UNIVERSIDADE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

**ESTUDO DE SEDIMENTOS DA BACIA
HIDROGÁFICA DO MOJI-GUAÇU, COM ÊNFASE NA
DETERMINAÇÃO DE METAIS**

MARIA RAIMUNDA CHAGAS SILVA

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências (Química Analítica)*

Orientadora: *Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella*

São Carlos
2002

Fonte da vida

Água que brota da terra,

Nos montes e serras

Formando os rios

Que cria os peixes, os seres

E o véu das cascatas

Água...

Rogai pela vida

Água.

Que faz as marés

E o ganho dos pescadores

Que lava o corpo e a alma

A fonte da vida

Vamos beber

A alma dos litorais

A alma dos rios

Das cachoeiras e igarapés

As duras enchentes

Aviso de Deus

A terra gemendo

Pra nos redimir

As arcas do tempo, arco-íris, canções

Não nos ensinaram

A viver como fonte da vida.

(Manoel Cordeiro)

CAPES e FAPESP

A DEUS

por seu infinito amor

Aos meus pais, **HIPÓLITO** e **ANACLETA**,
incentivo com amor e saudade.

À **IVONE** e **FRANCISCO**, minha grande
gratidão pela educação da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em Primeiro lugar agradeço à Deus por me dar disposição, força de vontade e saúde para realizar este trabalho.

À Prof. Dra. Maria Teresa P. Gambardella, pela orientação e confiança desde o primeiro contato e pela credibilidade e apoio.

Ao Dr. Evaldo L. Espíndola, pela credibilidade em mim depositada, que foi fundamental para minha vida em São Carlos.

À Prof. Dra. Eny M. Vieira pelo incentivo, oportunidade oferecida e amizade.

À Dra. Janete Brigante, pelo apoio à pesquisa e amizade .

À Dra. Cátia Farias, pelo apoio dado e amizade.

À CAPES, pela bolsa de estudo.

Aos Professores da Química Estrutural, Regina Santos, Regina Porto, Nana e Albérico pela amizade e aconchego.

Aos funcionários da Cristalografia, Ângela, Joel e D. Aurora, pela valiosa amizade.

À Vânia Cardoso pela colaboração, assistência no laboratório, carinho e amizade sempre.

Ao funcionários Edson Copi, pela amizade e disposição quando solicitado.

Aos funcionários do Crhea, e da Geotécnia, Oscar, pela contribuição no campo e laboratório.

A pesquisadora autodidata Rozina Andrade Mariano, pela sua amizade e informações sobre as bacias de cabeceira, em Bom Repouso/MG.

Aos Profs. Barbieri, Policarpo, Adenilde e Mouchereck, meus professores em São Luis, pela minha iniciação na pesquisa e pela grande amizade.

Aos colegas da Química Estrutural Káthia, Paulinha, Flávia, Melissa, Clodoaldo pela amizade e carinho em todos os momentos.

Ao colega Ozelito, pela sua ajuda no momento.

À minha família pelo apoio, incentivo e compreensão pela ausência.

À família Freato, pela amizade, nesta cidade.

Ao Luciano, por todo seu amor e paciência, presença ativa em todos os momentos difíceis e alegres desta jornada.

Aos colegas da primeira república de São Carlos, pelas horas agradáveis e divertidas

Ao meus amigos de São Luís, com todo amor e carinho minha bússola, leste, oeste, norte e sul, sombra e água fresca, forças para seguir adiante.

À Eliana Cordeiro, pela correção das referências Bibliográficas

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACTS	vii
1. Introdução	1
1.1 Metais no Sedimento	4
1.2 Essencialidade e toxicidade de alguns metais	6
1.2.1 Alumínio	9
1.2.2 Cálcio	9
1.2.3 Cobalto	10
1.2.4 Cádmi	10
1.2.5 Cobre	11
1.2.6 Cromo	12
1.2.7 Chumbo	13
1.2.8 Níquel	14
1.2.9 Ferro	15
1.2.10 Manganês	16
1.2.11 Zinco	17
2. OBJETIVOS	18
3. ÁREA DE ESTUDO	19
3.1 A Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu	19
3.2 Uso e Ocupação do Solo	23
3.3 Situação Ambiental da Bacia de Minas Gerais	25
3.4 Situação Ambiental da Bacia de São Paulo	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Área de estudo e Pontos de amostragens	36
4.2 Coleta de sedimentos	40
4.2.1 Preparo das Amostras do Sedimentos	40
4.2.2 Reagentes	40

4.2.3 Equipamentos	41
4.3 Determinação do teor de Matéria Orgânica e Inorgânica do sedimento	42
4.4 Determinação granulométrica do sedimento	42
4.5 Determinação dos metais nas amostras	43
4.5.1 Preparo das pastilhas do sedimento	47
4.6 Determinações das concentrações dos metais totais	47
4.6.1 Digestão das amostras dos sedimentos	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Teor de Matéria Orgânica e Matéria Inorgânica	50
5.2 Granulometria dos Sedimentos	53
5.3 Determinação de Metais nas Amostras dos Sedimentos pela Técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	57
5.4 Metais Totais nas Amostras dos Sedimentos pela Técnica de Absorção Atômica	62
6. CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal. A) Comportamento do metal essencial. B)- Comportamento do metal não-essencial (Martin e Sigel, 1980).	8
Figura 2	Localização da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu no Estado de Minas Gerais e Estado de São Paulo dos municípios nela contidos (Gomes e Sanches 1999).	20
Figura 3	Aspectos da paisagem do rio Moji-Guaçu em território paulista e mineiro	21
Figura 4	Localização dos compartimentos ecológicos e municípios que compõem a Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu (CETESB, 1999)	23
Figura 5	Retirada da mata nativa para o uso agrícola (Brigante, 2000)	26
Figura 6	Plantio de batata próximo as nascentes (Brigante, 2000)	28
Figura 7	Plantio de morango próximo as nascentes (Brigante, 2000)	28
Figura 8	Teores de nutrientes do primeiro centímetro de Latossolo Vermelho-Amarelo Álico (Lva), em diversas posições de uma topossequência (Baruqui et al., 1985)	32
Figura 9	Séries de transições de elétrons no átomo e suas respectivas radiações emitidas.	44
Figura 10	Esquema do espectrômetro de fluorescências de raios-X.	46
Figura 11	Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em agosto de 2000.	51

Figura 12	Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em novembro de 2000.	51
Figura 13	Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em março de 2001.	52
Figura 14	Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em junho de 2001.	52
Figura 15	Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras de sedimento coletadas em agosto de 2000.	54
Figura 16	Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras de sedimento coletadas em novembro de 2000.	55
Figura 17	Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras de Sedimento coletadas em março de 2001.	55
Figura 18	Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras de Sedimento coletadas em junho de 2001.	56
Figura A1	Curvas de distribuição granulométrica dos sedimentos Amostrados a) Ponto 2 – Pitangueiras, SP; b) Ponto 6 –Cachoeiras de Emas, SP; c) Ponto 12 –Rio Espraiado, MG.	86
Figura A2	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de Sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP) coletada em agosto de 2000 a) LiF b) PE.	87
Figura A3	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeiras de Emas, SP) coletada em agosto de 2000 a) LiF b) PE.	88
Figura A4	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente, MG) coletada em agosto de 2000 a) LiF b) PE.	89
Figura A5	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP) coletada em novembro de 2000 a) LiF b) PE.	90

Figura A6	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeiras de Emas, SP) coletada em novembro de 2000 a) LiF b) PE.	91
Figura A7	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente, MG) coletada em novembro de 2000 a) LiF b) PE.	92
Figura A8	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP) coletada em março de 2001 a) LiF b) PE.	93
Figura A9	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeiras de Emas, SP) coletada em novembro de 2001 a) LiF b) PE.	94
FiguraA10	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 13 (Nascente, MG) coletada em março de 2001 a) LiF b) PE.	95
FiguraA11	Espectro de fluorescência de raios X na amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP) coletada em junho de 2001 a) LiF b) PE.	96
FiguraA12	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeiras de Emas, SP) coletada em junho de 2001 a) LiF b) PE.	97
FiguraA13	Espectro de fluorescência de raios X da amostra de sedimento do ponto 13 (Nascente, MG) coletada em junho de 2001 a) LiF b) PE.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais indústrias com potencial poluidor na Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu	24
Tabela 2	Pesticidas agrícolas utilizados nas culturas de batata e de morango na região dos morros lindeiros, em Minas Gerais. Os produtos em negrito são aqueles utilizados com maior frequência	29
Tabela 3	Algumas atividades potencialmente poluidoras para as águas do rio Moji-Guaçu, compreendendo o trecho paulista da bacia	33
Tabela 4	Localização geográfica dos pontos de amostragem	39
Tabela 5	Especificações dos cristais analisadores LiF e PE	46
Tabela 6	Máximos e mínimos para a matéria orgânica	50
Tabela 7	Máximos e mínimos para argila silte e areia	54
Tabela 8	Valores experimental e teórico nos metais pela técnica de fluorescência de raios-X nas amostras de sedimento coletada em agosto de 2000	58
Tabela 9	Valores experimental e teórico nos metais pela técnica de fluorescência de raios-X nas amostras de sedimento coletada em novembro de 2000	59
Tabela 10	Valores experimental e teórico nos metais pela técnica de fluorescência de raios-X nas amostras de sedimento coletada em março de 2001	60
Tabela 11	Valores experimental e teórico nos metais pela técnica de fluorescência de raios-X nas amostras de sedimento coletada em junho de 2001	61

Tabela 12	Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras de sedimento coletados em agosto de 2000	62
Tabela 13	Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras de sedimento coletados em novembro de 2000	63
Tabela 14	Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras de sedimento coletados em março de 2001	64
Tabela 15	Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras de sedimento coletados em junho de 2001	65
Tabela 16	Parâmetros para o grau de poluição de sedimentos, Segundo a concentração de metais totais (mg/kg)	66
Tabela 17	Concentrações de metais (mg/kg) em sedimentos de Regiões naturais não impactadas	66
Tabela A1	Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica e argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para as amostras de sedimento coletada em agosto de 2000	84
Tabela A2	Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica e argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para as amostras de sedimento coletada em novembro de 2000	84
Tabela A3	Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica e argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para as amostras de sedimento coletada em março de 2001	85
Tabela A4	Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica e argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para as amostras de sedimento coletada em junho de 2001	85

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo analisar os sedimentos do rio Moji-Guaçu, numa tentativa de avaliação do impacto dos metais sobre o meio ambiente. A Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu, localizada entre os estados de São Paulo e Minas Gerais, é um importante sistema de sustento de diversas atividades econômicas regionalizadas. Em decorrência de atividades antropogênicas, tais como uso e ocupação inadequada do solo; utilização de pesticidas e fertilizantes nas lavouras; lançamento de esgoto sanitários *in natura* e de efluentes industriais; desmatamento e extração de areia e argila, entre outras, verificou-se que o rio Moji-Guaçu sofre diferentes graus de degradação ao longo do seu curso. Para avaliar os efeitos desses impactos, foram realizadas coletas de sedimentos, em quatro épocas diferentes, duas no período seco (agosto de 2000 e junho de 2001) e duas no chuvoso (novembro de 2000 e março de 2001), 15 pontos de coleta distribuídas desde a nascente até a foz. Foram analisadas as porcentagens de matéria orgânica e inorgânica, a granulometria e os metais presentes. A análise qualitativa dos metais foi feita pela técnica espectroscópica de fluorescência de raios-X e a quantitativa foi realizada por absorção atômica. Os resultados mostraram que as porcentagens de matéria orgânica foram consideradas elevada para rios, e ocorreram na quase totalidade dos pontos e em todos os períodos de amostragem. A análise granulométrica indicou a presença de uma elevada fração de argila e silte na maioria dos pontos de amostragem, sugerindo que os sedimentos dos trechos paulista e mineiro têm importante papel na redistribuição dos metais na coluna d'água. A espectroscopia de fluorescência de raios-X mostrou a presença dos metais Zr, Cu, Fe, Cr, Ti, Ca, K, P, S, Si e Al. De um modo geral, as concentrações dos metais totais de Cd, Pb apresentaram-se elevadas para todos os pontos e Fe, Cu, Cr e Mn em alguns pontos, o que pode caracterizar um ambiente impactado e um sistema com alto grau de contaminação e interferência antrópica.

ABSTRACT

The main objective of this work was to analyze the sediments of the river Moji-Guaçu, to attempt evaluate the impact of the metals on the environment. The Hydrographic Basin of Moji-Guaçu, located in the States of São Paulo and Minas Gerais, is an important support system of several economical activities. It was verified that the river Moji-Guaçu suffers different degrees of degradation along your course due to anthropogenic activities such as: inadequate use and occupation of the soil, use of pesticides and fertilizers in the agriculture, release of sewage and industrial effluents, deforestation and extraction of sand and clay, etc. To evaluate the effects of those impacts, collecting of sediments were accomplished, in four different times, two in the dry period (August of 2000 and June of 2001) and two in the rainy period (November of 2000 and March of 2001), 15 collecting points distributed from the nascent to the mouth. The percentages of organic and inorganic matter, the granulometry of sediment and the metals present were determined. The qualitative analysis of the metals was made by the spectroscopic ray-X fluorescence technique and the quantitative analyses by atomic absorption spectroscopy. The percentages of organic matter were considered high for almost all the points and the periods of samplings. The granulometric analysis indicated the presence of a high fraction of clay and silt in most of the sampling points, suggesting that the sediments have important role in the redistribution of the metals in the water's column. The ray-X fluorescence showed the presence of Zr, Cu, Fe, Cr, Ti, Ca, K, P, S, and Al. In a general way, the concentrations of the total metals of Cd, Pb showed high for all the points and, Fe, Cu, Cr and Mn in some points, which characterize an impacted environment and a system with high degree of contamination and human interference.

1. INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos cobrem cerca de 3/4 da superfície da Terra. A maioria desta água, cerca de 97%, é salgada e está contida nos oceanos. A água que evapora forma as nuvens na atmosfera e precipita como chuva na superfície terrestre, constituindo as águas doces. Cerca de 77% da água doce no mundo está estocada nas calotas polares e “icebergs” e apenas 23% está no subsolo. Somente uma pequena porcentagem desta é encontrada em rios e lagos (Salbu e Steinnes, 1995) e embora estes representem somente uma pequena proporção da água doce na Terra (0,004% e 0,33% respectivamente), eles desempenham papel fundamental no desenvolvimento das civilizações, fornecendo o suprimento necessário de água potável, servindo como meio de transporte, gerando energia elétrica, produzindo alimento, permitindo a irrigação, entre outros usos. No entanto, o aumento da população humana, a paisagem foi se modificando, as florestas foram desmatadas; surgiram as monoculturas; a terra foi removida para prevenção de enchentes; áreas costeiras foram aterradas e grandes sistemas de drenagem foram construídos. Além disso, volumes crescentes de água estão sendo utilizados pelas indústrias, pelo poder público e para irrigação de culturas. O resultado final destas atividades é um impacto na estrutura física, química e biológica dos rios, lagos e represas, reduzindo o potencial desses sistemas em oferecer condições para usos múltiplos, (Lloyd, 1992).

No Brasil, apesar de ser um país que ocupe um dos primeiros lugares entre os países mais ricos em água doce do mundo, com 5600 km³/ano (Meio Ambiente, 1998), os rios ainda são sinônimo de degradação. Esse quadro de degradação teve início a partir dos anos 50, com a intensificação do crescimento econômico, vinculado à industrialização rápida e irrestrita, não levando em consideração os desequilíbrios de ordem social, econômica e ambiental.

Frente a esta situação, rios que eram usados para lazer ou para a pesca tiveram suas águas poluídas por dejetos domésticos ou industriais,

desviadas para irrigação ou barradas para gerar energia. Dessa forma, multiplicaram-se os casos de poluição, assoreamento e inundações, com prejuízos ao abastecimento público, lazer, navegação e saúde humana.

Devido à importância de revisão do quadro de degradação e desperdício dos recursos hídricos, considerando as questões sócio-econômicas e ambientais das bacias hidrográficas, atualmente têm sido desenvolvidos estudos e métodos de conservação, aliados a uma política de gestão e de ações ambientais, levando em conta as unidades de gerenciamento dentro de uma visão ecossistêmica.

Uma bacia hidrográfica corresponde a uma unidade natural, ou seja, uma determinada área da superfície terrestre, cujos limites são criados pelo próprio escoamento das águas ao longo do tempo. Portanto, uma bacia é resultado da interação da água e de outros recursos naturais (material de origem x topografia x vegetação x clima). Assim, um curso d'água, independentemente do seu tamanho, é sempre o resultado da contribuição de uma determinada área topográfica, que é a sua bacia hidrográfica. O curso d'água drena a bacia e essa recolhe e processa a água que chega a ela por precipitação, conduzindo uma parte para formar o respectivo curso d'água (Bio, 1999^a).

Os efluentes de rio e o leito pelo qual são fatores de fundamental importância na determinação de suas propriedades (Hynes (1972) citado Espíndola *et. al*, (2000)). Um sistema como um riacho ou um córrego apresenta variações físicas e químicas, porém, à medida que seu canal se expande, aumentando o volume d'água, diminui a influência de outros cursos d'água confluentes, tornando-se mais estável segundo (Margalef, 1983) citado por Espíndola *et. al* (2000).

Assim, o estudo das características fisiográficas da bacia hidrográfica, bem como o seu uso e ocupação, torna-se fator importante para a avaliação da degradação ambiental que a mesma possa estar sofrendo ou mesmo contribuindo para que outras sofram.

As bacias hidrográficas no Brasil têm sido consideravelmente alteradas nos últimos anos em função do desenvolvimento industrial, do crescimento desordenado das cidades e da superpopulação, além de

diversas atividades antrópicas potencialmente impactantes, que se instalam, de forma não planejada, ao longo das mesmas.

Em sua grande maioria, as bacias hidrográficas englobam diversas regiões, muitas vezes com características geomorfológicas e sócio-econômicas diferentes. Essas diferenças regionais, bem como a diversidade de impactos ambientais ocorridos e a pequena base de dados existentes, sobretudo para a maioria dos ecossistemas aquáticos, têm-se constituído em um dos maiores problemas para as comunidades circunvizinhas, principalmente quanto ao uso e o manejo desses sistemas. Diante da necessidade de conservação desses ecossistemas, faz-se necessário adotar medidas de recuperação e manejo que, dependendo do grau de degradação, demandam emprego maciço de capital e energia, variáveis dependentes do sistema de gerenciamento do poder público (CETESB, 1999).

Segundo Esteves (1985) Salienta que a capacidade do sedimento em acumular compostos faz deste compartimento um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos. Os compostos indicadores de contaminação ambiental encontrado no sedimento podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como elementos metais.

Nesse contexto, a bacia hidrográfica do Moji-Guaçu tem demonstrado diversos problemas ambientais devido ao processo de interiorização da indústria e do avanço tecnológico, aliados aos ganhos de produtividade agropecuária estadual. Em consequência disso, o rio Moji-Guaçu tem recebido uma carga poluidora de, aproximadamente, 83,9 t DBO₅/dias, que provém de 46 municípios. Da mesma forma, outros contaminantes químicos industriais, gerado por aproximadamente 250 indústrias, bem como os agrícolas, têm contribuído de forma acelerada para a alteração da qualidade das águas desse rio (CETESB, 1999).

Entre outros impactos, o rio Moji-Guaçu sofreu, em 1976, o derramamento de lixívia negra (um composto contendo mercúrio em sua composição), causado pela Indústria Champion Papel e Celulose S/A, o que

eliminou cerca de 65% do estoque pesqueiro do rio, equivalendo a algo em torno de 2,2 milhões de quilos de peixe. Este acidente ecológico despertou a necessidade de estudos para avaliar os efeitos reais da poluição por metais sobre esse ecossistema aquático.

De todas as substâncias que atingem um sistema aquático, os metais, principalmente os pesados, em grandes concentrações, devem ser vistos com maior preocupação, especialmente por serem elementos não-degradáveis, que permanecem por um longo tempo nesse ambiente, atingindo toda a cadeia trófica.

Os metais são essenciais aos organismos em pequenas quantidades, mas, quando em excesso, desencadeiam diversos problemas (Manaham, 1992). Uma vez que atingem o corpo d'água, esses metais depositam-se nos sedimentos e sofrem processos complexos de adsorção, que ainda são desconhecidos, especialmente em ambientes tropicais (Eysinkig, 1998).

1.1 METAIS NO SEDIMENTO

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, nos lagos ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos. Processos biogeoquímicos, tais como reações de precipitação e transformações biológicas, controlam o acúmulo e a redistribuição de espécies como fitoplâncton, algas e peixes na biota aquática, caracterizando o sedimento como uma parte integrante do sistema natural (Hutchinson *et al.*, 1943).

Já há algum tempo, os mecanismos naturais de formação dos sedimentos vêm sendo intensamente alterados pela ação do homem. A erosão do solo causada pela construção civil, bem como o lançamento direto dos efluentes industriais e domésticos municipais, propiciam um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados. (Förstner *et al.*, 1983 e Mozeto, 1996).

As quantidades elevadas de matéria orgânica não degradada (de origem autóctone) geradas na bacia de drenagem, juntamente com os

metais pesados, dentre muitos outros agentes de caráter perturbativo ao equilíbrio natural, causam uma intensa alteração na vida aquática.

A ação química dos metais pesados tem despertado grande interesse ambiental. Isto deve-se, em parte, ao fato de não possuírem caráter de biodegradabilidade, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meios de condução, podendo-se acumular na biota aquática em níveis significativamente elevados. Segundo Thorton (1990), citado por Leite (1998), os sedimentos depositados nos corpos d'água não é somente o maior poluente da água por peso e volume, mas também o grande transportador de pesticidas, resíduos orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos, que quando em excesso provocam alterações nos ecossistemas aquáticos, reduzindo a qualidade da água

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de sistemas de rios por metais pesados. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, os sedimentos agem como carregadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de mudança nas condições ambientais tais como: pH; potencial redox ou presença de quelantes orgânicos. As propriedades de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação (Förstner *et al.*, 1983 e Mozeto, 1996).

Em ambientes onde a coluna d'água possui pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar pela ação dos ventos, que provocam a ressuspensão de sedimentos.

Os metais, em depósitos de sedimentos recentes, geralmente são divididos em duas categorias de acordo com a sua origem predominante: litogênico e antropológico, ou seja, referida simplesmente como geoquímica e os oriundos de atividades humanas, respectivamente.

Metais como zircônio, rubídio e estrôncio são derivados de material de rochas de processos temporais naturais, constituindo o primeiro grupo. O segundo grupo é formado por metais que aparecem principalmente como resultado das atividades antropogênicas, incluindo, entre outros, o cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo.

1.2 ESSENCIALIDADE E TOXICIDADE DE ALGUNS METAIS

Os elementos conhecidos coletivamente como metais são aqueles cujo peso específico é aproximadamente igual ou maior que 5, definindo-se peso específico como a razão entre a densidade do metal e a densidade da água a 4°C (Lapedes, 1974). Isso inclui a maioria dos metais de transição e alguns dos metais dos grupos IIIA, IVA, VA e VIA da tabela periódica dos elementos.

Os não-metais são elementos do grupo IV ao VII A da Tabela Periódica. Os metalóides B, Si, Ge, As, Sb, Te, e At apresentam algumas características tanto de metais como de não-metais. Excetuando-se os gases nobres (grupo VIII A), todos os demais elementos, inclusive os lantanídeos e os actinídios, são metais.

O termo metal pesado, embora não bem definido, é amplamente reconhecido e utilizado para um grupo de metais que estão associados à poluição e toxicidade, tais como, o chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio e urânio. São também incluídos alguns outros aos anteriormente citados, como elementos biologicamente essenciais, em baixas concentrações, como, o cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco (Russel, 1994).

Os elementos que possuem densidade maior que 5 e massa atômica maior que 40 são classificados quimicamente como metais pesados (exceto Ti e Se), sendo caracterizados em três classes diferentes:

- decorrência natural (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt e Au);
- insolúveis ou associados (V, Cr, Mn, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta e W) e
- associados ao enxofre (Mo, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se e Te).

Metal pesado não implica necessariamente em “metal tóxico”. Muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos, desde que em baixas concentrações. Vários íons metálicos são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos, e outros como sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre e zinco têm importância fundamental para o homem.

O cobre e o zinco, por exemplo, compõem o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos, entretanto, a ingestão de concentração além da necessária ao bom funcionamento do organismo é considerada tóxica.

Estudos relativos à toxicidade dos metais pesados indicam que, em baixas concentrações, podem ocorrer situações que levam à deficiência nutricional. Todavia, a suplementação adequada resulta em ótimas condições para o organismo, ao passo que o excesso resulta em efeitos tóxicos ou, até mesmo letais, conforme pode ser observado na Figura 8. (Martin e Sigel, 1980).

Dessa forma, alguns metais e seus compostos são considerados essenciais para os organismos vivos, outros são inertes (uma vez que não se acumulam no corpo) e, ainda, há os que são considerados tóxicos (Casarett *et al.*, 1995).

Figura 1 Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal. A) Comportamento do metal essencial. B)- Comportamento do metal não- essencial.(Martin e Sigel, 1980).

A presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e comunidades bentônica, perifítica, planctônica, nectônica e seres fotossintetizantes.

Nos solos, os metais pesados podem ser retidos por diferentes mecanismos, principalmente quando os solos são ricos em matéria orgânica e com pH maior que 7 reduzindo a lixiviação dos mesmos e a conseqüente entrada nos corpos d'água. Neste ambiente, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas (Lacerda *et al.*, 1998 e Jardim, 1988).

Sua introdução no organismo humano, via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças, em decorrência do efeito cumulativo, podendo causar até a morte (Chapman *et al.*, 1996).

1.2.1 Alumínio

O alumínio, pertencente do Grupo IIIA, é nitidamente metálico, sendo o terceiro metal em abundância da crosta terrestre. A maior parte do alumínio ocorre nos aluminossilicatos tais como: argilas, micas e feldspatos.

O mineral de alumínio mais abundante é a bauxita, que é óxido de alumínio hidratado, impuro ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Este é separado de suas impurezas, essencialmente óxido de ferro(III) e dióxido de silício, pelo processo Bayer, no qual o óxido de alumínio é inicialmente dissolvido em hidróxido de sódio concentrado a quente. O óxido férrico (um óxido básico) é insolúvel, mas o dióxido de silício (ácido) e o óxido de alumínio (anfótero) se dissolvem. O óxido de alumínio se dissolve formando o íon aluminato, pela seguinte reação: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_2_{(\text{aq})}$ (Russel, 1994).

O Alumínio é muito utilizado em industriais automobilísticas e também nas estruturas das ligas que incorporam pequenas quantidades de cobre, silício e manganês, entre outros metais.

1.2.2 Cálcio

Os elementos do grupo II-A, do qual faz parte o cálcio, têm todos dois elétrons no orbitais mais externos exibem, muita semelhanças entre si e uma variação gradual nas propriedades à medida que o tamanho do átomo aumenta. Os metais alcalino - terrosos têm brilho branco acinzentado quando são cortados recentemente, com exceção do berílio.

O cálcio ocorre nos minerais gipsita (CaSO_4), apatita ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), e em enormes quantidades na dolomita (MgCO_3), no giz, calcários e mármore, que são as diversas formas do carbonato de cálcio (CaCO_3).

Os sais de cálcio ocorrem na maioria das águas naturais e são componentes essenciais tanto dos tecidos das plantas como dos animais, e das conchas e ossos (Russel, 1994).

Em seu uso, o cálcio é aproveitado principalmente na forma livre, por sua grande reatividade com oxigênio.

1.2.3 Cobalto

O cobalto é um metal duro, relativamente não reativo, com brilho azul prateado. Como o ferro, é ferromagnético e pode se tornar passivo por agentes oxidantes fortes. É amplamente usado em ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais.

O Co(II), ou íon cobaltoso de cor rósea, é um agente redutor muito fraco para reduzir o oxigênio (em contraste com ferro). Como resultado as soluções do íon cobaltoso são bastante estáveis.

Nos seus compostos o cobalto (d^7) geralmente aparece com os números de oxidação +2 e +3 e neste aspecto, assemelha-se ao seu vizinho, o ferro (Russel, 1994).

1.2.4 Cádmio

O cádmio é um elemento que faz parte do Grupo II B. O estado de oxidação natural do cádmio é Cd^{2+} . Possui coloração azulada e é dúctil. Apresenta covalência moderada e alta afinidade pelos grupos sulfetos, o que leva a um aumento de sua solubilidade em lipídios, sua bioacumulação e toxicidade.

O cádmio no organismo pode substituir o Zn em reações, desativando certos complexos enzimáticos (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Este metal ocupa o 67^o lugar em abundância na crosta terrestre. Devido a sua posição na série eletroquímica, é deslocado da solução de $ZnSO_4$ e $CdSO_4$ pela adição de zinco metálico.

No ambiente aquático, o cádmio é oxifílico e sulfofílico. Muitos tipos de matéria orgânica, como açúcares, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos hidroxílicos de natureza aromática e alifática, complexam o referido metal. Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. A sua adsorção ao sedimento

aumenta com o pH e a partir de um pH maior ou igual a 7 praticamente todo o metal é adsorvido.

O cádmio é usado principalmente como proteção contra corrosão (galvanoplastia) para cobrir metais em porcas e parafusos. Encontra também aplicação na produção de ligas, fusíveis solda rápida, pilhas recarregáveis, varas de regulação para reatores atômicos, fotômetros, pigmentos, entre outros

1.2.5 Cobre

O cobre ocupa o 26^o lugar em abundância na crosta terrestre. Na natureza ocorre como os minérios cuprita (CuO), pirita (FeSCuS) e malaquita (Cu₂CO₃(OH)). Assim, os mais importantes minérios de cobre são os óxidos, sulfetos e carbonatos. O cobre pertence à terceira série do grupo dos metais de transição, podendo ser encontrado nos estados de oxidação +1, +2 e +3 (Mahan, 1995).

No sedimento o cobre é adsorvido rapidamente e este processo depende do tipo de sedimento, do pH, dos cátions presentes, bem como da presença de ligantes e dos óxidos de manganês e ferro (Moore e Ramamoorthy, 1984).

O cobre pode ser acumulado em fitoplâncton, moluscos e peixes, é tóxico para ostras a partir de 0,1 mg Cu/L e letal quando superior a 3,0 mg Cu/L. A toxicidade do cobre para a vida aquática depende de fatores como componentes orgânicos e alcalinidade. O cobre é tanto mais tóxico quanto menor for a alcalinidade (FATMA, 1981).

De acordo com a American Water Works Association (AWWA, 1964), a principal fonte de ingestão de cobre, pelos seres humanos, são os alimentos. Uma dieta normal pode incluir aproximadamente 20.000µg diárias de cobre sem causar sintomas, pois os efeitos fisiológicos sensíveis ocorrem quando a ingestão excede a 100.000µg Cu/dia, acarretando irritação do trato intestinal, vômitos e náuseas.

O uso preponderante do cobre é na indústria elétrica e de automóveis, e no revestimento de chapas metálicas. Frequentemente este metal é

utilizado em ligas com outros metais, resultando o latão (67% de cobre e 33% de zinco) e o bronze (liga de cobre e estanho), por exemplo (Mahan, 1995).

1.2.6 Cromo

O cromo é o 7^o elemento mais abundante na terra e o 21^o presente nas rochas das camadas mais superficiais da crosta. O cromo é extraordinariamente resistente à temperatura ordinária e o principal minério de cromo é a cromita (FeOCr_2O_3).

O cromo é um metal lustroso, branco e rígido, do Grupo IV B. Na sua forma (Cr^{6+}) existe somente como óxido (CrO_3 , CrO_4^{2-} e Cr_2O_7). O (Cr^{6+}) e o cromo pentavalente (Cr^{5+}) são formas intermediárias entre o Cr^{3+} e Cr^{2+} , mas se oxidam muito rapidamente. O cromo trivalente (Cr^{3+}) é mais inerte, porém no estado Cr^{6+} é mais tóxico (Moore e Ramamoorthy, 1984).

O cromo é considerado essencial para alguns organismos vivos. No corpo humano há cerca de 6 mg, distribuídos em diversos tecidos.

No ambiente encontra-se como sal trivalente, fracamente solúvel em água, sendo considerado de baixa toxicidade. A absorção do sal de cromo (III) pelo trato gastrintestinal é baixa em seres humanos, variando de 0,5% a 1,0%.

A forma mais tóxica (Cr^{6+}) é a mais prontamente absorvida pelas células vivas. Os demais mamíferos podem tolerar doses acima de 200 vezes o total da capacidade em peso do corpo humano sem apresentar efeito tóxicos. Sua concentração diminui com o tempo de permanência, sendo a urina sua principal via excretora.

Os efeitos agudos à exposição ao cromo incluem a corrosão do trato gastrintestinal e necrose dos rins, enquanto que a exposição crônica, via inalação de compostos de Cr (VI), pode resultar em úlceras na pele, orifícios no septo nasal, dermatites e aumento da sensibilidade da pele.

O cromo é usado na metalurgia como elemento preventivo da corrosão. A cromagem é utilizado na fabricação de aço inoxidável; como material refratário, como corante de tecidos e é um oxidante no processo de

obtenção de sacarina, na purificação de óleo e gordura, e o catalizador na produção de metanol, em colas, tintas e gel (Canto, 1997).

1.2.7 Chumbo

O chumbo é um elemento do Grupo IV B, e suas formas estáveis são Pb^{2+} e Pb^{4+} . Ocorre na crosta terrestre em uma concentração aproximada de 16 mg/kg em vários minerais, sendo que o mais importante é a galena (PbS), mas ocorre também como anglesita ($PbSO_4$) e gerusita ($PbCO_3$) (Ohlweiler, 1972).

O chumbo é conhecido pela humanidade a mais de 5000 anos, e sua toxicidade já foi relatada por estudiosos gregos e árabes. A intoxicação por Pb ocorria primeiramente entre a nobreza romana em decorrência do uso de vasilhames de chumbo para o tempero dos alimentos e armazenagem dos vinhos. Goya e outros pintores sofreram de problemas de saúde devido de correntes da inalação e ingestão acidental o chumbo presente nas tintas (Hammond *et al.* 1986).

Em ambientes aquáticos, com o pH acima de 6, ocorre formação de $PbOH$. No sedimento, a adsorção de Pb ocorre principalmente devido ao seu conteúdo orgânico e ao tamanho das partículas.

Em casos de poluição extrema o chumbo se acumula nos peixes e em outros organismos (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Os efeitos do chumbo à saúde humana ocorrem pelos fatos dos alimentos conterem chumbo por contaminação dos pesticidas. O chumbo decorre do fato quando ingerido em quantidades acima do limite considerado "normal", pode ser muito prejudiciais à saúde e até mesmo letal, pelo fato de ser a cumulativo.

Do ponto de vista de toxicidade crônica ao homem, a administração cotidiana de 1 mg Pb é suficiente para determinar a intoxicação por chumbo (FATMA, 1981).

Uma vez absorvido, o chumbo passa à corrente sanguínea e mais de 95% fica ligado aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células.

O chumbo possui grande afinidade por ossos, bioacumulando-se com o tempo de exposição. A quantidade máxima que o homem pode suportar em seu organismo normalmente é estimada em 165 mg, todavia, já foi detectada, em trabalhadores sujeitos à exposição contínua, a quantidade de 566 mg. A meia-vida desse metal, no organismo humano, varia de dias a anos e sua excreção é feita principalmente por via urinária.

A intoxicação nos adultos manifesta-se por anemia, irritação excessiva, constipação, cegueira noturna, cólicas e excesso de urina. Os sintomas em crianças incluem irritabilidade, perda de apetite, vômitos ocasionais, dor abdominal intermitente e constipação. Níveis maiores que 0,8 mg/L no sangue foram considerados como sendo uma evidência de intoxicação. Contudo, investigações feitas em trabalhadores mostraram que alguns possuíam concentrações acima de 1,5mg/L no sangue.

Para a Organização Mundial de Saúde(OMS) a dose semanal máxima tolerada por um adulto é de 3 mg.

O chumbo é usado na fabricação de baterias, munição, como antidetonante na gasolina, na preservação de madeira, em tintas, secantes para tintas, brinquedos, canos, indústria petrolífera, em óleos lubrificantes, entre outros (Mahan, 1995).

1.2.8 Níquel

O níquel pertence ao Grupo VIII B e é um metal razoavelmente duro com um fraco brilho amarelado, em parte devido à camada de óxido autoprotetora. É maleável e dúctil, possuindo ainda boa condutividade térmica e elétrica. Seus estados de oxidação variam de -1 a +4, mas no estado natural aparece como +2 (Mahan, 1995).

O níquel está classificado como um ácido forte e fraco em relação aos seus doadores de elétrons. Isto reflete-se em sua abundância na crosta terrestre, associado a carbonatos, óxidos, silicatos, ferro, mercúrio, arsenatos, sulfetos e teluriatos. O níquel tem papel fundamental no metabolismo bioquímico e, se presente em excesso, pode apresentar efeitos carcinogênicos (Moore *et al.*, 1984 e Alloway, 1993).

No ambiente aquático, a toxicidade pelo níquel indica tolerâncias que variam amplamente e são influenciados por vários fatores, entre eles o pH e o efeito sinérgico. Segundo a CETESB (1986) a toxicidade crônica para peixes varia de 380 a 730 $\mu\text{g Ni/L}$, sendo que, em concentrações de 0,51 $\mu\text{g Ni/L}$, pode causar danos a uma série de vegetais, como tomate e frutas cítricas.

Segundo a USEPA (1998), não há registro de efeitos à saúde do homem quando exposto a concentrações de níquel superiores ao limite máximo aceitável, por curtos espaços de tempo. No entanto, quando a exposição ocorre por longo tempo, com concentrações acima do limite recomendado, provoca perda de peso, comprometimento do coração e fígado e irritação de pele.

Sua utilização concentra-se na produção de aço inoxidável por ser altamente resistente a corrosão. Também é usado no refino do petróleo e em fertilizantes. O Ni^{2+} forma complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos.

1.2.9 Ferro

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, pertence ao Grupo VIII B e seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo que em concentrações reduzidas. A geoquímica do ferro é muito complexa no ambiente terrestre, e é fortemente determinada pela diversidade de seus estados de oxidação (Russel, 1994). O comportamento do ferro está intimamente ligado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre.

Os óxidos de ferro mais importantes são: FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e cada um deles é oxidado ou reduzido com certa facilidade para as outras formas.

Em pH abaixo de 7,5 e baixas concentrações de O_2 , ocorre a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . A forma reduzida do ferro torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato, ou como íons Fe^{3+} em equilíbrio com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, após sua oxidação (Esteves, 1988).

Nos seres humanos, a distribuição de ferro é regulada por um mecanismo complexo para manter a homeostase. O mecanismo homeostático limitante para a absorção de ferro envolve a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} na mucosa da região gastrointestinal.

O excesso de exposição ou ingestão de ferro na forma de pó pode causar algumas consequências drásticas à saúde do homem, dentre as quais aparecem a irritação da parede gastrointestinal, os problemas cardiovasculares e respiratórios (câncer de pulmão) e a *diabetes mellitus*.

Na indústria, o ferro que sai da fornalha contém impurezas de enxofre, fósforo e silício, além de 4% de carbono que está presente na forma do carbetto (Fe_3C).

Para produzir aço de alta qualidade nas quais o conteúdo em carbono é, em geral, menor do que 1,5%, o ferro fundido é tratado com ar ou oxigênio até que a maior parte do carbono seja retirada pela queima. As outras impurezas são separadas como óxido na ganga (Mahan, 1995).

1.2.10 Manganês

O manganês também está entre os elementos mais abundantes da crosta terrestre (Grupo VII B). É importante por ser um metal cuja ponto de fusão e de ebulição são elevados, por ter considerável reatividade química.

O manganês reage de maneira semelhante ao ferro, precipitando como MnCO_3 , MnS e Mn(OH)_2 e solubiliza-se como $\text{Mn(HCO}_3)_2$. A diferença é que o MnS não é tão solúvel quanto o FeS (Esteves, 1988). Os íons de manganês raramente são encontrados na água em concentrações superiores a 1 mg Mn/L.

A faixa de tolerância humana varia de 1,5 a 1.000 mg Mn/L, e assim, o manganês não é considerado como problema na água doces.

Para a saúde humana, a ingestão de manganês em grandes doses pode causar doenças hepáticas, mas não há registro desse tipo de ocorrência nos Estado Unidos (USEPA, 1976).

O manganês, assim como o ferro, quando presente em águas de abastecimento não tem efeitos fisiológicos prejudiciais. Contudo, a partir de determinada concentração, produz manchas em louças e roupas.

O manganês é usado principalmente como aditivo no aço; sendo utilizado em ligas metálica, pilhas e baterias secas além de , em fertilizantes (micronutrientes), em compostos orgânicos para secagem de tintas e reagentes químicos.

1.2.11 Zinco

O Zinco faz parte do Grupo II B e tem a habilidade de formar complexos com a amônia, aminas e os cianetos. O zinco de origem industrial, tanto urbano como agrícola, é encontrado usualmente na natureza na forma de sulfetos ou associado ao sulfeto de outros metais, principalmente Pb, Cd, Cu e Fe (Russel, 1994).

Sendo um ácido intermediário entre forte e fraco, o zinco forma complexo com bases fortes (O) e bases fracas (S). O zinco hidrolisa em pH de 7,5 e forma $Zn(OH)_2$ em pH 8,0. No sedimento está principalmente associado aos óxidos de ferro e manganês. Em pH baixo (6,5) complexa com a matéria orgânica e com os minerais em suspensão.

São conhecidos os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e certos tipos de algas. Contudo, são escassas as experiências com outros organismos aquáticos. No ambiente aquático a toxicidade do zinco é modificada por fatores ambientais como dureza, oxigênio dissolvido e temperatura (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Segundo a CETESB (1996), a faixa de concentrações consideradas crônicas para os peixes varia de 26 a 1.368 μg Zn/L, causando alterações fisiológicas e morfológicas, como o enfraquecimento generalizado, atingindo a maioria dos órgãos, e as branquiais que retardando o crescimento e a maturidade.

Para o homem, o zinco funciona como um elemento essencial e necessário ao metabolismo, acumulando-se no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e no líquido seminal. Seu conteúdo nos tecidos varia de 10

a 200 mg Zn/L. Segundo a USEPA (1976), uma criança na idade pré-escolar necessita de uma dose média diária de 0,3 mg Zn/kg corpóreo. Sua deficiência provoca o retardo no crescimento.

O zinco é utilizado na metalurgia (fundição e refinação), na produção de óxido de zinco, produtos químicos, remédios, inseticidas, tintas, cerâmica, cosméticos, fertilizantes e em indústrias gráficas (foto-impressão) (Mahan, 1995).

As faixas normais de concentrações em solos e plantas para o zinco é respectivamente de 10 a 300µg Zn/g e de 15 a 200µg Zn/g, (Brady, 1989 e Branco, 1996). Segundo Singh e Steinnes (1995) a contaminação típica desse metal no solo encontra-se na faixa de 10 a 300 mg Zn/kg.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos propostos neste trabalho são:

- Identificar os metais encontrados em amostras de sedimento da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu usando a espectrometria de fluorescência de Raios- X;
- Determinar as concentrações dos metais pesados e do usando a espectrometria de absorção atômica;
- Determinar as características físicas e químicas do sedimento (avaliação granulométrica e teor de matéria orgânica) e
- Contribuir para o diagnóstico dos problemas ambientais ocasionados pelo uso e ocupação do solo da Bacia Hidrográfica do Rio Moji-Guaçu.

3. ÁREA DE ESTUDOS E PONTOS DE AMOSTRAGEM

3.1 BACIA HIDROGRÁFICA DO MOJI-GUAÇU

A Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu localiza-se na região sudoeste do Estado de Minas Gerais e noroeste do Estado de São Paulo (Figura 2), com uma área de 14.653 km².

No território paulista está localizado os paralelos 21°45' e 22°45' e os meridianos 46°15' e 47°45'. O leito hídrico inicia-se pelos municípios mineiros de Bom Repouso, Inconfidentes, Ouro Fino e Jacutinga onde passa para o Estado de São Paulo, abrangendo os municípios de Espírito Santo do Pinhal e por outros municípios, até que se junta ao Rio Pardo no Bico do Pontal. O encontro das correntes hídricas dos rios Moji-Guaçu e rio Pardo é mostrado na Figura 3.

Figura 2 Localização da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu nos estados de Minas Gerais e São Paulo, com os municípios nela contidos (extraído de Gomes e Sanches, 1999)

Figuras 3 Aspectos da paisagem do rio Moji-Guaçu em Bico do Pontal, onde o rio Moji-Guaçu deságua no rio Pardo (Gomes e Sanches, 1999)

O rio Moji-Guaçu, que em tupi guarani significa Cobra Grande, tem suas nascentes localizadas no Morro do Curvado, no município mineiro de Bom Repouso- MG, no planalto cristalino, com altitude média de 1.650m. Após percorrer 95,5km em terras mineiras, sobre o planalto central, deságua no Rio Pardo, a uma altitude de 490m, no município de Pontal, compreendendo 14.653km² de área de drenagem e 473km de extensão total. (CETESB, 1999).

A parte sudeste da bacia tem relevo mais acidentado, com declives que excedem 8%, com freqüência, e cotas entre 900 e 1.500m. A parte noroeste apresenta relevo suavemente ondulado, com declives que raramente excedem 3% e altitudes em torno de 600m (CETESB, 1999).

Em toda a parte leste da bacia afloram as rochas cristalinas do complexo gránssico-migmatítico e do grupo açungui, com vários corpos graníticos intrusos. O restante da área corresponde a parte oriental da bacia geológica do Paraná, e envolve boa parte da sua série estratigráfica desde o carbonífero superior até o cretáceo. (CETESB, 1999).

A bacia hidrográfica do Moji-Guaçu possui quatro grandes províncias geomorfológicas: Planalto Atlântico, Depressão Periférica, Cuestas Basálticas e Planalto Oriental. No Planalto Atlântico a topografia apresenta-se diversificada, com altitudes médias de até 1600m. Na Depressão Periférica, como a própria denominação indica, o relevo é uniforme, com amplos e

profundos vales, planícies aluviais restritas e alguns terraços. O relevo das Cuestas Basálticas é formado por chapadões, com altitudes de 400m a 800m. O Planalto Ocidental, apesar de sua pequena expressão na Bacia, apresenta grande uniformidade, com altitudes variando de 400m a 600m, conferindo-lhe um relevo de baixas e amplas colinas, como a serra de Jaboticabal. (CETESB, 1999).

Pela classificação de Köppen, baseada no curso de valores médios da temperatura do ar e da precipitação pluviométrica, é possível identificar quatro divisões climáticas na área da bacia hidrográfica do Moji-Guaçu:

- a) Cwa: clima mesotérmico de inverno seco com temperatura média do mês mais frio inferior a 18⁰C e do mês mais quente ultrapassando 22⁰C.
- b) Cwb: clima mesotérmico de inverno seco em que temperatura do mês quente não atinge 22⁰C.
- c) Aw: clima tropical com estação chuvosa no verão e seca no inverno.
- d) Cfa: clima mesotérmico úmido, sem estiagem, em que a temperatura média do mês mais quente é maior do que 22⁰C.

Essa bacia teve sua área de drenagem subdividida em macroregiões ou macrozonas pela Lei 7641, de 19 de dezembro de 1991. Essa lei dispõe sobre as medidas de proteção ambiental e estabelece critérios para o uso e ocupação do solo para área compreendida pelas Bacias dos Rios Moji-Guaçu, Pardo e Médio Grande.

Essa subdivisão, resultante do amadurecimento de uma série de discussões sobre planejamento e gestão ambiental, implementada pela política estadual de recursos hídricos através dos comitês de bacia, foi uma tentativa de estabelecer diretrizes mais consistentes de localização para as atividades econômicas da área.

Dessa forma, a bacia do Rio Moji-Guaçu enquadrou-se como Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos 09 (UGRHI-09) e foi subdividida em compartimentos ambientais ou econômico-ecológicos, com características e dimensões que possibilitassem seu planejamento e gestão e a necessária relação entre os elementos do meio físico e os aspectos sócio-econômicos (SMA/SAA/SEPLAN, 1995).

3.2

imp
Pos
rec
aos

Diversificada e de grande interação entre agricultura e agroindústria, possui algumas indústrias com potencial poluidor, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 Principais indústrias com potencial poluidor na Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu

Atividades	Municípios
Minerais não metálicos	Porto Ferreira; Mogi-Guaçu; Leme; Araras
Metal mecânica	Mogi-Guaçu; Araras; Porto Ferreira; Itapira
Celulose e papel	Mogi-Guaçu; Araras; Itapira
Madeira e mobiliário	Mogi Mirim; Araras; Leme; Itapira
Processamento de leite	Araras
Têxtil e calçados	Araras; Leme; Mogi-Guaçu
Sucro-alcooleira	Araras
Engarrafamento bebidas	Águas da Prata; São João da Boa Vista
Cultura da batata- inglesa e morango	Bom Repouso; Bueno Brandão; Albertina; Borda da mata

Fonte: CETESB, 1995

Apesar da diversificação do uso do solo, as plantações de cana-de-açúcar aparecem em grande parte da área da bacia (47,6%), embora atualmente estará sendo substituída por outras culturas, como a laranja, ocupando 11,3% da área cultivada, seguida pela braquiária com 8,9%, pelo milho com 7,8%, eucalipto (5,7%), algodão (2,4%), soja (1,8%) e amendoim (1,7%). Na região da bacia de cabeceira do rio Moji-Guaçu, em grande parte da área predomina o cultivo de batata e do morango. Cada um desses cultivos possui características próprias quanto a produção de agentes contaminantes, tais como os metais pesados, a partir dos insumos agrícolas e do tratamento das culturas.

Apesar da adoção de políticas de proteção ambiental e de recursos naturais, nos últimos anos a área da bacia encontra-se em um acelerado estágio de desmatamento, em função da grande concentração de atividade

antrópica na região, levando à diminuição de áreas de proteção, além do desaparecimento quase total das áreas de cerradão, cerrado, campo cerrado e campo.

Grande áreas da bacia, antes cobertas por maciços contínuos de vegetação nativa, estão relegadas à condição de ilhas, num processo de fragmentação florestal. Esta fragmentação é um dos fenômenos mais marcantes e graves da expansão da fronteira agrícola na Bacia do Rio Moji-Guaçu, e seu aspecto mais grave é a redução da área de ecossistemas florestais, provocando uma preocupante perda da diversidade animal e vegetal.

Atualmente, encontra-se na região da Bacia do Rio Moji-Guaçu, grande parte da vegetação de cerrado e cerradão legalmente passível de ser derrubada, o que diminuiria ainda mais o índice de cobertura vegetal da bacia, pois a reposição de florestas nativas continua sendo muito incipiente e lenta. O aumento do transporte e deposição de contaminantes decorre da conjunção de fatores físicos (relevo, tipo de solo). Os processos erosivos concentram-se nas vertentes de colinas típicas do complexo cristalino (granito/gnaisses), sob a forma laminar, sobretudo em latossolos e de sulco, e em voçorocas em cambissolos e podzólicos.

3.3 Situação ambiental da Bacia Hidrográfica do rio Moji-Guaçu em Minas Gerais

O rio Moji-Guaçu tem suas nascentes na Serra da Mantiqueira, precisamente no sudeste do Estado de Minas Gerais, na região administrativa de Bom Repouso. Essa região abriga três bacias de cabeceira (as dos rios Mogi, Espirado e Peixe), totalizando cerca de 368 mananciais, concentrados em uma área de 271 km². Além de sua importância ecológica e de ser considerada por lei como Área de Preservação Permanente, a Bacia de Cabeceira do rio Moji-Guaçu é ainda considerada como Área Prioritária para a Conservação, indicada pelo Grupo de Fatores Abióticos de Minas Gerais, por fazer parte da Serra da Mantiqueira.

É conveniente citar que a Serra da Mantiqueira é considerada como Área de Interesse Especial, pelo art. 13º da lei federal nº 6.766. Esse artigo dispõe sobre projetos de loteamentos urbanos, determinando que em regiões com declive superior a 17% ou 30%, fica vedado o parcelamento do solo. São áreas situadas em perímetros urbanos, destinadas à proteção de mananciais e do patrimônio cultural, histórico, paisagístico ou arqueológico.

Todo esse embasamento legal, no entanto, não tem impedido que a área da Bacia de Cabeceira do rio Moji-Guaçu sofra alterações ambientais, colocando em risco a permanência das inúmeras nascentes e a qualidade das suas águas. O avanço da urbanização na região e, principalmente, a retirada da vegetação nativa e o uso e manejo do solo para fins agrícolas, introduzem no ambiente quantidades excessivas de pesticidas e nutrientes, e tem reflexos potencialmente negativos na rede de drenagem da bacia de cabeceira e, portanto na bacia hidrográfica do Moji-Guaçu como um todo (Figura 5).

Figura 5 Retirada da mata nativa para uso agrícola, (Brigante, 2000).

O problema é agravado em função do relevo da região. Nos 271 km² da área do município de Bom Repouso são encontradas 107 montanhas, com altitudes que variam entre 1100 metros e 1700 metros. Por estarem em

uma região de altitude elevada, esta região é mais bem servida de precipitações, que aliada ao uso e ocupação do solo agrícola, à retirada da cobertura vegetal nativa e à prática da irrigação, tornam preocupante os processos de escoamento superficial difuso da Bacia de Cabeceira.

Dependendo do tipo de solo, da declividade do terreno e do cultivo empregado, chuvas com maior intensidade podem provocar erosão superficial no solo, carreando partículas sólidas e nutrientes, desgastando o perfil fértil do mesmo e provocando o arraste de quantidades significativas de insumos agrícolas, incluindo os pesticidas, que são mal utilizados ou excessivamente usados, ocasionando a poluição e o assoreamento dos mananciais.

O cultivo da batata inglesa (Figura 6) ocorre na região das Bacias de Cabeceira há, aproximadamente 40 anos, juntamente com a cultura do morango (Figura 7) que foi acentuadamente introduzida há pelo menos 5 anos. Isto faz com que o município de Bom Repouso seja o primeiro produtor regional e o Estado de Minas Gerais ocupe o primeiro lugar de produtor nacional de batata inglesa, abrigando cerca de 70% das plantações. Quanto ao morango, o Estado já atinge o monitoramento de cerca de 40% das plantações nacionais. Estas culturas são temporárias, e portanto apresentam sérios problemas de erosão superficial, mesmo em áreas aptas, devido à intensa movimentação da terra e o preparo do solo de com o uso implementos agrícolas.

Figura 6 Plantio de batata próximo às nascentes,(Brigante, 2000).

Figura 7 Plantio de morango próximo às nascentes, (Brigante, 2000).

Somando-se a estes fatores, aparece a dependência do uso de grande quantidade de pesticidas necessária para a produção das culturas. Dezenas desses compostos são usados, em maior ou menor grau, e dentre os mais usados, apresentados na Tabela 2, estão o Orthocide - *Orthocide 500 (N-triclorometiltio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida)*, Captan – fungicida do grupo da ftalimida e classe toxicológica III, o Manzate - *Manzate 800*

(produto de coordenação iônica de etileno-bis-ditiocarbamato de manganês e íon zinco) e o Mancozeb – fungicida do grupo químico ditiocarbamato, com classe toxicológica III. Este último, segundo comunicação pessoal de um agricultor do local, é aplicado três vezes por semana na cultura da batata ainda nova e duas vezes por semana na cultura da batata já adulta.

O exemplo citado permite delinear o quadro de impacto potencial que esse tipo de agricultura pode causar em uma região de topografia acidentada e com elevado de afloramento de nascentes. Na região do município de Bom Repouso existe uma nascente (ou manancial) para cada km² (Brandão, 2000), o que nos dá uma idéia da riqueza hídrica da região e da importância econômica, social e ecológica da implantação de projetos de recuperação e preservação ambiental na área.

Tabela 2 Pesticidas agrícolas utilizados nas culturas de batata e de morango na região dos morros lindeiros, em Minas Gerais. Os produtos em negrito são aqueles utilizados com maior frequência. Fonte: (Brandão, 2000),

ACARICIDAS	FUNGICIDAS	INSETICIDAS
Folidol 600 Granutox Lebaycid 500 Lorsban 480 BR Omite 720 CE BR Orthene 750 BR Ortho Hamidop 600 Perfektion Sumithion UB Tamaron BR Tedion 80 Vertimec 18 CE	Agrimicina Benlate Bravonil 500 SDS Captan 500 PM Cobre Sandoz BR, SC Curzate M + Zinco Daconil BR Dacostar 500 Dithane Folicur PM Folpan Agricur 500 PM Funguram 350 PM Kobutol 750 Manzate 800 Orthocide 500 Tecto 600 Vanox 500 Sc	Carbaril 480 SC Defesa Cartap BR 500 Decis 25 CE Diafuran 50 Folidol 600 Furadan 50 G Granutox Karaté 50 CE Lannate BR Orthene 750 BR Perfektion Pi-Rimor 500 PM Sevin 480 SC Sumiodan 25 Ce Sumithion 500 Ce Tamaron BR Thiobel 500 Thiodam CE Vertimec 18
BACTERICIDAS		
Agrimicina Cobre Sandoz SC		
HERBICIDAS	DESSECANTES	ESPALHANTES ADESIVOS

Afalon Sc Fusilade 125 Gramoxone 200 Linurex Agricur 500 PM Sencor 480	Reglone	Agral Espalhante adesivo Bayer
--	---------	-----------------------------------

Na atividade agrícola da região, além dos pesticidas, o uso intensivo de fertilizantes no solo requer que sejam adicionados, em cada safra, compostos corretivos, tais como a calagem, que incorpora cálcio e magnésio ao solo deficiente, e complementos nutricionais como os fertilizantes nitrogenados orgânicos (farinhas de cacau, mamona, linhaça, de caroço de algodão, entre outras) e inorgânicos (compostos de amônio e nitratos e materiais como uréia e cianamida), além dos fertilizantes fosfatados (superfosfatos amoniatos, farinha de ossos bruta e cozida, metafosfato de cálcio, amorfos, entre outros). Esses possuem efeitos ambientais que podem atingir tanto as águas superficiais dos inúmeros mananciais da região, a partir do escoamento superficial do solo, da lixiviação ou da descarga direta, levando à eutrofização desses ambientes, como também podem atingir as águas subterrâneas, através da lixiviação do nitrato (OECD, 1985), que é citado por (Baruqui *et al.*, 1985), e do fosfato por fluxo preferencial da água no perfil do solo.

Um estudo dos teores de nutrientes nas encostas típicas do Estado de Minas Gerais, apresentado na Figura 8, demonstra o grau de fertilidade do centímetro superficial de um Latossolo Vermelho-Amarelo Álico (característico da região de estudo) em diversas posições de uma topossequência. Torna-se evidente que a base da encosta sofre o efeito do depósito parcial das partículas carregadas, por efeito da erosão do topo e, principalmente da encosta. Observa-se também os minguados teores de nutrientes na posição de encosta, independente desta estar vegetada ou não, e os reduzidos teores de carbono fornecem uma estimativa da espessura da camada de solo carregada por erosão laminar (Baruqui *et al.*, 1985). Isto significa que, ao praticar agricultura na encosta, como é o caso das áreas de nascentes no município de Bom Repouso, o agricultor se obriga a complementar, de forma mais intensa e constante, os nutrientes do solo por meio de fertilizantes, corretivos e pesticidas.

O estudo deixa igualmente claro que a vegetação de topo permite a manutenção de um reservatório de nutrientes que sistematicamente auxiliam no enriquecimento do solo da encosta, por ação da água das chuvas. Uma vez ausente essa vegetação, o solo do topo se empobrece de nutrientes e não pode mais alimentar o solo de encosta, que se torna ainda mais deficiente em minerais.

A crescente demanda de solo para o cultivo, especialmente do morango, tem provocado a total retirada da vegetação que protege os cursos d'água, existindo locais em que a cultura é plantada até nas suas margens.

Nos poucos trechos de mananciais que ainda apresentam a mata ciliar, estas estão rodeadas por morros cuja vegetação foi suprimida, e o solo arado, criando condições propícias de tensão ecológica, ou um acentuado efeito de borda sobre a vegetação remanescente, o que compromete a permanência a médio e longo prazo. Associado a esses fatores, está a forma tradicional de cultivo através do revolvimento do solo, que auxiliado pela declividade do terreno, aumenta substancialmente o carreamento de elementos para os cursos de água, contribuindo para o assoreamento dos rios e sua contaminação química ou orgânica.

Figura 8 Teores de nutrientes do primeiro centímetro de Latossolo Vermelho-Amarelo Álico (Lva), em diversas posições de uma topossequência (Baruqui *et al.*, 1985).

3.4 Situação ambiental da Bacia Hidrográfica rio Moji-Guaçu em São Paulo

A bacia do Moji em território paulista, apresenta a maior diversidade de uso e ocupação do solo, além de uma maior porcentagem de urbanização e atividades industriais. Ao longo dos seus 473 km de extensão, o rio Moji-Guaçu passa por regiões fortemente industrializadas e urbanizadas, como também por grandes extensões de terras agricultáveis.

O estudo ambiental da bacia do Moji-Guaçu, em território paulista, pode ser facilitado pela sua subdivisão em cinco macroregiões, onde são identificadas as principais fontes poluidoras de cada um dos locais, as quais se relacionam, direta ou indiretamente, com as estações de coleta adotadas

nesse trabalho. Na Tabela 3 estão resumidas algumas atividades de caráter impactante para as águas do rio Moji-Guaçu, muitas delas identificadas por observação local. Nessa análise estão citados, o lançamento de efluentes domésticos, e o deflúvio superficial urbanos.

Tabela 3 Algumas atividades potencialmente poluidoras para as águas do rio Moji-Guaçu, compreendendo o trecho paulista da bacia

Municípios	Gerador de Impacto	Potencial poluidor sobre água
Alto Mogi		
Espírito Santo do Pinhal	Curtume	Sulfato de Cobre; metilamina; cromo; corantes (metais pesados); matéria orgânica (sangue, soro, etc.); elevados teores sólidos em suspensão, salinidade, DBO e DQO
	Cultura de café	Fertilizantes e pesticidas (cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, zinco).
Estiva Gerbi	Indústria e comércio de produtos químicos	Ácidos álcalis; sais; tóxicos (fluoretos, fosfatos, sulfatos, solventes orgânicos, óleos graxos, metais), fenóis, etc..
	Culturas de tomate e café	Fertilizantes e pesticidas (cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, zinco)
Mogi-Guaçu	Indústria de papel e celulose	Despejos sulfíticos (alta carga de matéria orgânica):elevada DBO e sólidos em suspensão; produção de lodo.
	Indústria de ingrediente	Polifosfatos; perboratos; silicatos; carbonato sódio, carboximetilcelulose
	Metalúrgica	Despejos ácidos contendo cromo, cobre, zinco, cádmio, despejos alcalinos contendo cianetos ou contendo sulfetos, hidróxidos ortofosfatos, silicatos
	Curtume	
	Esgoto	Elevada DBO, coliformes ,eutrofização
Pirassununga	Cultura de cana	Fertilizantes e pesticidas (cádmio, cobre, mercúrio, chumbo, zinco)
	Indústria e comercio de aguardente	Vinhaça (altos teores de potássio), cromo: risco de poluição térmica
Poto Ferreira	Indústria de comércio de papéis Indústria alimentícia	Fecularia: alta DBO, ácido cianídrico, matéria nitrogenada. Extração de óleo vegetais: águas fortemente alcalinas, contendo sabões, corantes, resinas, lípase.
	Cultura de cana Indústria e comércio de aguardentes	Já citado acima
Peixe		
Itapira	Usina de açúcar e álcool	Vinhaça (altos teores de potássio), cromo, risco de poluição térmica.

	Fábrica de papel e papelão	Carga cola, caolim, filbra finas, pigmentos, alta carga de sólidos suspensos, dióxido de cloro
	Matadouro municipal de aves	Alta DBO, sólidos em suspensão, material flotável, graxas, altos teores de nitrogênio orgânico.
	Frigoríficos	
	Portos de areia	Turbidez e assorimento, emissão de material particulado, perda de solo orgânico, poluição das águas com óleos e graxas
Médio Mogi-Guaçu Superior		
Descalvado	Usina de açúcar e álcool	Vinhaça (altos teores de potássio), cromo, risco de poluição térmica
	Cultura de cana	
	Porto de areia	Turbidez e assorimento, emissão de material particulado, perda de solo orgânico, poluição das águas com óleos e graxas.
Luiz Antonio	Indústria de papel e celulose	Despejos sulfíticos (alta carga de matéria orgânica), elevada DBO e sólidos em suspensão; produção de lodo.
	Curtume	Já citado acima.
	Cultura de cana	Já citado acima.
Pradópolis	Usina de açúcar	Vinhaça (altos teores de potássio), cromo, risco de poluição térmica
	Usinas de açúcar e álcool	
Pitangueiras	Destilarias	Sólidos sedimentáveis, açúcares, dextrina, proteínas, taninos, resinas, álcool etílico, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, gorduras e bactérias
	Cultura de cana	Já citado acima.
Barretos	Destilarias	Sólidos sedimentáveis, açúcares, dextrina, proteínas, taninos, resinas, álcool etílico, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, gorduras e gorduras e bactérias
	Usinas de açúcar e álcool	
	Porto de areia	Já citado acima.

Fontes: CETESB, 1999; Braile e Cavalcanti, 1979.

Também as matas ciliares, que precisam estar presentes para diminuir os efeitos prejudiciais do inadequado uso da terra sobre a qualidade da água do rio Moji-Guaçu, estão praticamente ausentes ao longo de todo curso do rio. A maioria dos trechos onde a mata ocorre não apresenta a largura mínima exigida pela lei é de 30m. Em muitos locais, as margens estavam desbarrancando e jogando seu material dentro do rio.

A atividade agrícola mais expressiva no trecho paulista da Bacia do rio Moji-Guaçu é a plantação da cana-de-açúcar, especialmente na região de Ribeirão Preto até Barretos. Esse tipo de cultura, aliada à questão

econômica, tem avançado sobre a região sem nenhuma preocupação com a questão ambiental.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM

A escolha dos locais de coleta levou em consideração os usos e a ocupação do solo para as atividades agrícolas, industriais, extrativistas, aglomerados urbanos e áreas de preservação permanente. Assim, foram selecionadas cinco regiões de estudo da Bacia, contemplando o rio Moji-Guaçu desde a nascente até a sua foz.

Uma das regiões em estudo está situada no estado em Minas Gerais, onde se localizam as nascentes que formam o rio Moji-Guaçu. As demais regiões, já no estado de São Paulo, coincidiram com as Unidades de Gerenciamento da Bacia do Moji-Guaçu, definidas pelos estudos de macrozoneamento, (CETESB, 1995).

Inicialmente foi feita uma incursão nas cinco regiões de estudo para o georeferenciamento das estações de amostragem. No total foram estabelecidos 15 pontos de coleta, os quais estão identificados na Tabela 4 e Figura 2.

Para cada região de estudo foi estabelecido um número de pontos de coleta permitir uma caracterização das alterações, mas como resultado biogeoquímicos do rio Moji-Guaçu, em função do grau de interferências antrópicas.

Região 1: Área das Nascentes (MG)

Na região composta por três micro-bacias que representam 271 km² de área de drenagem (bacia de cabeceira do rio Moji-Guaçu, Peixe e Espreado) foram estabelecidas cinco pontos de coleta. Destas cinco, três localizaram-se nas nascentes, sendo selecionadas aquelas que ocorrem nas partes mais altas das três micro-bacias, e duas estações na base.

Também foram incluídos mais dois pontos de coleta nesta primeira região de estudo, agora seguindo o curso do rio Moji-Guaçu em território mineiro. A primeira localiza-se próxima ao Município de Inconfidentes e a segunda próxima ao de Jacutinga.

Região 2: Compartimento Peixe (SP)

No compartimento, que apresenta 1.143,1 km² de área de drenagem, foi selecionado um ponto de coleta na rodovia SP 352 - km 172, que liga Jacutinga a Itapira.

Região 3: Compartimento Alto-Moji e Jaguari-Mirim (SP)

No compartimento que apresenta área total de 4.054,9 km² e 1.516,5 km² de área de drenagem, foram selecionados dois pontos: uma no Distrito de Cachoeira de Emas, na cidade de Pirassununga, e outra na cidade de Mogi Guaçu.

Região 4: Compartimento Médio Moji-Superior (SP)

No compartimento que apresenta 3.305,7 km² de área de drenagem, foram selecionados dois pontos: uma nas proximidades da Usina Santa Rita, Município de Descalvado e a outra na Rodovia SP 255, que liga a cidade de Araraquara à cidade de Ribeirão Preto.

Região 5: Compartimento Médio Moji-Inferior (SP)

No compartimento que apresenta 2.182,8 km² de área de drenagem, foram selecionados três pontos de coleta: a primeira na ponte Rodovia SP 252, nas proximidades do Município de Pradópolis, a segunda na ponte Rodovia SP 322, nas proximidades de Pitangueiras, e a terceira na rodovia SP 425, nas proximidades de Barretos.

Figura 2 Localização da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu nos estados de Minas Gerais e São Paulo, com os pontos de amostragem (Gomes e Sanches, 1999)

Tabela 4: Localização geográfica dos pontos de amostragem

	Corpo d'água	Localização	Coordenadas		Altitude (m)	D* (km)
			S	W		
P1	Rio Pardo (SP)	Rodovia Assis Chateaubriand, km 81	25°27.187'	48°27.366'	480	
P2	Rio Moji-Guaçu (SP)	Rodovia Armando S. de Oliveira, km 361	21°01.332'	48°10.178'	480	69
P3	Rio Moji-Guaçu (SP)	Rodovia Deputado Cunha Bueno	21°19.021'	48°08.302'	510	34
P4	Rio Moji-Guaçu (SP)	SP 225, km 46	21°35.520'	47°57.252'	510	35
P5	Rio Moji-Guaçu (SP)	Usina Sta. Rita	21°43.599'	47°38.450'	510	35
P6	Rio Moji-Guaçu (SP)	Distrito de Cachoeira de Emas (montante da barragem)	21°55.618'	47°21.765'	570	36
P7	Rio Moji-Guaçu (SP)	Cidade de Mogi-Guaçu (montante da Campino)	22°22.241'	46°56.313'	600	66
P8	Rio do Peixe (SP)	Rodovia que liga Itapira a Jacutinga, km 173	22°24.073'	46°45.713'	600	15
P9	Rio Moji-Guaçu (MG)	Jacutinga (aprox. 3 km antes da jusante, próximo da barragem)	22°16.133'	46°41.600'	780	23,4
P10	Rio Moji-Guaçu (MG)	Estrada que liga Borda da Mata a Inconfidentes	22°18.808'	46°17.877'	840	41
P11	Rio Moji-Guaçu (MG)	Estrada que liga Borda da Mata a Tocos do Mogi	22°20.321'	46°09.755'	1020	30
P12	Rio Espirado (MG)	Região administrativa de Bom Repouso	22°24.173'	46°11.840'	1140	---
P13	Nascente do rio Moji-Guaçu (MG)	Região administrativa de Bom Repouso	22°30.579'	46°08.431'	1594	---
P14	Nascente do rio Espirado (MG)	Região administrativa de Bom Repouso	22°29.297'	46°11.162'	1642	---
P15	Nascente do rio do Peixe (MG)	Região administrativa de Bom Repouso	22°29.446'	46°11.936'	1700	---

* A distâncias está relacionada ao ponto anterior.

(---) são pontos cujas medidas de distância não foram tomadas em função da ramificação que os diferentes rios assumem, após suas nascentes principais.

Em relação à frequência de amostragem, foram realizadas quatro coletas durante o período de estudo:

27 a 30 de agosto de 2000, período seco;

14 a 17 de novembro de 2000, caracterizando o início do período chuvoso;

06 a 10 de março; período chuvoso, e

25 a 28 de junho de 2001, caracterizando início do período seco.

4.2. COLETA DE SEDIMENTOS

A coleta dos sedimentos para a análise de metais foi efetuada utilizando-se coletores do tipo “core e draga” de Eckmann (Mudroch *et al*, 1991).

Os sedimentos foram coletados em áreas de remanso, em locais com maior acúmulo de material, e em amostragens delgada ou seja pouco espesso, a partir da superfície da margem direita e esquerda do rio.

Foram feitas três coletas em cada margem, sendo as amostras recompostas em uma única. Não foram feitas coletar no meio do rio porque este apresentava pedregulhos.

As amostras foram acondicionadas em potes plásticos, sendo devidamente etiquetadas e guardadas em caixas de isopor com gelo, para serem transferidas até o laboratório.

4.2.1 Preparo das amostras do sedimento

As amostras recém coletadas dos sedimentos foram secas em estufa a uma temperatura de 40°C, trituradas com auxílio de cadinho e pistilo de porcelana, peneiradas em peneira com abertura de 0,297 mm e estocadas em potes plásticos.

4.2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados, listados abaixo, foram de grau analítico P. A.

- ▶ Ácido nítrico concentrado, HNO_3 , marca Carlo Erba, título 65% (m/m), d 1,40 mL^{-1} , PM 63,01 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▶ Ácido perclórico, HClO_4 , marca Merck, título 70% (m/m), d 1,67 g mL^{-1} , PM 100,45 g mol^{-1} ;
- ▶ Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2 , marca Synth, título 32%, PM 34,01 g mol^{-1} ;

- ▶ Ampolas de soluções padrão para absorção atômica contendo 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Al^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+6} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2} , da marca Carlo Erba;
- ▶ Hexametáfosfato de sódio, da marca Merck;
- ▶ Ácido bórico Mallinckrodt.

4.2.3 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ▶ Coletores core e draga de Eckam, para coleta de sedimento;
- ▶ agitador de peneiras elétrico produtest;
- ▶ balança analítica, modelo AND, máx 120 g, precisão 0,1 mg;
- ▶ balança digital micronal B6000;
- ▶ bloco digestor marca tecnal;
- ▶ densímetro cl-277B(soiltest), hydrometer ASTM 1514,86-21855;
- ▶ dispersor de solos soiltest modelo S-228 série 791;
- ▶ estufa de secagem modelo 315SE;
- ▶ espectrômetro de fluorescência de raios-x modelo VRA-30;
- ▶ espectrômetro de absorção atômica, marca Hitachi, modelo 28100, equipado com atomizador por chama e com polarizador zimnan;
- ▶ micro pipetas automáticas de vários volumes marca milipore;
- ▶ mufla modelo EDGCON3P EDG 7000;
- ▶ peneiras com abertura de 10#(2,00 mm), 16#(1,19 mm), 30#(0,59 mm), 50#(0,3 mm), 100#(0,149 mm), 200#(0,074 mm);
- ▶ pastilhador "waring"-modelo 3648 carver laboratory press;
- ▶ sistema ultrapurificador de água marca Milipore, modelo Milli-Q plus;
- ▶ vidraria comum a um laboratório de Química Analítica.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA E INORGÂNICA NO SEDIMENTO

A metodologia utilizada para determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica nos sedimentos seguiu o procedimento padrão de incineração (APHA, 1995). Foram pesados 4,0 g de sedimento seco, e colocados em cadinho de porcelana que foram previamente incinerados a 600°C. Em seguida os cadinhos com o material foram levados a uma estufa e mantidos a 40°C por 24 horas. Após este tempo foram incinerados a 600°C durante duas horas.

Os resultados de massa de matéria orgânica são expressos em porcentagem, utilizando-se as seguintes equações:

$$\% \text{ M.O} = [100 (P_1 - P_2)] / P_S$$

$$\% \text{ M.I} = [100 (P_2 - P_0)] / P_S$$

onde,

P_S = Peso do sedimento seco em gramas ($P_1 - P_0$).

P_0 = Peso do cadinho vazio em gramas.

P_1 = Peso do cadinho com sedimento seco após estufa a 40°C.

P_2 = Peso do cadinho com sedimento após incineração a 600°C.

% MO = Porcentagem de Matéria Orgânica.

% MI = Porcentagem de Matéria Inorgânica.

4.4 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO

A análise granulométrica do solo foi realizada por peneiramento ou combinação de peneiramentos, seguindo as normas da ABNT - NBR 7181-84.

As amostras de sedimento foram utilizadas passando-se o material na peneira N°10 de abertura 2 mm. O material retido foi lavado e seco. Após o peneiramento grosso do sedimento, passado na peneira N°10, pesou-se 70g

deste e determinou-se o seu teor de umidade. Foram adicionados 125 cm³ de defloculante (Hexametáfosfato de Sódio), deixando-se em repouso por, no mínimo, 12 horas. Juntou-se água destilada ao material, no conjunto dispersor por 15 min. Transferiu-se para uma proveta e completou-se com água destilada até a marca de 1000 ml. O material foi agitado para que ficasse em suspensão e atingisse o equilíbrio da temperatura.

Colocou-se o densímetro numa proveta com água destilada, por quinze a vinte segundos antes de cada leitura. Mergulhou-se, em seguida, cuidadosamente o densímetro na suspensão.

Após cada leitura, mediu-se a temperatura. As leituras foram feitas em tempos pré-determinados: ½, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480 minutos, a partir do instante inicial do ensaio.

Após a última leitura, realizou-se uma lavagem da suspensão em peneira de N.º 200 (de abertura 0,075 mm) utilizando água corrente. A porção retida foi, a seguir, seca em uma estufa a 110 ° C.

Após a secagem das amostras, os sedimentos secos foram peneirados nas peneiras de N°10; 16; 30; 50; 100; 200. As massas retidas foram pesadas e acumuladas em cada peneira, fazendo-se leituras de altura de queda dos grãos, e efetuando-se os cálculos. A curva de distribuição granulométrica está apresentada na Figura A1 no apêndice. As análises foram realizadas no Laboratório de Geotecnia, da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

4.5 DETERMINAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS

A determinação dos metais presentes nas amostras foi feita utilizando-se a metodologia de fluorescência de raios-X.

Este método de análise qualitativa, (Klug e Alexander, 1974) está baseado na emissão dos raios-X pelos átomos dos elementos constituintes da amostra a ser analisada.

A técnica consiste na exposição da amostra a uma radiação incidente, com energia alta o suficiente para arrancar elétrons de camadas internas

dos átomos da amostra e gerar vacâncias. Quando estas vacâncias são preenchidas por elétrons mais externos ocorre a emissão de energia que inclui os raios-X (Cullity, 1967).

Os comprimentos de onda das emissões características correspondem às energias emitidas entre subníveis eletrônicos dos átomos, e estes valores de energia podem ser usados para identificar os elementos que compõem a amostra.

Os comprimentos de onda de maior intensidade ocorrem quando elétrons do nível L ocupam as vacâncias no nível K. Esta emissão é denominada radiação K, sendo $K\alpha_1$ ou $K\alpha_2$ se provenientes de orbitais **s** ou **p** respectivamente. A radiação L corresponde a emissão entre M e L recebe o nome de $L\alpha$, $L\beta$, como mostrado na Figura 9.

Usando-se estas características, que são únicas para cada elemento, é possível de maneira relativamente simples, realizar a análise qualitativa de uma amostra

Figura 9 Séries de transições de elétrons no átomo e suas respectivas radiações emitidas.

A propagação das ondas dos raios-X geralmente é feita no vácuo, evitando-se, assim, a sua absorção pelo ar, o que gera perdas e o aparecimento de erros.

No equipamento, a radiação-X emitida pela amostra incide sobre um monocristal conhecido e orientado, de modo que apenas uma família dos seus planos cristalinos está em condições de difratar segundo lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

onde d é a distância interplanar conhecida, θ é o ângulo medido experimentalmente e λ é o comprimento da onda gerada pelo elemento.

A radiação secundária, gerada pela amostra, é emitida em todas as direções, mas somente aquelas que são paralelas à fenda do colimador chegam até o cristal analisador. O colimador é um tubo metálico que controla a largura do feixe de raios-X que chega até o cristal analisador.

A Figura 10 mostra uma representação esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios-X.

O tubo de raios-X é um dispositivo usado na geração desta radiação, e é constituído de um par de eletrodos selados em uma ampola na qual é mantido altíssimo vácuo. O cátodo é um filamento de tungstênio e o ânodo é uma placa de metálica, que vai determinar o comprimento de onda, ou energia, a ser utilizado. A diferença de potencial aplicada está entre 30 e 50 kV e a corrente é da ordem de 40 a 50 mA.

Assim, os tubos de raios-X trabalham em alta voltagem e baixa corrente. A alta tensão cria uma grande diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo e por isso elétrons do filamento de tungstênio são acelerados em direção à placa de metal. Ao se chocarem na placa, os elétrons transferem energia para a placa, provocando o deslocamento dos elétrons mais internos, e o processo de geração dos raios-X é o mesmo que o descrito anteriormente.

Figura 10 Esquema do espectrômetro de fluorescências de raios-X.

A análise quantitativa torna-se possível com a preparação de padrões, que são um conjunto de amostras de concentrações conhecidas dos elementos desejados que ao serem analisados têm estas concentrações associadas a picos intensos, bem formados e conhecidos destes elementos, o que permite a construção de curvas-padrão.

Existem vários tipos de cristais analisadores, cada qual com uma função específica. Os mais comuns são o cristal LiF, que detecta elementos com número atômico maior que 20 e que são considerados elementos pesados e o cristal PE, que detecta elementos com número atômico menor que 20.

Na Tabela 5 estão mostradas as especificações dos cristais LiF e PE que foram utilizados neste trabalho.

Tabela 5 Especificações dos cristais analisadores LiF e PE

Símbolo	LIF(200)	PE(300)
Nome comum	Fluoreto de Lítio	Pentaeritritol
Fórmula química	LiF	C ₅ H ₁₂ O ₄
Plano difratante / 2d (Å)	(200) 4,00	(300) 8,74
Sistema Cristalino	Cúbico	Tetragonal
λ_{max} (Å)	4,00	8,74
Maximo Z	K α :19(K), 92(U)	K α :13(Al) ,17(Cl)

Fonte: VEB - Carl Zeiss

4.5.1 Preparo das pastilhas do sedimento

O preparo das amostras é um dos fatores de maior importância para a precisão e exatidão de qualquer análise por fluorescência de raios-X (Sato, 1979).

As amostras sólidas foram utilizadas em forma de pó. As amostras foram preparadas com a pesagem de 2,0 gramas de amostra dos sedimentos e 2,0 gramas de ácido bórico na proporção (1:1), que foram homogeneizadas e trituradas em almofariz.

A amostra de sedimento foi colocada no pastilhador e completada com 4,0 gramas de ácido bórico, também seco em estufa, e a seguir levada à prensa hidráulica, com uma pressão de 18 MPa durante 5 minutos.

A amostra foi então analisada no espectrômetro de fluorescência raios-X VRA30.

4.6. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS TOTAIS

Na determinação das concentrações dos metais nas amostras dos sedimentos, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica.

Esta técnica foi desenvolvida por Walsh, na Austrália em 1955, e tornou-se a preferida para esse tipo de análise em virtude de permitir determinar concentrações de metais abaixo daquelas conseguidas pelas técnicas convencionais.

Nesta época, descobriu-se que a maioria dos átomos livres, presentes na chama normalmente usada, apresentava-se no estado fundamental, já que a chama não tinha energia suficiente para excitar elétrons de todos os átomos para níveis mais altos, exceto os elementos dos grupos IA (alcalinos) e IIA (alcalinos terrosos) (Laws, 1993 e Spyridakis *et al*, 1976).

Uma fonte de luz que emite uma linha espectral suficientemente estreita, com energia característica, é usada para excitar os átomos no estado fundamental formados na chama (Welz, 1985).

A diminuição da energia desta fonte (absorção) é então medida, e é proporcional à concentração dos átomos livres presentes na chama, obedecendo a Lei de Lambert-Beer :

$$\text{ABSORBÂNCIA} = \log I_0 / I_t = K.C.L$$

em que:

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;

I_t = intensidade da radiação transmitida (quantidade não absorvida);

C = concentração da amostra (átomos livres);

K = constante de proporcionalidade (determinada experimentalmente) e,

L = caminho ótico.

Em termos práticos, a Lei de Lambert-Beer pode ser reduzida a :

$$\text{Absorbância} = A = \log I_0 / I_t = C$$

Se uma solução contendo um sal de um metal (M^+X^-) for introduzida em uma chama composta de uma mistura de ar e gás acetileno, por exemplo, obtém-se um vapor que contém átomos do metal (M^+).

O processo pelo qual os íons dos metais são produzidos na chama pode ser resumido nas seguintes etapas:

4.6.1 Digestão das amostras do sedimento

A digestão das amostras dos sedimentos foi feita por via úmida em sistema aberto.

Para a análise do total de metais foi pesado cerca de 1,0 grama dos sedimentos, colocado em tubos do sistema digestor, sendo a seguir adicionados 10 ml de uma solução concentrada de HNO_3 e 5 ml de HClO_4 . Após 2 horas de aquecimento, numa temperatura de 150°C , retirou-se o tubo do sistema digestor e, após um breve resfriamento, adicionou-se 5 ml H_2O_2 (Watson, 1994 e Krug, 1996).

A digestão foi feita até que não ocorresse mais a liberação de gases escuros, e até que as amostra dos sedimentos tornaram-se claras.

Feita a digestão, esperou-se o material esfriar, e filtrou-se com papel de filtro faixa preta, quantitativo, com porosidade n-º 389, em funil de vidro.

Após o líquido ser transferido para balões de 100 ml, completou-se o volume. Posteriormente, o material foi transferido para frascos de polietileno, que foram previamente lavados e tampados.

O material foi analisado no espectrofotômetro de absorção atômica da marca Hetach, modelo 28100.

Quando a solução apresentou-se muito concentrada, utilizou-se água milli-Q para fazer as diluições necessárias. Após a análise, foram feitas as conversões para a determinação dos metais na amostra original.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sedimentos são depósitos complexos de partículas inorgânicas, matéria orgânica e constituintes adsorvidos e dissolvidos. Portanto, a caracterização física e química destes sedimentos, quanto ao seu perfil granulométrico, quantidade de matéria orgânica e concentração de metais é de grande importância para o conhecimento dos processos naturais ou antrópicos que ocorrem neste sistema (Da Silva e Silva, 1999).

5.1 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA E MATÉRIA INORGÂNICA

Na Tabela 6 estão resumidas as porcentagens máximas e mínimas encontradas para a matéria orgânica, referentes aos quatro períodos de coleta. Os dados dos valores individuais estão representados nas Tabelas A1, A2, A3 e A4 (Apêndice).

Tabela 6 Porcentagens máximas e mínimas para a matéria orgânica

Período	% máxima	Ponto	% mínima	Ponto
Agosto/2000	36,0	15	0,89	5
Novembro/2000	38,8	4	2,14	8
Março/2001	48,0	14	1,14	10
Junho/2001	27,37	15	2,32	10

A variabilidade nos valores de matéria orgânica e matéria inorgânica, representada nas Figuras 11, 12, 13 e 14, foi expressiva entre os períodos de amostragem.

Figura 11 Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em Agosto de 2000.

Figura 12 Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em novembro de 2000.

Figura 13 Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em março de 2001.

Figura 14 Porcentagem de matéria orgânica e inorgânica presente nos sedimentos coletados em junho de 2001.

De um modo geral, as porcentagens de matéria orgânica foram altas para todos os sedimentos. A matéria orgânica de sedimento de origem natural, acima de 10% são considerados orgânico, e abaixo de 10% são considerados sedimentos inorgânico ou minerais, locais com predominância de sílica, argila e compostos como cálcio, ferro, manganês e outros (Esteves,1988).

Barreto (1999) citado por (Espíndola *et al.*, 2000), apresentou dados para a fração de matéria orgânica dos sedimentos coletados no rio Monjolinho, sendo que os valores da fração de matéria orgânica variaram de 10 a 80%. O estudo demonstrou que aquela variação estava fortemente relacionada à entrada de efluentes domésticos, principalmente de origem orgânica. Esses valores foram comparados com alguns dos pontos estudados neste trabalho.

Os altos teores de matéria orgânica, encontrados em regiões densamente povoadas da bacia do rio Moji-Guaçu, podem demonstrar, além da entrada de origem natural, uma expressiva entrada de material oriundo da ação antrópica, tais como o uso e ocupação do solo, despejos domésticos, industriais e agrícolas (pesticidas e fertilizantes).

Uma vez que a matéria orgânica tem a característica de adsorver poluentes, os resultados apresentados representam um potencial de adsorção desses poluentes, bastante favorecido pela afinidade entre estes poluentes e os sítios de ligação existente na matéria orgânica.

O significativo papel que os sedimentos desempenham no ecossistema aquático é bem conhecido. Além de fornecer habitat para muitos organismos aquáticos, serve como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos. A maioria da decomposição de materiais alóctones e autóctones ocorre nos sedimentos.

De acordo com o tempo de residência da água do rio pode ocorrer uma maior ou menor sedimentação dos materiais orgânicos e inorgânicos que chegam através de entradas pontuais ou difusas. Além do maior carregamento de material alóctone no período chuvoso, deve-se também salientar a possibilidade de remoção e suspensão dos materiais orgânicos e inorgânicos nos sedimentos, devido ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas (Tundisi *et al.*, 1999).

5.2 GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS

Na avaliação das características físicas e químicas dos sedimentos, também devem ser considerados os grânulos de argila, silte e areia porque podem influenciar as condições ambientais.

Na Tabela 7 estão resumidos os valores de porcentagem máximos e mínimos para as quantidades de areia, argila e silte, nos quatro períodos de coleta. As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentaram os resultados para a granulometria, dos sedimentos do rio Moji-Guaçu. Nestas figuras, os dados de areia fina, areia média e areia grossa foram somados em um único valor para a fração de areia, e os dados individuais estão representados nas Tabelas A1, A2, A3 e A4 (Apêndice).

Tabela 7 Porcentagens máximas e mínimas para areia, argila e silte

Período	Areia				Argila				Silte			
	% max.	P	% min.	P	% max.	P	% min.	P	% max.	P	% min.	P
Agosto/2000	95,0	5	32,0	13	30,0	3	1,9	15	43,0	14	3	5
Novembro/2000	85,0	7	25,0	6	37,7	6	3,8	11	47,0	15	5	4
Março/2001	85,0	4 e 5	37,2	12	30,0	3e12	3,5	6	35,0	12	5,1	5
Junho/2001	85,0	5	17	6	38,0	6	4,8	11	45,0	6	8,4	5

P: ponto de coleta.

Figura 15 Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras dos sedimentos coletadas em agosto de 2000.

Figura 16 Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras dos sedimentos coletadas em novembro de 2000.

Figura 17 Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras dos sedimentos coletadas em março de 2001.

Figura 18 Porcentagem de argila, silte e areia nas amostras dos sedimentos coletadas em junho de 2001.

Os dados granulométricos da maioria dos pontos amostrados nesse estudo demonstraram uma variação temporal na composição dos sedimentos coletados. A análise granulométrica dos sedimentos revelou que a fração de areia predominou na quase totalidade dos pontos. As frações granulométricas mais importantes nas discussões sobre a contaminação dos sedimentos por substâncias químicas são argila e silte.

Essas partículas, de menor tamanho, apresentam maior potencial de adsorção de metais. Solos erodidos e transportados da bacia de drenagem para dentro dos corpos d'água são importantes, uma vez que são vetores de partículas que reagem com os contaminantes existentes e mesmo transportados para o meio aquático. Segundo Förstner e Solomons (1980) os metais associam-se preferencialmente às frações finas dos sedimentos (argila e silte).

Os freqüentes processos erosivos, observados nos rios e as várias atividades das mineradoras, têm aumentado significativamente a carga de argila dos corpos de água em diferentes regiões do Brasil (Esteves, 1988).

A granulometria dos sedimentos do rio Moji-Guaçu demonstrou uma variação temporal em relação aos períodos seco e chuvoso. No período

chuvoso, o material particulado fino é retirado dos sedimentos e re-suspendido, propiciando uma lavagem do mesmo, restando, predominantemente, areia. Isto é comprovado, pois não ocorreu um aumento da fração de argila e silte nos próprios sedimentos, para estes períodos foi extremamente elevado, principalmente em função da matéria orgânica que tem um grande efeito na estruturação dos solos, isto é, ela ajuda a manter as partículas silte, argila e areia juntas na forma de agregados.

5.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DOS SEDIMENTOS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Nas Tabelas de 8 a 11 encontram-se os resultados da análise de fluorescência, onde foi identificada a presença de Zr, Cu, Fe, Cr, Ti, Ca, K, S, P, Si e Al com respectivos valores experimentais e teóricos em todas as amostras, nos diferentes períodos, para os sedimentos da bacia do rio Moji-Guaçu. Nas Figuras A2 a A13 (Apêndice) estão os espectros obtidos para alguns pontos de coleta.

Os elementos Zn, Mn, Co, Cd, e Pb não foram observados em nenhuma amostra, porque a radiação X utilizada no equipamento era indicada apenas para a análise de elementos leves, e a troca de tubo não foi possível.

Para todas as amostras analisadas, utilizou-se a mesma metodologia, no equipamento fluorescência de raios-X VRA30, do Laboratório de Cristalografia do IQSC-USP.

Tabela 8 Valores experimentais (E) e teóricos(T)(2θ grau) da fluorescência de raios-X para o sedimento coletado em a08/00

Pontos		Zr		Cu		Fe		Cr		Ti		Ca		K		S		P		Si		Al	
		E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
P ₁	Kα Kβ	22,3 -	22,5 20,0	44,5 -	44,9 40,4	57,6 51,6	57,4 51,7	69,5 62,8	69,3 62,3	86,4 77,7	86,0 77,2	113,5 100,1	112,9 100,1	136,7 118,6	136,5 118,0	75,6 -	75,5 70,3	89,7 84,2	89,5 84,2	110,1 101,8	109,2 101,5	145,1 -	145,0 131,8
P ₂	Kα Kβ	22,3 20,8		45,0 -		57,9 52,2		69,6 62,3		86,4 77,6		113,1 -		136,2 118,6		75,5 70,7		89,7 -		109,2 101,8		145,5 -	
P ₃	Kα Kβ	22,9 -		45,6 -		57,7 52,2		65,6 62,3		86,8 77,6		113,6 100,5		136,6 118,1		75,5 70,5		89,9 -		109,7 101,8		145,1 -	
P ₄	Kα Kβ	22,8 -		45,4 -		57,6 51,5		69,5 62,7		86,5 77,2		112,8 100,2		136,6 118,1		76,2 -		89,9 -		109,7 101,8		146,1 131,1	
P ₅	Kα Kβ	22,4 -		45,1 -		57,3 51,5		69,6 62,3		86,6 77,2		113,2 100,1		136,6 118,1		75,9 -		89,9 -		109,7 101,8		146,2 132,1	
P ₆	Kα Kβ	22,1 20,1		45,1 -		57,6 51,5		69,5 62,3		86,2 77,2		113,2 100,1		136,6 118,1		76,5 70,8		89,9 -		109,5 101,2		145,5 131,3	
P ₇	Kα Kβ	22,4 20,1		45,0 -		57,7 51,4		65,6 62,3		87,5		112,9 100,1		136,5 117,9		75,6 -		89,5 -		109,5 101,2		145,5 131,3	
P ₈	Kα Kβ	- -		- -		- -		65,6 62,3		- -		- -		- -		- -		- -		- -		- -	
P ₉	Kα Kβ	22,4 22,3		41,8 40,1		57,6 51,4		65,6 62,3		86,0 76,9		112,9 100,0		136,5 117,9		75,6 70,0		89,3 -		108,7 101,2		144,5 131,2	
P ₁₀	Kα Kβ	22,4 19,5		44,7 -		57,2 51,5		69,4 62,1		86,0 77,2		112,9 100,1		136,8 117,9		75,5 70,3		89,5 84,2		109,5 102,1		145,2 -	
P ₁₁	Kα Kβ	22,3 -		44,5 -		57,5 51,4		69,5 62,1		85,9 77,1		112,9 100,1		136,4 118,2		75,5 70,1		89,6 84,2		109,5 100,1		144,7 130,9	
P ₁₂	Kα Kβ	22,3 -		44,5 -		57,5 51,4		69,5		86,2 71,1		112,9		136,7 118,0		75,6 70,8		88,4 82,8		108,4 1001		145,7 130,8	
P ₁₃	Kα Kβ	22,3 -		44,5 -		57,5 51,4		62,1		86,8 78,2		1001		136,7 118,0		75,5 70,5		89,9 -		109,2 100,1		145,5 -	
P ₁₄	Kα Kβ	22,2 -		45,8 -		58,2 52,3		69,5 62,9		86,8 78,2		113,7 100,1		136,4 118,7		75,5 70,5		89,9 -		109,2 100,1		145,2 -	
P ₁₅	Kα Kβ	22,2 -		44,7 -		57,4 51,4		69,4 62,4		87,5 76,5		112,8 100,1		136,9 117,9		75,5 70,1		89,2 -		109,5 101,2		145,7 131,8	

Tabela 9 Valores experimentais (E) e teóricos (T) (2 θ grau) da fluorescência de raios-X para o sedimento coletado em 11/00

Ponto		Zr		Cu		Fe		Cr		Ti		Ca		K		S		P		Si		Al	
		E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
P₁	K α K β	22,3 -		45,1 -		57,6 51,6		69,6 62,3		86,3 77,2		113,1 100,5		136,6 118,1		75,6 70,0		89,5 84,2		108,9 101,2		144,7 131,8	
P₂	K α K β	22,4 -		44,2 -		57,7 51,6		69,6 62,3		86,3 77,2		113,1 100,5		136,6 118,1		75,0 70,2		89,5 84,2		110,5 101,4		145,5 131,1	
P₃	K α K β	22,4 -		44,9 -		57,8 51,6		69,5 62,3		86,4 77,2		113,2 100,3		136,6 118,1		75,8 70,1		89,3 -		109,5 101,7		145,5 131,1	
P₄	K α K β	22,5 -		45,2 -		57,8 51,6		69,5 62,3		86,5 77,3		113,3 100,1		136,7 118,1		75,8 70,1		89,3 84,2		109,5		146,1 131,8	
P₅	K α K β	22,4 20,5		45,0 -		57,6		69,6 62,3		86,3 77,2		113,0 100,1		136,5 118,2		75,5 70,3		89,7 84,2		101,7		145,1 131,8	
P₆	K α K β	22,5 20,8		45,0 -		51,5		69,5 62,3		86,3 77,4		113,0		136,7 118,0		75,5 70,1		89,3 84,2		109,4 101,0		145,1 131,0	
P₇	K α K β	22,5 20,5		45,5 -		57,6 51,6		69,6 62,3		86,5 77,3		100,5		136,6 118,0		75,5 70,1		89,7 84,2		109,5 101,1		145,5 131,0	
P₈	K α K β	22,5 -	22,5 20,0	44,9 -	44,9 40,4	57,6 51,5	57,4 51,7	69,5 62,3	69,3 62,3	86,0 77,3	86,0 77,2	113,1 100,5	112,9 100,1	137,5 118,0	136,5 118,0	75,5 70,3	75,8 70,3	89,5 84,2	89,5 84,2	109,5 101,2	109,2 101,5	145,1 131,9	145,0 131,8
P₉	K α K β	22,8 -		45,6 41,2		58,1 51,9		69,6 62,8		86,5 77,6		113,0 100,1		137,3 118,5		75,5 70,3		89,6 84,2		109,5 101,9		145,2 -	
P₁₀	K α K β	22,9 -		45,9 -		57,3 52,2		69,4 62,7		86,7 77,5		113,5 101,0		137,6 118,5		75,5 70,3		89,7 84,2		109,5 101,2		145,2 -	
P₁₁	K α K β	22,8 -		45,5 -		57,7 52,2		69,4 62,8		86,5 77,6		113,8 101,1		136,1 118,5		75,5 70,2		89,3 -		109,5 101,2		145,4 -	
P₁₂	K α K β	22,8 -		45,3 40,5		57,5 51,8		70,1 62,8		86,9 77,7		113,5 100,8		136,9 118,5		75,5 -		89,5 84,2		109,2 101,2		145,1 131,9	
P₁₃	K α K β	21,4 20,0		43,3 -		57,0 50,5		68,5 61,2		76,0 84,7		111,9 99,5		135,6 -		74,8 -		89,5 84,2		107,8 100,1		143,9 130,5	
P₁₄	K α K β	21,3 -		43,8 -		56,7 50,5		68,4 61,0		76,9 85,2		111,9 99,3		135,5 116,9		74,5 70,8		88,2 82,5		107,8 100,1		143,8 131,2	
P₁₅	K α K β	22,3 20,2		45,3 -		57,8 51,5		69,4 62,8		87,1 77,5		113,5 101,1		137,4 118,5		75,5 70,3		89,6 84,2		109,3 102,5		145,0 131,9	

Tabela 10 Valores experimentais (E) e teóricos (T) (2 θ grau) da fluorescência de raios-X para o sedimento coletado em 03/01

Ponto		Zr		Cu		Fe		Cr		Ti		Ca		K		S		P		Si		Al	
		E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
P ₁	K α K β	22,6 -		44,5 40,4		57,6 51,6		69,5 62,3		86,5 77,4		113,1 100,1		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 83,4		109,1 101,8		145,1 -	
P ₂	K α K β	22,6 20,1		45,2 -		57,5 51,7		69,5 62,3		86,5 77,5		113,1 100,2		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 83,4		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₃	K α K β	22,6 20,1		45,5 -		57,6 51,7		69,5 62,3		86,5 77,5		113,1 100,2		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 84,1		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₄	K α K β	22,6 -		45,5 -		57,6 51,7		69,5 62,3		86,5 77,5		113,1 100,2		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 83,4		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₅	K α K β	22,7 -		45,1 -		57,6 51,7		69,5 62,3		86,5 77,5		113,1 100,2		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 83,4		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₆	K α K β	22,6 -		45,1 -		57,7 51,8		69,5 62,3		86,5 77,5		113,1 100,2		137,5 118,5		75,5 70,5		89,5 84,9		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₇	K α K β	22,6 20,1		45,1 -		57,8 51,8		69,5 62,3		86,5 77,6		113,1 100,2		137,5 118,5		76,0 70,5		89,5 -		110,3 101,5		145,8 131,9	
P ₈	K α K β	22,6 -	22,5 20,0	45,1 -	44,9 40,4	57,8 51,8	57,4 51,7	69,5 62,3	69,3 62,3	86,5 77,5	86,0 77,2	113,1 100,2	112,9 100,1	137,5 118,5	136,5 118,0	75,5 70,3	75,5 70,3	89,5 -	89,5 84,2	110,3 101,5	109,2 101,5	146,7 131,9	145,0 131,8
P ₉	K α K β	22,6 -		45,9 -		58,1 52,5		70,25 63,5		86,5 78,0		113,1 100,2		137,2 119,2		75,5 70,5		89,9 83,8		110,8 101,9		146,6 132,2	
P ₁₀	K α K β	23,5 -		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,4 118,7		76,5 71,2		90,2 83,8		110,8 101,		146,6 132,2	
P ₁₁	K α K β	23,5 -		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,4 118,7		76,5 71,2		90,2 -		110,8 101,9		146,6 132,2	
P ₁₂	K α K β	22,5 -		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,4 118,7		76,5 71,2		90,2 83,8		110,8 101,9		146,6 132,2	
P ₁₃	K α K β	22,5 -		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,4 118,7		76,5 70,9		90,2 83,8		110,8 101,9		146,6 132,2	
P ₁₄	K α K β	23,5 -		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,8 118,7		76,5 -		90,2 83,8		110,8 101,9		146,6 132,2	
P ₁₅	K α K β	23,5 20,1		46,3 -		58,1 52,5		70,1 62,9		86,7 78,3		113,1 100,2		137,4 118,7		76,5 70,9		90,2 83,8		110,8 101,9		146,6 132,2	

Tabela 11 Valores experimentais(E) e teóricos (T) (2 θ grau) da fluorescência de raios-X para o sedimento coletado em 06/01

Ponto		Zr		Cu		Fe		Cr		Ti		Ca		K		S		P		Si		Al	
		E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
P₁	K α	22,9		44,5		57,6		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,6		110,5		145,0	
	K β	-		40,4		51,6		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		-		101,1		-	
P₂	K α	23,0		45,2		58,0		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	19,2				51,8		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		84,2		101,2		-	
P₃	K α	23,0		45,2		58,0		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,6		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,8		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		-		101,2		-	
P₄	K α	22,6		45,2		58,0		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,8		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		84,2		101,2		-	
P₅	K α	22,6		45,2		57,8		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		84,2		101,2		-	
P₆	K α	22,6		45,2		57,8		69,9		86,8		113,2		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		62,8		77,7		100,8		118,5		70,5		84,2		101,2		-	
P₇	K α	22,6		45,2		57,8		70,0		87,1		114,0		137,2		75,8		90,0		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		63,0		78,1		100,8		118,5		70,5		85,0		101,2		-	
P₈	K α	23,0	22,5	45,6	44,9	57,1	57,4	70,0	69,3	86,8	86,0	114,0	112,9	137,2	136,5	75,8	75,5	90,0	89,5	110,5	109,2	145,0	145,0
	K β	-	20,0	-	40,4	52,2	51,7	63,0	62,3	77,7	77,2	100,8	100,1	118,5	118,0	70,5	70,3	85,0	84,2	101,2	101,5	-	131,8
P₉	K α	22,6		45,6		57,1		70,0		86,8		114,0		137,2		75,8		89,6		110,5		145,0	
	K β	-		-		52,2		63,0		77,7		100,8		118,5		70,5		-		101,2		-	
P₁₀	K α	23,0		45,6		57,1		70,0		86,8		114,0		137,2		75,8		90,0		110,5		145,0	
	K β	-		-		52,2		63,0		77,7		100,8		118,5		70,5		-		101,2		-	
P₁₁	K α	23,0		45,2		58,5		70,0		87,3		114,0		137,2		75,8		90,0		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,1		63,1		78,1		100,8		118,9		70,5		-		101,2		-	
P₁₂	K α	22,6		45,2		57,9		96,8		86,5		113,5		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		62,6		77,6		100,2		118,9		70,5		84,2		101,2		-	
P₁₃	K α	22,7		45,2		57,9		96,8		86,5		113,5		137,2		75,8		90,0		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		62,6		77,6		100,2		118,9		70,5		-		101,2		-	
P₁₄	K α	22,7		45,2		57,9		96,8		86,5		113,5		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	-		-		51,9		62,6		77,6		100,2		118,9		70,5		84,2		101,2		-	
P₁₅	K α	22,7		45,2		57,9		96,8		86,5		113,5		137,2		75,8		89,8		110,5		145,0	
	K β	19,8		-		51,9		62,6		77,6		100,2		118,9		70,5		84,2		101,2		-	

5.4 METAIS TOTAIS NAS AMOSTRAS DOS SEDIMENTOS PELA TÉCNICA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.

Os resultados para as concentrações totais de metais obtidos por espectrometria de absorção atômica nas amostras dos sedimentos do rio Moji-Guaçu, desde sua nascente até a sua foz, no período de agosto de 2000, novembro de 2000, março de 2001 e junho de 2001, encontram-se nas Tabelas 12 a 15.

Tabela 12 Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras dos sedimentos coletados em agosto de 2000.

Local	Al	Fe	Ca	Cd	Cu	Cr	Zn	Ni	Co	Pb	Mn
P ₁	11.940	34.320	48,28	2,7	31,2	47,2	62,7	23,5	19,3	69,1	542,1
P ₂	37.000	12.740	11,77	1,9	10,6	22,4	25,1	14,0	8,8	59,8	122,6
P ₃	25.520	43.160	39,21	3,7	36,5	71,1	81,0	33,7	29,4	87,1	674,9
P ₄	22.180	53.870	62,07	4,0	37,2	74,5	103,2	37,6	33,7	91,7	132,4
P ₅	15.120	25.070	13,32	2,6	5,2	84,0	22,5	15,6	8,5	58,0	896,0
P ₆	12.380	25.420	37,74	2,5	17,4	42,9	63,9	27,7	16,6	81,1	612,0
P ₇	13.370	27.440	35,05	3,2	15,2	40,2	51,5	30,0	19,4	88,1	391,8
P ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₉	23.840	37.960	66,92	3,3	19,3	62,1	75,0	25,5	28,9	85,0	119,9
P ₁₀	96.240	41.300	42,15	4,1	26,5	75,7	79,3	36,3	33,6	99,4	501,2
P ₁₁	60.000	46.560	52,31	4,0	21,4	53,0	69,8	44,3	31,4	91,7	959,8
P ₁₂	24.000	25.780	60,50	3,5	10,6	25,5	43,5	33,3	18,7	83,7	249,7
P ₁₃	20.020	25.290	63,50	3,5	5,2	39,3	82,9	34,6	17,6	72,7	282,2
P ₁₄	23.840	99.800	16,42	2,5	2,8	54,0	22,1	29,6	8,9	65,2	111,8
P ₁₅	20.020	45.210	19,55	4,6	27,3	59,6	51,1	19,3	23,4	109,2	911,0
T		46.700		0,3	45,0	90,0	95,0	68,0		20,0	850

-: não determinado

T: valores médios da concentração de metais em sedimentos de folhelhos geológicos (média mundial, mg/kg), segundo Turekian e Wedepohl (1961). Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos valores médios mundiais do folhelho.

Tabela 13 Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras dos sedimentos coletados em novembro de 2000

Local	Al	Fe	Ca	Cd	Cu	Cr	Zn	Ni	Co	Pb	Mn
P ₁	67.320	10.870	19,54	0,0	15,3	19,9	28,4	16,50	13,6	5,1	367,3
P ₂	88.780	15.560	15,02	0,0	11,7	29,0	28,2	21,50	9,6	15,1	256,4
P ₃	12.820	26.570	24,65	0,0	27,4	32,0	35,3	18,20	17,1	32,0	426,0
P ₄	11.850	22.480	28,41	0,0	17,8	38,3	41,8	6,20	18,0	35,9	509,7
P ₅	61.120	35.250	97,5	0,01	8,4	31,9	21,3	7,90	13,4	11,6	938,0
P ₆	11.590	28.310	32,30	0,0	17,9	44,7	53,0	14,8	19,5	32,5	594,6
P ₇	11.870	14.280	25,14	0,0	11,4	34,5	30,6	20,0	15,5	33,3	128,8
P ₈	12.520	16.240	26,20	0,0	10,4	44,5	30,4	28,5	15,4	33,9	329,5
P ₉	12.520	15.620	10,43	0,0	9,8	42,9	28,3	24,9	18,4	14,3	254,8
P ₁₀	91.740	16.530	19,12	0,0	9,1	34,7	33,3	26,9	19,5	10,9	205,1
P ₁₁	12.220	20.250	15,92	0,06	11,0	44,2	33,0	35,8	20,4	41,2	245,6
P ₁₂	94.260	20.070	39,58	0,0	10,9	51,7	27,9	30,9	21,4	47,2	230,4
P ₁₃	14.080	11.440	75,20	0,0	5,9	30,9	30,9	20,9	15,4	24,8	810,0
P ₁₄	18.000	11.810	38,07	0,0	7,3	23,1	29,0	20,5	16,3	49,4	263,9
P ₁₅	12.520	23.820	92,6	0,03	16,8	51,9	27,5	23,00	18,6	52,8	511,0
T		46.700		0,3	45,0	90,0	95,0	68,0		20,0	850

T: valores médios da concentração de metais em sedimentos de folhelhos geológicos (média mundial, mg/kg), segundo Turekian e Wedepohl (1961). Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos valores médios mundiais do folhelho.

Tabela 14 Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras dos sedimentos coletados em março de 2001

Local	Al	Fe	Ca	Cd	Cu	Cr	Zn	Ni	Co	Pb	Mn
P ₁	74.170	40.500	63,0	3,0	32,0	62,5	38,4	23,1	10,4	34,2	707,3
P ₂	61.240	78.500	39,9	1,3	18,0	68,5	100,0	29,8	15,0	26,3	633,9
P ₃	19.810	26.570	11,85	3,7	49,0	92,5	54,8	39,3	18,2	50,2	801,3
P ₄	26.920	22.480	43,50	2,75	20,0	43,0	15,6	19,8	15,5	33,0	113,5
P ₅	28.000	35.250	46,00	3,3	20,0	42,5	17,4	21,0	15,2	36,7	120,3
P ₆	14.750	28,00	25,90	4,0	14,5	68,0	57,0	29,7	12,05	49,5	767,3
P ₇	39.300	14.500	15,05	3,75	16,0	46,5	25,4	20,8	5,75	38,6	142,4
P ₈	29.900	29.000	11,11	4,0	6,0	86,5	39,1	33,5	6,15	53,0	344,5
P ₉	31.000	37.500	75,00	4,5	10,0	77,0	50,0	33,7	8,5	54,0	260,4
P ₁₀	11.680	46.500	11,20	4,0	7,5	75,0	53,5	36,9	4,0	53,3	278,2
P ₁₁	27.440	10.100	10,95	5,0	16,0	68,5	50,0	36,4	13,3	63,1	137,8
P ₁₂	11.200	20.750	50,50	4,6	10,0	29,0	50,0	40,0	11,5	73,3	332,3
P ₁₃	95.310	17.500	41,50	4,1	10,0	35,0	57,9	21,7	5,6	45,0	705,0
P ₁₄	96.270	90.250	54,00	3,4	21,5	75,0	12,6	18,1	6,0	32,0	838,0
P ₁₅	32.000	39.000	68,50	4,7	13,0	71,5	40,8	38,0	8,45	73,0	332,3
T		46.700		0,3	45,0	90,0	95,0	68,0		20,0	850

T: valores médios da concentração de metais em sedimentos de folhelhos geológicos (média mundial, mg/kg), segundo Turekian e Wedepohl (1961). Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos valores médios mundiais do folhelho.

Tabela 15 Concentrações de metais totais (mg/kg) nas amostras dos sedimentos coletados em junho de 2001

Local	Al	Fe	Ca	Cd	Cu	Cr	Zn	Ni	Co	Pb	Mn
P ₁	37.810	59.750	38,5	1,2	8,5	51,5	50,0	32,0	14,1	21,7	130,0
P ₂	12.370	45.750	90,5	3,3	18,5	13,5	48,5	24,5	18,5	42,6	140,0
P ₃	10.680	12.870	80,00	1,8	15,0	79,0	57,5	35,0	22,8	44,5	337,3
P ₄	10.350	10.000	66,55	1,9	9,5	49,5	50,0	21,05	5,9	42,2	260,0
P ₅	14.410	10.000	46,60	2,0	9,0	74,0	62,5	34,0	6,0	39,7	162,5
P ₆	96.520	44.070	33,15	2,0	6,5	65,0	62,5	31,8	13,0	39,0	135,0
P ₇	38.580	15.870	25,50	1,5	5,5	32,0	50,0	26,5	6,6	27,0	250,0
P ₈	93.450	32.500	75,00	2,65	38,0	20,5	50,0	24,1	15,1	50,5	510,0
P ₉	93.450	17.000	12,00	1,95	25,0	28,0	50,0	28,5	12,4	35,8	500,0
P ₁₀	70.750	97.000	47,00	1,75	35,0	34,5	50,0	22,3	13,1	32,4	215,0
P ₁₁	46.870	93.000	61,55	2,85	5,0	44,5	46,7	22,2	25,5	52,0	825,0
P ₁₂	18.310	31.000	18,0	3,3	4,0	19,5	54,6	34,6	23,3	54,2	750,0
P ₁₃	14.490	30.500	37,5	2,25	10,0	37,5	75,0	28,1	8,0	39,7	350,0
P ₁₄	83.450	83.320	47,0	2,3	6,0	27,5	75,0	27,7	5,2	40,5	750,0
P ₁₅	93.450	41.500	45,0	2,7	25,0	42,5	50,0	31,8	22,0	52,2	450,0
T		46.700		0,3	45,0	90,0	95,0	68,0		20,0	850

T: valores médios da concentração de metais em sedimentos de folhelhos geológicos (média mundial, mg/kg), segundo Turekian e Wedepohl (1961). Os números em negrito representam valores muito próximos, iguais ou superiores aos valores médios mundiais do folhelho.

As concentrações de metais obtidas nesse trabalho não consideraram a contribuição natural oferecida pela estrutura geológica da bacia de drenagem. Porém, na atualidade, o aumento na concentração de metais nos sedimentos do rio Moji-Guaçu está essencialmente relacionado com o desenvolvimento urbano e industrial, assim como ao uso crescente e indiscriminado de pesticidas. As concentrações foram comparadas com as concentrações totais de metais presentes nos folhelhos geológicos (rocha argilosa folheada). Estas concentrações são tomadas como média mundial, e foram descritas por Turekian e Wedepohl (1961). Estes valores foram

utilizados como referência em trabalhos de enfoque biogeoquímico e mesmo de monitoramento (Förstner, 1976; Hakanson, 1980; Toniss, 1999; Soares *et al.*, 1999)

As concentrações de metais foram também comparadas com outros critérios de qualidade dos sedimentos, definidos por diferentes concentrações de metais, que podem ou não afetar a manutenção da vida aquática, e estão apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 Parâmetros para o grau de poluição dos sedimentos, segundo a concentração de metais totais (mg/kg)

Metal	Não Poluído	Moderadamente Poluído	Altamente Poluído
Cd	-	-	6
Cr	<25	25-70	>70
Cu	<25	25-50	>50
Fe	<17000	17000-25000	>25000
Mn	<300	300-500	>500
Ni	<20	20-50	>50
Pb	90	90-200	>200
Zn	90	90-200	>200

Fonte: Thomas, 1987 - Controle de despejos dos sedimentos dragados (EPA)

Tabela 17 Concentrações de metais (mg/Kg) em sedimentos de regiões naturais não impactadas

Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
0,2	0,2	0,3	0,2-5,0	7,4-53,8	47-50

Fonte: Förstner e Wittmann, 1983; Moore e Ramamoorthy, 1984; Damiani, 1987; Reynoldson, 1987.

Segundo os padrões estabelecidos pela EPA (Thomas, 1987) o grau de poluição dos sedimentos pode ser classificado em: não poluído, moderadamente poluído, e altamente poluído, conforme os valores apresentados na Tabela 16.

Para o alumínio, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P10) de 96.240 mg/kg e mínima (P1) de 11.940 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P12) de 94.260

mg/kg e mínima (P9) de 11.520 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P14) de 96.270 mg/kg e mínima (P12) de 11.200 mg/Kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P6) de 96.520 mg/kg e a mínima (4) de 10.350 mg/Kg.

Para o ferro, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P14) de 99.800 mg/kg e mínima (P2) de 12.740 mg/kg. Em novembro de 2000, a máxima foi (P5) de 35.250 mg/kg e a mínima (P1) de 10.870 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P14) de 90.250 mg/kg e mínima (P11) de 10.100 mg/kg. Em junho de 2001 a máxima (P10) foi de 97.000 mg/kg e a mínima (P4) de 10.000 mg/kg.

Embora as concentrações de alumínio e ferro sejam relativamente elevadas, quando comparadas com as de outros metais analisados nesse trabalho, não se pode relaciona-las diretamente a uma possível poluição, uma vez que não existem valores referenciais. É bastante provável que a contribuição natural do alumínio para dentro do sistema aquático seja alta, em função do tipo de solo predominante na bacia do rio Moji-Guaçu em território mineiro e paulista, qual seja Latossolo Vermelho – Amarelo, bastante rico em Al, como também são altos os teores de óxidos de ferro, originados do substrato rochoso ferrífero. Essas características desse solo poderiam explicar parte dos altos níveis de alumínio e ferro encontrados nos sedimentos (Baruqui *et al.*, 1985; CETESB,1999).

Para o ferro, os pontos P4, P2, P5, P10, P11 e P14 apresentaram níveis duas vezes superiores à média mundial dos folhelhos de 46.700mg/kg, sendo nesses casos um indício de contribuição antrópica desse elemento para dentro do ambiente aquático. Em novembro de 2000, as concentrações de ferro foram menores que a do folhelho mundial.

Para Thomas (1987), os sedimentos são considerados não poluídos nas concentrações menores que 17.000 mg Fe/Kg, sendo este o caso nos meses de agosto de 2000 (P2); em novembro de 2000 nos pontos 1, 2, 7, 8, 9, 10,13 e 14; em março de 2001 nos pontos 7 e 11; em junho de 2001 nos pontos 3, 4, 5, 7 e 9. Esse mesmo estudo enquadraria os sedimentos como moderadamente poluído quando as concentrações de ferro encontram-se na faixa de 17000 a 25000 mg Fe/kg. Essas concentrações foram observadas

em novembro de 2000 nos pontos 3, 4, 11, 12 e 15; em março de 2001 nos pontos 4, 12 e 13. Da mesma forma, as concentrações de ferro acima de 25.000 mg Fe/kg (altamente poluído) foram observadas na quase totalidade dos pontos em agosto de 2000, março/junho de 2001, e em novembro de 2000 somente nos pontos 3, 5 e 6, o que enquadraria esses sedimentos como altamente poluídos.

Para o cálcio foi observada em agosto de 2000 a concentração máxima (P9) de 66,92 mg/Kg e mínima (2) de 11,77 mg/Kg. Em novembro de 2000 foi encontrada a máxima (P5) de 97,5 mg/kg e a mínima (P9) de 10,43 mg/kg. Em março de 2001 foi observada a concentração máxima (P9) de 75,00 mg/kg e mínima (P11) de 10,95 mg/Kg. Em junho de 2001 o máximo (P2) de 90,5 mg/kg e mínimo (P9) de 12.000.

Não é possível relacionar as concentrações deste metal nos sedimentos a uma possível poluição, uma vez que não existem valores referenciais.

Para o cádmio, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P15) de 4,6 mg/kg e mínima (P2) de 1,9 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P11) de 0,06 mg/kg e mínima (P5) de 0,01 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P11) de 5 mg/kg e mínima (P2) de 1,3 mg/Kg. Em junho de 2001, as concentrações máximas foram (P2 e 12) de 3,3 mg/kg e mínima (P1) de 1,2 mg/kg.

Observou-se que as concentrações de cádmio encontradas nos sedimentos foram mais altas nos períodos de agosto/00 e março/junho01 em todas os pontos, inclusive nas nascentes. No sedimento dessas nascentes foi igualmente detectado pesticida, demonstrando a contribuição da área do entorno, uma vez que essas substâncias, as quais são utilizadas para o cultivo da batata e do morango, não são naturalmente encontradas na natureza. Nos demais pontos, a presença do Cd pode ser explicada pela presença de diversas indústrias de papel e celulose e produtos químicos, os quais constitui-se em importantes fontes.

Moreira (2001), apresentou dados de concentrações de Cd no sedimento da nascente do Ribeirão Preto (1,90 mg/kg), na foz do Ribeirão

Preto (4,00 mg/kg) e no rio Pardo (1,55 mg/kg) em locais onde há lançamento de esgoto sanitário, não tratado. Esses valores encontrados foram semelhantes aos valores detectados nos pontos 4, 6, 7, 10 e 11 deste trabalho.

Em relação ao folhelho médio mundial (0,3 mg/kg), as concentrações de Cd nesses períodos foram superiores em cerca de 4 a 14 vezes, indicando uma forte contribuição da área do entorno, na qual se estabelecem esses corpos d'água. Segundo Thomas (1987) os sedimentos seriam classificados como moderadamente poluídos para concentrações de cádmio menores que 6 mg/kg, as quais foram observadas para todos os pontos.

Constatou-se que os sedimentos poderiam ser considerados extremamente impactados, com concentrações de 0,2 mg Cd/kg acima do permitido, de acordo com Förstner e Wittmann (1983); Moore e Ramamoorthy (1984); Damiani (1987); Reynoldon (1987) para todos os pontos de amostragem.

Para o cobre, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P4) de 37,2 mg/kg e mínima (P14) de 2,8 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P3) de 27,4 mg/kg e mínima (P13) de 5,9 mg/kg. Em março de 2001 foi observada a concentração máxima (P3) de 49,0 mg/kg e mínima (P8) de 6,0 mg/kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P6) de 38,0 mg/kg e mínima (P12) de 4,0 mg/kg.

De acordo Turekian e Wedepohl (1961), a média do folhelho mundial é 45,0 mg Cu/kg. As concentrações obtidas neste estudo foram inferiores a esse valor para a quase totalidade dos períodos amostrados e para a maioria dos pontos. Somente no mês de março de 2001 ocorreu um aumento da concentração de cobre (49,0mg Cu/kg) no ponto 3.

Segundo a EPA (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para as concentrações de cobre menores que 25 mg/kg. Em agosto/novembro de 2000 e março/junho de 2001, na maioria dos pontos; nesse mesmo estudo, os sedimentos enquadrariam-se como moderadamente poluído para concentrações de cobre na faixa de 25 a 50 mg/kg, encontradas para os períodos de agosto de 2000, nos pontos 1, 3,

4,10, 11, e 15. Em novembro de 2000, esta situação ocorre no ponto 3; em março de 2001, nos pontos 1 e 3; em junho de 2001, nos pontos 8, 9,10 e 15.

Constatou-se que os sedimentos poderiam ser considerados extremamente impactados, com concentrações de 0,2 mg Cu/kg acima do permitido, indicando uma série de interferências antrópicas (Förstner e Wittmann, 1983; Moore e Ramamoorthy, 1984; Damiani, 1987; Reynoldon, 1987).

Para o cromo, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P5) de 84,0 mg/kg e mínima (P2) de 22,4 mg/kg . Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P15) de 51,9 mg/kg e mínima (P1) de 19,9 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P3) de 92,5 mg/kg e mínima (P12) de 29,0 mg/kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P3) de 79,0 mg/kg e mínima (P2) de 13,5 mg/kg .

De acordo Turekian e Wedepohl (1961), a média mundial do folhelho é 90,0mg Cr/kg. As concentrações de cromo nos sedimentos, nos períodos amostrados, não ultrapassaram este valor, com exceção do ponto 3 (92,5 mg/kg), em março de 2001. Segundo a EPA (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para o cromo nas concentrações menores que 25 mg/kg. Em agosto/novembro de 2000 e junho de 2001, na maioria dos pontos, e março de 2001, nos pontos 4, 5, 7, 12 e 13, consideraram-se os sedimentos como poluídos, uma vez que apresentaram valores superiores aos permitidos. As concentrações de cromo consideradas como altamente poluentes, na faixa de maior que 70 mg/kg, foram encontradas nos períodos de agosto de 2000, nos pontos 3, 4, 5 e 10; em novembro de 2000, na maioria dos pontos, e junho de 2001, nos pontos 3, 5 e 6.

Amostras com concentrações de cromo acima de 0,3 mg/kg, enquadraram-se como altamente impactadas, para todos os períodos, segundo Förstner e Wittmann (1983); Moore e Ramamoorthy (1984); Damiani (1987) e Reynoldon (1987).

Para o zinco, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P4) de 103,2 mg/kg e mínima (P14) de 22,1 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P6) de 53,3 mg/kg e

mínima (P5) de 21,3 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P2) de 100,0 mg/kg e mínima (P14) de 12,6 mg/kg. Em junho de 2001, as concentrações máxima (P13 e 14) de 75,0 mg/kg e mínima (P11) de 46,7 mg/kg.

Moreira, em 2001, apresentou dados de concentrações de Zn no sedimento da nascente do Ribeirão Preto (79,50 mg/kg), na foz Ribeirão Preto (726,00 mg/kg), rio Pardo (62,55 mg/kg) e Ribeirão no município de São Pedro foz jardinópolis (102,15 mg/kg) em locais onde há lançamento de esgoto sanitário, não tratados e muito impactados. Esses valores foram comparados com alguns pontos deste estudo.

Segundo Alexander (1973), a contaminação máxima de zinco nos sedimentos é de 90 mg/kg, bastante próxima da média encontrada no folhelho geológico, que é de 95 mg/kg. Comparando-se ao folhelho mundial médio, as concentrações de zinco nos sedimentos estiveram abaixo dessa média, com exceção do ponto 4 (103,2 mg/kg), em agosto de 2000, e em março de 2001, no ponto 2 (100,0 mg/kg), que superaram o folhelho.

De acordo com a EPA (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para o zinco nas concentrações menores que 90 mg/kg.

São considerados não poluídos os sedimentos, em todos os períodos de amostragem, na quase totalidade dos pontos. O mesmos sedimentos enquadrar-se-iam como moderadamente poluídos para concentrações de zinco na faixa de 90 a 200 mg/kg, valores encontrados para os períodos de agosto de 2000, no ponto 4 (103,2 mg/kg), e março de 2001, no ponto 2 (100,0 mg/kg). As contaminações de zinco são provenientes de fertilizantes e pesticidas encontrados em locais de plantações, metalúrgicas e curtumes.

No entanto, Förstner e Wittmann (1983); Moore e Ramamoorthy (1984); Damiani (1987) e Reynoldon (1987), consideraram as concentrações nos sedimentos em estudo como impactados para concentrações acima de 47 a 50 mg/kg, o que enquadraria a maioria dos pontos em todos os períodos.

Para o níquel, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P11) de 44,3 mg/kg e mínima (P2) de 14,0 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P11) de 35,8 mg/kg e mínima (P4) de 6,20 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração

máxima (P12) de 40,0 mg/kg e mínima (P14) de 18,1 mg/kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P3) de 35,0 mg/kg e mínima (P4) de 21,05 mg/kg.

Moreira (2001), apresentou dados de concentrações de Cd no sedimento da nascente do Ribeirão Preto (14,25 mg/kg), na foz do Ribeirão Preto (17,20 mg/kg), no rio Pardo (11,25 mg/kg) e Ribeirão Preto na foz jardinópolis (25,15 mg/kg) em locais onde há lançamento de esgoto sanitário, não tratado. Esses valores encontrados foram comparados com alguns pontos deste trabalho.

O níquel nos sedimentos apresentou concentrações muito abaixo do folhelho médio (68 mg/kg). Segundo Thomas (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para o níquel em concentrações menores que 20 mg/kg. Isto ocorreu para alguns pontos dos meses de agosto/novembro de 2000, e em março de 2001, somente nos pontos 4 (19,8mg/kg) e 14 (18,1 mg/kg). São considerados como moderadamente poluídos quando as concentrações estão entre 20 e 50 mg Ni/kg. Enquadrou-se nesta classe todos os meses, sendo que em agosto/novembro de 2000, a maioria dos pontos, em março de 2001, treze pontos, e em junho de 2001 todos os pontos de amostragem.

Förstner e Wittmann (1983); Moore e Ramamoorthy (1984); Damiani, (1987) e Reynoldon (1987), consideraram as concentrações de 0,2 a 5 mg Ni/kg como ocorrendo de regiões naturais não impactadas. Observou-se para o presente trabalho que todos os pontos em agosto e novembro de 2000, e em março e junho de 2001 encontraram-se bastante impactados.

Para o cobalto, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P4) de 33,7 mg/kg e mínima (P5) de 8,5 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P12) de 21,4 mg/kg e mínima (P2) de 9,6 mg/kg. Em março de 2001 foi observada a concentração máxima (P3) de 18,2 mg/kg e mínima (P10) de 4,0 mg/kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P11) de 25,5 mg/kg e mínima (P14) de 5,2 mg/kg.

Não se pode relacionar as concentrações deste metal nos sedimentos a uma possível poluição, uma vez que não existem valores referenciais,

Para o chumbo, em agosto de 2000, foi observada a concentração máxima (P14) de 109,2 mg/kg e mínima (P5) de 58,0 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P15) de 52,8 mg/kg e mínima (P1) de 5,1 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P12) de 73,3 mg/kg e mínima (P2) de 26,3 mg/kg. Em junho de 2001, as concentrações máxima (P12) de 54,2 mg/kg e mínima (P1) de 21,7 mg/kg. Observou-se que as concentrações de chumbo encontradas nos sedimentos foram mais altas nos períodos de agosto/novembro/00 e março/junho 01 em todas os pontos, inclusive nas nascentes. No sedimento dessas nascentes foi igualmente detectado pesticida, demonstrando a contribuição da área do entorno, uma vez que essas substâncias, as quais são utilizadas para o cultivo da batata e do morango, não são naturalmente encontradas na natureza. Nos demais pontos, a presença do chumbo pode ser explicada pela presença de diversas indústrias e curtumes, as quais constitui-se em importantes fontes.

Segundo Alexander (1973), o limite de chumbo nos sedimentos, estabelecido para preservação da vida aquática, é de 40 mg/kg. Por esse parâmetro no mês de agosto de 2000, os sedimentos dos pontos 10 (99,4 mg/kg), 11 (91,7 mg/kg) e 15 (109,2 mg/kg) estariam inadequados para manter a saúde do ecossistema. Nos demais pontos, as condições inadequadas ocorreram pelo menos em duas de quatro coletas.

Dentre os metais analisados nos sedimentos, o chumbo foi o que ultrapassou a concentração média mundial do folhelho (20,0 mg/kg), em todos os períodos na quase totalidade dos pontos amostrados.

De acordo com a EPA (1987), os sedimentos podem ser considerados como não poluídos com o chumbo em concentrações menores que 90 mg/kg, o que se permitiu enquadrar os sedimentos estudados em todos os períodos de amostragens e na quase totalidade dos pontos (exceto 4 (91,7 mg Pb/kg); 10 (99,4 mg Pb/kg), 11 (91,7 mg Pb/kg) e 15 (109,2 mg Pb/kg)), como moderadamente poluídos, por estarem na faixa de 90 a 200 mg/kg.

Förstner e Wittmann (1983); Moore e Ramamoorthy (1984); Damiani, (1987) e Reynoldon (1987), consideram as concentrações de 7,4 mg Pb/kg a 53,8 mg Pb/kg, como as de regiões naturais não impactadas. Comparando-se as

concentrações de chumbo nos sedimentos estudados, observou-se que a maioria dos pontos encontrou-se extremamente impactada.

Malavolta (1994) afirma que a disponibilidade de chumbo no solo é influenciada por alguns fatores, tais como, a textura do solo e a matéria orgânica, uma vez que o chumbo tende a se fixar mais no solo argiloso e na matéria orgânica do solo.

Para o manganês, em agosto de 2000, foram observadas as concentrações máxima (P11) de 959,8 mg/kg e mínima (P14) de 111,8 mg/kg. Em novembro de 2000, foi encontrada a concentração máxima (P5) de 938,0 mg/kg e mínima (P7) de 128,8 mg/kg. Em março de 2001, foi observada a concentração máxima (P14) de 838,0 mg/kg e mínima (P4) de 113,5 mg/kg. Em junho de 2001, a concentração máxima (P11) de 825,0 mg/kg e mínima (P1) de 130,0 mg/kg.

Considerando-se a média mundial de manganês no folhelho geológico de 850mg/kg, observou-se que em agosto de 2000, nos pontos 5 (896,0 mg/kg), 11 (959,8 mg/kg) e 15 (911,0 mg/kg); em novembro de 2000, nos pontos 5 (938,0 mg/kg) e 13 (810,0 mg/kg), em março de 2001, nos pontos 3 (811,3 mg/kg) e 14 (838,0 mg/kg) e junho de 2001 no ponto 11 (825,0 mg/kg) estão acima dessa referência.

A classificação dos sedimentos usando a concentração de manganês, segundo a EPA (1987), classifica como não poluído para as concentrações menores que 300 mg Mn/kg; moderadamente poluído na faixa de 300 a 500 mg Mn/kg, e altamente poluído para valores maiores que 500 mg Mn/kg. Observou-se que os sedimentos enquadraram-se como moderadamente poluído e altamente poluído na quase totalidade dos pontos. em todos os períodos de amostragem na Via de regra, observou-se um incremento de manganês nos sedimentos durante e imediatamente após o efeito de chuva, em março e junho de 2001.

Concluiu-se, pelos resultados elevados dos metais Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Fe e Mn nos sedimentos, que todos os corpos d'água contidos no trecho estudado, inclusive as nascentes, apresentaram a influência das áreas agrícolas e indústrias estando em consequência, passíveis da presença dos sedimentos contidos no solo agrícola.

As concentrações de metais nos sedimentos têm uma expressiva relação com a composição granulométrica, sendo maior em sedimentos argilosos e menor em sedimentos arenosos. Uma vez sedimentados esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, através das reações de oxi-redução, processos de re-suspensão de origem física (correntes e ondas), biológicas (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagens e navegação).

Os metais aqui analisados não representaram a fração disponível para a vida aquática, mas sim um compartimento que tem, presente em sua composição, uma quantidade de metais que, por si só, expressam o potencial de impacto que as atividades antrópicas tem gerado sobre o rio, com conseqüências negativas para a sustentabilidade desse sistema.

Nos critérios adotados para o monitoramento e avaliação dos efeitos desses contaminantes, presentes nos ecossistemas aquáticos, inclui-se a análise das características físicas, químicas e biológicas da água e dos sedimentos.

Um dos aspectos mais graves da contaminação com metais pesados é a sua amplificação biológica nas cadeias tróficas. No ecossistema aquático, os metais estão distribuídos em quatro reservatórios abióticos: o material suspenso, o sedimento, as águas superficiais e as águas intersticiais (Salomonds e Förstner, 1984).

Os metais podem ser acumulados em lagos e rios, por meio dos sedimentos, entretanto, mudanças nas condições ambientais, tais como temperatura e regime hídrico, podem alterar a biodisponibilidade o carreamento de partículas de solo e sua deposição nos corpos d'água pode aumentar a turbidez da água e o assoreamento da calha, alterando a concentração de íons e a condutividade elétrica, repercutindo de forma significativa no teor de oxigênio dissolvido, e no pH da água, afetando os organismos autótrofos (Payne, 1986).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados das análises efetuadas sobre os sedimentos tornou-se possível obter algumas conclusões.

✓ Matéria orgânica

De um modo geral, as porcentagens de matéria orgânica nos sedimentos foram altas para rio. Os altos teores de matéria orgânica encontrados, em regiões densamente povoadas da bacia do rio Moji-Guaçu, podem demonstrar expressiva entrada de material oriundo da ação antrópica de uso e ocupação do solo, tais como efluentes domésticos, indústrias e de agricultura (pesticidas e fertilizantes). Os pontos que apresentaram matéria orgânica acima de 10% em relação à matéria inorgânica, caracterizam esses sedimentos como orgânicos.

✓ Granulometria

A granulometria dos sedimentos do rio Moji-Guaçu demonstrou uma variação temporal em relação aos períodos seco e chuvoso.

De um modo geral, foi observada uma maior participação de areia, seguida das frações de argila e silte, em todos os períodos amostrados.

✓ Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X mostrou-se útil por oferecer de modo rápido, uma visão geral dos diferentes metais presentes no sedimento, porém de forma qualitativa, o que restringiu a utilidade dos dados, uma vez que em estudos de sistemas aquáticos, onde se procura detectar ou relacionar as influências antrópicas sobre o mesmo, existe a necessidade de avaliações quantitativas desses metais, o que não foi possível de se realizar através da técnica de fluorescência de raios-X pela ausência de padrões internacionais para análise quantitativa.

✓ Absorção atômica

As concentrações de alguns metais totais, Cu, Zn, Mn e Fe apresentaram-se elevadas para alguns pontos de intensa atividade agrícola e de lançamento de efluentes industriais e urbanos, tais como os pontos: Pitangueiras (P2), Luís Antônio (P4), Mogi-Guaçu (P6), Rio Espraiado (P12) e Nascentes (P13,14 e15).

As concentrações de Cd e Pb, apresentam-se acima da média mundial do folhelho; em todos os pontos, com exceção do mês de novembro para o Cd. As concentrações desses metais enquadraram os sedimentos como moderadamente a altamente poluídos, segundo Thomas (1987).

Os dados obtidos do rio Mogi-Guaçu demonstram perdas de diversas funções dos ecossistemas, incluindo as funções de suporte, sustentação, produção e informação. Apesar de serem funções baseadas no ponto de vista humano, são, por outro lado, adequadas para demonstrar o efeito contrário dos impactos ambientais às funções e valores da sociedade, o que pode ser um fator favorável ao estabelecimento de novas diretrizes na forma de gestão dos comitês de bacias, dos órgãos municipais, estaduais e federais. Neste sentido, as medidas devem ser tomadas reconhecendo-se as diferenças existentes entre as regiões, o que envolve a avaliação social, econômica e ambiental de cada uma.

Várias medidas devem ser implementadas a curto, médio e longo prazo, respaldando-se, primeiramente, na síntese das informações existentes e no diagnóstico preliminar da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu. Este diagnóstico revelou, em primeiro lugar, a necessidade de frear o processo de fragmentação da mata ciliar nativa ao longo de todo o curso do rio e restabelecer as metragens mínimas exigidas por lei para esse tipo de formação florestal.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- APHA **Standard Methods for the examination of water and waste-water**. 25.ed. New York, McGraw-HILL,1995. 720p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo - Análise granulométrica**. Brasília, ABNT,1984. 106p. NBR N^o 32/7181.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION(AWWA). **Água tratamento e qualidade** - Missão Norte Americana de Cooperação Econômica e Técnica no Brasil. Rio de Janeiro, USAID,1964. p.35.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metal in soils**. New York, John Wiley, 1993. 6p.
- BARUQUI, F. M.; RESENDE, M. ; FIGUEIREDO, M. S. Causas da degradação e possibilidades de recuperação das pastagens em Minas (Zona da Mata e Rio Doce). **Informe Agropecuário**, v.11, p.128,1985.
- BRANCO, S.M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 3^{ed} São Paulo, CETESB/ASCETESB,1996. p.11-15.
- BRADY, N.C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7.ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos,1989. p.85-125.
- BRADÃO, Valdirene da Silva. **Caminhos do Moji-guaçu**. Pouso Alegre-MG,2000. 36p. Dissertação(Mestrado) - Faculdade de Ciências e Letras Eugenio Pacelli.
- CANTO, E.L. **Minerais, Minérios e metais: de onde vem para onde vão?**. São Paulo, MODERNA,1997. p 96-102
- CASARETT, L.J.; DOULL, J. **Casarett and Doull's toxicology: The basic science of poisons**. New York, McGraw-Hill, 1995. 1111p.
- CHAPMAN, P.M; ALLEN, H.E.; GODTFREDSSEN, K.; ZGRAGGEN, M.N. Evaluation of bioaccumulation factors in regulatiing metals. **Enviromental Science & Technology/News**,v.30, p.448-452.1996.
- CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, Cetesb, 1995. 123p (Série relatório)..
- CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, Cetesb, 1996. 251p. (Série relatório).
- CETESB. **Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu São Paulo**. São Paulo, Cetesb, 1998. 294p. (Relatório zero).

- CETESB. **Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu**. São Paulo, Cetesb, 1999. 219p. (Relatório zero).
- CETESB. **Situação de individuais prioritárias. Gerência ambiental de Ribeirão Preto**. São Paulo, Cetesb, 2000. v.1, 87-125p (Série relatório).
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2.ed. Readings, Addison. Wesley, 1967. p.3-12.
- DAMIANI, V. A case study Bay of pozzuoli. Ecological effects of in situ sediment contaminants. **Hydrobio**, v.149, p.171-203, 1987.
- DA SILVA, M.R; SILVA, E. Teores de metais pesados e caracterização de sedimentos de superfície no Rio Itajai-Açu e seus afluentes na região de Blumenau: um estudo preliminar. **Revista de Estudos Ambientais**,v.1,n.2,p.95-107,1999.
- EYSINK, GERALDO GUILHERME JOSÉ. **Subsídios para o manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados**. São Paulo,1995. 177p. Dissertação (Mestrado) - Departamentos de Ecologia da USP, Universidade de São Paulo.
- ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro, Interciência, 1988. 575 p.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the quatic environment**. 2.ed. Berlin, Springer Verlag, 1983. 486p.
- FUNDAÇÃO DE AMPARO À TECNOLOGIA DO MEIO AMBIENTE (FATMA). **Presença de metais pesados na bacia de Babitonga**. Santa Catarina, FATMA,1981. p 47-53. (Diagnostico preliminar)
- HAMMOND, P.B.; FOULKES, E.C. Metal ion toxicity in man and animals. In:SIGEL,H. **Metal ions in biological systems**. New York, Marcel Dekker, 1986. v.20, p.157-200.
- HUTCHINSON, G.E.; WOLLACK, A. ; SETLOW, J.K. The Metal contaminated aquatic sediments. **Journal Science American**, v.29 p.241-533, 1943.
- HARTE, J.; HOLDREN, C.; SCHNEIDER, R.; SUIRLEY, C. **Toxics A to Z**. California, University of Press,,1991. 497p
- JARDIM, W.F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Ciência Hoje**, v.7,p.78-79,1988.

- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L.E. **X- RAY- Diffraction procedure**. New York, Jonh Wiley, 1974. p.272-291.
- KRUG, F.J. Pré-tratamento de amostras. In: WORKSHOP ON METHODS OF SAMPLE DE COMPOSITION,1.,Piracicaba,. 1996. **Livro de Resumo**. Piracicaba, CENA/USP, 1996. 108p.
- LACERDA, D.L.; SOLOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining: A Chemical time bomb?**. Berlin, Springer, Verlag, 1998. p.146. (Environmental Science).
- LAPEDES, D.N. **Dictionary of scientific and technical terms**. 2.ed. NewYork, Mc Graw-Hill,1974. 1634p.
- LAWS, A. **Aquatic pollution**: an introductory text. 2.ed. New York, Wiley Interscience,1993. p.45-51.
- LLOYD, R. **Pollution and Freswater fish**. New York, Blackwell, 1992. p.176.
- LEITE, MAURÍCIO AUGUSTO. **Variação espacial e temporal da taxa de sedimentação no reservatório de Salto Grande (Americana-SP) e sua influência sobre as características limnológicas do sistema**. São Carlos, 1998. 146p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo.
- MARTIN, R. B.; SIGEL, H. Bioinorganic chemistry of metal ion toxicity. In: SIGEL, H. , ed. **Metal in ions biological systems**. New York, Marcel Dekker, 1980. v.18, p.21-65.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produto Químico, 1994. p.153.
- McBRIDE, M. B. **Environmental Geochemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1994. p.406
- MAHAN, B. H. **Química**: um curso universitário. 4.ed. São Paulo, Edgard Blucher,1995. p.396-452.
- MANAHAM, S.E. **Toxicological chemistry**. 2.ed. New York, Lewis Publisher, 1992. p .249-251.
- MEIO AMBIENTE. **Revista meio ambiente industrial**, v.3, n.14, p. 88-95, 1998.

- MOREIRA, Amauri da Silva Avaliação da Influência da Agricultura na Presença de Metais pesados nas águas do Baixo rio Pardo –Sp São Carlos, 2001. p.111. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo.
- MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters-applied monitorinand impact assessment.** New York, Springer-Verlag, 1984. p.268.
- MOZETO, A. A .O. **Manejo da Qualidade da Água e da Dinâmica do Sedimento e do Particulado da Represas do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP.** São Carlos, ,Universidade Federal de São Carlos, 1996. (Projeto RHAE, Processo nº610419/95-1)
- MUDROCH, A.; MacKNIGHT, S.D. **CRC Handbok of. techniques for aquatic sediments sampling.** Boca Raton, CRC 1991. p.255
- NOGUEIRA, B.J. **Mecânica dos solos ensaios de laboratório.** São Carlos, EESC-USP,1995. p.30-32
- NÚCLEO ITEGRADO DE PESQUISA EM BIOCOMPATIBILIDADE DE MATERIAIS. **Aplicações da microanálise espectral-Leser, Difração e Fluorescence de raios-X na identificação e caracterização de materiais metálicos,inorgânicos e biológicos.** Ribeirão Preto, NIPEM-USP, São Paulo,1997. p.12
- OHLWEILER, O.A. **Química Inorgânica.** São Paulo, EDUSP, 1972. p.298-310.
- REYNOLDSON, T.B.; DAY, K.E. Freshwater sediments. In: CALOW, P., 2.ed. **Handbook of Ecotoxicology.** Oxford, Blackwell,1993. p.83-100.
- RUSSEL, J.B. **Química geral.** 2.ed. São Paulo, McGraw- Hill, 1994. v.2, p.1048-1060
- SALBU, B.; STEINNES, E. State of the art and future trends. In: SALBU, B.; STEINNES, E., ed. **Trace elements in natural waters.** Boca Raton, CRC ,1995. p. 289-292.
- SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. **Bacia do rio Piracicaba estabelecimento de metais e reenquadramento dos corpos dá água.** São Paulo, SMA, 1994. p.81. (Série relatório).

- SATO, Ivone Mulako. **Determinação de Urânio por Fluorescência de Raios-X em Minérios e derivados**. São Paulo, 1979. p.60. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Energia Atômica São Paulo, Universidade de São Paulo.
- SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE/SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO/SECRETARIA DE PLANEJAMENTO (SMA/SAA/SEPLAN). **Projeto de Macrozoneamento das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu, Pardo e Médio Grande**. São Paulo, SEPLAN, 1995. p.1-156.
- SPYRIDAKIS, D.E.E.; WELCH, E.B. **Treatment processes and environmental impacts of waste effluent disposal on land in land treatment and disposal of municipal and industrial water**. New York, John Wiley, 1976. p.11316.
- THOMAS, R.L.A. Protocol for the selection of process-oriented remedial options to control in situ sediment contaminants. Ecological effects of in situ sediment contaminants.. **Hydrobiol**, v.149, p.247-258, 1987.
- TONISSI, FABIANO BOTTA. **Avaliação ecotoxicológica do Reservatório de Salto Grande, Americana (SP), como subsídio para a análise ambiental da qualidade do sistema**. São Carlos, 1999. 137p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TUNDISI, J.G. MATSUMURA-TUNDISI, T, ROCHA, O. Limnologia de Água doce Interiores. Impactos, Conservação e Recuperação de Ecossistemas Aquáticos. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G., orgs. **Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo, Escrituras, 1999. Cap.6, p.195-225.
- TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the earthcrust. **Bulletim Geography Society American**, v.72, p.175-192, 1961.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Contaminated Sediment Management Strategy**. Washington, USEPA, 1985. 1V
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY.

Contaminated Quality Criteria for Water. Washington, USEPA, 1976.

1V

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

Contaminated National Primary Drinking Water Regulations.

Washington, USEPA, 1998. 1V

WATSON, T.P. **Analytical Methods for the Determination of Trace Metals and other elements.** In: OFFICIAL AND STANDARD METHODS OF ANALYSIS. New York, McGraw-Hill, 1994. p .446-671.

WELZ, B. **Atomic absorption spectrometry.** Weinheim, VCH, 1985. 505p.

ZEISS, C. **Microanalyzer espectral** (Instrucciones para el uso) GDA. Veb Carl Zeiss Jena, 1985. 102p.

APÊNDICE

Tabela A1 Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica, argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa nas amostras de sedimento coletados em agosto de 2000

	MO %	MI %	Argila	Silte	Areia fina	Areia média	Areia grossa
P ₁	5,02	94,98	4,5	5,5	55,0	33,9	1,1
P ₂	1,53	98,47	8,5	9,7	57,0	22,6	2,4
P ₃	8,52	91,48	30,0	18,6	46,4	5,0	0,0
P ₄	14,01	85,09	10,0	8,0	27,0	45,0	10,0
P ₅	0,89	99,11	2,0	3,0	63,0	31,9	0,1
P ₆	6,65	93,35	11,1	8,9	55,0	22,0	3,0
P ₇	5,54	94,46	2,1	3,3	59,6	35,0	0,0
P ₈	-	-	-	-	-	-	-
P ₉	12,16	87,84	15,8	35,2	39,0	10,0	0,0
P ₁₀	20,39	79,61	20,0	35,0	34,0	10,9	0,1
P ₁₁	19,32	80,68	17,4	22,6	55,0	5,0	0,0
P ₁₂	8,28	91,72	5,6	5,4	34,0	41,5	13,5
P ₁₃	5,46	94,54	4,3	15,7	25,0	35,0	20,0
P ₁₄	2,69	97,31	25,0	43	22,0	6,2	3,8
P ₁₅	36,05	63,95	1,9	7,0	11,1	55,0	25,0

MO - matéria orgânica, MI - matéria inorgânica

Tabela A2 Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica, argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para amostras de sedimento coletados em novembro de 2000

	MO %	MI %	Argila	Silte	Areia fina	Areia média	Areia grossa
P ₁	12,45	87,55	13,7	17,6	55,7	13,0	0,0
P ₂	26,16	73,84	15,2	12,6	47,2	25,0	0,0
P ₃	12,00	88,00	24,6	30,4	35,0	8,6	1,4
P ₄	38,80	61,20	32,0	5,0	75,0	17,1	2,9
P ₅	5,75	94,25	15,0	17,3	49,7	18,0	0,0
P ₆	7,60	92,40	37,3	37,7	20,0	5,0	0,0
P ₇	2,14	97,86	5,1	9,9	35,0	48,3	1,7
P ₈	4,33	95,67	12,0	8,0	35,0	36,0	9,0
P ₉	4,30	95,70	12,1	14,0	62,0	19,0	0,0
P ₁₀	15,15	84,85	14,5	15,8	41,1	22,8	8,2
P ₁₁	8,29	91,71	3,8	16,0	26,0	24,0	20,0
P ₁₂	9,25	90,75	22,0	16,8	38,2	25,0	0,0
P ₁₃	9,49	90,69	20,0	25,5	25,0	22,4	12,6
P ₁₄	28,40	90,51	14,0	18,4	27,8	36,8	13,2
P ₁₅	7,00	93,00	12,0	47,0	19,0	7,0	5,0

MO - matéria orgânica, MI - matéria inorgânica

Tabela A3 Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica e argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa para amostras de sedimento coletados em março de 2001

	MO %	MI %	Argila	Silte	Areia fina	Areia média	Areia grossa
P ₁	7,21	92,79	12,0	16,0	27,0	50,0	5,0
P ₂	9,16	90,84	15,1	24,9	45,0	14,0	1,0
P ₃	15,08	84,92	30,0	31,0	29,0	9,0	1,0
P ₄	26,37	73,63	5,8	9,2	30,0	45,0	10,0
P ₅	26,00	74,00	9,9	5,1	70,0	15,0	0,0
P ₆	3,93	96,07	32,8	22,2	29,3,	15,7	0,0
P ₇	2,09	97,91	7,3	10,7	42,0	40,0	0,0
P ₈	10,31	89,69	15,4	12,6	52,0	20,0	0,0
P ₉	20,50	79,50	25,3	14,7	35,0	24,0	1,0
P ₁₀	1,41	98,59	7,6	20,4	22,0	30,0	20,0
P ₁₁	17,33	82,67	5,0	10,0	34,0	26,0	25,0
P ₁₂	4,04	95,96	30,0	35,0	25,0	8,5	1,7
P ₁₃	2,04	97,96	22,3	27,7	40,0	10,0	0,0
P ₁₄	48,00	52,00	6,4	8,6	25,0	40,0	20,0
P ₁₅	8,13	91,87	20,0	16,4	51,6	11,0	1,0

MO - matéria orgânica, MI - matéria inorgânica

Tabela A4 Porcentagens de matéria orgânica, inorgânica, argila, silte, areia fina, areia média e areia grossa nas amostras de sedimento coletados em junho de 2001

	MO %	MI %	Argila	Silte	Areia fina	Areia média	Areia grossa
P ₁	12,39	87,61	10,0	8,5	51,1	25,0	5,0
P ₂	12,37	87,63	21,7	24,3	42,0	11,0	1,0
P ₃	8,46	91,54	14,8	16,2	29,0	25,0	15,0
P ₄	8,41	91,59	20,0	25,0	44,0	11,0	0,0
P ₅	5,93	94,07	6,6	8,4	55,0	29,0	1,0
P ₆	6,19	93,81	38,0	45,0	13,0	2,0	2,0
P ₇	10,41	89,59	15,0	20,0	35,0	27,0	3,0
P ₈	12,72	87,28	18,0	27,9	36,1	18,0	0,0
P ₉	15,11	84,89	28,0	29,0	24,0	17,0	2,0
P ₁₀	2,32	97,68	17,0	21,9	9,1	35,5	16,5
P ₁₁	26,27	73,73	4,8	11,2	24,0	35,0	25,0
P ₁₂	7,85	92,15	22,5	22,0	48,0	6,0	1,0
P ₁₃	7,53	92,47	15,0	25,0	48,1	10,6	1,0
P ₁₄	8,46	91,54	8,0	9,0	11,0	32,0	40,0
P ₁₅	27,37	72,63	10,0	11,0	8,0	31,0	40,0

MO - matéria orgânica, MI - matéria inorgânica

Figura A1. Exemplificações das curvas de distribuição granulométrica dos sedimentos amostrados. (A) Ponto 2 - Pitangueiras/SP; (B) Ponto 6 -Cachoeiras de Emas/SP; (C) Ponto 12 -rio Espirado/MG.

(A)

(B)

FIGURA A2 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP), coletada em agosto de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A3 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeira de Emas, SP), coletada em agosto de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A4 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente), coletada em agosto de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A5 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP), coletada em novembro de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A6 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeira de Emas, SP), coletada em novembro de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A7 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente, SP), coletada em novembro de 2000 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A8 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP), coletada em março de 2001 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A9 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 6 (Cachoeira de Emas, SP), coletada em março de 2001 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A10 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente, SP), coletada em março de 2001 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A11 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 2 (Pitangueiras, SP), coletada em junho de 2001 a) LIF b) PE.

(A)

(B)

FIGURA A13 Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de sedimento do ponto 12 (Nascente, SP), coletada em junho de 2001 a) LIF b) PE.