Hypolito, 1980).

Em águas com características redutoras a degradação do manganês tende a ser controlada pela presença de matérias orgânicas. Em águas profundas em ambientes anaeróbico ou com baixos níveis de oxigênio, o Mn (IV) pode ser reduzido a Mn (II), quimicamente ou pela ação bacteriana (WHO, 1999).

Mas sem dúvida, a principal fonte do manganês na água é em sua forma bivalente (Barceloux, 1999).

No meio natural o manganês está presente também como sulfetos (alabandita), carbonatos (rodocrosita) e silicatos (rodonita).

É um elemento essencial para a fisiologia animal em processos de formação dos ossos, na função reprodutiva e no metabolismo de carboidratos e lipídeos (Thornton, 1995)

Em concentração acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ confere sabor desagradável a água. Sua hidrólise e formação de óxidos hidratados confere cor marrom às águas.

Sua disponibilidade no meio ambiente, além das condições de pH e Eh, depende também de atividades de microorganismos e plantas, nas quais participa do processo respiratório.

Seus óxidos são usados na fabricação de vidro e mais de 90 % do manganês é empregado na fabricação de ligas com ferro e utilizadas na produção de aços especiais.

É ainda utilizado na fabricação de fósforos, de esmaltes, pilhas secas ($\gamma\text{-MnO}_2$, nsutita), cerâmicas, fertilizantes, fungicidas, rações, produtos farmacêuticos etc.

Cerca de 80% do manganês no material particulado atmosférico encontra-se associado a partículas com diâmetros menores que $5 \text{ }\mu\text{m}$ o que favorece significativamente sua disseminação ambiental e introdução no sistema respiratório (WHO, 1999).

Estudos sobre a presença de manganês em maior concentração no organismo humano mostraram que órgãos com maior atividade metabólica como o fígado e pâncreas, assim como

os relacionados à eliminação, tais como intestinos delgado e grosso são os órgãos que apresentam maiores concentrações do metal (ATSDR, 2008).

Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no sistema nervoso central podem ser subclínicos, isto é causam (distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados); início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor); e clínicos (psicose maníaco-depressiva e síndrome que lembra o Parkinsonismo). Estes sintomas estão associados principalmente com a inalação do manganês em ambientes profissionais. A toxicidade oral e dérmica do manganês é pouco significativa devido á baixa solubilidade deste íon. (ATSDR, 2008).

A *International Agency for Research on Cancer – IARC* nem o *U.S. National Toxicology Program*, reconhecem o Mn e seus compostos como não carcinogênicos por não existirem estudos com humanos e os testes realizados em animais serem inconclusivos (Martins, 2001).

Embora os seres humanos estejam frequentemente expostos a quantidades significativas de compostos de manganês em alimentos e água, os relatórios de efeitos adversos em humanos por ingestão de manganês são limitados (ATSDR, 2008).

Na área de estudos foram detectados $4850 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mn^{2+} na água subterrânea, $0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ e no solo $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$.

FERRO

Os estados de oxidação do ferro variam de 0 a +6, no entanto os íons mais comuns encontrados no meio natural são os dos estados +2 e +3. Em sua maioria são encontrados na forma de óxidos/hidróxidos como os minerais hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeOOH) e ilmenita (FeO TiO_2).

As fontes de contaminação por ferro podem ser naturais e antropogênicas. As primeiras resultam dos processos de intemperismo de minerais componentes de rochas

máficas como, por exemplo olivinas (fayalita), biotitas, piroxênios etc. e como fontes antropogênicas pode-se mencionar emissões associadas às atividades de mineração, fundição, polimento de metais, fertilizantes agrícolas, efluentes industriais e de esgotos entre outros.

O ferro ocorre também na atmosfera como particulado e daí é removido por sedimentação ou arrastado pelas águas pluviométricas.

Nas águas subterrâneas em pHs inferiores a 3, em ambientes frios e condições anaeróbias (mais redutoras) o ferro ocorre na forma bivalente, no entanto, se oxida com facilidade passando a ferro (III) que rapidamente se hidrolisa segundo as reações:

O hidróxido de ferro (III), o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pode permanecer na água em solução, na forma aquosa e coloidal, mas sua tendência é precipitar, chegando formar oxi-hidróxidos pela perda de água. São constituintes comuns em sedimentos e, em fundos de corpos d'água, ocorrem capeando e mesmo soldando as partículas de sedimentos. Nestes casos, graças aos compostos de ferro, ocorrem fenômenos de adsorção, por exemplo, em cristais de quartzo.

O ferro, quando ligado às substâncias húmicas, forma íons complexos estáveis que se mantêm também livres no meio aquoso. De maneira geral o ferro (III), em suas diferentes fórmulas químicas, imprime cor marrom à água.

A ocorrência de ferro combinado com enxofre no meio natural é bastante grande, sendo a pirita o sulfeto mineral mais comum e muito disseminado na crosta terrestre. Em carvão mineral ocorre como subproduto e é matéria prima na produção de enxofre e ácido sulfúrico.

Algumas águas superficiais e subterrâneas podem apresentar caráter fortemente ácido chegando a valores menores que 2 sendo uma das fontes responsáveis pela forte acidez, por

exemplo, os produtos da oxidação de piratas, resíduos de minas (estéril e rejeitos de beneficiamentos).

Na superfície, a oxidação da pirita ocorre com a presença de água e oxigênio do ar segundo a reação química:

O excesso ou deficiência de ferro são prejudiciais aos organismos. O excesso altera os mecanismos imunológicos, com produção de radicais livres, e sua falta pode produzir disfunções do sistema imunológico com alteração em órgãos linfóides (Azevedo e Chasin, 2003).

No homem, a necessidade mínima diária de ferro é função da idade, sexo, e sua disponibilidade nos alimentos e varia de 10 a 50 mg dm⁻³ (WHO, 1995). O ferro é encontrado nos alimentos como carne vermelha, gemas, chocolates etc.

No meio ambiente têm-se as ferrobactérias que metabolizam o ferro (II) utilizando-o como fonte de energia transformando-o em ferro (III) como óxido hidratado.

As plantas, através de suas raízes, captam o ferro das soluções intersticiais do solo e o transporta para suas folhas. Interessante é o conhecido fenômeno da entrada de ferro nas plantas que somente ocorre na forma solúvel e, se ele se encontrar como hidróxido de ferro (III) precipitado, a planta, através de seus mecanismos, liberam H⁺ diminuindo o pH ao mesmo tempo liberam agentes orgânicos redutores e assim, passam a absorver o ferro na forma reduzida.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, o limite aceito para água superficial de Classe I é de 0,7 mg/L , para as águas subterrâneas este mesmo órgão

estabelece a concentração máxima de $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ para consumo humano e $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a dessedentação de animais. O limite para solo, em áreas industriais é de 750 mg kg^{-1} .

Na região do Parque do Lago foi detectado no solo por extração nítrica a concentração máxima $39,59 \text{ mg kg}^{-1}$, no entanto no sedimento coletado no experimento do balde (EXP.A) ao ser realizado o mesmo teste foi detectada a concentração de 1434 mg kg^{-1} .

12 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

INDÚSTRIA π

A indústria π fabricava lâmpadas fluorescentes e foi desativada cerca de três anos. Fazendo parte de seu solo, além de bário ($91\,693\text{ mg kg}^{-1}$), tem-se íons ferro ($42\,593\text{ mg kg}^{-1}$), manganês (1239 mg kg^{-1}), chumbo (163 mg kg^{-1}) e flúor (810 mg kg^{-1}) e também os íons cobre, cromo, zinco e níquel.

Através de extração nítrica determinaram-se como agentes disponíveis, sujeitos a contaminar a água subterrânea, bário (41 mg kg^{-1}), ferro (13 mg kg^{-1}), chumbo ($0,24\text{ mg kg}^{-1}$) e zinco ($0,42\text{ mg kg}^{-1}$).

O bário, apesar de potencialmente tratar-se de um agente poluidor e de se apresentar na forma de sulfato, encontra-se disponível na forma iônica nos interstícios granulares e adsorvidos às partículas do solo.

O manganês ocorre na forma de óxidos/hidróxidos, compostos pouco solúveis, mas, que em presença de matéria orgânica, como é o caso, é reduzido e pode ser disponibilizado para o meio ambiente como manganês (II).

O ferro encontra-se em quantidades apreciáveis sob a forma insolúvel como oxidrédutos e o chumbo, apesar de ocorrer em quantidades relativamente elevadas, apresenta baixa disponibilidade como cátion bivalente.

O fluoreto na indústria π encontra-se em concentrações elevadas nos primeiros 20 cm da superfície.

Os íons presentes no solo da indústria π , aparentemente pouco contribuem para a poluição da área, no entanto, mudanças nas condições químicas e físico-químicas no meio podem liberar para a água subterrânea os cátions acima mencionados.

Infelizmente não foi possível atingir o nível freático durante as sondagens para que se pudesse detectar a presença desses íons na água subterrânea.

Ainda, contribuindo com o aumento da possibilidade de poluição, é de se levar em conta a contribuição dos materiais descartados no pátio da indústria, como materiais fundidos, com elevados teores de Ba (superior a 21%), Pb, Zn, Cu e Ni e o resíduo de cor branca com 13% de Ba, 708 mg kg⁻¹ de F⁻ e 546 mg kg⁻¹ de Zn.

Os sais de mercúrio sob a forma de fosfato fazem parte da composição das lâmpadas fluorescentes. No solo, exposto às intempéries, foi detectada grande quantidade de fosfato e devido a baixa pressão de vapor do mercúrio ele se dissipou para a atmosfera após esse período de três anos e não foi encontrado através de análises químicas.

INDÚSTRIAS α , β , γ

Tanto os íons de manganês como os de ferro existentes no solo das indústrias α , β , γ encontram-se nas formas de óxidos/hidróxidos estáveis, pouco solúveis.

O bário e chumbo ocorrem sob as formas de sulfato e carbonatos também pouco solúveis mas, apesar disso, as extrações nítricas indicam a possibilidade de ocorrer liberação especialmente do manganês em concentração maior na indústria β , e ferro com maior teor em γ .

Associados a essas indústrias também foram encontrados teores alarmantes de fluoreto que chegou a mais de 1000 mg kg⁻¹. Esse ânion encontra-se livre, móvel, confirmado pelos baixos teores de íons cálcio que seria, talvez, a única possibilidade da fixação como fluoreto de cálcio.

O fluoreto se encontra associado a minerais cujas fórmulas contêm hidroxilas passíveis de substituição isomórficas (diadoquismo), uma vez que possuem raios iônicos compatíveis.

Nessas três indústrias também foram detectados os mesmos íons presentes na indústria

π .

POÇOS DE MONITORAMENTO

As análises químicas dos materiais coletados durante a construção dos poços de monitoramento nas margens do lago indicam, dentro de uma faixa de concentração, composição química constante dos íons de interesse. A exceção, no entanto, que deve ser ressaltada, refere-se ao material coletado no poço P3. Este poço se encontra próximo da entrada principal das águas pluviométricas da área (recarga) e assim possui concentrações iônicas mais elevadas.

Também, é de se levar em conta que dentre os poços instalados, o P3 está localizado mais próximo das áreas ocupadas pelas indústrias.

A disponibilidade iônica em P3, determinada pelas análises das extrações nítricas e aquosas, ou seja: as concentrações das partículas adsorvidas e em solução intersticial são bastante superiores aos outros poços, chegando ser, por exemplo, ser 7 vezes superior ao do poço P2. É necessário ressaltar também que nesse poço o conteúdo de bário tanto no solo quanto na água subterrânea é mais elevado em relação aos outros poços.

Esse comportamento em relação a P3 indica a paulatina contribuição iônica para o lago que capta as águas da microbacia estudada.

SEDIMENTO DO LAGO

Os experimentos de coleta de sedimentos com baldes coletores, apesar do pouco tempo de coleta, demonstraram-se suficientes para confirmar o contínuo aporte de fornecimento iônico por parte das próprias características do solo como os das indústrias – alto teor em fração areia.

Nos baldes coletores os íons presentes nos sedimentos são os comuns da área estudada.

13 – CONCLUSÃO

A área de estudos apesar de possuir composição mineralógica simples e dimensões relativamente pequenas, é bastante complexa.

Seu solo, disposto em relevo fortemente inclinado, associado à granulometria, essencialmente areno-siltosa é intensamente lixiviado pelas águas pluviométricas. No solo das indústrias foram detectados em elevadas concentrações bário e fluoreto e em menores teores, íons como cádmio, zinco, chumbo, e cobre.

Possui grande variedade de íons em suas águas subterrâneas e superficiais cuja maioria, contudo, não chega ultrapassar os índices de qualidade estabelecidos pelo CONAMA e CETESB, exceto o manganês que ocorre em praticamente em todos os compartimentos apresentando valores elevados, também o ferro com altas concentrações em pelo menos dois deles. O flúor encontra-se associado ao solo, e detectado nas águas subterrâneas nos poços de monitoramento ao redor do lago.

O teor de fluoreto em toda a região da Cidade de Salto compromete o uso de águas subterrâneas. Águas de poços rasos, assim como de poços tubulares contêm fluoreto de origem é natural, resultante da alteração de minerais hidroxilados conforme divulgado em trabalhos recentes (Hypolito et al., 2010). As partículas argilosas, coloidais, no entorno do lago, apresentam-se carregadas negativamente ($\Delta pH > 0$). No entanto, a presença de óxidos-hidróxidos como os de ferro e manganês, em quantidades apreciáveis, geram partículas com superfície carregadas positivamente o que estabiliza a fixação de ânions como os fluoretos.

A análise das águas e solos/sedimentos associados ao lago indica contínua liberação de íons poluentes como bário, manganês, ferro, chumbo, cromo, cobre, zinco e flúor entre outros. São íons de origem natural e antrópica eliminados da microbacia ora pelas águas de chuvas, ora pelas enchentes do Rio Tiete que levam como consequência, por certo tempo, ao

desaparecimento do lago. Este fato se confirma ao se analisarem os dados dos experimentos com os baldes coletores de sedimento de fundo que foram mantidos submersos durante um ano no lago. Apesar de pouco tempo de coleta, foi possível confirmar o contínuo aporte de íons contaminantes dissolvidos e adsorvidos aos sedimentos que têm em grande parte como destino final o lago do Parque do Lago.

Os teores dos íons que ocorrem no solo e águas do Parque do Lago comprometem o uso de suas águas para consumo humano e limitam seu uso. Apesar da presença de peixes no lago é necessário que se mantenha a proibição de pesca até que sejam, realizados exames biológicos na ictiofauna.

14 – REFERÊNCIAS

- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/informacoes/hidrologicas/redehidro.aspx>. Acessado em janeiro 2007.
- ADAMS, W.J.; KIMERLE, R. A.; BARNETT, J.W. 1992. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environ. Sci. Technol.* 26:1865–1875.
- ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; PONÇANO, W. L.; DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D.; MELO, M. S.; BISTRICHI, C. A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Nota Explicativa. São Paulo: IPT, Vol. I, Escala 1:500.000.
- ALLOWAI, B. J.; 1995. Heavy Metals in Soils. London: BaBlakie Academic & Professional.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1995. APHA – American Water Works Association. Water Environmental Federation. 19 ed.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY 2008. DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR MANGANESE. Atlanta. 539p.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. M. 2003. Metais: Gerenciamento e Toxicidade. Editora Atheneu São Paulo. 554 p.
- BARCELOUX, D.G. 1999. Manganese. *Clin. Toxicol.* New York, v.37, n.2, p.293-307.
- BATES, M.H. 1988. Land farming of reserve pit fluids and sludges: Fates of selected contaminants. *Water Res* 22:793-797.
- BISTRICH, C.A; CARNEIRO, C.D.R.; DANTAS, A.S.L.; PONÇANO, W.L.; CAMPANHA, C.G.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; CREMONINI, O.D. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. São Paulo: IPT, Vol II, Escala 1:500.000.
- CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. (coord.) Geologia do Brasil – Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais.
- CARVALHO, N.O.; Hidrossedimentologia Prática. 1994. Companhia de Recursos Minerais. Rio de Janeiro. 372p.
- CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. 1995. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 1996. Relatório da Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo. Série Relatórios. 268p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 2008. Cadastro das Indústrias Instaladas no Município de Salto.

CHANG, M. R.C. 1984. Análise ambiental e estratigráfica do Sub-grupo Itararé (P-C) no sudoeste do Estado de São Paulo. Doutorado (Tese). São Paulo, IGc/USP. 309p.

DAEE - CTH DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 2008. Banco de Dados Pluviométricos do Estado de São Paulo. Disponível no site <http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu> . Acessado em: 06/02/2008.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1981a. Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 5. Campinas. São Paulo, DAEE, 2 vol.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1981b. Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 4. Sorocaba. São Paulo, DAEE, 2 vol.

DAEE-UNESP. 1979. Mapeamento faciológico do Subgrupo Tubarão. Convênio DAEE-UNESP, Escala 1:50.000.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1984. Health effects assessment for barium. Washington, DC: U.S., Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA540186021.

ENVIRONMENT CANADA. 1999. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acessado em: maio de 2008.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study Science Total Environ. 330 - 115.

FÖRSTNER, U. 2004. Traceability of sediment analysis Trends Analytical Chemistry, 23, 217.

GALEMBECK, T. M. B.; WERNICK, E.; GODOY, A. M. 2001. Tipologia de Granitos I e A (Rapakivi) coexistentes no Complexo Granitóide Itu, SP. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 20, n.1, p. 25-36.

GALEMBECK, T. M. B.; EBERHARD, W.; HÖRMANN, K. 1997. Chemistry of biotites and whole rocks from the Rapakivi Itu Complex (Late Precambrian), State of São Paulo, SE Brazil. *An. Acad. Bras. Ci.*, 69 (3), p.415-429.

GARGIONI, V. 1991. Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial. Dissertação de Mestrado, Universidade de Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas.

HASUI, Y.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. 1981. O embasamento pré-cambriano e o eopaleozóico em São Paulo. In: ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L. et al. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Escala 1:500.000. São Paulo: IPT, 1981, v.1, p12-45.

HASUI, Y.; FONSECA, M.J.G.; RAMALHO, R. 1984. A parte central da região de dobramentos sudeste e o maciço mediano de Guaxupé. In: SCHOBENHAUS, C.;

FÖRSTNER, U. 1995. Non Linear Release of Metals From Aquatic Sediments. Biogeoquimics of Pollutants in Soil and Sediments. Springer Verlag. New York. p 247 – 307.

HYPOLITO, R. 1980 . Criptomelana - Síntese e Estabilidade. Tese de Livre Docência . Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 160p.

HYPOLITO, R. et al. 1989a. Cálculo da Energia Livre de Gibbs de Formação de Criptomelana Através de Potenciais de Oxido-Redução. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. ,61:3, .269 – 273.

HYPOLITO, R. et al. 1989b. Nouvelles Donnees D'Enthalpie de Formation Des Criptomelanes Synthetiques: Consequences Paragenetiques.. Sci. Geol. Bull.,41:1.p, 55 – 62.

HYPOLITO,R. ANDRADE, S.; SILVA, L. H.; NASCIMENTO, S. C. 2008. Alcalinidade – Metodologia para Determinação em campo.Analytica. Ano 6, n. 35. P. 52 – 61.

HYPOLITO,R.; EZAKI,S.; PEREZ – AGUILAR,A. 2010. Fluoreto nas águas subterrâneas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino; Região de Salto-Indaiatuba (SP). Revista da Escola de Minas. V.63 .p, 715-726.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. 1992. Analise química quantitativa. VOGEL. (Trad. Macedo, H.) 5ª (CTTC) Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

KABATA-PENDIAS. A; PENDIAS, H. 1984. Soil Constituents . In: Trace Elements in Soils and Plants. Florida: CRC Press.

KLEIN. C.; HURLBUT.C S. J. 1999. Manual of Mineralogy (After J. Dana) 21º ed. John Wiley & Sons, Inc.310 p.

KRALIK, M.; 1998. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments, Universidade de Viena: Viena.

LAGAS, P.; LOCH J.P.G.; BOM, C.M; et al. 1984. The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. Water, Air, Soil Pollut 22:121-129.

LICHT, O. A. B. 1998. Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos, CPRM: Rio de Janeiro.

LOPES, A.S.; GUILHERME, R. L. G. 2004. Interpretação de Análises de Solo Conceitos e Aplicações. Boletim Técnico nº 2. Associação para a Difusão de Adubos.

MACDONALD, D. D.; INGERSOIL, C.G.; PERGER, T. A. 2000. Development and Evaluation of Consensus Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. Arch. Environmental Contaminant Toxicology. V. 39. P. 20 – 31.

MARQUES, J. F. 2003. Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. São Paulo. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

MARTINS, I; LIMA, I.V. 2001. *Ecotoxicologia do Manganês e seus compostos*. Centro de Recursos Ambientais (BA), 122 p.

MENDONÇA, M. L. T. G. 2006. Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, Brasil.

MEKARU, T. UEHARA, G. 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. journal. v. 36, n 2, p. 296 - 300.

MOREIRA, R. C. A.; Boaventura, G. R. 2003. Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia Do Lago Paranoá – DF. Revista Química Nova.v 26, 812.

NEVES, M. A. 2005. Análise integrada aplicada à exploração de água subterrânea na Bacia do Rio Jundiá (SP). Tese de Doutorado. Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP.

Ng, A, PATTERSON C.C;. 1982. Changes of lead and barium with time in California offshore basin sediments. Geochim Cosmochim Acta 46:2307-2321.

ODA, G. H. 1998. Contribuição à hidrogeologia da Região entre Salto e Pirapora de Itu (SP): análise da produtividade, ocorrência e circulação das águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Tubarão e Cristalino. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

PASCHOLATI, E.M. 1990. Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itu. Tese (Doutorado). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

PEREIRA, J.C., Guimarães-Silva, A. K., Júnior, H.A.N., Pacheco-Silva, E., Lena, J.C. 2007. Distribuição, Fracionamento e Mobilidade de Elementos Traço e Sedimentos Superficiais. Revista Química Nova. Vol 30.No 5, 1249-1245.

PETRI, S.; PIRES, F.A.. 1992. O Subgrupo Itararé (Permocarbonífero) na região do Médio Tietê, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 22(3), p. 301-310.

PINHEIRO, C. H, R., SÍGOLO, J. B. 2006. Metais Pesados e a Dinâmica Lacustre no Parque Ecológico do Tietê – Centro de Lazer Engenheiro Goulart – RMSP. *Revista do Inst. de Geociências da Universidade de São Paulo*. V. 6, n. 1, p. 29-39.

PREFEITURA MUNICIPAL ESTÂNCIA TURÍSTICA DE SALTO. 2008. Disponível no site: http://www.salto.sp.gov.br/perfil_beneficios.html . Acessado em 04/02/2008.

RAPOSO, C.; ROESER, H.M. 2000. Contaminação ambiental provocada pelo descarte de lâmpadas de mercúrio. *Revista Escola de Minas de Ouro Preto*. ano 64, 53: 1, 61-67.

RODRIGUES, M. L. K. 2001. Em Programa Nacional do Meio Ambiente II - PNMA ,Componente Desenvolvimento Institucional, Subcomponente Monitoramento da Qualidade da Água; Ministério do Meio Ambiente: Brasília.

SCHOBENHAUS FILHO, C.; CAMPOS, D. de A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. - 1984 - Geologia do Brasil. Texto Explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo os depósitos minerais - Escala 1:2.500.000. Brasília, DNPM/DGM, 501p.

SHEPARD, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal Sedimentary Petrology*, 24:151-158.

SILVÉRIO, P.F. 2003. Bases Técnico Científicas para a Derivação de Valores-Guias de Qualidade de Sediamentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; WU, F.; FIORI, A.P. 1977. Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 7, p. 131-149.

STEVANUX, J.C.; SOUZA FILHO, E.E.; TEIXEIRA, J. A.; LANDIM, P.M.B. 1987. Sistemas deposicionais do Subgrupo Itararé (P-CP na bacia hidrográfica do baixo Rio Capivari (SP): um modelo de prospecção de água subterrânea. In: *Simpósio Regional de Geologia*, 6, Rio Claro, 1987. Atas... Rio Claro, SBG, v.1, p.335-374.

SMITH et al. 1996 A Preliminary Evaluation of Sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems. *J.Great Lakes Reservoirs*. v.22. p. 624 – 638.

SUBCOMMITTEE ON SEDIMENTATION. 1963. Determination of Fluvial Sediment Discharge, Washington, D.C, Inter-Agency Committee on Water Resources.

TARVAINEN, T.; Kallio, E. 2002. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. *Applied Geochemistry*. v 17, 975.

THAN, K. H. 1993. Principle of soil chemistry. 2^a ed. New York, M. Dekker.

THORNTON, I . 1995. Metals in the global environment; Ottawa: Int. Council; 1 st ed. , 53p.

TUNDISI, J.G. 1999. Reservatórios como sistemas complexos: Teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos. In Ecologia de reservatórios: estrutura, funções e aspectos sociais (R. Henry, ed.). Fundbio / Fapesp, Botucatu / São Paulo, p.19-38.

TUNDISI, J.G., MATSUMURA-TUNDISI, T. & ROCHA, O. 1999. Theoretical basis for reservoir management. In Theoretical reservoir ecology and its applications. (J.G. Tundisi & M. Straskraba, eds.). International Institute of Ecology, São Carlos and Backhuys Publishers, AH Leiden, p.505-528.

ZANATA, L.H. & ESPÍNDOLA, E.L.G. 2002. Longitudinal processes in Salto Grande reservoir (Americana, SP, Brazil) and its influence in the formation of compartment system. Brazilian Journal of Biology 62:347-361.

WHO -. WORLD HEALTH ORGANIZATION.1995. Environmental Health Criteria, n.16 5–Inorganic Lead. Geneva. p. 25-35.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2001. Barium and barium compounds. Geneva.Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>. Acessado em maio de 2007.