

**“CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DOS
ESTOQUES DE METAIS PESADOS
CONTAMINANTES E NUTRIENTES DE
TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS E
PARTICULADOS DO RESERVATÓRIO DO
GUARAPIRANGA, SÃO PAULO”**

ELIDE PATELLA



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência da Engenharia Ambiental

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

**São Carlos
1998**

Class.	TESE-EEYC
Cutt.	4175
Tombo	214/98

31100007794

AT 987652

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

P295c Patella, Elide
Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga, São Paulo / Elide Patella. -- São Carlos, 1998.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1998.
Área: Ciências da Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Antonio A Mozeto.

1. Biogeoquímica. 2. Metais pesados.
3. Nutrientes. 4. Sedimentos. 5. Particulados.
I. Título.

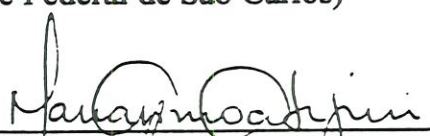
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Bacharela **ELIDE PATELLA**

Dissertação defendida e aprovada em 31.07.1998
pela Comissão Julgadora:




Prof. Dr. **ANTONIO APARECIDO MOZETO (Orientador)**
(Universidade Federal de São Carlos)



Prof. Dra. **MARIA DO CARMO CALIJURI**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Dr. **SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO**
(Escola Politécnica da Universidade de São Paulo)



Prof. Doutora **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora da Área de Ciências da Engenharia Ambiental



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

Às meus pais Valter e Marta e

ao meu marido Osimar dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio A. Mozeto, pela orientação, confiança no meu trabalho e, sobretudo pela amizade.

A Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Departamento de Química - Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, técnica-estagiária Valéria Teixeira da Silva e ao Dr. José Eduardo Bevilacqua (bolsistas RHAE, processos nº 160096/96-0 e 360072/96-8, respectivamente) pela ajuda e dedicação durante toda a fase dos trabalhos de laboratório.

A pesquisadora Ivone Silveira da Silva também pela ajuda nos trabalhos de laboratório.

A SABESP - Departamento de Controle de Qualidade da Produção, aos técnicos e amigos João Vianey, Higino, Cida, Sergio, Darci, Edvaldo e seu Luiz pela ajuda e dedicação durante toda a fase de trabalhos no campo e ao Blum, com sua paciência e apoio, especialmente durante todo o período de cumprimento de disciplinas.

A SABESP - MC nesses últimos anos de trabalhos, em especial ao Francisco Paracampos pela confiança que sempre depositou em mim e por nossa amizade.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	4
3- ÁREA DE ESTUDO	4
3.1- USOS E OCUPAÇÃO DO SOLO	8
4- MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1- PONTOS AMOSTRAIS	14
4.2- COLETA DE AMOSTRAS	16
4.2.1 - Material particulado suspenso	16
4.2.2 - Sedimento de fundo	18
4.3- DETERMINAÇÕES DE LABORATÓRIOS	18
4.3.1 - Nitrogênio total	18
4.3.2 - Fósforo total	19
4.3.3 - Carbono total	19
4.3.4 - Metais pesados	21
4.3.5 - Mercúrio total	22
4.3.6 - Sulfetos	22
4.3.7 - Potencial redox (E _H)	22
4.3.8 - Taxas de sedimentação	23
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1- MATERIAL PARTICULADO SÚSPENSO (MPS)	24
5.1.1 - Nutrientes	24
5.1.1.1 - Nitrogênio total	24
5.1.1.2 - Fósforo Total	25
5.1.1.3 - Carbono total	26

5.1.2 - Metais pesados	31
5.1.2.1 - Cobre	31
5.1.2.2 - Cádmio	32
5.1.2.3 - Cromo	32
5.1.2.4 - Chumbo	33
5.1.2.5 - Níquel	33
5.1.2.6 - Zinco	34
5.1.3 - Taxas de sedimentação de partículas	34
5.2- SEDIMENTO	42
5.2.1 - Nutrientes	42
5.2.1.1 - Nitrogênio total	42
5.2.1.2 - Especiação de fósforo total	43
5.2.1.3 - Carbono total	44
5.2.2 - Metais pesados	45
5.2.2.1 - Cobre	45
5.2.2.2 - Cádmio	48
5.2.2.3 - Cromo	48
5.2.2.4 - Chumbo	49
5.2.2.5 - Níquel	49
5.2.2.6 - Zinco	50
5.2.3 - Comentários entre a distribuição de nutrientes e metais pesados do MPS e testemunhos de sedimento	53
5.2.4 - Mercúrio	55
5.2.5 - Potencial redox (E_H) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA)	57

6- OBSERVAÇÕES E RECOMENDAÇÕES DE MANEJO	59
7- CONCLUSÕES	59
8 - ESTUDOS FUTUROS	61
9 - BIBLIOGRAFIA	62

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Limites da Bacia hidrográfica do Guarapiranga, São Paulo	7
FIGURA 2 - Usos e Ocupação do Solo	9
FIGURA 3 - Pontos de Amostragem	15
FIGURA 4 - Esquema da armadilha de coleta do MPS	17
FIGURA 5 - Fluxograma da especiação de fósforo	20
FIGURA 6 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total do material particulado suspenso no ponto GU-101	28
FIGURA 7 - Variação temporal das concentrações de fósforo total do material particulado suspenso no ponto GU-101	28
FIGURA 8 - Variação temporal das concentrações de carbono total do material particulado suspenso no ponto GU-101	28
FIGURA 9 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total do material particulado suspenso no ponto GU-104	29
FIGURA 10 - Variação temporal das concentrações de fósforo total do material particulado suspenso no ponto GU-104	29
FIGURA 11 - Variação temporal das concentrações de carbono total do material particulado suspenso no ponto GU-104	29
FIGURA 12 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total do material particulado suspenso no ponto GU-106	30
FIGURA 13 - Variação temporal das concentrações fósforo total do material particulado suspenso no ponto GU-106	30
FIGURA 14 - Variação temporal das concentrações de carbono total do material particulado suspenso no ponto GU-106	30
FIGURA 15 - Concentrações de cobre do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101	35
FIGURA 16 - Concentrações de cádmio do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101	35
FIGURA 17 - Concentrações de cromo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101	35
FIGURA 18 - Concentrações de chumbo do material particulado suspenso	36

sazonalmente coletado no ponto GU-101

FIGURA 19 - Concentrações de níquel do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101	36
FIGURA 20 - Concentrações de zinco do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101	36
FIGURA 21 - Concentrações de cobre do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	37
FIGURA 22 - Concentrações de cádmio do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	37
FIGURA 23 - Concentrações de cromo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	37
FIGURA 24 - Concentrações de chumbo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	38
FIGURA 25 - Concentrações de níquel do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	38
FIGURA 26 - Concentrações de zinco do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104	38
FIGURA 27 - Concentrações de cobre do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	39
FIGURA 28 - Concentrações de cádmio do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	39
FIGURA 29 - Concentrações de cromo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	39
FIGURA 30 - Concentrações de chumbo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	40
FIGURA 31 - Concentrações de níquel do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	40
FIGURA 32 - Concentrações de zinco do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106	40
FIGURA 33 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no GU-101	41
FIGURA 34 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no GU-104	41

FIGURA 35 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no GU-106	41
FIGURA 36 - Correlação entre a variação sazonal das taxas de sedimentação e a distribuição de chuvas na bacia do reservatório do Guarapiranga	42
FIGURA 37 - Perfis de concentração de nitrogênio, fósforo e carbono total de testemunhos do sedimento	46
FIGURA 38 - Perfis de especiação de fósforo de testemunhos do sedimento	47
FIGURA 39 - Perfis de concentração de cobre, cádmio e chumbo de testemunhos do sedimento	51
FIGURA 40 - Perfis de concentração de cromo, níquel e zinco de testemunhos do sedimento	52
FIGURA 41 - Perfil de concentração de mercúrio total de testemunhos do sedimento do ponto GU-101	57

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Algumas variáveis empregadas na avaliação da qualidade da água no reservatório do Guarapiranga, São Paulo	6
TABELA 2 - Algumas variáveis empregadas na avaliação da qualidade dos principais rios de contribuição do Guarapiranga, São Paulo	14
TABELA 3 - Períodos e totais de dias das coletas de material particulado suspenso do reservatório do Guarapiranga, São Paulo	17
TABELA 4 - Valores do folhelho médio	31
TABELA 5 - Percentual da fração de P potencialmente biodisponível do sedimento de fundo em relação ao P inorgânico	44
TABELA 6 - Concentrações de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e do potencial redox (E_H) de testemunhos de sedimento do reservatório do Guarapiranga.	58

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

CT	CARBONO TOTAL
E _H	POTENCIAL REDOX
ETA	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
FIA	SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO
FM	FOLHELHO MÉDIO
MPB	METAIS POTENCIALMENTE BIODISPONÍVEL
MPS	MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO
NT	NITROGÊNIO TOTAL
OD	OXIGÊNIO DISSOLVIDO
PT	FÓSFORO TOTAL
RMSP	REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO
STS	SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS
SVA	SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ACIDIFICAÇÃO
TOC	CARBONO ORGÂNICO TOTAL

RESUMO

Patella, E. 1998. Caracterização biogeoquímica dos estoques de metais pesados contaminantes e nutrientes de testemunhos de sedimentos e particulados do reservatório do Guarapiranga, São Paulo

Este trabalho de mestrado desenvolve um estudo sobre a biogeoquímica dos sedimentos e particulados da Represa do Guarapiranga, um dos mais importantes mananciais da cidade de São Paulo, localizado em uma área de grande densidade populacional que vem experimentando um crescente processo de eutrofização. O particulado suspenso e em decantação da coluna d'água foi coletado através de armadilhas de sedimentação enquanto que os sedimentos foram coletados com coletor tubular, em forma de testemunhos de 20 cm de profundidade. As coletas foram realizadas durante um período hidrológico completo (jan/96 a fev/97), em três pontos amostrais. As concentrações dos metais potencialmente biodisponíveis, extraídos com solução de HCl 0,1 M, nos sedimento e particulados da represa estudada estão, em geral, acima dos valores de referência (*folhelho médio mundial*). As concentrações de Cu na camada superficial do sedimento, principalmente próximo a barragem (GU-101), são extremamente altas, devido ao uso do sulfato de cobre como algicida. Em geral, os perfis de concentrações de metais (Pb, Cu, Cr, Cd, Ni e Zn) mostram um significativo aumento das camadas mais profundas à superfície. As concentrações máximas de Pb, Cd e Zn obtidas dos testemunhos também são altas devido ao transporte de sedimentos contaminados da bacia ao reservatório. O pico de concentração de mercúrio total encontrado, no perfil do ponto de captação está muito abaixo ao *folhelho médio* indicando uma provável toxicidade pequena deste elemento. Os valores encontrados de sulfeto volatilizável por acidificação do sedimento nos pontos amostrados não guardam correlação significativa com os valores de potencial redox (E_H) medidos. Os particulados mostram também altas concentrações de metais, com algumas exceções. As concentrações de nutrientes totais nos sedimentos e particulados são típicos de ambientes eutróficos. Os particulados em especial são mais enriquecidos em C, N e P que os sedimentos e mostram fortes variações estacionais, que não estão aparentemente acopladas à distribuição das chuvas na bacia, com exceção do N. Os perfis de nutrientes nos sedimentos mostram também um aumento nas concentrações do fundo à superfície. Postula-se que essas tendências sejam um reflexo dos diferentes usos e ocupação dos solos da bacia hidrográfica ocorrido desde o início da revolução industrial da década de 50.

ABSTRACT

Patella, E. 1998. The biogeochemistry characterization of contaminants heavy metals and nutrients of sediments core and particulates from Guarapiranga reservoir, São Paulo, SP - Brazil.

Guarapiranga reservoir is one of most important raw water reservoir for the city of São Paulo located in an area of high population density in SE Brazil. During the last decades the reservoir is experiencing a growing eutrophication process due to untreated sewage discharge. This thesis work relates to the biogeochemistry of sediments and particulates. To achieve these goals sediments traps were installed during an entire hydrological period (Jan./96 to Feb./97) in three strategic locations at the reservoir water column to collect the particulates. Sediment cores were collected via cylindrical collector and sub-sampled each centimeter. Bioavailable metal (Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Pb e Hg) concentrations (extracted with HCl 0,1 M) of sediments and particulates are in general well above total concentrations of the average shale. Surface sediments Cu concentrations specially near the reservoir dam (GU 101) are extremely high owing to the use copper sulfate used as algicide. In general, heavy metals concentrations profiles show a significant decrease with depth (up to 20 cm). Pb, Cd and Zn concentrations are also high at surface (0-2 cm) owing to the transport of fine sediment particles from the upper part of the reservoir. Hg concentration peaks are well below for the world average shale. AVS concentrations in the sediment profile are not apparently related to the redox potential. Bioavailable metal concentrations on the particulates are also accordingly high except for Ni and Cr. Total nutrients concentrations of sediments and particulates are typical of eutrophic environments. Particulates are very enriched in C, N and P and show strong seasonal variations that are not coupled to the rain distribution in the watershed, except for N which shows a good correlation. Sediments are less enriched in nutrients compared to particulates and concentration profiles also display a decrease in concentration with depth. These trends are thought to be a result of different land uses in the watershed with the onset of the industrial revolution at the metropolitan area of São Paulo city.

1 - INTRODUÇÃO

Há pouco mais de 50 anos, C.H.Mortimer (Mortimer, 1941; Mortimer, 1942) verificou, através dos clássicos e excelentes experimentos realizados nos lagos da região dos Distrito do Lagos da Inglaterra, que o sedimento de fundo de ambientes aquáticos lênticos tem participação efetiva no intercâmbio de nutrientes e outras substâncias com a coluna d'água.

Um bom tempo se passou para que as descobertas e os ensinamentos básicos de Mortimer fossem aplicados e estendidos para se entender que o compartimento sedimento não é só um sítio integrador dos "produtos" gerados na coluna d'água e daqueles com origem nas bacias hidrográficas, mas um compartimento que reprocessa esses materiais e que pode alterar a qualidade da coluna d'água. Especialmente em ambientes onde a coluna d'água possui pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar devido a ação dos ventos que provoca ressuspensão dos sedimentos (Zicker et al., 1956). * remobilização

Os resultados obtidos na importante pesquisa realizada pelo grupo de pesquisadores da "Freshwater Biological Association" da Inglaterra demonstram fluxos através da interface sedimento-coluna d'água que necessitam ser medidos para se fazer uma avaliação correta da dinâmica do ambiente lacustre (Davison et al., 1980; Davison, 1981; Davison et al., 1982; Davison & Tipping, 1984; Davison, 1985). Neste contexto, torna-se muito importante a definição da interface redox ("Redox boundary"), que desempenha papel fundamental na distribuição de diferentes espécies de elementos como C, N, S, O, Fe e Mn, que participam diretamente do ciclo redox em ambientes aquáticos e de outros à estas associados (espécies de fósforo).

Em ambientes onde há grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida e particulada, de origem autóctone e alóctone, os níveis de oxigênio alcançam valores muito baixos por conta da oxidação desses materiais e, em contrapartida, a coluna d'água pode apresentar condições de potencial redox onde predominam espécies químicas reduzidas em quantidades

significativas. O carbono se reduz a gás metano, o enxofre passa a sulfeto, o nitrogênio passa a amônia e outras espécies são encontradas em suas formas reduzidas como o Fe^{2+} e Mn^{2+} .

Os sedimentos tem estreita relação com todos esses processos, pois tais condições redutoras são propriamente geradas com maior intensidade na interface sedimento-coluna d'água e mais ainda, na água intersticial do sedimento. Neste sítio as condições anóxicas são mais extremas uma vez que ali é lixiviada através das bactérias, a matéria orgânica não degradada (e portanto mais refratária) na coluna d'água.

A matéria orgânica mais lábil, i.e., o fitoplâncton e o microzooplâncton, pode em grande parte ser mineralizada na coluna d'água, o que, em muitos casos, contribui significativamente para torná-la reduzida. Estabelece-se então, um forte gradiente na concentração de oxigênio dissolvido (OD) sendo que as partes mais profundas na coluna d'água podem alcançar valores de OD da ordem ou menor que 1 mg/L (Wetzel, 1983). A ação dos ventos, muitas vezes, encarrega-se do suprimento, através da turbulência, de novas quantidades de oxigênio, contribuindo assim para que a coluna d'água volte a se oxidar.

Uma vez que o sedimento de fundo reconhecidamente constitui um reservatório de fósforo em um lago ou represa (a coluna d'água possui apenas uma pequena fração deste elemento), a concentração de fósforo na água será tamponada por equilíbrios de solubilidade, adsorção ou troca iônica na interface água-sedimento. Em grande parte, os microorganismos influenciam indiretamente estas reações através de (a) manutenção de uma fração substancial de fósforo na forma particulada ou fósforo orgânico dissolvido e (b) através do controle de fatores ambientais que determinam os equilíbrios de solubilidade (pH, E_H , tipo ou "refratabilidade" da matéria orgânica) (Stumm & Morgan, 1981).

As condições anaeróbias assim geradas tem profundas implicações na liberação de nutrientes, especialmente de fósforo do sedimento para a coluna d'água. A redução das espécies torna-se solúveis nas águas intersticiais do sedimento, o que possibilita o transporte das mesmas para a coluna d'água através da difusão. Isto ocorre uma vez que os íons Fe^{2+} ,

↳ REMOBILIZAÇÃO

liberando assim íons PO_4^{3-} para a água. O S orgânico e o SO_4^{2-} são reduzidos a sulfeto (S^{2-} ou HS^- , dependendo do pH), que complexam os íons Fe^{2+}). A ocorrência de sedimentos calcários pode levar à formação da hidroxiapatita - $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ - (Stumm & Morgan, 1981), o que demonstra a interação indireta do íon Ca^+ no ciclo redox de ambientes lacustres.

Se a interface redox localiza-se na interface sedimento-coluna d'água ou dentro do sedimento (i.e., na água intersticial dos sedimentos), ocorrerá um fluxo de nutrientes e outras substâncias para a coluna d'água. O inverso é observado se a interface redox cair em alguma região da coluna d'água (Davison, 1985). Este autor relata que o caso mais comum observado, sob um grande conjunto de diferentes condições ambientais, é que os sedimentos de fundo dos lagos funcionam como fontes de espécies dissolvidas para a coluna d'água. No entanto, uma micro camada superficial do sedimento oxidada da ordem de 10 a 50 mm de espessura, pode impedir que as trocas sejam efetivamente realizadas em uma significativa extensão (Wetzel, 1983).

A monitoração da qualidade de um ambiente aquático lântico vem, desde há muito tempo, sendo somente avaliado com base na qualidade da coluna d'água onde, em muitos casos, são analisados somente as espécies químicas da fase dissolvida, em associação às análises bacteriológicas e hidrobiológicas. Para uma avaliação da qualidade de um ambiente aquático como um todo e dentro de uma perspectiva evolutiva dessa qualidade e visando a exploração desse ambiente como um recurso natural renovável, exige também o monitoração da qualidade e dinâmica do sedimento e do material particulado em suspensão (Mozeto & Patella, 1997).

Esta monitoração não se constitui em uma medida de recuperação da qualidade do ambiente, mas sim em uma avaliação do estado de qualidade do sedimento.

No contexto do particulado suspenso deve-se considerar a importância que os mesmos possuem na definição da qualidade de um ambiente aquático. Até pouco tempo, pequena ou quase nenhuma atenção se depositava no papel que, o chamado sólidos suspensos-totais (STS) ou o

particulado, possui no controle de espécies dissolvidas (tóxicas ou não) na coluna d'água.

Hoje, já se sabe que este papel é vital para a avaliação correta da qualidade de um ambiente aquático como um todo, uma vez que o efeito "scavenger" (remoção das espécies dissolvidas do "pool" da fase dissolvida) que o particulado promove é significativo (Balls, 1989; Kemp & Nies, 1987). Este efeito pode atenuar temporariamente o impacto causado, por exemplo, por uma espécie tóxica à biota num corpo de água (Loring & Prosi, 1986), uma vez que o destino desta partícula, que adsorveu tal espécie tóxica, é o sedimento de fundo (no caso desta partícula não ser mineralizada na coluna d'água). No sedimento, no entanto, esta "imobilização" pode não ter tempo de vida longo por conta da mineralização da matéria orgânica desta partícula. Neste caso então, a espécie tóxica retornaria à coluna d'água, estando assim disponível na cadeia alimentar.

→ REMOBILIZAÇÃO

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a caracterização do estoque (inventário) de metais pesados (contaminantes) potencialmente biodisponível, mercúrio e nutrientes como carbono, nitrogênio e fósforo, neste último sua especiação, além da fração de sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e os potenciais redox (E_H), afim de subsidiar uma futura elaboração de Critérios de Qualidade de Sedimentos que, auxiliando no entendimento do papel desses compartimentos como fontes ou sumidouros de contaminantes e nutrientes, contribuam também para a definição de um Critério de Qualidade da Água mais realístico e abrangente.

3 - ÁREA DE ESTUDO

O Guarapiranga é o segundo maior sistema produtor de água da Região Metropolitana de São Paulo, fornecendo 20% da água consumida, atendendo aproximadamente 3,5 milhões de habitantes (SABESP, 1997). A

água que é captada na Represa Guarapiranga, objeto de estudo deste trabalho, é tratada nas ETA Alto da Boa Vista e Theodoro Ramos.

O Reservatório Guarapiranga faz parte da Bacia do Tietê, situado a sudoeste de São Paulo, Brasil (Figura 1). Foi construído entre 1906 e 1908 com a finalidade de controlar a vazão afluente da Usina de Parnaíba no rio Tietê para a geração de energia. Em 1927 passou a contribuir para o abastecimento de água da cidade com 1 m³/s, contribuição que foi aumentada ao longo dos anos. Atualmente, os principais usos da represa relacionam-se com abastecimento de água, controle de cheias e lazer.

Sua bacia inclui áreas dos Municípios de São Paulo, Itapeverica da Serra, Embu, Embu-Guaçu, Juquitiba, Cotia e São Lourenço da Serra.

A represa, cujos principais formadores são os rios Embu-Guaçu e Embu-Mirim, possui as seguintes características:

Latitude	23° 41'
Longitude	46° 43'
Bacia de Drenagem	630 km ²
Área de Inundação	33 km ²
Volume Máximo	187 10 ⁶ m ³
Volume Mínimo Operacional	5,7 10 ⁶ m ³
Profundidade Máxima	12 m
Profundidade Média	5,5 m

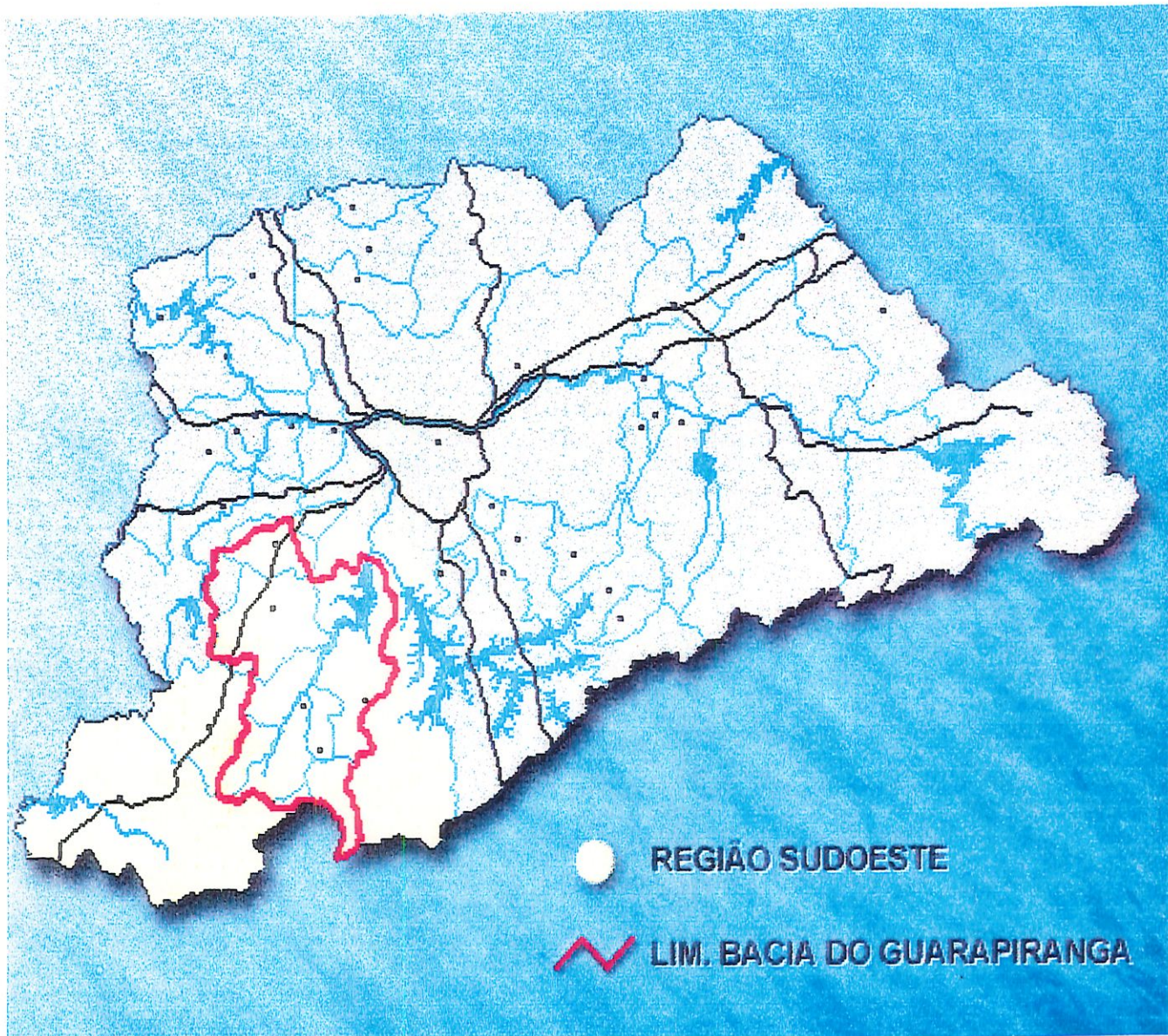
A vazão média retirada do reservatório para tratamento é 13 m³/s sendo que a vazão efluente total é de aproximadamente 14 m³/s, seu tempo de residência é de 180 a 200 dias (SABESP, 1997). O reservatório possui padrão de circulação polimítico.

A represa do Guarapiranga se encontra em uma situação crítica em relação à qualidade de suas águas. O aporte de matéria orgânica e nutrientes causou sua eutrofização, e vem se tornando cada vez mais frequentes os processos de floração de algas. A causa principal dessa situação são os despejos lançados em diversos córregos afluentes à represa. (SABESP, 1997). A Tabela 1 mostra as concentrações de alguns parâmetros importantes nos pontos de interesse, para uma avaliação da

qualidade da água do reservatório obtidas do controle de qualidade realizado pela SABESP (1997) no reservatório do Guarapiranga nos mesmos pontos monitorados neste estudo (vide pag. 15 e Figura 3).

Tabela 1 - Algumas variáveis empregadas na avaliação da qualidade da água no reservatório do Guarapiranga, São Paulo. (SABESP, 1997).

Parâmetro Unidade	ITEM	GU-101		GU-104		GU-106	
		1991 1995	1996	1991 1995	1996	1991 1995	1996
Profundidade m	n°	82	15	43	7	42	6
	Mínimo	7	10	5	9	2	3
	Média	10	11	9	10	4	4
	Máximo	13	12	11	12	7	6
Zona eufótica m	n°	45	6	42	5	41	5
	Mínimo	3	3	2	3	1	2
	Média	5	5	4	5	3	3
	Máximo	7	6	7	6	5	4
pH	n°	100	17	48	5	47	4
	Mínimo	6.6	6.6	7.1	6.5	6.8	6.2
	Média	7.6	7.4	7.6	7.1	7.2	6.8
	Máximo	8.8	9.3	9.2	7.4	7.7	7.2
Condutividade µMHO/mL	n°	31	10	-	-	-	-
	Mínimo	57	53	-	-	-	-
	Média	74	65	-	-	-	-
	Máximo	89	82	-	-	-	-
OD de Fundo mg/L O ₂	n°	80	17	45	7	41	6
	Mínimo	0.06	0.5	0.3	0.6	1.9	1.1
	Média	5.2	3.8	4.9	2.8	6.3	5.2
	Máximo	8.7	7.5	8.5	7.2	9.6	7.1
Clorofila - a µg/L	n°	17	15	8	5	9	4
	Mínimo	3	5	9	7	2	7
	Média	24	20	26	12	7	15
	Máximo	57	71	60	20	13	26
Clorofila total µg/L	n°	17	15	8	5	9	4
	Mínimo	6	6	10	9	3	8
	Média	33	28	34	17	12	18
	Máximo	80	89	76	28	20	30
Fósforo total mg/L P	n°	-	17	-	5	-	4
	Mínimo	-	0.018	-	0.021	-	0.02
	Média	-	0.029	-	0.025	-	0.028
	Máximo	-	0.051	-	0.032	-	0.035
Nitrog. total mg/L N	n°	43	7	34	7	41	6
	Mínimo	0.48	0.57	0.60	0.67	0.28	0.43
	Média	0.86	0.93	0.84	0.94	0.57	0.55
	Máximo	1.20	1.20	1.20	1.20	1.30	0.78
Cobre mg/L Cu	n°	83	12	46	4	45	4
	Mínimo	0.015	0.010	0.015	0.015	0.015	0.010
	Média	0.072	0.042	0.024	0.020	0.015	0.014
	Máximo	0.700	0.190	0.070	0.030	0.015	0.015



**Figura 1 - Limites da Bacia hidrográfica do Guarapiranga, São Paulo
(Fonte: Consórcio CNEC e JNS - Sistema de Informações Geográfico da
Bacia do Guarapiranga. 1996)**

3.1 - USOS E OCUPAÇÃO DO SOLO

A bacia hidrográfica do Guarapiranga apresenta-se, conforme pode ser observado na Figura 2, com características de usos diferenciados, sendo marcada pela grande alteração do território, embora com diversidade no caráter e qualidade da ocupação. Os dados de uso e ocupação aqui mencionados foram retirados do Relatório do Consórcio CNEC e JNS (1997) o qual foi composto por levantamentos de informações de fotointerpretação realizadas a partir de fotografias aéreas, checagem em campo e por vários órgãos como o CDHU, secretarias dos municípios que compõem a bacia, SABESP, CETESB, DAEE e EMPLASA.

No início de sua utilização esta bacia encontrava-se bastante desocupada e se caracterizava pela presença de chácaras de recreio. Nas décadas 40/50, a conclusão das obras de canalização e reversão do rio Pinheiros, propiciou a expansão da malha urbana metropolitana nas direções sul/sudoeste, marcado pela abertura de loteamentos populares. No entanto, na maior parte da bacia, predominava ainda o uso rural, com produção agrícola bastante expressiva, voltada ao abastecimento da Grande São Paulo.

Nos últimos 10 anos observou-se uma intensificação da ocupação, notadamente por favelas e loteamentos clandestinos, com ausência de infraestrutura urbana e consequentes problemas de poluição dos mananciais. Apesar de ser pequena, a proporção de áreas urbanizadas e em expansão urbana (cerca de 27%) a ocupação que vem ocorrendo nos últimos anos ultrapassa, e em muito, os parâmetros estabelecidos pela Lei de Uso e Ocupação do Solo do Município de São Paulo (1972). Esta ocupação vem deteriorando, prioritariamente em certas regiões da bacia, alterando a paisagem de forma significativa, com perda praticamente total dos atributos naturais, além de propiciar a criação de zonas de insegurança e instabilidade social.

Deve-se ressaltar mais, o caráter diferenciado da ocupação que ocorre na porção norte da bacia no Município de São Paulo em relação as

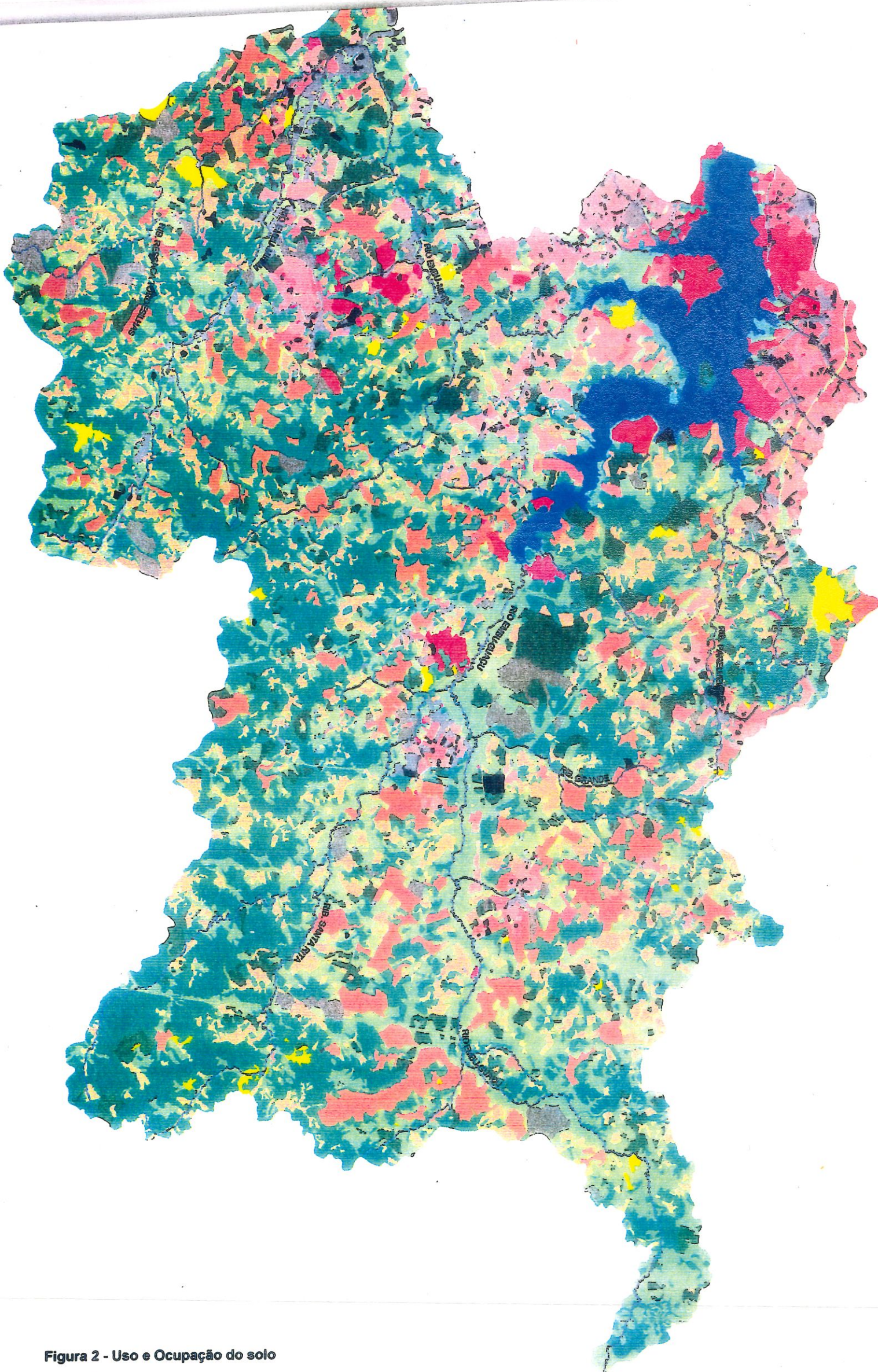


Figura 2 - Uso e Ocupação do solo

- ▲ HIDROGRAFIA PRINCIPAL
 USO DO SOLO
 Alto Padrão
 Medio Padrão
 Baixo Padrão
 Habitação Sub-normal
 Loteamento de Chacara
 Loteamento Desocupada
 Institucional Alto Padrão
 Institucional Baixo Padrão
 Recreação e Lazer
 Campo e Capoeira
 Mata e Capoeira
 Reflorestamento
 Comercio e Industria
 Mineração Abandonada
 Mineração Ativa
 Solo Exposto
 Agro-pecuária
 RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA



Programa Guarapiranga

Secretaria de Recursos Hídricos,
 Saneamento e Obras
 UNIDADE DE GERENCIAMENTO DO PROGRAMA



Escala 1:100.000
 Fonte: SERVIÇO DE ESPECIALIZAÇÃO
 GEOLÓGICA DO BRASIL
 GEOPROFIL-100

demais áreas. É a franja de uma rede urbana compacta que pressiona este território, avançando na forma de loteamentos pouco estruturados e, em geral, com altas densidades de ocupação do solo. Neste município estão cadastrados 185 loteamentos irregulares, que vem se intensificando nas duas últimas décadas, com ocorrência de 30 e 18% dos casos nos períodos de 1980/89 e 1990/95 respectivamente, correspondendo em média a 5,4 e 5,5 casos por ano, enquanto que no período de 1973/79 a ocorrência média foi de 2,43 casos por ano. Observe-se que, 28% dos casos, ocorreram até o ano 1972, ano de Promulgação da Lei de Uso e Ocupação do Solo no Município de São Paulo (nov.1972). No total de favelas (264 no total da bacia sendo 188 localizadas em São Paulo) encontradas neste município, 57,8% se instalaram na década de 70, 27,3% na década de 80 e as demais implantadas anteriormente aos anos 70.

Os outros principais municípios no território da bacia possuem suas particularidades como Embu, Itapequerica da Serra e Embu-Guaçu. Estes municípios constituem pequenos centros de serviços, com características diferenciadas de função dos processos de ocupação e de sua localização. Cidades antes tradicionalmente ligadas às atividades rurais, incluindo recreação/lazer dos paulistanos nos fins de semanas, sofrem, hoje, entretanto, a pressão da ocupação por bairros dormitórios, que se alastram na periferia de São Paulo, seguindo os principais usos viários.

O Município de Embu constitui um centro urbano histórico, com produção de artesanato, implicando em notável afluxo turístico nos fins de semana. Esta movimentação condiciona a presença de um grande número de estabelecimentos comerciais. Os bairros residenciais são de certa forma, desunidos da área central com ocupação predominantemente de padrão médio-alto, mas contendo loteamentos de baixo padrão, ocorrendo nas regiões periféricas e nas áreas de expansão urbana, acompanhando as áreas de uso predominantemente industrial que se desenvolve ao longo da Rodovia Regis Bittencourt (BR 116).

Esta rodovia, acompanhada por loteamentos de baixo padrão, chegam até o Município de Itapequerica da Serra, a noroeste. Este município tem sua área central assentada em topo de colina, com uma ocupação mais recente.

A leste da cidade estendem-se de forma descontínua bairros de padrão médio e alto, permanecendo remanescentes de ocupação rural e de vegetação natural. Ao longo da estrada Itapecerica-Santo Amaro desenvolve-se área em expansão urbana de alto padrão, com condomínios fechados. Entretanto, neste mesmo eixo viário, já próximo ao limite do município de Embu, ocorrem áreas de baixo padrão com presença de favelas.

O município de Embu-Guaçu localiza-se em um interflúvio pouco elevado, sendo delimitado a norte, a leste pela várzea do Embu-Guaçu e a oeste pelo ribeirão Santa Rita, desenvolvendo-se sobre sítio favorável à ocupação urbana. Constituí de um centro de prestação de serviços e comércio, áreas de uso misto, bairros de padrões médio e em expansão urbana ao longo da estrada Itapecerica/Embu-Guaçu (SP-234).

Como se observou a ocupação urbana foi favorecida pelas facilidades de acesso introduzidos pelas melhorias do sistema viário, principalmente pela Rodovia Regis Bittencourt indutora também da ocupação industrial. A maioria das indústrias estão localizadas ao longo desta rodovia que margeia o alto curso do Rio Embu-Mirim como se pode observar na Figura 2.

A CETESB cadastrou 688 empresas na bacia, estima-se que apenas 5% enquadram nas faixas de média ou grande empresas, enquanto que 20% referem-se a unidades de prestação de serviços. O maior número destas empresas enquadra-se no tipo "metal/mecânica". Entretanto, deve-se ressaltar que aí se encontram incluídas pequenas unidades de produção de parafuso, esquadrias metálicas, bijuterias, sendo inúmeras as oficinas mecânicas (prestadoras de serviços).

Os condicionantes do relevo na bacia permitiram a manutenção de formações florestais que, embora alteradas em sua composição primitiva e recortadas pelas ocupações, tem presença significativa na região.

As características climáticas e do solo condicionam, também de forma significativa, as atividades agrícolas, sendo esparsas e relegadas a uma posição secundária no perfil econômico da região.

A conjugação de fatores tais como a inserção na área metropolitana, a restrita aptidão à agricultura, os potenciais da paisagem, fez com que esta

região, há longo tempo se tornasse, um dos locais para recreação de fim-de-semana. Esta tendência tem sofrido uma certa decadência em função da deficiência de acessos, e da necessidade de travessias de zonas com alto grau de instabilidade social.

Este reservatório já vem sendo objeto de estudos e acompanhamentos a vários anos. Desde o início de sua utilização para abastecimento público, existe a preocupação em relação a alteração de sua qualidade. Paranhos (1936) constatou o aumento de poluição das águas do lago, com um crescente número de focos de contaminação, resultantes do povoamento de suas margens e previu o aumento do número de habitação ao longo das mesmas.

O lago do Rio Guarapiranga foi o primeiro lago subtropical estudado metodicamente, durante dois anos a fio, quanto às suas principais condições físico-químicas e biológicas. Além do interesse prático, técnico-sanitário e físico havia um interesse teórico, uma vez que não haviam dados hidrobiológicos sobre lagos subtropicais, coletados durante um período suficientemente longo (Kleerekoper, 1939).

Programas de monitoração vem sendo realizados pela SABESP e CETESB desde à década de 70, para avaliação da qualidade da água deste reservatório. Este controle envolve tanto a bacia hidrográfica da represa, através de seus formadores, como o próprio corpo do reservatório. Nestes acompanhamentos detectou-se um aumento do aporte de matéria orgânica e nutrientes no reservatório e frequentes processos de florações de algas com comprometimento da qualidade da água.

Considerando a importância deste manancial para a R.M.S.P., e as dificuldades de substituí-lo por outros sistemas produtores, o Governo de São Paulo, através da Secretaria de Energia e Saneamento, atualmente dividida em Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras do Estado de São Paulo e Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, implementou O Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga (1992) com o objetivo de: a) melhorar a qualidade da água do reservatório; b) melhorar as condições de vida dos habitantes da bacia por meio da adequação e expansão do sistema de infra-estrutura sanitária

(esgotos, resíduos sólidos e drenagem); e c) através do desenvolvimento da capacitação institucional para gerir a bacia em bases ambientalmente sustentáveis por meio da introdução de incentivo para o uso e ocupação adequados do solo, mecanismos de recuperação de custos, e um arcabouço jurídico-legal eficiente, entre outros (Cobrapi, 1991; Revista DAE, 1992).

Muito já se fez, para atingir a estes objetivos, pelos órgãos envolvidos (SABESP, CETESB, Prefeitura de São Paulo e outras prefeituras da bacia entre outros). Dentro deste programa, estão sendo realizados alguns projetos de estudos específicos para o acompanhamento da qualidade da água. Um deles é o "Diagnóstico Limnológico e Ecológico do Reservatório Guarapiranga" iniciado em dezembro 1996, coordenado pela CETESB através da Secretaria de Meio Ambiente, que abrange análises de água, sedimento, ictiofauna e outros, com objetivo de contribuir com a recuperação ambiental do reservatório.

Para ampliar o conhecimento de alguns reservatório da R.M.S.P., inclusive o do Guarapiranga, a SABESP estabeleceu um contrato com a FAI-UFSCAR (1997) referente a um estudo de caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis e nutrientes do sedimento e dos particulados das represas do Guarapiranga e Billings (braço do Taquacetuba e do Rio grande) para um melhor entendimento do papel biogeoquímico exercido por estes compartimentos (sedimento e particulados) na qualidade da água dos mananciais estudados. O estudo acima referido somado ao trabalho realizado por Patella et al. (1997) e os dados desta dissertação, criarão uma base de discussão com vistas ao desenvolvimento de estudos futuros que preencham as lacunas deixadas com os controles de qualidade da água realizados até agora.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - PONTOS AMOSTRAIS

Iniciamos o estudo com um total de cinco estações amostrais, sendo que duas destas foram abandonadas, por estarem em local de fácil acesso e o material instalado frequentemente furtado. As três estações amostrais mantidas estavam em locais estratégicos do reservatório, coincidindo com alguns dos pontos de monitoração da SABESP, 1997. (Figura 3)

- Ponto GU-101 - localizado próximo a captação de água, além de toda a massa de água do reservatório ele recebe a contribuição de dois córregos da margem esquerda de alta carga orgânica, Guavirutuba e Itupu (Tabela 2);

- Ponto GU-104 - corpo central do reservatório, também recebe altas cargas orgânicas de três contribuintes da margem direita do reservatório rio Bonito, São José e Tanquinho (Tabela 2);

- Ponto GU-106 - desembocadura do Rio Embu-Guaçu, um dos principais tributários do reservatório em vazão, mas contribui pouco em carga orgânica (Tabela 2).

Tabela 2 - Algumas variáveis empregados na avaliação da qualidade dos principais rios de contribuição do reservatório Guarapiranga, São Paulo (Sabesp, 1997)

Rios	Nitrogênio mg/L	Fosfato mg/L	DQO mg/L	Condutividade µMHO/mL	Vazão Mensal Estimada m ³ /s
Embu- Guaçu	0,2 a 0,8	0,02 a 0,2	3 a 30	20 a 40	1,95
Embu-Mirim	0,5 a 4	0,1 a 0,6	3 a 30	80 a 140	3,22
Bonito	5 a 30	1 a 10	50 a 300	300 a 500	0,15
São José	10 a 30	1 a 8	50 a 300	300 a 500	0,08
Tanquinho	10 a 40	1 a 10	50 a 400	300 a 600	0,09
Itupu	10 a 30	1 a 10	50 a 300	350 a 500	0,14
Guavirutuba	10 a 35	2 a 14	100 a 600	400 a 600	0,19

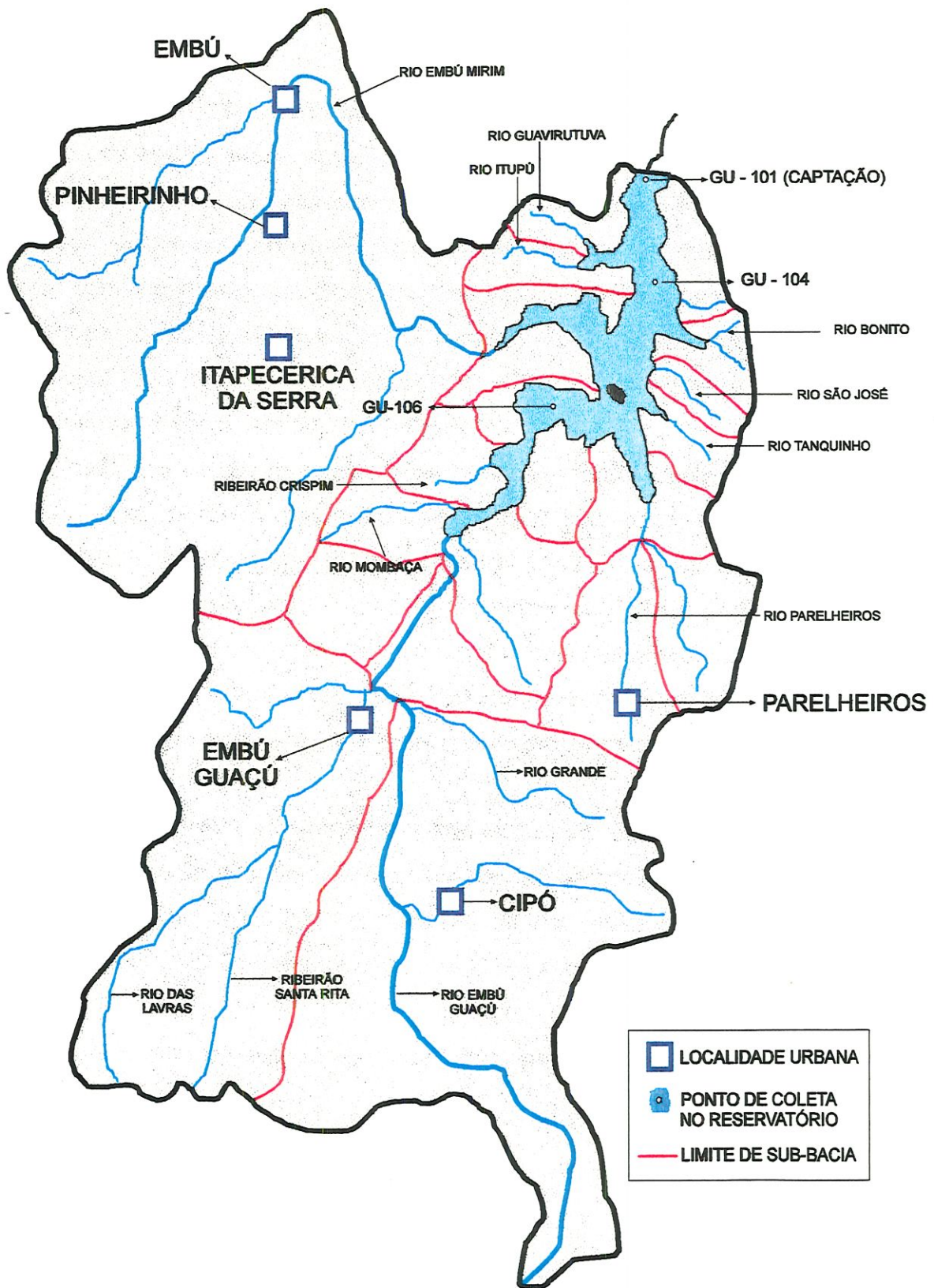


Figura 3 - Pontos de Amostragem

4.2 - COLETA DE AMOSTRAS

4.2.1 - Material particulado suspenso

Visando avaliar as contribuições de material particulado suspenso nos períodos de estiagem e cheia, armadilhas de sedimento foram instaladas nos três pontos do reservatório, durante um período hidrológico completo. Este estudo teve início em janeiro/95, mas o material foi perdido, ficando submerso com o aumento de volume do reservatório devido a fortes chuvas neste período, sendo reinstalados em janeiro/96. As armadilhas compostas de 8 tubos de PVC de 32 cm de comprimento e 9,7 cm de diâmetro interno permaneciam no reservatório de 12 a 25 dias.

No caso dos pontos amostrais mais profundos foram utilizadas duas armadilhas, as quais foram instaladas a cerca de 1 m do fundo e a 1 m da superfície e no ponto de menor profundidade uma única armadilha foi colocada a 1 m acima do fundo (Figura 4). Foi adicionado cerca de 50 g de NaCl sólido em cada tubo, a fim de minimizar a decomposição da matéria orgânica depositada (Smith-Morril, 1987; Albuquerque, 1992) e preenchido por água destilada para garantir que a sedimentação se iniciasse a partir da instalação da armadilha.

O processamento das amostras retiradas do tubo coletor ocorreu no laboratório, sendo a água sobrenadante sifonada e o particulado acumulado, com mínimo de água, transferido a cápsulas de porcelana para posterior secagem em estufa (40°C) e em seguida moído em almofariz de porcelana e pistilo.

Durante o ano de estudo foi cumprida a seguinte rotina de coleta (Tabela 3):

TABELA 3 - Períodos e totais de dias das coletas de MPS na represa do Guarapiranga, R.M.S.P.

PERÍODO	Data de Instalação	Data de Remoção	Totais de dias de coleta
JAN/FEV-96	19/01	13/02	25
FEV/MAR	23/02	07/03	12
ABR	12/04	26/04	14
MAI/JUN	24/05	14/06	21
JUL/AGO	26/07	16/08	21
SET/OUT	20/09	14/10	24
NOV/DEZ	29/11	14/12	15
JAN/FEV-97	29/01	18/02	20

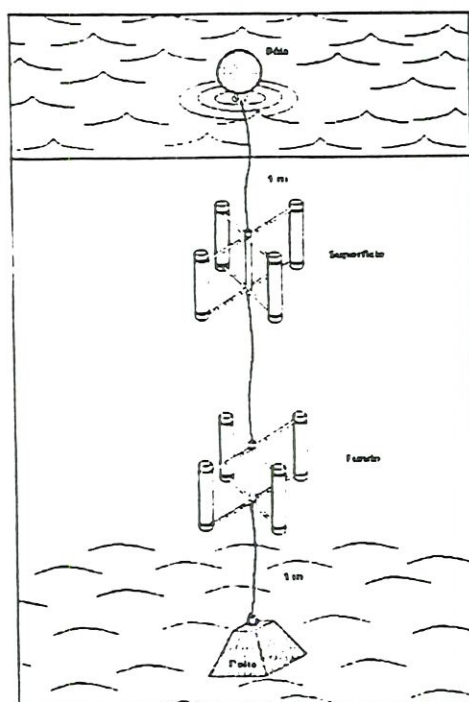


Figura 4 - Esquema das armadilhas de coleta do MPS

4.2.2 - Sedimento de fundo

Foram coletadas amostras de sedimento na forma de testemunho em coletor do tipo gravidade (Ambuhl & Buhner, 1975) de cerca de 9 cm de diâmetro (tubos de acrílico de cerca de 50 cm de comprimento), variando-se o comprimento total em função da compactação e consolidação dos sedimentos do ambiente amostrado, 14 cm no ponto GU-106 e 22 cm nos GU-101 e GU-104, ver intervalo de fatiamento nas planilhas e gráficos que constam no relatório, ao longo do trabalho.

Foram coletados 5 (cinco) testemunhos nos pontos amostrais para suprir suficiente material para o elevado número de analitos (espécies em análise) em estudo. As amostras foram fatiadas no campo para os diversos analitos e preservadas em isopor com gelo desde o momento da coleta até seu processamento no laboratório. No laboratório o sedimento foi seco em estufa a 60°C e em seguida finalmente moído em almofariz de porcelana e pistilo.

A coleta de sedimento de fundo foi realizada na mesma data da retirada da última armadilha do material particulado (18/02/97)

4.3 - DETERMINAÇÕES DE LABORATÓRIO

4.3.1 - Nitrogênio Total

A determinação de nitrogênio total se deu a partir da digestão de uma quantidade conhecida de amostra seca em 5 mL de H₂SO₄ concentrado na presença de um catalizador misto (Na₂SO₄ e CuSO₄) e ácido salicílico, a fim de se garantir a redução de todo o nitrogênio presente a íons amônio. A determinação dos íons amônio foi realizada por espectrofotometria, através do método de Berthelot, utilizando-se para isso um sistema FIA (*flow injection system*), conforme metodologia descrita em Zagato et al (1981). As curvas com padrões foram levantadas a partir das faixas de concentrações analíticas requeridas para a determinação das amostras.

A qualidade dos resultados analíticos das determinações de nitrogênio, foi acompanhada através do uso de “branco analítico” e da adoção de duplicatas de análises, distribuídas aleatoriamente. Os resultados revelaram não haver contaminação por reagentes, vidrarias ou mesmo do próprio ambiente do laboratório, sendo que todas as amostras apresentaram valores de absorvância sempre maiores que três vezes o “branco analítico”. A análise de duplicatas apresentou erro percentual médio de 8%.

4.3.2 - Fósforo Total

A determinação das várias formas de fósforo foram feitas seguindo o fluxograma de especiação de fósforo (Figura 5) segundo Silva (1997) apresentado a seguir. As formas de fósforo total (P_{total}), inorgânico e orgânico foram determinadas segundo Legg & Black (1955), enquanto que a especiação do fósforo, nas frações potencialmente biodisponíveis ($P_{Fe/Al}$) e aquela associada ao cálcio (P_{Ca}), seguiu a metodologia descrita por Kurmies (1972).

As quantificações dessas diferentes formas de fósforo foram realizadas por espectrofotometria, através da reação com íons molibdato, utilizando-se para isso um sistema FIA (*flow injection system*) (Zagato et al, 1981). As curvas analíticas foram levantadas no instante da análise e na faixa de concentrações analítica requerida pelos níveis de concentrações de ortofosfato das amostras.

4.3.3 - Carbono Total

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas utilizando uma porção suficiente de material sólido seco, o qual foi introduzido em um analisador automático de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC-5000 equipado com um módulo de amostras sólidas (SSM-5000C).

A qualidade analítica das determinações de carbono orgânico total (TOC) foi avaliada através do uso de duplicatas de análises, distribuídas aleatoriamente. O erro percentual médio encontrado foi de 2%.

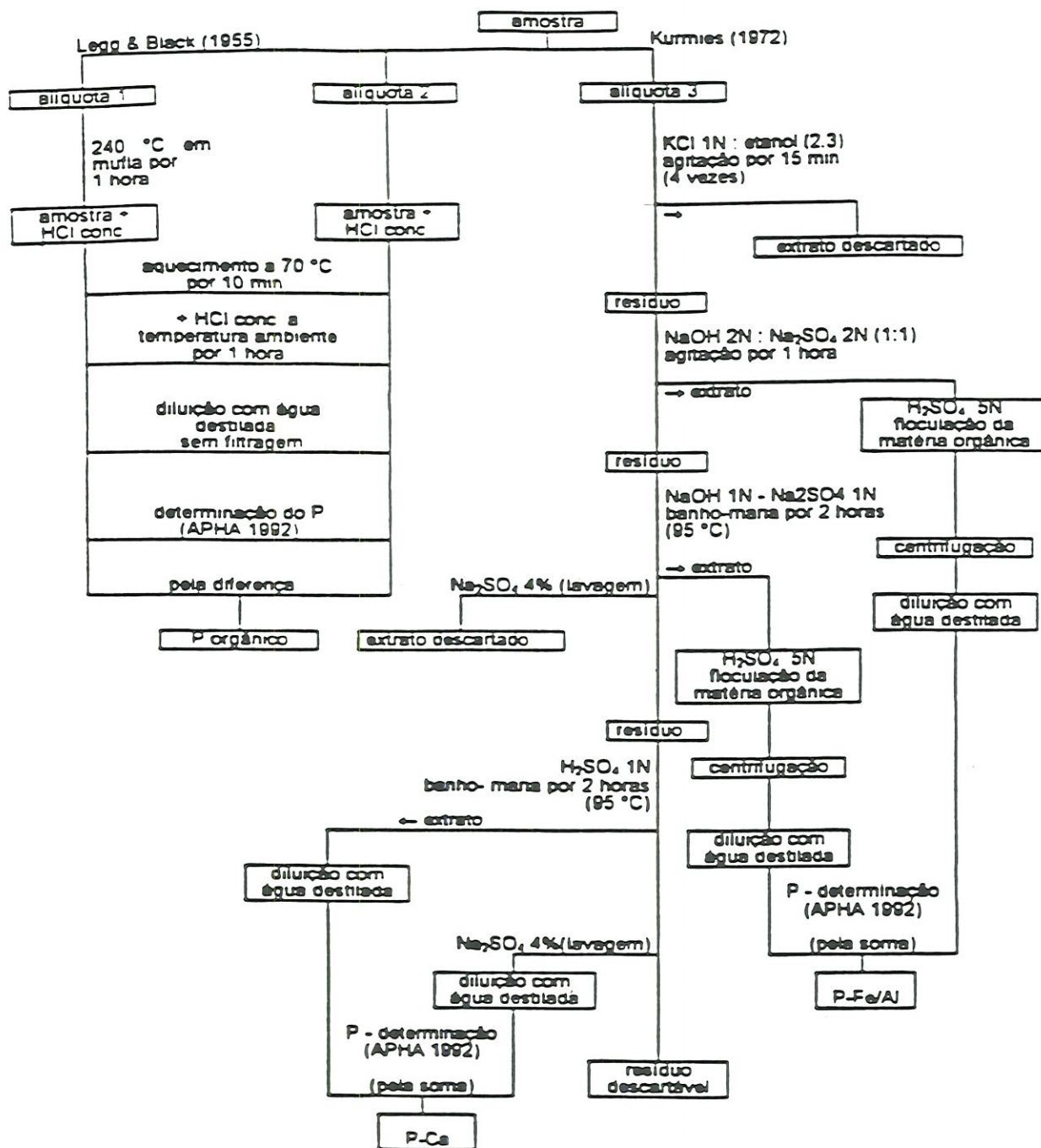


Figura 5 - Fluxograma da especificação de fósforo (Segundo Silva, 1997)

4.3.4 - Metais pesados

Metodologia adotada para a determinação de metais potencialmente biodisponíveis (Cr, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn): Pesou-se cerca de 1,0000 g de sedimento seco (120°C, 12 hs) e finamente pulverizado, no interior de um erlenmeyer limpo, livre de traços de metais pesados. Em seguida, adicionou-se 25,00 mL de HCl 0,1 M, e a mistura foi submetida a agitação em um agitador horizontal, a 200 RPM, por 2 horas. Após esta operação, a suspensão foi filtrada em papel qualificado e o filtrado armazenado a 4°C, para a determinação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica por chama, usando-se INTERLAB AA 12/1475 (Gemini), com correção de *background* por lâmpada de deutério.

O branco analítico foi estimado a partir de 3 determinações, simultâneas às extrações das amostras. A qualidade dos resultados analíticos da determinação do conteúdo de metais foi acompanhada através do uso de "branco analítico" e da adoção de duplicatas de análises, distribuídas aleatoriamente. Os resultados revelaram não haver contaminação por reagentes, vidraria ou mesmo do próprio ambiente do laboratório, sendo que todas as leituras correspondentes às amostras apresentaram valores sempre maiores que três vezes o "brancos analíticos".

A análise de duplicatas apresentou erros percentuais inferiores a 10%, exceto Cd (11%), Ni (13%) e Cr (15%). Os valores relativamente altos obtidos resultam (e são típicos) da análise de amostras com baixas concentrações de metais, onde uma pequena diferença entre pares de duplicatas, assume importância relativa muito alta.

A definição mais completa de metais potencialmente biodisponíveis em sedimentos pode ser encontrada em Campbell et al (1988), que reporta inclusive resultados de bioensaios com bivalves (correlações entre a concentrações dos metais pesados extraídos da forma acima descrita e o resultados de bioensaios).

4.3.5 - Mercúrio total

A abertura das amostras foi realizada a partir da pesagem de aproximadamente 2,0000 g de amostra sólida em um erlenmeyer de 250 mL, ao qual se adicionou 10 mL de água destilada, 50 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado, 15 mL de solução de permanganato de potássio 5 % p/v e 8 mL de persulfato de potássio 5 % p/v. A mistura foi aquecida por 2 horas a 95 °C. Após o resfriamento foi adicionado 3,0 mL de cloreto de hidroxilamônio 12 % p/v. A determinação de Hg foi feita em um espectrofotômetro de absorção atômica de vapor frio Buck Scientific 400-A, adaptado a um sistema FIA (flow injection system).

4.3.6 - Sulfetos

A metodologia adotada para a determinação de sulfetos volatilizáveis por ácido (SVA) foi: A amostra de sedimento foi pesada à úmido em um tubo de 40 mL, que foi imediatamente fechado. Em seguida, foi introduzido cerca de 10 mL de HCl 6 M, e conectada uma saída com N₂ gasoso, a fim de promover o arraste do sulfeto volatilizável até uma solução de Zn(OAc)₂, por um período de 20 minutos. Concluído o arraste, a solução foi ajustada para um volume de 25,00mL e os íons S²⁻ foram determinados por espectrofotometria, via análise por injeção em fluxo (FIA), utilizando-se o método do azul de metileno (Mozeto et al, 1989). Ensaios em branco foram realizados, sendo os valores negligenciáveis quando comparados com os resultados das concentrações das amostras.

4.3.7 - Potencial redox (E_H)

O valor do potencial redox das amostras de sedimentos foi estimado a partir da introdução de um eletrodo de platina combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl diretamente nas amostras de sedimentos. As leituras

foram consideradas após um tempo de estabilização de, pelo menos, 3 minutos.

A estabilidade de E_H foi verificada periodicamente através de leituras em uma solução padrão, denominada solução de ZoBell (Garrels & Christ, 1965). Os valores inferiores a 5 mV obtidos revelaram uma significativa performance do sistema eletroquímico.

4.3.8 - Taxas de sedimentação

A taxa de sedimentação foi obtida a partir da massa de material sólido depositado na secção de cada tubo das armadilhas após a retirada das mesmas. Após homogeneização, por processo gravimétrico um volume conhecido de água (250 mL) foi filtrado, utilizando-se bomba de vácuo, com membrana dupla de acetado de celulose MFS 457 mm e porosidade definida em 0,45 μm , secos e pré-tarados. Após o processo de filtração as membranas foram deixadas em estufas à 55 °C até peso constante, e então novamente pesadas em balança analítica. O procedimento foi realizado em duplicata, a fim de se manter a confiabilidade dos dados apresentados. Utilizando área e o volume do tubo e o tempo de coleta das armadilhas estimou-se a taxa de sedimentação em $\text{g/m}^2/\text{dia}$.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, serão discutidos os resultados das análises realizadas no material particulado em suspensão (MPS) e nos sedimentos, visando à determinação do conteúdo de metais na fração potencialmente biodisponível, nutrientes, sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), potencial redox (E_H) e mercúrio.

Para efeito de comparação, no que diz respeito aos metais pesados, foram adotados valores das concentrações de metais presentes no *folhelho médio mundial* (e.g., Turekian, 1961) (Tabela 4, pag. 31). Há no entanto, que se fazer uma importante ressalva à este respeito: os valores do *folhelho*

médio mundial referem-se à concentrações totais de metais e não à fração potencialmente biodisponível analisada neste trabalho. Isto equivale a dizer que, as concentrações aqui relatadas, representam apenas uma parcela do conteúdo total dos metais existentes nos sedimentos e no material particulado suspenso dos ambientes estudados.

Há também que se registrar que o uso dos valores do folheto médio mundial como referência neste trabalho, somente é feito devido a completa inexistência de concentrações de metais e nutrientes de uma matriz referência que mais adequadamente representasse o ambiente em estudo. Estudos futuros devem contemplar a coleta de sedimentos em camadas de profundidades que representem períodos pregressos às mudanças ocorridas na região em estudo para o uso como referência.

Para os demais analitos adotaram-se diferentes valores de ambientes que aqui são considerados referências, constantes na literatura (para os quais são citadas as principais bibliografias pertinentes).

5.1 - MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO (MPS)

5.1.1 - Nutrientes

5.1.1.1 - Nitrogênio total

A variação temporal dos valores da concentração de nitrogênio total (NT), expressas em percentagem, no particulado, está demonstrada nas Figuras 6, 9 e 12 (pag. 28, 29 e 30, respectivamente) e Tabela 1 - Anexo I.

As concentrações de nitrogênio para o ponto GU-101 se apresentam elevadas para o particulado suspenso coletado na armadilha de superfície e fundo (valores máximos de 1,63% e 1,47%, respectivamente no período das chuvas (janeiro/fevereiro-96), que decaem para valores muito mais baixos na estação das secas (julho/agosto com valores mínimos de 0,41% e 0,33%, respectivamente). Há uma forte correlação desta espécie química nutriente com o regime pluviométrico para este ponto (armadilha de

superfície $r=0,80$ e a armadilha de fundo $r=0,75$). O ponto GU-104 possui valores próximos do ponto GU-101, sua armadilha de fundo obteve melhor correlação que a armadilha de superfície ($r=0,89$ e $0,55$, respectivamente); observou-se um pico elevado na armadilha da superfície, de 1,98% nos meses de fevereiro/março. O menor valor encontrado foi de 0,64% no ponto GU-104 F nos meses de julho/agosto e com valor muito próximo deste no ponto GU-104 S de 0,69%, no mês de abril.

O ponto GU-106 possui valores menores do que os outros pontos amostrados e sua correlação com o período de chuvas também foi a menor dos pontos para este nutriente ($r=0,54$), apesar de se encontrar o valor máximo em janeiro/fevereiro-96 de 0,97% período de chuvas e valor mínimo no período de secas em julho/agosto de 0,21%.

No presente estudo foi adotado como valor de referência, a concentração de nitrogênio total encontrada por Esteves & Camargo (1982) nos sedimentos superficiais da *Represa Barra Bonita* (SP), estimada em 0,29%.

Pode-se considerar que os pontos amostrais estudados apresentaram concentrações superiores à referência com valores de 3 a 7 vezes maiores.

5.1.1.2 - Fósforo total

A distribuição sazonal dos valores de concentrações de fósforo total (PT) . expressos em percentagem (%), está demonstrada nas Figuras 7, 10 e 13 (pag. 28, 29 e 30, respectivamente) e Tabela 2 - Anexo I.

A variação temporal e espacial da concentração de fósforo nos pontos amostrados é muito pequena inclusive nos meses em que as concentrações de oxigênio dissolvido do fundo do reservatório eram baixas (abaixo de 2 mg/L), nos meses de janeiro a abril e dezembro (SABESP, 1997). Esta pequena variação anual é observada também na monitoração da coluna d'água, com valores médios de 0,027 mg/L de Ptotal (SABESP, 1997). As pequenas diferenças encontradas entre as armadilhas de

superfície e fundo indicam também que não houve ressuspensão de fósforo durante este período. O valor máximo encontrado foi de 0,33% no ponto GU-104 S nos meses de novembro/dezembro e valor mínimo foi de 0,12% ponto GU-106 F nos meses de janeiro/fevereiro-97.

Neste caso foram adotados como valor de referência, a concentração de fósforo total no valor de 0,069% conforme estudos de Ferreira (1993), Martinelli (1986), e Albuquerque (1992), respectivamente nos solos de várzea e lagos Amazônicos, solos de várzea, sedimentos de rios e igarapés da Amazônia e lagoas marginais do Rio Moji-Guaçu. Os valores encontrados na Represa Guarapiranga são de 3 a 5 vezes maiores que o valor de referência adotado, indicando um ambiente eutrofizado.

5.1.1.3 - Carbono total

A distribuição dos valores de concentração de carbono total (CT), expressos em percentagem (%) no material particulado, está demonstrado nas Figuras 8, 11 e 14 (pag. 28, 29 e 30, respectivamente) e Tabela 3 - Anexo I.

Os valores encontrados nos três pontos amostrais são comparáveis entre si e mostram uma diminuição após o final da estação das chuvas, apesar de não possuir correlação com o período hidrológico. A variação ao longo do ano foi mais acentuada no ponto GU-106.

Os resultados encontrados nas armadilhas de superfície nos pontos GU-101 e GU-104 são em geral maiores que os encontrados nas armadilhas de fundo. O valor máximo encontrado foi no ponto GU-101 S na primeira amostragem em janeiro /fevereiro-96 de 13 % e o menor valor também neste ponto, mas na armadilha de fundo (GU-101 F) de 3,9 % no mês de julho/agosto.

Para efeito de comparação adotou-se como valor de referência a concentração de carbono orgânico total obtido, pelo mesmo método analítico, nos sedimentos da *Represa Barra Bonita* (SP) que é de 0,30 % (Esteves & Camargo, 1982; Bevilacqua, 1996). Os valores de carbono

orgânico total coletados nos pontos do Reservatório Guarapiranga são de 60 a 100 vezes superiores à referência supracitada para todas as campanhas realizadas.

É importante, portanto, considerar que as elevadas concentrações de carbono total verificadas nas campanhas seguem o mesmo comportamento apresentado para os outros nutrientes, corroborando assim, o atual estado de eutrofização existente no reservatório do Guarapiranga.

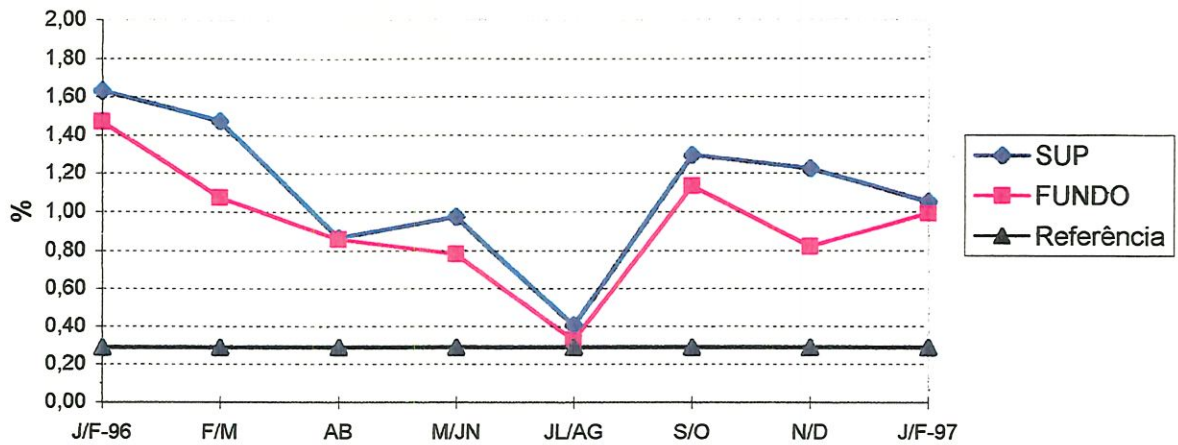


Figura 6 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total do material particulado suspenso no ponto GU-101 (%)

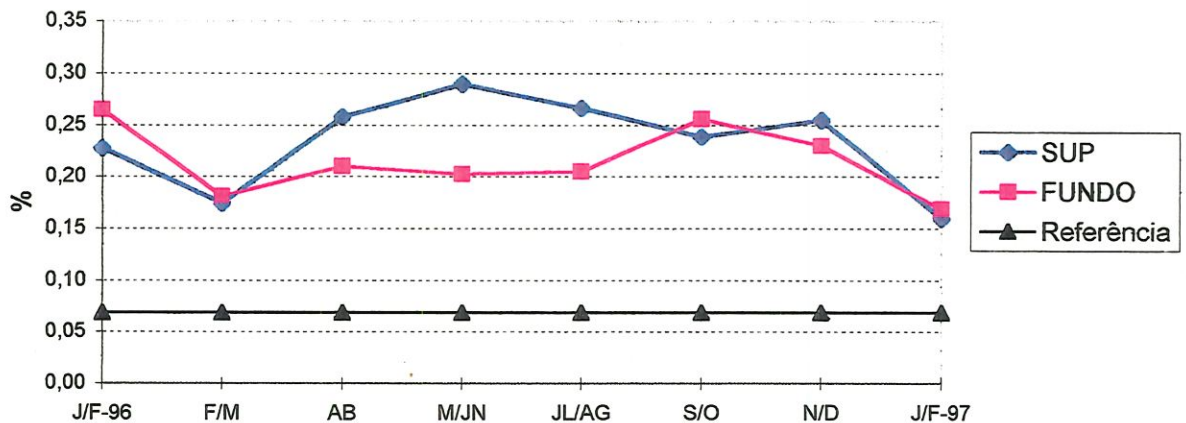


Figura 7 - Variação temporal das concentrações de fósforo total do material particulado suspenso no ponto GU-101 (%)

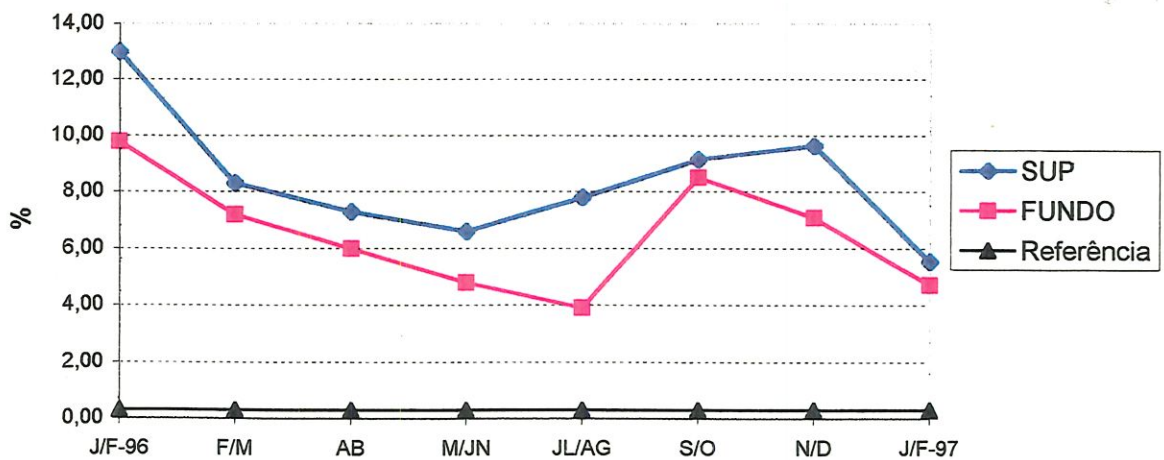


Figura 8 - Variação temporal das concentrações de carbono total do material particulado suspenso no ponto GU-101 (%)

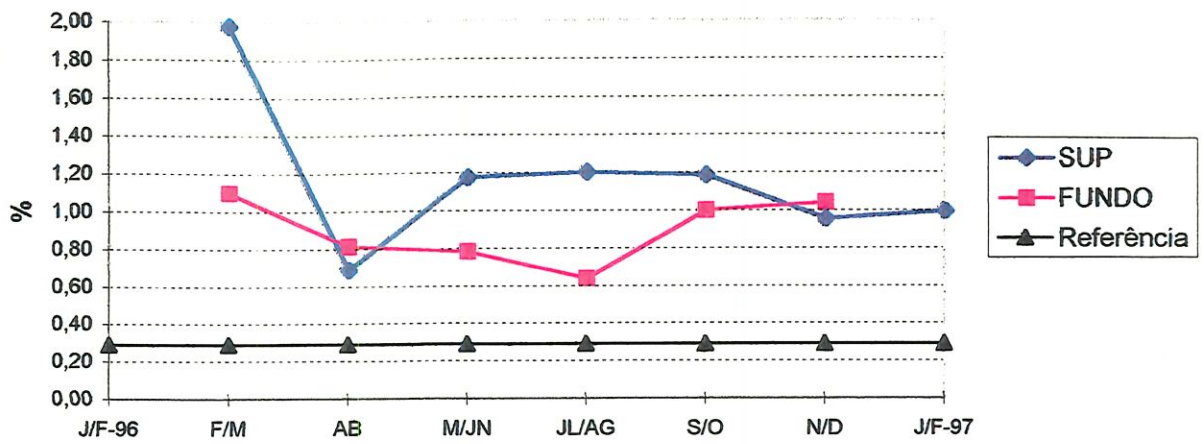


Figura 9 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total do material particulado suspenso no ponto GU-104 (%)

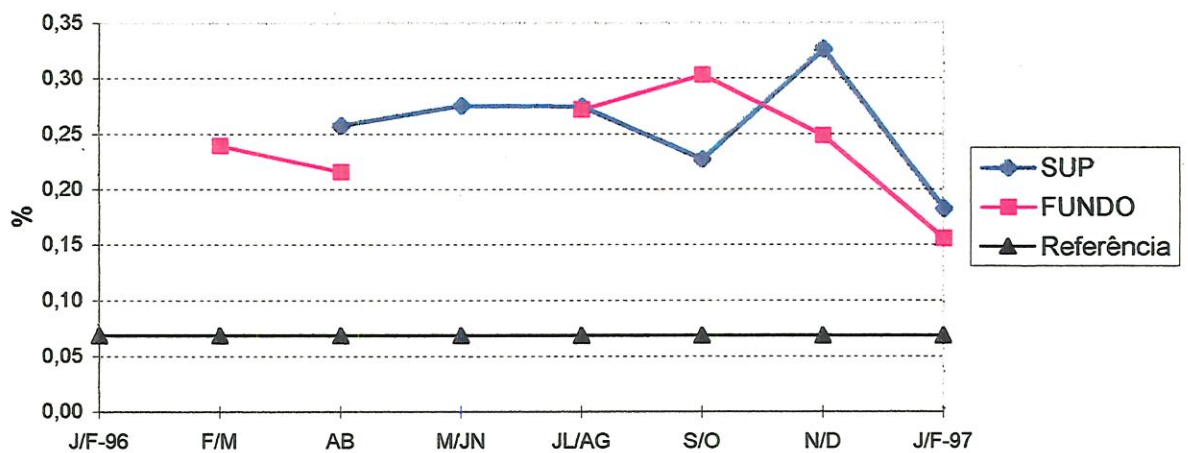


Figura 10 - Variação temporal das concentrações de fósforo total do material particulado suspenso no ponto GU-104 (%)

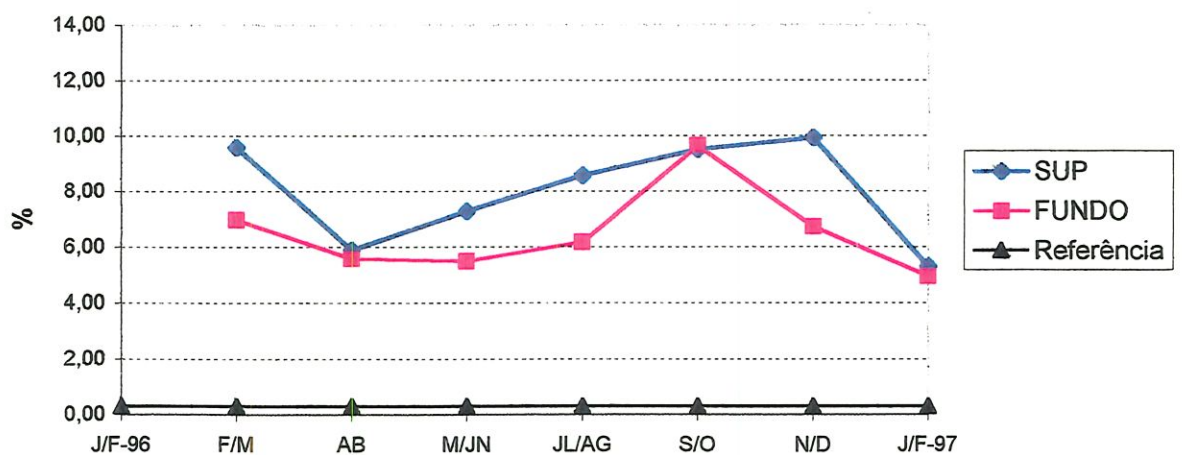


Figura 11 - Variação temporal das concentrações de carbono total do material particulado suspenso no ponto GU-104 (%)

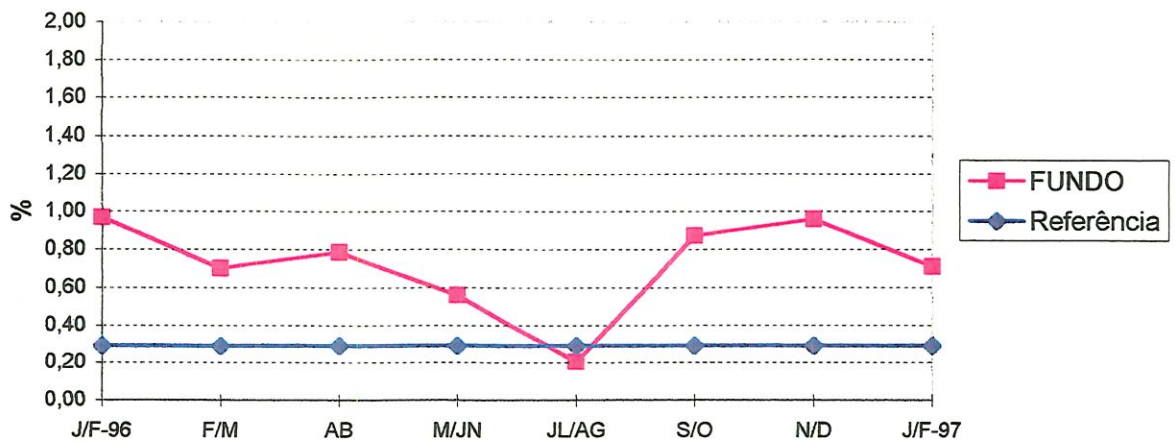


Figura 12 - Variação temporal das concentrações de nitrogênio total de material particulado suspenso no ponto GU-106 (%)

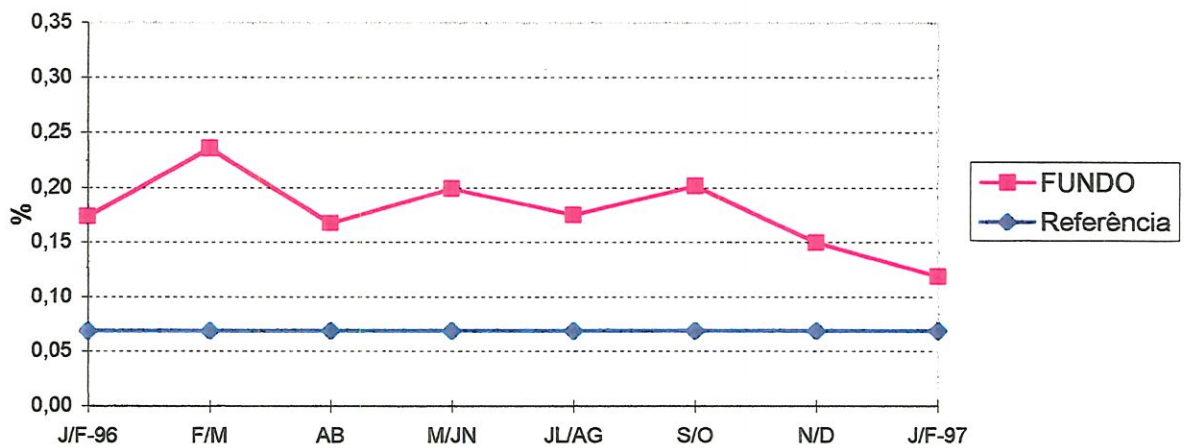


Figura 13 - Variação temporal das concentrações de fósforo total de material particulado suspenso no ponto GU-106 (%)

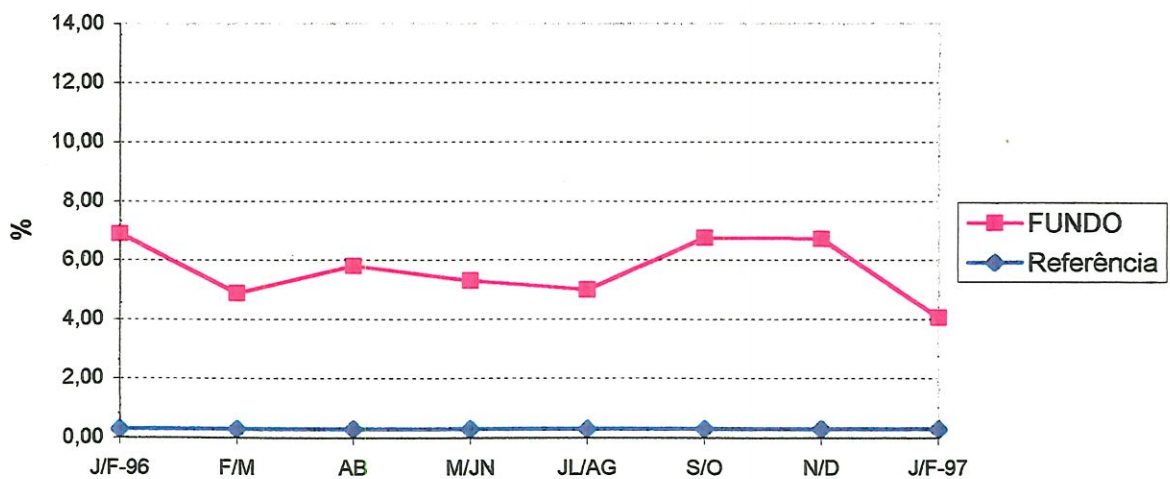


Figura 14 - Variação temporal das concentrações de carbono total de material particulado suspenso no ponto GU-106 (%)



5.1.2 - Metais pesados

A Tabela 4, a seguir, apresenta os valores de metais pesados do *folhelho médio mundial* adotado como referência (e.g., Turekian, 1961)

Tabela 4 - Valores do *folhelho médio mundial*

Metais	<i>Folhelho Médio Mundial</i> (mg/kg)
Cd	0.3
Cr	90
Ni	68
Pb	20
Cu	45
Zn	95
Hg	0.4

5.1.2.1 - Cobre

Os valores encontrados para a concentração de cobre nas armadilhas de superfície dos pontos GU-101 e GU-104 (Figura 15 e 21, pag. 35 e 37, respectivamente) e Tabela 4 - Anexo I) devem-se à aplicação do sulfato de cobre (CuSO_4), algicida aplicado na água para evitar a proliferação de algas, próximos a estes pontos. Concentrações elevadas, como 8170 e 8032 mg/kg foram encontradas, respectivamente nestes pontos, na armadilha da superfície nos meses onde detectaram-se as maiores concentrações de algas e onde foram aplicados maiores quantidades de algicida (janeiro e fevereiro-96), com valores de 54,5 e 75,7 ton, respectivamente (SABESP, 1997). No ponto GU-106 encontram-se valores menores, mas não negligenciáveis (ver Figura 27, pag. 39 e Tabela 4 - Anexo I).

As concentrações de cobre no MPS estão sempre acima do *folhelho médio mundial* (45 mg/kg) e das concentrações encontradas no sedimento de fundo, inclusive do ponto GU-106, que está distante das áreas onde há

aplicação de sulfato de cobre indicando assim uma contribuição da própria bacia do reservatório.

5.1.2.2 - Cádmio

Os resultados obtidos para a concentração de cádmio, em mg/kg, no particulado são encontrados nas Figuras 16, 22 e 28 (pag. 35, 37 e 39, respectivamente) e Tabela 5 - Anexo I.

Em geral as concentrações de cádmio nas armadilhas de superfície são maiores que as armadilhas de fundo.

O ponto que apresenta uma maior correlação com o regime pluviométrico para este metal é o GU-104, armadilha de fundo ($r=0,73$), enquanto que o ponto GU-101 possui uma grande variação durante o ano. Durante todo o período hidrológico de estudo encontrou-se um único valor abaixo da referência: na maioria das vezes encontraram-se, valores bem mais altos, o maior sendo de 3,9 mg/kg no ponto GU-104 S, correspondente a 13 vezes maior do que o *folhelho médio mundial* (Turekian, 1961). No ponto GU-101 encontrou-se um valor máximo de 2,8 mg/kg na armadilha da superfície e 2,3 mg/kg na única armadilha de fundo do ponto GU-106. Pelo fato do cádmio, assim como o chumbo, apresentarem elevada toxicidade a saúde humana, inclusive da própria biota, ressalta-se a importância de se realizar uma melhor avaliação desses metais na monitoração da Bacia do Guarapiranga.

5.1.2.3 - Cromo

As concentrações em mg/kg, deste metal obtidas em todos os pontos amostrados são encontradas nas Figuras 17, 23 e 29 (pag. 35, 37 e 39, respectivamente) e Tabela 6 - Anexo I.

A variação das concentrações desse metal é grande durante o ano e não apresentam correlação com o regime pluviométrico. Como a maioria dos

metais, os valores das concentrações das armadilhas da superfície são maiores que nas armadilhas de fundo.

Verifica-se, para o cromo, baixas concentrações quando comparadas às dos demais metais e, ainda, quando comparadas ao *folhelho médio mundial*. As maiores concentrações encontradas foram 10,80 e 18,30 mg/kg no pontos GU-101S e GU-104S, respectivamente nos meses de novembro/dezembro e 7,1 mg/kg no ponto GU-106 em abril. No entanto, valores próximo a zero e menores que o limite de detecção do método também foram encontrados.

5.1.2.4 - Chumbo

Os valores encontrados para a concentração de chumbo no material particulado, mostrados nas Figuras 18, 24 e 30 (pag. 36, 38 e 40, respectivamente) e Tabela 7 - Anexo I, foram significativamente elevados para os três pontos estudados, muito superiores aos valores de referência de ambientes não impactados (Turekian, 1961). No caso deste metal não há uma definição clara em relação as profundidades das armadilhas: para alguns meses são encontrados valores mais altos nas armadilhas de fundo e em outros meses, nas armadilhas de superfície. No caso do ponto GU-101 na armadilha de fundo encontram-se valores máximos de 630 mg/kg nos meses de fevereiro/março e no ponto GU-104 o valor máximo encontrado foi de 813,20 mg/kg na armadilha da superfície nos meses de julho/agosto. O ponto GU-106 obteve valor máximo de 501 mg/kg na sua única armadilha instalada (fundo).

A média dos três pontos amostrais do MPS é de 20 vezes maior que a média do valores obtidos por Turekian (1961), que correspondem as concentrações biodisponíveis e totais, respectivamente.

5.1.2.5 - Níquel

Como se pode ver nas Figuras 19, 25 e 31 (pag. 36, 38 e 40, respectivamente) e Tabela 8 - Anexo I, as concentrações obtidas para este metal, como os do cromo, são bem inferiores, quando comparados com o

folhelho médio mundial, com valor máximo de 42,1 mg/kg no ponto GU-106 nos meses de janeiro/fevereiro-96 e 39,5 e 31,1 mg/kg nos pontos GU-104 S e GU-101 S nos meses de setembro/outubro e fevereiro/março, respectivamente.

Para este metal as correlações com as chuvas foram boas, com exceção da armadilha de fundo do ponto GU-101. O ponto de melhor correlação foi o GU-104 nas armadilhas de fundo ($r=0,7$).

5.1.2.6 - Zinco

A maioria dos resultados obtidos para a concentração deste metal são menores que as concentrações do *folhelho médio mundial* (Figuras 20, 26 e 32 nas pag. 36, 38 e 40, respectivamente e Tabela 9 - Anexo I. Em alguns meses, como novembro/dezembro, encontraram-se valores máximos 151,4 mg/kg no ponto GU-104 S e em janeiro/fevereiro-97, 113 e 123 mg/kg no ponto GU-101 S e GU-106 F, respectivamente. Todos os pontos possuem boa correlação com o regime pluviométrico (GU-101, $r=0,7$ e GU-104, $r=0,5$), sendo o ponto GU-106 de melhor correspondência ($r=0,86$).

5.1.3 - Taxas de sedimentação de partículas

Os valores das taxas de sedimentação são mostrados nas Figuras 33, 34 e 35, pag. 41 e Tabela 10 - Anexo I. As taxas dos pontos GU-101 e GU-104 possuem comportamento similar, tanto para as armadilhas de fundo quanto as de superfície, sendo que dois picos são encontrados nos meses de fevereiro/março e maio/junho nas armadilhas de fundo que não se correlacionam com os dados de chuvas deste mesmo período (Figura 36 na pag. 42). Os valores máximos encontrados são de 40,51 e 27,62 g/m²/dia para os pontos GU-101 e GU-104 respectivamente nas citadas armadilhas. No caso do ponto GU-106, há um único pico no mês de fevereiro/março com o valor de 251,23 g/m²/dia, sendo este ponto o que possui maior correlação com as chuvas ($r=0,6$), que deve ser reflexo da influência do rio Embu-Guaçu, um dos principais afluentes do reservatório em estudo.

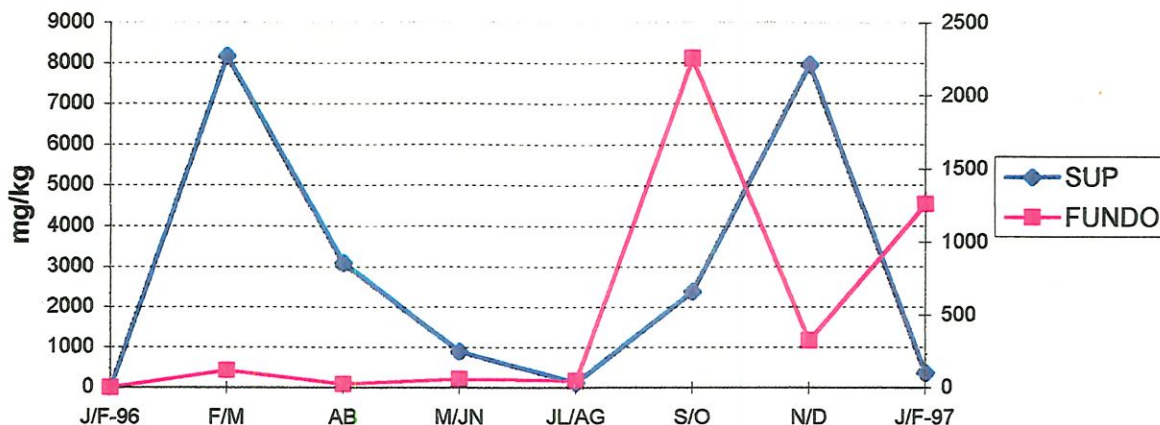


Figura 15 - Concentração de cobre do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)
*Folhelho Médio= 45 mg/kg

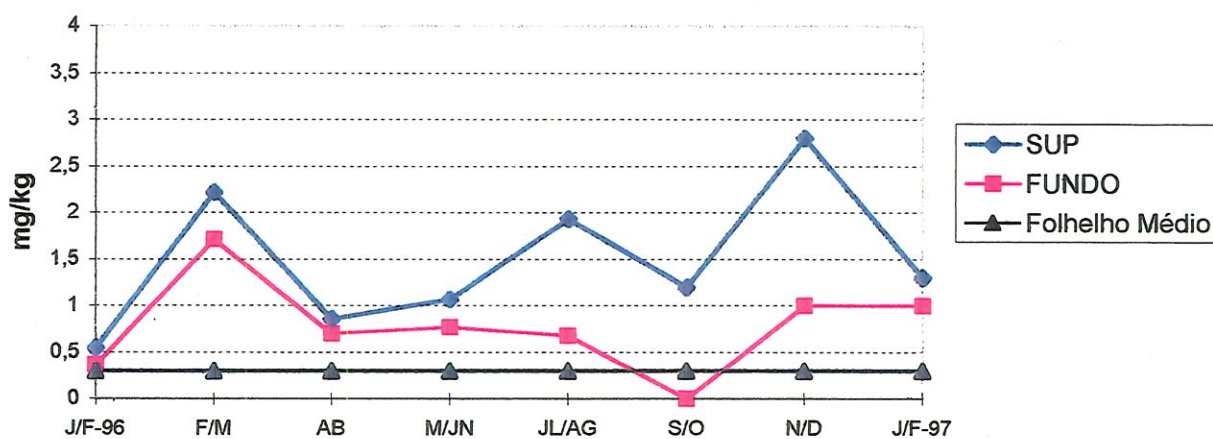


Figura 16 -Concentração de cádmio do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)

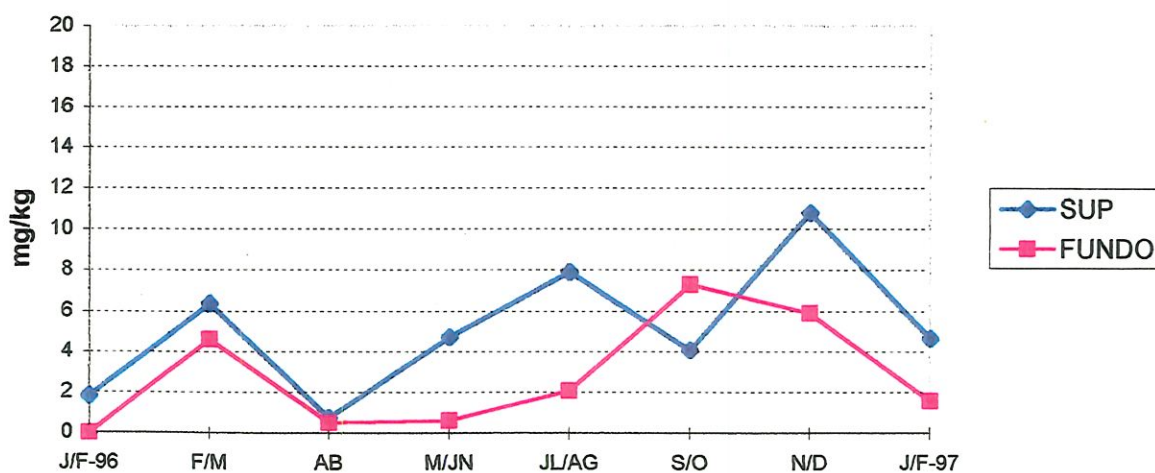


Figura 17 - Concentração de cromo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)
*Folhelho Médio= 90 mg/kg

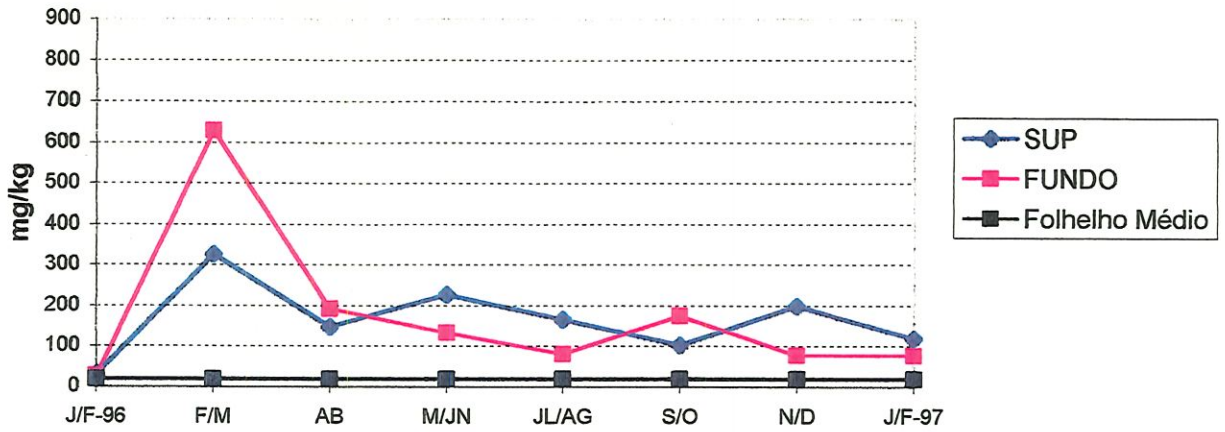


Figura 18 - Concentração de chumbo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)

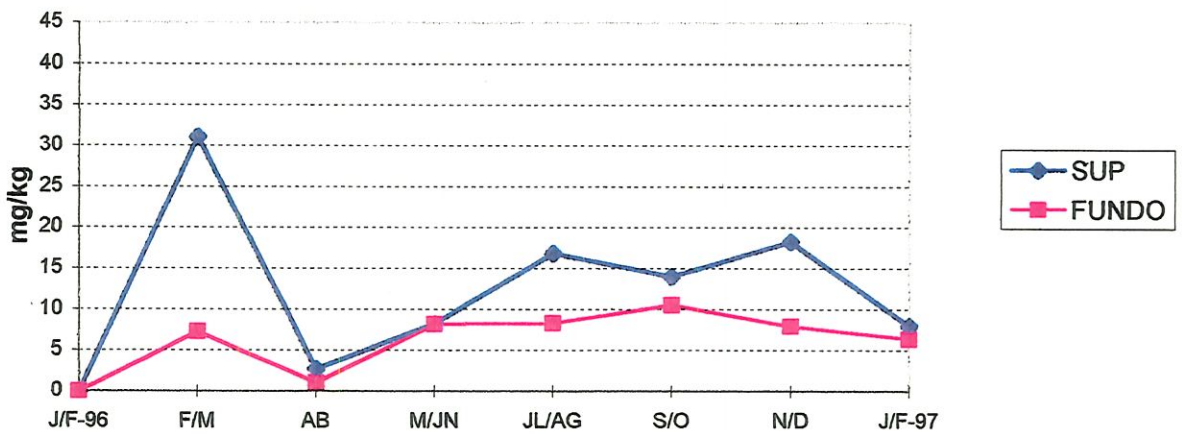


Figura 19 - Concentração de níquel do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)
*Folhelho Médio= 68 mg/kg

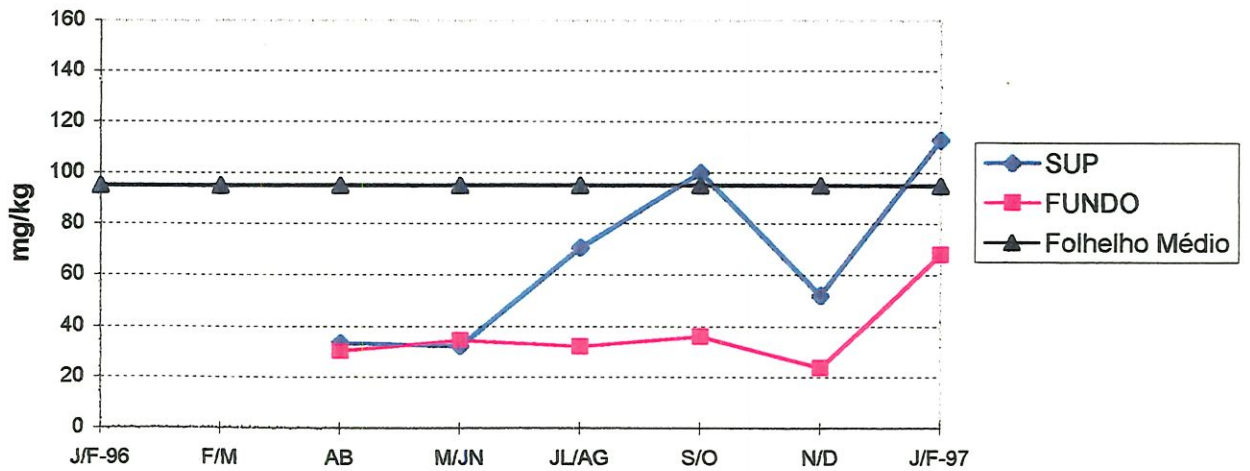


Figura 20 - Concentração de zinco do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-101(mg/kg)

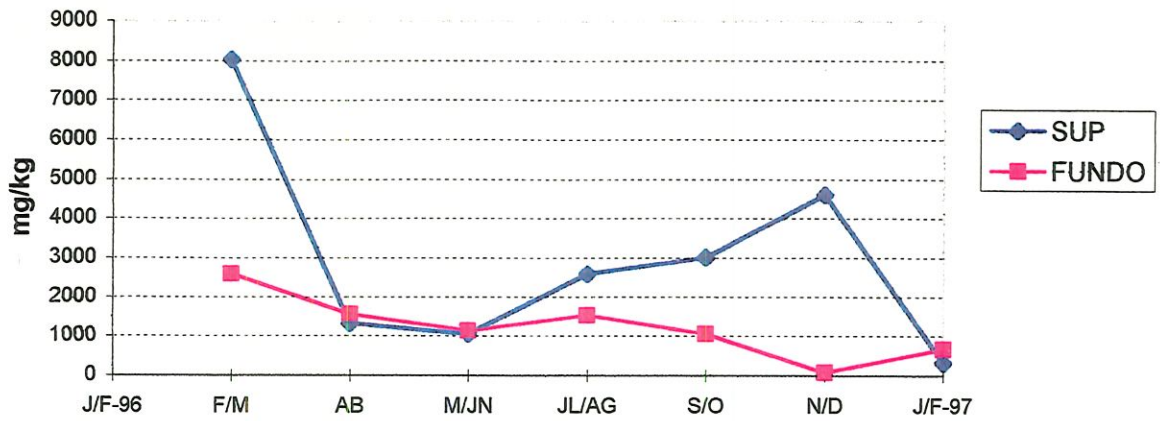


Figura 21 - Concentração de cobre do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)

*Folhelho Médio = 45 mg/kg

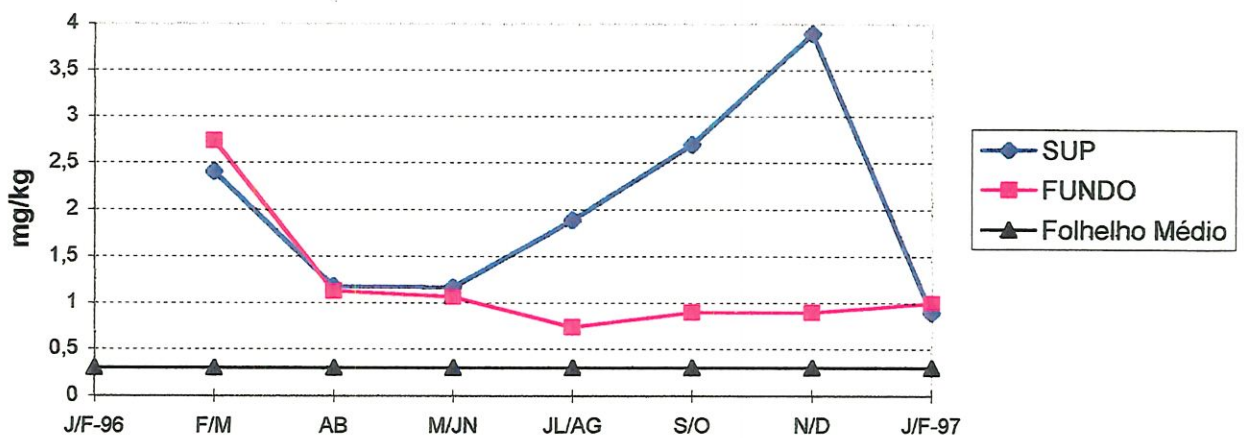


Figura 22 - Concentração de cádmio do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)

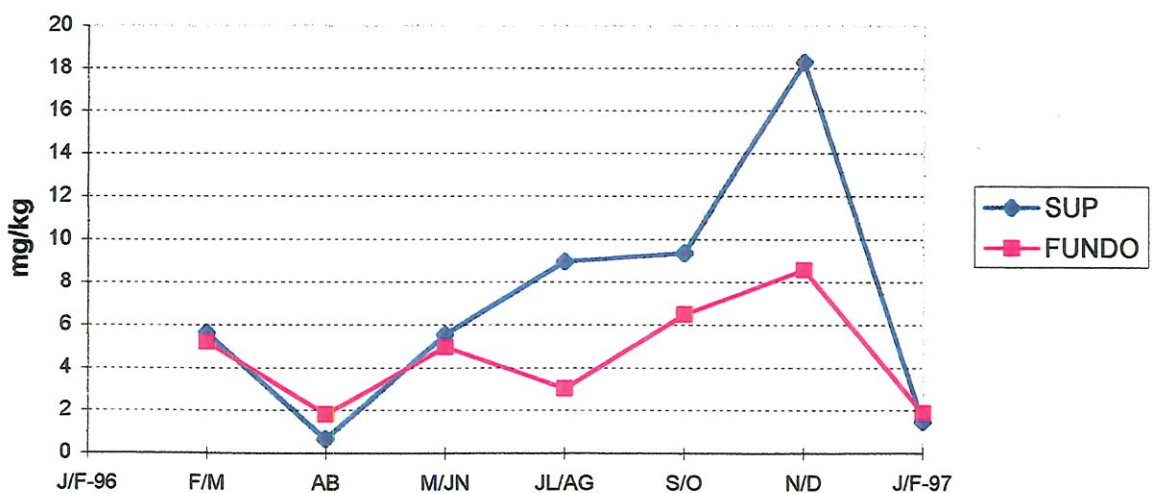


Figura 23 - Concentração de cromo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)

*Folhelho Médio = 90 mg/kg

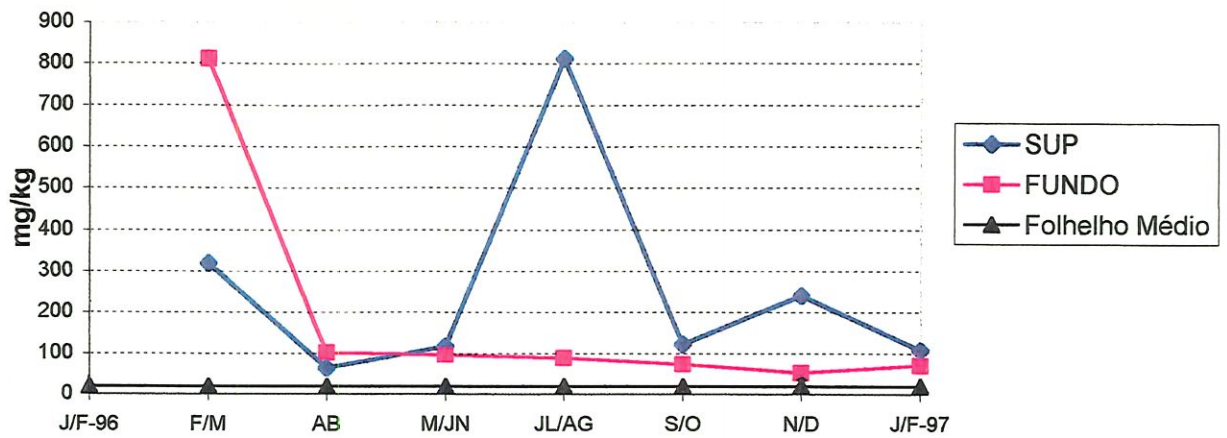


Figura 24 - Concentração de chumbo do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)

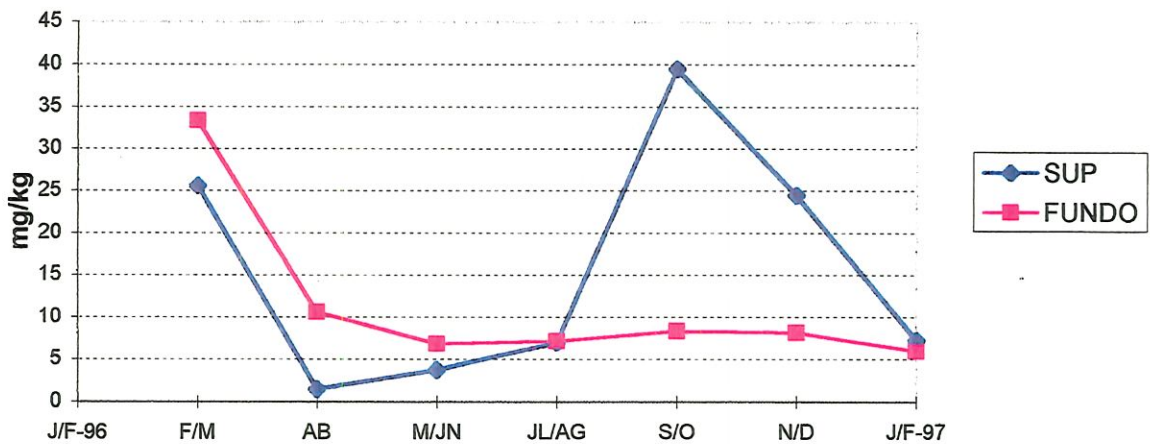


Figura 25 - Concentração de níquel do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)
*Folhelho Médio = 68 mg/kg

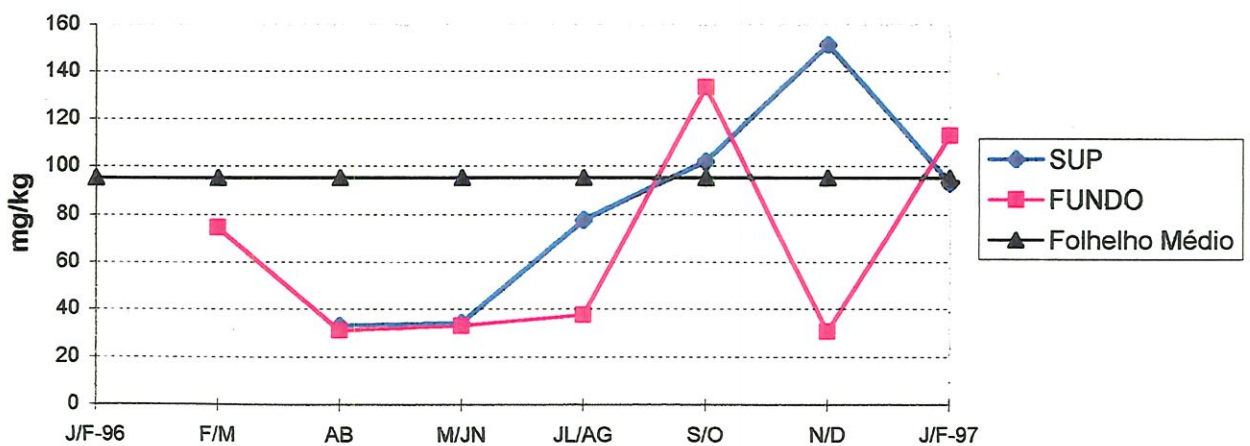


Figura 26 - Concentração de zinco do material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-104 (mg/kg)

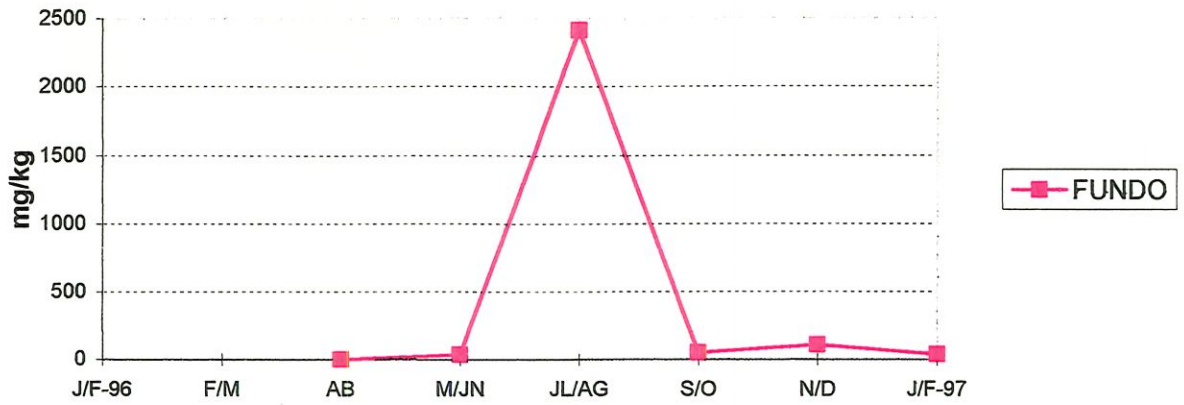


Figura 27 - Concentração de cobre de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)
 *Folhelho Médio = 45 mg/kg

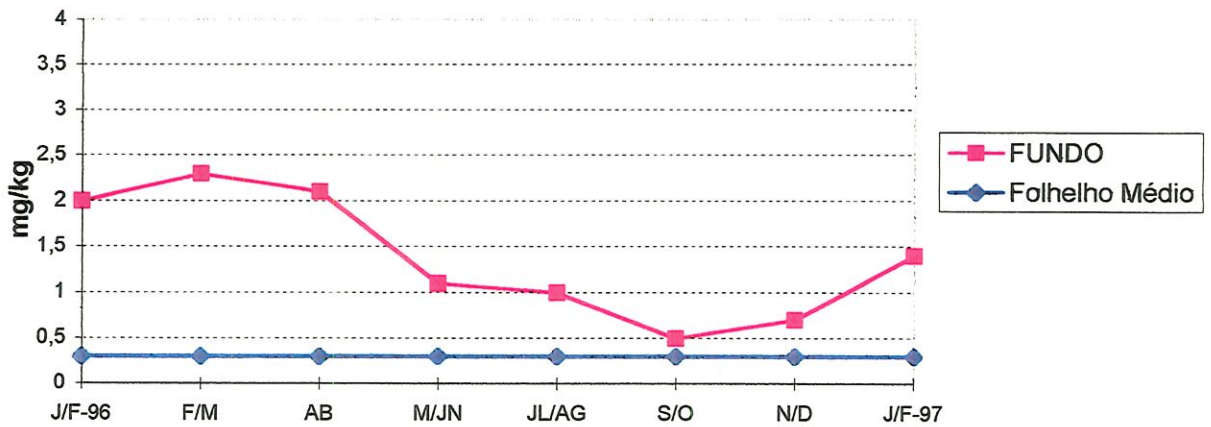


Figura 28 - Concentração de cádmio de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)

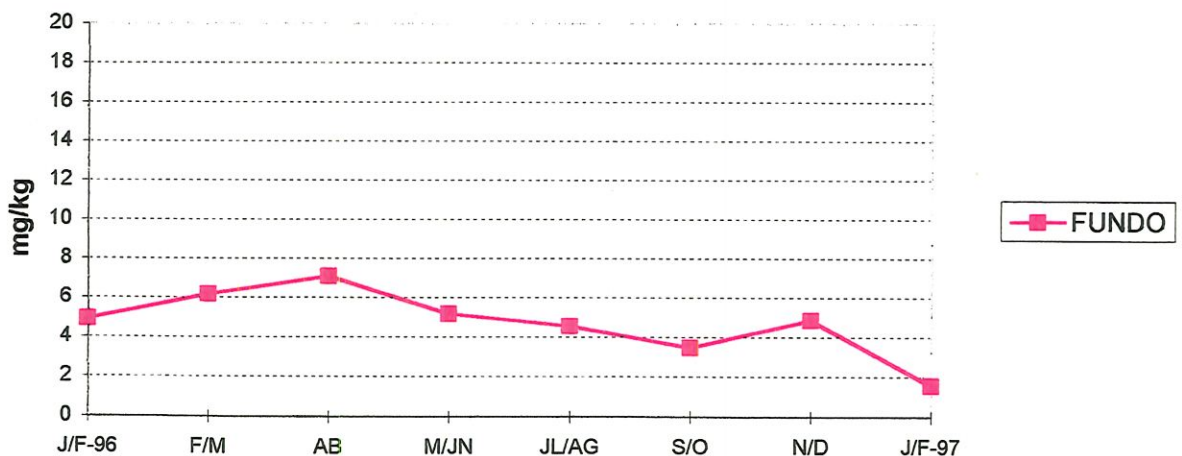


Figura 29 - Concentração de cromo de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)
 *Folhelho Médio = 90 mg/kg

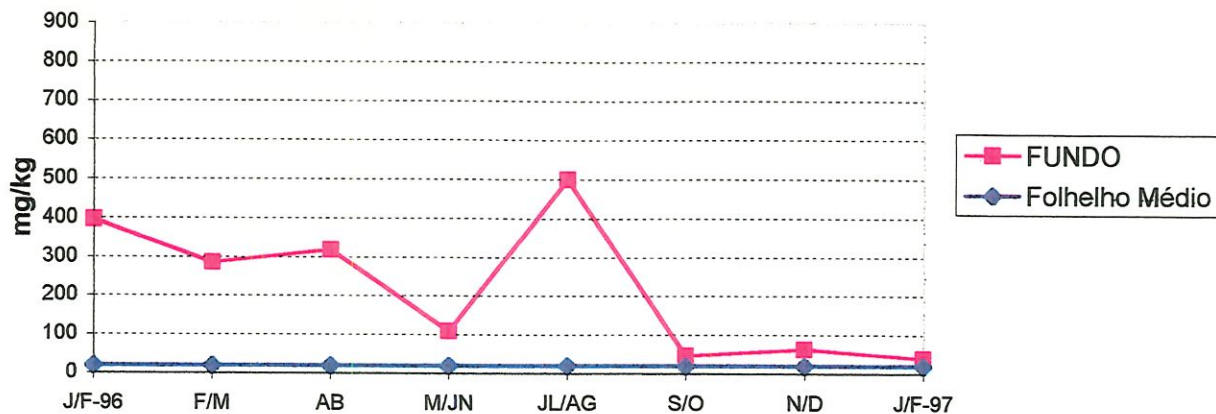


Figura 30 - Concentração de chumbo de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)

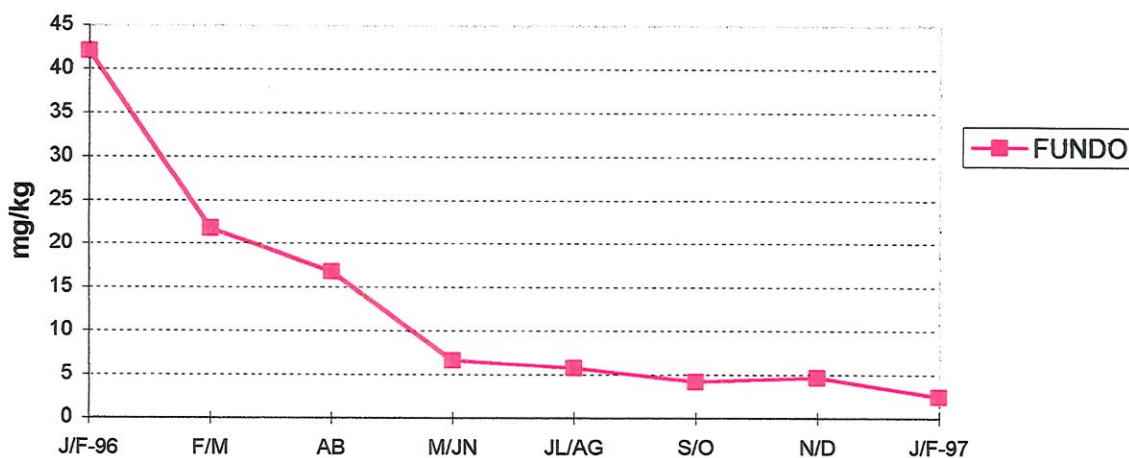


Figura 31 - Concentração de níquel de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)

*Folhelho Médio = 68 mg/kg

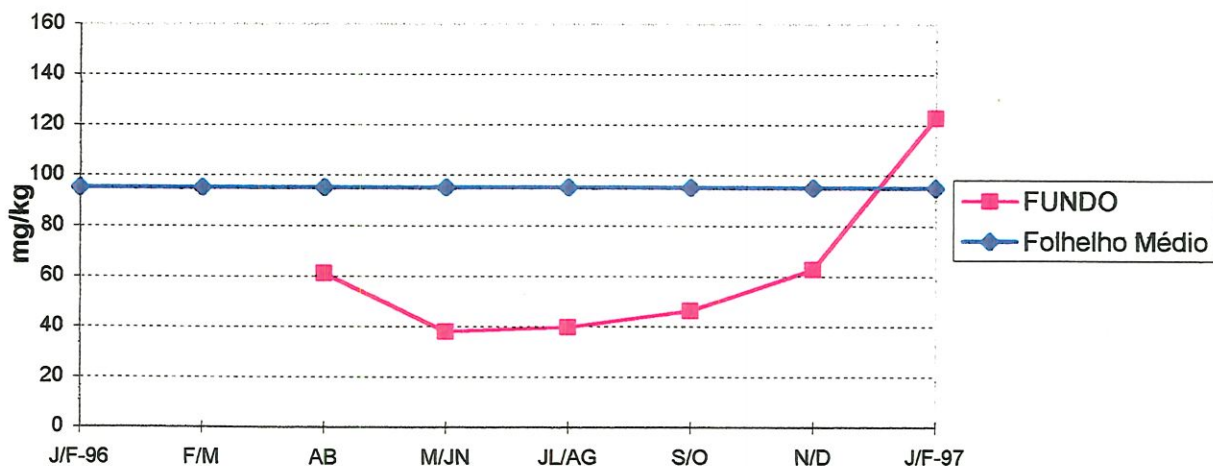


Figura 32 - Concentração de zinco de material particulado suspenso sazonalmente coletado no ponto GU-106 (mg/kg)

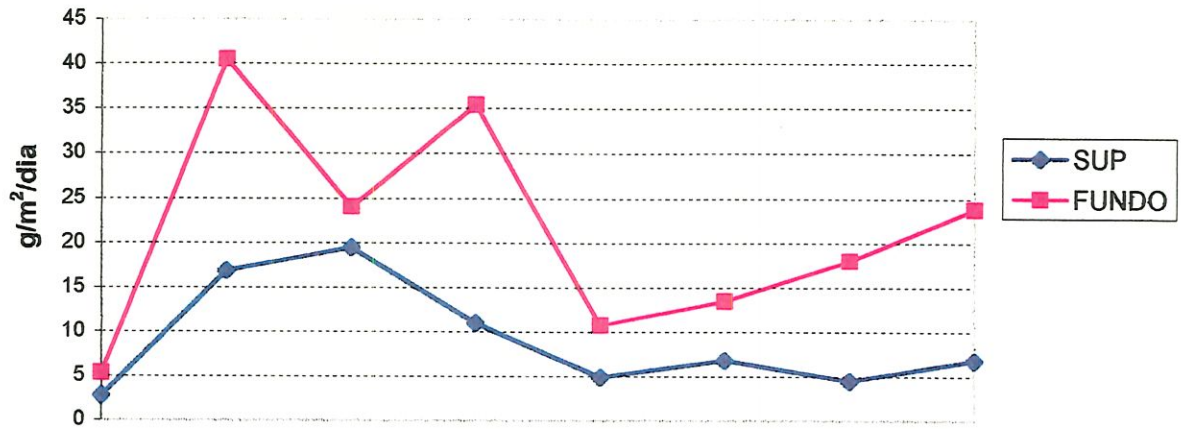


Figura 33 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no ponto GU-101 (g/m²/dia)

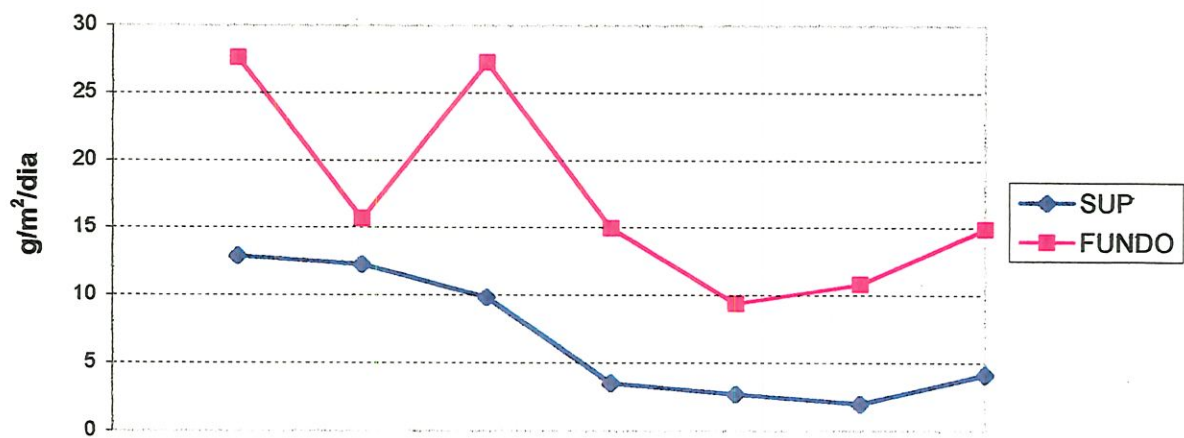


Figura 34 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no ponto ponto (g/m²/dia)

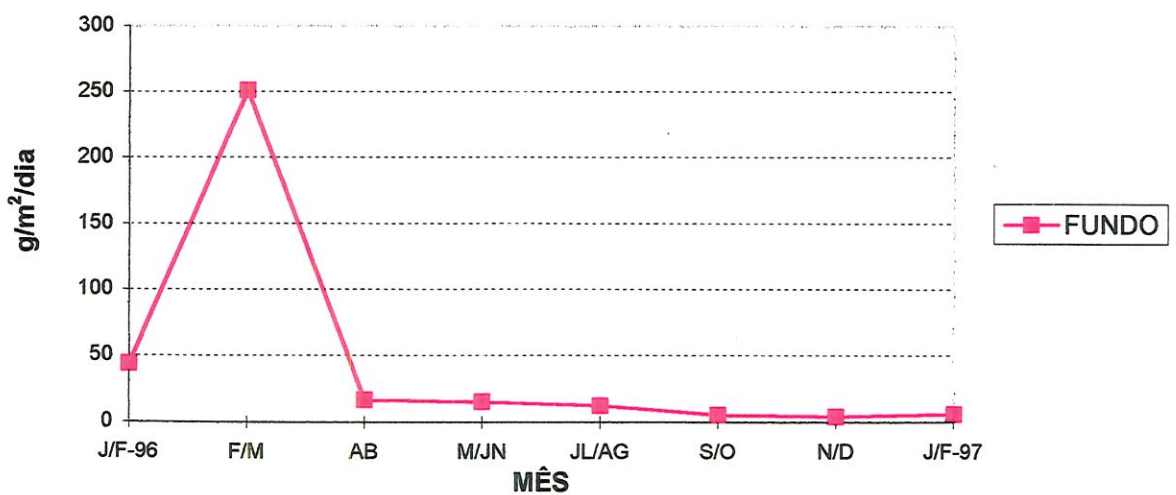


Figura 35 - Estimativa da taxa de sedimentação sazonalmente coletada no ponto GU-106 (g/m²/dia)

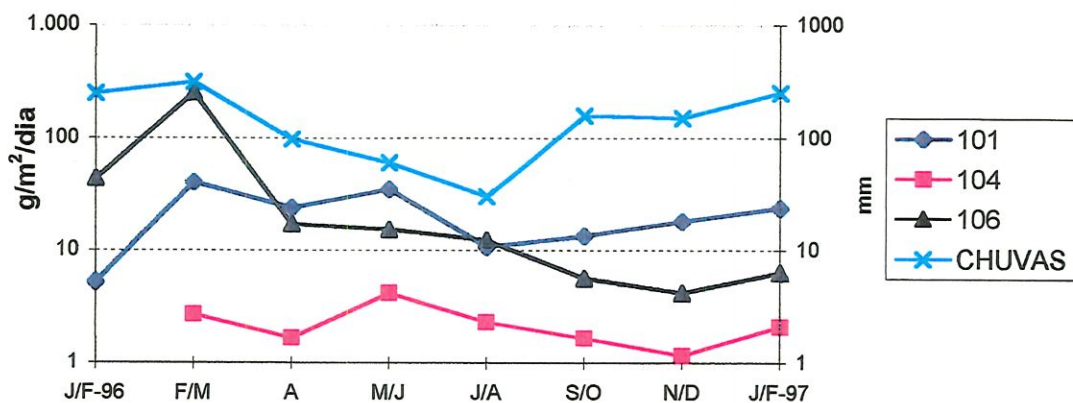


Figura 36- Correlação entre a variação sazonal das taxas de sedimentação e a distribuição de chuvas na bacia do reservatório do Guarapiranga

5.2 - SEDIMENTO

5.2.1 - Nutrientes

5.2.1.1 - Nitrogênio total

Como se pode observar na Figura 37 (pag. 46) e Tabela 1 - Anexo II as concentrações de nitrogênio total nos perfis de sedimentos de fundo tendem a aumentar das camadas mais profundas à superfície. A amplitude de variação nas concentrações dos pontos GU-101 e GU-104 estão muito próximas, variando de 0,31 a 0,77% e 0,32 a 0,89%, respectivamente, enquanto que o ponto GU-106, apresenta valores bem mais baixos que os outros pontos (variação de 0,27 a 0,36%).

Comparando-se com a referência já citada (Esteves & Camargo, 1982), as concentrações deste metal no sedimento de fundo são superiores no Reservatório Guarapiranga, chegando a valores próximos as da referência nas camadas mais profundas. No entanto, estes são inferiores aos encontrados para o MPS deste mesmo reservatório.

O valor máximo encontrado para a concentração do nitrogênio total no sedimento de fundo das represas Billings e Rio Grande (Mozeto, 1998_(c)) foi de 1,4 %, acima do valor máximo encontrado no Guarapiranga .

5.2.1.2 - Especificação do fósforo total

O perfil de sedimento de fundo para a concentração de fósforo total é muito semelhante ao do nitrogênio total, para todos os pontos (Figura 37 na pag. 46 e Tabela 1 - Anexo II), com valores similares, variando de 0,078 a 0,17 % no GU-101 e 0,074 a 0,17% no GU-104 e valores menores, de 0,040 a 0,069% no ponto GU-106.

Na comparação com a referência de 0,069% (Ferreira, 1993; Martinelli, 1986; e Albuquerque, 1992) verificou-se que este nutriente também apresentou valores superiores nas camadas mais superficiais (0-2 cm) e valores próximos nas camadas mais profundas do sedimento do reservatório estudado, com exceção do ponto GU-106 que apresentou valores menores em todo o perfil.

Neste caso as concentrações encontradas no sedimento são bem próximas às concentrações do MPS, com exceção do ponto GU-106 que apresentam concentrações menores às do MPS.

No estudo realizado por Mozeto (1998_(c)) nas Represas Billings e Rio Grande também foram encontrados valores máximos de fósforo total acima do *folhelho médio mundial*, com concentrações acima e próximos do Guarapiranga (0,49 e 0,17%), respectivamente.

A Tabela 5 permite ter-se uma boa perspectiva do alcance do significado da especificação de P realizada neste estudo (Figura 38 na pag. 47 e Tabela 2 - Anexo II). Pode-se dizer, mais uma vez, que se trata de um ambiente eutrofizado. A fração de P biologicamente disponível é elevada, em média 57% do P_{inorg} é $P_{Fe/Al}$ (potencialmente biodisponível). Em estudos desenvolvidos na Represa Billings e Represa Rio Grande, ambientes com grande influência antrópica, principalmente industriais (Mozeto et al., 1998_(c)), a biodisponibilidade de P é de 74 e 56%, respectivamente.

Tabela 5 - Percentual da fração de P potencialmente biodisponível do sedimento de fundo em relação ao P inorgânico (os valores em parênteses correspondem a média dos testemunhos).

Pontos Amostrais	$(P_{inorg}/P_{Fe/Al}) \times 100$
GU-101	50-62 (56)
GU-104	38-63 (56)
GU-106	55-64 (59)
Média	57

É importantíssimo registrar que a metodologia empregada para a extração do P associado ao Fe e ao Al (solução de NaOH diluída a frio) encontra-se validada por bioensaios (Engle & Sarnelle, 1990 que utilizam fitoplâncton como organismos alvos) como sendo a fração do P utilizada pelos citados organismos. Albuquerque (1992) e Mozeto & Albuquerque (1997) obtiveram excelente correlação entre o teor de colorofila "a" e a biodisponibilidade de P no particulado e sedimentos da lagoa do Infernã (EE de Jataí) o que corrobora este ponto acima mencionado.

5.2.1.3 - Carbono total

O perfil encontrado no testemunho de sedimento para o carbono total no ponto GU-106 é diferente aos encontrados para os demais nutrientes. Há uma diminuição das concentrações deste elemento das camadas mais profundas à superfície (até 2-4 cm) tornando-as maiores que os outros pontos (entre 10 a 14 cm) (Figura 37 na pag. 46 e Tabela 1 - Anexo II). A variação deste ponto foi de 3,6 a 3,1%, enquanto que dos outros pontos com perfis semelhantes aos outros nutrientes, aumentando das camadas mais profundas à superfície, foi de 2,6 a 4,5% no GU-101 e 2,3 a 5,0% no GU-104.

Os valores de CT do sedimentos de fundo são de 7 a 17 vezes superiores à referência (Esteves & Camargo, 1982; Bevilacqua, 1996), mas são quase a metade aos encontrados para o MPS. As máximas concentrações encontradas na Represa Billings e Rio Grande (Mozeto, 1998_(c)) foram de 13,9 e 9,2%, respectivamente, bem acima dos valores encontrados para o Guarapiranga.

5.2.2 - Metais pesados

5.2.2.1 - Cobre

As concentrações de cobre no sedimento da represa podem ser observadas na Figura 39 (pag. 51) e Tabela 3 - Anexo II. Os valores encontrados nos pontos GU-101 e GU-104 são bem maiores que do ponto GU-106, como era de se esperar, pois estes pontos sofrem maiores influências da aplicação do algicida sulfato de cobre (CuSO_4) na água.

Da profundidade de 12-16 cm para a superfície (interface água-sedimento), a concentração deste metal aumenta, com valores extremamente maiores que o valor de referência (Turekian, 1961), o que pode estar relacionado a aumento mais acentuado na ocupação e usos dos solos da bacia de drenagem ocorridas nas últimas décadas, aumento de entrada de nutrientes e à necessidade de se aumentar a aplicação de algicida devido a proliferação de algas. Os maiores valores encontrados foram 3103, 1970 e 49,3 mg/kg nos pontos GU-101, GU-104 e GU-106, respectivamente, até 4 cm de profundidade. O valor máximo na Represa Billings foi de 477 mg/kg (Mozeto et al., 1998_(c)).

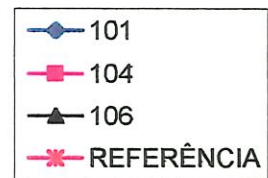
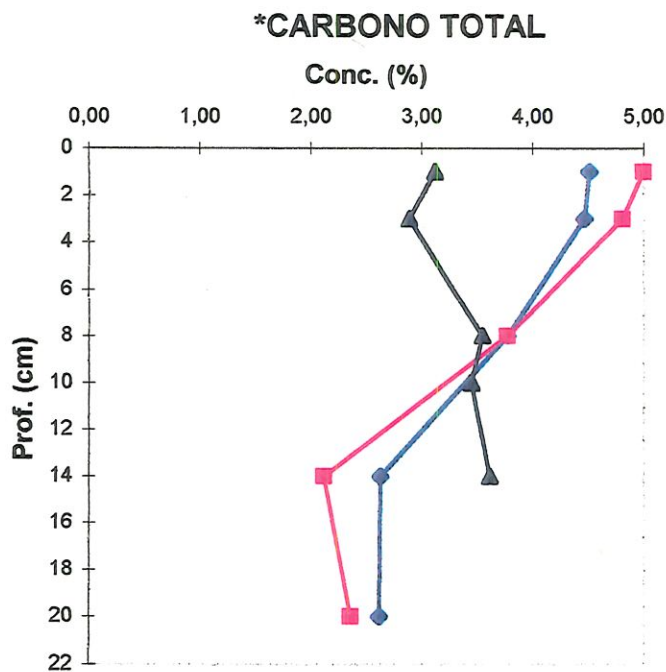
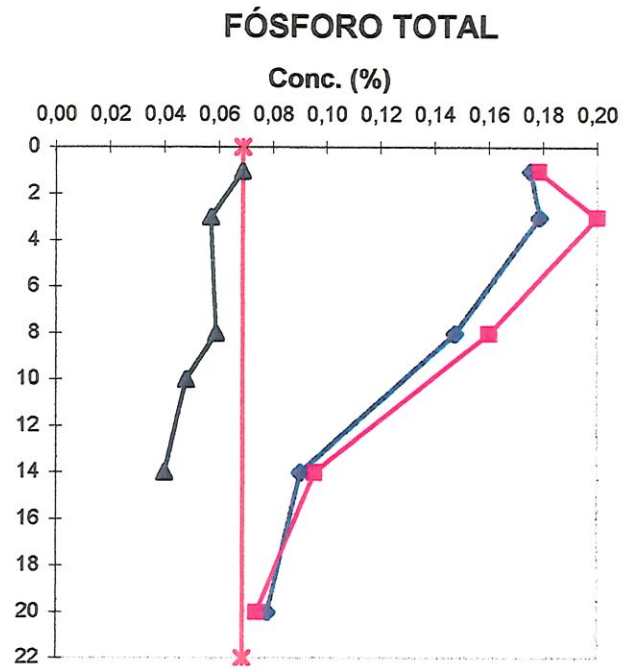
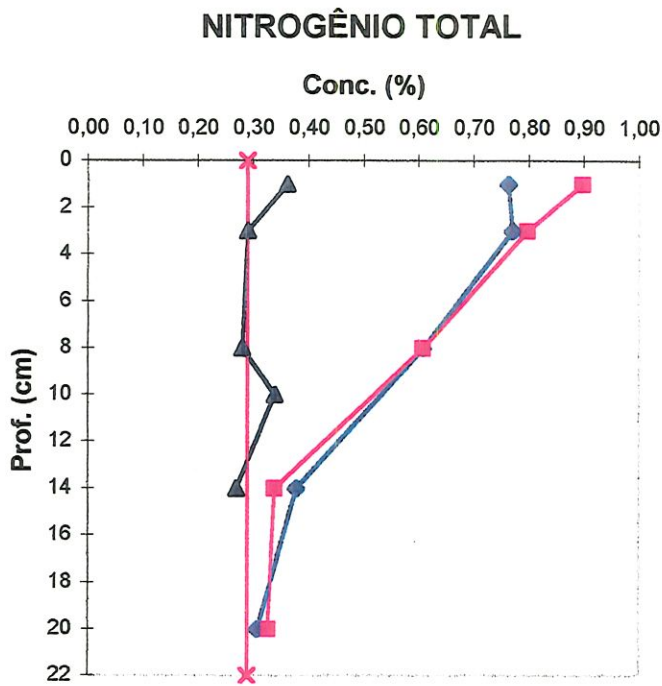


Figura 37 - Perfis de concentração de nitrogênio, fósforo e carbono total de testemunhos do sedimento (%)
 *Referência= 0,30 %

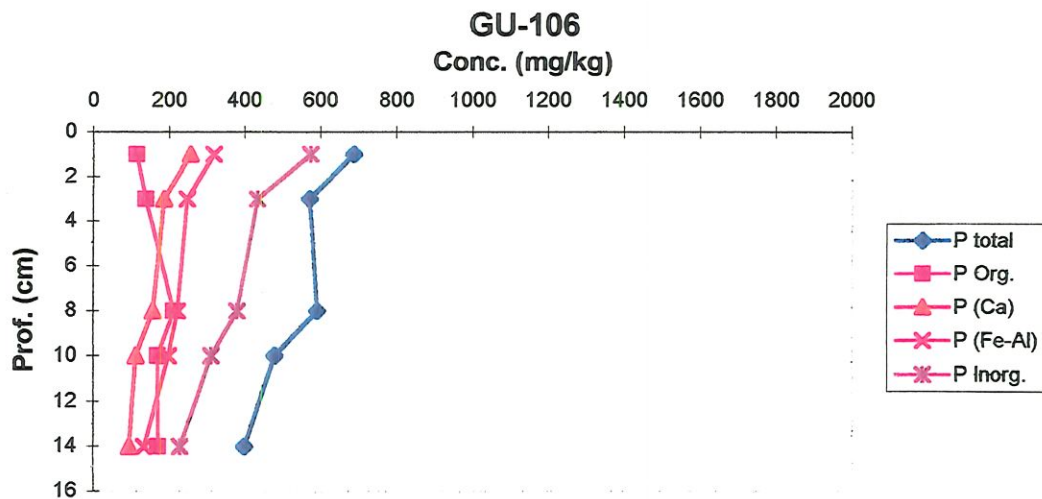
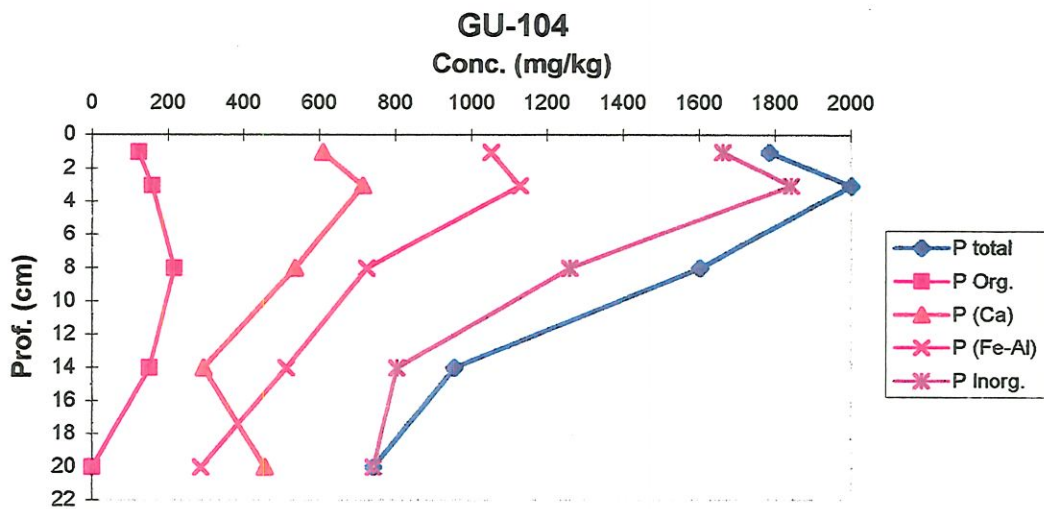
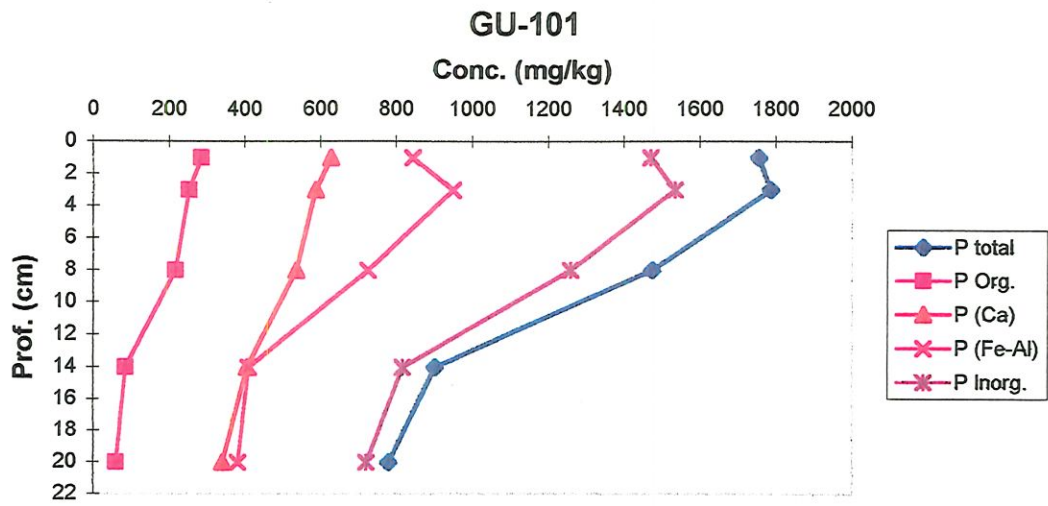


Figura 38 - Perfis da especiação do fósforo de testemunho do sedimento

5.2.2.2 - Cádmió

Como se pode ver na Figura 39 (pag. 51) e Tabela 3 - Anexo II, as concentrações de cádmio nos pontos GU-101 e GU-104 são muito semelhantes entre si e maiores que as do ponto GU-106, sugerindo uma contaminação pelos tributários que deságuam ao longo da represa, até a captação.

Os valores obtidos para este metal são maiores que o *folhelho médio mundial* (Turekian, 1961) em todos os pontos e há um aumento nestes valores com a diminuição da profundidade. A variação de valores nos pontos GU-101 e 104 são de 0,7 a 1,2 mg/kg enquanto que do ponto GU-106 foi de 0,5 a 0,7 mg/kg

Para este metal, as concentrações do MPS estão próximos, ou pouco acima das concentrações da camada superficial do sedimento de fundo.

5.2.2.3 - Cromo

Os perfis da concentração encontrados para o cromo (Figura 40 na pag. 52 e Tabela 3 - Anexo II) demonstram uma diferença entre os três pontos amostrados. Em geral o ponto GU-101 possui valores 2 vezes maiores que o GU-104 e este possui valores 3 vezes maiores que o GU-106.

Os valores obtidos para este metal estão bem abaixo ao *folhelho médio mundial* e dos valores encontrados no material particulado. Isto foi verificado também por Bevilacqua (1996) ao estudar amostras de sedimento do Tietê. Os valores variaram de 3,6 a 4,2 mg/kg no GU-101, 1,7 a 2,5 mg/kg no GU-104 e 1,0 a 0,7 mg/kg no GU-106 (houve uma diminuição de concentrações neste caso).

5.2.2.4 - Chumbo

A variação nos perfis do chumbo nos três pontos são semelhantes ao do cromo, o GU-106 apresenta menores valores, aumentando em GU-104 e por último o GU-101. Nestes dois últimos pontos verificou-se uma diminuição na concentração deste metal das camadas mais profundas à superfície, diferindo dos outros perfis obtidos para outros metais, enquanto que no ponto GU-106 não houve nenhuma variação. (Figura 39 na pag. 51 e Tabela 3 - Anexo II)

Comparando-se com a referência, os perfis dos pontos GU-101 e GU-104 apresentam valores de 96 e 77 mg/kg, respectivamente nos pontos abaixo de 12 cm, superiores ao do *folhelho médio mundial*. Entretanto, no caso do ponto GU-106 os valores são de 20 mg/kg, embora deve-se novamente frisar que tais resultados são referentes a extração leve. Sendo assim, não se pode desconsiderar a contaminação dos sedimentos neste ponto amostral por chumbo.

Os valores obtidos no sedimento também para este metal são bem menores que os do MPS.

5.2.2.5 - Níquel

Dentre todos os metais determinados até aqui, pode-se considerar que o níquel é o que apresenta os menores níveis, inclusive nos sedimentos de fundo, sugerindo haver uma menor entrada deste metal no reservatório, comparativamente aos outros. O seu comportamento não se difere da maioria dos outros metais, em relação aos pontos amostrais, com um aumento de suas concentrações da entrada do reservatório a captação e das camadas mais profundas à superfície e também possuem valores menores que o MPS. Os valores variam de 2,4 a 7,6 mg/kg no GU-101, 1,2 a 4,8 mg/kg no GU-104 e 0,2 a 1,7 mg/kg no GU-106 (Figura 40 na pag. 52 e Tabela 3 - Anexo II), bem abaixo ao da referência.

5.2.2.6 - Zinco

A tendência para um aumento dos teores das camadas mais profundas à superfície verificada em geral para todos os metais e pontos amostrais, também foi verificado no perfil de concentração do metal zinco, sendo que os valores obtidos nas amostras de superfície (0-2 cm) são muito maiores que nas camadas de maior profundidade, chegando a ultrapassar o valor de referência (95 mg/kg) e os valores encontrados no material particulado durante as campanhas (63 mg/kg em média). Abaixo de 4 cm de profundidade as concentrações diminuem a valores próximos ou abaixo do *folhelho médio mundial* e próximos ao encontrados no MPS. (Figura 40 na pag. 52 e Tabela 3- Anexo II). Os valores máximos encontrados, que estão na camada superficial (0-2 cm de profundidade) em todos os pontos, são 131, 102 e 96 mg/kg nos pontos GU-101, GU-104 e GU-106, respectivamente.

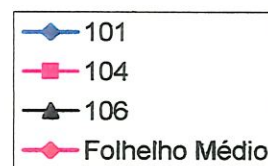
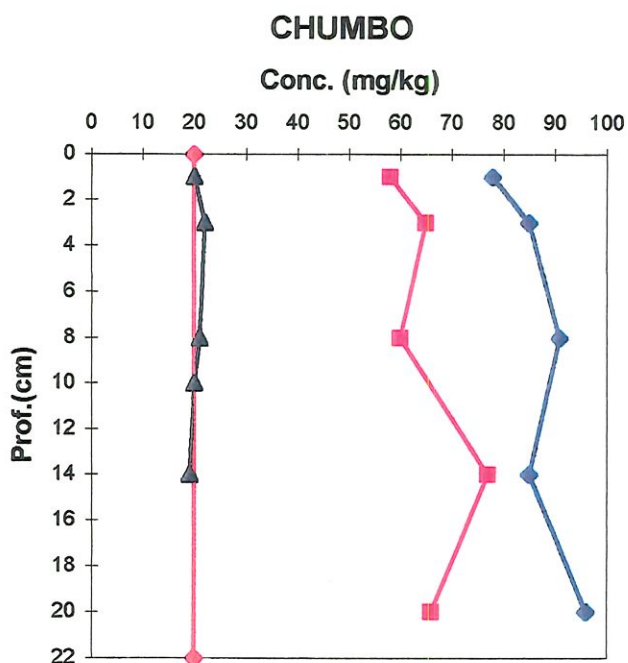
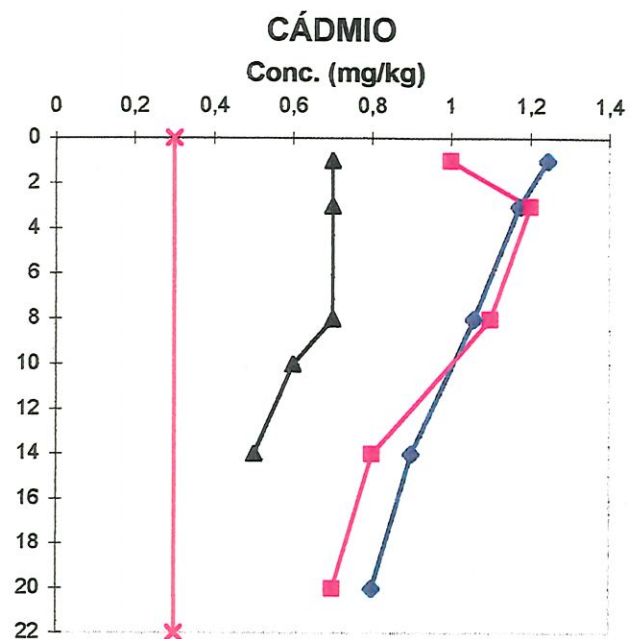
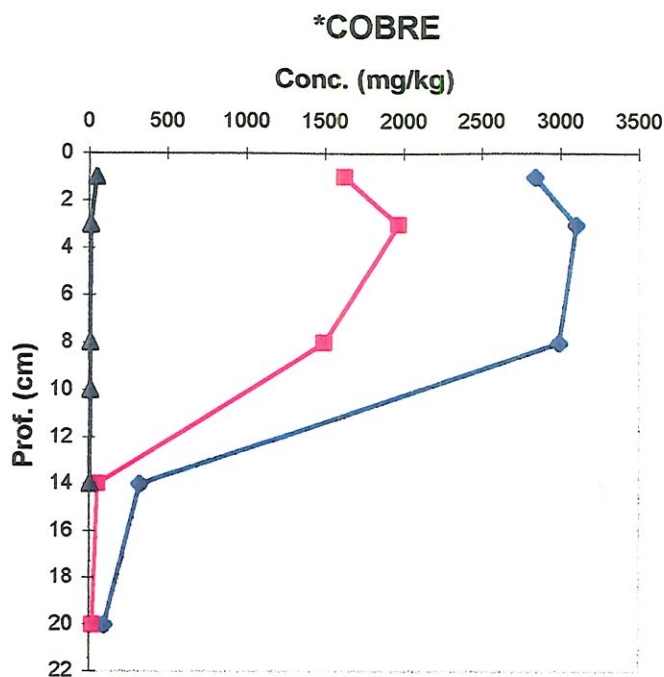


Figura 39 - Perfis de concentração de cobre, cádmio e chumbo potencialmente biodisponível de testemunhos do sedimento
*Folhelho Médio = 45 mg/kg

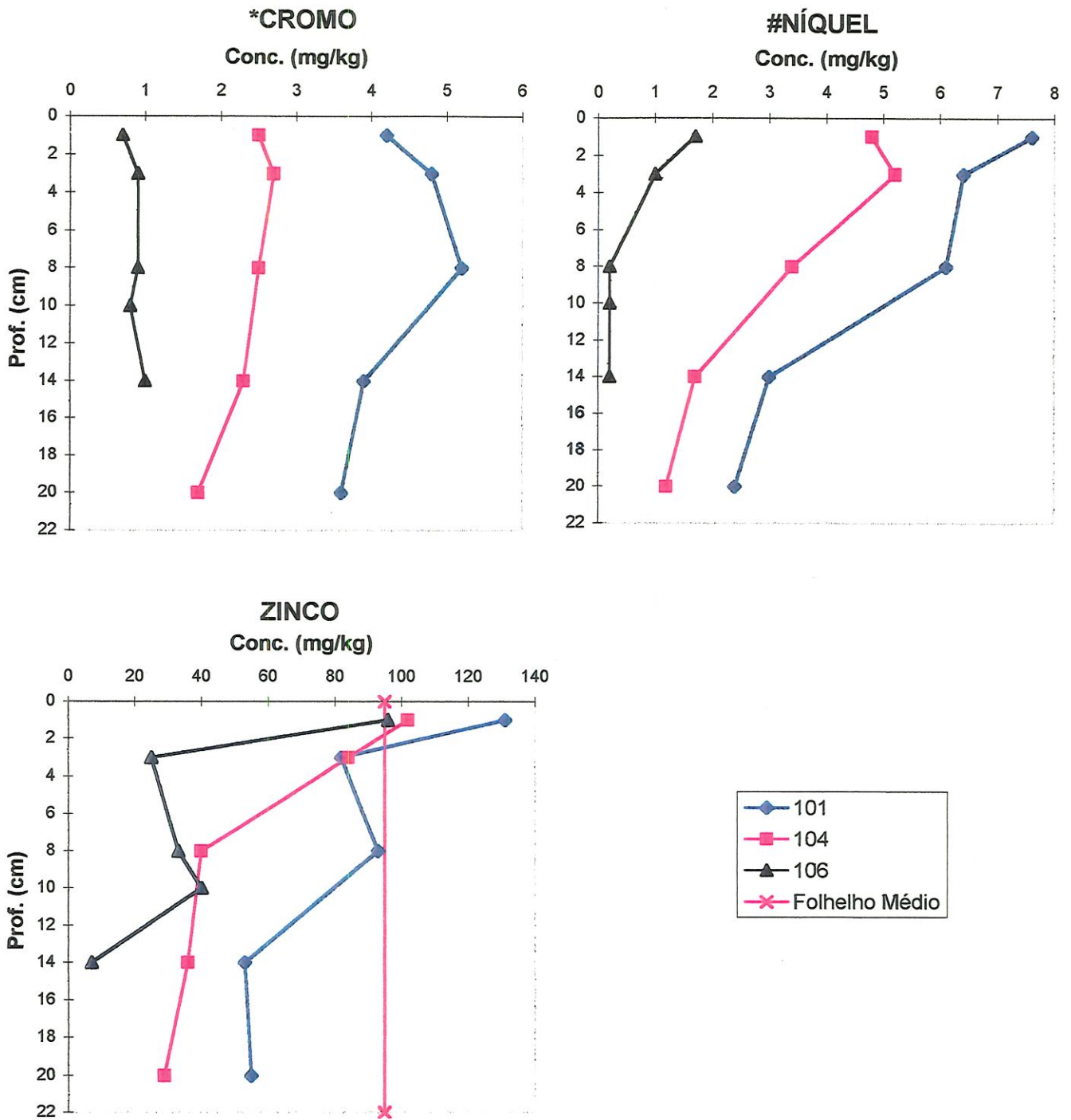


Figura 40 - Perfis de concentração de cromo, níquel e zinco potencialmente biodisponível de testemunhos do sedimento
***Folhelho Médio = 90 mg/kg**
#Folhelho Médio = 68 mg/kg

5.2.3 - Comentários entre a distribuição de nutrientes e metais do MPS e testemunhos de sedimento

O material particulado suspenso do reservatório do Guarapiranga apresenta-se, predominantemente, para diferentes metais estudados e pontos amostrais, mais ricos nesse elemento do que na camada superficial de sedimentos de fundo. Registra-se que esta tendência é oposta à observada por Mozeto et al. (1998^(c)) na Represa Billings, onde o compartimento sedimento de fundo constitui-se um 'acumulador' de elementos e se tornam mais ricos em metais que o MPS. Isto pode estar ligado à existência de um teor de oxí-hidróxidos de Fe, Al e Mn e de matéria orgânica particulada com maior capacidade de adsorção/complexação de metais pesados na represa do Guarapiranga. Tal tendência pode refletir, também as diferentes origens desses materiais de um ambiente para outro. A verificação ou a denegação desta hipótese somente poderá ser realizada com o desenvolvimento de estudos específicos.

Há que se registrar que a coluna d'água é um compartimento transiente (quando comparado ao compartimento sedimento de fundo, que é um compartimento muito mais estável) e portanto, como o MPS permeia a coluna d'água, seu comportamento é similar; ou seja, há uma transitoriedade e/ou variabilidade muito maior nas concentrações de espécies no MPS, isto, analisando a questão numa escala espaço-temporal. Um fator de enriquecimento maior ou menor, ou mesmo concentrações quase que idênticas de metais pesados e outras espécies entre o MPS e o sedimento de fundo, ou ainda, situações em que os MPS são, predominantemente, mais pobres em metais pesados que os sedimentos (como parece ser o caso da Represa Billings; Mozeto^(c) et al., 1998), podem ocorrer naturalmente nos ambientes em questão.

Outro aspecto importante neste contexto é que as amostras de MPS lacustres são, por força do método de coleta empregado neste estudo, integradas no tempo e muitas vezes, as concentrações de metais pesados são explicadas pelo sinergismo entre fontes desses elementos (naturais X

antrópicas), muitas delas agindo temporalmente de forma discreta (ou aleatória e/ou eventual, como o descarga de efluente não tratados de forma difusa ou pontual).

Em geral, as concentrações de metais pesados dos sedimentos e MPS ultrapassam aquelas do *folhelho médio mundial* e mais importante - lembrando que as concentrações medidas neste trabalho referem-se a *metais potencialmente biodisponível* (MPB) ou *fracamente ligados* (extraídos por HCl 0,1 M e a frio) enquanto que as do *folhelho médio* são concentrações totais (obtidas sob condições extremamente drásticas de temperatura, concentração da mistura ácida extratora e pressão) - pode-se, afirmar que o ambiente é impactado e que os metais pesados representam um significativo risco para a manutenção da qualidade da coluna d'água desse ambiente.

As concentrações de nutrientes encontradas nos testemunhos de sedimento possibilitam caracterizar-se o avançado processo de eutrofização deste reservatório. Os níveis de nutrientes encontrados superam aqueles encontrados em ambientes naturais, e vale inclusive ressaltar a importância de estudos relacionados ao processamento dessas espécies químicas ao longo do tempo, o que certamente auxiliará a implementação de um modelo sazonal de nutrientes neste reservatório.

Os perfis de metais pesados da Represa Guarapiranga possuem níveis compatíveis com os encontrados na Represa Rio Grande, mas não tão impactado como da Represa Billings (Mozeto et al., 1998^(c)). A evolução histórica da contaminação da Billings caracteriza-se muito peculiar e diferentemente das outras duas represas devido ao seu uso, desde praticamente sua criação, como um reservatório de regularização de vazão de água para a produção de energia elétrica da Usina de Cubatão através da reversão do fluxo de água do Rio Pinheiros, com alta carga de contaminantes (atualmente, somente feito no controle de cheias). Os perfis de metais do sedimento Billings mostram, em função disto, uma acentuada diminuição na concentração numa camada de "sedimento novo", de 0-12 cm de profundidade, muito rica em C, N e P e provavelmente coincidente com a

interrupção do bombeamento (1993), que soterra camadas mais profundas e mais contaminadas. As outras duas represas tem perfis de concentrações que mostram aumentos nas camadas mais superficiais, provavelmente coincidindo com o intensivo uso e ocupação dos solos das bacias hidrográficas que marca o início da era industrial no Brasil (Mozeto et al., 1998^(c)).

5.2.4 - Mercúrio

O perfil de concentração de Hg mostrados na Figura 41 e Tabela 4 - Anexo II, referem-se ao Hg total (extração com misturas de ácidos fortes e outros reagentes que destrõem a matéria orgânica) de testemunhos de sedimentos coletados na captação da represa Guarapiranga (GU-101).

Pode-se depreender que a concentração de Hg total tem um pico na profundidade de cerca de 15 cm no sedimento. Considerando-se o valor de referência ou basal (*folhelho médio*) que, aqui convencionou-se usar o valor de 400 µg/kg (Turekian, 1961), o pico observado (cerca de 100 µg/kg) é muito inferior.

Outras referências foram obtidas para os valores encontrados, no sentido de se valorar se eles são altos e o que, eventualmente, significariam do ponto de vista ecotoxicológico. Por exemplo, o intervalo de valores de concentração de Hg total de desastres ecológicos como os medidos em Minamata, Japão que foram de 22 - 60 ppm (A. C. Barbosa - *comum. pessoal*). Valores obtidos nos estudos da represa Billings estudado por Mozeto et al.(1998^(a)) de 0,25 ppm e intervalos de valores medidos nos sedimentos de Estuário de Santos (0,2 - 1,2 ppm) são similares aos valores encontrados no Guarapiranga (0,11 ppm). Há de se considerar também que o limite de tolerância biológica (LTB) para sedimentos que é de 1 ppm (A. C. Barbosa - *comum. pessoal*).

Do ponto de vista ecotoxicológico, sabe-se que as concentrações de Hg associadas à fração areia são muito baixas (1 ppb) enquanto que, aquelas encontradas em sedimentos ricos em matéria orgânica, são bem

mais altas (Reeder et al.,1979). Há que se considerar neste contexto que a liberação de Hg do Rio Ottawa no Canadá é de 0,1 - 10 ng.cm⁻².dia⁻¹ (Kudo et al.,1975 apud Reeder et al.,1979). No entanto, a avaliação real da ecotoxicidade de Hg em ambientes aquáticos só pode ser feita inequivocamente, com base em bioensaios específicos com a fauna local.

O perfil de concentração de Hg total do Guarapiranga é bastante característico, embora os valores sejam menores que os do FM (Turekian, 1961). A explicação do mesmo, especialmente do pico, poderia ser melhor alcançada se fosse conhecida a geocronologia dos sedimentos do ambiente em questão. A geocronologia de ²¹⁰Pb permite uma retroação no tempo e dependendo evidentemente das taxas de sedimentação e do comprimento do testemunho coletado, por um período da ordem de 100-120 anos, o que seria de extrema utilidade para o estudo em questão.

No entanto, pode-se afirmar que , apesar de que não seja possível com os dados deste estudo, desvendar as razões, há uma acentuada diminuição nas concentrações de Hg nos 12-14 cm mais superficiais do ambiente estudado. (Figura 41).

Coletas de amostras do sedimento para mercúrio potencialmente disponível de Hg (extração por HCl 0,1 M) foram realizadas no Guarapiranga em meses posteriores a este estudo. Os valores encontrados foram muito baixos, de no máximo 11,5 µg/kg nos dois primeiros centímetros do ponto GU-106, muito abaixo da referência que é de 400 µg/kg, valores próximos ao do Guarapiranga foram encontrados na Represa Billings (Mozeto et al., 1998_(a)).

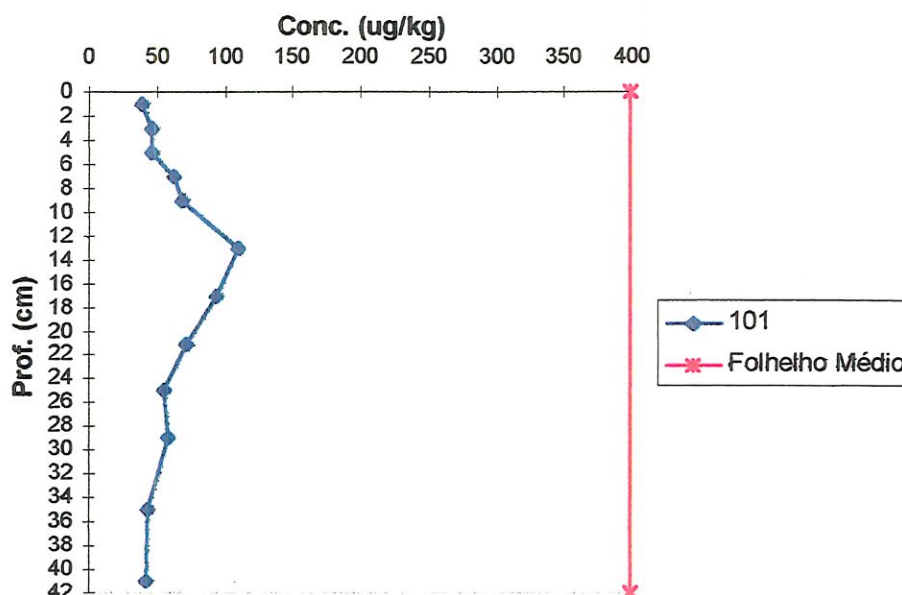


Figura 41 - Perfil de concentração de mercúrio total em testemunho do sedimento do ponto GU-101.

5.2.5 - Potencial redox (E_H) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA)

Os resultados de E_H e da SVA estão apresentados na Tabela 6. Pode-se verificar que no ponto GU-101 há uma predominância de valores negativos de E_H desde a superfície (0-2 cm, $E_H = -110$ mv) até a profundidade de 22 cm ($E_H = -143$ mv). O mesmo comportamento redox é verificado no ponto GU-104, com valores de -116 mv na superfície (0-2 cm) e anóxico ao longo de todo o perfil de profundidade. Uma significativa diferença deste comportamento foi verificada para o ponto GU-106, que apresentou um valor de potencial redox de +143 mv na superfície (0-2 cm), o que sugere haver processos de oxidação na camada superficial deste sedimento. Este ponto deve dominar a ação dos ventos, pois a coluna é rasa (em média 4 m). Entretanto, abaixo desta profundidade (2-4 cm) o valor torna-se negativo, semelhantemente aos outros pontos amostrais, não alcançando valores tão negativos (tão reduzidos).

Ao contrário dos resultados encontrados por dois ambientes impactados como o sistema Tietê (Bevilacqua, 1996) e Represa Billings (Mozeto et al., 1998_(b)), onde se observa uma estreita correlação positiva

entre o E_H e o SVA para o sedimento de fundo permitindo considerar que o sistema de sulfetos dissolvidos exerce uma forte influência no controle da distribuição de metais pesados, nenhuma correlação foi verificada entre estes valores na Represa Guarapiranga, neste caso os valores encontrados são baixos e outras fases (por exemplo carbono orgânico dissolvido) que não a de sulfeto podem estar contralando o E_H . Analogamente à Represa do Guarapiranga, os valores encontrados nos trabalhos de Mozeto et al. (1998_(b)), os sedimentos da Represa Rio Grande não estão correlacionados com as concentrações de sulfetos volatilizáveis presentes uma vez que também neste ambiente, as concentrações de SVA não são tão altas.

Tabela - 6 - Concentrações de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e dos potenciais redox (E_H) de testemunhos do sedimento do reservatório Guarapiranga.

AMOSTRA	SVA (mg/Kg)	E_H (mV)
GU-101		
0-2	<L.Q.	-110
2-4	3.9	-118
6-10	73	-120
12-16	81	-135
18-22	52	-143
GU-104		
0-2	0.6	-116
2-4	12	-182
6-10	18	-178
12-16	18	-153
18-22	104	-144
GU-106		
0-2	28	143
2-4	6	-71
6-8	3	-74
8-10	1	-44
10-14	<L.Q.	-24
L.Q.	0.5	

6- OBSERVAÇÕES E RECOMENDAÇÕES DE MANEJO

Uma das formas de manejo sugerida por Klapper (1997) é eliminar o fósforo livre da coluna d'água e evitar sua ressuspensão do sedimento com a floculação e 'recapeamento' do sedimento pela aplicação de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)$). A aplicabilidade desta "terapia" deve ser confirmada com experimentos preliminares no laboratório e escala piloto.

Em relação ao fenômeno da ressuspensão, Klapper (1997) considera que o aspecto mais perigoso da liberação de contaminantes soterrados das camadas mais profundas do sedimento seja (a) o abaixamento do nível das águas da represa, que se descoberto passam a fazer parte da região litoral e pela ação dos ventos promove esta ressuspensão. A manutenção do nível da água no reservatório deveria ser mantida. (b) processos de reaeração e dragagem, que não deveriam ser aplicados sob riscos da liberação de nutrientes e contaminantes orgânicos e inorgânicos dos sedimentos à coluna d'água. Registra-se que a reaeração da coluna d'água, como usualmente empregadas mundialmente para a destratificação da mesma, não se aplica no caso do Guarapiranga onde virtualmente não ocorre estratificação. Por se tratar de um ambiente onde a coluna d'água não é profunda, os riscos acima mencionados poderiam ser bastante críticos à qualidade da água do manancial.

7- CONCLUSÕES

Os resultados e informações levantadas neste trabalho permitiram serem postuladas as seguintes conclusões:

(a) A represa do Guarapiranga contém perfis de concentração de metais e nutrientes nos sedimentos que refletem a progressiva ocupação e usos dos solos da bacia hidrográfica, e que marcam, o início da revolução industrial do Brasil (princípio da década de 50). A geocronologia de ^{210}Pb deverá esclarecer estes aspectos.

(b) Há um enriquecimento de metais no sedimento e particulados do ambiente em estudo, sendo que, os níveis da concentração dos metais potencialmente biodisponíveis (MPB) excedem várias vezes aqueles do *folhelho médio* (FM) (que aqui representa o *'background'* dos sistemas ou a contribuição das fontes naturais). O enriquecimento dos sedimentos e particulados, promovidos por fontes antrópicas, é ainda maior quando se lembra que se está comparando a fração MPB versus a concentração total de metais, que são aquelas de referência do FM.

No entanto, esse enriquecimento (MPB X FM) talvez não seja realmente preocupante, pois essas altas concentrações de metais podem não representar que há toxicidade desses elementos neste ambiente. Os mesmos, podem estar e permanecer não biodisponível no sedimento, se condições biogeoquímicas reduzidas, na interface sedimento-coluna d'água forem mantidas inalteradas. No entanto, testes de toxicidade tem de ser realizados para confirmar ou denegar este postulado.

(c) Como os metais, as concentrações de nutrientes no sedimento e particulado são típicas de ambientes eutróficos.

(d) A concentração de cobre da superfície do sedimento da represa, principalmente o ponto próximo à captação (GU-101) é extremamente alta devido ao uso de sulfato de cobre como algicida.

(e) O sedimento, em geral é enriquecido por metais pesados e nutrientes comparado ao particulado.

(f) A adsorção do particulado deve ser um importante mecanismo de transporte vertical e horizontal de metais e nutrientes no reservatório, pois há concentrações maiores nos pontos a jusante (GU-101) quando comparado ao ponto a montante (GU-106).

(g) Cerca de 57 % do P total do sedimento é potencialmente biodisponível .

(h) O ponto que aparentemente obteve mais correlação com as chuvas foi o GU-106, o mais próximo de um dos principais contribuintes do reservatório, Rio Embu-Guaçu e dos parâmetros estudados foi o nutriente nitrogênio e os Zn e Ni, metais de menor concentrações encontrados.

(i) Os valores de Hg total encontrados no sedimento estão bem abaixo ao *folhelho médio mundial*.



8 - ESTUDOS FUTUROS

- (a) Geocronologia de ^{210}Pb dos sedimentos e a determinação das taxas de sedimentação e velocidade de acumulação de sedimentos;
- (b) Coleta e análise de testemunhos longos (3-5 m) para serem definidos os níveis basais ou de referência de metais e nutrientes válidos para a região de estudo;
- (c) Avaliação das taxas de trocas de espécies solúveis na interface sedimento-coluna d'água (fluxos bentônicos conservativos);
- (d) Testes de toxicidade dos sedimentos utilizando organismos padronizados que possibilitem estimar índices de bioacumulação e biodisponibilidade, especialmente dos metais pesados, para a biota aquática desses ambientes.
- (e) Estudo sistemático de transporte, granulometria de partículas e qualidade (contaminantes e nutrientes) ao longo do reservatório.

9 - BIBLIOGRAFIA

- Albuquerque, A. L. S.. 1992. Composição e fluxo de material particulado transportado pelo Rio Moji-Guaçu, na planície de inundação da Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antonio, SP. Dissertação de Mestrado. PPG-ERN. UFSCar. 148pp.
- Ambuhl, H. & Buher, H.. 1975. Zur technick der entnahme ungestorter gorsse proben von sedimenten; ein verbesser bohrlot. Schweiz. Z. Hydrol., 37:175-186.
- Balls, P. W.. 1989. Trend monitoring of dissolved trace metals in coastal sea water-A waste of efforts? Marine Pollution Bulletin, 20(11): 546-548.
- Bevilacqua, J. E.. 1996. Estudos sobre a caracterização biogeoquímica dos sedimentos do Sistema Tietê (Pirapora a Barra Bonita), SP. Tese de Doutorado. Instituto de Química. USP. São Paulo, SP. 172pp.
- Consórcio CNEC e JNS. 1997. Diagnóstico Ambiental PI.6 - PDPA - Plano de desenvolvimento de Proteção Ambiental da Bacia do Guarapiranga - Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga - Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras do Estado de São Paulo. Vol II Rev. I:102-145pp
- Campbell, P. G. C.; Lewis, A. G. ; Chapman, P. M.; Crowder, A. A. ; Fletche, W. K. ; Imber, B. ; Luoma, S. N. ; Stokes, P. M. & Winfrey, M.. 1988. Biologically available metals in sediments. NRCC Report 27694. Ottawa, Canadá.
- COBRAPE, Cia Brasileira de Projeto e Empreendimentos. 1991. Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga.
- Davison, W.; Heaney, S. I.; Talling, J. F. and Rigg, E.. 1980. Seasonal transformations and movements of iron in a productive English lake with deep-water anoxia. Schweiz. Z. Hydrol., 42/2: 196-224.
- Davison, W.. 1981. Supply of iron and manganese to an anoxic lake basin. Nature, 290: 241-243.
- Davison, W.; Woof, C. & Rigg, E.. 1982. The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurements of fluxes using sediment traps. Limnol. Ocenogr., 27(6): 987-1003.
- Davison, W. & Tipping, E.. 1984. Treading in Mortimers's footsteps: The geochemical cycling of iron and manganese in Esthwaite water. 52nd Annual Report. Freshwater Biological Association. Ambleside. 91-101 pp.

- Davison, W.. 1985. Conceptual models for transport at redox boundary. IN: W. Stumm (Ed.). Chemical Processes in Lakes. John Wiley & Sons. 31-53 pp.
- Esteves, F. de A. & Camargo, A. F. M.. 1982. Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do Estado de São Paulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico. *Ciência e Cultura*, 34:669-674.
- Engle, D.L. & Sarnelle, O.. 1990. Algal use of sediment phosphorus from na Amazon floodplain lake: implications for phosphorus analysis in turbid waters. *Limnol. and Oceanogr.*, 35:2065-2074.
- Ferreira, S. J. F.. 1993. Caracterização de sedimentos e solos de dois lagos de várzea na Amozônia Central. Dissertação de Mestrado. CENA/USP. Piracicaba, SP. 111 pp.
- Garrels, R. M. & Christ, C. L..1965. *Solutio, Minerals and Equilibria*. Freeman, Cooper & Company, San Francisco, C.A. 450 pp
- Kemps, S. & Nies, H.. 1987. Chernobyl nuclide record from a North sea sediment trap, *Nature*, 329: 828-831.
- Kleerekoper, H.. 1939. Estudo limnológico da Represa de Santo Amaro em São Paulo. IN: Ver. Botânica. Faculdade de Filosofia e Ciência da USP. Vol 17, n. 2:11-151pp
- Kurmis, B..1972. Zur Fraktionierung der Bodenphosphate. *Die Phosphorsaure*, 29: 118-151.
- Klapper, H. .1997. Water quality problems with the Guapiranga and Billings Reservoirs - Remarks and recommendations - Report on visit to Brazil, may 09th - 23rd. 12pp
- Legg, J. O. & Black, C.A.. 1955. Determination of organic phosphorus in soils. II. Ignition method. *Soil Science Society Proceedings*, 19: 139-143.
- Loring, D. H. & Prosi, F.. 1986. Cadmium and lead cycling between water, sediment and biota in an artificially contaminated mud flat on Borkum (FRG). *Wat. Sci. Tech.*, 18:131-139.
- Martinelli, L. A.. 1986. Composição química e isotópica (¹³C) de sedimentos de várzea e suas interações com alguns rios da Bacia Amazônica. Dissertação de Mestrado. CENA/USP. Piracicaba, SP. 212 pp
- Mortimer, C. H.. 1941. The exchange of dissolved substances between mud andwater in lakes: I and II. *J. Ecol.*, 29: 280-329.

- Mortimer, C. H.. 1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: III and IV. *J. Ecol.*, 30: 147-201.
- Mozeto, A. A.; Pistolato, M. L.; Nobrega, J.A. & Krusch, A. V.. 1989. Determinação espectrofotométrica de sulfetos totais em águas naturais empregando injeção em fluxo. V Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), Salvador, BA.
- Mozeto, A. A. & Albuquerque, A. L. S.. 1997. Biogeochemical properties at the Jataí Ecological Station wetlands (Moji-Guaçu river, São Paulo, SP). *Ciência e Cultura Journal of the Bras.Ass.Adv.Sci.* Vol 49:25-33.
- Mozeto, A. A. & Patella, E.. 1997. Como avaliar a qualidade da água de mananciais. *Ciência Hoje*, vol 22/Nº 127:16-19.
- Mozeto, A. A.; Bevilacqua, J. E.; Jardim, W. de F.; Blum, J. R. C. & Patella, E.. 1998_(a). Distribuição de Hg total e potencialmente biodisponível no sedimento de mananciais eutróficos da Região Metropolitana de São Paulo. XI Reunion Chemrown em Química Ambiental. Congresso Latino Americano em Química Analítica Ambiental. 63pp
- Mozeto, A. A.; Bevilacqua, J. E.; Silvério, P. F.; Blum, J. R. C. & Patella, E.. 1998_(b). Sulfeto volatilizável por acidificação de perfis de sedimentos de mananciais eutróficos da Região Metropolitana de São Paulo. XI Reunion Chemrown em Química Ambiental. Congresso Latino Americano em Química Analítica Ambiental. 64pp
- Mozeto, A. A.; Bevilacqua, J. E.; Silvério, P. F.; Blum, J. R. C. & Patella, E.. 1998_(c). Biogeoquímica de metais pesados e nutrientes dos sedimentos e particulados de mananciais eutróficos da Região Metropolitana de São Paulo. XI Reunion Chemrown em Química Ambiental. Congresso Latino Americano em Química Analítica Ambiental. 115pp
- Paranhos, H.. 1936. Saneamento do Lago de Santo Amaro. *Boletim de Repartição da Águas e Esgotos.* 177-193pp.
- Patella, E.; Mozeto, A. A.; Bevilacqua, J. E.; da Silva, V.T.. 1997. The biogeochemistry of sediments and particulates and the water quality management in a eutrophic reservoir. XIII ISEB - International Symposium on Environmental Biogeochemistry - Italy-Bari . 151pp
- Reeder, S. W.; Demayo, A. & Taylor, M. C. Mercury. IN: Guidelines for Surface Water Quality. Vol. 1. Inorganic Chemical Substances. Inland Waters Directorate. Ottawa Quality Branch. Ottawa, Canadá. 16pp.

- Revista DAE. 1992. Programa de Saneamento Ambiental da Bacia do Guarapiranga, N° 164, 8-35pp
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo. 1997. Relatório da qualidade da água dos mananciais da RMSP - APQ (Relatório Interno).
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico de São Paulo. 1998. Relatório hidrometeorológico - APHH, Jan. (Relatório Interno). 8pp.
- Silva, I. S.. 1996. Distribuição vertical e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do Rio Tietê (Região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo, SP). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. USP. São Paulo, SP. 65 pp.
- Stumm, W. & Morgan, J. J.. 1981. Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley & Sons, New York.
- Smith-Morril, L.. 1987. The exchange of carbon, nitrogen and phosphorus between the sediments and water column of Amazon Floodplain lake. Tese de PhD. University of Maryland, USA. 209 pp.
- Turekian, K. K. & Wedepohl, K. H.. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Ged. Soc. Am. Bull.*, 72:175-192.
- Wetzel, R. G.. 1983. Limnology. Saunders College Publishing. 2nd. Ed. 767pp.
- Zagatto, E. A. G. ; Jacintho, A. O. ; Reis, B. F.; Krug, F. J.; Bergamin Filho, H.; Pessenda, L. C. R.; Mortatti, J. & Giné, M. F.. 1981. Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. Universidade de São Paulo, CENA/Seção de Química Analítica. Piracicaba, SP. 45 pp.
- Zicker, E. L.; Berger, K. C. & Hasler, A. D.. 1956. Phosphorus release from bog lake muds. *Limnol. Oceanogr.*, 1: 296-303.

ANEXO I

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS, NUTRIENTES E TAXA DE
SEDIMENTAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO**

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	1,63	1,47	n.d.	n.d.	0,97
FEV/MAR	1,47	1,08	1,98	1,10	0,71
ABR	0,87	0,86	0,69	0,82	0,79
MAI/JUN	0,98	0,78	1,18	0,79	0,56
JUL/AGO	0,41	0,33	1,21	0,64	0,21
SET/OUT	1,30	1,13	1,19	1,00	0,88
NOV/DEZ	1,23	0,82	0,96	1,04	0,96
JAN/FEV-97	1,05	1,00	1,00	n.d.	0,71
Média	1,12	0,93	1,17	0,90	0,72
Máximo	1,63	1,47	1,98	1,10	0,97
Mínimo	0,41	0,33	0,69	0,64	0,21
Desv. Pad.	0,38	0,33	0,40	0,18	0,25

L.Q. = 0,0001 %

n.d. = não determinado

TABELA 1 - Concentrações de nitrogênio total do MPS (%)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	0,23	0,27	n.d.	n.d.	0,17
FEV/MAR	0,17	0,18	n.d.	0,24	0,24
ABR	0,26	0,21	0,26	0,22	0,17
MAI/JUN	0,29	0,20	0,28	n.d.	0,20
JUL/AGO	0,27	0,21	0,28	0,27	0,18
SET/OUT	0,24	0,26	0,23	0,30	0,20
NOV/DEZ	0,26	0,23	0,33	0,25	0,15
JAN/FEV-97	0,16	0,17	0,18	0,16	0,12
Média	0,23	0,21	0,26	0,24	0,18
Máximo	0,29	0,27	0,33	0,30	0,24
Mínimo	0,16	0,17	0,18	0,16	0,12
Desv. Pad.	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04

L.Q. = 0,0001 %

n.d. = não determinado

TABELA 2 - Concentrações de fósforo total do MPS (%)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	13,00	9,80	n.d.	n.d.	6,90
FEV/MAR	8,30	7,20	9,60	7,00	4,90
ABR	7,30	6,00	5,90	5,60	5,80
MAI/JUN	6,60	4,80	7,30	5,50	5,30
JUL/AGO	7,80	3,90	8,60	6,20	5,00
SET/OUT	9,15	8,52	9,53	9,66	6,75
NOV/DEZ	9,64	7,08	9,94	6,75	6,73
JAN/FEV-97	5,54	4,71	5,32	4,98	4,07
Média	8,42	6,50	8,03	6,53	5,68
Máximo	13,00	9,80	9,94	9,66	6,90
Mínimo	5,54	3,90	5,32	4,98	4,07
Desv. Pad.	2,28	2,03	1,88	1,55	1,04

L.Q. = 0,001 %

n.d. = não determinado

TABELA 3 - Concentrações de carbono total do MPS (%)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	0,65	0,89	n.d.	n.d.	n.d.
FEV/MAR	8170,00	119,90	8032,00	2592,50	n.d.
ABR	3085,00	24,30	1332,50	1567,50	<L.D.
MAI/JUN	899,40	58,40	1057,00	1140,00	37,20
JUL/AGO	117,10	47,40	2590,00	1535,00	2408,00
SET/OUT	2372,00	2251,00	3014,00	1063,00	50,40
NOV/DEZ	7958,00	325,20	4610,00	86,00	110,50
JAN/FEV-97	368,00	1264,00	334,00	673,00	38,00
Média	2871,27	511,39	2995,64	1236,71	528,82
Máximo	8170,00	2251,00	8032,00	2592,50	2408,00
Mínimo	0,65	0,89	334,00	86,00	<L.D.
Desv. Pad.	3385,41	819,32	2637,70	787,19	1050,93

L.Q. = 0,6 mg/Kg

n.d. = não determinado

<L.D. = menor que o limite de detecção do método

TABELA 4 - Concentrações de cobre potencialmente biodisponível do MPS (%)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	0,55	0,37	n.d.	n.d.	2,00
FEV/MAR	2,22	1,71	2,41	2,74	2,30
ABR	0,86	0,70	1,18	1,13	2,10
MAI/JUN	1,07	0,77	1,17	1,07	1,10
JUL/AGO	1,93	0,68	1,89	0,74	1,00
SET/OUT	1,20	<L.D.	2,70	0,90	0,50
NOV/DEZ	2,80	1,00	3,90	0,90	0,70
JAN/FEV-97	1,30	1,00	0,90	1,00	1,40
Média	1,49	0,89	2,02	1,21	1,39
Máximo	2,80	1,71	3,90	2,74	2,30
Mínimo	0,55	<L.D.	0,90	0,74	0,50
Desv. Pad.	0,76	0,42	1,07	0,69	0,68

L.Q. = 0,05 mg/Kg

n.d. = não determinado

<L.D. = menor que o limite de detecção do método

TABELA 5 - Concentrações de cádmio potencialmente biodisponível do MPS (mg/kg)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	1,84	< L.D.	n.d.	n.d.	4,95
FEV/MAR	6,38	4,64	5,66	5,23	6,20
ABR	0,76	0,52	0,67	1,83	7,10
MAI/JUN	4,75	0,62	5,54	4,99	5,20
JUL/AGO	7,89	2,09	9,00	3,05	4,57
SET/OUT	4,10	7,30	9,40	6,50	3,50
NOV/DEZ	10,80	5,90	18,30	8,60	4,90
JAN/FEV-97	4,70	1,60	1,50	1,90	1,60
Média	5,15	3,24	7,15	4,59	4,75
Máximo	10,80	7,30	18,30	8,60	7,10
Mínimo	0,76	<L.D.	0,67	1,83	1,60
Desv. Pad.	3,22	2,70	5,94	2,50	1,67

L.Q. = 0,2 mg/Kg

n.d. = não determinada

<L.D. = menor que o limite de detecção do método

TABELA 6 - Concentrações de cromo potencialmente biodisponível do MPS (mg/kg)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	30,90	27,30	n.d.	n.d.	396,60
FEV/MAR	326,80	630,00	321,30	812,10	285,50
ABR	147,10	192,40	64,20	102,20	319,10
MAI/JUN	226,90	132,90	118,00	97,20	109,50
JUL/AGO	165,80	81,50	813,20	88,65	501,00
SET/OUT	102,10	174,40	122,20	74,00	46,40
NOV/DEZ	199,20	76,60	242,20	53,20	63,10
JAN/FEV-97	119,00	77,00	109,00	71,00	40,00
Média	164,73	174,01	255,73	185,48	220,15
Máximo	326,80	630,00	813,20	812,10	501,00
Mínimo	30,90	27,30	64,20	53,20	40,00
Desv. Pad.	89,09	192,33	261,49	276,82	178,74

L.Q. = 0,2 mg/kg

n.d. = não determinada

TABELA 7 - Concentrações de chumbo potencialmente biodisponível do MPS (mg/kg)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	<L.D.	<L.D.	n.d.	n.d.	42,10
FEV/MAR	31,10	7,30	25,60	33,40	21,80
ABR	2,72	1,00	1,48	10,60	16,82
MAI/JUN	8,21	8,16	3,72	6,90	6,60
JUL/AGO	16,80	8,30	7,00	7,20	5,77
SET/OUT	14,00	10,50	39,50	8,40	4,20
NOV/DEZ	18,20	7,90	24,50	8,20	4,70
JAN/FEV-97	8,00	6,40	7,30	6,00	2,50
Média	14,15	7,08	15,59	11,53	13,06
Máximo	31,10	10,50	39,50	33,40	42,10
Mínimo	<L.D.	<L.D.	1,48	6,00	2,50
Desv. Pad.	9,26	2,96	14,34	9,75	13,57

L.Q. = 0,2 mg/kg

n.d. = não determinada

<L.D. = menor que o limite de detecção do método

TABELA 8 - Concentrações de níquel potencialmente biodisponível do MPS (mg/kg)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FEV/MAR	n.d.	n.d.	n.d.	74,80	n.d.
ABR	33,60	30,40	33,10	31,10	61,40
MAI/JUN	32,30	34,60	34,30	33,20	38,20
JUL/AGO	70,50	32,10	77,70	37,60	39,90
SET/OUT	100,10	36,10	102,10	133,30	46,40
NOV/DEZ	52,00	23,70	151,40	30,70	63,10
JAN/FEV-97	113,00	68,00	93,00	113,00	123,00
Média	66,92	37,48	81,93	64,81	62,00
Máximo	113,00	68,00	151,40	133,30	123,00
Mínimo	32,30	23,70	33,10	30,70	38,20
Desv. Pad.	33,97	15,56	44,78	43,11	31,69

L.Q. = 0,01 mg/kg

n.d. = não determinada

TABELA 9 - Concentrações de zinco potencialmente biodisponível do MPS (mg/kg)

Campanhas	101 S	101 F	104 S	104 F	106 F
JAN/FEV-96	2,83	5,34	n.d.	n.d.	43,78
FEV/MAR	16,92	40,51	12,90	27,62	251,23
ABR	19,52	24,06	12,28	15,69	17,06
MAI/JUN	11,01	35,42	9,87	27,25	15,29
JUL/AGO	4,92	10,81	3,56	14,97	12,36
SET/OUT	6,82	13,50	2,75	9,40	5,72
NOV/DEZ	4,52	18,04	2,05	10,85	4,27
JAN/FEV-97	6,84	23,87	4,17	14,95	6,39
Média	9,17	21,45	6,79	17,24	44,51
Máximo	19,52	40,51	12,90	27,62	251,23
Mínimo	2,83	5,34	2,05	9,40	4,27
Desv. Pad.	6,11	12,06	4,71	7,34	84,47

n.d.=não determinado

sólidos depositados = média dos 8 tubos

**TABELA 10 - Estimativa das taxas de sedimentação
do MPS (g/m²/dia)**

ANEXO II
CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS, NUTRIENTES E MERCÚRIO
DO SEDIMENTO

GU-101	C total	N total	P total
0-2	4,510	0,764	0,175
2-4	4,470	0,771	0,179
6-10	3,780	0,608	0,148
12-16	2,630	0,378	0,090
18-22	2,620	0,308	0,078

GU-104	C total	N total	P total
0-2	5,000	0,899	0,178
2-4	4,810	0,799	0,200
6-10	3,780	0,608	0,160
12-16	2,120	0,339	0,096
18-22	2,360	0,327	0,074

GU-106	C total	N total	P total
0-2	3,120	0,361	0,069
2-4	2,890	0,290	0,057
6-8	3,550	0,281	0,059
8-10	3,450	0,339	0,048
10-14	3,620	0,270	0,040

L.Q.	0.0001	0.0001	0.001
------	--------	--------	-------

TABELA 1 - Concentrações de carbono, fósforo e nitrogênio total dos testemunhos dos sedimentos (%)

P total	P Org.	P (Fe-Al)	P (Ca)	P Inorg.
1754	284	843	627	1470
1785	251	948	586	1534
1475	216	724	535	1259
901	85	410	406	816
780	59	381	340	721

P total	P Org.	P (Fe-Al)	P (Ca)	P Inorg.
1784	123	1052	609	1661
2000	158	1128	714	1842
1602	216	724	535	1259
956	151	512	293	805
742	0	286	456	742

P total	P Org.	P (Fe-Al)	P (Ca)	P Inorg.
687	114	318	255	573
571	138	247	186	433
591	212	222	157	379
479	169	198	112	310
400	171	134	95	229

1	1	1	1	1
---	---	---	---	---

TABELA 2 - Especificação de fósforo dos testemunhos dos sedimentos (mg/kg)

GU-101	Pb	Cu	Zn	Cr	Cd	Ni
0-2	78	2840	131	4,2	1,2	7,6
2-4	85	3103	82	4,8	1,2	6,4
6-10	91	2993	93	5,2	1,1	6,1
12-16	85	326	53	3,9	0,9	3,0
18-22	96	99	55	3,6	0,8	2,4

GU-104	Pb	Cu	Zn	Cr	Cd	Ni
0-2	58	1625	102	2,5	1,0	4,8
2-4	65	1970	84	2,7	1,2	5,2
6-10	60	1496	40	2,5	1,1	3,4
12-16	77	54	36	2,3	0,8	1,7
18-22	66	22,5	29	1,7	0,7	1,2

GU-106	Pb	Cu	Zn	Cr	Cd	Ni
0-2	20	49,3	96	0,7	0,7	1,7
2-4	22	9,4	25	0,9	0,7	1,0
6-8	21	6,9	33	0,9	0,7	0,2
8-10	20	5,6	40	0,8	0,6	0,2
10-14	19	3,5	7,0	1,0	0,5	0,2

L.Q.	0.2	0.6	0.01	0.2	0.05	0.2
------	-----	-----	------	-----	------	-----

TABELA 3 - Concentrações de metais pesados potencialmente biodisponível dos testemunhos dos sedimentos (mg/kg)

GU-101	Hg TOTAL
0-2	40,2
2-4	46,8
4-6	47,6
6-8	63,7
8-10	69,1
12-14	111,3
16-18	95,2
20-22	73,1
24-26	56,1
28-30	58,6
34-36	44,7
40-42	43,1

**TABELA 4 - Concentrações de mercúrio total
do testemunho do sedimento (ug/kg)**

ANEXO III
PRECIPITAÇÕES MÉDIAS MENSAS DA BACIA DO GURAPIRANGA
(SABESP, 1998)

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
MÁXIMO	408,5	407,2	360,8	236,7	227,1	219,8	226,5	129,4	253,4	287,9	298,2	332,6
MÉDIA	229,9	217,7	177,9	97,6	77,5	64,1	50,7	44,8	88,2	129,8	132,7	186,4
MÍNIMO	58,9	66,4	68,1	23,5	14,8	3,1	4,8	4,4	12,1	28,4	36,9	70,0
1996	260,0	239,6	389,1	98,5	62,5	59,1	26,0	34,7	179,0	138,8	78,0	223,7
1997	318,3	185,0	75,6	60,4	93,6	133,8	14,7	78	159,3	139	248,6	160,8

TABELA 1 - Precipitações mensais médias da bacia do Guarapiranga (período 1939 a 1996)

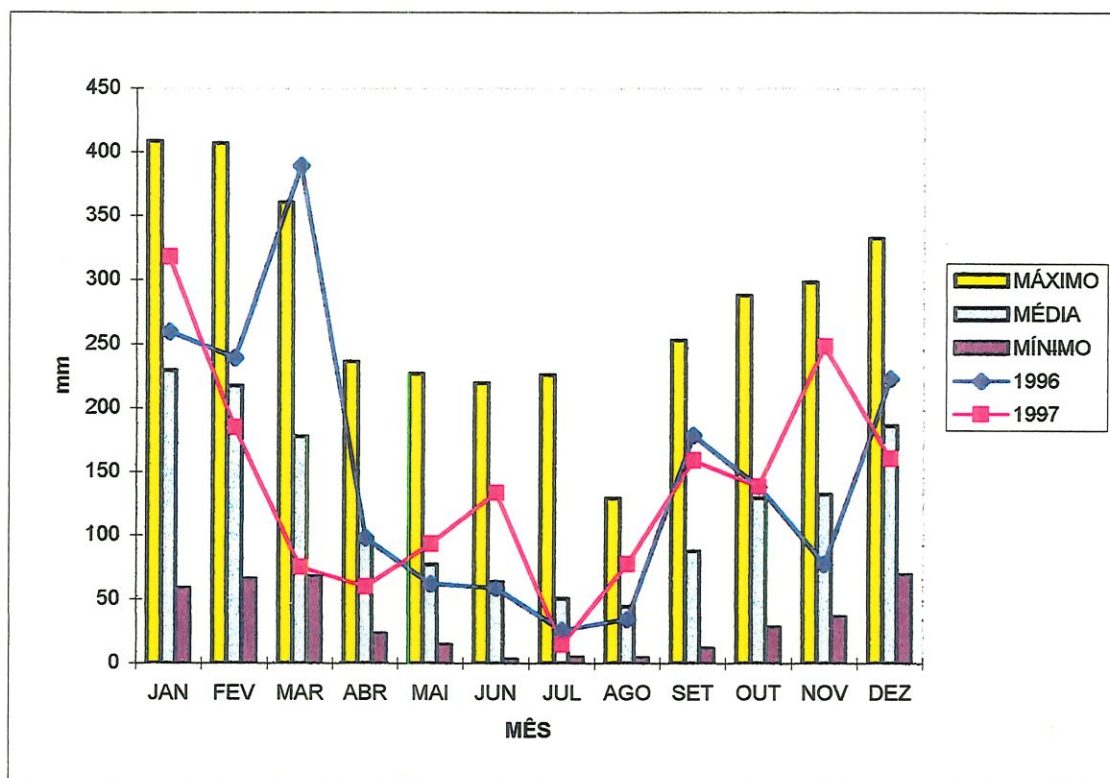


FIGURA 1 - Precipitações médias da bacia do Guarapiranga