

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Acúmulo e potencial de mobilidade de metais pesados e nutrientes em sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros, SP (reservatórios Billings, Pirapora, Rasgão e Barra Bonita).

Ivone Silveira da Silva

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Jorge Cesar Masini

São Paulo

26/09/2000

DEDALUS - Acervo - CQ



30100003189

BIBLIOTECA

19.244

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S586a Silva, Ivone Silveira da
Acúmulo e potencial de mobilidade de metais pesados e
nutrientes em sedimentos do sistema Tietê-Pinheiros, SP
(reservatórios Billings, Pirapora, Rasgão e Barra Bonita)
/ Ivone Silveira da Silva. -- São Paulo, 2000.
128p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Masini, Jorge Cesar

1. Química ambiental. I. T. II. Masini, Jorge Cesar,
orientador.

540amb CDD

“Acúmulo e potencial de mobilidade de metais pesados e nutrientes em sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros, SP (reservatórios Billings, Pirapora, Rasgão e Barra Bonita)”.

IVONE SILVEIRA DA SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. JORGE CESAR MASINI

IQ USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES

IQ - USP

Prof. Dr. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

IQ - UNICAMP

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES

FEC - UNICAMP

Prof. Dr. MÁRCIO ANTONIO AUGELLI

FEG - UNESP - Guaratinguetá

SÃO PAULO
26 DE SETEMBRO DE 2000.

Dedico este trabalho àqueles que, em nosso país, estão conseguindo aplicar e ao mesmo tempo conciliar, com grande esforço, a química ou a geoquímica analítica à ciência ambiental.

Sumário Geral

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vi
Agradecimentos	viii
Resumo	ix
Abstract	x

CAPÍTULO I

Introdução	01
I.1. Objetivos	02
I.2. A área de estudo	03
I.2.1. Geomorfologia e geologia local	06
I.2.2. O Sistema Tietê-Pinheiros: condições sanitárias	08

CAPÍTULO II

Metais Pesados e Nutrientes no Ambiente Aquático	20
II.1. Dinâmica e processos biogeoquímicos envolvidos	22
II.2. Especiação química	24

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos	28
III.1. Amostragem	28
III.2. Tratamento das amostras	32
III.3. Métodos analíticos empregados	33
III.4. Reprodutibilidade dos resultados analíticos	44

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão	51
IV.1. Características gerais das águas do Sistema Tietê-Pinheiros.	51
IV.2. Distribuição das formas de nutrientes e metais dissolvidos nas águas de superfície e de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros.	56
IV.3. Distribuição de metais nas águas intersticiais do Sistema Tietê-Pinheiros.	70
IV.4. Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros.	73

IV.5. Aspectos geoquímicos dos metais pesados e do fósforo presentes nos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros com base em dados de extração sequencial.	76
IV.6. Aspectos geoquímicos dos metais pesados e do fósforo presentes nos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros com base em dados de extração simples.	86
IV.7. A acumulação de metais pesados em perfis de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros: o processo evolutivo da poluição em função das regras operacionais adotadas neste sistema.	91
IV.8. A acumulação de nutrientes em perfis de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros: o processo evolutivo da poluição em função das regras operacionais adotadas neste sistema.	107
IV.9. A poluição recente no Sistema Tietê-Pinheiros: presença de metais pesados e nutrientes no material particulado.	114

CAPÍTULO V

Conclusões	118
-------------------	------------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
-----------------------------------	------------

Índice de Figuras

Figura 1: Mapa de localização dos pontos de amostragem: B1 e B2 (reservatório Billings), P1 (reservatório de Pirapora), P2 (reservatório de Rasgão), BB1 e BB2 (reservatório de Barra Bonita).

Figura 2: Mapa geológico do Estado de São Paulo (fonte: IPT, 1981b).

Figura 3: Aspectos das águas do reservatório Billings no ponto B1 (o objeto flutuante corresponde a bóia de isopor que apoia o coletor de sedimentos em suspensão).

Figura 4: Aspecto das águas do reservatório Billings no ponto B2.

Figura 5: As águas do reservatório de Pirapora no ponto P1.

Figura 6: Área marginal do reservatório de Pirapora, à montante do ponto P1 (onde há flutuação do nível d'água e acumulação de bancos de areia).

Figura 7: Área marginal do reservatório de Pirapora, próxima ao ponto P1 (onde o solo ou sedimentos expostos são utilizados para pastagem).

Figura 8: Área marginal do reservatório de Pirapora, próxima ao ponto P1 (onde é intensa a presença de aguapés).

Figura 9: Aspecto das espumas formadas à jusante da Barragem de Pirapora.

Figura 10: A movimentação das espumas sob a lâmina d'água do rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus (nota-se a ocupação urbana irregular nas encostas).

Figura 11: Aspectos das águas do reservatório de Rasgão no ponto P2 (esta área está um pouco afastada do curso principal do rio).

Figura 12: Aspectos das áreas marginais no reservatório de Rasgão, próximo ao ponto P2.

Figura 13: O rio Tietê na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus.

Figura 14: Detalhe das águas ilustradas na figura anterior.

Figura 15: Aspecto das águas do reservatório de Barra Bonita no ponto BB1.

Figura 16: Vista geral da Barragem de Barra Bonita, próximo ao ponto BB1.

Figura 17: Coletor de sedimentos de fundo.

Figura 18: Foto ilustrativa do medidor de pH e E_H utilizado no campo.

Figura 19: Coletor de sedimentos em suspensão.

- Figura 20:** Coletores de sedimentos em suspensão colocados no ponto P1, em Pirapora.
- Figura 21:** Coletores de sedimentos em suspensão colocados no ponto P2, em Rasgão.
- Figura 22:** Curva obtida pelo método de Gran na determinação da alcalinidade para a amostra B2 (superfície), obtida na primeira campanha de campo da Billings.
- Figura 23:** Efeitos de matriz em curvas analíticas de soluções padrão de metais e fósforo, para as extrações simples e seqüencial, extratos de abertura total e amostras de água (continuação).
- Figura 24:** Curva de adição de padrão na determinação de SO_4^{2-} para a amostra B1 (superfície).
- Figura 25:** Curva de adição de padrão na determinação de N-NO_2^- para a amostra B1 (fundo).
- Figura 26:** Curva de adição de padrão na determinação de P dissolvido total (P-PO_4^{3-}) para a amostra B1 (fundo).
- Figura 27:** Variação da concentração de alcalinidade nas águas amostradas.
- Figura 28:** Variação da concentração das formas de nitrogênio nas águas amostradas.
- Figura 29:** Variação da concentração de algumas formas de fósforo nas águas amostradas.
- Figura 30:** Variação da concentração de COT nas águas amostradas.
- Figura 31:** Variação da concentração de SO_4^{2-} e SVA nas águas amostradas.
- Figura 32:** Variação da concentração de metais nas águas amostradas no período de março/98.
- Figura 33:** Variação da concentração de metais pesados nas águas amostradas no período de março/98.
- Figura 34:** Variação da concentração de metais nas águas intersticiais amostradas no período de março/98.
- Figura 35:** Variação da concentração de metais pesados nas águas intersticiais amostradas no período de março/98.
- Figura 36:** Distribuição das frações de metais obtidas através do procedimento de extração seqüencial. Todos os resultados foram corrigidos para a fração granulométrica $<60 \mu\text{m}$, considerando-se a massa seca de sedimento. Os gráficos à direita representam a % de cada fração extraída em relação à somatória total para os respectivos metais determinados.
- Figura 37:** Distribuição das frações de fósforo obtidas através do procedimento de extração seqüencial. O gráfico à direita representa a % de cada fração extraída em relação à somatória total de fósforo determinado.

Figura 38: Distribuição das frações de metais extraídas através do tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ e das concentrações totais obtidas pelo método de abertura total das amostras. Todos os resultados foram corrigidos para a fração granulométrica <60 µm, considerando-se a massa seca de sedimento.

Figura 39: Distribuição das frações de fósforo obtidas através do tratamento das amostras com HCl 0,1 mol L⁻¹ e das concentrações totais determinadas pelo método de abertura total.

Figura 40: Distribuição vertical das concentrações totais de metais em sedimentos amostrados no período de março/98 nos reservatórios Billings (pontos B1 e B2), Pirapora (ponto P1), Rasgão (ponto P2) e Barra Bonita (pontos BB1 e BB2). Foram plotados para cada amostra, os valores médios de duplicatas com os respectivos desvios padrões representados pelas barras horizontais.

Figura 41: Variação de E_H em perfis de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros.

Figura 42: Vazões médias mensais bombeadas através da Usina Elevatória de Pedreira e descarregadas na Barragem de Edgard de Souza (fonte de dados: EMAE – Empresa Metropolitana de Águas e Energia, Estado de São Paulo).

Figura 43: Distribuição vertical das concentrações parciais de metais pesados em sedimentos amostrados no período de setembro/95 nos reservatórios de Pirapora (Casa do Luís, próximo ao ponto P1 e bancos de areia à montante de P1) e Rasgão (na saída de Pirapora, a montante do ponto P2).

Figura 44: Distribuição vertical das concentrações totais de carbono em sedimentos amostrados no período de junho/97 e março/98 no reservatório Billings (pontos B1 e B2), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Pirapora (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e P1), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Rasgão (pontos Saída de Pirapora e P2) e em março/98 no reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2).

Figura 45: Distribuição vertical das concentrações totais de nitrogênio em sedimentos amostrados no período de junho/97 e março/98 no reservatório Billings (pontos B1 e B2), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Pirapora (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e P1), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Rasgão (pontos Saída de Pirapora e P2) e em março/98 no reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2).

Figura 46: Distribuição vertical das concentrações totais de fósforo em sedimentos amostrados no período de junho/97 no reservatório Billings (pontos B1 e B2) e em setembro/95 nos reservatórios de Pirapora e Rasgão (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e Saída de Pirapora).

Figura 47: Razões C:N:P obtidas para os perfis de sedimentos amostrados.

Figura 48: Concentrações totais de nutrientes e metais nos materiais em suspensão e dos 2 cm iniciais dos perfis de sedimentos para os respectivos pontos de amostragem.

Índice de Tabelas

Tabela 1: Escalas de perturbação e os mecanismos de mobilização de alguns metais pesados para o ambiente (segundo Merian, 1991).

Tabela 2: Tipos gerais de poluentes das águas (segundo Manahan, 1993).

Tabela 3: Associações de metais em sedimentos (segundo Förstner, 1977).

Tabela 4: Método de extração seqüencial proposto pelo SM&T (conforme Ure et al., 1993).

Tabela 5: Principais formas de fósforo determinadas em sedimentos (segundo Laseras, 1991).

Tabela 6: Condições de preservação de amostras de água (recomendadas pela APHA, 1995).

Tabela 7: Condições operacionais por EAA.

Tabela 8: Valores de precisão para cada analito (ou fração extraída) determinado nas águas e sedimentos amostrados.

Tabela 9: Valores médios de exatidão obtidos para as determinações das concentrações totais de fósforo e metais em relação aos métodos de abertura total de sedimentos (médias de duplicatas).

Tabela 10: Valores dos limites de detecção (LD) calculados para os metais determinados nas amostras de água (em mg L^{-1}) e nos extratos de sedimentos (em mg kg^{-1}).

Tabela 11: Profundidade da coluna d'água (em metros), valores de pH (1ª e 2ª campanhas de amostragem no reservatório Billings), E_H (das águas de fundo), concentração de OD (expressa em mg L^{-1}) e a % de saturação de OD das águas amostradas.

Tabela 12: Solubilidade de oxigênio na água em função da temperatura (segundo Fifield, 1995).

Tabela 13: Valores médios de alcalinidade determinados para as águas amostradas, expressos em $\mu\text{mol L}^{-1}$ (n=2).

Tabela 14: Valores de concentração de N-NO_2^- , N-NO_3^- , N-NH_3 e N org. obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Tabela 15: Valores de concentração das formas de P-PO_4^{3-} dissolvidas determinadas nas águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Tabela 16: Valores de concentração de carbono orgânico dissolvido total (COT) obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

- Tabela 17:** Valores de concentração de SO_4^{2-} e SVA obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 18:** Valores de concentração de metais nas águas amostradas no período de março/98, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 19:** Valores de concentração de metais nas águas intersticiais dos sedimentos amostrados no período de março/98, expressos em mg L^{-1} .
- Tabela 20:** Distribuição granulométrica e teor de umidade nas amostras de sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros. Valores expressos em %.
- Tabela 21:** Concentrações totais dos metais nos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. Os valores foram corrigidos em termos da fração $<60 \mu\text{m}$ (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 22:** Carbono orgânico, inorgânico e total e sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) nos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. As determinações foram feitas nas mesmas amostras submetidas às extrações sequenciais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 23:** Fatores de contaminação individual (C_f^i) e global (C_f) para Cu, Pb, Cd, Zn, Ni e Cr nas amostras de sedimentos ($n=2$).
- Tabela 24:** Valores de concentração de fósforo (P-PO_4^{3-}), expressos em mg kg^{-1} de massa seca de sedimento. As determinações de P foram feitas nos extratos obtidos das extrações sequenciais de metais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 25:** Valores de concentração de fósforo (P-PO_4^{3-}), expressos em mg kg^{-1} de massa seca de sedimento. As determinações de P foram feitas nos extratos obtidos do tratamento com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais também foram determinados os metais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).
- Tabela 26:** Valores de concentração total de metais pesados no folhelho médio (segundo Turekian & Wedepohl, 1961).
- Tabela 27:** Valores mínimos e máximos do I_{geo} calculados para os metais pesados nas amostras dos perfis de sedimentos.
- Tabela 28:** Classificação quanto ao grau de contaminação por metais pesados para as amostras de sedimentos dos ambientes estudados.
- Tabela 29:** Valores obtidos para STS e taxa de sedimentação nos pontos de amostragem do Sistema Tietê-Pinheiros.

Agradecimentos

Agradeço imensamente à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento desta pesquisa (processo nº 96/09964-5).

Aproveito para expressar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Jorge Cesar Masini pela orientação e pelo apoio a todas as etapas deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório, agradeço pelo apoio, compreensão e participação nesta pesquisa. Em especial a Gilberto Abate e Marcelo Solitrenick P. Silva.

Ao pesquisador Flávio Machado S. Carvalho do Instituto de Geociências da USP pela disponibilização do Difratômetro de raios-X para as análises mineralógicas, bem como pela ajuda na interpretação dos difratogramas.

Ao Prof. Dr. Uriel Duarte do Instituto de Geociências da USP pela utilização do Espectrofotômetro de Absorção Atômica para determinação de metais.

À equipe de Meio Ambiente da Empresa Metropolitana de Águas e Energia pelo fornecimento de dados sobre a hidrodinâmica do Sistema Tietê-Pinheiros, que foram fundamentais na interpretação do processo evolutivo de poluição na área estudada.

À equipe do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP pelas análises granulométricas e Fluorescência de raios-X.

Ao Prof. Dr. Antônio A. Mozeto do Instituto de Química da UFSCar pela possibilidade de uso do Analisador de Carbono Orgânico para as amostras de água.

E a todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para que este trabalho de pesquisa pudesse ser realizado, fica aqui registrado minha gratidão.

Resumo

Esta tese de doutorado teve como objetivo principal avaliar os níveis de acumulação e a distribuição geoquímica de metais pesados e nutrientes em perfis de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros, no Estado de São Paulo. As amostras de sedimentos foram submetidas a uma extração simples com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a uma extração seqüencial. Foram determinadas as concentrações de sulfetos, carbono, fósforo e nitrogênio afim de se identificar os mecanismos químicos envolvidos na distribuição de metais pesados nestes sedimentos. Também foram avaliadas as características das águas de superfície e de fundo, determinando-se as concentrações de nutrientes (C, N, P e S), metais e os níveis de oxigênio dissolvido.

Os resultados obtidos indicaram um grau de contaminação elevado para Cd, Zn, Pb e Cu em sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Nestes ambientes, os metais pesados associam-se, em sua maior parte, a formas mais reativas tais como sulfetos e carbonatos ou estão adsorvidos a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn ou complexados à matéria orgânica. Por outro lado, a fração residual foi a principal forma de associação de metais pesados em sedimentos do reservatório de Barra Bonita, que apresentaram um grau de contaminação elevado especialmente para Cd.

Abstract

The aim of this PhD thesis was to assess the accumulation levels and the geochemical distribution of heavy metals and nutrients in sediment profiles of the Tietê-Pinheiros River System, in São Paulo State. Samples were submitted to a single extraction with 0,1 mol L⁻¹ hydrochloric acid and a sequential extraction procedure. The concentrations of sulphides, carbon, phosphorus, nitrogen were determined in order to identify the chemical mechanisms involved in the heavy metals distribution in these sediments. It was also carried out an assessment of the surface and bottom waters quality based on nutrients (C, N, P and S), metals and dissolved oxygen concentrations.

The obtained results indicated a high grade of contamination for Cd, Zn, Pb and Cu in sediments from Billings, Pirapora and Rasgão reservoirs. In these environments, heavy metals are associated in greater extension with reactive forms such as sulphides, carbonates or adsorbed to oxihydroxides of iron and manganese or they form complexes with organic matter. The residual fraction was the main form of heavy metals association in sediments from Barra Bonita reservoir, which presented a high grade of contamination for Cd.

CAPÍTULO I

Introdução

Os metais pesados são considerados poluentes inorgânicos por causa dos seus efeitos tóxicos sobre a biota (Alloway & Ayres, 1997), apresentando um alto fator de enriquecimento e baixas razões de eliminação/limpeza (McEldowney et al., 1993). Sedimentos de origem lacustre ou fluvial funcionam como um depósito de metais pesados de fontes diversas, que irão refletir as atividades humanas, assim como a composição natural dos solos das áreas adjacentes. Em um ambiente aquático, os íons de metais pesados estão sujeitos a reações de precipitação, complexação ou adsorção e solubilização, dependendo das características físicas e químicas do corpo d'água (Morgan & Stumm, 1991).

Os ambientes aquáticos estão sujeitos também ao enriquecimento natural ou de origem antropogênica de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, que por sua vez ocasionam o processo denominado de eutrofização. Este processo foi definido por Lee et al. (1978) como sendo a fertilização das águas naturais, que resulta no crescimento excessivo de algas, na queda dos níveis de oxigênio dissolvido e no aumento da taxa de decomposição.

De acordo com Ward (1995), um grande número de atividades humanas contribuem para a poluição por elementos traço no ambiente aquático. As maiores atividades incluem mineração e tratamento de minérios, carvão e óleo combustível, processamento industrial (químico, metal, ligas, cloro-álcali, petróleo), agricultura (fertilizantes, pesticidas e herbicidas), efluentes domésticos e agrícolas ou esgoto, estradas asfaltadas (escoamento urbano) e atividade nuclear. A entrada de elementos ou metais pesados pode ser proveniente da deposição atmosférica, lixiviação ou exposição da litosfera ou direto no ambiente aquático (incluindo águas subterrâneas, de superfície, rios, lagos, estuários, oceanos etc.)

O presente estudo foi realizado em reservatórios de água dos rios Pinheiros e Tietê, Estado de São Paulo. Duas regiões foram estudadas: uma localizada nos arredores da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) – reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão – enquanto a outra região foi no interior do Estado – reservatório de Barra Bonita – localizado a cerca de 270 km da capital. Estes reservatórios são conectados através do chamado Sistema Operacional do Alto Tietê ou Tietê-Pinheiros. Este sistema permite reverter as águas represadas pela Barragem de Edgard de Souza (localizada no Município de Santana do Parnaíba, SP), conduzindo-as através de estações elevatórias ao reservatório Billings, de onde são aduzidas ao sistema gerador de Henry Borden, tendo como destino final o Estuário de Santos (CETESB, 1994).

Na RMSP, os rios Pinheiros e Tietê recebem uma grande carga poluidora de esgotos de origem doméstica e industrial, que deterioram a qualidade de suas águas. O excesso de cargas poluidoras no Sistema Tietê-Pinheiros contribuem significativamente para aumentar as concentrações de metais pesados e nutrientes de origem antropogênica. Isto é diretamente refletido através de seus tributários e nos reservatórios construídos ao longo do curso principal do rio Tietê. As águas tornam-se escuras e a formação de espumas é observada próximo às barragens. Os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão são muito poluídos por estarem próximos à RMSP. Por outro lado, o reservatório de Barra Bonita, que está relativamente distante da RMSP, tem sido considerado também como poluído devido ao efeito de diluição de fontes antropogênicas advindas das áreas adjacentes ou a partir da RMSP ao longo do fluxo natural do rio Tietê (Esteves, 1986; CETESB/SABESP, 1999).

I.1. Objetivos

Tendo em vista as características naturais e a similaridade das fontes poluidoras, foram definidos os seguintes objetivos para o presente trabalho de pesquisa:

- i) Diagnosticar a qualidade das águas do Sistema Tietê-Pinheiros através da determinação das concentrações de possíveis formas de nutrientes (N, P, C e S) e metais dissolvidos e, de correlacionar a distribuição destas com os níveis de oxigênio dissolvido nas águas de superfície e fundo;
- ii) Avaliar a mobilidade e estabelecer as possíveis formas ou fases nas quais os metais pesados e o fósforo associam-se aos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. Para isto, os sedimentos amostrados foram submetidos a uma extração simples com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a um procedimento de extração sequencial proposto por Ure et al. (1993a) e recomendado pelo Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T) da União Européia. Paralelamente, parâmetros químicos e físicos tais como sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA), carbono inorgânico e orgânico, granulometria e mineralogia foram determinados afim de se identificar os mecanismos envolvidos na distribuição de metais pesados nos sedimentos e,
- iii) Avaliar os níveis de metais pesados e nutrientes acumulados nos sedimentos particulados e de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros. Os sedimentos particulados darão indicação dos níveis recentes de poluição e, através da amostragem de perfis de sedimentos de fundo, será possível determinar os níveis de metais e nutrientes que foram acumulados ao longo dos últimos anos, em função das regras operacionais adotadas neste sistema.

1.2. A área de estudo

A área de estudo situa-se na RMSP (reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão) e no interior do Estado (reservatório de Barra Bonita). Na RMSP, o reservatório Billings é conectado ao rio Pinheiros através da Usina Elevatória de Pedreira (UEP), sofrendo alteração do seu curso natural. As suas águas tem como destino final, tanto o rio Tietê (reservatório de Pirapora), como o reservatório Billings (Figura 1).

O rio Tietê nasce nas vertentes da Serra do Mar, no Município de Salesópolis, extremo leste da RMSP e segue no sentido leste-oeste, atravessando a zona mais urbanizada, quando recebe as águas poluídas do rio Pinheiros na cidade de São Paulo. Até desembocar no rio Paraná, sua extensão é de aproximadamente 1.090 km e é navegável em boa parte do seu curso (Nabhan et al., 1987; Galli, 1991).

Devido à posição geograficamente estratégica do rio Tietê vários reservatórios foram construídos ao longo do seu curso, principalmente na região próxima à Capital. Esses reservatórios tem uma função importante tanto como fonte de energia, quanto ao manejo do balanço hídrico, a fim de prevenir as inundações decorrentes da ocupação das áreas marginais, além de possibilitarem o tráfego de embarcações e ainda recreação, irrigação, pesca, fonte de água para abastecimento e descarga de esgotos.

O trecho inicial é formado por um conjunto de três reservatórios. As águas do Tietê são represadas nos reservatórios de Pirapora (a norte de Santana do Parnaíba), Rasgão (a oeste de Pirapora do Bom Jesus) e no reservatório de Tecelagem (a norte de Pirapora do Bom Jesus). Dentre estes, o reservatório de Pirapora é o maior e o mais importante, fazendo parte do Sistema Alto Tietê – RMSP, que consiste de uma série de obras hidráulicas construídas ao longo do rio Tietê e principais afluentes (Santos et al., 1985).

Os reservatórios de Rasgão e Tecelagem sempre foram operados em conjunto com o de Pirapora devido à proximidade entre ambos e à sua pequena capacidade de armazenamento. Segundo o relatório da CETESB (1985), o reservatório de Pirapora, por sua vez, tem sido operado em função, não apenas das próprias regras operacionais do Sistema Alto Tietê adotadas pela ELETROPAULO, como ainda em função dos problemas advindos da formação de espumas, odores e navegação turística no Município de Pirapora do Bom Jesus.

No trecho que compreende o reservatório de Barra Bonita, o rio Tietê sofre influência das cargas poluidoras provenientes das Bacias do Alto Tietê (RMSP) e do rio Piracicaba. Este reservatório tem como principal função a geração de energia, sendo também utilizado para navegação, irrigação, piscicultura, abastecimento, recreação e recepção de efluentes domésticos e industriais.

O volume do reservatório de Pirapora, localizado no trecho final do Alto Tietê, varia de 80 a 140 milhões de m³, enquanto que sua área inundada fica entre 8 e 14 km², numa extensão de cerca de 10 km. Na seqüência, as águas são encaminhadas pelo rio Tietê Médio Superior até o reservatório de Barra Bonita, numa extensão de 266 km. A estes somam-se mais 34 km do reservatório que, por sua vez, possui um volume de cerca de 2.900 milhões de m³ e 300 km² de área inundada, ou seja, mais que o dobro do reservatório Billings (volume aproximado de 1.200 milhões de m³ e 127 km² de área inundada), (Nabhan et al., 1987).

O reservatório Billings resultou do barramento do rio Grande na UEP e está localizado na parte sul da RMSP, integrando o Sistema Alto Tietê e ocupando áreas dos Municípios de São Paulo, Diadema, São Bernardo do Campo, Santo André, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra.

A construção do reservatório Billings, que se iniciou em 1927, teve por finalidade atender a necessidade de água da Usina Hidroelétrica de Henry Borden, em Cubatão, de modo a

aproveitar o desnível de cerca de 700 m entre o Planalto da Serra do Mar e a Baixada Santista (Maffei, 1989).

Posteriormente, no início da década de 50, a antiga LIGHT (atual ELETROPAULO) construiu algumas estruturas ao longo dos rios Tietê e Pinheiros, a fim de possibilitar a reversão de toda a água disponível no Alto Tietê para o reservatório Billings. Esta reversão fez ampliar em cerca de cinco vezes a geração de energia em Henry Borden (Nabhan et al., 1987).

Desta forma, foi caracterizada a “Operação Energética” quando toda a água do Alto Tietê era encaminhada para a Billings através da UEP, via canal do rio Pinheiros. A prevenção contra inundações por ocasião de grandes chuvas ensejou a “Operação Controle de Cheias” pela qual as águas que atingiam o canal do Pinheiros eram bombeadas para a Billings com o recalque na UEP, enquanto o escoamento da Bacia do Alto Tietê era descarregado rio Tietê abaixo.

A utilização básica do reservatório Billings foi, até o final dos anos 80, a produção de energia elétrica. Não obstante, suas águas tem suprido, também, o abastecimento público na região do ABC, captadas no Braço do Rio Grande, que é separado do corpo principal por uma barragem construída, desde 1982, junto à Via Anchieta. Outros usos razoavelmente desenvolvidos em certas partes mais limpas da Billings tem sido o lazer e a pesca esportiva ou artesanal.

1.2.1. Geomorfologia e geologia local

As características geomorfológicas da área de estudo são muito distintas, em função das distâncias entre as mesmas e do contexto geológico no qual cada uma se insere.

O reservatório Billings encontra-se incluído no Planalto Atlântico (subdividido em Planalto Paulistano, conforme dados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT (1981a).

O relevo na região de Pirapora do Bom Jesus é caracterizado por morros pouco elevados, com altitudes médias ao redor de 750-800 m, embora alguns espigões, sustentados por rochas quartzíticas, possam chegar a altitudes maiores da ordem de 900 m. Esta área foi classificada pelo IPT (1981a) como pertencente à Serrania de São Roque.

O rio Tietê e os reservatórios por ele formados (Pirapora, Rasgão e Tecelagem), constituem a rede de drenagem principal na região de Pirapora do Bom Jesus. Os cursos de água tributários são pouco expressivos, com exceção do rio Juqueri, em parte também represado no reservatório de Pirapora.

Na região de Barra Bonita predominam três diferentes tipos de relevo. Na zona do Médio Tietê aparece a Depressão Periférica que abrange um trecho entre os rios Tietê e Piracicaba. As Cuestas Basálticas se inserem na área de Botucatu e o Planalto Ocidental, com áreas indivisas, na região de Bauru.

A geologia da área de estudo é bastante diversificada, desde a região da Grande São Paulo até o interior do Estado, no trecho que inclui o reservatório de Barra Bonita, (IPT, 1981b).

Na área do reservatório Billings predominam rochas metamórficas, xistos (rochas micáceas), com intercalações subordinadas de filitos, metassiltitos, quartzitos, mármore e calcossilicáticas. Também afloram sedimentos pertencentes à Bacia de São Paulo, constituídos predominantemente por argilas, siltes e areias argilosas finas.

Ao longo dos rios Tietê e Pinheiros foram descritos diversos depósitos aluvionares pré-atuais que incluem folhelhos, argilitos, siltitos e arenitos com intercalações de cascalho.

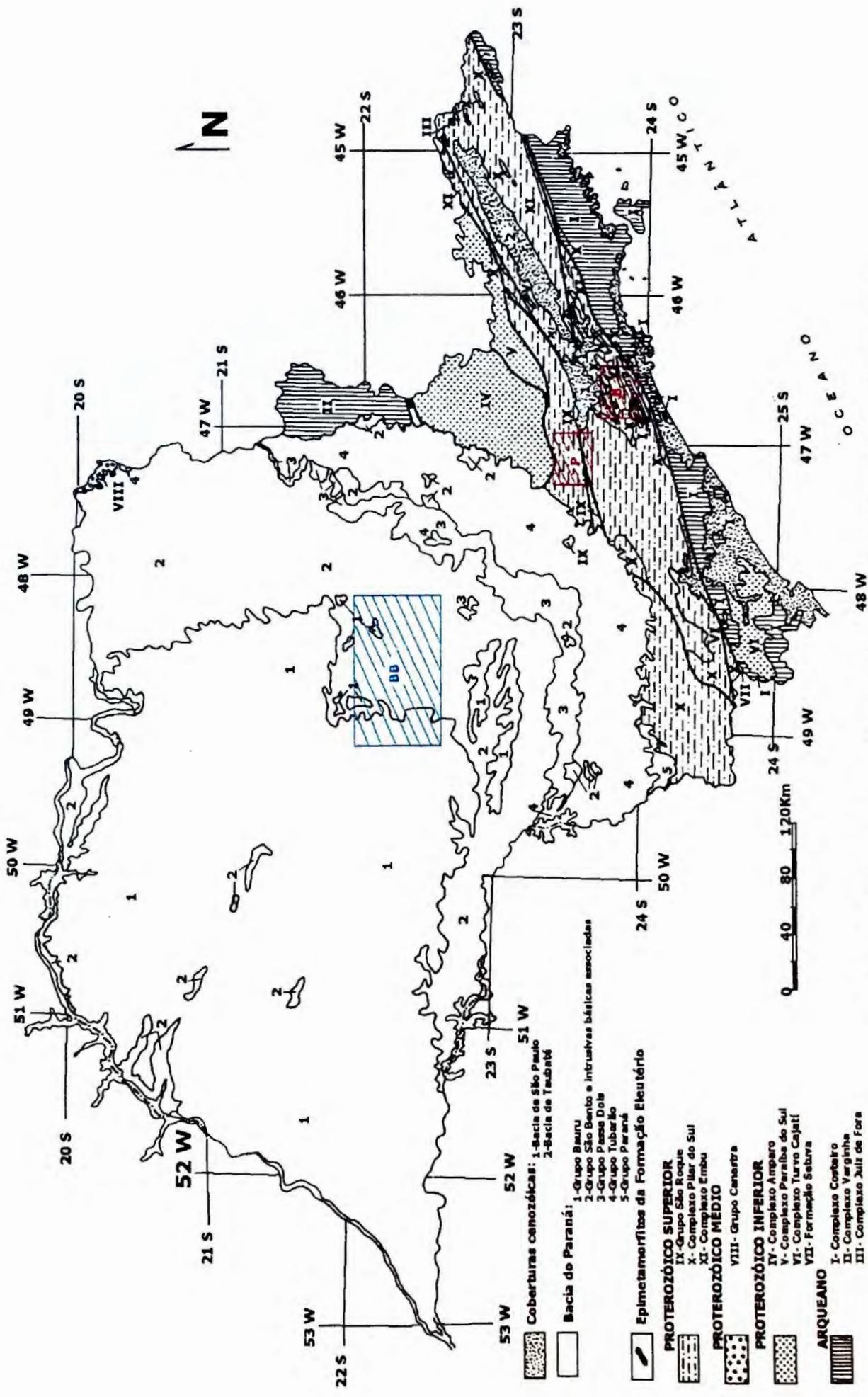
As principais unidades rochosas aflorantes próximo ao reservatório de Pirapora, que foram mapeadas por Bistrichi (1982), são: filitos, quartzitos, calcários calcíticos e dolomíticos, metarenitos finos, anfibolitos e coberturas sedimentares do quaternário. Os filitos são muito comuns, constituindo a unidade mais freqüente na região. Existem várias ocorrências de filitos claros, muitas das quais estão sendo ou foram exploradas. As rochas carbonáticas constituem inúmeros corpos pequenos, com predominância dos calcários dolomíticos.

A maior parte do embasamento da plataforma em sua porção paulista é constituída por rochas graníticas e granitóides. Estas possuem tipologias e características tectônicas variadas e encontram-se associadas aos diferentes compartimentos do Pré-Cambriano de São Paulo (IPT, 1981b).

Os granitóides incluídos no fácies Cantareira são os de maior representatividade do Pré-Cambriano paulista, tanto quanto ao número de corpos como quanto à expressão em área. Afloram na área do reservatório Billings e na região de Pirapora do Bom Jesus.

Na região de Barra Bonita predominam formações rochosas pertencentes à Bacia do Paraná. As unidades sedimentares são representadas por arenitos avermelhados de granulação fina (Formação Botucatu) e, com intercalações argilosas (Formação Pirambóia). Nesta área também foram mapeados os derrames basálticos, que são rochas eruptivas pertencentes à Formação Serra Geral, representando o vulcanismo magmático que afetou a Bacia do Paraná (IPT, 1981b).

Na Figura 2 é apresentado um mapa geológico do Estado de São Paulo, na qual estão representadas as unidades rochosas descritas anteriormente.



ESBOÇO DAS UNIDADES LITOSTRATIGRÁFICAS NO ESTADO DE SÃO PAULO

Figura 2: Mapa geológico do Estado de São Paulo (fonte: IPT, 1981b).

I.2.2. O Sistema Tietê-Pinheiros: condições sanitárias

Até um passado recente, nos anos 50, o rio Tietê se manteve em condições aceitáveis, sendo comuns regatas e provas de natação em seu trecho paulistano. Com o processo de urbanização, industrialização e ocupação que ocorreram de forma desordenada e sem planejamento, a deterioração do rio se propagou rapidamente. Paralelamente ao crescimento industrial e urbano da Grande São Paulo, os esgotos foram aumentando na mesma proporção e, não havendo soluções de captação e tratamento adequadas, foram sendo lançados diretamente nas drenagens principais, poluindo consideravelmente as águas da RMSP (Galli, 1991).

A partir da entrada na cidade de São Paulo até a Barragem de Pirapora, o rio Tietê é enquadrado na Classe 4 (águas destinadas à navegação e aos usos menos exigentes), sem contudo obedecer aos padrões de oxigênio dissolvido, entre outros, devido ao seu baixo nível de qualidade, com a acentuada poluição existente. Desta forma, o Tietê vem sendo utilizado apenas para diluição de despejos. Na mesma categoria estão o rio Tamanduateí e o canal do rio Pinheiros, além de muitos outros córregos e ribeirões (Nabhan et al., 1987).

A carga poluidora orgânica que adentra o reservatório Billings através da UEP, onde há predominância de esgotos domésticos, é a grande responsável pela degradação de suas águas e o efeito principal consiste na ausência de oxigênio dissolvido em trecho variável a partir da barragem da UEP. O reservatório Billings funciona, portanto, como uma lagoa de estabilização, embora não tenha sido projetado para esta finalidade (Nabhan et al., 1987).

A transferência de carga poluidora entre o Alto Tietê e o reservatório de Barra Bonita (localizado à jusante da Barragem de Pirapora) não é realizada de uma forma contínua devido à operação intermitente dos reservatórios de Pirapora e Rasgão. As oscilações nos valores instantâneos de vazão e da carga poluidora que se propagam ao longo do Tietê normalmente são amortecidas pelo reservatório de Barra Bonita (CETESB, 1984).

Sendo o bombeamento através da UEP o fator principal de degradação da Billings devido à poluição das águas do Tietê e do Pinheiros, como consequência dos esgotos lançados sem tratamento, a redução do seu volume resultaria em melhoria das condições do reservatório. Assim, em junho de 1983, foi dado início à “Operação Saneamento”, que perdurou até janeiro de 1984. Durante esse período, o bombeamento através da UEP restringiu-se ao controle de cheias, ou seja, só ocorreu por ocasião de grandes chuvas. Os resultados foram imediatos e marcantes, pois em seis meses a qualidade das águas da Billings estava praticamente recuperada (Nabhan et al., 1987).

A inversão da regra operacional, descarregando-se toda a água do Alto Tietê no sentido natural, gerou algumas consequências como mau cheiro e espuma em Pirapora do Bom Jesus, além de reclamações da COSIPA, em Cubatão, relativas a problemas causados à sua captação de água industrial. Estes fatos, aliados à conveniência sempre subjacente de produção energética, resultaram no retorno ao bombeamento na UEP com a “Operação Balanceada” na base de 50%, ou seja, metade das águas do Alto Tietê eram revertidas para a Billings e a outra metade descarregada para o Tietê Médio Superior. Esta operação, iniciada em janeiro de 1984, prevaleceu até novembro de 1985 e, como resultado, a qualidade das águas da Billings decaiu proporcionalmente.

A seca que assolou as regiões Sul e Sudeste do País no final de 1985 motivou o reaproveitamento energético integral da Billings, fazendo retornar a “Operação Energética” que perdurou todo o ano de 1986 com as piores consequências possíveis para o reservatório e seus demais usos.

Os efeitos das regras operacionais do Alto Tietê na qualidade das águas da RMSP apresentam-se da seguinte forma: quando toda a água do sistema é bombeada para a Billings, o

rio Tietê, entre a confluência do Pinheiros e a Barragem de Edgard de Souza, permanece quase estagnado, recebendo apenas as contribuições de tributários daquele trecho. Neste caso, a qualidade da água de Edgard de Souza e Pirapora melhora consideravelmente e, nesta situação, o reservatório de Pirapora tem como maior contribuinte o rio Juqueri.

Por sua vez, quando toda ou parte das águas do Alto Tietê é descarregada em Edgard de Souza, a qualidade deste trecho do rio decai totalmente e o ambiente se torna anaeróbio, cujo efeito mais prejudicial, além da ausência de oxigênio, é o rápido aumento nos níveis de sulfeto que na descarga da Barragem de Pirapora, produz a emissão de gás sulfídrico e o correspondente mau cheiro. Outro efeito a se considerar é que os níveis de surfactantes permanecem altos, produzindo grandes quantidades de espumas a jusante da Barragem de Pirapora (Nabhan et al., 1987).

Desde 1975, sempre que a maior carga de esgotos da RMSP é lançada para o interior do Estado, via rio Tietê, as águas descarregadas pelas comportas das barragens situadas à jusante da capital formam grandes quantidades de espumas, o que decorre, principalmente, do grande consumo de detergentes domésticos na Grande São Paulo, os quais são lançados nos esgotos. Estas espumas são particularmente preocupantes na localidade de Pirapora do Bom Jesus, a jusante do reservatório de Pirapora, visto ser freqüente o espalhamento das mesmas pela ação dos ventos, por sobre a região (Castro & Martins, 1984).

A decisão de se utilizar aspersores d'água para abater as espumas ficou, entretanto, aguardando a entrada em uso dos agentes tensoativos biodegradáveis. Em outubro de 1982, os detergentes brasileiros passaram a conter alquilbenzenossulfonatos lineares, LAS, que são biodegradáveis. Apesar desta medida, as espumas continuaram a se formar em Pirapora do Bom Jesus, conforme já fora previsto, uma vez que o LAS sofre degradação sob condições aeróbias, o que não é o caso do rio Tietê nesta região (Castro & Martins, 1984).

Quanto ao reservatório de Barra Bonita, nota-se que o aporte de nutrientes (nitrogênio e fósforo) advindo do Alto Tietê, pelo menos parcialmente, irão fertilizar as águas de Barra Bonita, possibilitando o crescimento exagerado de algas (Nabhan et al., 1987).

Segundo o relatório da CETESB (1993), os estudos anteriormente efetuados no reservatório de Barra Bonita mostraram que ele se encontrava afetado pelo processo de eutrofização já há muitos anos, em grau variando entre mesotrófico (comprometimento moderado dos usos múltiplos) e eutrófico (comprometimento alto dos usos múltiplos). Embora esse processo dependa das cargas de nutrientes que o reservatório recebe, ele é também controlado por uma série de processos locais como, por exemplo, a temperatura e a transparência das águas e a radiação solar, que atuam tanto como exacerbadores quanto como limitadores do processo.

A reversão das águas do Pinheiros e Tietê para o reservatório Billings foi suspensa a partir de 1992. De acordo com o artigo 46 das Disposições Constitucionais Transitórias de 04.09.92 que modificou as regras operacionais do Sistema Tietê-Pinheiros adotadas pela ELETROPAULO, ficou suspenso o bombeamento dos rios Pinheiros e Tietê para o reservatório Billings, totalizando-se as entradas de cargas poluidoras provenientes da RMSP para o reservatório de Pirapora. A retomada do bombeamento para a Billings pode vir a ocorrer nas seguintes situações:

- a) quando a vazão na confluência dos rios Pinheiros e Tietê for superior a $160 \text{ m}^3/\text{s}$, para o controle das inundações decorrentes das épocas chuvosas;
- b) quando o nível d'água for insuficiente para assegurar o fornecimento de energia na Usina de Henry Borden para as indústrias de Cubatão;
- c) quando ocorrer formação excessiva de espumas na região de Pirapora do Bom Jesus;

- d) quando o crescimento de algas for excessivo nos corpos hídricos da RMSP, prejudicando o abastecimento público, e
- e) quando ocorrer intrusão salina ou queda de nível na Bacia do rio Cubatão comprometendo as indústrias que dele captam água para seus processos de produção.

Posteriormente, algumas modificações (Resolução Conjunta SEE/SMA/SRHSO nº 01/96 de 13.03.96) foram feitas de modo a atender situações emergenciais, na qual venha a ser necessário a autorização dos Secretários Estaduais na tomada de decisão quanto ao bombeamento do rio Pinheiros e Tietê através da UEP para o reservatório Billings.

Com o início da vigência do Artigo 46 (a partir de outubro de 1992), houve um acréscimo da carga de nutrientes lançadas no reservatório de Barra Bonita. Contudo, independentemente deste fato, dados disponíveis já demonstravam que vinha ocorrendo um gradual aumento dessas cargas ao longo do tempo, tanto no rio Tietê quanto no rio Piracicaba. Foi verificado que existe uma piora na qualidade das águas do rio Tietê, no trecho Médio Superior (até o reservatório de Barra Bonita), com esta mudança na regra operacional do sistema (CETESB, 1993, 1994; CETESB/SABESP, 1999).

A primeira avaliação realizada no período de outubro de 1992 a outubro de 1993 para se verificar as alterações ocorridas em função da paralisação do bombeamento para a Billings, mostrou melhoria na qualidade da água, embora sucessivas retomadas do bombeamento tenham ocorrido, com efeito negativo na qualidade. Quanto às comunidades biológicas e aos sedimentos, não houve recuperação (Lamparelli et al., 1996).

A deterioração da qualidade da água da Billings, até meados da década de 90, esteve vinculada preferencialmente aos fatores externos de sua bacia contribuinte, embora a ocupação se fazia sentir em alguns braços pela contribuição de carga de origem orgânica e industrial. Os esgotos domésticos, provenientes da própria bacia vertente, passaram a ter influência mais significativa a partir dos anos 90, devido à expansão urbana (Modesto, 1999).

Na seqüência são apresentadas fotos de campo ilustrando as características das águas, do ponto de vista sanitário, do Sistema Tietê-Pinheiros (reservatórios Billings, Pirapora, Rasgão e Barra Bonita), durante o período de amostragem (março de 1998) de águas e sedimentos para execução do presente trabalho de pesquisa (Figuras 3 a 16).

No primeiro dia de coleta (02/03/98) as águas no ponto B1 (Figura 3) apresentavam-se com forte odor de esgotos, devido ao bombeamento do rio Pinheiros na ocasião, devido a enchentes na cidade de São Paulo. Pôde-se notar no segundo dia de coleta (06/03/98) que estas ainda continuavam com odor, havia grande quantidade de plantas aquáticas de grande porte (aguapés) espalhadas sobre as águas, além do número excessivo de peixes mortos boiando e do lixo flutuante (garrafas plásticas etc.). A entrada esporádica de esgotos em grande volume nestas águas, altera o ambiente rapidamente, tornando as águas mais viscosas. Isto pode ser diagnosticado pela pluma de algas verdes que se formava no corpo principal do reservatório e avançava ao longo da lâmina d'água e, na época, chegava até a ponte da Rodovia dos Imigrantes. Como resultado deste processo pôde-se também observar que os peixes tentavam fugir desta pluma, pois buscavam oxigênio constantemente à superfície. Na Figura 4 são ilustradas as características das águas no ponto B2, localizado no corpo principal do reservatório (na direção do Braço do Bororé).



Figura 3: Aspectos das águas do reservatório Billings no ponto B1 (o objeto flutuante corresponde a bóia de isopor que apoia o coletor de sedimentos em suspensão).



Figura 4: Aspecto das águas do reservatório Billings no ponto B2.

Na confluência dos rios Pinheiros e Tietê, quando suas águas se encontram na saída da cidade de São Paulo, ocorre um aumento das cargas poluidoras, cujo efeito pode ser diagnosticado na região de Pirapora do Bom Jesus. A Figura 5 ilustra as águas no ponto P1, localizado à montante da Barragem de Pirapora, num trecho de águas sem movimentação, fora do canal principal do rio. É importante notar que a coloração destas águas era extremamente escura, a presença de lixo (garrafas plásticas etc.) era muito grande, além do intenso odor e da formação de bolhas (provavelmente gás sulfídrico e metano) por todo o ambiente.

Nas Figuras 6, 7 e 8 tem-se, em detalhe, feições peculiares às áreas marginais do reservatório de Pirapora. Estas áreas estão sujeitas à inundação ou à exposição dos sedimentos (dependendo da flutuação do nível d'água no reservatório) e também são utilizadas para pastagem (Figuras 6 e 7). As águas estavam barrentas (por causa das chuvas), os aguapés eram as plantas dominantes nestas áreas e encontravam-se misturados ao lixo proveniente da cidade de São Paulo (Figura 8).



Figura 5: As águas do reservatório de Pirapora no ponto P1.



Figura 6: Área marginal do reservatório de Pirapora, à montante do ponto P1 (onde há flutuação do nível d'água e acumulação de bancos de areia).



Figura 7: Área marginal do reservatório de Pirapora, próximo ao ponto P1 (onde o solo ou sedimentos expostos são utilizados para pastagem).



Figura 8: Área marginal do reservatório de Pirapora, próximo ao ponto P1 (onde é intensa a presença de aguapés).

Com a abertura das comportas da Barragem de Pirapora, localizada nas proximidades do Município de Pirapora do Bom Jesus, são geradas grandes quantidades de espumas que flutuam sobre as águas do rio Tietê e atravessam a zona central deste município (Figuras 9 e 10). Foi construído um túnel subterrâneo próximo a barragem, cuja função é a de aumentar a vazão do rio neste trecho por causa das enchentes na cidade de São Paulo. Na Figura 10 nota-se ocupações irregulares nas encostas que, em parte, contribuem para o assoreamento do reservatório nesta região.



Figura 9: Aspecto das espumas formadas à jusante da Barragem de Pirapora.

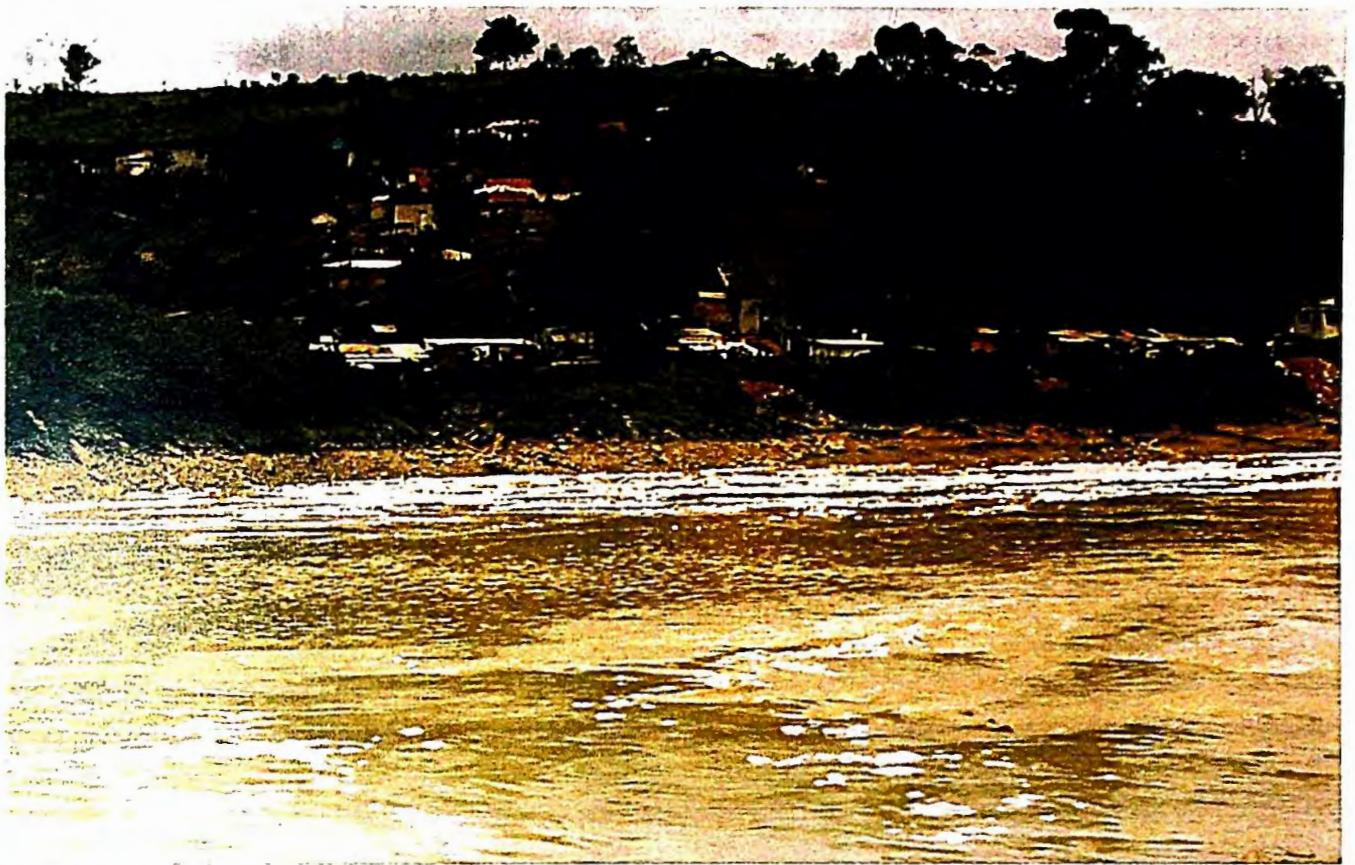


Figura 10: A movimentação das espumas sob a lâmina d'água do rio Tietê na região de Pirapora do Bom Jesus (nota-se a ocupação urbana irregular nas encostas).

O ponto P2 selecionado neste estudo, localiza-se na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus. O rio Tietê neste trecho é novamente represado pela Barragem de Rasgão e o reservatório de água por ele formado passa a ser o reservatório de Rasgão. Nas Figuras 11 e 12 são ilustradas as características das águas no momento da coleta neste ponto.



Figura 11: Aspectos das águas do reservatório de Rasgão no ponto P2 (esta área está um pouco afastada do curso principal do rio).



Figura 12: Aspectos das áreas marginais no reservatório de Rasgão, próximo ao ponto P2.

Notou-se a presença excessiva de lixo e bolhas de gases que aliadas ao forte odor de esgotos e à degradação de carga orgânica, assemelhavam-se a uma fossa séptica exposta ao ar livre (muito provavelmente os esgotos gerados no Município de Pirapora do Bom Jesus estão sendo descarregados diretamente no rio e somam-se às cargas provenientes da Região Metropolitana de São Paulo).

Na Figura 13 tem-se um vista panorâmica do curso principal do rio Tietê na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus (à montante do ponto P2). Notou-se a presença de bolhas de gases em menor quantidade (em relação àquela observada na Figura 11) e que as águas encontravam-se barrentas por causa das chuvas e da abertura constante das comportas na Barragem de Pirapora. Apesar da movimentação destas águas, houve (ou há) condições propícias à proliferação de insetos. Observou-se a presença excessiva de larvas de coloração avermelhada por toda a lâmina d'água (quando estas são muito pequenas e ficam juntas formavam um tapete vermelho, como se fosse um rastro de sangue pela água). Conforme contato com a população local, estas são larvas de pernilongos que se proliferam em certas épocas do ano. Na Figura 14 tem-se um detalhe desta feição observada durante os trabalhos de campo.

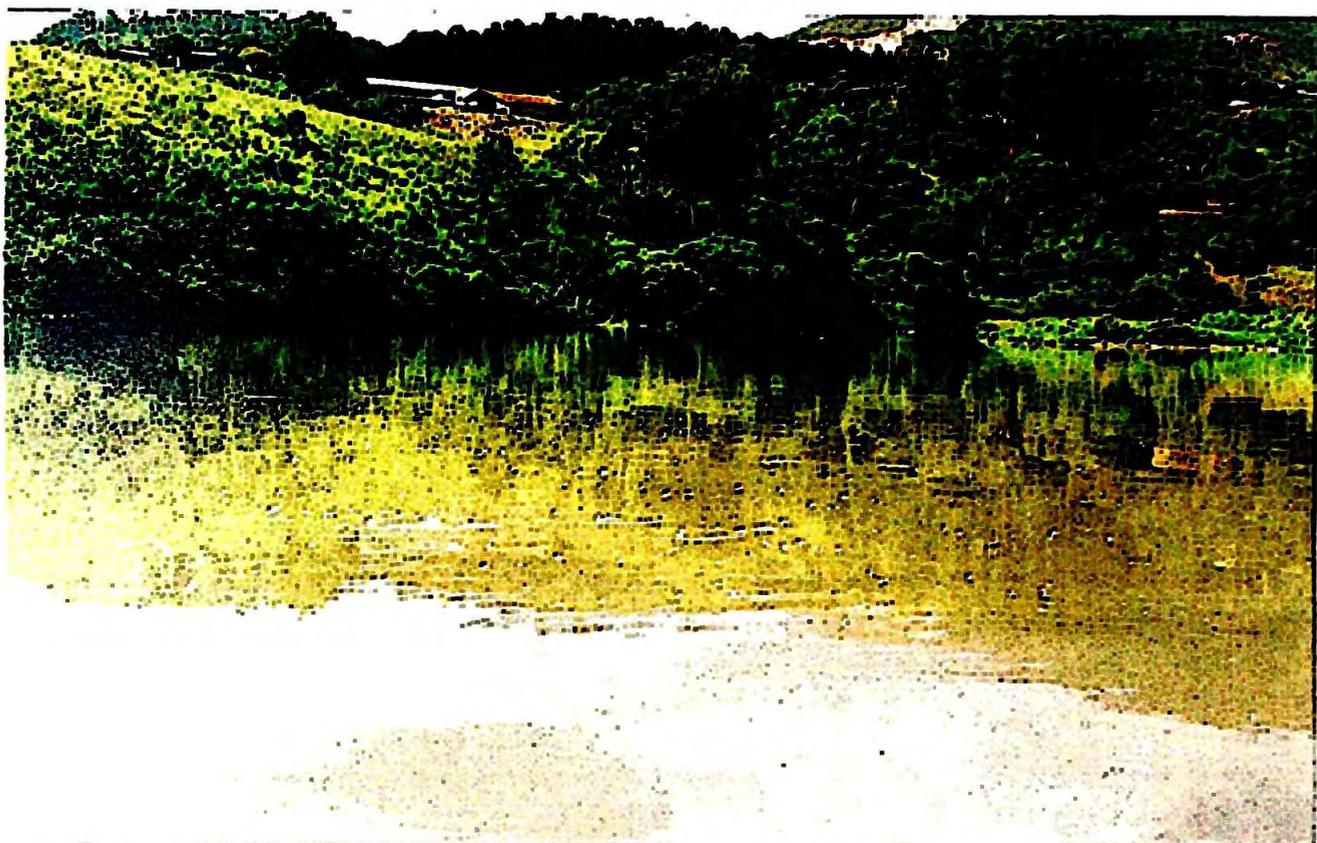


Figura 13: O rio Tietê na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus.



Figura 14: Detalhe das águas ilustradas na figura anterior.

Em contraste às figuras ilustrativas para os ambientes descritos anteriormente, observou-se que a característica das águas do reservatório de Barra Bonita foi marcadamente diferente.

Na Figura 15 é apresentada uma imagem ilustrativa das águas no ponto BB1, localizado à montante da Barragem de Barra Bonita. As águas estavam bastante esverdeadas, devido a presença de algas. Apesar deste ambiente ser mais limpo em relação aos anteriores, observou-se a presença de lixo flutuante e raramente alguns peixes mortos boiando sobre as águas. O ponto de amostragem BB2 foi locado à montante do ponto BB1, afastado do canal principal do rio, num trecho onde existia intensa atividade de exploração de areia (portos de areia).

A foto apresentada na Figura 16 traz uma vista panorâmica da Barragem de Barra Bonita. Este trecho do rio Tietê é bastante explorado para passeios turísticos na região.



Figura 15: Aspecto das águas do reservatório de Barra Bonita no ponto BB1.

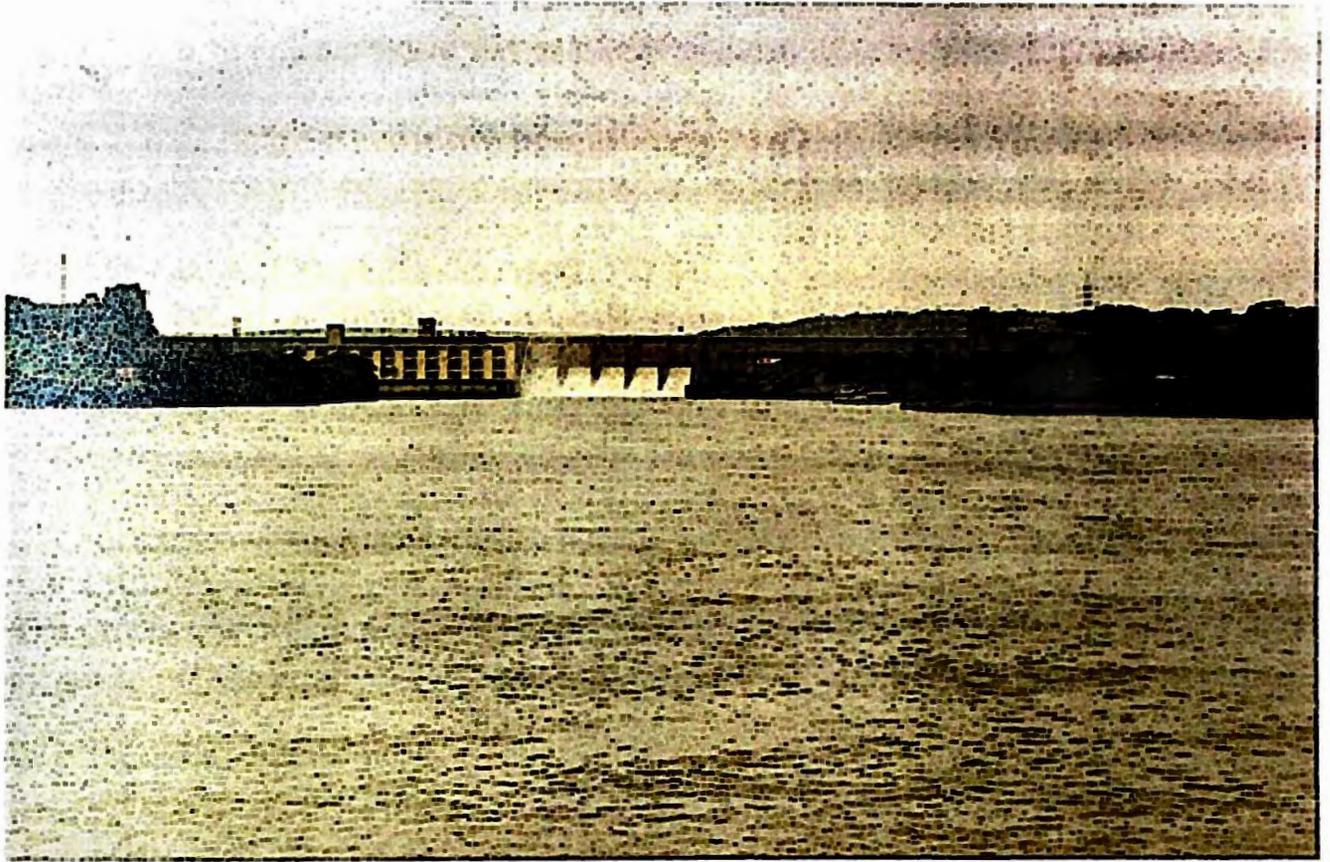


Figura 16: Vista geral da Barragem de Barra Bonita, próximo ao ponto BB1.

CAPÍTULO II

Metais Pesados e Nutrientes no Ambiente Aquático

Após décadas de intenso desenvolvimento industrial acompanhado pela produção de milhares de diferentes compostos químicos, existe um consenso mundial com respeito a preservação dos recursos naturais existentes e dos possíveis efeitos prejudiciais resultantes da contaminação do ar, solo e água. A qualidade dos ecossistemas aquáticos é de grande interesse para o mundo todo, pois a introdução de rejeitos em rios e estuários, especialmente aqueles próximos a centros populacionais e industriais, tem levado a um aumento significativo na contaminação por metais e nutrientes (Buckley et al., 1995; Li et al., 2000).

Metais pesados é um termo geral aplicado ao grupo de metais e metalóides com uma densidade atômica maior que 6 g/cm³. Embora seja um termo fracamente definido, ele é amplamente reconhecido e utilizado para elementos tais como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn que são comumente associados com problemas de poluição e toxicidade. Os metais pesados ocorrem naturalmente na formação das rochas e de depósitos minerais e, portanto, existe uma faixa de concentração “background” normal destes elementos em solos, sedimentos, águas e organismos vivos. A poluição causa um aumento anômalo na concentração dos metais relativa aos níveis basais; assim sendo, a concentração relativa é muito importante, pois a presença do metal é uma evidência insuficiente para se dizer que determinado ambiente está poluído (Alloway & Ayres, 1997).

O aumento significativo nas concentrações de metais pesados para o ambiente devido ao desenvolvimento tecnológico e industrial pode ter um impacto não só a nível local mas até mesmo em escala global. Na Tabela 1 são apresentados alguns elementos metálicos com os possíveis mecanismos de mobilização a que estão sujeitos e as suas respectivas escalas de perturbação.

Tabela 1: Escalas de perturbação e os mecanismos de mobilização de alguns metais pesados para o ambiente (segundo Merian, 1991).

Metal	Escalas de Perturbação			Mecanismos de Mobilização*
	Global	Regional	Local	
Al	Não	Sim	Sim	S (?)
Cd	Talvez	Sim	Sim	S, V
Cu	Talvez	Sim	Sim	S, V
Ni	Não	Sim	Sim	S (?)
Zn	Talvez	Sim	Sim	S, V
Cr	Não	Sim	Sim	S, V (Cr ⁶⁺)
Pb	Sim	Sim	Sim	V, A
Hg	Sim**	Sim	Sim	V, A

* S= Solubilização, V= Volatilização, A= Alquilação (espécies organo-metálicas)

**segundo W. F. Jardim (comun. verbal)

As atividades humanas também podem acelerar significativamente o processo de eutrofização. A maioria dos elementos químicos estão presentes em níveis de concentração mais do que suficientes para sustentar a vida das plantas em lagos e reservatórios. Hidrogênio e oxigênio estão disponíveis na própria água. Carbono provém do CO₂ da atmosfera ou da deterioração da vegetação. Sulfato, magnésio e cálcio estão normalmente presentes em abundância no substrato mineral em contato com a água. Os micronutrientes são requeridos

apenas em níveis de concentração muito baixos (por exemplo, aproximadamente $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ de cobre). Portanto, os nutrientes, muito provavelmente, considerados os limitantes são os elementos “fertilizadores”: nitrogênio, fósforo e potássio. Estes elementos estão presentes nos esgotos e são encontrados no escoamento dos campos fertilizados, sendo também constituintes de vários tipos de rejeitos industriais. As fontes naturais podem ser – fósforo e potássio de formações minerais e nitrogênio fixado por bactérias, algas azuis ou descarga de raios na atmosfera (Manahan, 1993).

O primeiro passo no processo de eutrofização de um corpo d’água é o aumento dos níveis de nutrientes para as plantas, advindos do escoamento superficial ou de esgotos. O corpo d’água enriquecido em nutrientes passa a produzir então muita biomassa vegetal por fotossíntese e uma pequena quantidade de biomassa animal. A biomassa morta irá acumular-se no fundo do lago, onde parcialmente sofrerá degradação, que beneficia a reciclagem de nutrientes dióxido de carbono, fósforo, nitrogênio e potássio e, por outro lado, consome oxigênio dissolvido, o que prejudica o ambiente aquático (Manahan, 1993).

Segundo Manahan (1993), os poluentes das águas podem ser divididos entre algumas classificações gerais, que são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Tipos gerais de poluentes das águas (segundo Manahan, 1993).

Classe de Poluente	Significado
Elementos traço	Saúde, biota aquática
Metais ligados a espécies orgânicas	Transporte de metais
Poluentes inorgânicos	Toxicidade, biota aquática
Asbestos (amianto)	Saúde humana
Nutrientes das algas	Eutrofização
Radionuclídeos	Toxicidade
Acidez, alcalinidade, salinidade (em excesso)	Qualidade da água, vida aquática
Esgoto	Qualidade da água, níveis de oxigênio
Demanda bioquímica de oxigênio	Qualidade da água, níveis de oxigênio
Poluentes orgânicos	Toxicidade
Pesticidas	Toxicidade, biota aquática e vida selvagem
Bifenilas policloradas	Possíveis efeitos biológicos
Cancerígenos químicos	Incidência de câncer
Resíduos de petróleo	Efeito sobre a vida selvagem, estética
Patógenos	Efeitos à saúde
Detergentes	Eutrofização, vida selvagem, estética
Sedimentos	Qualidade da água, biota aquática e vida selvagem
Sabor, odor e cor	Estética

II.1. Dinâmica e processos biogeoquímicos envolvidos

- Metais pesados

A água é o vetor majoritário no transporte de metais pesados na litosfera. Os sólidos presentes em solos, aquíferos e corpos d'água superficiais (sedimentos em suspensão e depositados em rios, lagos e oceanos) podem armazenar quantidades significativas de metais pesados tóxicos e, portanto, agir como reservatórios acumulativos de tais elementos nos vários hidrociclos que ocorrem na superfície terrestre (Bourg & Loch, 1995).

Os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção de metais pesados são a adsorção e a precipitação, enquanto a complexação na fase dissolvida influencia o transporte advectivo e dispersivo. Para todos estes, o pH e as condições redox são as variáveis principais que controlam o potencial de liberação de poluentes estocados para a fase aquosa e, portanto, sua dispersão no ambiente e sua disponibilidade para a biota. Vários sólidos controlam a fixação de metais pesados tais como argilo-minerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al, por reações de adsorção e, baixa solubilidade de minerais de sulfeto, carbonato e fosfato, por reações de precipitação (Bourg & Loch, 1995).

Förstner (1977) também ressaltou o importante papel que os sedimentos de fundo desempenham na poluição de corpos d'água por metais pesados. Os sedimentos consistem de uma mistura de minerais e compostos orgânicos aos quais diferentes íons estão associados e podem, também, ser caracterizados por indicadores físicos como tamanho dos grãos, conteúdo de água e densidade. De acordo com Forsberg (1989) estas características influenciam nas propriedades dos sedimentos tais como porosidade, permeabilidade, grau de compactação e grau de bioturbação.

A tendência de um determinado elemento ser acumulado por organismos aquáticos depende em particular da capacidade do sistema água/sedimento dispor elementos traço removidos da solução por processos bióticos e abióticos (Kersten & Förstner, 1989). Por outro lado, os microorganismos tem um papel central na conversão de metais ligados orgânica e inorganicamente a outras formas químicas (especialmente mercúrio e arsênio) e no transporte de metais entre os vários compartimentos dos ecossistemas aquáticos, como espécies adsorvidas ou absorvidas (Benjamin & Honeyman, 1992).

A mobilização induzida por microorganismos afeta a lixiviação de determinado metal do sítio de depósito inicial para solos, águas subterrâneas e superficiais de áreas adjacentes ou circundantes. Por exemplo, a oxidação química de sulfeto a sulfato pode ser acelerada por um fator de 10.000 quando na presença da bactéria *Thiobacillus ferrooxidans* (Doelman, 1995).

As atividades humanas tem significativamente alterado os ciclos biogeoquímicos de muitos metais e ainda é incerto a magnitude dos efeitos destas alterações, particularmente a longo termo. Tais atividades influenciam a ciclagem de metais de duas maneiras inter-relacionadas: i) por modificar a razão na qual os metais são transportados entre os diferentes compartimentos e ii) alterando a forma dos metais em relação aquelas na qual eles eram originalmente depositados. A mudança na especiação de um determinado metal tem um efeito profundo sobre o seu destino final (Benjamin & Honeyman, 1992).

Os metais e outros elementos de interesse econômico são depositados quando as condições geoquímicas naturais reduzem sua mobilidade. Na ausência de atividades humanas, os elementos são liberados dos ambientes aquáticos e terrestres a razões correspondentes aos tempos naturais de erosão mecânica e intemperismo químico (Benjamin & Honeyman, 1992).

- Nutrientes

Os estudos sobre interações entre sedimentos de fundo e água de contato (adjacente) em lagos eutróficos são de particular importância porque a carga interna de nutrientes, vindo dos sedimentos, pode ser da mesma ordem de magnitude ou até mesmo maior do que aquela advinda das entradas externas. Como consequência, o conhecimento do papel dos sedimentos sobre a ciclagem interna de nutrientes é essencial para a avaliação do tempo de recuperação do lago desde que as cargas internas tendem a perpetuar uma condição indesejável (Provini & Premazzi, 1985).

Nutrientes orgânicos e inorgânicos estão, em formas e quantidades variáveis, quase que continuamente sendo transportados para fundos de lago por sedimentação. Devido a vários processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos, os nutrientes podem retornar à coluna d'água a partir dos sedimentos. A razão de movimento (trocas entre os compartimentos água e sedimentos) de nutrientes dentro de um lago será fortemente influenciada pelas condições hidrológicas, morfologia do lago, tempo de residência da água, regimes de temperatura e tamanho e densidade das partículas. Portanto, os processos de ciclagem interna de nutrientes podem ser extremamente complexos (Forsberg, 1989).

A ocorrência global de fósforo difere dos outros elementos biogeoquímicos majoritários – C, N, S, O e H – em vários aspectos importantes. Primeiramente, enquanto formas gasosas de P podem ser produzidas em laboratório, nenhuma tem sido encontrada em quantidades consideráveis no ambiente natural. Assim, embora algum P seja transportado dentro da atmosfera em partículas de poeira e dissolvido na chuva ou gotas de nuvens, a atmosfera geralmente assume um papel pouco significativo no ciclo global do P. A segunda diferença importante é que as reações de oxidação-redução também assumem um papel pouco significativo no controle da reatividade e distribuição do P em ambientes naturais. Em sistemas naturais, o P está quase que exclusivamente presente no estado de oxidação V onde ele é encontrado como fosfato (PO_4^{3-}), um oxi-ânion tetraédrico. Aproximadamente todas as formas de P dissolvidas e particuladas são combinadas, complexadas ou formas fracamente modificadas do íon fosfato (Jahnke, 1992).

A ciclagem de P entre sedimentos de fundo de um lago e a água de contato está provavelmente associada com a liberação e a retenção de P ligado a formas de ferro oxidado ou reduzido (Forsberg, 1989).

O nitrogênio está usualmente presente em sedimentos de fundo como N orgânico, conseqüentemente, o processo primário de ciclagem de N é a degradação e mineralização da matéria orgânica através das bactérias (amionificação biológica). A amônia liberada nesta etapa pode difundir através da coluna d'água e reagir sob condições óxidas, podendo também ser um produto da redução fermentativa de N na forma de nitrato (Forsberg, 1989; Provini & Premazzi, 1985).

Na ciclagem de N, pode ocorrer a oxidação biológica da amônia a nitrito ou nitrato (nitrificação) apenas em sedimentos aeróbicos. Sob condições de anaerobiose, a denitrificação passa a ocorrer quando o nitrato é reduzido a N_2 (Provini & Premazzi, 1985).

Os processos resultantes da atividade de microorganismos envolvidos no ciclo do carbono são: fotossíntese, respiração, degradação da biomassa, produção de metano, biodegradação de hidrocarbonetos e biodegradação da matéria orgânica (Manahan, 1993). A razão de ciclagem de C depende amplamente da hidrólise de detritos e macromoléculas ("C orgânico") a compostos de C com baixa massa molecular. Segundo Leenheer (1994), cerca de 20% da matéria orgânica dissolvida em águas naturais consiste de carboidratos, ácidos carboxílicos, aminoácidos e hidrocarbonetos e, o restante (80%) de substâncias húmicas.

II.2. Especificação química

- Metais pesados

A eco-toxicidade e a mobilidade de metais no ambiente depende mais fortemente de suas formas químicas específicas ou do tipo de ligação do que dos conteúdos totais do elemento. Consequentemente, estas formas tem que ser determinadas afim de se avaliar os efeitos tóxicos e os caminhos geoquímicos dos metais pesados no ambiente aquático. A determinação de espécies químicas específicas ou formas de ligação é difícil e freqüentemente quase impossível. Portanto, a determinação, na prática, de formas mais amplas ou fases definidas por sua função pode ser um compromisso razoável. Como exemplo “formas biodisponíveis” de elementos traço podem dar informação suficiente para se chegar a um plano de ação ambiental seguro (Quevauviller et al., 1993a), sendo até mesmo possível prever e prevenir os efeitos adversos dos metais pesados aos organismos vivos expostos a estes ambientes (Benjamin & Honeyman, 1992).

De acordo com Förstner (1977), apesar dos metais terem diferentes origens, ambientalmente os tipos relacionados de ligação dos metais são comparados com as formas naturais. O autor fez uma compilação, que é apresentada na Tabela 3, das associações mais comuns de metais pesados no material particulado, ressaltando a existência de formas numerosas de substâncias húmicas, minerais de argila e hidróxidos, particularmente via sorção (adsorção/absorção) e processos de deposição.

Tabela 3: Associações de metais em sedimentos (segundo Förstner, 1977).

Detritos minerais (principalmente silicatos)	- Ligação metálica na maior parte em posições inertes
Metal pesado	- Precipitação como um resultado da superação do produto de solubilidade em um curso d' água
- hidróxidos	
- carbonatos	
- sulfetos	
Minerais de argila (sorção)	- Sorção física (atração eletrostática)
- dependente do pH	- Sorção química (troca H^+ em $SiOH$, $AlOH$ e $Al(OH)_2$)
Betume, lípidios	- Dependente do pH:
Substâncias húmicas	Sorção física
Resíduos orgânicos	Sorção química ($COOH^-$, grupos OH)
	- Complexos
Óxidos/Hidróxidos de Fe – Mn	- Dependente do pH:
	Sorção física
	Sorção química
	- Co-precipitação pela superação do produto de solubilidade
Carbonato de Cálcio	- Dependente do pH:
	Sorção física
	Pseudomorfose (suprimento e tempo)
	- Co-precipitação

Os vários componentes que constituem a matriz sedimentar (detritos orgânicos, substâncias inorgânicas e produtos das reações pós-deposicionais) não existem usualmente como partículas separadas, mas como agregados. As formas de associação de elementos traço com os componentes da matriz sedimentar são diversos; eles podem ser adsorvidos a superfícies de partículas, estar presentes nos retículos cristalinos de minerais primários e secundários ou estar oclusos em materiais amorfos. Como estas diversas formas de elementos traço exibem geralmente diferentes propriedades químicas, a determinação de suas concentrações individuais é fundamental para a compreensão do comportamento geoquímico (diagênese, ciclagem e transporte) e da disponibilidade biológica. Entretanto, a determinação direta da concentração de elementos traço associados com uma determinada fase do sedimento é raramente possível, devido a complexidade do sistema e as baixas concentrações dos elementos traço envolvidos. Portanto, métodos indiretos devem usualmente ser utilizados. Neste contexto, extrações parciais (ou extrações “seletivas”) tem sido usadas afim de se obter informação sobre as associações dos elementos traço nos sedimentos (Belzile et al., 1989).

Os estudos experimentais de especiação química de metais pesados em sedimentos baseiam-se em aproximações que simulam mudanças nos parâmetros considerados fundamentais nos fenômenos de mobilização e retenção de espécies no meio natural. Os procedimentos de especiação utilizados incluem, dentre outros, diálise, acidificação progressiva e principalmente extração seqüencial (Fiedler, 1995).

Para se avaliar a fração de metal pesado que poderá estar disponível ao metabolismo da biota aquática, vários procedimentos de extração tem sido propostos (Kersten & Förstner, 1995 fazem uma ampla revisão dos métodos utilizados entre 1973 e 1993). A idéia é extrair os metais seqüencialmente pelo aumento na reatividade dos extratores, de tal forma que numa etapa inicial da extração, apenas cátions de metais pesados adsorvidos ou trocáveis sejam solubilizados, enquanto que na etapa final, o ataque deverá ocorrer com os cátions associados à matriz sedimentar (fração residual). A readsorção de metais traço parece ser um dos maiores problemas durante o uso de esquemas de fracionamento químico para estes elementos em sedimentos (Ajayi & VanLoon, 1989), além da seletividade dos reagentes utilizados (Kheboian & Bauer, 1987).

Os esquemas de extração simples e seqüencial são usados para a avaliação das diferentes formas de metais traço, freqüentemente, definidas como “móvel ou biodisponível”, “ligada a carbonato”, “ligada a sulfeto e matéria orgânica”, “residual” etc. Segundo Quevauviller et al. (1993b) o termo “especiação” é geralmente usado, embora sendo as determinações em grupo operacionalmente definidas.

Wallman et al. (1993) demonstraram que estas definições são bastante limitadas, principalmente em sedimentos anóxidos contendo altas concentrações de sulfeto. Neste caso, os referidos autores verificaram que o sulfeto controla a extração da maior parte dos cátions de metais pesados em todas as etapas da extração seqüencial, em uma extensão que depende da solubilidade dos respectivos sulfetos no meio extrator. Silva et al. (2000a) também observaram a significativa solubilização de sulfetos de ferro (II) e manganês (II) já na extração com ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ em sedimentos anóxidos. Em função destas limitações das definições, Kerten & Förstner (1995) sugeriram a utilização de termos que especifiquem o tipo de ataque químico que promove a solubilização. Isto seria mais interessante e menos propenso a erros de interpretação, de modo que frações seriam definidas como: “solúvel em água”, “solúvel em ácido”, “extraível por acetato”, “reduzível ou oxidável” etc.

Devido à necessidade de se estabelecer esquemas comuns para extrações simples e seqüenciais assim como para a melhora da qualidade das determinações de metais traço extraídos em solos e sedimentos, o Standards, Measurements and Testing Programme (SM&T) da União Européia (antigo Community Bureau of Reference – BCR) organizou um projeto com o intuito

de identificar e fazer testes inter-laboratoriais do procedimento mais frequentemente utilizado. O propósito deste trabalho foi estabelecer o estado da arte nas determinações de metais traço extraídos, para definir o uso, a aplicabilidade e a necessidade da determinação das formas de metais, investigar onde existem limitações e discutir o trabalho necessário para superar estes problemas assim como identificar fontes de erro. O método proposto pelo SM&T é descrito, resumidamente, na Tabela 4.

Tabela 4: Método de extração seqüencial proposto pelo SM&T (conforme Ure et al., 1993a).

Etapa	Fração extraída	Reagente utilizado	Significado
1	Íons trocáveis Carbonatos	Ácido acético 0,11 mol L ⁻¹	Ca ²⁺ e Fe ²⁺ de carbonatos e fosfatos
2	Metais redutíveis	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ (pH 2 – HNO ₃)	Fe ³⁺ de óxidos reativos
3	Metais ligados a matéria orgânica e sulfetos	H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ e acetato de amônio 1,0 mol L ⁻¹ (pH 2)	S de sulfetos facilmente oxidáveis (FeS)

O procedimento final estabelecido pelo SM&T foi aplicado nas amostras de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros com o objetivo de se obter informações mais concretas a respeito da distribuição dos metais nestes ambientes e poder comparar os resultados obtidos com outros estudos similares.

A técnica de extração simples de metais pesados de sedimentos consiste no tratamento de uma determinada amostra com ácido clorídrico diluído (0,1 mol L⁻¹, por exemplo) à temperatura ambiente, sob agitação mecânica por duas horas. Este tipo de procedimento é considerado como um primeiro estágio de reconhecimento da poluição por metais, possibilitando assim, estimar-se os metais “potencialmente biodisponíveis” ou “fracamente ligados” aos sedimentos (Fizman et al., 1984; Luoma & Bryan, 1981).

Sob o ponto de vista geoquímico, Kersten & Förstner (1989) consideraram que o tratamento ácido libera os metais associados às fases instáveis dos sedimentos (como matéria orgânica, argilo-minerais, óxidos hidratados e carbonatos), sem causar um ataque significativo a quaisquer fragmentos cristalinos presentes na amostra. Segundo Piper (1971), a liberação de metais presentes em sedimentos através de tratamento ácido, neste caso HCl 0,1 mol L⁻¹, dependerá de dois fatores: a) da solubilidade, em HCl, dos sulfetos e hidróxidos metálicos e dos íons metálicos fracamente adsorvidos que estavam originalmente presentes na água intersticial como fases suspensas no material fino e, b) da resistência do material litogênico e da matéria orgânica não-carbonática à dissolução com HCl.

- Nutrientes: fósforo

Em ambientes aquáticos de água doce tem-se verificado que o P é um dos principais nutrientes limitantes da produtividade primária (Caraco et al., 1990; Shafer, 1985; Vollenweider, 1985). Em função disto, muitos estudos tem focado a especiação ou o fracionamento químico do P, visando definir as formas de associação deste elemento aos sedimentos e, portanto, sua disponibilidade para a biota aquática (Maine et al., 1992; Psenner & Pucsko, 1988; Sonzogni et al., 1982; Young & De Pinto, 1982; Van Eck, 1982).

Os métodos analíticos propostos para o fracionamento químico do P em solos e sedimentos baseiam-se na suposição que certos reagentes podem preferencialmente extrair formas químicas discretas de fósforo, associadas a um determinado material geológico (Van Eck, 1982). Similarmente aos metais pesados, a classificação funcional não corresponde necessariamente a espécies químicas porque as extrações não dão uma clara distinção entre as várias espécies (Danen-Louwerse et al., 1993).

Laseras (1991) fez uma ampla revisão quanto aos diferentes métodos de fracionamento químico do P, concluindo que quatro principais formas são as mais, comumente, determinadas, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Principais formas de fósforo determinadas em sedimentos (segundo Laseras, 1991).

Etapa	Fração extraída	Reagente utilizado	Significado
1	P fracamente ligado ou adsorvido	NH ₄ Cl ou H ₂ O destilada	P imediatamente disponível
2	P inorgânico não apatítico	NaOH ou ditionito-bicarbonato	P associado com óxidos e hidróxidos metálicos
3	P inorgânico apatítico	HCl	P associado a cálcio como carbonatos ou apatita
4	P residual	P total (HClO ₄ + HNO ₃) – (etapas 1+2+3)	Inclui compostos de P refratário, principalmente orgânico

Nas amostras estudadas foi aplicado os métodos de extração simples com HCl e seqüencial proposto por Ure et al. (1993a) também para o P, com a finalidade de se diagnosticar a semelhança das fontes de entrada deste elemento e de metais pesados nos ambientes estudados e as possíveis associações do P aos metais determinados.

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

III.1. Amostragem

Inicialmente foi realizada uma primeira etapa de trabalhos de campo com a amostragem de águas (superfície, meio e fundo) e sedimentos (em suspensão e de fundo) apenas no reservatório Billings (pontos de amostragem B1 e B2, plotados na Figura 1) no período entre 25/06/97 e 09/07/97. Isto foi feito em função da adaptação dos métodos analíticos para as amostras de água.

Numa segunda etapa de campo foram amostradas águas (superfície e fundo) e sedimentos (em suspensão e de fundo) no reservatório Billings (pontos B1 e B2) e no rio Tietê, reservatório de Pirapora (ponto P1), reservatório de Rasgão (ponto P2) e reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2), (ver localização dos pontos de amostragem na Figura 1). O período de amostragem foi entre 02 e 20/03/98.

Como existe uma “inter-ligação” entre os diferentes ambientes abordados, optou-se por uma amostragem semanal em cada região, deixando-se os coletores de sedimentos em suspensão na coluna d’água por cinco dias e, assim, pode-se ter um período menor entre a amostragem de um ambiente para outro.

Para a amostragem das águas de superfície, os frascos de coleta foram introduzidos diretamente na lâmina d’água e, para as águas em profundidade média foi utilizada uma garrafa coletora pertencente à equipe de campo da SABESP. A vedação da garrafa era feita apenas com o ar, por um sistema onde a tampa era fixada a uma mangueira que, quando introduzida na água, na profundidade de interesse, era aberta, permitindo a entrada de água na garrafa. A profundidade da coluna d’água foi medida utilizando-se uma corda (com cerca de 25 m e marcações a cada metro) amarrada a um peso.

A amostragem das águas em profundidade média em relação à coluna d’água não foi realizada na segunda etapa de campo pelo fato de não se ter encontrado diferenças significativas na concentração dos parâmetros químicos de interesse, observadas para amostras do reservatório Billings.

As águas de fundo foram obtidas quando da amostragem de sedimentos de fundo. Com o auxílio de uma seringa de 50 mL pode-se coletar a água de contato com os sedimentos. Assim, garantiu-se que os sedimentos foram amostrados exatamente nos primeiros centímetros, ou seja, na interface água/sedimentos. Para se ter a quantidade de água de fundo necessária para as análises químicas dos parâmetros propostos (ver descrição no próximo ítem), o coletor de sedimentos de fundo foi introduzido várias vezes no corpo d’água e, após a amostragem de sedimentos, os mesmos passaram a ser dispensados, sendo coletadas somente as águas.

O coletor utilizado para a amostragem das águas e sedimentos de fundo é do tipo “gravidade”, conforme é mostrado na Figura 17. Um tubo de acrílico de cerca de 8 cm de diâmetro é fixado a um suporte metálico, na qual se dispõe de um sistema de roldana que possibilita o manejo da abertura e do fechamento do tubo no momento da amostragem.

Para o presente trabalho de pesquisa foram amostrados, na fase inicial de campo, dois testemunhos de sedimentos de fundo de cerca de 30 cm de profundidade, subdivididos em intervalos de dois centímetros, num total de 15 amostras cada e, na segunda etapa de campo, três testemunhos de sedimentos de fundo. Destes últimos, dois foram separados para as análises de carbono, nitrogênio e metais totais e um para as determinações de sulfetos volatilizáveis por

ácido (SVA), metais e fósforo pelos métodos de extração simples com HCl e seqüencial. Nos perfis de sedimentos obtidos na primeira etapa de campo foram realizadas análises de carbono, nitrogênio e fósforo.

Os sedimentos de fundo foram acondicionados em frascos plásticos com tampa e as águas em frascos de polietileno ou de vidro âmbar dependendo do parâmetro a ser determinado (ver descrição no próximo item), preparados previamente no laboratório (lavagem com HNO₃ 20%, água destilada e por último, água deionizada). Durante os trabalhos de campo todas as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo.

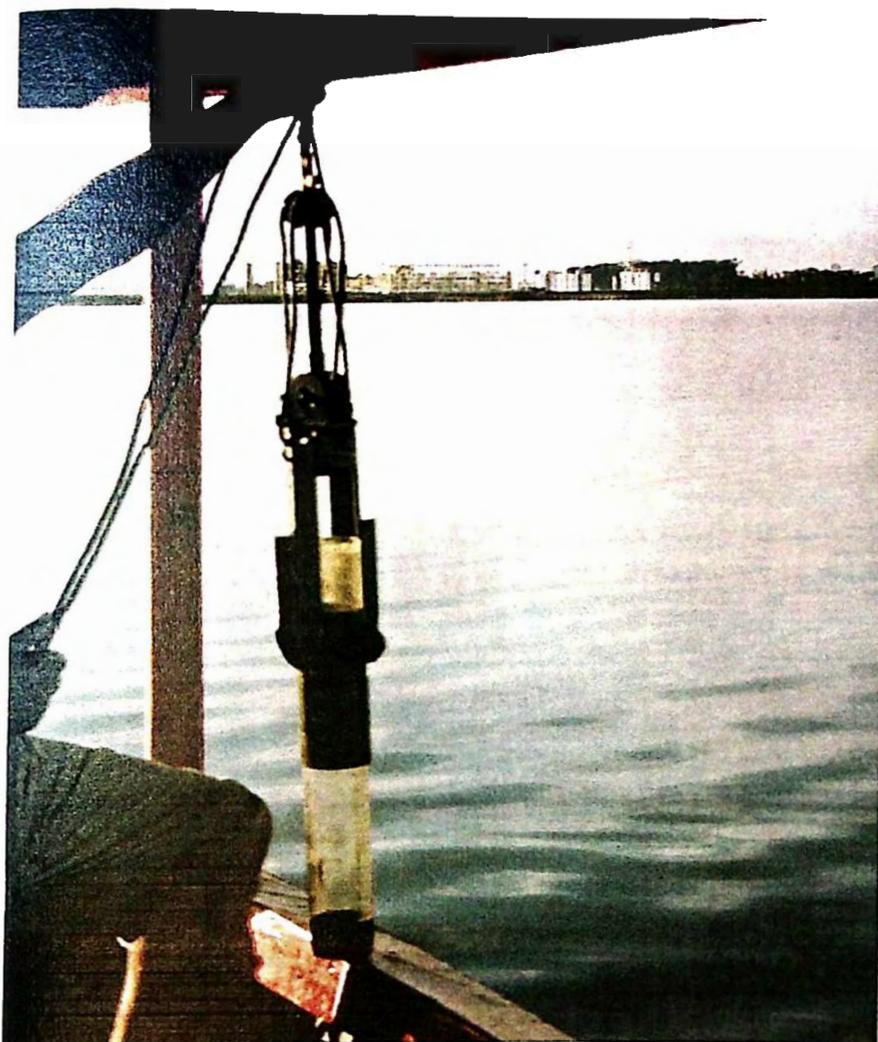


Figura 17: Coletor de sedimentos de fundo.

O testemunho amostrado para as determinações de SVA e metais por extrações simples e seqüencial sob condições anaeróbias foi vedado com tampa de isopor (nas partes inferior e superior do tubo), deixando-se uma lâmina d'água de aproximadamente 15 cm para evitar a oxidação dos sedimentos. A seguir, este foi trazido para o laboratório, sendo colocado numa câmara plástica vedada (tipo glove-bag), na qual introduziu-se gás nitrogênio. Dentro desta câmara foram efetuadas medidas de oxigênio dissolvido (OD) nas águas de fundo (com oxímetro marca Merck) e depois coletado aproximadamente os primeiros 10 cm do perfil em frascos de polietileno com batoque, que foram acondicionados em dessecador (em atmosfera de N₂). Este foi acomodado em refrigerador a 4°C e foi mantido nestas condições até o momento de abertura das amostras.

As medidas de OD e pH das águas e E_H das águas de fundo e dos perfis de sedimentos de fundo foram efetuadas no momento da coleta. Para tal utilizou-se um oxímetro (da Merck) e um medidor de pH (com eletrodo de vidro) e E_H (com eletrodo combinado de platina) de campo, marca ORION, conforme está ilustrado na Figura 18.



Figura 18: Foto ilustrativa do medidor de pH e E_H utilizado no campo.

O coletor utilizado na amostragem de sedimentos em suspensão é ilustrado na Figura 19. Trata-se de um conjunto de 8 tubos de PVC com aproximadamente 12 cm de diâmetro e 30 cm de altura cada, dispostos em um suporte que é fixado a uma corda no comprimento da coluna d'água do ponto de amostragem, podendo-se desta forma, coletar sedimentos na profundidade desejada. Neste trabalho optou-se pela amostragem destes sedimentos no meio da coluna d'água. Todo este conjunto é apoiado por um peso no fundo (bloco de concreto com alça de ferro) e um pedaço de isopor na superfície da lâmina d'água que possibilita a retirada do coletor.



Figura 19: Coletor de sedimentos em suspensão.

Quando da retirada dos coletores de sedimentos em suspensão nos reservatórios de Pirapora e de Rasgão pôde-se constatar as diferenças existentes entre estes dois ambientes em termos de poluição, comparando-se o material obtido após o período de cinco dias. As Figuras 20 e 21 mostram o aspecto destes coletores, nos reservatórios de Pirapora e de Rasgão, respectivamente, logo após a retirada dos mesmos.



Figura 20: Coletores de sedimentos em suspensão colocados no ponto P1, em Pirapora.



Figura 21: Coletores de sedimentos em suspensão colocados no ponto P2, em Rasgão.

III.2. Tratamento das amostras

A etapa inicial no preparo das amostras obtidas logo após os trabalhos de campo consistiu na filtração das águas em membrana de fibra de vidro 0,45 µm Millipore® para os seguintes analitos: nitrito, nitrato e carbono orgânico e em membrana de acetato de celulose 0,45 µm Millipore® para fosfato, metais e sulfato. As águas amostradas para determinação de carbono e fosfato foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar e as demais em frascos de polietileno.

De acordo com os métodos padrões para análise de águas descritos pela American Public Health Association (APHA, 1995) recomenda-se que as análises sejam realizadas o mais rápido possível após os trabalhos de campo e assim, foram priorizados os parâmetros mais críticos como é o caso das formas de nitrogênio, o carbono orgânico e a alcalinidade. A preservação das amostras de água para os parâmetros a serem determinados foi efetuada conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de preservação de amostras de água (recomendadas pela APHA, 1995).

Parâmetro a ser determinado	Preservação*	Filtração
Alcalinidade	Refrigerar	-
Carbono orgânico	H ₃ PO ₄ , pH < 2,0 – refrigerar	Necessária
Metais	HNO ₃ , pH < 2,0 – refrigerar	Necessária para metais dissolvidos
N-Amoniacal *	H ₂ SO ₄ , pH < 2,0 – refrigerar	-
N-Nitrato	Refrigerar	Necessária
N-Nitrito	Refrigerar	Necessária
N-orgânico *	H ₂ SO ₄ , pH < 2,0 – refrigerar	-
Fosfato	Refrigerar	Necessária para formas dissolvidas
Sulfato	Refrigerar	Necessária
Sulfeto	Acetato de zinco 1,18 mol L ⁻¹ e NaOH, pH > 9,0 – refrigerar	-

* Não foram adicionados preservantes às amostras coletadas para determinação de N-amoniacal e N-orgânico; os demais reagentes foram colocados durante os trabalhos de campo.

Para se determinar a quantidade de sedimentos em suspensão depositados (ou sólidos totais em suspensão) nos tubos coletores em função da área e volume de cada tubo e do período de exposição dos coletores nas estações de amostragem foram retiradas alíquotas de 500 mL das soluções contidas nos tubos (água + sedimentos), previamente homogêneas. Isto foi feito em triplicatas para três tubos do conjunto coletor em cada ponto de amostragem. Este volume foi filtrado em membranas de 0,45 µm Millipore® previamente pesadas. O filtrado foi dispensado e o resíduo (+membrana) foi seco a 60°C por cerca de 48 horas. Para o restante do material em suspensão dispensou-se o excesso de água e efetuou-se a secagem dos sedimentos a 60°C para análises posteriores.

Os sedimentos de fundo foram tratados da seguinte forma:

- (i) as amostras ainda úmidas dos testemunhos para análises totais (C, N, P e metais) foram passadas em peneira de 1 mm, em seguida secas a 60°C (por cerca de 48 horas) e acondicionadas em sacos plásticos para análises posteriores (Silva, 1996);
- (ii) as amostras dos testemunhos coletados para determinação de SVA e metais por extrações simples e sequencial foram conservadas sob refrigeração a 4°C, conforme descrição anterior. Destas amostras, foi retirada uma alíquota para determinação do teor de umidade e outra para separação (por centrifugação) das águas intersticiais, na qual procedeu-se a determinação de metais dissolvidos.

III.3. Métodos analíticos empregados

Os métodos analíticos empregados para as amostras de águas e sedimentos serão discutidos, resumidamente, conforme segue.

- Águas

O princípio dos métodos utilizados para as amostras de água será abordado para cada parâmetro analítico de interesse para o presente trabalho de pesquisa assim como alguns aspectos relacionados ao procedimento analítico em laboratório. Na sequência serão discutidos os parâmetros: potencial redox (E_H), alcalinidade, carbono orgânico, nitrogênio (NO_2^- , NO_3^- , NH_3 e N orgânico), fósforo, sulfato, SVA e metais.

Potencial redox (E_H)

Teoricamente, o E_H determina a distribuição de todo o equilíbrio redox da mesma forma que o pH expressa a distribuição de todo o equilíbrio ácido-base. Em contraste ao pH, infelizmente o E_H não pode ser medido em muitas águas naturais (Appelo & Postma, 1993).

As medidas de E_H são feitas com um eletrodo de platina inerte contra uma eletrodo referência de potencial conhecido (calomelano ou Ag/AgCl). O valor medido de E_H deve representar o potencial relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio. Entretanto, desde que este último não é prático para se carregar ao campo, um eletrodo de referência com potencial conhecido é usado e os potenciais medidos são corrigidos de acordo com a seguinte expressão (Appelo & Postma, 1993):

$$E_H = E_{\text{medido}} - E_{\text{referência}}$$

Embora as águas de ambientes oxidados geralmente produzam valores de E_H maiores do que aqueles de ambientes reduzidos, em geral, é provado ser muito difícil obter uma interpretação quantitativa com significado em termos da equação de Nernst. Existem duas razões para as grandes discrepâncias encontradas: falta de equilíbrio entre os diferentes pares redox na mesma amostra de água e dificuldades analíticas na medida com o eletrodo de platina. Segundo Morris & Stumm (1967), medidas de potenciais redox em ambientes de águas naturais envolvem uma complexa teoria e problemas práticos, em oposição à aparente simplicidade da medida eletroquímica. Isto se deve ao fato de que a maior parte dos potenciais medidos em águas naturais representam uma somatória de potenciais, e não o valor de uma única espécie química.

De acordo com Appelo & Postma (1993), existe pouca dúvida com respeito a conclusão de que as medidas de E_H devem apenas ser interpretadas quantitativamente quando existe um controle rigoroso sobre o que está sendo medido.

Não é possível calibrar-se um eletrodo de E_H dentro de uma faixa de potenciais redox, como é feito para os eletrodos de pH. Portanto, são utilizadas soluções padrão que apresentem estabilidade química e potenciais redox bem conhecidos para o eletrodo indicador em questão, afim de se testar a resposta do eletrodo na temperatura da medida.

A solução utilizada nas medidas de E_H das amostras estudadas foi a “solução de ZoBell”. Trata-se de uma solução de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio ($0,003 \text{ mol L}^{-1}$) em meio de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que mantém um elevado grau de preservação na ausência de luz e calor (ZoBell, 1946).

Antes de se realizar a medida de E_H nas amostras estudadas, procedeu-se a medida da solução padrão, comparando-se o valor obtido com uma tabela de valores de E_H (+220 mV, a 25°C) cujo desvio não foi superior a 10 mV. Foi utilizado um eletrodo de redox da Mettler Toledo modelo Pt 4805-S7/120.

Alcalinidade

Para a determinação da alcalinidade das amostras de água foi utilizado o método de Gran (Gran, 1952; Masini, 1994), sendo HCl 0,1 mol L⁻¹ a solução titulante padronizada (com carbonato de sódio e indicadores fenolftaleína e verde de bromocresol) na qual foi adicionado NaCl 0,1 mol L⁻¹ para ajustar a força iônica do meio. A mesma concentração de NaCl também foi adicionada às amostras. A função de Gran utilizada segue a seguinte equação:

$$F = (V_o + V)10^{(E/59,16)} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

onde:

V_o = volume inicial de amostra

V = volume de titulante

E = potencial medido

As curvas obtidas nesta determinação foram bastante semelhantes para todas as amostras. Na Figura 22 é apresentada a curva obtida para uma amostra da Billings, (ponto B2 superfície).

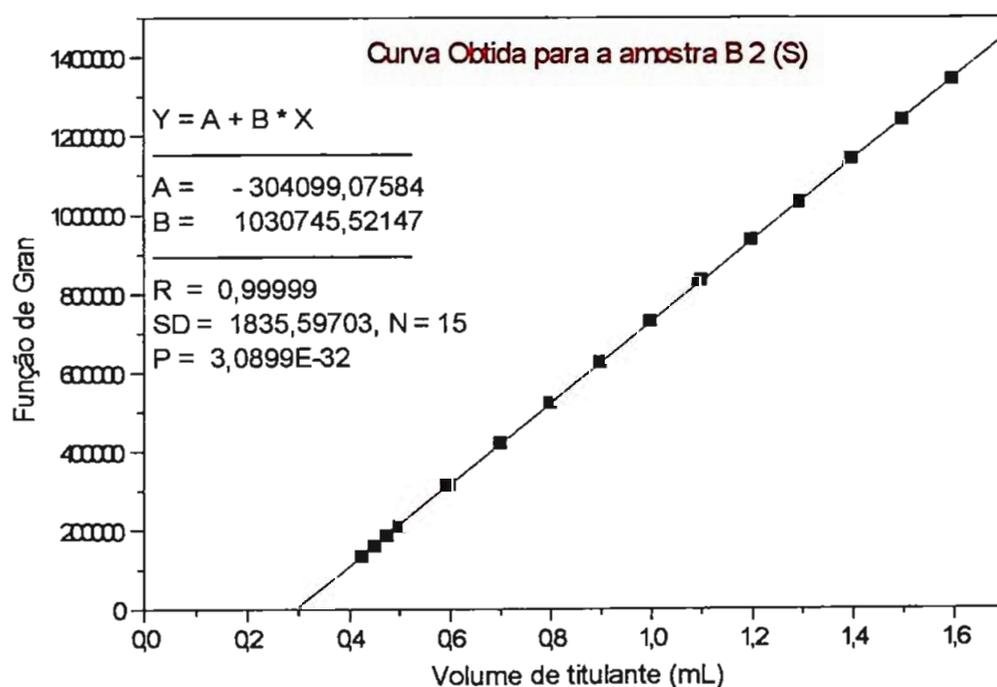


Figura 22: Curva obtida pelo método de Gran na determinação da alcalinidade para a amostra B2 (superfície), obtida na primeira campanha de campo da Billings.

Carbono orgânico

O princípio de medida de carbono total (CT) baseia-se na injeção da amostra de água em um tubo de combustão preenchido com um catalisador de oxidação que é aquecido a 680°C. O componente CT na amostra decomposta ou após a combustão, é convertido a CO₂, que é detectado através de um analisador infravermelho não dispersivo (NDIR), sendo a área de pico proporcional à concentração de CT da amostra.

A medida de carbono inorgânico (CI) é obtida pela introdução da amostra em um frasco de reação onde o gás carregador está fluindo na forma de bolhas diminutas na solução acidificada (é usado ácido fosfórico). Apenas o componente CI na amostra é decomposto para CO₂ que é detectado pelo NDIR. A concentração de CI pode ser determinada no mesmo procedimento como na concentração de CT. Carbono na forma de carbonatos e carbonatos de hidrogênio podem ser medidos como CI.

A concentração de carbono orgânico total (COT) pode ser obtido pela subtração entre CT e CI.

As determinações analíticas de carbono orgânico foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, que dispõe de um aparelho TOC 5000 - Total Organic Carbon Analyser da Shimadzu.

Série do Nitrogênio (NO₂⁻, NO₃⁻, NH₃ e N orgânico)

Nitrito (N-NO₂⁻)

O método utilizado para a determinação do nitrito (N-NO₂⁻) baseou-se na formação do diazocomposto de coloração rosada produzido a um pH entre 2,0 e 2,5 pela adição dos reagentes de diazoconjugação sulfanilamida com dicloridrato de N-(1naftil)-etilenodiamina (NED dicloridrato). A faixa aplicável do método para medidas espectrofotométricas é de 0,01 a 1 mg N- NO₂⁻ L⁻¹, utilizando-se um caminho óptico de 1 cm a 543 nm (APHA, 1995).

Os seguintes íons podem interferir na determinação do N-NO₂⁻: Sb³⁺, Au³⁺, Bi³⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ag⁺, cloroplatinato (PtCl₆²⁻) e metavanadato (VO₃²⁻). O íon cúprico pode causar baixos resultados pela decomposição catalizada do sal diazônio. Íons coloridos que alteram a cor do sistema também devem estar ausentes. Os sólidos suspensos devem ser removidos por filtração (APHA, 1995).

A solução estoque de NO₂⁻ deve ser padronizada antes da análise. Em uma das etapas deste procedimento, utilizaram-se 1,232 g de nitrito de sódio (NaNO₂) para 1 L que correspondeu a 235,9 mg N-NO₂⁻ L⁻¹ (concentração determinada após a padronização). Para a padronização desta solução foi adicionado a uma alíquota da mesma, uma quantidade conhecida de solução padronizada de permanganato (KMnO₄) e uma adição conhecida do redutor, também padronizado, oxalato de sódio (Na₂C₂O₄). O excesso de Na₂C₂O₄ foi então determinado por titulação com KMnO₄ (APHA, 1995).

Nitrato (N-NO₃⁻)

O método utilizado na determinação de nitrato (N-NO₃⁻) consistiu na redução quantitativa do NO₃⁻ a NO₂⁻ na presença de cádmio. O NO₂⁻ total (inicial + NO₃⁻ reduzido) foi então determinado por espectrofotometria, conforme descrição anterior.

Nos testes iniciais efetuados para as amostras coletadas na primeira campanha de campo, tentou-se seguir o procedimento da APHA (1995), mas a coluna não foi eficiente porque os granulos de Cd disponíveis eram muito finos (100 mesh). Assim sendo, um outro método adaptado por Duarte (1996), que consiste em uma coluna redutora de Cd (sem a presença do Cu) foi seguido. Na preparação da coluna utiliza-se uma solução de sulfato de Cd (CdSO₄) 20% e bastões de Zn (da Riedel – de Haën). O Cd é reduzido na presença do Zn metálico, gerando o depósito de Cd metálico (esponjoso). Este Cd é passado em peneira de 40 mesh e transferido cuidadosamente para a coluna de vidro, sempre mergulhado em água destilada afim de se evitar sua oxidação quando em contato com o ar.

A regeneração da coluna de Cd foi realizada através da lavagem da mesma com 25 mL de solução HCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mL de água desionizada e 25 mL de solução tampão (NH₄OH/NH₄Cl, pH 9,6–9,7). A capacidade redutora da coluna foi avaliada a cada três amostras e sua eficiência variou de 84 a 105%.

Os padrões de NO₃⁻ e as amostras foram tratados igualmente. A um volume de 20 mL de padrão ou de amostra adicionou-se 5 mL de solução tampão que foram recolhidos em balão de 100 mL a um fluxo aproximado de 6 mL por minuto. Também foram passados pela coluna padrões de NO₂⁻ para se testar sua eficiência.

N Amoniacal (N-NH₃)

O princípio do método utilizado para a determinação de N-NH₃ está na formação de um composto azul, o indofenol, que é formado pela reação de amônia, hipoclorito e fenol catalisado pelo nitroprussiato de sódio (APHA, 1995).

A complexação de cálcio e magnésio com citrato elimina a interferência produzida pela precipitação destes íons a alto pH. Não existem interferentes de outras formas trivalentes de N. A interferência causada pela turbidez ou presença de material em suspensão pode ser removida por destilação ou filtração. O sulfeto de hidrogênio presente nas amostras pode ser removido pela acidificação das mesmas a pH 3,0 com HCl diluído e aeração vigorosa (APHA, 1995).

O método utilizado nesta determinação tem uma sensibilidade de 0,01 mg de N-NH₃ L⁻¹ e é usado a concentrações de até 0,5 mg de N-NH₃ L⁻¹. As medidas espectrofotométricas foram feitas a 640 nm, utilizando-se um caminho óptico de 1 cm.

Na etapa inicial desta determinação analítica fez-se uma destilação das amostras devido a presença de turbidez (material em suspensão e algas verdes). Os padrões foram destilados da mesma forma que as amostras.

Nitrogênio Orgânico (N org)

Foi utilizado o método de Kjeldahl, proposto pela APHA (1995) para as determinações analíticas de N na forma orgânica (N org). Tal procedimento consistiu na eliminação prévia de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) presente na amostra e na posterior conversão (digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de cobre) das formas de N orgânico a amônio, que após destilação pode ser determinado espectrofotometricamente como N-NH₃ (conforme já descrito).

Fósforo

As determinações de fósforo ($P-PO_4^{3-}$) foram efetuadas conforme a metodologia descrita pela APHA (1995), que se baseia no método espectrofotométrico apresentado por Murphy & Riley (1962). Consiste na reação de complexação do ortofosfato com o molibdato, em meio ácido, sendo catalisada pelo antimônio com a formação de ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo ácido ascórbico a Mo (V), resultando no chamado azul de molibdênio, que apresenta intensa absorvidade a 880 nm.

Os interferentes citados pela APHA (1995) são os seguintes: íons arsenato reagem com o molibdato, formando uma coloração azul similar à do fosfato (concentrações tão baixas quanto $0,1 \text{ mg As L}^{-1}$ interferem); cromo hexavalente e NO_2^- interferem dando resultados mais baixos e, sulfeto e silicato não interferem a concentrações de $1,0$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

As amostras de água foram tratadas com persulfato de amônio em meio sulfúrico para a obtenção da fração total de P na forma dissolvida. Pela diferença desta fração com a fração de P reativo (determinado diretamente nas amostras, após filtração) obteve-se o P orgânico hidrolizável (APHA, 1995).

Na determinação do $P-PO_4^{3-}$ presente nas amostras de água foi utilizado um Espectrofotômetro U3000 – Hitachi, com caminho ótico de 5 cm, podendo-se trabalhar numa faixa de padrões de $0,01$ a $0,25 \text{ mg P L}^{-1}$.

Sulfato

O íon sulfato (SO_4^{2-}) é precipitado em um meio de ácido acético com cloreto de bário ($BaCl_2$), formando cristais de sulfato de bário ($BaSO_4$) de tamanho uniforme. A turbidez da suspensão $BaSO_4$ foi medida em um Espectrofotômetro U3000 – Hitachi, com caminho óptico de 5 cm e comprimento de onda igual a 420 nm. Este método é aplicável a uma faixa de concentração de 1 a $40 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ (APHA, 1995).

A cor e o material em suspensão da amostra irão interferir no método. O material em suspensão pode ser removido por filtração. A sílica em concentrações superiores a 500 mg L^{-1} será um interferente. Em águas contendo grandes quantidades de matéria orgânica não será possível precipitar $BaSO_4$ satisfatoriamente.

Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA)

Para determinação de SVA foi utilizado o método do azul de metileno automatizado por injeção seqüencial proposto por Silva et al. (2000b), adaptado da APHA (1995). Dois reagentes foram empregados: solução de cloridrato de N,N-dimetil-p-fenilendiamina (DMPD) $0,38 \text{ g L}^{-1}$ em meio de ácido clorídrico $1,14 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de cloreto de ferro (III) $0,01898 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas analíticas mostraram-se lineares na faixa de concentração de $0,1$ a 10 mg L^{-1} de sulfeto.

Na coleta das águas, o sulfeto foi estabilizado como sulfeto de zinco pela adição de um volume conhecido de acetato de zinco saturado nos frascos de coleta e elevando-se o pH até aproximadamente 9,0 pela adição de algumas gotas de NaOH 6 mol L^{-1} . Estes frascos foram totalmente preenchidos de modo a não permanecer ar em seus interiores, sendo que foram estocados em refrigerador a 4°C até o momento da análise.

Para análise, os conteúdos dos frascos foram filtrados através de membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ Millipore® em um sistema fechado, com fluxo de nitrogênio. As membranas contendo o precipitado de ZnS foram transferidas para frascos de vidro lavadores de gases de 50

mL, onde foi adaptado tubo de vidro para borbulhamento de nitrogênio e tubo para condução de gases evoluídos da amostra até um balão volumétrico contendo solução recolhadora de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, previamente desaerada. A liberação de H_2S foi obtida injetando-se 10 a 20 mL de HCl 6 mol L^{-1} no interior do frasco contendo as membranas com ZnS. O arraste quantitativo do H_2S foi garantido com o sistema fechado tipo Johnson-Nishita, mantendo-se 30 minutos de borbulhamento de nitrogênio (Johnson & Nishita, 1952).

Metais

Foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) os seguintes metais: Fe, Al, Ca, Mn, Zn, Pb, Cr, Cd, Cu e Ni nas amostras de água e sedimentos.

As amostras de água foram pré-concentradas por evaporação (até 10 vezes) em chapa de aquecimento, enquanto que as determinações nas águas intersticiais foram feitas sem pré-concentração devido ao pequeno volume obtido por centrifugação dos sedimentos. As condições experimentais utilizadas para a determinação dos metais por EAA são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições operacionais por EAA.

	Fe	Al	Ca*	Ca	Mn	Zn	Pb	Cr	Cd	Cu	Ni
Corrente (mA)	25,0	10,0	3,0	15,0	25,0	15,0	5,0	6,0	3,0	20,0	30,0
λ	248,3	396,2	422,7	422,7	279,5	213,9	217,0	357,9	228,8	324,7	232,0
Tipo de chama	Ar- C_2H_2	N_2O - C_2H_2	N_2O - C_2H_2	Ar- C_2H_2	Ar- C_2H_2	Ar- C_2H_2	Ar- C_2H_2	N_2O - C_2H_2	Ar- C_2H_2	Ar- C_2H_2	Ar- C_2H_2
Fenda (nm)	0,2	0,5	0,5	0,7	0,2	0,7	1,0	0,2	0,5	0,7	0,2

*As determinações de Ca nos extratos obtidos pela abertura total das amostras de sedimentos foram realizadas em chama óxido-nitroso.

As determinações de Fe, Ca, Mn, Zn e Cu foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica da Perkin Elmer modelo 403, pertencente ao IQ-USP; enquanto que para as determinações de Al, Pb, Cr, Cd, Ca e Ni foi utilizado um Espectrômetro de Duplo Feixe com corretor de "background" marca CG AA7000 BC, pertencente ao IG/CEPAS-USP.

Nas determinações de Al e Cr foi adicionado solução de cloreto de potássio (KCl) nas amostras de água e nos extratos de sedimentos, enquanto que na determinação de Ca foi adicionado solução de óxido de lantânio. Também foi adicionado KCl nos extratos obtidos pela abertura total das amostras de sedimentos para determinação de Ca em chama óxido nitroso.

Para a determinação analítica dos metais mencionados acima, os padrões foram preparados diariamente a partir de soluções de padrões comerciais em meio de ácido nítrico (da Riedel – de Haën) de 1000 mg L^{-1} . As curvas analíticas foram feitas para cada elemento e cada tipo de extrato considerando-se as diferentes matrizes envolvidas. Isto foi feito para eliminação de possíveis efeitos de matriz.

- Sedimentos

Foram feitas determinações analíticas dos seguintes parâmetros nas amostras de sedimentos: potencial redox (E_H), fósforo, nitrogênio, carbono (orgânico, inorgânico e total), SVA e metais. Como parâmetros físicos também foram feitas análises granulométricas e mineralógicas. Os métodos analíticos de determinação, no caso do E_H , fósforo, SVA e metais coincidem com aqueles previamente discutidos para as amostras de água.

Potencial redox (E_H)

Procedeu-se a determinação das medidas de E_H nos sedimentos de maneira semelhante às amostras de água. Durante a segunda etapa dos trabalhos de campo foram efetuadas medidas nos testemunhos, a cada intervalo amostrado. O contato sedimento/eletrodo foi de aproximadamente 2 cm (nível superficial da camada de sedimentos), considerando-se um tempo aproximado de 5 minutos para estabilização da medida. Entre uma amostra e outra, o eletrodo era lavado com água desionizada e seco com papel absorvente.

Fósforo

Nos sedimentos em suspensão e de fundo, o fósforo foi determinado conforme segue: a) nos perfis amostrados e sedimentos em suspensão da primeira campanha de campo: fração total; b) nos testemunhos amostrados sob condições anaeróbias na segunda campanha de campo: fração total, fração extraída com HCl 0,1 mol L⁻¹ e frações extraídas através de um método de extração seqüencial. Na seqüência, serão discutidos os métodos aplicados para as frações de fósforo mencionadas.

I) Fração total

Para a abertura dos sedimentos em suspensão e de fundo amostrados nos primeiros trabalhos de campo (apenas no reservatório Billings) foi utilizado o método proposto por Legg & Black (1955). Este método consiste no aquecimento a 240°C em mufla por uma hora de uma alíquota de cerca de 0,20 g ($\pm 0,1$ mg) de sedimento previamente seco, que a seguir é tratada com HCl concentrado em chapa de aquecimento por 10 minutos.

Nos testemunhos de sedimentos amostrados, na segunda fase de campo, em que se procurou preservar as características originais dos mesmos (condições de anoxia) para posteriores estudos de extrações simples e seqüencial também foram determinadas as concentrações de fósforo total. Para esta determinação foi aplicado o método analítico proposto por Andersen (1976), que consiste no aquecimento a 550°C em mufla por uma hora de uma alíquota de cerca de 0,20 g ($\pm 0,1$ mg) de amostra seca a 60°C por cerca de 48 horas na qual é adicionado 0,5 g de Na₂CO₃. A abertura total é finalizada com um ataque brando com solução de HCl 1 mol L⁻¹ em chapa de aquecimento por 15 minutos.

Os extratos obtidos foram centrifugados e imediatamente filtrados, utilizando-se uma seringa com membrana de 0,45µm Millex®. Posteriormente foram feitas as determinações espectrofotométricas de fósforo pelo método do azul de molibdênio, utilizando-se um Espectrofotômetro da MICRONAL modelo 382 com caminho ótico de 1 cm, podendo-se trabalhar numa faixa de padrões de 0, 1 a 1,0 mg P L⁻¹.

II) Fração extraída com HCl 0,1 mol L⁻¹

As amostras de sedimentos foram tratadas com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (desaerada com N₂) sob agitação mecânica a 200 rpm, por 2 horas. Uma fração da amostra de sedimento bruto foi transferida para um tubo de centrifugação da Corning® (com tampa rosqueável, posteriormente vedada com fita teflon) em uma câmara tipo glove-box, com atmosfera de N₂ e depois a mesma foi pesada; outra fração da mesma amostra foi seca a 60°C por 48 horas, pesada e transferida para o tubo de centrifugação. A massa de sedimento seco foi de aproximadamente 1,20 g (± 0,1 mg), tratada com 25 mL de solução HCl. Após o período de agitação, os extratos obtidos foram centrifugados e imediatamente filtrados, utilizando-se uma seringa com membrana de 0,45 µm Millex®. Seguiu-se o procedimento de determinação anteriormente descrito para a fração total.

III) Frações extraídas seqüencialmente

A determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos obtidos seqüencialmente foi feita assim como para as frações anteriores. Estes extratos foram obtidos através de um procedimento de extração seqüencial que foi aplicado para um estudo das frações de metais presentes nas amostras de sedimentos sob condições de anoxia. Para isto foi utilizado o método proposto por Ure et al. (1993a), recomendado pelo SM&T, que será descrito mais adiante.

Nitrogênio

Para todas as amostras de sedimentos secos (em suspensão e de fundo) obtidas tanto na primeira quanto na segunda campanha de campo foram separadas alíquotas de cerca de 0,1 g, que, posteriormente, foram encaminhadas para a Central Analítica do IQ-USP que procedeu as determinações de nitrogênio total por análise elementar, na qual foi utilizado um analisador elementar (CHN) da Perkin-Helmer modelo 2400.

O nitrogênio total também foi determinado em amostras de perfis de sedimentos, obtidas em setembro de 1995 pela autora do presente trabalho durante sua pesquisa de mestrado na região de Pirapora do Bom Jesus, SP (Silva, 1996).

Carbono (orgânico, inorgânico e total)

As determinações de carbono (frações orgânica, inorgânica e total) foram realizadas em todas as amostras de sedimentos secos (em suspensão e de fundo) obtidas tanto na primeira quanto na segunda campanha de campo e também naquelas amostras de perfis de sedimentos obtidas pela autora durante sua pesquisa de mestrado.

As amostras foram subdivididas da seguinte maneira: uma porção de cerca de 0,1 g seca e homogênea foi enviada diretamente para a Central Analítica do IQ-USP para a determinação de carbono total por análise elementar, enquanto que outra foi tratada com HCl 2 mol L⁻¹ por 12 horas, sob agitação mecânica, para eliminação de carbonatos presentes nos sedimentos. A seguir esta porção foi lavada várias vezes com água desionizada para eliminação do excesso de HCl, seca a 60°C e encaminhada para a determinação de carbono (fração orgânica). A fração de carbono inorgânico foi obtida pela diferença entre as frações total e orgânica. Para as determinações de carbono foi utilizado um analisador elementar (CHN) da Perkin-Helmer modelo 2400.

Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA)

As determinações de SVA nos sedimentos foram realizadas nas mesmas amostras submetidas a extrações simples e seqüencial de metais e fósforo. A manipulação das amostras foi realizada no interior de um “glove-box” sob atmosfera de N_2 . Uma certa massa de sedimento foi transferida para o interior de um frasco Schott® previamente tarado e contendo um volume conhecido de acetato de zinco saturado. O frasco Schott® foi então pesado em balança analítica, obtendo-se a massa de amostra bruta (sedimento + umidade) na presença de acetato de zinco. Nestas condições, a amostra pôde ser manipulada fora do “glove-box”, sendo que após a homogeneização do material contido no frasco Schott®, uma massa conhecida, correspondente a cerca de 0,2 a 0,7 g (amostras B1, B2, P1 e P2) ou 2 a 3 g (BB1 e BB2) de sedimento seco, foi transferida para o sistema fechado tipo Johnson-Nishita descrito anteriormente.

O procedimento de extração do H_2S foi semelhante ao descrito para determinação de SVA nas águas, com exceção dos volumes das soluções recolhedoras de $NaOH$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, que foram 100 mL para as amostras B1, B2, P1 e P2 e 25 mL para as amostras BB1 e BB2. A determinação de SVA nas soluções recolhedoras foi realizada pelo método iodométrico, conforme descrito pela APHA (1995), ou pelo método do azul de metileno automatizado por injeção seqüencial (Silva et al., 2000b).

Metais

Os sedimentos passaram por diferentes tratamentos químicos até a obtenção dos extratos finais para determinação analítica dos metais. O procedimentos utilizados são descritos a seguir.

I) Método de Extração Seqüencial

Foi utilizado o procedimento proposto por Ure et al. (1993a), recomendado pelo SM&T. A amostra bruta de sedimento foi transferida para um tubo de centrifugação Corning® (com tampa rosqueável, posteriormente vedada com fita Teflon®) em uma câmara tipo glove-box com atmosfera de N_2 . A massa de sedimento bruto utilizada foi mais ou menos proporcional à % de umidade determinada previamente nas amostras (secas a 60°C por 48 horas), de modo a se obter uma massa de sedimento seco de aproximadamente 1 g. Este método de extração seqüencial consistiu em três etapas:

1^a: 40 mL de solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ (desaerada com N_2 por 2 horas) foi adicionada à amostra bruta, que posteriormente foi agitada por 16 horas. O extrato foi obtido por centrifugação, separando-se o resíduo, que foi lavado com 20 mL de H_2O desionizada (previamente desaerada com N_2 por 2 horas), sob agitação por 15 minutos;

2^a: 40 mL de solução hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidulada até pH 2,0 com HNO_3 (desaerada com N_2 por 2 horas) foi adicionada ao resíduo da etapa anterior, com agitação por 16 horas. O extrato foi obtido por centrifugação, separando-se o resíduo, que foi lavado com 20 mL de H_2O desionizada (previamente desaerada com N_2 por 2 horas), sob agitação por 15 minutos;

3^a: o resíduo da etapa anterior foi transferido (utilizando-se cerca de 10 mL de H_2O desionizada), do tubo de centrifugação para um frasco Schott® (de vidro com tampa rosqueável), na qual foi adicionado 10 mL de H_2O_2 30v, mantendo-se esta solução em temperatura ambiente por 1 hora. Na seqüência, a mesma foi aquecida a 85°C em banho-maria até redução do volume a cerca de 5 mL e, após o seu resfriamento, uma outra alíquota de 10 mL de H_2O_2 30v foi adicionada, continuando-se o aquecimento a 85°C até

nova redução de volume até cerca de 5 mL. Na fase subsequente, adicionou-se 40 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ acidulada até pH 2,0 com HNO₃ sob agitação por 16 horas. O extrato final foi obtido por centrifugação;

Uma 4^a etapa foi acrescentada para obtenção da fração residual, segundo procedimento proposto por Kersten & Förstner (1986), na qual foi adicionado ao resíduo anterior, 10 mL de HNO₃ concentrado, aquecendo-se esta solução a 95°C em banho-maria por 2 horas.

Os extratos obtidos nas três primeiras etapas foram diluídos em balão volumétrico de 50 mL e os obtidos na quarta etapa foram diluídos para 25 mL. Todos os extratos foram imediatamente filtrados após a centrifugação, utilizando-se uma seringa com membrana de 0,45 µm Millex®.

II) Tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹

Nos mesmos extratos obtidos para a determinação de fósforo, procedeu-se as determinações analíticas de metais. O procedimento analítico utilizado para a obtenção dos extratos foi descrito previamente.

A determinação de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) utilizando-se o tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ também foi efetuada nas amostras de perfis de sedimentos obtidos em setembro de 1995 pela autora do presente trabalho durante sua pesquisa de mestrado na região de Pirapora do Bom Jesus, SP.

III) Abertura Total

Foram feitas determinações da concentração total de metais nas amostras em que foram realizadas as extrações simples e seqüencial e nos perfis de sedimentos amostrados na segunda etapa de campo. O procedimento de abertura é descrito a seguir.

Uma massa de sedimento seco de aproximadamente 0,25 g (± 0,1 mg) foi pesada em cadinho de porcelana e encaminhada para mufla a 300°C por 1 hora. Após esta etapa, a amostra de sedimento, em temperatura ambiente, foi transferida para um béquer de Teflon®, no qual foram adicionados 3 mL de H₂O₂ 30v para total eliminação da matéria orgânica sob aquecimento em chapa elétrica por 30 minutos. Na fase subsequente, adicionou-se uma mistura de HNO₃:HF, na proporção 3:7, que reagiram com a amostra por cerca de 2 horas. Para eliminação dos íons F⁻, adicionou-se à solução 1,0 g de ácido bórico e 3 mL de HNO₃, aquecendo-se esta mistura por cerca de mais 1 hora. Verificou-se a presença de um resíduo escuro no final deste tratamento (provavelmente alguma fase mineralógica resistente ao ataque com HNO₃:HF) e matéria orgânica refratária. O mesmo foi encaminhado para análise por difração de raios-X (no IG-USP), fluorescência de raios-X (no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP) e análise elementar (na Central Analítica do IQ-USP). O extrato obtido foi filtrado, utilizando-se uma seringa com membrana de 0,45µm Millex® e diluído em balão volumétrico de 25 mL.

As determinações de metais (Fe, Ca, Mn, Zn, Cu, Al, Pb, Cr, Cd e Ni) nos extratos obtidos foram realizadas conforme descrição prévia para a determinação de metais nas águas.

Análises granulométricas e mineralógicas

A textura dos sedimentos pode controlar a concentração dos elementos traço através dos seguintes mecanismos, segundo Barbanti & Bothner (1993):

- (1) sedimentos finamente granulados tem uma maior capacidade de remoção e adsorção de metais, quando comparados aos de maior tamanho de grãos, por causa de sua maior área superficial;
- (2) essas superfícies são freqüentemente mais “reativas” que a fase mineral carreadora porque elas contêm fases químicas tais como hidróxidos de ferro (III) e manganês (IV), além da matéria orgânica e,
- (3) minerais específicos (carbonatos, minerais pesados etc.) podem estar concentrados em certos tamanhos de grãos, dependendo da dinâmica do ambiente sedimentar.

Nas amostras de sedimentos submetidas a extrações simples e seqüencial foram feitas análises granulométricas e mineralógicas. Para a análise granulométrica, as amostras secas (sem trituração) foram dispersas em água, utilizando-se um equipamento marca Master Size Malvern, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP. As curvas granulométricas foram obtidas para intervalos de diâmetro das partículas variando de 0,1 a 1000,0 μm .

As principais fases mineralógicas foram obtidas por difração de raios-X (DRX) diretamente nas amostras secas e trituradas em almofariz de porcelana. Para esta análise foi utilizado um equipamento de DRX marca Siemens D5000, pertencente ao IG-USP.

III.4. Reprodutibilidade dos resultados analíticos

Os seguintes parâmetros serão considerados na discussão quanto à reprodutibilidade dos resultados analíticos obtidos: precisão, exatidão, efeitos de matriz, limites de detecção, adição de padrão e fontes de erro.

Precisão

A precisão descreve o grau no qual os resultados gerados a partir de duplicatas ou medidas repetitivas diferem um do outro. Para se verificar a precisão dos resultados obtidos, todas as análises das amostras de águas (superfície e fundo) e sedimentos (em suspensão e de fundo) foram efetuadas em duplicatas (com exceção das determinações de cálcio e SVA nas águas). Na Tabela 8 são apresentados os valores médios de precisão obtidos para cada analito determinado.

Tabela 8: Valores médios de precisão para cada analito (ou fração extraída) determinado nas águas e sedimentos amostrados.

Analito/ fração extraída	Precisão (%)	n (*)	Analito/ fração extraída	Precisão (%)	n (*)	Analito/ fração extraída	Precisão (%)	n (*)
Águas:			C total	2,5	38	Pb- total	4,8	93
Alcalinidade	1,9	18	SVA	4,2	6	Pb- HCl	8,6	12
C orgânico	2,4	6	Fe- total	3,2	93	Pb- ácido acético	16,0	5
N-NO ₂ ⁻	2,3	3	Fe- HCl	6,5	12	Pb- hidroxilamina	13,7	6
N-NO ₃ ⁻	3,7	12	Fe- ácido acético	7,0	4	Pb- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	7,5	3
N-NH ₃	11,6	12	Fe- hidroxilamina	8,6	6	Pb- HNO ₃	10,9	5
N-orgânico	16,8	12	Fe- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	9,0	5	Cr- total	5,1	93
P-PO ₄ ³⁻ (reativo)	6,5	11	Fe- HNO ₃	8,1	5	Cr- HCl	3,4	9
P-PO ₄ ³⁻ (total)	5,5	9	Al- total	4,2	88	Cr- ácido acético	1,4	2
SO ₄ ²⁻	1,5	12	Al- HCl	4,1	11	Cr- hidroxilamina	1,8	4
SVA	-	-	Al- ácido acético	16,4	6	Cr- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	10,8	5
Fe	4,3	5	Al- hidroxilamina	5,6	6	Cr- HNO ₃	10,9	4
Al	2,3	7	Al- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	4,5	5	Cd- total	5,7	93
Ca	-	-	Al- HNO ₃	4,5	5	Cd- HCl	7,3	9
Mn	1,9	8	Ca- total	8,4	89	Cd- ácido acético	14,7	3
Zn	5,5	12	Ca- HCl	1,5	12	Cd- hidroxilamina	21,6	3
Pb	13,4	8	Ca- ácido acético	3,6	6	Cd- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	nd	nd
Cr	7,8	3	Ca- hidroxilamina	12,4	6	Cd- HNO ₃	7,9	5
Cd	nd	nd	Ca- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	10,9	5	Cu- total	4,4	93
Cu	1,0	2	Ca- HNO ₃	12,6	5	Cu- HCl	1,0	7
Ni	14,1	12	Mn- total	5,2	93	Cu- ácido acético	26,4	2
Sedimentos:			Mn- HCl	1,9	12	Cu- hidroxilamina	6,6	3
P total (Legg Black)	4,9	42	Mn- ácido acético	3,3	6	Cu- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	6,6	5
P total (Andersen)	9,7	6	Mn- hidroxilamina	5,7	6	Cu- HNO ₃	12,6	5
P- HCl	16,0	10	Mn- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	16,1	5	Ni- total	3,3	93
P- ácido acético	14,7	4	Mn- HNO ₃	11,0	5	Ni- HCl	4,0	11
P- hidroxilamina	2,2	6	Zn- total	4,7	93	Ni- ácido acético	4,0	6
P- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	10,9	5	Zn- HCl	3,3	12	Ni- hidroxilamina	7,3	5
P- HNO ₃	6,6	3	Zn- ácido acético	9,6	6	Ni- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	9,1	4
N total	9,6	38	Zn- hidroxilamina	11,0	5	Ni- HNO ₃	8,7	5
C orgânico	6,6	39	Zn- H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	10,8	5			
			Zn- HNO ₃	11,1	5			

(*) n° de determinações em duplicatas para os resultados maiores que o limite de detecção.

nd: valores não calculados, pois os resultados obtidos foram menores que o limite de detecção.

Exatidão

A exatidão representa o quão próximo de um valor verdadeiro está o resultado obtido. Para a certificação dos métodos de abertura total dos sedimentos amostrados foram utilizadas amostras certificadas de sedimentos (NIST-SRM2704 e NIST1646a) para determinação de fósforo e metais totais, cujos resultados certificados foram comparados aos obtidos, verificando-se assim, a eficiência dos métodos de abertura total empregados. Os valores de exatidão obtidos estão representados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores médios de exatidão obtidos para as determinações das concentrações totais de fósforo e metais em relação aos métodos de abertura total de sedimentos (médias de duplicatas).

Parâmetro	Abertura total (amostra NIST1646a para Metais e NIST-SRM2704 para P total), em mg kg ⁻¹	Resultado certificado para "P e metais totais" (mg kg ⁻¹)	Exatidão (%)
P	914 ± 16 (método Legg & Black)	998 ± 28	91,6
Al	23597 ± 301	22970 ± 180	102,7
Ca	4583 ± 98	5190 ± 200	88,3
Cd (**)	-	0,148 ± 0,007	
Cr	30,8 ± 2,1	40,9 ± 1,9	75,3
Cu	11,03 ± 1,17	10,01 ± 0,34	110,2
Fe	17502 ± 157	20080 ± 390	87,2
Mn	234,8 ± 5,1	234,5 ± 2,8	100,1
Ni	23,8 ± 0,3	23 (*)	103,5 (*)
Pb (**)	-	11,7 ± 1,2	
Zn	38,4 ± 0,9	48,9 ± 1,6	78,5

(*) valor não certificado (citado apenas para informação);

(**) valores obtidos estiveram próximos aos limites de detecção calculados a partir das curvas analíticas.

Efeitos de matriz

Para cada etapa de extração de metal dos sedimentos amostrados, foram preparados padrões com a respectiva solução de extração. Isto foi feito a fim de se minimizar os efeitos de matriz que podem ocorrer nas determinações analíticas de metais por absorção atômica (Fiedler, 1995). O mesmo procedimento também foi feito para as determinações analíticas de fósforo nos mesmos extratos de sedimentos. As curvas analíticas para o fósforo e os metais determinados são apresentadas na Figura 23. Nota-se que não foram observadas alterações significativas nos sinais analíticos obtidos, com exceção das determinações de cálcio, em que foram utilizadas chama ar-acetileno e chama acetileno-óxido nítrico.

As soluções padrão para os extratos de abertura total foram preparadas com ácido nítrico, na qual foi adicionado também ácido bórico; cujas concentrações foram semelhantes àquelas dos extratos. Para as amostras de água foram preparados padrões apenas com solução de ácido nítrico, em concentração similar àquela adicionada inicialmente às amostras para sua preservação durante os trabalhos de campo.

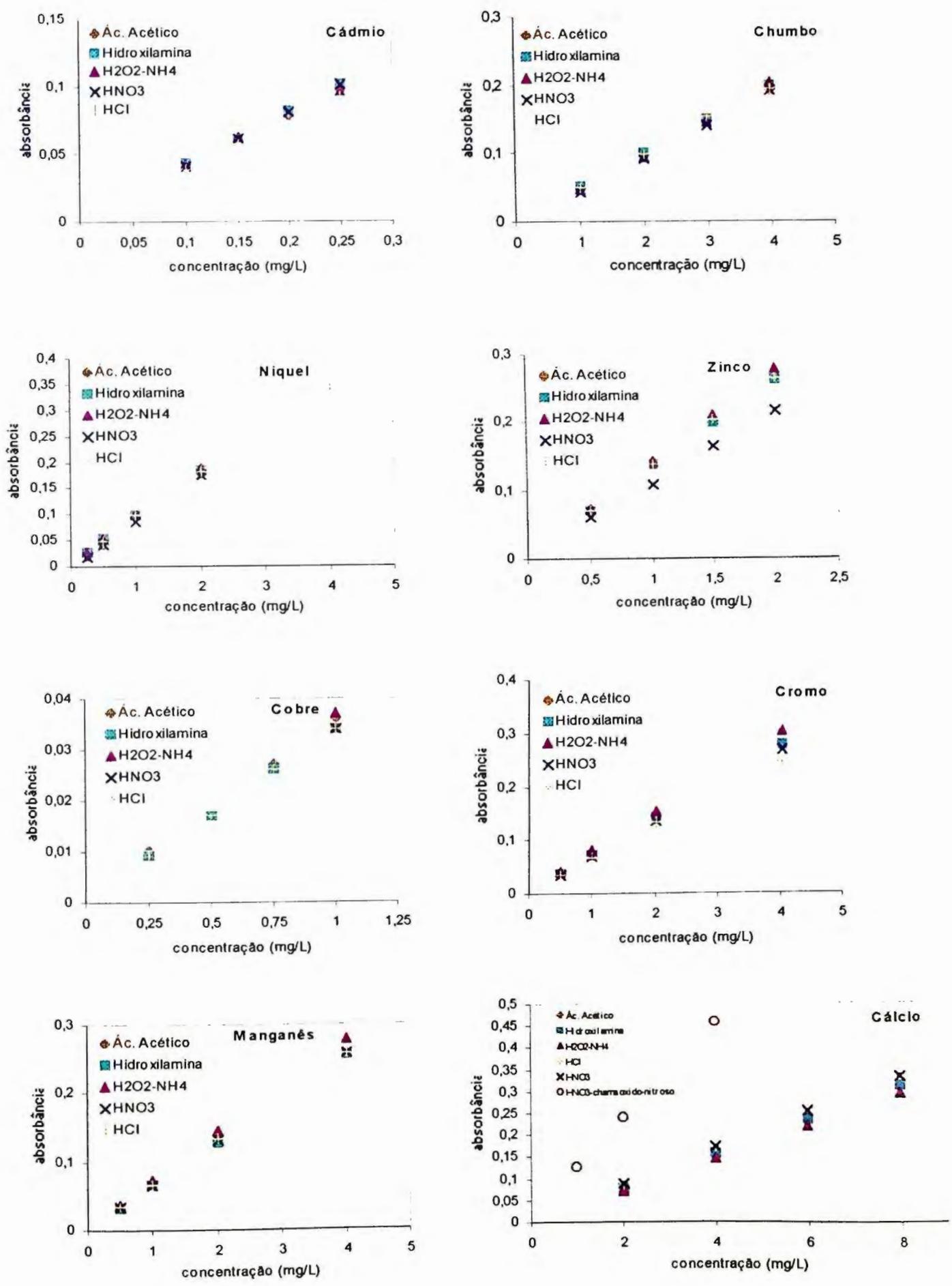


Figura 23: Efeitos de matriz em curvas analíticas de soluções padrão de metais e fósforo, para as extrações simples e seqüencial, extratos de abertura total e amostras de água.

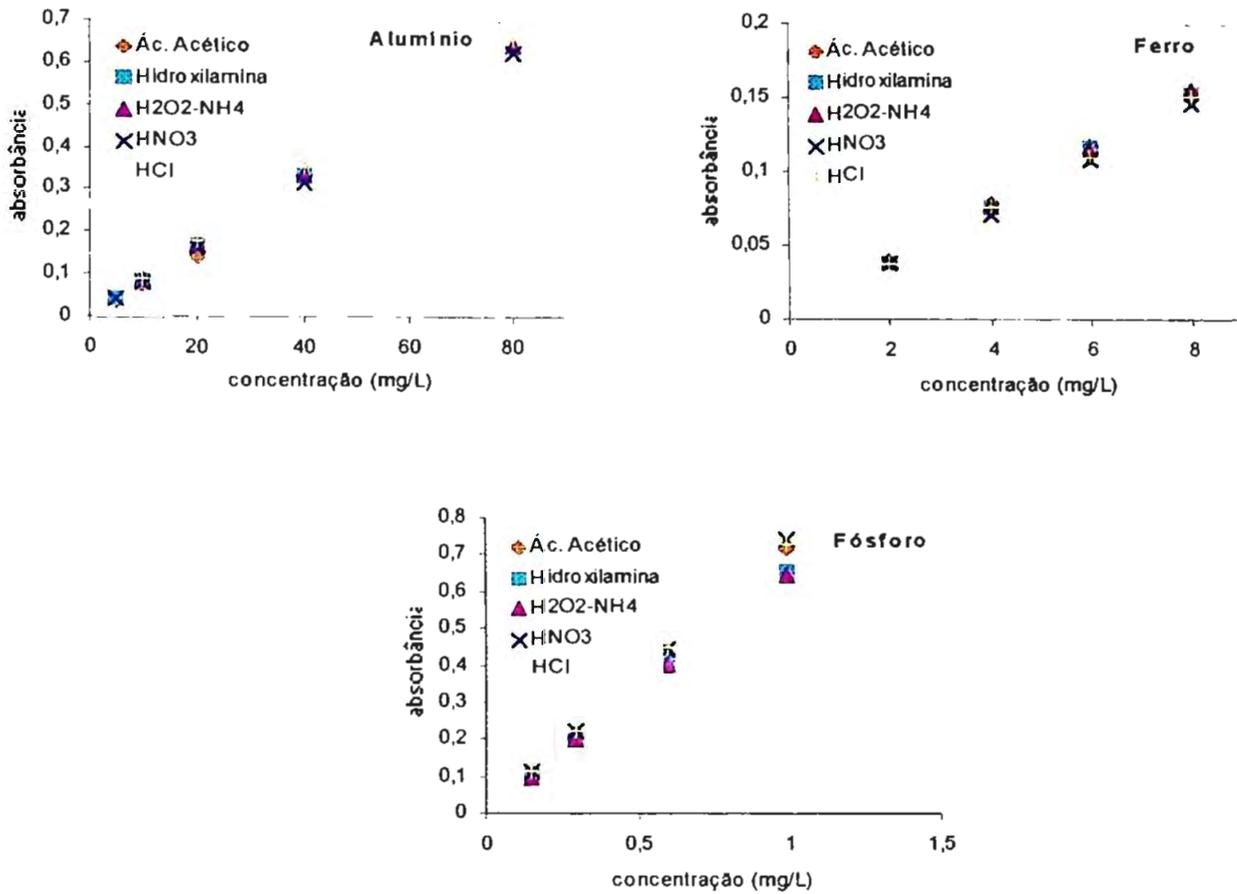


Figura 23: continuação.

Limites de detecção (LD)

Na determinação analítica de metais, os limites de detecção foram calculados considerando-se o coeficiente linear (a) e o desvio padrão (sd) de cada curva analítica. O sinal do LD foi calculado através da expressão $a + 3sd$ (segundo Miller & Miller, 1988). Na Tabela 10 são apresentados os valores de LD obtidos para as amostras de água e para os extratos de sedimentos. É interessante notar que nestes últimos, os LD foram bastante variáveis, sendo maiores para padrões iniciais de concentração mais elevada, comparando-se as diversas curvas analíticas obtidas para cada metal.

Para os demais parâmetros determinados no presente trabalho foram considerados os padrões iniciais como sendo próximos ao LD (quando foram adotadas as faixas de concentração estabelecidas pela APHA (1995) no preparo das soluções padrão) e, portanto, o analito de interesse foi considerado como não detectado quando foram determinados valores de concentração abaixo daquela do padrão inicial. Isto foi estabelecido para os extratos (na determinação das frações de fósforo em sedimentos) e para as amostras de água (nas determinações da série do nitrogênio, fósforo e sulfato). Nas determinações de SVA, o LD foi calculado a partir de curvas analíticas diárias, empregadas para otimização do método automatizado (conforme Silva et al., 2000b).

Tabela 10: Valores dos limites de detecção (LD) calculados para os metais determinados nas amostras de água (em mg L⁻¹) e nos extratos de sedimentos (em mg kg⁻¹).

Metais	Amostras de água	Ácido acético	Hidroxilamina	H ₂ O ₂ /NH ₄ Ac	Fração Residual (HNO ₃)	HCl	Abertura total (HNO ₃ +H ₃ BO ₃)
Al	0,45	14,10	24,75	68,15	18,57	68,07 – 95,97	116,30
Ca	0,14	3,76	2,51	2,15	1,99	3,16 – 4,45	0,96
Cd	0,001	0,157	0,063	0,246	0,016	0,030 – 0,042	0,096
Cr	0,03	2,19	2,19	1,23	1,07	2,70 – 3,81	6,73
Cu	0,03	0,94	0,94	1,23	1,07	0,60 – 0,85	6,73
Fe	0,21	6,89	7,21	11,36	3,22	4,06 – 5,72	20,18
Mn	0,10	2,19	2,51	3,38	0,46	1,35 – 1,91	2,88
Ni	0,01	0,31	2,51	1,53	0,46	3,16 – 4,45	2,88
Pb	0,05	2,19	1,57	6,75	1,53	3,91 – 5,51	9,61
Zn	0,02	0,94	1,57	0,61	0,61	0,45 – 0,64	3,84

Adição de padrão

A técnica da adição de padrão é utilizada no sentido de minimizar os erros ou interferências causados por espécies químicas diferentes do analito e que estão presentes em amostras complexas em concentrações desconhecidas. A influência destas espécies sobre os resultados dá-se o nome de “efeito de matriz” o qual pode ser minimizado combinando-se quantidades conhecidas do padrão com a própria amostra.

A amostra é dividida em um determinado número de alíquotas, nas quais, com exceção de uma, são adicionadas quantidades crescentes e conhecidas do analito de interesse. Estas alíquotas são passadas pelo instrumento de medida e a concentração do analito na amostra é dada pelo intercepto negativo da linha de calibração sobre o eixo de concentração (Gill, 1997).

Afim de se verificar a reprodutibilidade dos resultados analíticos e também dos métodos analíticos empregados, foram feitas algumas adições de padrão nas águas amostradas na primeira campanha de campo no reservatório Billings para as determinações de sulfato, nitrito (N-NO₂⁻) e fósforo dissolvido (P-PO₄³⁻), que são apresentadas nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente.

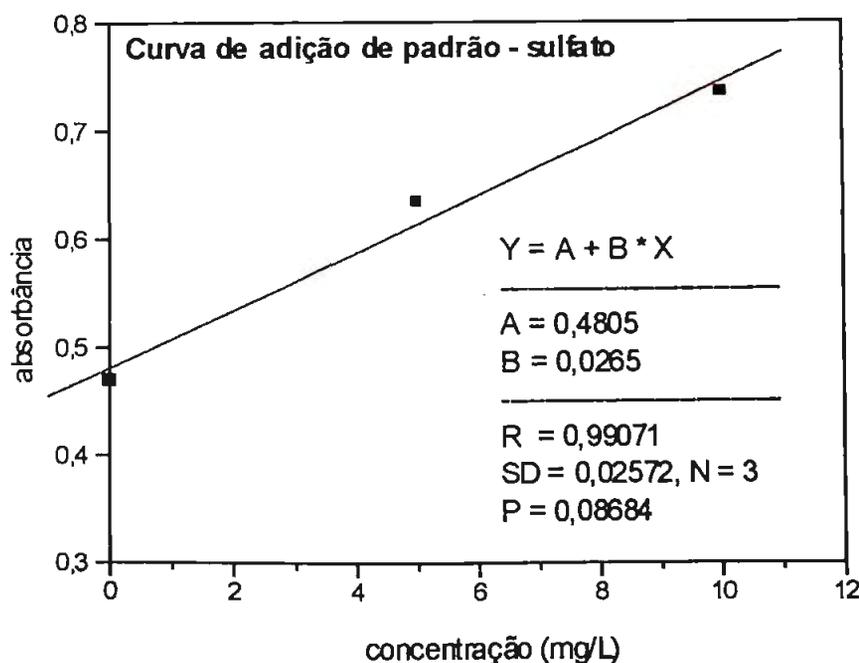


Figura 24: Curva de adição de padrão na determinação de SO₄²⁻ para a amostra B1 (superfície).

O valor de concentração de sulfato encontrado para a amostra B1 (superfície) com a adição de padrões foi de $18,13 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a concentração determinada a partir da curva analítica diária, sem a adição de padrões, foi de $19,04 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, a diferença relativa (ou erro analítico) verificada, para esta amostra, foi de 4,8%.

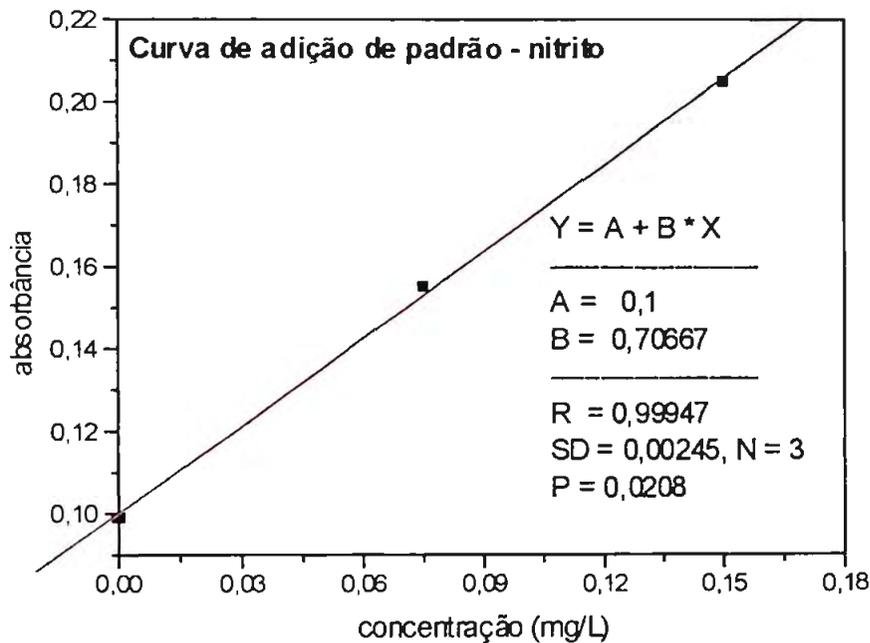


Figura 25: Curva de adição de padrão na determinação de N-NO_2^- para a amostra B1 (fundo).

O valor de concentração de N-NO_2^- encontrado para a amostra B1 (fundo) com a adição de padrões foi de $0,142 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a concentração determinada a partir da curva analítica diária, sem a adição de padrões, foi de $0,133 \text{ mg L}^{-1}$. Isto resultou num erro analítico relativo de 6,3% para esta amostra.

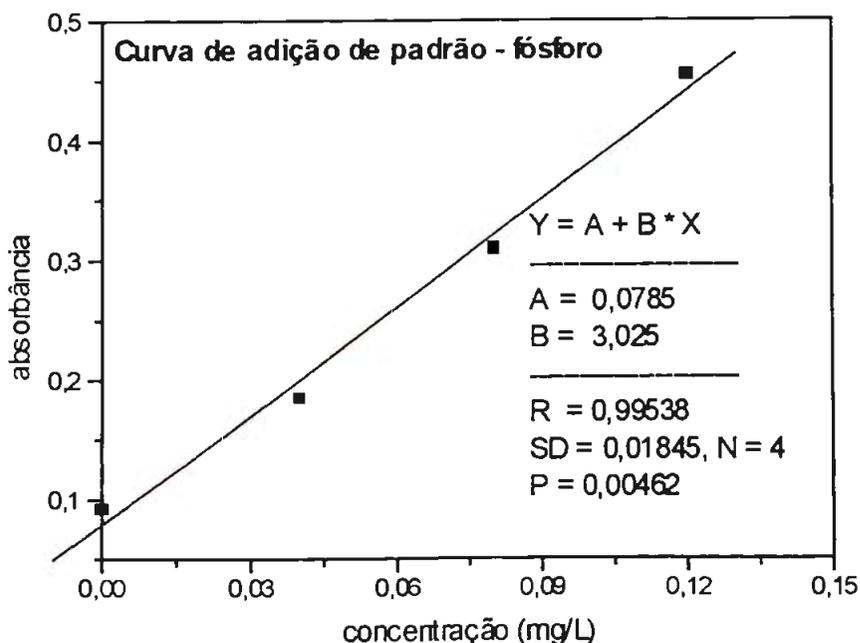


Figura 26: Curva de adição de padrão na determinação de P dissolvido total (P-PO_4^{3-}) para a amostra B1 (fundo).

O valor de concentração de P dissolvido total encontrado para a amostra B1 (fundo) com a adição de padrões foi de $0,026 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a concentração determinada a partir da curva analítica diária, sem a adição de padrões, foi de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, o erro analítico relativo verificado foi de 4,0% para esta amostra.

Fontes de erro

Todas as análises geoquímicas estão sujeitas a erros, que podem ser aleatórios, sistemáticos ou grosseiros (Gill & Ramsey, 1997). Como principais fontes de erro que possam ter ocorrido no presente trabalho, dado o grau de reprodutibilidade dos resultados analíticos obtidos, pode-se citar a amostragem, a heterogeneidade das amostras, as matrizes complexas tanto das águas quanto dos sedimentos amostrados e os erros analíticos advindos da baixa concentração do analito de interesse, entre outras.

É importante também citar a contaminação que pode ocorrer em qualquer etapa das análises, podendo ter influência positiva ou negativa sobre o resultado final do analito de interesse. Existem três principais fontes de contaminantes no procedimento de preparação e análise das amostras: equipamento de trituração e peneiramento; o ambiente do laboratório e os aparelhos e reagentes utilizados. Este tipo de contaminação pode ser significativa em análises de ultra-traços (por exemplo $< 1 \mu\text{g g}^{-1}$), segundo Ramsey (1997).

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

IV.1. Características gerais das águas do Sistema Tietê-Pinheiros.

Na etapa inicial dos trabalhos de campo foram efetuadas medidas da profundidade da coluna d'água, pH, E_H e OD (com as respectivas porcentagens de saturação) nas águas dos pontos de amostragem selecionados. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11: Profundidade da coluna d'água (em metros), valores de pH (1ª e 2ª campanhas de amostragem no reservatório Billings), E_H (das águas de fundo), concentração de OD (expressa em mg L^{-1}) e a % de saturação de OD das águas amostradas.

Ponto de amostragem	Profundidade da coluna d'água (m)	pH	E_H (mV)	OD (mg L^{-1})	% de saturação de OD *
P1 superfície	-	7,00	-	0,02	0,3
P1 fundo	8	6,81	-583,0	0,00	0,0
P2 superfície	-	7,03	-	0,02	0,2
P2 fundo	12	6,74	-568,0	0,00	0,0
B1 superfície (jun/97)	-	8,50	-	-	-
B1 superfície (mar/98)	-	6,98	-	1,17	16,3
B1 fundo (jun/97)	-	7,30	-	-	-
B1 fundo (mar/98)	9	6,84	-584,5	0,45	6,4
B2 superfície (jun/97)	-	7,30	-	-	-
B2 superfície (mar/98)	-	7,21	-	2,56	33,5
B2 fundo (jun/97)	-	6,90	-	-	-
B2 fundo (mar/98)	18	6,79	-589,0	0,04	0,9
BB1 superfície	-	7,14	-	4,04	51,6
BB1 fundo	20	6,77	-442,0	2,94	38,2
BB2 superfície	-	8,40	-	4,20	53,5
BB2 fundo	12	6,91	-254,8	1,67	21,7

(*) Os valores de % de saturação de OD nas águas amostradas foram obtidos diretamente no oxímetro. Este fazia automaticamente a correção do valor de concentração de OD determinado na água em função da temperatura da mesma.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 11 nota-se uma acentuada diferença entre as águas do reservatório de Barra Bonita em relação às águas dos demais ambientes, especialmente em termos da concentração de OD. Os maiores valores de OD foram diagnosticados para as águas de Barra Bonita (BB1 e BB2), enquanto que Pirapora e Rasgão (P1 e P2, respectivamente) estavam ausentes ou quase que ausentes em OD e no reservatório Billings (B1 e B2), os valores encontrados, foram muito baixos.

Nos ambientes em que predominaram valores de OD extremamente baixos também foram constatados os mais baixos valores de E_H , indicando que espécies químicas reduzidas estariam presentes em maior quantidade nestes ambientes. As concentrações de OD nas águas de fundo foram mais baixas do que nas águas de superfície, principalmente nos pontos de amostragem em que a coluna d'água era mais profunda, com exceção dos pontos P1 e P2 onde o

OD esteve ausente ou praticamente ausente até mesmo nas águas de superfície. Os baixos valores de OD podem ser resultado do intenso processo de degradação da matéria orgânica por microorganismos que consomem oxigênio e da menor influência da ação dos ventos e turbulências sobre as águas de superfície e, no caso das águas de fundo, o fato destas também não estarem em contato direto com a atmosfera.

Comparando-se os valores de OD observados para as águas de superfície do reservatório Billings, nota-se que no ponto B1, o valor de OD foi menor em relação ao ponto B2, enquanto que para as águas de fundo, os níveis de OD foram mais baixos no ponto B2. Como o ponto B1 está mais próximo à Usina Elevatória de Pedreira (UEP), por onde são bombeadas esporadicamente águas poluídas do rios Pinheiros e Tietê para o reservatório Billings, inclusive no período em que foram feitos os trabalhos de campo, fica evidente, através dos níveis de OD, a influência negativa deste bombeamento sobre as águas mais próximas à UEP. Por outro lado, alguns fatores como a movimentação das águas e a intensidade dos processos de autodepuração e fotossíntese estariam contribuindo para o aumento gradativo dos níveis de OD nas águas de superfície ao longo do corpo principal da Billings, no qual se insere o ponto B2 que, por sua vez, mostrou um valor de concentração de OD menor nas águas de fundo, possivelmente devido à maior profundidade da coluna d'água em relação ao ponto B1.

A qualidade das águas de um ambiente aquático está diretamente relacionada à concentração de OD, que mesmo estando a baixas concentrações pode ser aceitável dependendo da finalidade de uso da água. Como o oxigênio é um dos mais significativos agentes oxidantes em águas naturais, ele é consumido rapidamente pela oxidação da matéria orgânica e, assim, corpos d'água receptores de grandes quantidades de matéria orgânica (principalmente através de esgotos) tornam-se empobrecidos em OD, o que prejudica formas de vida aquática superiores (Manahan, 1993).

Embora o oxigênio seja um dos gases mais abundantes na atmosfera (aproximadamente 21% do ar), ele tem uma solubilidade limitada na água e, em grandes massas d'água sua troca com a atmosfera é lenta (Madigan et al., 1997). Na Tabela 12 são apresentados valores da solubilidade de oxigênio na água em função da temperatura a pressão de 760 mm.

Tabela 12: Solubilidade de oxigênio na água em função da temperatura (segundo Fifield, 1995).

T (°C)	Solubilidade do O ₂ (mg L ⁻¹)
10	11,28
15	10,07
20	9,08
25	8,26
30	7,57
35	6,98
40	6,47

Em ambientes onde ocorrem correntes fortes ou turbulências, a massa d'água pode ser bem misturada e, conseqüentemente, o OD pode ser transferido para as águas mais profundas. Alguns pesquisadores, entre os quais, Branco (1966), Xavier (1979) e Kubo (1989) verificaram que o gradiente térmico e a pequena profundidade do reservatório Billings não eram suficientes para garantir qualquer estabilidade de estratificação térmica, pois nestas condições uma estratificação não resistiria a ventos mesmo de pequena intensidade. Por outro lado, estudos de Lamparelli et al. (1996) indicaram haver neste reservatório uma estratificação térmica no verão, no período entre 1992/93. Com a estratificação, as águas de superfície tornam-se mais quentes e menos densas, enquanto que as águas de fundo ficam mais frias e mais densas.

As relações de OD em um rio são de particular interesse, especialmente em regiões onde os rios recebem muita matéria orgânica na forma de poluição industrial e de esgotos, como é o caso dos rios Pinheiros e Tietê. Embora as águas de um rio possam ser bem misturadas por causa do seu fluxo rápido e da turbulência, a adição de grandes quantidades de matéria orgânica pode levar a um déficit de oxigênio acentuado. O empobrecimento em OD torna o ambiente anóxico, o que resulta na produção de compostos odoríferos por bactérias anaeróbias (por exemplo, aminas, H₂S, mercaptanas, ácidos graxos etc.), alguns dos quais são tóxicos para organismos superiores. Em adição, existe uma conversão de um metabolismo respiratório para um metabolismo fermentativo, com conseqüências importantes para os ciclos do carbono e de outros nutrientes (Madigan et al., 1997).

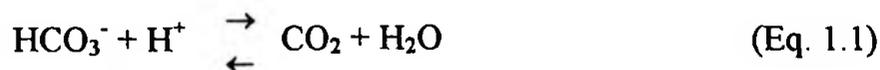
A qualidade das águas do Sistema Tietê-Pinheiros, em termos de OD, pode ser diagnosticada com base nos relatórios anuais elaborados pela CETESB. Uma série histórica de resultados de determinações efetuadas desde o ano de 1978 até o presente momento deixa evidente a influência do impacto da entrada de esgotos neste sistema. O reservatório de Barra Bonita mostra pouca variação na concentração de OD quando comparado aos reservatórios Billings (onde há muita oscilação, provavelmente devido, entre outros fatores, à intensidade da atividade fotossintética) e Pirapora, na qual predominam valores de OD extremamente baixos ou iguais a zero. Isto certamente reflete as entradas descontroladas de esgotos, quer seja através do bombeamento de águas poluídas dos rios Pinheiros e Tietê para a Billings ou pelo fluxo natural do Pinheiros em conjunto com o Tietê em direção aos reservatórios de Pirapora e Rasgão. Portanto, os níveis baixos de OD são indicadores importantes da qualidade insatisfatória das águas destes reservatórios (CETESB/SABESP, 1999).

Quanto aos valores de pH indicados na Tabela 11 observa-se que, de um modo geral, as águas de superfície apresentaram valores próximos a 7,0, com exceção dos pontos B1 (primeira campanha de amostragem na Billings) e BB2 (reservatório de Barra Bonita). Segundo Fifield (1995), a água é considerada mais satisfatória no ambiente quando o valor de pH está próximo a 7,0. A proximidade do ponto B1 à UEP, por onde são bombeadas águas poluídas e a proximidade do ponto BB2 aos portos de areia instalados nos entornos do reservatório de Barra Bonita, onde há remobilização de grande quantidade de material sólido, podem explicar as variações de pH encontradas nestes ambientes.

Da mesma forma, nota-se que os valores de pH das águas de fundo estiveram próximos a 7,0 e foram bastante semelhantes para todos os ambientes estudados. É interessante assinalar que estes valores foram sempre inferiores àqueles das águas de superfície, mesmo que uma diferença relativamente pequena.

Um outro parâmetro que pode ser utilizado como diagnóstico das características das águas do Sistema Tietê-Pinheiros é a alcalinidade. Os resultados obtidos para a alcalinidade das águas amostradas estão indicados na Tabela 13 e na Figura 27.

Segundo Fifield (1995), alcalinidade é a capacidade da água neutralizar íons de hidrogênio, que pode ser avaliada por titulação com HCl. A alcalinidade natural, em sua maior parte, resulta dos íons bicarbonato (ou hidrogenocarbonato), carbonato e hidróxido, com menores contribuições de outras fontes (equações 1.1, 1.2 e 1.3).



Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram uma variação significativa da alcalinidade nas águas dos ambientes estudados. Os maiores valores de alcalinidade foram verificados para amostras de águas do reservatório de Rasgão (P2) e os menores para as águas de Barra Bonita (BB1).

Tabela 13: Valores médios de alcalinidade determinados para as águas amostradas, expressos em $\mu\text{mol L}^{-1}$ (valores com estimativa do desvio padrão, n=2).

Ponto de amostragem	Alcalinidade ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	
	1ª campanha	2ª campanha
	(junho/97)	(março/98)
P1 superfície	-	755 ± 3
P1 fundo	-	1185 ± 21
P2 superfície	-	1750 ± 0
P2 fundo	-	2120 ± 0
B1 superfície	783 ± 7	697 ± 34
B1 meio	747 ± 8	-
B1 fundo	639 ± 1	1070 ± 14
B2 superfície	702 ± 9	759 ± 21
B2 meio	686 ± 4	-
B2 fundo	419 ± 10	754 ± 14
BB1 superfície	-	318 ± 16
BB1 fundo	-	312 ± 15
BB2 superfície	-	453 ± 1
BB2 fundo	-	404 ± 16

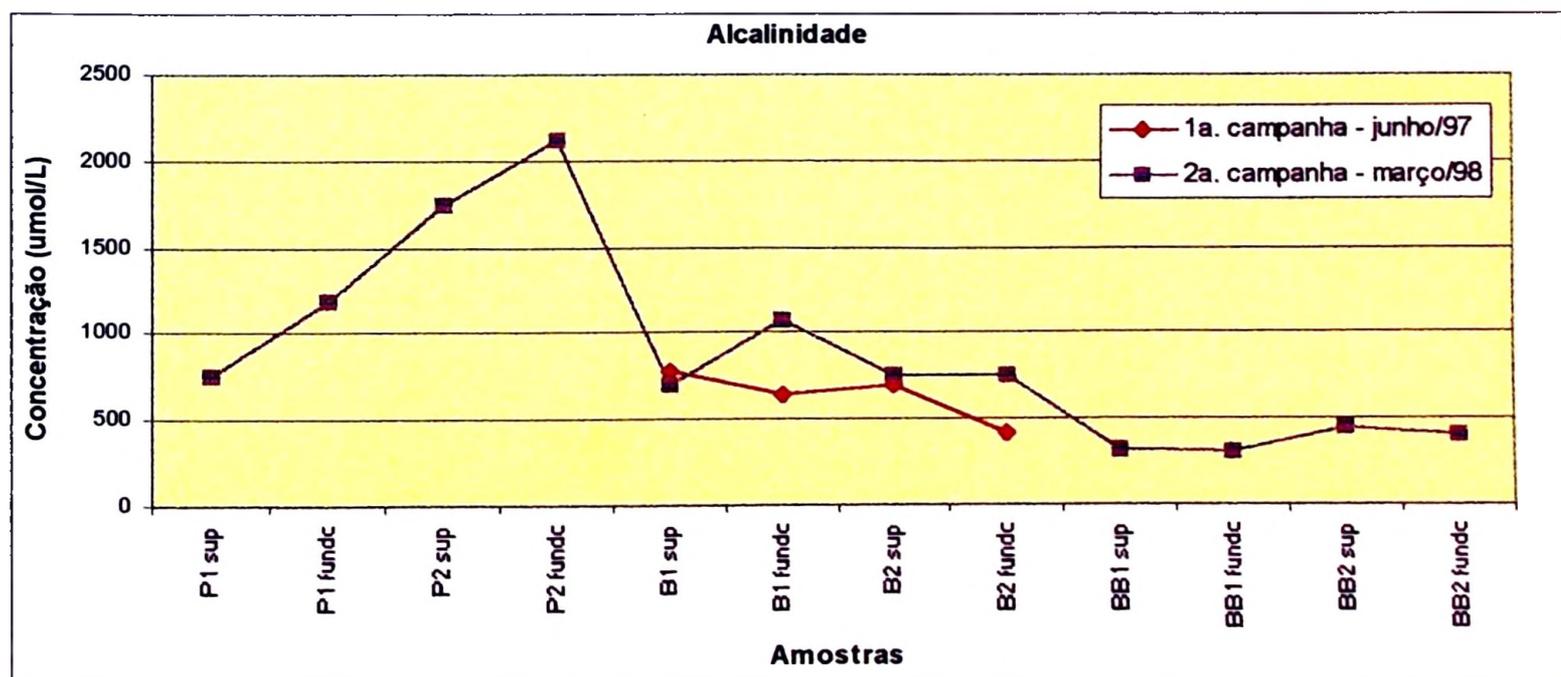


Figura 27: Variação da concentração de alcalinidade nas águas amostradas.

Os valores elevados de alcalinidade determinados nas águas do reservatório de Rasgão podem ser o resultado da atividade microbiológica devido à carga excessiva acumulada de esgotos neste ambiente. Isto pôde ser constatado durante os trabalhos de campo, no qual

observaram-se a presença de bolhas de gases sobre as águas (Figuras 11 e 13) e resíduos de matéria orgânica impregnada nos amostradores de material em suspensão (Figura 21).

As águas amostradas no reservatório de Barra Bonita indicaram valores de alcalinidade menores no ponto BB1 e maiores em BB2. Esta variação da alcalinidade pode ser um reflexo das influências externas, pois o ponto BB2 foi locado próximo à uma área de portos de areia, onde também foi constatado um valor de pH maior, nas águas de superfície.

Os resultados apresentados na Tabela 13 também mostram uma tendência de valores de alcalinidade maiores para as águas de fundo em relação às de superfície nos reservatórios de Pirapora e Rasgão e, valores menores ou praticamente constantes para as águas de fundo em relação às de superfície no reservatório de Barra Bonita. Por outro lado, comparando-se os resultados obtidos nas duas campanhas de amostragem realizadas no reservatório Billings, pode-se notar uma variabilidade considerável na alcalinidade para as águas de fundo deste reservatório em ambos os pontos amostrados, enquanto que nas suas águas de superfície, esta variação não foi significativa.

O aumento da alcalinidade nas águas de fundo do reservatório Billings ocorreu da primeira campanha de amostragem (junho/97) para a segunda (março/98). Isto, de certa forma, deve refletir a influência direta do bombeamento de águas poluídas do rio Pinheiros para a Billings, uma vez que na segunda amostragem estavam ocorrendo bombeamentos esporádicos devido às enchentes na RMSP. Quanto às águas de superfície constatou-se pouca oscilação nos valores de alcalinidade determinados, que pode ser uma consequência das interações destas águas com a atmosfera ou das condições de equilíbrio químico presentes neste ambiente.

Os valores de alcalinidade encontrados para as águas do reservatório de Pirapora (ponto P1) foram bastante semelhantes aos do ponto BI do reservatório Billings, comparando-se o mesmo período de amostragem. A influência direta das águas poluídas do rio Pinheiros sobre estes dois ambientes, poderá ser melhor diagnosticada com base em outros parâmetros químicos que serão discutidos na seqüência deste trabalho.

IV.2. Distribuição das formas de nutrientes e metais dissolvidos nas águas de superfície e de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros.

No presente trabalho de pesquisa, procurou-se estudar os nutrientes que refletem diretamente o impacto ambiental sobre a qualidade das águas do Sistema Tietê-Pinheiros devido à entrada de esgotos. Embora não tenham sido efetuadas várias amostragens de campo, os resultados obtidos foram comparados aos dados de monitoramento das águas, que são apresentados em relatórios anuais, elaborados pela CETESB. Desta forma, ficou evidente que a concentração de nutrientes tem aumentado consideravelmente nos corpos d'água inseridos na área de influência da RMSP. A ação antropogênica denotada pelo crescimento da produção industrial e pela expansão urbana tem ocasionado a degradação geral da qualidade das águas neste sistema, através do acúmulo excessivo principalmente de carga orgânica rica em nutrientes, que é lançada diretamente nos corpos d'água tributários ou nos rios principais da Bacia do Alto e Médio Tietê.

As formas dissolvidas de nutrientes determinadas nas águas do Sistema Tietê-Pinheiros foram as seguintes: série do nitrogênio (NO_2^- , NO_3^- , NH_3 e N orgânico), fósforo, carbono orgânico, sulfato, SVA e os metais dissolvidos foram Al, Ca, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr, Zn, Cu e Ni. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos conforme segue.

Os valores de concentração das formas de nitrogênio determinadas nas águas amostradas estão descritos na Tabela 14 e ilustrados na Figura 28.

Tabela 14: Valores de concentração de N- NO_2^- , N- NO_3^- , N- NH_3 e N org. obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	N- NO_2^-	N- NO_3^-	N- NH_3	N org.	N total (Σ média N- NO_2^- + N- NO_3^- + N- NH_3 + N org)
P1 superfície	nd *	nd	$5,2 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,01$	5,45
P1 fundo	nd	nd	$5,4 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,03$	5,66
P2 superfície	nd	nd	$5,5 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,00$	5,72
P2 fundo	nd	nd	$7,4 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,04$	7,61
B1 superfície (jun/97)	0,137	$1,805 \pm 0,006$	0,03	-	-
B1 superfície (mar/98)	nd	$0,026 \pm 0,006$	$3,13 \pm 0,08$	$0,4 \pm 0,1$	3,58
B1 meio	0,113	$1,81 \pm 0,03$	0,16	-	-
B1 fundo (jun/97)	0,133	$1,94 \pm 0,01$	0,41	-	-
B1 fundo (mar/98)	nd	nd	$4,29 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,06$	4,54
B2 superfície (jun/97)	0,032	$1,81 \pm 0,03$	nd	-	-
B2 superfície (mar/98)	nd	$0,120 \pm 0,004$	$1,6 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,06$	1,94
B2 meio	0,038	$1,84 \pm 0,02$	0,07	-	-
B2 fundo (jun/97)	0,123	$1,85 \pm 0,11$	0,57	-	-
B2 fundo (mar/98)	nd	nd	$4,3 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,06$	4,69
BB1 superfície	$0,025 \pm 0,001$	$1,76 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,06$	$0,17 \pm 0,04$	2,18
BB1 fundo	$0,012 \pm 0,000$	$1,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,04$	1,27
BB2 superfície	$0,036 \pm 0,001$	$1,71 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,02$	2,24
BB2 fundo	nd	$1,87 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	2,13

* nd: não detectado

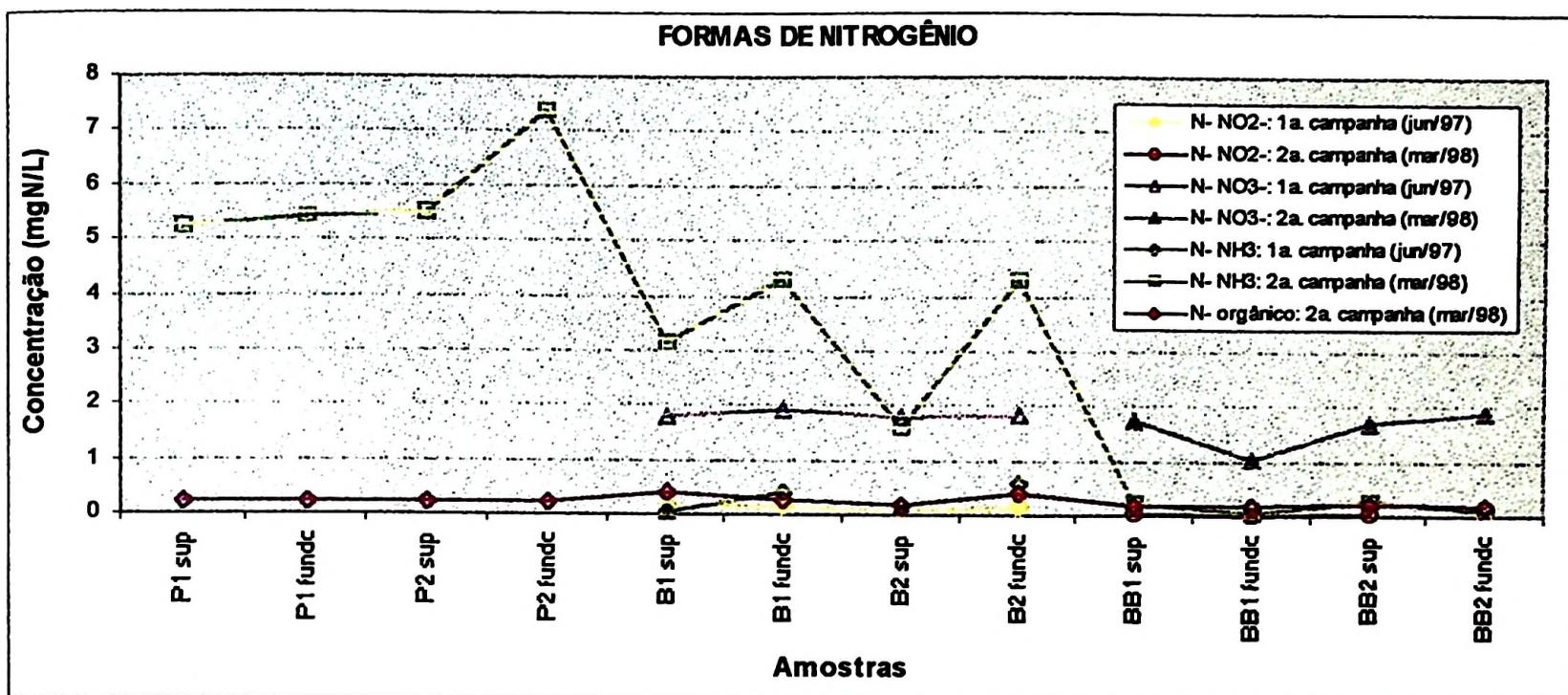


Figura 28: Variação da concentração das formas de nitrogênio nas águas amostradas.

As maiores concentrações de N total foram verificadas para as águas dos reservatórios de Rasgão e Pirapora e as menores para o reservatório de Barra Bonita (Tabela 14). Os resultados obtidos foram muito semelhantes àqueles constantes do relatório CETESB/SABESP (1999), para águas de superfície amostradas no período entre abril/97 e março/98. A média neste período para águas de Barra Bonita foi de 2,20 mg N L⁻¹, no ponto próximo à barragem (BB1), enquanto que no presente trabalho obteve-se o valor 2,18 mg N L⁻¹ para águas amostradas nesta região no mês de março/98. No reservatório Billings, os valores de concentração médios foram 6,18 mg N L⁻¹ (ponto B1) e 2,86 mg N L⁻¹ (próximo ao ponto B2), enquanto que os valores encontrados no presente trabalho foram 3,58 e 1,94 mg N L⁻¹, para águas amostradas em março/98, nos pontos B1 e B2 respectivamente. Quanto aos reservatórios de Pirapora e Rasgão, nota-se uma maior oscilação nos valores, embora mantendo-se maiores em relação aos demais ambientes. As médias verificadas no período de abril/97 a março/98 foram em torno de 18,0 mg N L⁻¹, enquanto que os valores de concentração obtidos no presente trabalho, para o mês de março/98, foram 5,45 e 5,72 mg N L⁻¹, respectivamente, para os pontos P1 e P2.

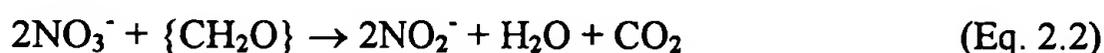
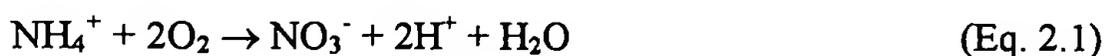
É importante mencionar que os resultados constantes do relatório da CETESB/SABESP (1999) mostram que houve um aumento na concentração de N total nos vários pontos de amostragem das águas da Bacia do Alto e Médio Tietê (na qual se inserem os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão), no período de julho a outubro/97, enquanto que as concentrações diminuíram entre janeiro e março/98, aproximando-se dos resultados obtidos neste trabalho. Este comportamento não evidencia diminuição de carga poluidora, mas um efeito de sazonalidade, quando chuvas de verão (janeiro a março/98) atuam na diluição de poluentes.

Os resultados apresentados no relatório da CETESB/SABESP (1999) também indicam que as concentrações de N total foram muito variáveis nas águas do Sistema Tietê-Pinheiros, ao longo do período de abril/97 a março/98; muito provavelmente devido às modificações inerentes ao ciclo do N, causadas pela dinâmica das águas de cada um dos ambientes estudados e da interação de fases gasosas com a atmosfera.

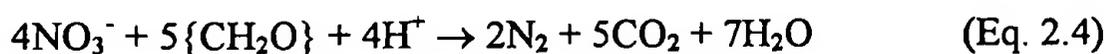
Comparando-se as concentrações de N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e N-NH₃ determinadas nas águas amostradas em junho/97 em relação às amostras de março/98 do reservatório Billings (Tabela 14), nota-se que o nitrato foi a forma de N predominante no primeiro período, enquanto que amônia passou a ser a forma predominante no segundo. Esta variação de comportamento é um

forte indicativo das alterações a que o corpo principal da Billings está sujeito, especialmente devido ao fato de águas poluídas atingirem este reservatório através da UEP. Em função disto, pode-se dizer que alguns parâmetros são fundamentais na dinâmica deste ambiente, por exemplo, a concentração de OD, que influencia na disponibilidade de nutrientes através da coluna d'água e nas espécies químicas predominantes.

Os resultados obtidos para as águas amostradas em março/98 mostram que havia uma similaridade na composição das águas dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, em termos da forma de N predominante. Nas águas amostradas para estes ambientes, o N predominou na forma de NH_3 , que reflete o processo ativo de mineralização e/ou humificação (decomposição da matéria orgânica) que, possivelmente, estava ocorrendo nestes corpos d'água na época de amostragem. Este processo libera NH_4^+ (Stoddard, 1994) que pode ser nitrificado a NO_3^- (equação 2.1). Nas águas de Pirapora e Rasgão é pouco provável que o NH_4^+ estivesse sendo oxidado a NO_3^- (não detectado nas águas) devido a ausência de OD (Tabela 11). As equações 2.2. e 2.3 (Manahan, 1993) descrevem o processo da redução de NO_3^- que também podia estar ocorrendo nestes ambientes.



Por outro lado, é muito provável que nas águas da Billings estivesse ocorrendo processo de mineralização semelhante à Pirapora e Rasgão em função dos altos valores de concentração de nitrato verificados nas águas amostradas em junho/97, que não foram detectados nas águas de fundo ou foram muito baixos nas águas de superfície para as amostras de março/98. Estes baixos valores de concentração de nitrato podem indicar que os seguintes processos estivessem ocorrendo (1) a redução do NO_3^- ou (2) a desnitrificação (equação 2.4), pois o OD foi determinado em baixas concentrações naquelas águas. Este quadro é bastante diferente para as águas amostradas no reservatório de Barra Bonita, que por ser um ambiente mais oxigenado em relação aos demais, apresentou o N predominantemente na forma de nitrato.



Nas águas do reservatório de Barra Bonita, o N- NH_3 foi verificado em maior quantidade nas águas de superfície, porém em concentrações muito inferiores àquelas determinadas nas águas dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. A amônia presente nas águas de Barra Bonita pode ser proveniente da entrada de esgotos de fontes difusas.

Ressalta-se que o mais alto valor de N- NH_3 foi determinado nas águas de fundo do reservatório de Rasgão, no qual também foram determinados os mais altos valores de alcalinidade. Isto corrobora a assertiva de que este ambiente é altamente impactado e está em franco processo de mineralização e/ou humificação da matéria orgânica, através da atividade microbiológica, o que gera, neste caso, anaerobiose.

O nitrito foi determinado apenas nas águas dos reservatórios Billings (1ª campanha de campo) e de Barra Bonita. Praticamente não houve variação na concentração de nitrito determinada nas águas de superfície em relação às de fundo, no reservatório Billings. Por outro lado, em Barra Bonita, verifica-se que as concentrações de nitrito diminuíram nas águas de fundo em relação às de superfície, embora os valores de concentração na superfície tenham sido muito baixos. Por ser uma forma de N instável e intermediária entre NO_3^- e NH_4^+ , o NO_2^- parece associar-se, nestes ambientes, ao NO_3^- , quando este está presente em maior quantidade.

As concentrações de N na forma orgânica foram praticamente constantes para todos os ambientes estudados. Como esta determinação foi feita em apenas uma campanha de campo, não foi possível verificar a variação da quantidade de N sob formas orgânicas não disponíveis em relação à quantidade total presente nas águas ou, até mesmo, em relação às formas inorgânicas. Isto seria um aspecto importante, do ponto de vista do ciclo do N, para os ambientes abordados.

Os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão recebem uma carga de esgotos muito maior do que o reservatório de Barra Bonita e, portanto, tendem a acumular mais N total porque sua capacidade diluidora também é menor, quando compara-se os volumes de água de cada um destes reservatórios em relação ao de Barra Bonita. Porém, como o ciclo do N tem componentes gasosos, que interagem com a atmosfera, torna-se difícil prever a intensidade dos processos que dominam as trocas de espécies químicas de N, geradas no ambiente, em princípio, a partir da decomposição da matéria orgânica.

Com base nos dados dos relatórios anuais de qualidade das águas da CETESB, verifica-se que há uma tendência do nitrato ser a forma de N predominante no reservatório de Barra Bonita e amônia e N orgânico estarem presentes em maior quantidade nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Alguns picos de concentração de nitrato são bastante acentuados no reservatório Billings, correspondendo a períodos de maior oxigenação de suas águas (1983/84 e a partir de 1992), devido às mudanças nas regras operacionais do Sistema Tietê-Pinheiros.

Na Tabela 15 e na Figura 29 são apresentados os valores de concentração de algumas formas de fósforo (P-PO_4^{3-}) determinadas nas águas da área de estudo. O P reativo dissolvido é o ortofosfato, como PO_4^{3-} , que está livre na água e responde diretamente aos testes colorimétricos (APHA, 1995); o P total dissolvido corresponde ao P reativo mais o P contido na amostra que é convertido a PO_4^{3-} a partir da oxidação da matéria orgânica presente e, o P orgânico (+ P hidrolizável com ácidos) é representado pela diferença entre as duas frações anteriores. Segundo a APHA (1995) esta fração é o P na forma de fosfatos condensados, tais como piro-, tripoli- e espécies com massa molecular mais elevada (hexametáfosfato e alguns compostos de fosfato orgânico que são hidrolizados a ortofosfato em meio ácido $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$).

As concentrações de P total dissolvido foram relativamente maiores nas águas dos reservatórios de Pirapora e Rasgão e menores nas águas da Billings e de Barra Bonita. Ressalta-se que estas concentrações foram, em geral, superiores para as águas de fundo.

No reservatório Billings, nota-se um pequeno aumento na concentração de P total dissolvido, para as águas amostradas em março/98, em relação às de junho/97.

Para todos os ambientes estudados, verifica-se que as águas de fundo apresentaram concentrações de P reativo superiores às das águas de superfície. Isto pode indicar que os processos de troca de espécies entre os sedimentos e as águas de fundo (de contato) estariam liberando P para a coluna d'água devido as condições redutoras (valores de E_H extremamente baixos) reinantes nos ambientes estudados (Mortimer, 1941 e 1942). Neste caso deve-se considerar também que existe um tempo de transição desde a entrada de P, que pode estar na forma de ortofosfato, adsorvido ao material em suspensão ou como constituinte da matéria orgânica nas águas de superfície, até sua difusão e chegada ao fundo do corpo d'água. Daí a importância do material em suspensão como transportador de P das águas para os sedimentos de

fundo e da reatividade da matéria orgânica. No reservatório de Rasgão, o P reativo praticamente se igualou ao P total dissolvido nas águas de fundo, o que demonstra o intenso processo de mineralização e/ou humificação que estava ocorrendo neste ambiente, também corroborado pelas elevadas concentrações de alcalinidade e N como NH_3 .

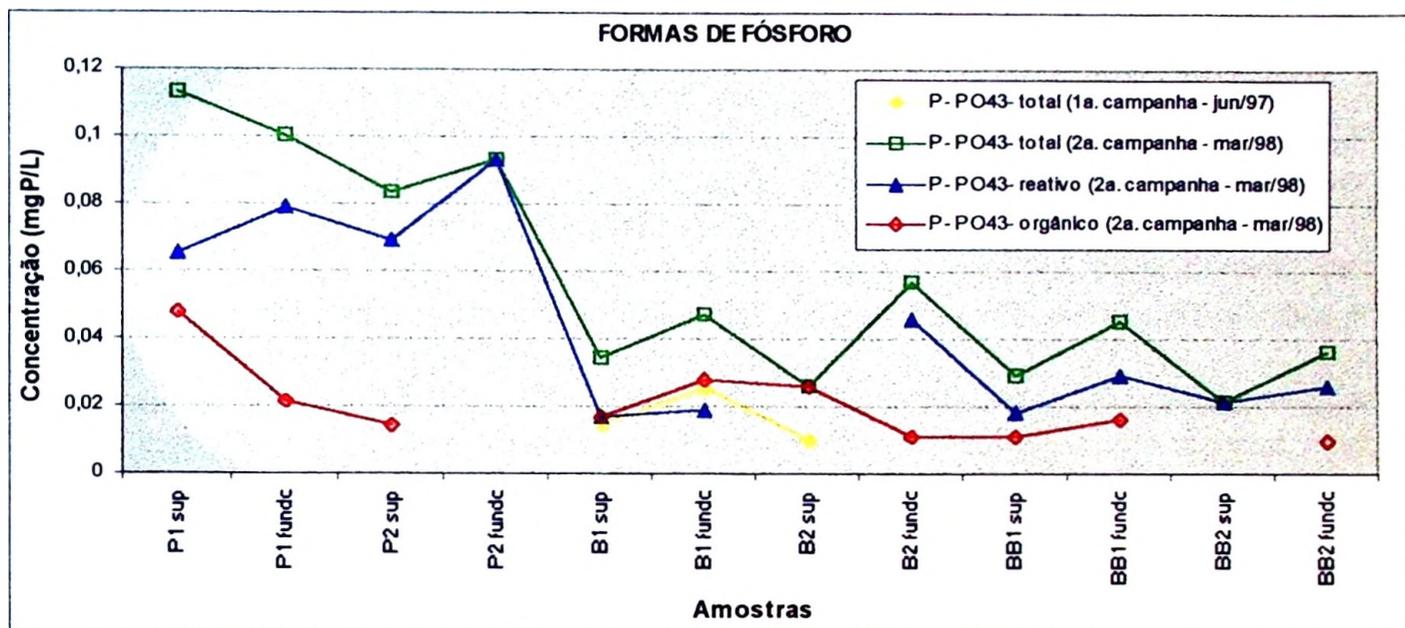


Figura 29: Variação da concentração de algumas formas de fósforo nas águas amostradas.

Tabela 15: Valores de concentração das formas de P-PO_4^{3-} dissolvidas determinadas nas águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	P-PO_4^{3-} reativo	P-PO_4^{3-} orgânico+ hidrolizável com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	P-PO_4^{3-} total (1ª campanha: junho/97)	P-PO_4^{3-} total (2ª campanha: março/98)
P1 superfície	$0,065 \pm 0,000$	0,048	-	$0,113 \pm 0,004$
P1 fundo	$0,079 \pm 0,001$	0,021	-	0,100
P2 superfície	$0,069 \pm 0,002$	0,014	-	$0,083 \pm 0,002$
P2 fundo	$0,093 \pm 0,004$	* nd	-	$0,093 \pm 0,001$
B1 superfície	$0,017 \pm 0,004$	0,017	0,014	$0,034 \pm 0,004$
B1 meio	-	-	0,041	-
B1 fundo	$0,019 \pm 0,002$	0,028	0,025	$0,047 \pm 0,001$
B2 superfície	nd	0,026	0,010	$0,026 \pm 0,002$
B2 meio	-	-	nd	-
B2 fundo	$0,046 \pm 0,000$	0,011	nd	0,057
BB1 superfície	$0,018 \pm 0,003$	0,011	-	$0,029 \pm 0,001$
BB1 fundo	$0,029 \pm 0,001$	0,016	-	0,045
BB2 superfície	$0,021 \pm 0,001$	nd	-	$0,022 \pm 0,002$
BB2 fundo	$0,027 \pm 0,001$	0,010	-	$0,035 \pm 0,002$

* nd: não detectado

O P na forma orgânica dissolvida foi mais significativo nas águas de superfície do reservatório de Pirapora, enquanto que em Rasgão, sua concentração foi muito baixa (águas de superfície) ou praticamente ausente nas águas de fundo.

Os níveis de concentração das formas dissolvidas de P determinados nas águas de superfície da Billings e de Barra Bonita foram muito semelhantes. Embora as determinações de P total não tenham sido realizadas nas amostras brutas (amostras não filtradas), a similaridade nos níveis de P reativo nestes dois ambientes, pode ser explicada em função da presença de algas verdes. Estes organismos são assimiladores de P, como PO_4^{3-} , que está disponível na água (que é o P diretamente disponível para a produtividade primária).

Se por um lado, pode-se dizer que a presença de algas diminui os níveis de P dissolvido na água, por outro, as quantidades de algas flutuantes e de material em suspensão seriam os principais indicadores do aumento proporcional da concentração de P no ambiente. Porém, a quantidade deste nutriente que atinge as águas dos ambientes estudados, especialmente, via esgotos, não foi quantificada neste trabalho de pesquisa, devido ao fato de não ter sido efetuada a determinação dos níveis totais de P nas amostras brutas.

Os dados constantes dos relatórios anuais da CETESB, mostram que há uma tendência de aumento das concentrações de P total nas águas dos ambientes estudados, em especial, nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. As águas do reservatório de Barra Bonita mantiveram sempre os níveis mais baixos de concentração, ao contrário de Pirapora, Rasgão e Billings, onde estes variaram muito ao longo dos anos monitorados e foram marcadamente superiores em relação às concentrações observadas em Barra Bonita.

Os resultados obtidos no monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999), no período entre abril/97 e março/98, indicaram que a média da concentração de P total para águas de superfície amostradas em ponto próximo à Barragem de Barra Bonita (BB1) foi $0,07 \text{ mg P L}^{-1}$ (quase duas vezes superior à concentração de P total dissolvido determinada nestas águas em março/98). No reservatório Billings, os valores médios de concentração, obtidos no monitoramento da CETESB/SABESP, foram $0,72 \text{ mg P L}^{-1}$ (ponto B1) e $0,14 \text{ mg P L}^{-1}$ (próximo ao ponto B2), enquanto que os valores encontrados para o P total dissolvido, no presente trabalho, foram $0,034$ e $0,026 \text{ mg P L}^{-1}$, para águas amostradas em março/98, nos pontos B1 e B2 respectivamente. Quanto aos reservatórios de Pirapora e Rasgão nota-se que os valores de concentração de P total foram acentuadamente maiores, sendo que as concentrações médias, no período de abril/97 a março/98, foram $1,07 \text{ mg P L}^{-1}$ (próximo ao ponto P1) e $1,11 \text{ mg P L}^{-1}$ (próximo ao ponto P2), enquanto que os valores de concentração de P total dissolvido obtidos neste trabalho de pesquisa, para o mês de março/98, foram $0,113$ e $0,083 \text{ mg P L}^{-1}$, respectivamente, para os pontos P1 e P2.

Assim como para as concentrações totais de N, os resultados do monitoramento da CETESB/SABESP (1999) mostram que existe uma tendência de aumento, no período de julho a novembro/97, das concentrações de P total nas águas da Bacia do Alto e Médio Tietê (na qual estão inseridos os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão), enquanto que tais concentrações diminuíram entre janeiro e março/98. Isto aproxima os valores de P total dissolvido encontrados no presente trabalho de pesquisa, àqueles constantes do monitoramento da CETESB/SABESP (1999) para as determinações de P total realizadas no mesmo período (março/98). Desta maneira, pode-se dizer que as águas dos ambientes em questão estão sendo progressivamente enriquecidas em P (mesmo que em menor proporção, no caso do reservatório de Barra Bonita). Nota-se que os valores de concentração de P total sofreram grande oscilação no período entre abril/97 e março/98, especialmente nas águas do corpo principal da Billings, devido ao bombeamento de águas poluídas através da UEP. Concomitantemente, as águas de Pirapora e Rasgão, por estarem altamente impactadas, acabam refletindo um comportamento quase que constante para as

concentrações de P ao longo do citado período, enquanto que em Barra Bonita, este comportamento constante também pôde ser constatado, porém a diluição de esgotos neste corpo d'água deve ser um fator de extrema importância na dinâmica deste ambiente, devido ao grande volume d'água envolvido.

O carbono presente nas águas dos ambientes estudados resulta das mais diversas fontes. Pode ser tanto de origem externa, esgotos e escoamento superficial dos solos da bacia de drenagem, quanto de origem interna, dissolução de carbonatos e reciclagem de plantas e detritos orgânicos remanescentes, além do equilíbrio com a atmosfera. O aumento acentuado na concentração de carbono orgânico nas águas do Sistema Tietê-Pinheiros pode refletir tanto as entradas externas quanto a reciclagem interna, devido ao grande acúmulo de matéria orgânica neste sistema, especialmente na área de influência da RMSP. Através do processo de autodepuração natural, os níveis de carbono orgânico tendem a diminuir, devido à rápida transformação da matéria orgânica biodegradável, porém, dependendo das áreas fonte, ainda poderá permanecer uma quantidade de carbono orgânico dissolvido considerável nestes ambientes, que são os compostos orgânicos de maior persistência ou de difícil biodegradação, como por exemplo, organoclorados, hidrocarbonetos de massa molecular mais elevada, ácidos húmicos e fúlvicos, entre outros.

Os resultados obtidos para a concentração de carbono orgânico dissolvido total (COT) no presente trabalho de pesquisa estão representados na Tabela 16 e na Figura 30.

Tabela 16: Valores de concentração de carbono orgânico dissolvido total (COT) obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	COT	
	1ª campanha (junho/97)	2ª campanha (março/98)
P1 superfície	-	4,64
P1 fundo	-	3,99
P2 superfície	-	4,02
P2 fundo	-	4,62
B1 superfície	5,00 ± 0,25	3,11
B1 meio	4,58 ± 0,11	-
B1 fundo	4,87 ± 0,19	2,69
B2 superfície	4,38 ± 0,06	2,54
B2 meio	4,41 ± 0,06	-
B2 fundo	4,69 ± 0,03	2,88
BB1 superfície	-	2,99
BB1 fundo	-	2,62
BB2 superfície	-	3,03
BB2 fundo	-	2,49

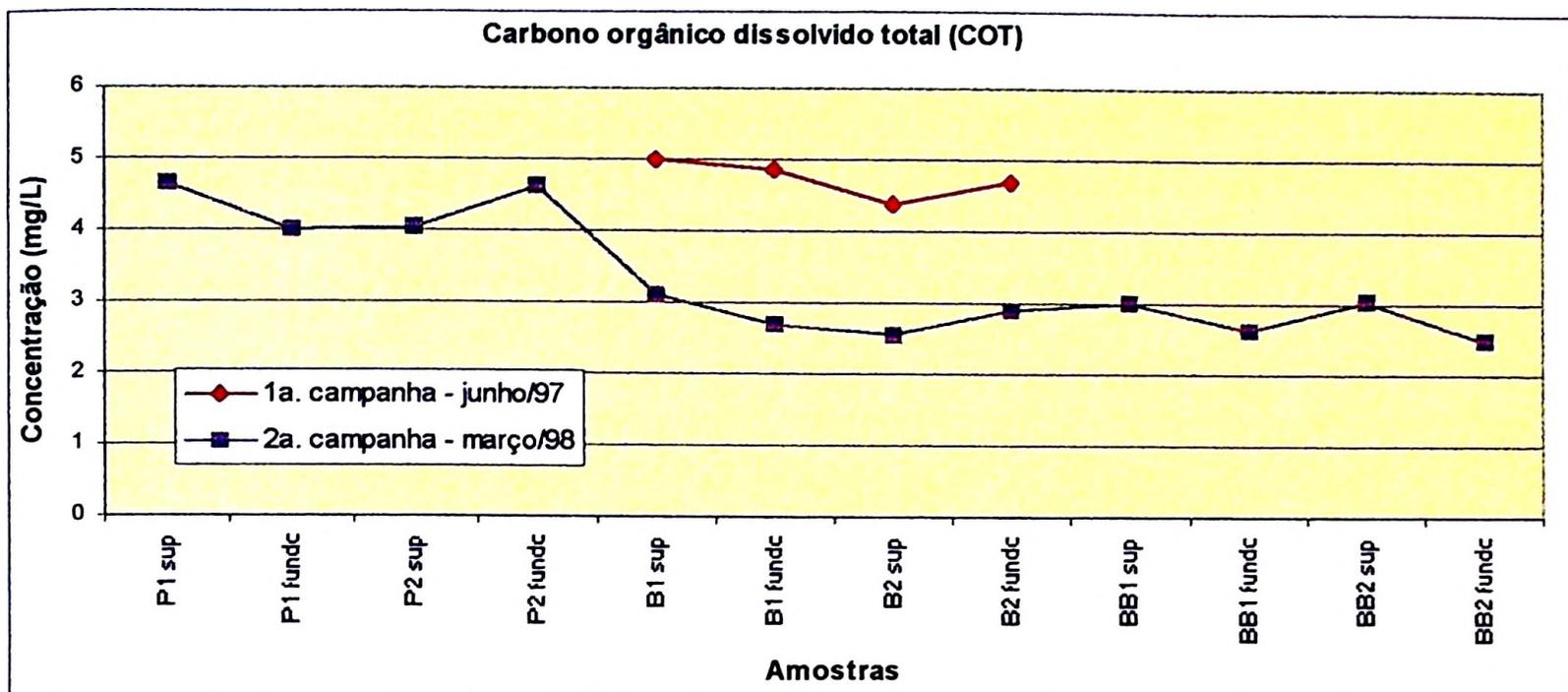
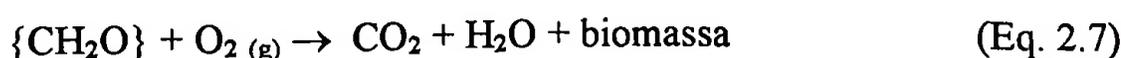
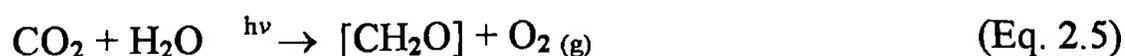


Figura 30: Variação da concentração de COT nas águas amostradas.

Os maiores valores de concentração de COT foram diagnosticados para as águas amostradas em junho/97 no reservatório Billings. Embora não se tenha dados referentes ao mesmo período de amostragem para as águas de Pirapora e Rasgão, existem indicativos de que nestes ambientes, a concentração de COT deva ser maior do que na Billings, levando-se em conta o efeito da sazonalidade, pois os resultados obtidos para as águas amostradas em março/98 mostraram que Pirapora e Rasgão eram mais enriquecidas em COT do que as águas da Billings. Isto não implica dizer que o reservatório Billings tenha uma carga orgânica acumulada menor do que nos reservatórios de Pirapora e Rasgão, pois ambos foram ou estão sendo impactados constante ou temporariamente por esgotos da RMSP. A mudança na regra operacional do Sistema Tietê-Pinheiros a partir de 1992 deve ter aumentado proporcionalmente as cargas orgânicas em direção aos reservatórios de Pirapora e Rasgão mas, por outro lado, o reservatório Billings também tem recebido constantemente uma carga difusa de esgotos urbanos provenientes da ocupação urbana descontrolada na região de sua bacia de drenagem.

A matéria orgânica que não é consumida nas camadas superficiais deposita-se nas zonas profundas do corpo d'água e é decomposta por microorganismos facultativos, que usam o oxigênio dissolvido da água (Madigan et al., 1997). Daí uma explicação plausível para a completa ou quase ausência de OD nas águas de Pirapora e Rasgão.

Em um corpo d'água, os ciclos do oxigênio e do carbono estão interrelacionados, com as concentrações de carbono orgânico e oxigênio, em geral, sendo inversamente relacionadas. Isto é, particularmente, evidente em ambientes anóxicos, que são freqüentemente ricos em carbono orgânico (Madigan et al., 1997). As reações a seguir (equações 2.5, 2.6 e 2.7) descrevem a interação entre o oxigênio e o carbono em ambientes aquáticos (segundo Manahan, 1993).



A equação 2.5 representa o processo de fotossíntese e as equações 2.6 e 2.7, a oxidação da matéria orgânica em presença de O_2 , quando ocorre respiração aeróbia, ou em presença de outros oxidantes, por exemplo NO_3^- ou SO_4^{2-} , quando ocorre respiração anaeróbia. A equação 2.7 representa, de uma maneira geral, o processo de biodegradação da matéria orgânica em estações de tratamento de esgotos (Manahan, 1993).

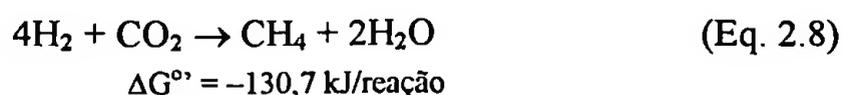
Oliveira (1998) relatou a presença de COT em concentrações elevadas nas águas de superfície do corpo central da Billings no período de novembro/97, interpretando tais resultados como conseqüência da menor diluição de poluentes naquele período (final de estiagem). Também foi verificado que a concentração de COT, no período de março/98, foi de $8,90 \text{ mg L}^{-1}$ (próximo à Ponte da Imigrantes) enquanto que neste trabalho de pesquisa observou-se uma concentração de $2,54 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto B2) para o mesmo período. Estas diferenças podem ser explicadas em função da distância entre os pontos de amostragem, da variabilidade do ambiente em termos da presença de algas e dos processos de autodepuração, bem como fontes externas difusas, uma vez que durante os trabalhos de campo constatou-se que estava ocorrendo bombeamento de águas poluídas do rio Pinheiros através da UEP.

Os altos valores de concentração de COT determinados, por Oliveira (1998), nas águas de superfície do reservatório Billings, no período entre novembro/97 a maio/98 foram associados a produtos de secreção de fitoplâncton e da flora litorânea, da autólise de plantas aquáticas e da microflora e de produtos intermediários da degradação microbiana. Segundo Wetzel (1975), durante a fase de crescimento ativo de algas e macrófitas aquáticas são secretados substratos orgânicos como os ácidos orgânicos, açúcares e carboidratos mais complexos, aminoácidos, peptídeos, pigmentos e provavelmente enzimas.

A matéria orgânica dissolvida que domina as regiões de várzeas de rios consiste, principalmente, de ácidos húmicos e fúlvicos, que são misturas de polímeros orgânicos complexos de alto peso molecular, contendo grupos carboxílicos e fenólicos. Estes ácidos orgânicos são continuamente formados por processos microbianos de plantas e detritos orgânicos remanescentes e naturais em áreas alagadas (Wetzel, 1975).

As águas do reservatório de Barra Bonita tendem a refletir a matéria orgânica dissolvida proveniente da bacia de drenagem. Entretanto, a falta de várias amostragens na região inibe qualquer interpretação adicional para os resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa. A princípio pode-se dizer que os níveis de COT foram menores nas águas de Barra Bonita em relação aos demais ambientes, talvez em função da enorme capacidade diluidora do reservatório de Barra Bonita.

Ainda com respeito ao ciclo do carbono na área de estudo é importante mencionar o processo de metanogênese que possa estar ocorrendo nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Embora o metano (CH_4) seja um componente relativamente menor no ciclo global do carbono, ele é de grande importância em muitas situações locais (Madigan et al., 1997), como por exemplo, nos citados ambientes. O CH_4 é um produto do metabolismo microbial anóxico, que é produzido por um grupo de bactérias metanogênicas, que são organismos anaeróbios. Muitas bactérias metanogênicas utilizam o CO_2 como seu receptor de elétrons terminal na respiração anaeróbia, reduzindo-o a CH_4 ; o elétron doador usado neste processo é geralmente o hidrogênio, H_2 . A reação global (equação 2.8) de metanogênese é representada a seguir (Madigan et al., 1997).



Segundo Appelo & Postma (1993), a formação de H_2 se dá por volta de um potencial redox igual a -400 mV, enquanto que a fermentação de CH_4 se inicia por volta de -200 mV (pH = 7,0 em sistemas naturais). Com base nos valores de E_H medidos nas águas de fundo dos ambientes estudados, os quais variaram de $-254,8$ a $-589,0$ mV (valores mais altos para o reservatório de Barra Bonita e menores para os demais ambientes), pode-se inferir que o processo de metanogênese esteja ocorrendo nos ambientes estudados, em especial nos reservatórios de Pirapora e Rasgão e nas zonas profundas dos reservatórios Billings e Barra Bonita, onde a concentração de OD é mais baixa ou praticamente ausente.

A presença de bolhas de gases nas superfícies das águas dos reservatórios de Pirapora e Rasgão também corroboram para que o processo de metanogênese esteja ocorrendo nestes ambientes. Os elevados níveis de sulfetos voláteis (SVA) determinados nestes ambientes, que serão apresentados a seguir, também confirmam as características anaeróbias dos mesmos no período de estudo.

Outros parâmetros químicos de extrema importância, sob o ponto de vista ecotoxicológico e de qualidade das águas, são as concentrações de sulfato e sulfeto. Em seu estado de oxidação completo, o enxofre existe na forma de SO_4^{2-} , que é o segundo ânion mais abundante em rios (depois do bicarbonato, HCO_3^-) e em água do mar (depois do cloreto, Cl^-) e é o principal causador de acidez em águas de chuva naturais e poluídas. Dos ciclos biogeoquímicos de elementos maiores (C, N, O, P, S), o ciclo do enxofre é um dos mais perturbados pela atividade humana. É estimado que as emissões antropogênicas de enxofre na atmosfera (principalmente a partir da combustão do carvão) sejam aproximadamente da mesma ordem de magnitude das emissões naturais (Andreae, 1985; Charlson et al., 1992).

Assim sendo, torna-se importante o estudo das concentrações de SO_4^{2-} e sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) nas águas do Sistema Tietê-Pinheiros. Vários aspectos devem ser considerados: primeiramente o fato da área de influência ser altamente industrializada, seguida do aumento da quantidade de esgotos enriquecidos em detergentes, da sulfatação (com sulfato de cobre) dos corpos d'água onde há proliferação intensa de algas, da presença de microorganismos que atuam na redução do sulfato a sulfeto nestes ambientes e do papel dos sulfetos na retenção de metais pesados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17 e na Figura 31.

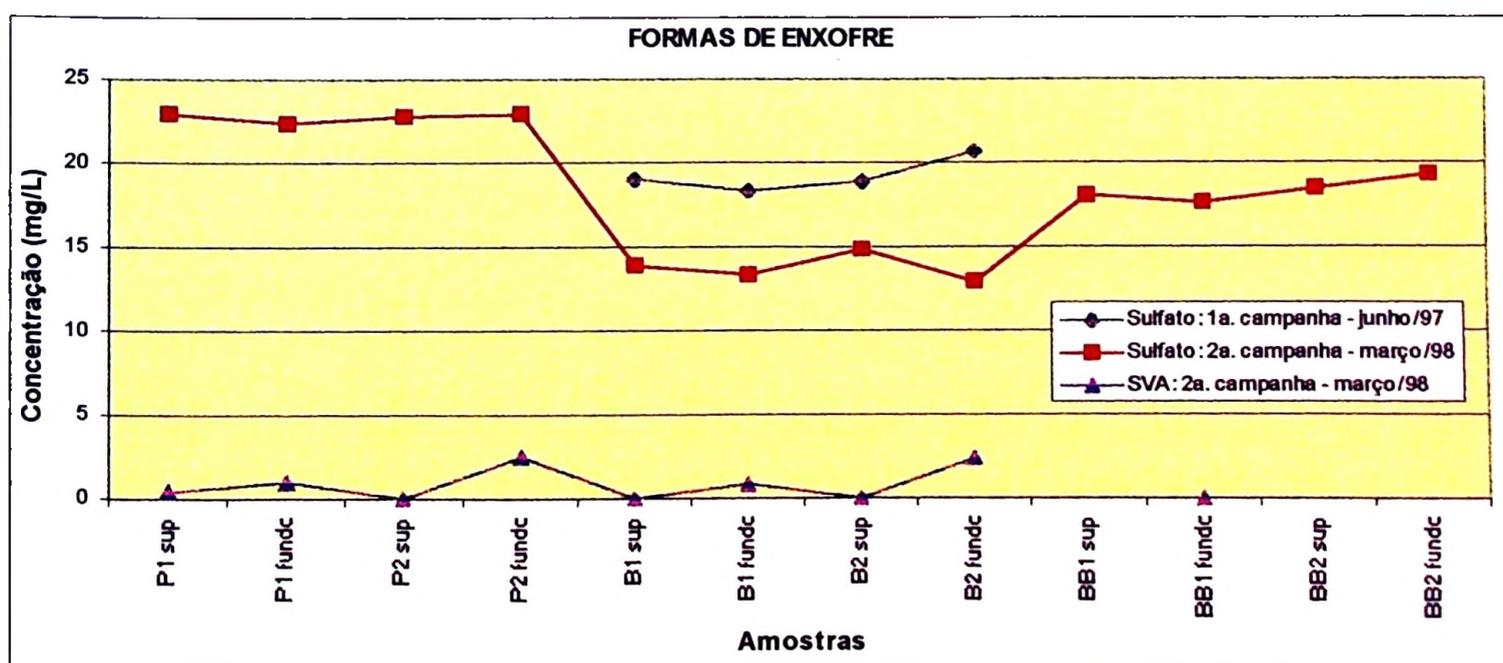


Figura 31: Variação da concentração de SO_4^{2-} e SVA nas águas amostradas.

Tabela 17: Valores de concentração de SO_4^{2-} e SVA obtidos para as águas amostradas, expressos em mg L^{-1} (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SVA
	1ª campanha: junho/97	2ª campanha: março/98	
P1 superfície	-	22,93 ± 0,29	0,40
P1 fundo	-	22,34 ± 0,08	1,00
P2 superfície	-	22,74 ± 0,22	0,03
P2 fundo	-	22,96 ± 0,27	2,50
B1 superfície	19,04	13,89 ± 0,03	0,02
B1 meio	18,02	-	-
B1 fundo	18,30	13,35 ± 0,02	0,90
B2 superfície	18,84	14,92 ± 0,03	0,01
B2 meio	17,12	-	-
B2 fundo	20,73	12,93 ± 0,01	2,30
BB1 superfície	-	18,12 ± 0,47	* nd
BB1 fundo	-	17,63 ± 1,87	0,05
BB2 superfície	-	18,50 ± 0,01	nd
BB2 fundo	-	19,37 ± 0,01	nd

* nd: não detectado

Os maiores valores de concentração de SO_4^{2-} foram determinados para as águas dos reservatórios de Pirapora e Rasgão, enquanto que as mais baixas concentrações foram verificadas para as águas amostradas na 2ª campanha de campo no reservatório Billings. Valores de concentração de SO_4^{2-} intermediários foram diagnosticados para as águas do reservatório de Barra Bonita.

Nota-se um efeito de diluição na concentração de SO_4^{2-} nas águas do reservatório Billings, pois os resultados determinados em junho/97 (período seco) foram maiores do que aqueles observados em março/98 (período chuvoso).

Infelizmente, a escassez de dados com relação à concentração das formas de enxofre (SO_4^{2-} e SVA) nas águas do Sistema Tietê-Pinheiros não permite comparar os resultados obtidos nesta pesquisa e ao mesmo tempo diagnosticar os efeitos da poluição por SO_4^{2-} e SVA nestas águas.

Os resultados de concentração de SO_4^{2-} obtidos por Oliveira (1998) em amostras de águas do reservatório Billings no trecho próximo à Ponte da Imigrantes, no período de novembro/97 a maio/98 variaram entre 12,10 e 16,20 mg L^{-1} . Estes valores estão muito próximos aos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa.

As altas concentrações de SO_4^{2-} verificadas tanto nas águas de superfície quanto nas de fundo dos reservatórios de Rasgão e Pirapora podem ser o resultado da influência de detergentes sulfonados, que resulta num aumento das concentrações de SO_4^{2-} nestes ambientes. Na área estudada no reservatório Billings, assim como no reservatório de Barra Bonita, não se tem informação de que tenha sido adicionado sulfato de cobre (CuSO_4) como algicida para o controle das algas.

Quanto à presença de SVA nas águas amostradas, verifica-se maiores concentrações nas águas de fundo dos reservatórios de Rasgão e Billings e baixas concentrações ou ausência de SVA nas águas do reservatório de Barra Bonita.

O aumento de SVA nas águas de fundo da Billings pode refletir a pequena redução na concentração de SO_4^{2-} nestas águas. Tal observação não foi constatada nas águas amostradas nos reservatórios de Pirapora e Rasgão.

A reação básica da redução de sulfato (Webb et al., 1998), que é mediada por bactérias redutoras de sulfato é descrita a seguir (equação 2.9).



Através da equação 2.9 nota-se que a redução de SO_4^{2-} a H_2S implica na geração de alcalinidade, cujos valores determinados foram significativamente maiores para as águas de fundo do reservatório de Rasgão (Tabela 13), corroborando com os parâmetros anteriormente discutidos que confirmam o intenso processo de mineralização ou humificação da matéria orgânica que estava ocorrendo neste ambiente.

Na Tabela 18 e nas Figuras 32 e 33 são apresentados os resultados das determinações analíticas de metais nas águas de superfície e fundo para os ambientes estudados.

Al, Fe, Mn e Ca provavelmente estarão em maior abundância nas águas e também nos sedimentos em relação aos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) porque estes elementos estão entre os principais metais constituintes de rochas e solos. Os resultados indicados na Tabela 18 evidenciam a presença de Fe e Mn em maior quantidade nas águas de fundo do reservatório de Barra Bonita em relação aos demais ambientes estudados e Ca em maior quantidade nas águas amostradas nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Ainda com respeito às concentrações de Fe e Mn, também observa-se que estas foram maiores nas águas de fundo em relação às de superfície nos reservatórios de Rasgão (ponto P2) e Billings (ponto B2).

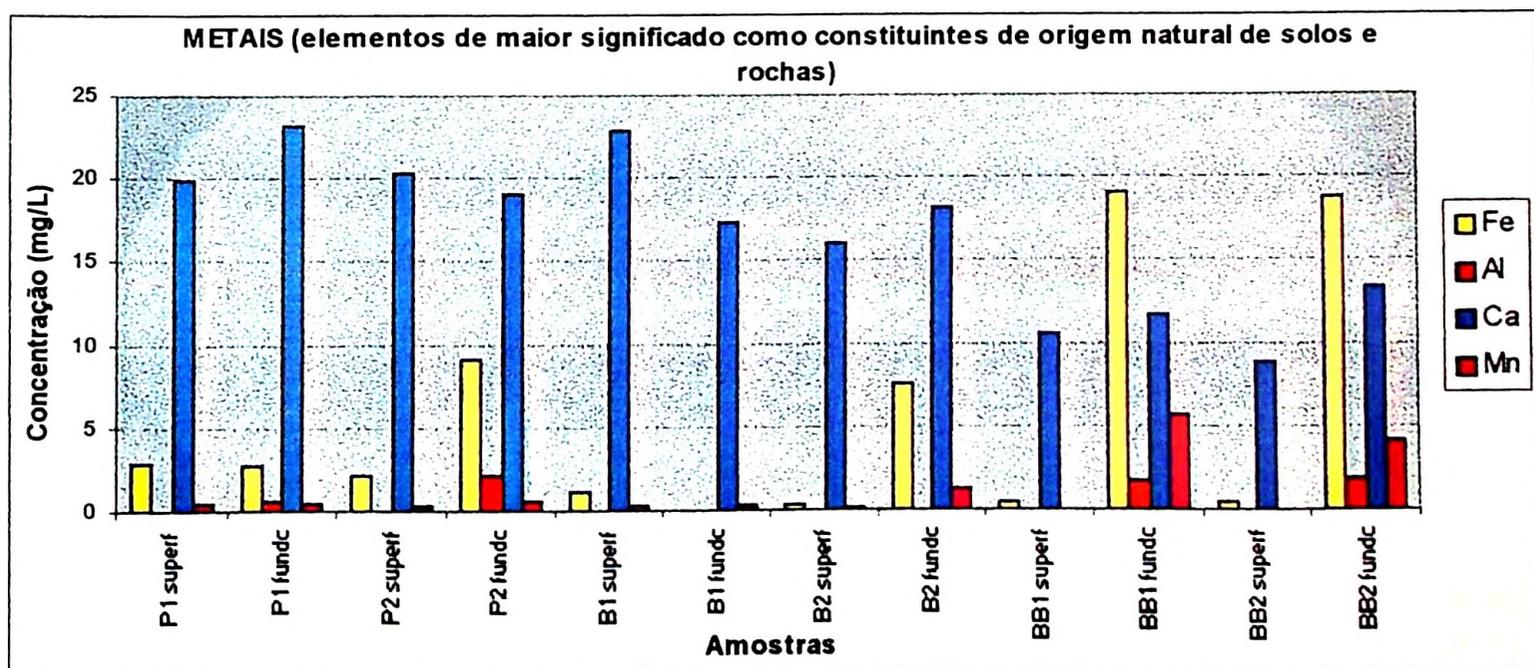


Figura 32: Variação da concentração de metais nas águas amostradas no período de março/98.

Al foi determinado nas águas de fundo dos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Barra Bonita. As maiores concentrações foram verificadas para as águas de fundo dos reservatórios de Rasgão e Barra Bonita (pontos BB1 e BB2).

Tabela 18: Valores de concentração de metais nas águas amostradas no período de março/98, expressos em mg L⁻¹ (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	Fe	Al	Ca	Mn	Zn	Pb	Cr	Cd	Cu	Ni
P1 superfície	2,78	< LD	19,84	0,36 ± 0,01	0,16 ± 0,00	< LD	< LD	0,008 ± 0,003	< LD	0,03 ± 0,01
P1 fundo	2,67	0,54 ± 0,01	23,18	0,36 ± 0,01	0,17 ± 0,01	< LD	0,03	0,001 ± 0,000	< LD	0,03 ± 0,00
P2 superfície	2,18	< LD	20,33	0,34 ± 0,00	0,17 ± 0,02	< LD	< LD	0,001	< LD	0,02 ± 0,00
P2 fundo	9,12	2,13 ± 0,05	19,10	0,55	0,63 ± 0,02	0,06 ± 0,00	0,22 ± 0,01	0,002 ± 0,001	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,00
B1 superfície	1,15 ± 0,02	< LD	22,87	0,25 ± 0,00	0,06 ± 0,00	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02 ± 0,00
B1 fundo	< LD	< LD	17,37	0,35 ± 0,01	0,04 ± 0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02 ± 0,01
B2 superfície	0,33 ± 0,01	< LD	16,01	0,10 ± 0,01	0,02 ± 0,00	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02 ± 0,01
B2 fundo	7,55	< LD	18,23	1,23	0,09 ± 0,00	< LD	0,04 ± 0,00	< LD	< LD	0,02 ± 0,00
BB1 superfície	0,39 ± 0,01	< LD	10,51	< LD	0,06 ± 0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01 ± 0,00
BB1 fundo	19,05	1,77 ± 0,01	11,59	5,75	0,10 ± 0,00	< LD	0,04 ± 0,01	0,002	< LD	0,05 ± 0,00
BB2 superfície	0,38 ± 0,00	< LD	8,78	< LD	0,06 ± 0,01	< LD	< LD	0,001	< LD	0,02 ± 0,01
BB2 fundo	18,78	1,79 ± 0,01	13,32	4,16	0,15 ± 0,00	< LD	< LD	0,002 ± 0,001	< LD	0,03 ± 0,01

LD= limite de detecção

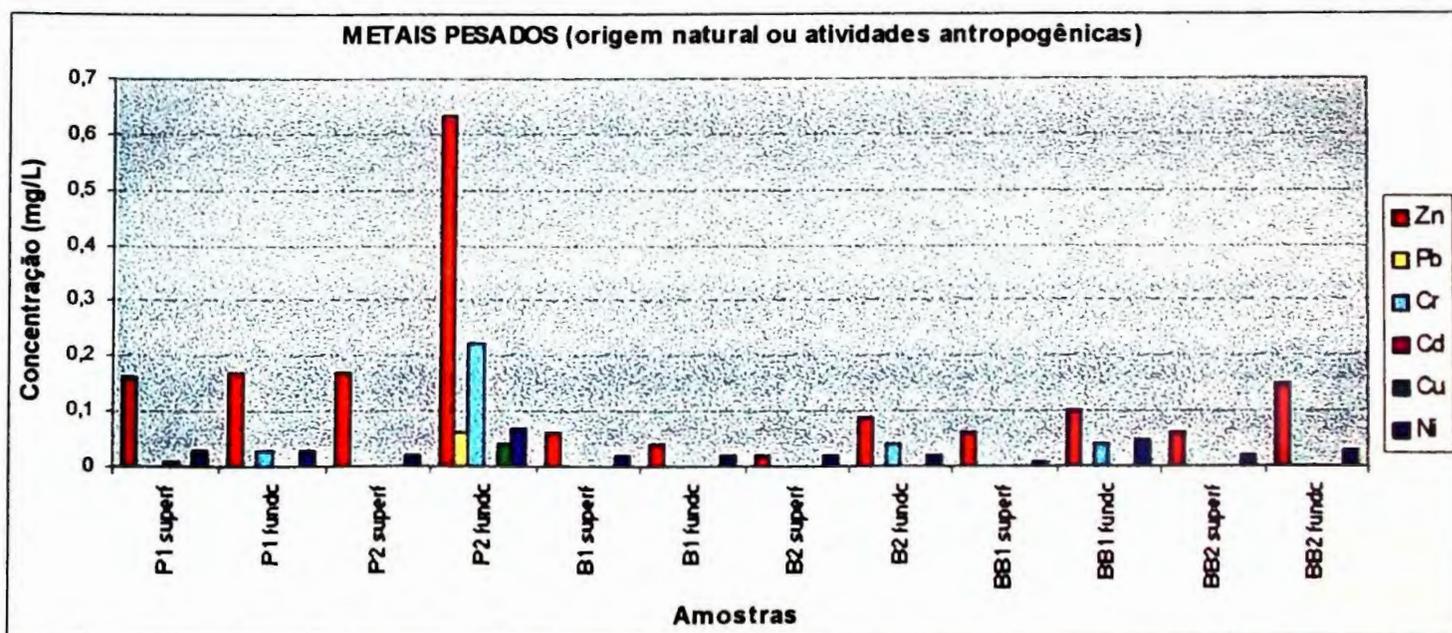


Figura 33: Variação da concentração de metais pesados nas águas amostradas no período de março/98.

Os resultados obtidos pela CETESB/SABESP (1999), no período de abril/97 a março/98, indicam a presença do Al em maior quantidade nas águas de superfície dos reservatórios de Pirapora (0,68 a 5,87 mg L⁻¹) e Rasgão (0,28 a 2,25 mg L⁻¹) em relação à Barra Bonita (<0,10 a 0,22 mg L⁻¹) e Billings (0,05 a 0,66 mg L⁻¹), sugerindo que pode existir tanto um efeito de dissolução das rochas e solos da bacia de drenagem (Figura 2) quanto que as concentrações de Al são influenciadas pelos esgotos da RMSP e da região de Pirapora do Bom Jesus.

Quanto aos metais pesados nota-se que o Zn foi determinado em todas as amostras, sendo que nas águas de fundo do reservatório de Rasgão, o valor de concentração de Zn foi extremamente elevado (0,63 mg L⁻¹), superando o padrão do CONAMA resolução 20/86 para águas de Classe 2 (0,18 mg L⁻¹). É interessante observar que também foram diagnosticadas nestas águas elevadas concentrações de Cr (0,22 mg L⁻¹) e Ni (0,07 mg L⁻¹) comparadas aos demais ambientes estudados e também sendo superiores aos padrões do CONAMA (0,05 e 0,025 mg L⁻¹, respectivamente para Cr e Ni).

Cr também foi determinado nas águas de fundo dos reservatórios de Pirapora, Billings (ponto B2) e Barra Bonita (ponto BB1), enquanto que o Ni, similarmente ao Zn, foi determinado em todas as águas amostradas.

Cd esteve presente nas águas amostradas nos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Barra Bonita, em concentrações que variaram entre 0,001 e 0,008 mg L⁻¹, que podem ser consideradas iguais ou ligeiramente superiores ao padrão estabelecido pelo CONAMA (0,001 mg L⁻¹). Cu e Pb foram determinados apenas nas águas de fundo do reservatório de Rasgão (0,04 e 0,06 mg L⁻¹, respectivamente), sendo superiores aos padrões do CONAMA para águas de Classe 2 (0,02 e 0,03 mg L⁻¹, respectivamente para Cu e Pb).

Com base nos resultados do monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999), no período de abril/97 a março/98, nota-se que os metais pesados cujas concentrações máximas que excederam os padrões do CONAMA nas águas de superfície do reservatório Billings próximo ao ponto B2, foram Cd (0,006 mg L⁻¹) e Ni (0,08 mg L⁻¹). Nas águas de superfície do reservatório de Pirapora próximo às comportas da barragem de Pirapora, verifica-se que as concentrações máximas dos metais pesados que excederam os padrões do CONAMA foram Pb (0,120 mg L⁻¹), Cu (0,05 mg L⁻¹) e Ni (0,110 mg L⁻¹) e nas águas de superfície do reservatório de Rasgão próximo às comportas da barragem de Rasgão as concentrações máximas foram diagnosticadas para Pb (0,130 mg L⁻¹), Cu (0,07 mg L⁻¹) e Ni (0,250 mg L⁻¹).

Os resultados obtidos no monitoramento da CETESB/SABESP (1999) são, de certa forma, concordantes com os dados desta pesquisa, pois foram diagnosticadas maiores concentrações de Ni, Cu e Pb nas águas amostradas no reservatório de Rasgão em relação às do reservatório de Pirapora. Isto implica dizer que o Município de Pirapora do Bom Jesus deve estar contribuindo para o enriquecimento de metais pesados provavelmente através da entrada direta de esgotos brutos (Figura 21), a princípio de origem urbana, para as águas do rio Tietê no trecho do reservatório de Rasgão. Como a carga poluidora proveniente da RMSP que atinge o rio Tietê sofre diluição ou redução ao longo do seu curso, conseqüentemente, as águas no trecho de Rasgão deveriam refletir este efeito, ao passo que no reservatório de Pirapora, as concentrações de poluentes deveriam ser maiores porque a montante da Barragem de Pirapora o processo de sedimentação de partículas finas que transportam poluentes também é muito maior. Quanto às águas de superfície do reservatório de Barra Bonita, verifica-se que os resultados obtidos no monitoramento da CETESB/SABESP (1999), em área próxima ao ponto BB1, não mostraram variações significativas na concentração de metais pesados, que pode ser devido ao fato dos valores de concentração serem muito próximos aos limites de detecção.

IV.3. Distribuição de metais nas águas intersticiais do Sistema Tietê-Pinheiros.

Os resultados das determinações analíticas de metais nas águas intersticiais dos sedimentos amostrados em condições de anoxia, considerando-se os primeiros 10 cm dos testemunhos, são apresentados na Tabela 19 e nas Figuras 34 e 35.

Tabela 19: Valores de concentração de metais nas águas intersticiais dos sedimentos amostrados no período de março/98, expressos em mg L⁻¹.

Ponto de amostragem	Fe	Al	Ca	Mn	Zn	Pb	Cr	Cd	Cu	Ni
P-1	31,79	< LD	87,27	2,31	< LD	< LD	< LD	0,008	< LD	0,12
P-2	16,61	< LD	108,53	2,75	0,07	< LD	< LD	0,011	< LD	0,13
B-1	29,35	< LD	58,10	3,81	0,09	< LD	< LD	0,005	< LD	0,11
B-2	29,08	< LD	23,50	4,56	0,09	< LD	< LD	< LD	< LD	0,11
BB-1	2,83	< LD	30,05	7,44	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	0,12
BB-2	2,35	< LD	21,33	6,74	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	0,08

LD= limite de detecção

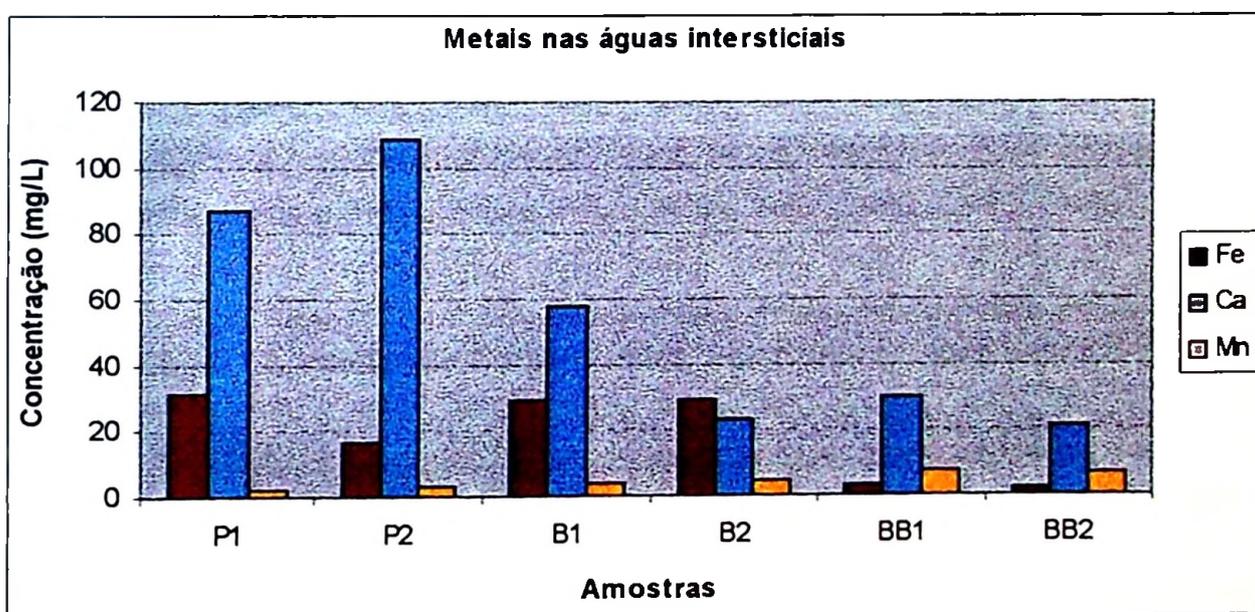


Figura 34: Variação da concentração de metais nas águas intersticiais amostradas no período de março/98.

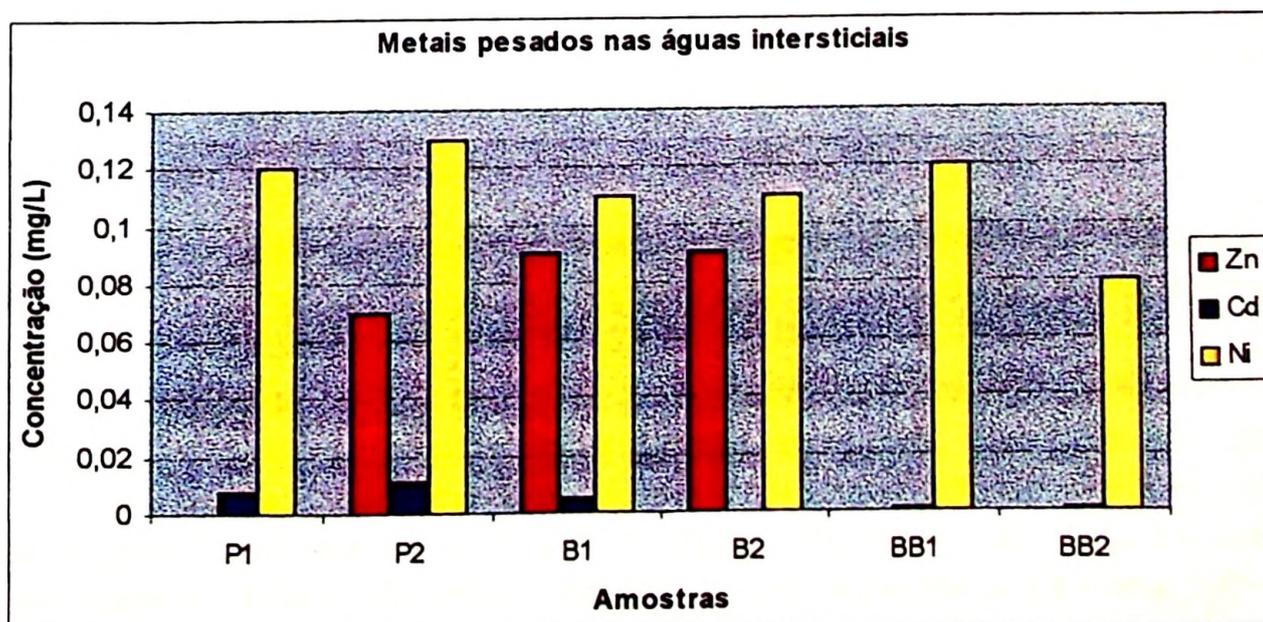
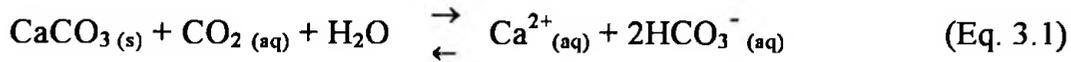


Figura 35: Variação da concentração de metais pesados nas águas intersticiais amostradas no período de março/98.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 19, nota-se altas concentrações de Ca nas águas intersticiais de todas as amostras estudadas, sendo estas extremamente elevadas nas amostras dos reservatórios de Pirapora e Rasgão. Este comportamento é corroborado pelas maiores concentrações de Ca nas águas de fundo em relação às de superfície nestes ambientes (Tabela 18). A tendência do Ca é de reagir com íons carbonato e formar o carbonato de cálcio (CaCO₃). A reação de precipitação e dissolução de carbonatos em sistemas aquáticos é descrita a seguir (equação 3.1).



Segundo Manahan (1993), águas contendo um alto conteúdo de dióxido de carbono facilmente dissolvem o cálcio e seus minerais de carbonato. Quando a equação acima é revertida e o CO₂ é perdido da água, os depósitos de carbonato são formados. A concentração de CO₂ na água determina a extensão da dissolução do carbonato de cálcio.

A respiração dos microorganismos na degradação da matéria orgânica presente na água, sedimentos e solos explicam os altos níveis de CO₂ necessários para dissolver o CaCO₃ na água. Isto é um fator extremamente importante em processos de química aquática e transformações geoquímicas (Manahan, 1993). Os resultados até aqui discutidos e apresentados demonstram que o processo de degradação da matéria orgânica e geração de CO₂ deve estar sendo mais intenso nos reservatórios de Pirapora e Rasgão, confirmando os altos níveis de Ca dissolvido nas águas intersticiais.

Outra informação importante a ser considerada é que os estudos de Silva (1996) no reservatório de Pirapora, a montante da barragem de Pirapora, próximo ao ponto P1, foi observada a presença de gipsita, que é um mineral de sulfato de cálcio (CaSO₄.2H₂O). A reação apresentada abaixo (equação 3.2) pode ser uma das possíveis explicações para a formação de gipsita no ambiente estudado, considerando-se que são águas com altas concentrações de íons sulfato (Tabela 17) e que as águas de fundo mostraram uma leve diminuição de pH em relação às águas de superfície (Tabela 11) e que também esteja ocorrendo o processo de dissolução de carbonato de cálcio devido ao intenso processo de mineralização e/ou humificação da matéria orgânica.



As concentrações de Fe foram mais elevadas nas águas intersticiais dos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Billings enquanto que nas amostras do reservatório de Barra Bonita, estas foram mais baixas.

É importante ressaltar que as águas de fundo mostraram um comportamento do Fe inverso em relação às águas intersticiais nos ambientes estudados. Nas águas de fundo do reservatório de Barra Bonita, as concentrações de Fe foram extremamente elevadas, enquanto que tais concentrações foram bem menores nas suas águas intersticiais, ao passo que nas águas de fundo os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, as concentrações de Fe foram menores do que nas suas águas intersticiais. Este tipo de comportamento evidencia que diferenças marcantes devem existir entre o reservatório de Barra Bonita em relação aos demais ambientes pois a dinâmica do Fe é de extrema importância em ambientes aquáticos, por exemplo em termos da

disponibilidade ou dos efeitos da dissolução dos íons fosfato adsorvidos a óxidos e hidróxidos de Fe.

A matéria orgânica pode manter o Fe em solução na forma de complexos, mesmo na presença de íons sulfeto e fosfato. Além disso, as águas dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão podem ter uma contribuição importante de detergentes e seus componentes (EDTA) que são complexantes muito fortes.

Nas águas de Barra Bonita foram diagnosticadas concentrações muito baixas ou praticamente ausência de SVA, o que não permite inferir que o Fe na forma reduzida de íons Fe (II) esteja sendo precipitado como sulfeto de Fe (p.ex. FeS), mas sim que possa estar na forma de óxidos e hidróxidos de Fe, devido à influência dos solos e rochas da bacia de drenagem. Isto pode imobilizar o Fe quando da interação das águas intersticiais com os sedimentos.

Por outro lado, as altas concentrações de SVA nas águas de fundo dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão podem influenciar na imobilização de íons Fe (II), precipitando-os como FeS. Este comportamento pôde ser mascarado quando da adição de HNO₃ para preservação das amostras, pois formas instáveis de sulfeto podem ter sido solubilizadas.

Mn mostrou um comportamento semelhante tanto nas águas de fundo quanto nas águas intersticiais. Parece acompanhar o Fe, porém em concentrações proporcionalmente mais baixas.

Com relação aos metais pesados, nota-se a presença de Ni em todas as águas intersticiais dos sedimentos amostrados, o que indica que este elemento encontra-se numa forma bastante reativa nestes ambientes, uma vez que também foi diagnosticado em todas as amostras de água de superfície e de fundo.

Observando-se os resultados na Tabela 19, destaca-se a presença de Zn nas águas intersticiais de Rasgão e Billings (pontos B1 e B2) e Cd nas águas intersticiais de Pirapora, Rasgão e Billings (ponto B1). A determinação destes metais nas águas intersticiais dos sedimentos nestes ambientes devem ter implicações na sua maior reatividade. Isto deverá ser confirmado com base nos dados das extrações simples e seqüenciais nestes sedimentos (ver discussão nos próximos itens).

IV.4. Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros.

A Tabela 20 ilustra a distribuição granulométrica em amostras de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. As frações foram separadas de acordo com Ackermann et al. (1983), que sugeriram que a fração <20 µm inclui a matéria orgânica, enquanto que a fração <60 µm representa a quebra entre as frações silte e areia. O material carregado em suspensão é principalmente constituído da fração <60 µm (WHO, 1982), o que vem a contribuir na avaliação da dinâmica de transferência de metais no ecossistema.

Estudos sobre a correlação entre os metais e a fração de tamanho de partículas de sedimentos sugerem que os sedimentos mais finos (frações silte e argila) freqüentemente contenham as maiores concentrações de metais (De Groot et al., 1982).

Tabela 20: Distribuição granulométrica e teor de umidade nas amostras de sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros. Valores expressos em %.

Ponto de amostragem	<20 µm	20-60 µm	60-200 µm	200-600 µm	Umidade (%)
P-1	79,6	19,5	0,9	-	79,7
P-2	65,8	30,1	3,7	0,4	79,8
B-1	70,5	26,9	2,4	0,2	84,6
B-2	65,2	33,4	1,4	-	93,8
BB-1	42,6	17,4	28,4	11,6	40,2
BE-2	25,1	20,0	32,3	22,6	40,4

A fração <20 µm foi consideravelmente elevada (acima de 65% do total) nos sedimentos de fundo dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão (pontos B1, B2, P1 e P2) e, secundariamente, a fração no intervalo 20-60 µm contribuiu com cerca de 19 a 33% do total. A contribuição de partículas de tamanho maior que 60 µm foi inexpressiva nestes sedimentos. Esta distribuição foi completamente diferente quando compara-se os resultados obtidos para as amostras do reservatório de Barra Bonita (BB1 e BB2), nas quais existiu uma contribuição apreciável de partículas em todas as frações avaliadas, sendo que a fração areia (>60 µm) correspondeu a cerca de 40 e 50% do total nas amostras BB1 e BB2, respectivamente.

Ressaltam-se os elevados teores de umidade nas amostras de sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, onde predominam sedimentos na fração <20 µm. Isto deve ter implicações importantes quanto a maior reatividade destes sedimentos em relação aos do reservatório de Barra Bonita, onde os teores de umidade foram significativamente menores.

A similaridade entre os sedimentos de fundo do reservatório Billings e Pirapora deve-se necessariamente ao fato da fonte poluidora principal ser a mesma, ou seja, os esgotos da RMSP descarregados através dos rios Pinheiros e Tietê. Durante os trabalhos de campo pode-se notar que esta similaridade também estava na coloração escura, no cheiro intenso de gases (provavelmente sulfídrico), na granulação extremamente fina ao contato manual quando da amostra ainda úmida. Com relação aos sedimentos do reservatório de Rasgão notou-se que havia ali uma outra fonte poluidora, por exemplo os esgotos do Município de Pirapora do Bom Jesus, devido a mudança na coloração que passava a ser um pouco mais amarronzada, ao cheiro de fossa séptica, com presença de vermes, larvas de insetos e partículas flutuantes de aspecto gorduroso, também sendo um material extremamente fino. Por outro lado, os sedimentos de

fundo do reservatório de Barra Bonita mostraram um aspecto totalmente diferente, a granulometria mais grossa (no ponto BB2), a coloração variando de marrom a avermelhado e a ausência de mau cheiro denotaram a distância das fontes poluidoras indiretas, como por exemplo a RMSP.

Os resultados obtidos por Bevilacqua (1996) na caracterização granulométrica de sedimentos de fundo amostrados no trecho do rio Tietê próximo à RMSP mostraram que as frações <20 µm (silte fino e argila) e no intervalo 20–63 µm (silte grosso e silte médio) foram significativamente elevadas. Segundo o autor, duas diferentes contribuições para esta granulometria podem ser consideradas: a própria formação natural de argilo-minerais provenientes de solos e rochas da bacia de drenagem e a matéria orgânica em processo de degradação, através dos mecanismos de catabolismo, cominuição/fragmentação e lixiviação. Esta matéria orgânica, bem como os óxidos hidratados de Fe e ainda os óxidos facilmente redutíveis de Mn, distribuem-se nas frações <20 µm, daí a forte interação desses materiais com os metais traço (Kersten & Förstner, 1989).

Bevilacqua (1996) também constatou que no trecho do reservatório de Barra Bonita, os sedimentos de fundo amostrados apresentaram uma distribuição granulométrica completamente diferente em relação às amostras obtidas no rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus. Tais amostragens foram realizadas no período de janeiro/1993, indicando que a % da fração <63 µm verificada nos sedimentos de fundo do reservatório de Barra Bonita foi significativamente menor quando comparada às amostras dos reservatórios de Pirapora e Rasgão. A formação natural dos sedimentos, que são predominantemente arenosos na área do reservatório de Barra Bonita, somado a uma menor carga poluidora lançada nesse ambiente provavelmente devido a um efeito de diluição por causa do enorme volume d'água deste reservatório podem explicar as características granulométricas dos sedimentos de fundo de Barra Bonita. Estas observações são consistentes com os dados do presente trabalho de pesquisa (Tabela 20).

Quanto à granulometria dos sedimentos de fundo dos reservatórios de Pirapora e Rasgão, Silva (1996) estudou a distribuição granulométrica de três sítios de amostragem nesta região, cujos resultados mostraram composições bem diferentes. O ponto a montante da Barragem de Pirapora (próximo ao ponto P1) apresentou pequena variação granulométrica, sendo esta predominantemente composta por argila e silte fino. A área próxima a este ponto pode ser caracterizada como um trecho onde há acumulação de sedimentos finos, onde a profundidade da coluna d'água era de cerca de 17 m (zona profunda do reservatório de Pirapora). Um outro ponto a montante, locado num dos meandros do rio Tietê naquela região, próximo a bancos de areia, mostrou uma variabilidade granulométrica muito maior, na qual as frações silte fino e silte grosso passaram a ser mais acentuadas. Neste trecho do rio, a profundidade da coluna d'água era de cerca de 1,5 m, com alguns níveis de areia fina aumentando de forma pronunciada do topo para o fundo da camada de sedimentos. Por ser esta uma área próxima às margens do rio, é de se esperar que haja uma contribuição maior de níveis mais arenosos. Já no terceiro ponto de estudo, localizado na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus, no reservatório de Rasgão, destacaram-se níveis bastante arenosos em alguns intervalos do perfil devido à proximidade das margens e ao estreitamento do leito do rio nesta área, onde a profundidade da coluna d'água era de cerca de 3 m.

Estes resultados permitem dizer que nas partes mais profundas do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, predominam sedimentos mais finos, enquanto que as partículas maiores (principalmente fração areia) estão associadas às áreas marginais. Entretanto, neste trecho do rio Tietê, mudanças marcantes devem ocorrer em função do regime operativo do Sistema Tietê-Pinheiros, especialmente quando há um aumento na vazão descarregada através da Barragem de

Edgard de Souza para o reservatório de Pirapora. Isto gera, além da enorme carga poluidora, um aumento pronunciado na quantidade de material fino a ser sedimentado neste ambiente.

Os dados obtidos no monitoramento realizado pela CETESB e SABESP (1999) para sedimentos de fundo amostrados no período de agosto/97 e fevereiro/98, no corpo central do reservatório Billings (próximo ao ponto B2), permitiram classificar estes sedimentos como sendo predominantemente argilosos. Lamparelli et al. (1996) constataram que os sedimentos de fundo amostrados em vários pontos do reservatório Billings, no período de outubro/92 a outubro/93, eram típicos de ambientes eutrofizados, apresentando grãos com diâmetro médio entre 3,3 e 7,1 μm , na sua maioria classificados como argila síltica.

Como o tipo de sedimento diz respeito ao grau de contaminação que ele possa representar à biota aquática, os sedimentos de fundo dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, por apresentarem uma elevada fração de grãos finos, confirmam sua elevada potencialidade de disporem metais traço à biota aquática, por conta de suas características físicas. Entretanto como os sedimentos de fundo reservatório de Barra Bonita apresentaram uma distribuição granulométrica significativamente diferente em relação aos demais ambientes estudados, pode-se inferir que o sedimento de Barra Bonita não participa de forma ativa na redistribuição de espécies químicas para a coluna d'água. Isto foi corroborado pelos resultados obtidos no método de extração seqüencial utilizado por Bevilacqua (1996), na qual os metais estiveram associados a frações minerais litogênicas nestes sedimentos. Estas observações também são concordantes com os dados obtidos neste trabalho de pesquisa e serão discutidas nos próximos itens.

As principais fases mineralógicas determinadas nos sedimentos de fundo amostrados foram quartzo, gibbsita, goetita, caulinita, illita, feldspato e hematita. Estes grupos de minerais foram determinados em todas as amostras, com exceção da hematita que foi verificada somente na amostra P1 (reservatório de Pirapora). Os estudos de Silva (1996) indicaram também a presença de mica, calcita e vermiculita nos sedimentos de fundo do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus. Infelizmente não foi possível avaliar a quantidade de cada fase mineralógica ou suas associações com cada intervalo da distribuição granulométrica no presente trabalho de pesquisa.

Thomas (1969) observou que a diminuição no tamanho dos grãos em sedimentos dos lagos Erie e Ontário (na região dos Grandes Lagos, USA e Canadá) estava correlacionada com a diminuição da quantidade de quartzo e no aumento da fração argila e do teor de carbono orgânico. O autor associou estes resultados a uma resposta natural da sedimentação que, por sua vez, influencia nas condições de fundo do ambiente em termos de potencial redox e diagênese precoce.

IV.5. Aspectos geoquímicos dos metais pesados e do fósforo presentes nos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros com base em dados de extração seqüencial.

Os valores de concentração total dos metais determinados nas amostras de sedimentos nas quais foram feitas as extrações seqüenciais estão indicados na Tabela 21 e os resultados de determinações de carbono, nitrogênio e SVA para as mesmas amostras são apresentados na Tabela 22.

Tabela 21: Concentrações totais dos metais nos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. Os valores foram corrigidos em termos da fração <60 µm (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	Al*	Ca*	Cd**	Cr**	Cu**	Fe*	Mn**	Ni**	Pb**	Zn**
B1	166±3	3,6±0,4	5,6±0,4	206±5	354±2	76±4	438±3	91±3	146±2	681±15
B2	153±5	2,3±0,3	6,6±0,4	235±14	260±4	85±2	1095±27	123±6	142±1	656±6
P1	158±7	2,0±0,3	3,4±0,1	115±4	96±4	53±3	226±4	116±4	94±4	419±24
P2	163±5	3,3±0,6	4,0±0,4	150±15	139±18	67±5	406±42	107±15	118±17	660±149
BB1	74	3,0	4,7±0,9	168±48	254±1	153±10	4760±490	107±5	43±8	228±11
BB2	74±3	2,2±0,3	6,8±0,5	74±2	165±2	173±1	3632±19	96±2	70±14	223±5

* concentrações em g kg⁻¹

** concentrações em mg kg⁻¹

Tabela 22: Carbono orgânico, inorgânico e total, nitrogênio total e sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) nos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros. As determinações foram feitas nas mesmas amostras submetidas às extrações seqüenciais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	Carbono orgânico (%)	Carbono inorgânico (%)	Carbono total (%)	Nitrogênio total (%)	SVA (mg kg ⁻¹)
B1	5,03	0,08	5,11	0,56	2107±175
B2	7,09	0,16	7,25	0,89	2934±202
P1	2,18	0,28	2,46	0,24	2348±33
P2	3,64	0,26	3,90	0,46	1214±40
BB1	2,70	nd *	2,71	0,26	14±1
BB2	1,02	0,17	1,19	0,13	9±0

* nd= não detectado

Os resultados apresentados na Tabela 21 mostram que as concentrações totais de metais pesados foram significativamente maiores para Pb e Zn nas amostras dos pontos B1, B2, P1 e P2 (reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão) em relação às amostras do reservatório de Barra Bonita (BB1 e BB2). Os conteúdos totais de Ni foram muito similares em todos os sedimentos amostrados, enquanto Cr e Cu foram maiores nas amostras do reservatório Billings, mas também apresentaram concentrações bastante elevadas nos sedimentos do reservatório de Barra Bonita. Os níveis de Cd foram, surpreendentemente, elevados no reservatório de Barra Bonita (ponto BB2). Uma vez que estes resultados foram corrigidos para a fração granulométrica <60 µm (descontando-se a fração areia), é importante observar que o reservatório de Barra Bonita é um

ambiente tão enriquecido em metais pesados quanto os reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Comparando-se as fontes de metal pesado para todos estes ambientes, era de se esperar concentrações mais altas nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão devido à influência direta dos esgotos da RMSP.

Se os resultados dos conteúdos de metal total fossem expressos sem a correção granulométrica, as concentrações totais de metais pesados (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn e Cu) seriam relativamente maiores nos sedimentos amostrados no reservatório Billings e, em geral, estes metais estariam a concentrações mais baixas nas amostras do reservatório de Barra Bonita. Estes resultados sugerem, portanto, que os metais pesados acumulados no reservatório de Barra Bonita são originados através do transporte de partículas finas, indicando a influência de fontes poluidoras difusas.

Como elementos maiores, Al, Ca, Fe e Mn foram determinados afim de se verificar as possíveis diferenças na constituição natural dos sedimentos em função dos processos de alteração natural de solos e rochas nas áreas circundantes de cada sítio de amostragem. Os conteúdos totais (Tabela 21) são bastante representativos das diferenças entre as formações geológicas nas áreas circundantes, o que implica em contribuição natural destes elementos na composição química dos sedimentos. Al foi encontrado em concentrações mais elevadas na área da RMSP (reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão), onde granitos, filitos, xistos, quartzitos e meta-calcários são as formações geológicas predominantes (Figura 2). Na área do reservatório de Barra Bonita predominam rochas sedimentares da Bacia do Paraná (especialmente arenitos vermelhos) e basaltos que refletem o vulcanismo que afetou esta bacia (IPT, 1981b). Como consequência, sedimentos desta área apresentaram mais altas concentrações de Fe e Mn e concentrações mais baixas de Al. Por outro lado, Ca não pareceu estar mais concentrado em um determinado ambiente, talvez pelo fato deste elemento sofrer, assim como os metais pesados, influência de fontes poluidoras. Estas cargas poluidoras também podem estar enriquecidas em Fe e Al, porém o reflexo deste efeito torna-se menor devido às altas concentrações naturais destes elementos (da ordem de %).

O resíduo fino e escuro resultante da digestão química para abertura total dos sedimentos foi submetido a análises por fluorescência de raios-X, que indicou a presença dos elementos Fe, Al e Mn, assim como uma pequena quantidade de carbono, determinado por análise elementar. Provavelmente alguns minerais resistentes a abertura total que estavam presentes nas amostras, como por exemplo, óxidos de Fe e Mn (talvez hematita, determinada por difração de raios-X na amostra P1) e ainda o fato de algumas amostras serem mais enriquecidas em carbono (Tabela 22) podem explicar os resultados obtidos, assim como a eficiência do método de abertura aplicado.

As concentrações de SVA foram muito altas nas amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão enquanto que em Barra Bonita, estes valores foram muito baixos (Tabela 22). Os altos conteúdos de SVA nos sedimentos amostrados próximos à RMSP podem ser o resultado da redução de íons sulfato mediada por microorganismos. As concentrações de sulfato foram relativamente elevadas nestes ambientes (Tabela 17).

O carbono foi principalmente encontrado na fração orgânica nas amostras estudadas (Tabela 22). O conteúdo de carbono total foi muito maior nos sedimentos do reservatório Billings, devido a importante contribuição de detritos de algas e plantas aquáticas, além dos esgotos urbanos gerados na própria bacia de drenagem. Nos reservatórios de Pirapora e Rasgão, o carbono orgânico provém principalmente de fontes de esgotos municipais e industriais, sendo que em Rasgão existem fortes indícios de uma maior contribuição advinda de esgotos brutos de origem doméstica. Nos sedimentos do reservatório de Barra Bonita (ponto BB2) foram observadas as mais baixas concentrações de carbono total. Nestes sedimentos, o carbono orgânico pode estar associado à matéria húmica (Abate & Masini, 1999). Os níveis de carbono

orgânico no ponto BB1 foram maiores do que no ponto P1 (reservatório de Pirapora), indicando que o processo de autodepuração natural que ocorre ao longo do curso do rio Tietê, a partir da fonte poluidora principal que é a RMSP, pode ser mascarado devido à contribuição de fontes poluidoras difusas.

Na Figura 36 estão representados os resultados obtidos pelo método de extração seqüencial para os metais de interesse (Al, Fe, Ca, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni e Cd).

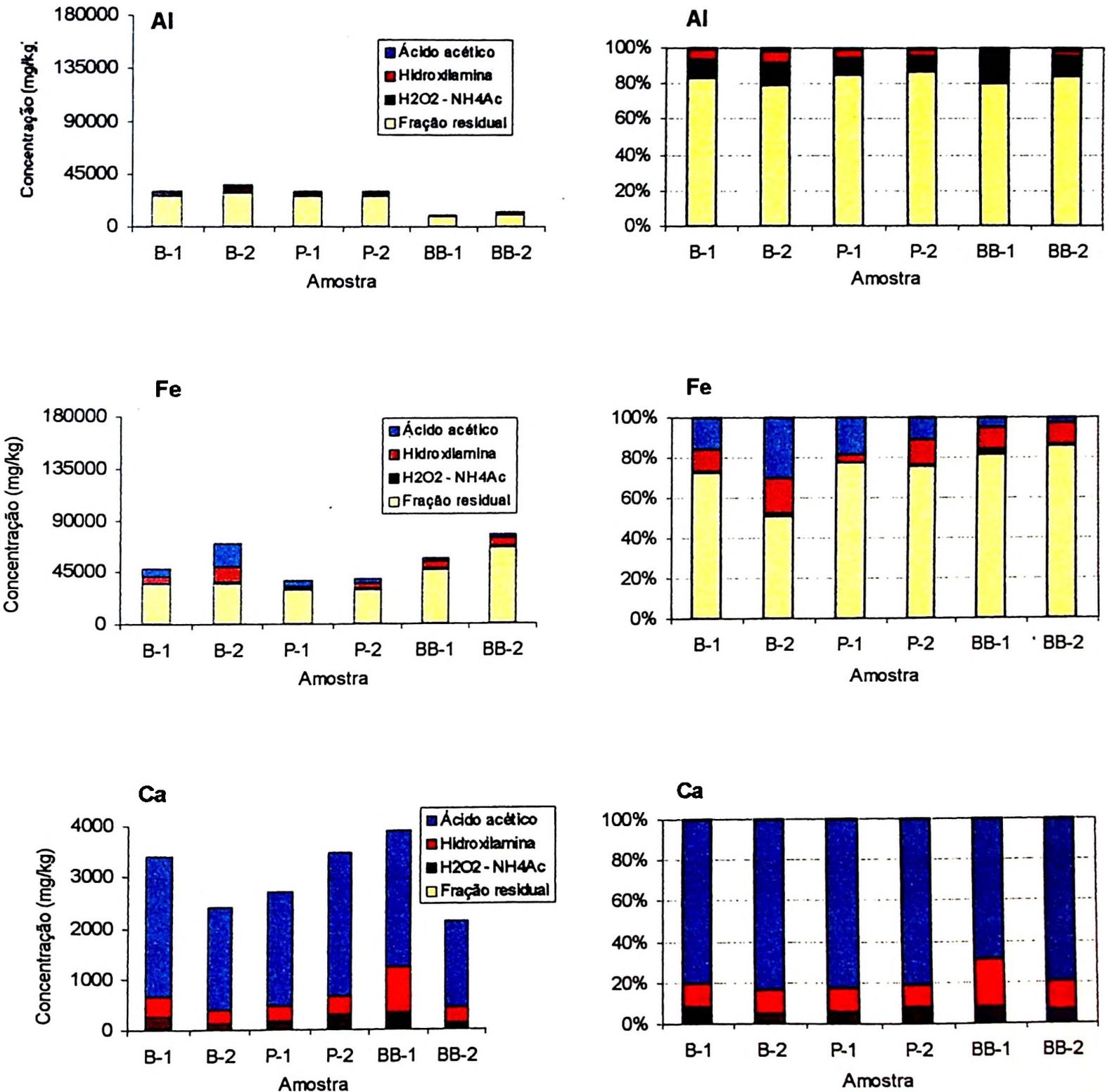


Figura 36: Distribuição das frações de metais obtidas através do procedimento de extração seqüencial. Todos os resultados foram corrigidos para a fração granulométrica <math><60 \mu\text{m}</math>, considerando-se a massa seca de sedimento. Os gráficos à direita representam a % de cada fração extraída em relação à somatória total para os respectivos metais determinados.

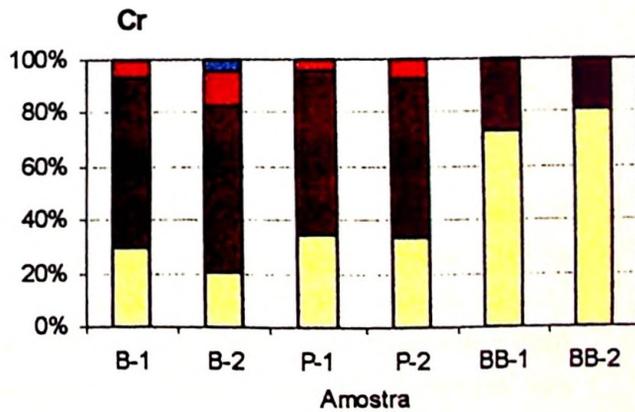
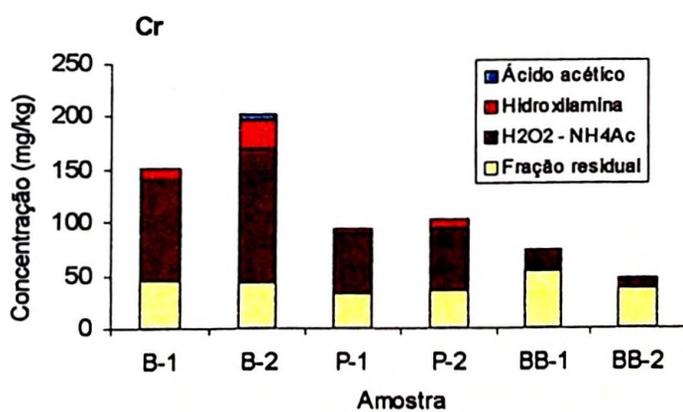
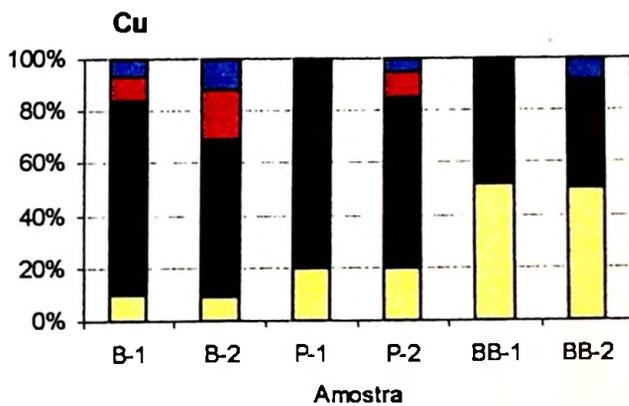
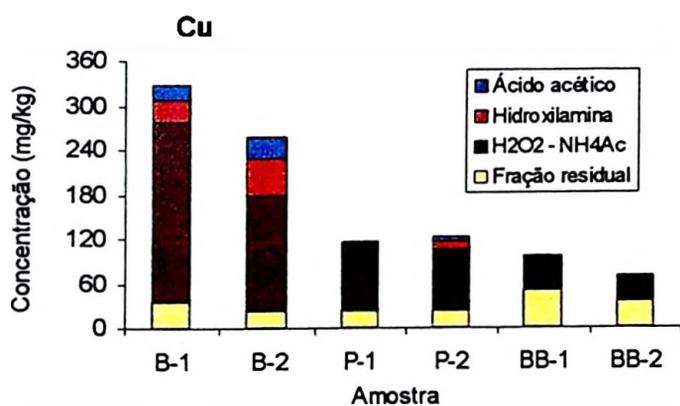
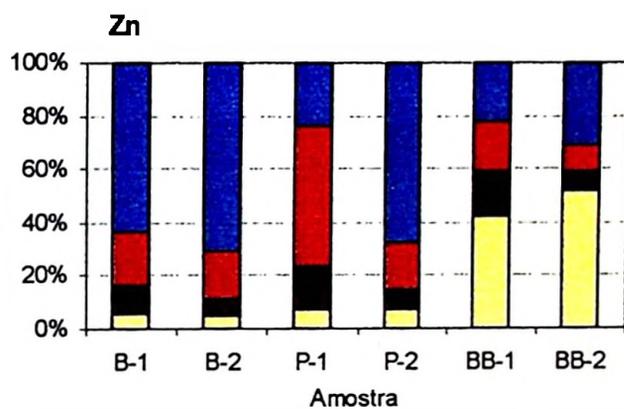
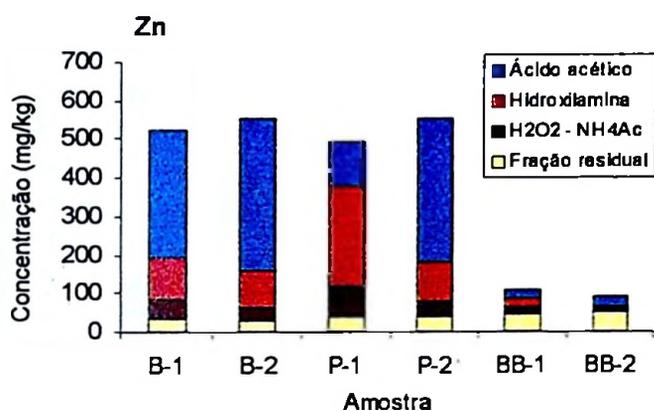
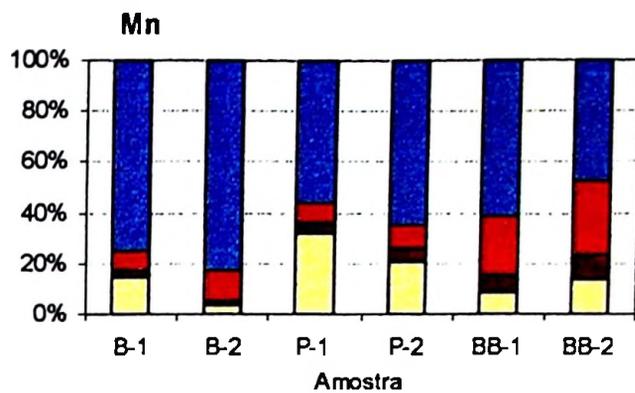
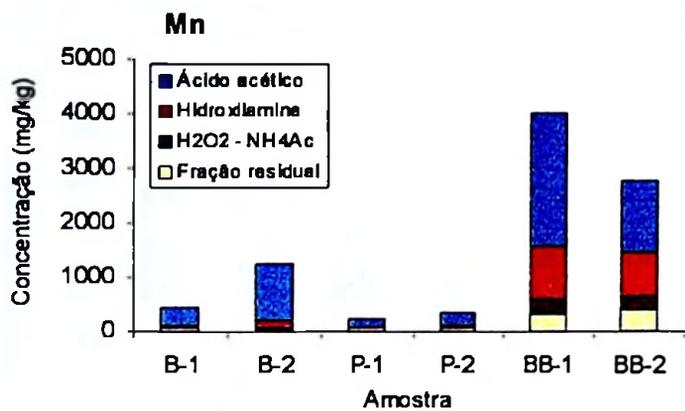


Figura 36: continuação.

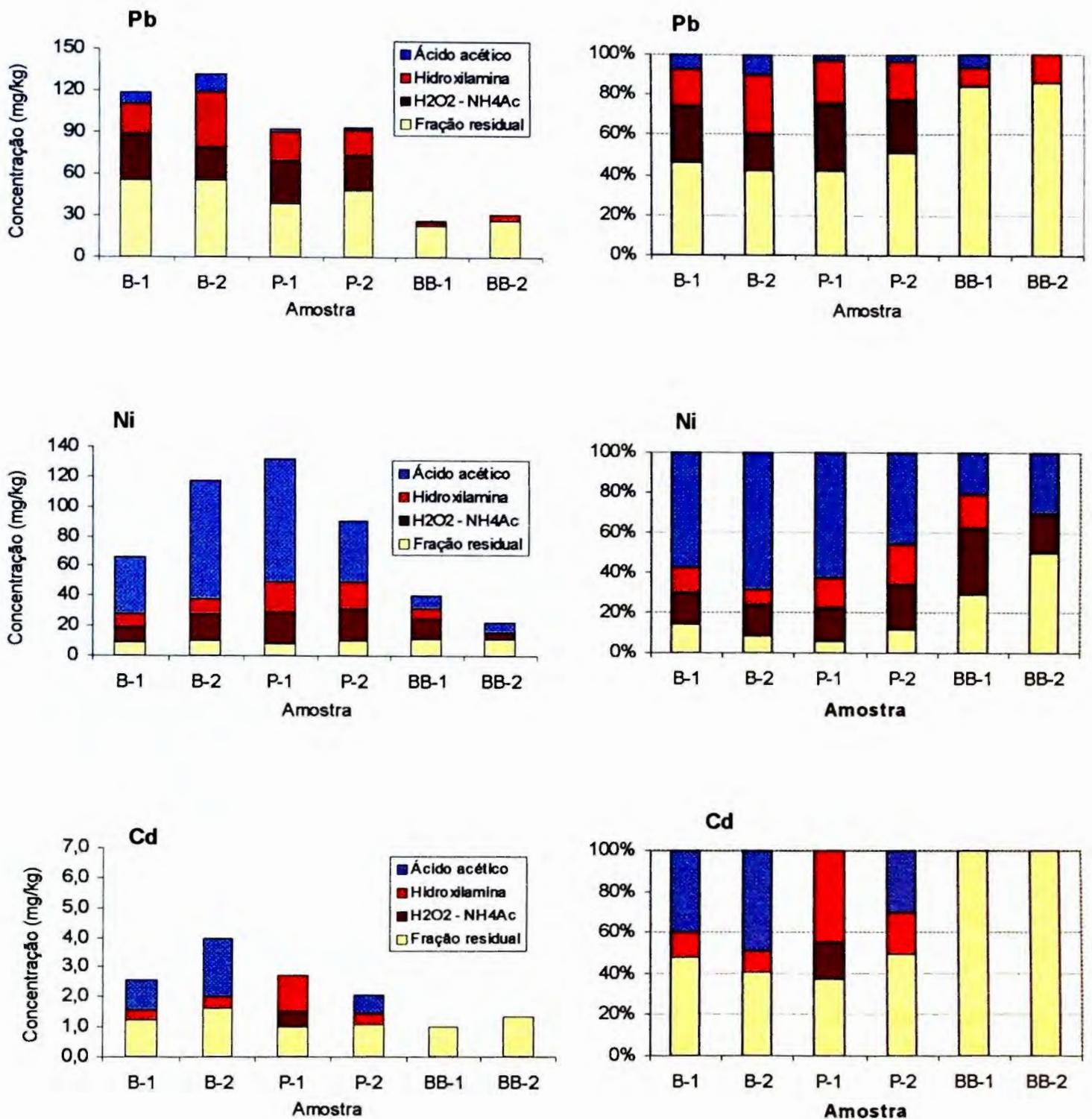


Figura 36: continuação.

Os resultados obtidos pela somatória das quatro frações extraídas utilizando-se o método de extração sequencial estão razoavelmente concordantes com os conteúdos de metais totais obtidos pela abertura total das amostras (Tabela 21). Esta concordância nos resultados não foi observada para Fe e Al porque estes metais não foram extraídos totalmente no tratamento com ácido nítrico (fração residual). Similarmente, metais pesados tais como Cd e Cr presentes nas amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão e Cd, Cr, Ni, Pb, Zn e Cu nas amostras do reservatório de Barra Bonita, apresentaram valores mais baixos para a soma das frações extraídas em comparação aos respectivos conteúdos totais. Estas diferenças podem ser explicadas pelo

tratamento com HNO_3 para obtenção da fração residual, que provavelmente reteve estes metais. Alguns autores tem usado um ataque mais forte para extrair os metais residuais pela adição de ácidos perclórico, fluorídrico e nítrico (Tessier et al., 1979) ou água régia (Davidson et al., 1994).

Nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão verifica-se que Cr, Ni, Zn e Cu estão principalmente associados com formas reativas (liberadas nas três primeiras etapas do procedimento de extração seqüencial), enquanto que nas amostras do reservatório de Barra Bonita, Cr, Cu, Cd e Pb foram encontrados, em maior quantidade, associados a matriz sedimentar (fração residual).

Os mais altos conteúdos de metal total nos sedimentos amostrados implicaram claramente em uma fração dominante (exceto para Cd e Pb). Por exemplo, Ni, Zn, Mn e Ca foram extraídos predominantemente na primeira etapa da extração seqüencial, que representa os metais ligados a carbonatos ou fases adsorvidas/trocáveis (Ure et al., 1993a). Cu e Cr foram determinados principalmente na fração extraída na terceira etapa, como fases oxidáveis (Fiedler, 1995). A maior parte do Fe e Al foi retida na fração residual, que foi confirmada pela identificação de minerais secundários tais como goetita e gibbsita. Entretanto, deve ser notado, que nos extratos de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ foram determinadas grandes quantidades de ferro e manganês em seus estados de oxidação divalente, sugerindo que sulfetos de Fe(II) e Mn(II) são dissolvidos nesta etapa, como confirmado pelos testes qualitativos e pela liberação de H_2S . O sedimento originalmente preto torna-se marrom depois do tratamento com ácido acético, mesmo em atmosfera de nitrogênio na qual a extração é realizada, indicando que a maior parte do sulfeto relacionado ao SVA (Tabela 22) está associado com Fe(II) nos sedimentos brutos.

Cu foi principalmente extraído após o tratamento com peróxido de hidrogênio, sugerindo uma forte associação com sulfetos e matéria orgânica (Fiedler, 1995) nas amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Nas amostras de Barra Bonita, apesar dos baixos valores de SVA, uma parte significativa de Cu foi liberada de fases oxidáveis, sugerindo uma forte associação com a matéria orgânica, em concordância com as altas constantes de estabilidade condicionais determinadas para a associação entre Cu e ácido húmico isolado de sedimentos do reservatório de Barra Bonita (Abate & Masini, 1999). Nas duas primeiras etapas, Cu esteve presente apenas naquelas amostras onde os conteúdos totais foram maiores, especialmente nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings e Rasgão, representando a instabilidade destes ambientes.

Uma pequena fração de Pb foi extraída com ácido acético nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão (similarmente ao Cu). Frações importantes de Pb foram extraídas das fases redutíveis e oxidáveis, mas diferentemente do Cu, a maior associação do Pb foi com a fase residual, que correspondeu a cerca de 50% do conteúdo de Pb total nestes sedimentos. Nas amostras do reservatório de Barra Bonita, aproximadamente 90% do Pb foi associado à fase residual.

Nos sedimentos da Billings (B1 e B2) e Rasgão (P2), o Cd reativo (extraído nas três primeiras etapas da extração seqüencial) foi principalmente solubilizado com ácido acético, que não era esperado, devido a baixa solubilidade do CdS (Wallmann et al., 1993). Por outro lado, em todas as amostras uma considerável fração residual foi verificada e, para as amostras do reservatório de Barra Bonita, foi a única fração na qual o Cd foi determinado. Uma possível explicação para a solubilização de Cd, Cu e Pb nas duas primeiras etapas da extração das amostras com alta concentração de SVA (Tabela 22) seria a recente e freqüente carga poluidora. Os metais pesados serão adsorvidos nas camadas externas dos sedimentos, longe de um equilíbrio químico e com um número significativo de fases sólidas coexistindo para cada metal traço, onde a cinética de reação fará o papel mais importante na determinação dos sítios de

ligação (Simpson et al., 1998). A adsorção de complexos bastante estáveis destes metais tais como complexos com EDTA, NTA ou substâncias húmicas sobre as partículas do sedimento pode também explicar sua solubilização nas duas primeiras etapas de extração.

Nos sedimentos do reservatório de Pirapora (ponto P1), Cu e Cd não foram extraídos com ácido acético e apenas uma pequena quantidade de Pb foi extraída, sugerindo que estes metais são menos reativos em comparação às outras amostras (pontos B1, B2 e P2) de ambientes altamente poluídos. Os sedimentos de Pirapora parecem ter evoluído em termos da consolidação e intensidade dos processos diagenéticos em seus sedimentos. A área deste reservatório poderia ser comparada a um pântano onde as condições redutoras são dominantes e o oxigênio dissolvido é escasso ou ausente (Tabela 11). A acumulação de sedimentos finos (Tabela 20) e a distância do sítio de amostragem em relação ao canal principal do rio Tietê (aproximadamente 2 km) contribuiriam para isolar esta área específica dentro do reservatório de Pirapora em um diferente estágio de reatividade dos metais pesados em relação aos sedimentos dos reservatórios Billings e Rasgão. Esta reatividade também poderia ser explicada em função da maior parte da carga poluidora ser proveniente de uma mesma fonte, ou seja, dos esgotos da RMSP, ao passo que o reservatório Billings recebe continuamente esgotos urbanos devido a ocupação descontrolada de seus entornos e o reservatório de Rasgão vem se mostrando um ambiente onde os esgotos urbanos atingem o rio diretamente, sem que haja tempo de uma autodepuração natural em córregos ou valas de oxidação.

Ni e Zn foram similarmente distribuídos através das várias etapas da extração seqüencial, com uma maior contribuição de fases solúveis em ácido acético (amostras B1, B2 e P2). Isto é concordante com os estudos de Wallmann et al. (1993), que demonstraram que minerais de sulfeto de metais traço não são extraídos juntos na mesma etapa do procedimento de extração seqüencial, mas em todas as frações numa extensão dependente de sua solubilidade. A fração residual para Ni e Zn foi consideravelmente baixa nas amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, ao passo que nas amostras de Barra Bonita, as concentrações destes elementos nesta fração corresponderam a cerca de 30 a 50% do total extraído. Quantidades significativas destes metais foram também extraídas dos óxidos e hidróxidos amorfos redutíveis de Fe e Mn (2ª etapa), assim como nas fases de sulfeto e matéria orgânica (3ª etapa). Portanto, parece que o sulfeto não é a única fase que governa a disponibilidade de Ni (II) e Zn (II), como previamente observado para Cu, Pb e Cd. Processos diagenéticos e fontes recentes de poluição nestes ambientes aquáticos irão influenciar a reatividade destes metais, assim como os elevadores teores de umidade nas amostras B1, B2, P1 e P2 (Tabela 20), o que representa o contato direto com a água pois estes sedimentos estão totalmente inconsolidados.

Novamente nota-se que o comportamento do Zn chama a atenção em termos dos níveis mais baixos de concentração no extrato de ácido acético da amostra de sedimento do reservatório de Pirapora, corroborando com a distribuição de Cu, Cd e Pb nestes sedimentos, na qual verificou-se que estes metais estavam em muito baixas concentrações ou praticamente ausentes nos extratos de ácido acético. Isto é uma observação muito importante porque o tratamento com ácido acético dá uma indicação direta da reatividade destes sedimentos, por ser a primeira etapa do procedimento de extração seqüencial.

O comportamento geoquímico do Ca em todos os sítios de amostragem pode ser explicado pela presença de carbono inorgânico nos sedimentos (Tabela 22), para que este cátion seja precipitado principalmente como carbonato. A presença de Ca em concentrações elevadas nas águas intersticiais, assim como nas águas de superfície e fundo (Tabelas 18 e 19) dos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Billings corroboram com o fato de que o Ca possa estar na forma solúvel, ainda não precipitado como carbonato de cálcio, conforme a reação descrita anteriormente (equação 2.7).

Al encontrou-se predominantemente ligado à fração residual, mas uma quantidade significativa foi liberada nas fases oxidáveis, que pode ser designada para formação de fortes complexos entre matéria orgânica e cátions trivalentes. Similarmente, Cr foi encontrado, em sua maior parte, em associação com as frações residual e oxidável, em concordância com os resultados de Thomas et al. (1994) e Ure et al. (1993b).

Na Tabela 23 estão descritos os fatores de contaminação individuais e globais, C_f^i e C_f , respectivamente (Fernandes, 1997; Barona et al., 1999), para as seis amostras de sedimentos e metais pesados traço. Neste trabalho, C_f^i foi calculado como a soma das concentrações dos metais extraídos nas três primeiras etapas da extração seqüencial dividido pela concentração na fração residual (extraída com HNO_3 concentrado do resíduo das três etapas da extração seqüencial).

Tabela 23: Fatores de contaminação individual (C_f^i) e global (C_f) para Cu, Pb, Cd, Zn, Ni e Cr nas amostras de sedimentos (valores com estimativa do desvio padrão, $n=2$).

Ponto de amostragem	Metais pesados (C_f^i)					$C_f = \sum C_f^i$	
	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni		Cr
P-1	4,1±0,1	1,3±0,2	1,6±0,2	12±1	15±2	1,9±0,5	36±4
P-2	4,1±0,1	0,95±0,50	1,0±0,1	13,1±0,7	8,0±0,6	2,0±0,1	29±3
B-1	8,8±0,1	1,1±0,1	1,1±0,3	15,6±0,5	6,4±0,3	2,4±0,1	35±2
B-2	10±2	1,4±0,4	1,5±0,5	20±4	11±1	3,7±0,1	48±8
BB-1	0,95±0,05	0,2±0,1	0	1,4±0,2	2,2±0,2	0,4±0,2	5,0±0,8
BB-2	0,93±0,01	0,2±0,1	0	0,8±0,3	0,8±0,2	0,20±0,05	2,9±0,7

A amostra do ponto B2, com C_f de 48, representa o maior risco de contaminação, seguida por P1 ($C_f = 36$), B1 ($C_f = 35$), P2 ($C_f = 29$), BB1 ($C_f = 5$) e BB2 ($C_f = 2,9$). É interessante notar que os metais pesados traço nos sedimentos da amostra do reservatório de Pirapora (P1) pareciam ser menos reativos em comparação aos demais pontos estudados em ambiente bastante impactados (como é o caso dos reservatórios Billings e Rasgão), desde que nenhuma extração significativa de Cu, Pb, Cd e Cr foi observada durante o tratamento com ácido acético. Por outro lado, quando as frações redutíveis e oxidáveis são consideradas, o potencial de contaminação desta amostra aparece, com uma magnitude similar às outras amostras.

Os sedimentos da Billings no ponto B2 representam o maior risco para contaminação da água. Apesar do fato que desde 1992 o rio Pinheiros não tem sido bombeado sistematicamente para este reservatório, os metais pesados permanecem reativos e são facilmente disponíveis sob condições de alteração de acidez e potencial redox.

Entre os metais pesados traço, Ni e Zn apresentaram os valores mais elevados de C_f^i em todas as amostras, seguido por Cu, que apesar da baixa solubilidade de seu monossulfeto e forte associação com a matéria orgânica, não é significativamente retido pela matriz sedimentar nos sedimentos contaminados dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. O maior C_f^i nos sedimentos do reservatório Billings podem também refletir o processo freqüente da adição de $CuSO_4$ como algicida em algumas áreas deste reservatório.

Os maiores valores de C_f^i verificados para Ni e Zn também são concordantes com o fato de terem sido diagnosticadas concentrações consideráveis destes elementos em praticamente todas as amostras de água intersticial, assim como nas águas de superfície e fundo dos ambientes estudados (Tabelas 18 e 19).

Cd e Pb apresentaram um C_f^i mais baixo, desde que a maior fração de ambos foi associada à matriz sedimentar, principalmente nas amostras do reservatório de Barra Bonita. O C_f^i para Cr foi intermediário entre Cu e Cd ou Pb em todas as amostras estudadas, destacando-se as amostras de Barra Bonita, onde os valores de C_f^i foram extremamente baixos também devido à associação de Cr com a fração residual.

A presença de matéria orgânica nas frações mais finas é uma forte indicação de esteja ocorrendo uma significativa deposição de materiais provenientes de efluentes urbanos, que ainda estão em processo de mineralização e/ou humificação e, portanto, são atuantes também no controle do aporte e redistribuição dos metais. Tal fenômeno pode ser notado nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, que atuam como ambientes típicos de deposição de materiais sólidos. Nesse sentido, os sedimentos são intensamente atuantes nos processos sólidos/solução, pois uma maior área de superfície implica necessariamente maior reatividade destes sedimentos (Bevilacqua, 1996).

Na Tabela 24 e na Figura 37 estão indicados os resultados obtidos para as determinações de fósforo nas amostras de sedimentos submetidas ao procedimento de extração seqüencial e ao método para obtenção da fração total.

Tabela 24: Valores de concentração de fósforo ($P-PO_4^{3-}$), expressos em $mg\ kg^{-1}$ de massa seca de sedimento. As determinações de P foram feitas nos extratos obtidos das extrações seqüenciais de metais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	P- ácido acético (1ª etapa)	P- hidroxilamina (2ª etapa)	P- H_2O_2/NH_4Ac (3ª etapa)	P- HNO_3 (4ª etapa)	P- Σ etapa 1 a 4	Fósforo total (abertura total)
B1	8±1	417±15	471±39	1604±35	2499±10	2650±372
B2	16±4	1246±49	820±120	2402±291	4483±118	3684±214
P1	15±2	104±3	220	1068	1407	1356±182
P2	6±0	544±17	448±47	1214±65	2212±35	2783±203
BB1	nd *	nd	14±1	254	268	373±56
BB2	nd	nd	5±1	182	187	208±5

* nd= não detectado

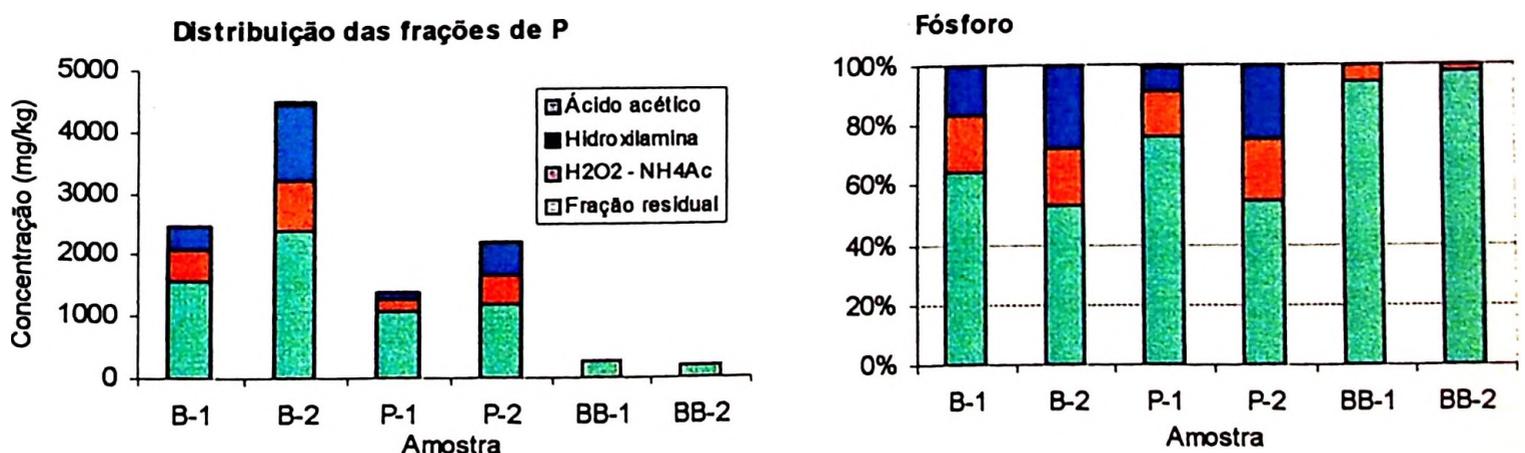


Figura 37: Distribuição das frações de fósforo obtidas através do procedimento de extração seqüencial. O gráfico à direita representa a % de cada fração extraída em relação à somatória total de fósforo determinado.

Os resultados apresentados na Tabela 24 indicam que as concentrações totais de P foram significativamente maiores nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão (B1, B2, P1 e P2) em relação às amostras do reservatório de Barra Bonita (BB1 e BB2).

Os valores de concentração de P total obtidos pelo método de abertura total foram bastante concordantes com aqueles obtidos pela somatória das frações de P extraídas em cada uma das etapas do método de extração seqüencial (Tabela 24). Embora algumas diferenças maiores tenham sido observadas, como por exemplo no caso das amostras P2 e BB1.

Com respeito ao procedimento de extração seqüencial utilizado verifica-se que o fósforo foi determinado, em sua maior parte, na fração residual, onde também foram constatadas concentrações elevadas de Fe e Al (Figura 36). Em termos da proporção da fração residual presente nas amostras, nota-se que os sedimentos amostrados no reservatório de Barra Bonita foram muito mais enriquecidos nesta fração, que correspondeu a cerca de 95% do P total, enquanto que nas amostras dos reservatórios Billings e Rasgão, esta fração correspondeu a cerca de 50% e no reservatório de Pirapora, 75% do P total. Nota-se também que a fração associada com a fase oxidável esteve presente em todas as amostras, porém em maior quantidade nas amostras B1, B2, P1 e P2 e a fração associada com óxidos e hidróxidos amorfos redutíveis de Fe e Mn foi determinada apenas nas amostras dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão (B1, B2, P1 e P2). Com isto, pode-se dizer que além da quantidade total de P ser muito maior nos sedimentos amostrados nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão em relação às amostras de Barra Bonita, estes são ainda muito mais reativos. Na Billings (pontos B1 e B2) o P potencialmente reativo varia de 35 a 50% (etapas 2 e 3 da extração), na amostra de Pirapora, esta variação foi de 25% (etapas 2 e 3), em Rasgão foi de 45% (etapas 2 e 3) e em Barra Bonita de 2 a 5% (etapa 3). Isto dá indicação de que parte do P está fracamente ligado aos sedimentos e qualquer alteração de pH ou E_H pode condicionar a liberação de P para a coluna d'água, numa extensão que dependerá da dinâmica dos processos envolvidos.

De certa forma, pode-se dizer que os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa são concordantes com os estudos de Silva (1996) que constatou que aproximadamente 70% do P total presente em sedimentos dos reservatórios de Pirapora e Rasgão associavam-se ao Fe e ao Al. O fósforo não foi determinado na fração extraída com ácido acético, o que mostra a tendência de ligação do P com óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al.

Fica também indicado, a princípio, que o P presente nos ambientes estudados, tem um potencial de mobilidade considerável, principalmente nos pontos B2 e P2. Também deve-se levar em conta que o P total dissolvido esteve presente em concentrações mais elevadas nas águas de fundo do que nas águas de superfície em todos os ambientes estudados (Tabela 15).

IV.6. Aspectos geoquímicos dos metais pesados e do fósforo presentes nos sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros com base em dados de extração simples.

A Figura 38 mostra a distribuição de metais extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹. As concentrações totais de cada metal determinado (Tabela 21) são também representadas afim de se avaliar a eficiência e a % de metal extraído através do tratamento com HCl.

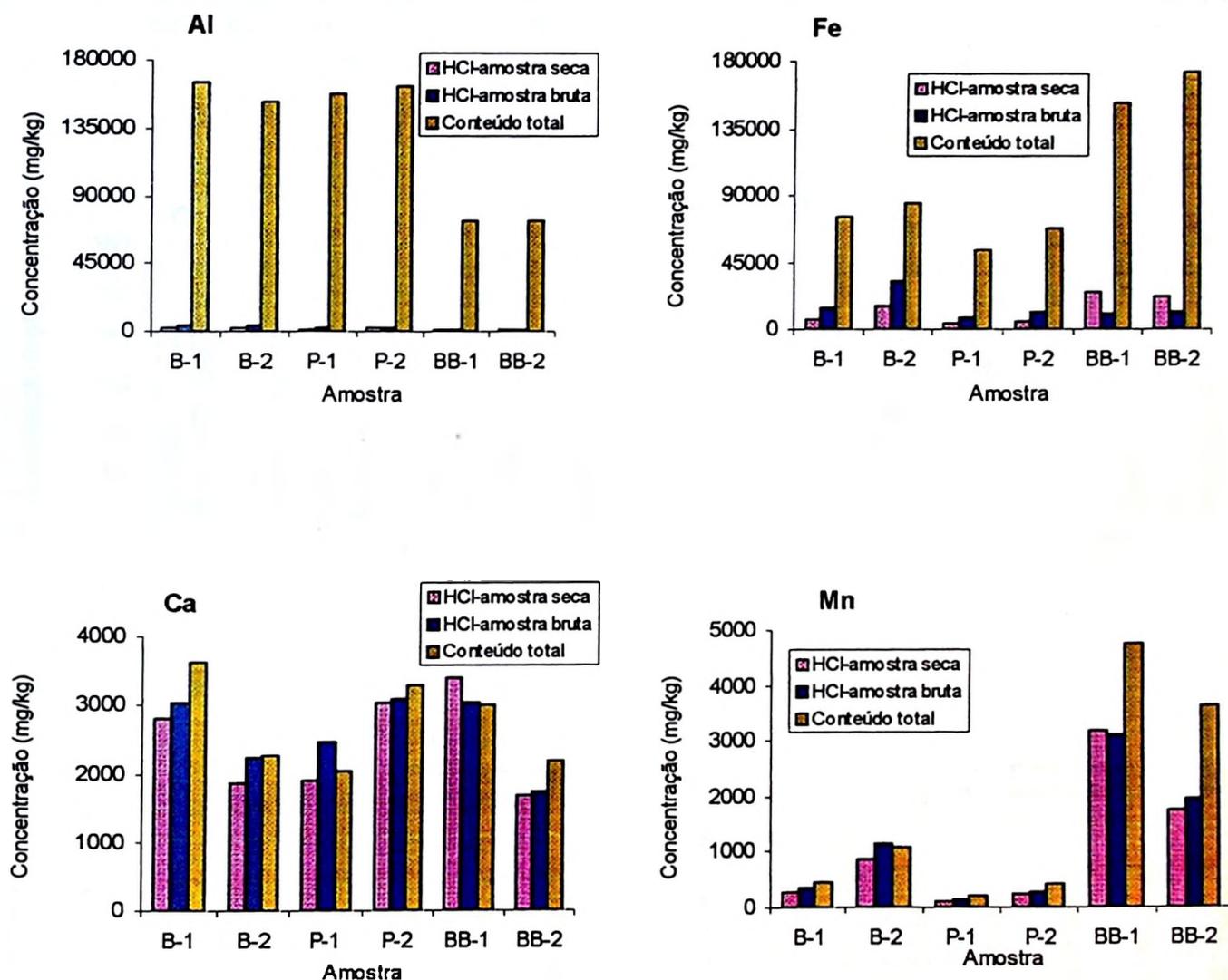


Figura 38: Distribuição das frações de metais extraídas através do tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ e das concentrações totais obtidas pelo método de abertura total das amostras. Todos os resultados foram corrigidos para a fração granulométrica <60 μm, considerando-se a massa seca de sedimento.

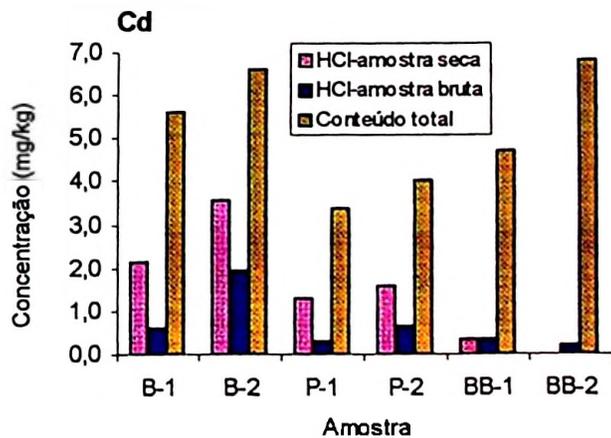
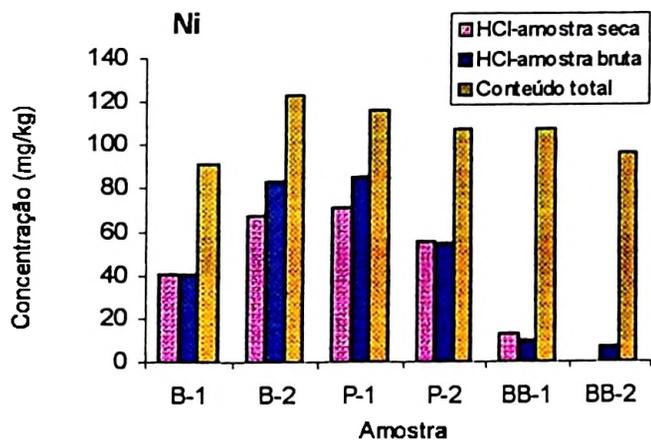
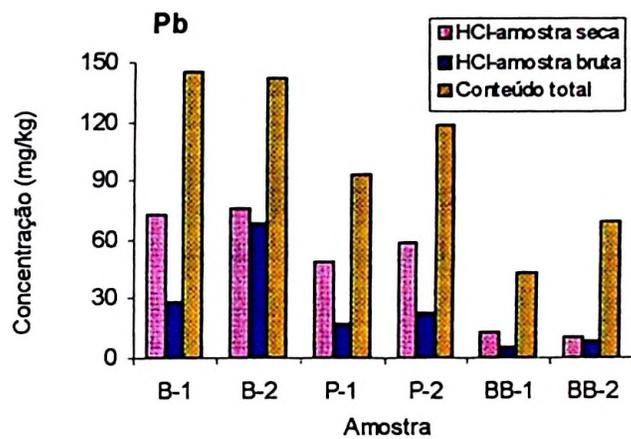
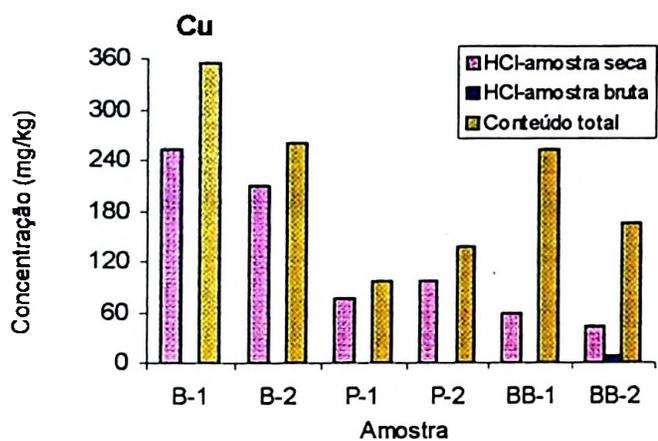
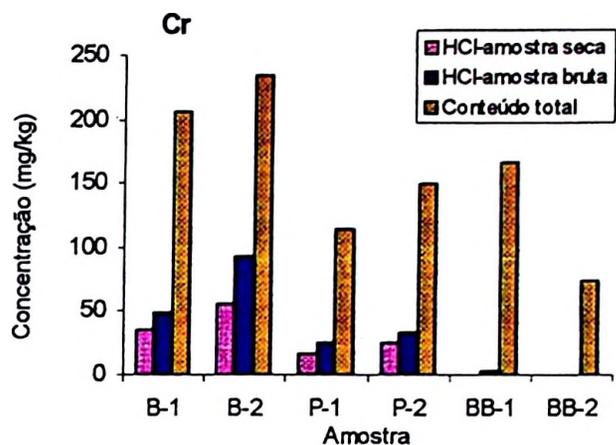
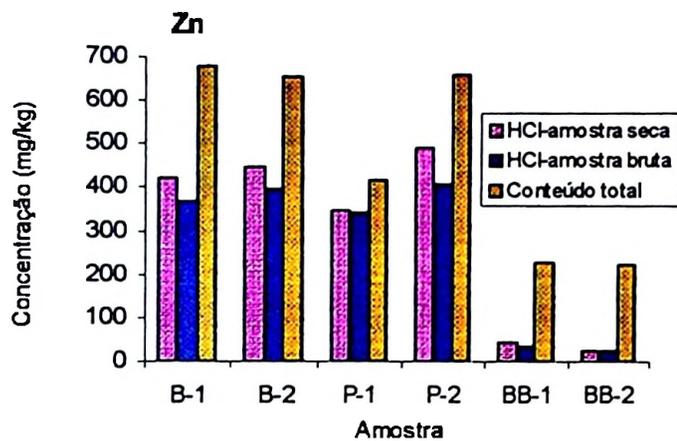
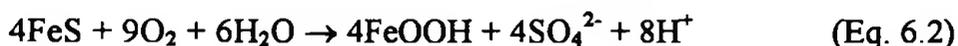


Figura 38: continuação.

O tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ foi aplicado afim de se avaliar os efeitos da solubilidade de alguns metais presentes nos sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros, considerando-se amostras brutas que foram preservadas sob condições de anoxia e amostras secas à baixa temperatura. Em função disto e dos resultados anteriormente discutidos quanto à distribuição de metais pelo método de extração seqüencial, é necessário ressaltar o importante papel dos sulfetos no transporte e partição dos metais pesados entre as fases sólida e aquosa.

Devido a baixa solubilidade de seus sais de sulfeto, os metais pesados são imobilizados em sedimentos anóxicos. Por outro lado, quando sedimentos contaminados anóxicos são dragados ou submetidos à oxigenação forçada, os sulfetos são oxidados a sulfato, liberando íons H⁺ para a fase aquosa, de acordo com as reações (descritas nas equações 6.1, 6.2 e 6.3):



Para cada uma destas reações, Förstner (1995) designou um coeficiente de formação ácida para estimar a capacidade de produzir ácido dos sedimentos, que aumenta com a mobilidade dos metais pesados.

Os resultados representados na Figura 38 mostram que Cu não foi detectado em nenhum dos extratos obtidos das amostras tratadas sob condições de anoxia (exceção para a amostra BB2, que apresentou uma concentração muito baixa), um fato que pode ser explicado pela baixa solubilidade do CuS (K_{ps}= 8,5x10⁻⁴⁵). Por outro lado, o processo de secagem da amostra ao ar, leva a uma extração de aproximadamente 60 a 80% do conteúdo total de Cu nas amostras com alto SVA (B1, B2, P1 e P2), enquanto que nas amostras BB1 e BB2, apenas 23 a 27% do Cu foi extraído. Estes resultados são consistentes com os dados de Simpson et al. (1998) que relataram o aumento da solubilidade do Cu em sedimentos anóxicos ressuspensos em contato com água aerada, onde ocorre a oxidação de CuS por Fe (III) em meio ácido.

Pb e Cd mostraram um comportamento similar, mas como seus sais de sulfeto são mais solúveis que CuS (K_{ps}= 7x10⁻²⁸ e 1x10⁻²⁸, respectivamente), uma fração importante destes cátions foi extraída em HCl 0,1 mol L⁻¹ mesmo dos sedimentos brutos anóxicos. Isto é concordante com os resultados de Cooper & Morse (1998), que verificaram a solubilidade de greenockita (CdS) e galena (PbS) em HCl. Após o processo de secagem ocorre um aumento significativa na extração de Pb e Cd, que pode ser devido a oxidação do sulfeto, mas também a cristalização de óxidos e hidróxidos amorfos de Fe e Mn, com a conseqüente diminuição da capacidade de adsorção destas fases. Na extração seqüencial, Cd apresentou uma importante associação com a fase oxidável (sulfeto e matéria orgânica) apenas na amostra P1, sugerindo adsorção à superfície de fases piriticas (FeS₂).

Como o sulfeto de Zn é bastante solúvel em HCl, apenas um pequeno aumento na disponibilidade deste cátion foi observada após a secagem dos sedimentos. A quantidade de Ni extraída em todas as amostras não apresentou mudanças significativas após a secagem ao ar, sugerindo que nenhuma oxidação de NiS (se presente) ocorreu.

Diferentemente do Cu, Pb, Cd e Zn, a solubilidade do Fe em HCl 0,1 mol L⁻¹ foi diminuída após o processo de secagem das amostras contendo alto SVA (B1, B2, P1 e P2) que pode ser explicada pela cristalização dos óxidos de Fe formados durante a oxidação dos

sedimentos (Cauwenberg & Maes, 1997). É interessante notar que nos sedimentos do reservatório de Barra Bonita, onde o SVA é muito baixo, o processo de secagem aumentou a quantidade extraída de Fe em HCl 0,1 mol L⁻¹.

Como observado para Fe, a solubilidade das formas de Cr e Mn, em geral, diminuíram após o processo de secagem, que pode ser explicada pelo aumento na cristalização de seus óxidos. O comportamento do Ca e Al não foram significativamente alterados pela secagem e oxidação das amostras, desde que a disponibilidade deste cátions é principalmente governada pela solubilidade de seus carbonatos e hidróxidos, respectivamente.

Na Tabela 25 e na Figura 39 estão indicados os resultados obtidos para as determinações de fósforo nas amostras de sedimentos submetidas ao tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹. Também foram plotados os valores de concentração total (Tabela 24) afim de se avaliar a % de P extraído através do tratamento com HCl.

Tabela 25: Valores de concentração de fósforo (P-PO₄³⁻), expressos em mg kg⁻¹ de massa seca de sedimento. As determinações de P foram feitas nos extratos obtidos do tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais também foram determinados os metais (valores com estimativa do desvio padrão representam médias de duplicatas).

Ponto de amostragem	P – HCl	
	Amostra seca	Amostra bruta
B1	637	1220±120
B2	1344±93	1624±398
P1	262±78	458±33
P2	1437±402	1660±60
BB1	16±4	6
BB2	7±1	10±1

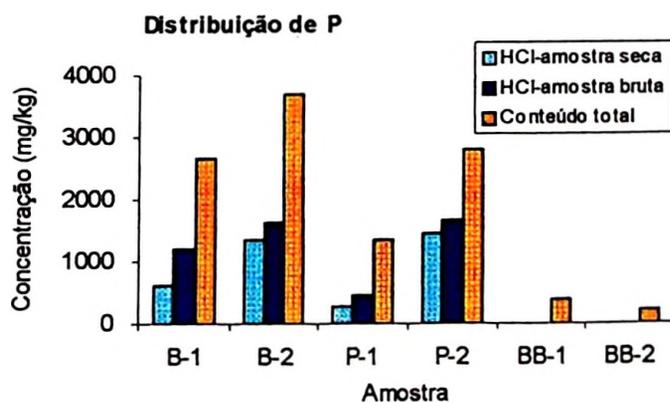


Figura 39: Distribuição das frações de fósforo obtidas através do tratamento das amostras com HCl 0,1 mol L⁻¹ e das concentrações totais determinadas pelo método de abertura total.

Os resultados obtidos no tratamento com HCl (Tabela 25) são consistentes com aqueles apresentados para a extração seqüencial de P nas amostras estudadas (Tabela 24), ou seja, nos sedimentos em que a quantidade de P potencialmente reativo (extraído nas três primeiras etapas da extração seqüencial) foi elevada, também observou-se uma maior quantidade de P solubilizado no tratamento com HCl. Isto tem implicações importantes em termos da dinâmica do P nos ambientes estudados, pois esta espécie mostrou-se mais reativa nas amostras provenientes dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão.

Embora a amostra do ponto B2 (reservatório Billings) tenha apresentado uma quantidade de P total relativamente maior quando comparada às demais amostras, nota-se que a quantidade extraída no tratamento com HCl foi muito semelhante àquela verificada para as amostras dos pontos B1 e P2. Entretanto, nos sedimentos amostrados no ponto P1 (reservatório de Pirapora), a fração de P extraída no tratamento com HCl foi aproximadamente proporcional àquelas verificadas nos pontos B1, B2 e P2, quando se considera a quantidade de P total determinada em cada amostra. Este comportamento é bastante similar aos dados obtidos pela extração seqüencial (Tabela 24).

Os sedimentos do reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2), por terem apresentado uma quantidade de P total menor em relação às demais amostras, também mostraram níveis de concentração muito baixos nos extratos obtidos pelo tratamento com HCl, o que sugere que estes sedimentos são menos reativos em termos da disponibilidade de P para a coluna d'água em comparação às demais amostras estudadas.

Nota-se que a extração de P foi maior nas amostras brutas do que nas amostras secas (pontos B1, B2, P1 e P2), o que é de certa forma, concordante com o comportamento do Fe (Figura 36) para as mesmas amostras de sedimentos. O processo de secagem das amostras contendo alto SVA (B1, B2, P1 e P2) pode ter retido o P nos óxidos de Fe formados através de adsorção ou mesmo por formação de FePO_4 durante a oxidação dos sedimentos. Entretanto, deve-se enfatizar que devido ao erro analítico observado para algumas destas amostras, este comportamento pode não estar ainda muito claro, pois as diferenças entre as concentrações de P nas amostras brutas e nas secas foram muito pequenas (Tabela 25).

IV.7. A acumulação de metais pesados em perfis de sedimentos do Sistema-Tietê Pinheiros: o processo evolutivo da poluição em função das regras operacionais adotadas neste sistema.

Na Figura 40 estão representados os resultados obtidos nas determinações analíticas da concentração total de metais em perfis de sedimentos dos ambientes estudados.

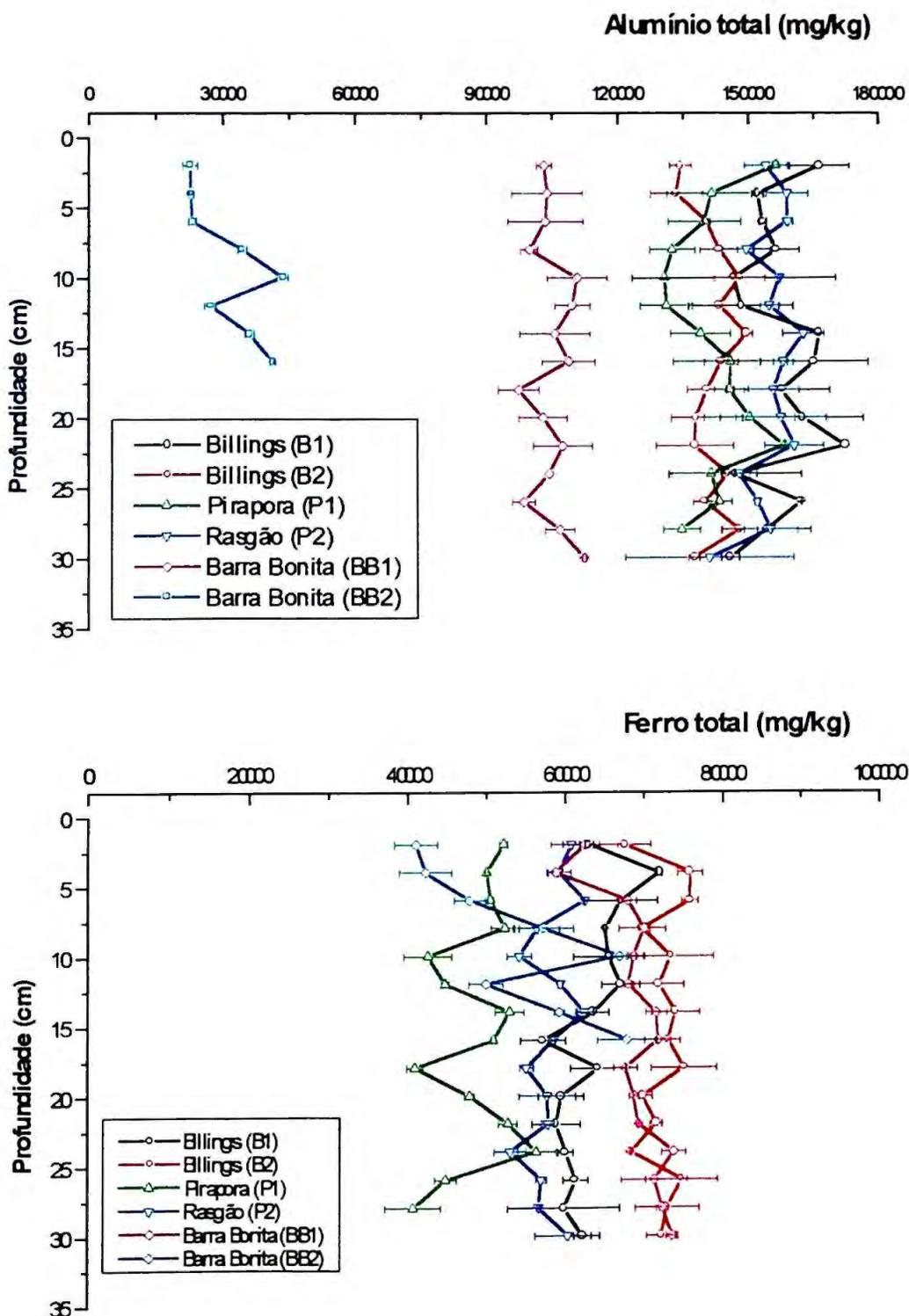


Figura 40: Distribuição vertical das concentrações totais de metais em sedimentos amostrados no período de março/98 nos reservatórios Billings (pontos B1 e B2), Pirapora (ponto P1), Rasgão (ponto P2) e Barra Bonita (pontos BB1 e BB2). Foram plotados para cada amostra, os valores médios de duplicatas com os respectivos desvios padrões representados pelas barras horizontais.

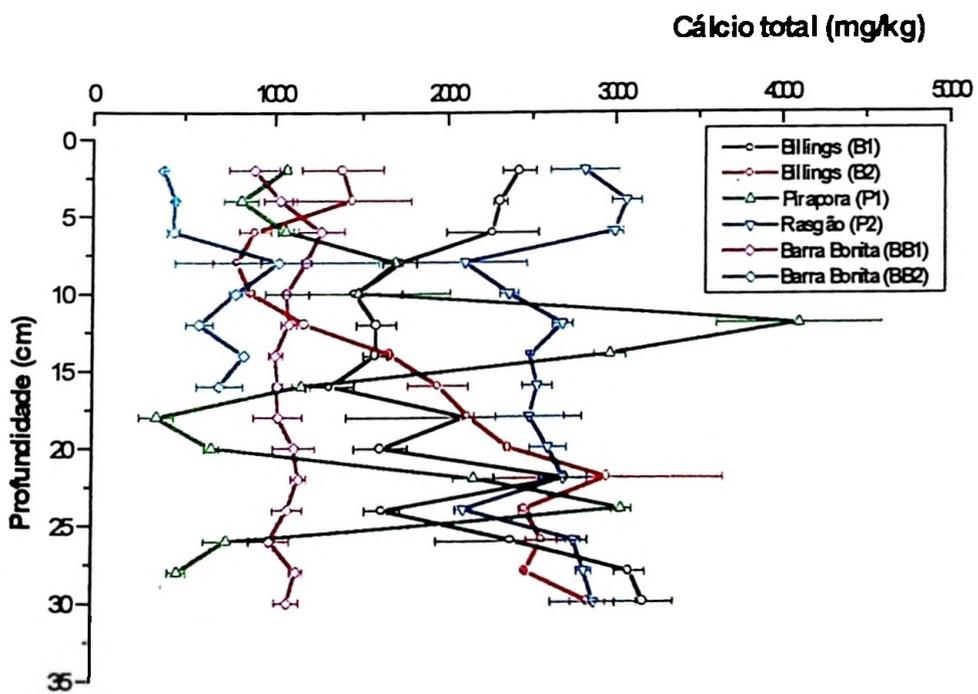
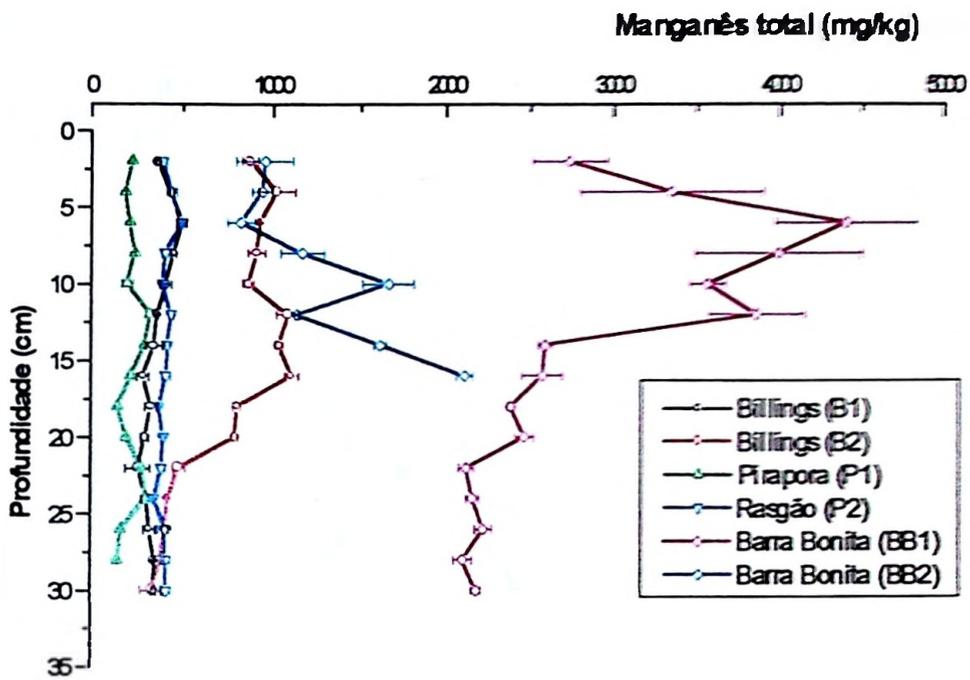


Figura 40: continuação.

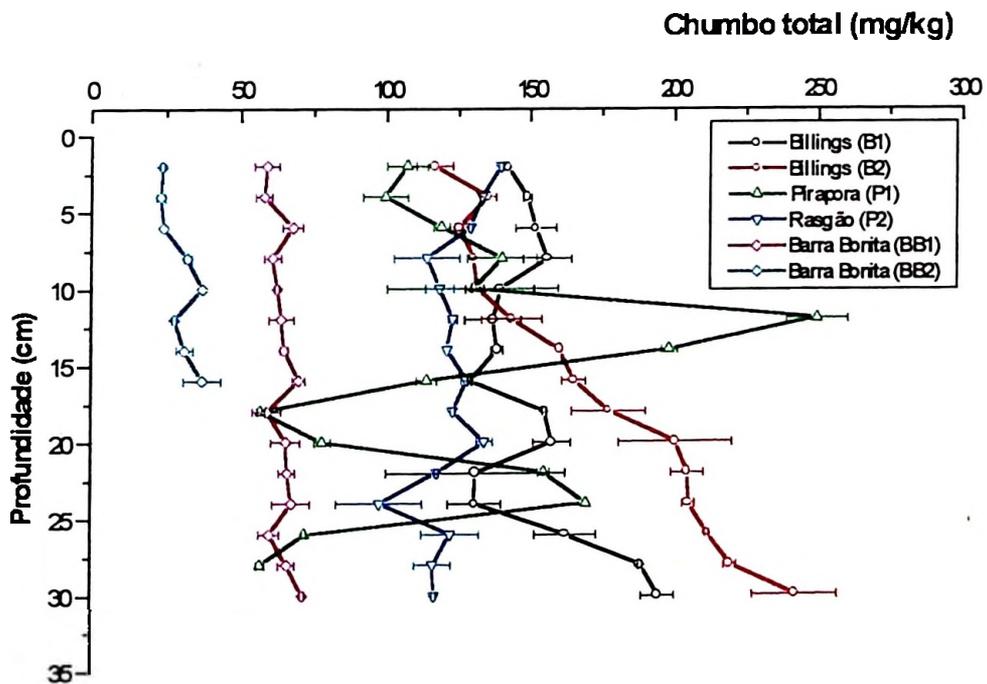
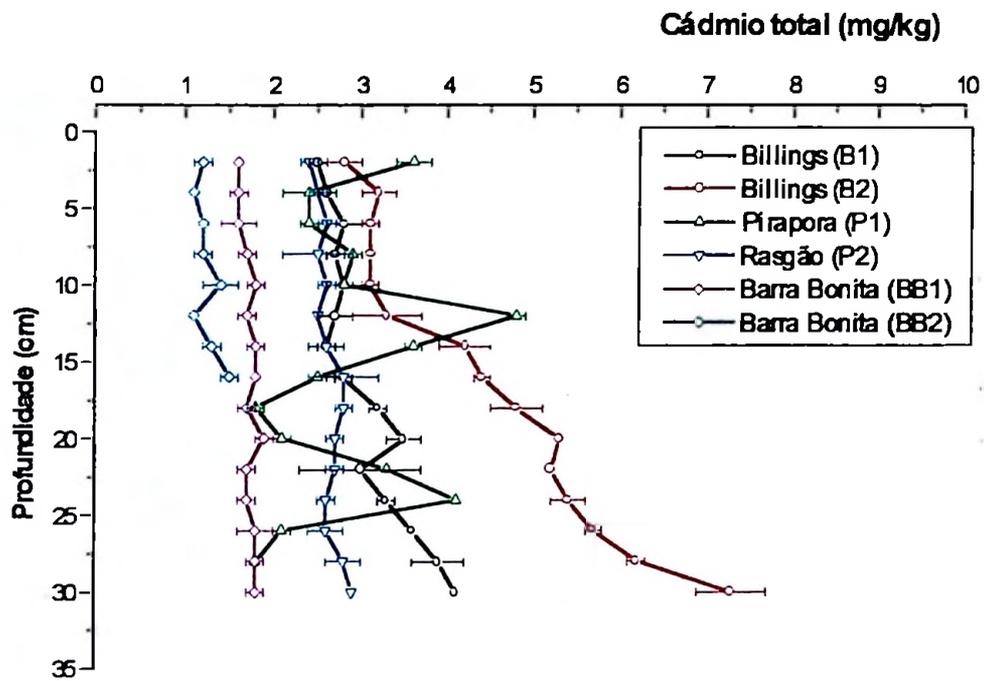


Figura 40: continuação.

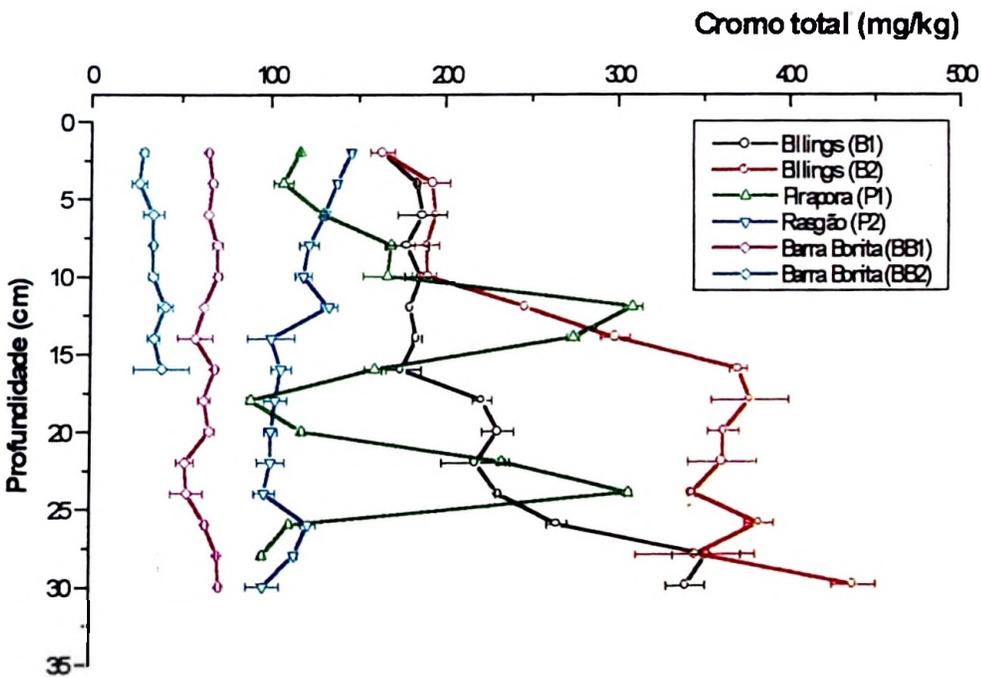
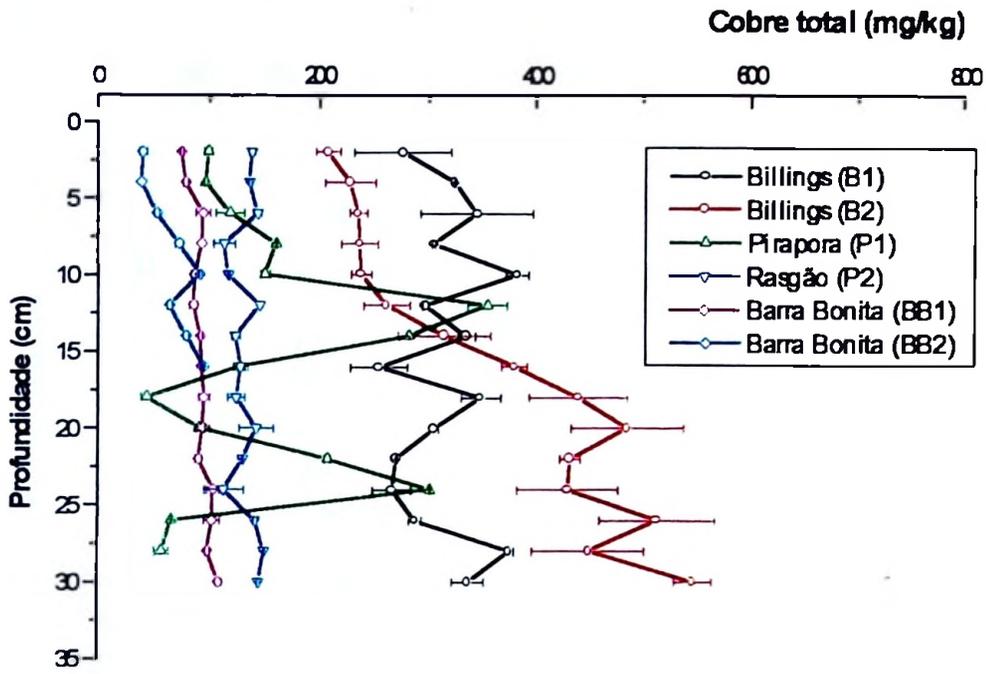


Figura 40: continuação.

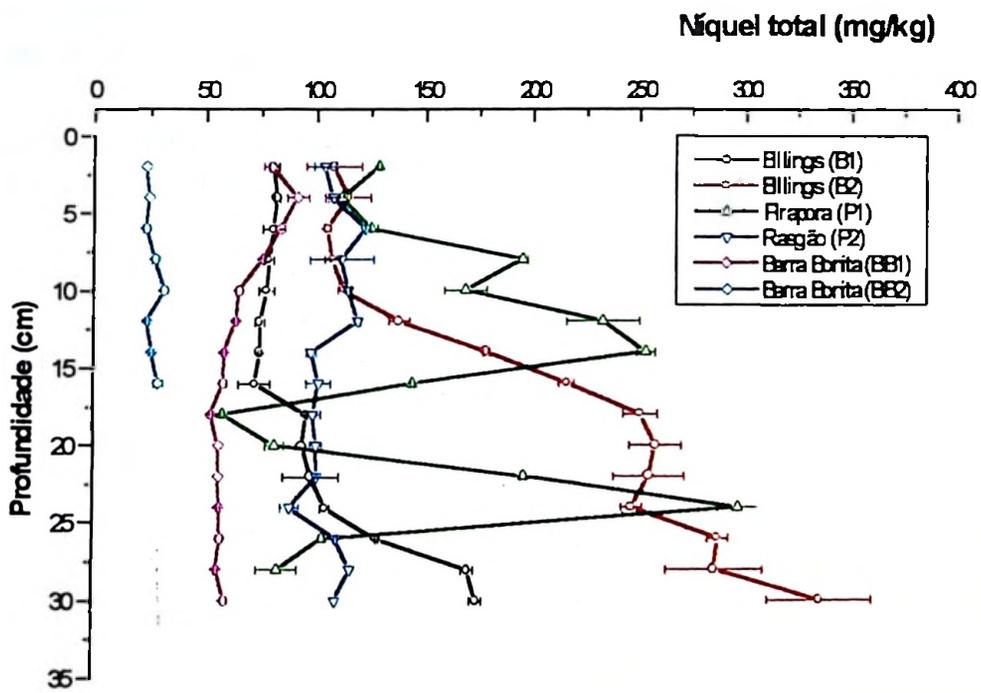
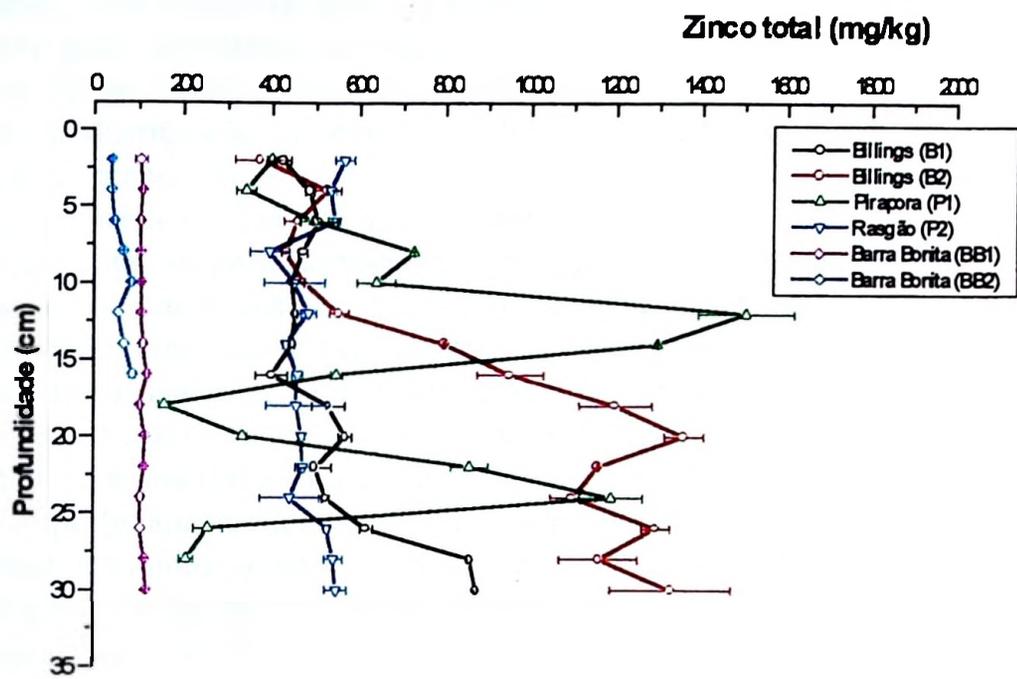


Figura 40: continuação.

A distribuição de metais totais em perfis de sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros apresentada na Figura 40 mostra claramente que entre os metais determinados existem dois grupos com comportamentos distintos. De um lado, Fe, Al e Mn, cujas concentrações foram, em geral, constantes ao longo dos perfis amostrados (exceção para o ponto BB2 com relação ao Fe, Al e Mn e ponto BB1, com relação ao Mn) e de outro Ca, Cd, Pb, Cu, Cr, Zn e Ni, nos quais a distribuição foi muito semelhante em cada perfil amostrado, indicando que as variações na concentração total foram, muito provavelmente, devido ao fato destes elementos serem provenientes de uma mesma área fonte.

Com base nos perfis apresentados na Figura 40 fica também evidente que esteja havendo um processo de acumulação de metais nos sedimentos de fundo dos ambientes estudados, uma vez que o comportamento dos metais pesados, neste caso, Cd, Pb, Cu, Cr, Zn e Ni mostrou que estes elementos tendem a se acumular em maior quantidade em alguns níveis da camada de sedimentos, de maneira que, tal aumento é sentido para todos os metais de forma semelhante e possivelmente numa mesma proporção.

Os perfis amostrados na camada de sedimentos do reservatório Billings mostraram um comportamento muito parecido nos dois pontos de amostragem (B1 e B2) para os metais pesados determinados. Existe uma tendência muito clara de queda nos níveis totais de metais pesados neste reservatório. Ni, Cd e Cr foram mais concentrados no ponto B2, enquanto que Zn, Cu e Pb também apresentaram concentrações mais elevadas no ponto B2, porém aproximadamente a partir dos 10 cm iniciais da camada de sedimentos.

O fato das concentrações totais de metais serem muito maiores no ponto B2 em relação ao ponto B1, principalmente a partir de cerca dos 10 cm iniciais dos perfis, pode indicar:

- (1) o efetivo transporte de metais pesados em partículas finas suspensas ou através da matéria orgânica;
- (2) que os efeitos da sedimentação rápida e do excesso de matéria orgânica a ser degradada na área próxima à UEP influenciam na redistribuição de metais pesados e,
- (3) parece haver um controle na quantidade de metal pesado acumulada a cerca dos primeiros 10 cm da camada de sedimentos, aproximando as concentrações totais dos metais pesados em ambos os pontos, sendo que tais concentrações foram mais elevadas para Cu e Pb, no ponto B1 e também mais elevadas para Cd e Ni, no ponto B2 e muito semelhantes para Cr e Zn, nestes dois pontos de amostragem.

Esta distribuição dos metais pesados pode ser o reflexo das mudanças que vem ocorrendo no ambiente, como por exemplo a adoção da regra operacional do sistema a partir de outubro/92, que deu ao reservatório Billings uma outra característica, possibilitando a retenção de Cu e Pb na área próxima à UEP, talvez devido à queda nas taxas de sedimentação e a uma maior influência dos sulfetos na imobilização destes metais. Este comportamento é concordante com os resultados obtidos pela extração seqüencial de metais (Figura 36), na qual observa-se que os metais extraídos em maior quantidade na 1ª etapa, ou seja, apresentando maior mobilidade, foram Ni, Zn e Cd, enquanto que Pb, Cu e Cr foram extraídos em maior quantidade nas etapas subsequentes da extração seqüencial.

Quanto aos elementos presentes em maior concentração nos sedimentos do reservatório Billings, nota-se que o Al foi mais concentrado no ponto B1 do que em B2 e o Fe, assim como o Mn, foram mais concentrados no ponto B2. Ca acompanhou o comportamento dos metais pesados, ou seja, existiu também uma tendência de diminuição nas suas concentrações totais, dos

10 cm iniciais até a base da camada de sedimentos, sendo que no trecho inicial, houve um pequeno aumento nas concentrações totais deste elemento, que mostrou-se maior no ponto B1. A queda na concentração total de Ca na camada inicial de sedimentos pode estar associada à redução no bombeamento através da UEP, mas há que se considerar o aumento das cargas difusas de poluição advindas do escoamento da bacia de drenagem. Entretanto, devido a curva de concentração observada, parece que o Ca fica mais retido nos sedimentos da área próxima à UEP e isto pode ser consistente com o fato de que as águas de superfície no ponto B1 foram mais enriquecidas em Ca do que em B2 (Tabela 18).

As oscilações nas concentrações totais de Ca, Fe, Al e Mn devem, além da contribuição principal da bacia de drenagem, refletir os efeitos dos bombeamentos das águas dos rios Pinheiros e Tietê através da UEP para o reservatório Billings.

Quanto ao perfil amostrado no reservatório de Pirapora nota-se um comportamento bastante semelhante para Ca, Cu, Cr, Zn, Ni, Cd e Pb. Foram observados picos de concentração máxima destes elementos nos intervalos entre 10 e 15 cm e entre 22 e 25 cm. Os valores máximos destas concentrações tendem a se aproximar dos valores de concentração determinados nos sedimentos do reservatório Billings, especialmente aos níveis mais profundos da camada de sedimentos no ponto B2. Este tipo de comportamento deixa evidente o processo evolutivo da poluição nestes ambientes devido aos efeitos do bombeamento através da UEP e do descarregamento do fluxo d'água dos rios Pinheiros e Tietê através da Barragem de Edgard de Souza.

Apesar dos níveis de concentração total de metais pesados serem aproximadamente constantes no perfil de sedimentos do ponto P2, existiu uma pequena tendência de aumento de Cr, Pb e Zn nos primeiros 8 cm da camada de sedimentos. O pico de concentração máxima verificado para o perfil de sedimentos do reservatório de Pirapora no intervalo de 10 a 15 cm, é refletido no perfil de sedimentos de Rasgão para os metais Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, enquanto que o pico de concentração máxima verificado no intervalo de 22 a 25 cm não pode ser diretamente constatado no ponto P2, talvez por diferenças nas taxas de sedimentação e no tempo de retenção das águas nestes ambientes. A distribuição de metais pesados no perfil de sedimentos do reservatório de Pirapora, no ponto localizado a montante da Barragem de Pirapora deveria ser, a princípio, similar ao perfil amostrado no ponto P2, localizado a jusante desta barragem, no reservatório de Rasgão. Esta observação, assim como os dados de metais pesados nas águas (Tabelas 18 e 19) evidenciam que outras fontes poluidoras, além dos esgotos provenientes da RMSP devam estar atuando no reservatório de Rasgão.

Fe, Al e Mn mostraram uma distribuição muito semelhante nos pontos P1 e P2, embora as concentrações totais destes elementos tenham sido relativamente maiores no ponto P2. A variação natural na composição das rochas e solos da bacia de drenagem pode explicar as diferenças encontradas, mas nota-se também que as tendências de aumento nas concentrações dos metais pesados nos intervalos entre 10 a 15 cm e 22 a 25 cm nos sedimentos do ponto P1, são observadas para Fe. O comportamento do Ca no reservatório de Rasgão mostra alguns picos de aumento na sua concentração que podem coincidir com os picos de aumento no ponto P1 (Pirapora), considerando-se por exemplo, uma taxa de sedimentação maior no ponto P2 (Rasgão). Por outro lado, a tendência de aumento na concentração total de Ca nos sedimentos de fundo de Rasgão deve refletir não apenas a bacia de drenagem onde afloram rochas calcárias, mas muito possivelmente, a influência dos esgotos da região de Pirapora do Bom Jesus.

A distribuição de metais nos perfis de sedimentos do reservatório de Barra Bonita mostrou algumas diferenças significativas em relação aos demais ambientes estudados. A concentração total de Mn aumentou acentuadamente entre 6 a 14 cm no ponto BB1 e entre 10 a 12 cm no ponto BB2. Neste caso não é possível inferir que este aumento seja consequência de

fontes poluidoras, mas é provável que a intensidade dos processos erosivos na bacia de drenagem, devido a presença de portos de areia na região possa influenciar nos níveis de Mn destes sedimentos. Os perfis do Ca, Fe e Al, especialmente no ponto BB2, mostraram um comportamento semelhante ao do Mn, enquanto que no ponto BB1, existiu apenas uma tendência mais evidente de aumento na concentração total de Ca no intervalo entre 6 e 10 cm do perfil.

Quanto aos metais pesados, nota-se que nos sedimentos amostrados no reservatório de Barra Bonita, as concentrações totais de Cu, Cr, Cd, Pb, Ni e Zn foram praticamente constantes, tanto no ponto BB1 quanto no ponto BB2. Nota-se um pequeno aumento na concentração de Ni nos níveis mais recentes de sedimentos do ponto BB1 e uma tendência de diminuição na concentração de Cu e Pb no ponto BB2. Deve-se lembrar que estas concentrações deveriam ser corrigidas em função da granulometria fina, ou seja, a fração <60 μm (descontando-se a fração areia, que foi bastante considerável nos primeiros 10 cm da camada de sedimentos do reservatório de Barra Bonita, como mostrado na Tabela 20). Se isto for feito, as concentrações totais de metais pesados nos sedimentos de Barra Bonita, devem aproximar-se daquelas verificadas nos sedimentos do reservatório de Rasgão, o que sugere que esteja existindo uma transferência constante e intensa de metais pesados provenientes de Rasgão e indiretamente de Pirapora (através dos esgotos da RMSP), considerando-se que os metais pesados estejam sendo transportados em partículas finas suspensas. Também não se pode descartar as fontes de poluição difusas, principalmente aquelas advindas da Bacia do Rio Piracicaba. A bacia de drenagem também deve contribuir com metais pesados, porém o fato destes elementos estarem presentes em concentrações relativamente elevadas, sugere que o reservatório de Barra Bonita vem sofrendo os impactos das mudanças nas regras operacionais do Sistema Tietê-Pinheiros, bem como os efeitos da soma da carga de esgotos do Município de Pirapora do Bom Jesus, que mostrou-se aparentemente sem controle nenhum de tratamento, pelo menos na época da amostragem de campo.

Quando os níveis totais de metais pesados determinados nos perfis de sedimentos amostrados são comparados com outros levantamentos realizados na área de estudo, nota-se que para alguns metais, as variações são acentuadas. Os dados obtidos no monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999) em campanhas de campo nos meses de agosto/97 e março/98, apresentaram níveis extremamente elevados de metais pesados nos sedimentos do corpo central do reservatório Billings, próximo ao ponto B2. Neste ponto verificou-se que as concentrações totais de metais pesados (Cd variou de 8,1 a 10,9 mg kg^{-1} , Pb de 188 a 163 mg kg^{-1} , Cu de 444 a 393 mg kg^{-1} , Cr de 443 a 420 mg kg^{-1} , Zn de 927 a 2407 mg kg^{-1} , Ni de 231 a 262 mg kg^{-1} , para amostragens de agosto/97 e março/98, respectivamente) foram superiores àquelas determinadas no presente trabalho de pesquisa, considerando-se o valor médio da concentração total de metal para as várias amostras de cada perfil (Figura 40) ou o valor médio dos 10 cm iniciais dos perfis (Tabela 21). Estas diferenças nos valores de concentração total dos metais pesados, por exemplo, para a campanha de campo de março/98, podem ser atribuídas ao tipo de equipamento de amostragem utilizado, à localização dos pontos de amostragem e aos métodos analíticos aplicados nas determinações de metais pesados.

Quanto ao monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999) nos sedimentos do reservatório de Rasgão, em ponto próximo às comportas da Usina de Rasgão, no período de agosto/97 e março/98, nota-se que as concentrações totais de metais pesados foram para alguns metais muito semelhantes àquelas verificadas para o perfil de sedimentos do ponto P2. Os valores foram muito próximos para Ni (111 e 109 mg kg^{-1}) e Pb (118 e 124 mg kg^{-1}) e relativamente maiores para Cu (207 e 166 mg kg^{-1}), Cr (200 e 194 mg kg^{-1}), Zn (745 e 1027 mg kg^{-1}) e Cd (3,8 e 5,0 mg kg^{-1}). Para os sedimentos amostrados no reservatório de Barra Bonita

também no período de agosto/97 e março/98, na área à montante da Barragem de Barra Bonita, próximo ao ponto BB1, notam-se valores de concentração, em geral, muito semelhantes para Cr (80 e 70 mg kg⁻¹), Zn (127 e 122 mg kg⁻¹) e Ni (58 e 77 mg kg⁻¹) em relação àqueles encontrados neste trabalho de pesquisa. As concentrações totais de Pb foram similares às do ponto BB2 (da ordem de 25 e 27 mg kg⁻¹), maiores para Cu (191 e 103 mg kg⁻¹) e para a campanha de março/98, também maior para Cd (0,7 e 3,0 mg kg⁻¹).

Na Figura 41 são apresentados os valores de E_H obtidos para os perfis de sedimentos de fundo amostrados no Sistema Tietê-Pinheiros.

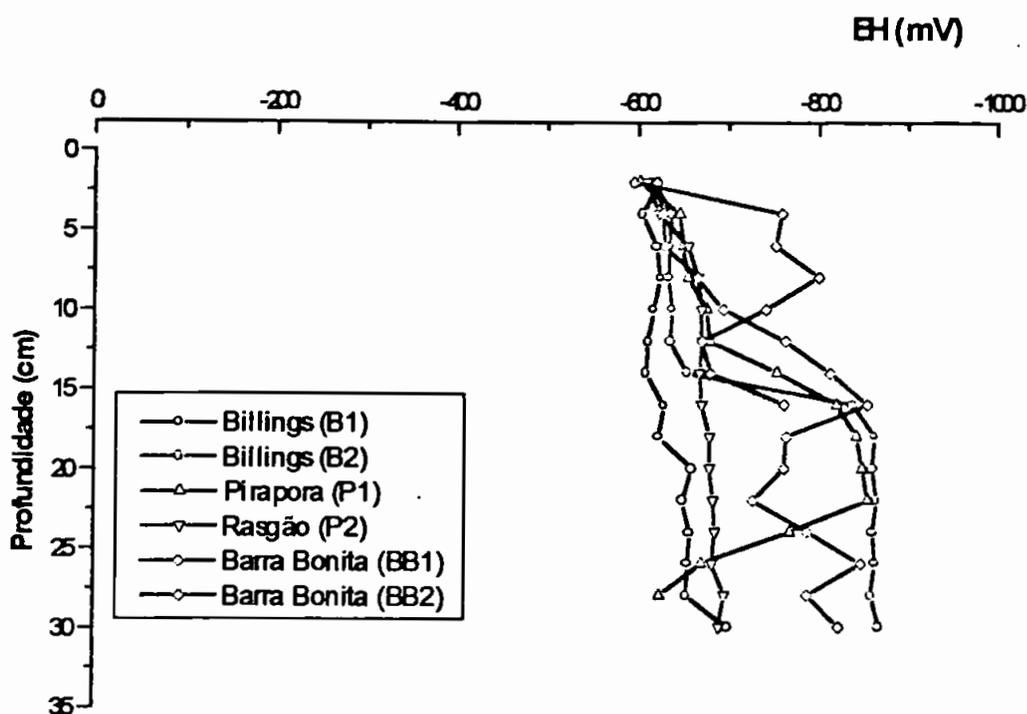


Figura 41: Variação de E_H em perfis de sedimentos do Sistema Tietê-Pinheiros.

Os valores de E_H plotados na Figura 41 indicam que os sedimentos nos pontos estudados são característicos de ambientes reduzidos onde predominam potenciais redox muito baixos (Appelo & Postma, 1993).

Algumas variações mostram-se significativas, por exemplo, no ponto P1, na qual valores de E_H mais baixos foram diagnosticados no intervalo entre 12 e 16 cm, no ponto B2, o intervalo foi entre 14 e 30 cm, no ponto BB1, entre 10 e 30 cm e no ponto BB2, entre 2 e 12 cm. Nos pontos B1 e P2 não se observam alterações bruscas nos valores de E_H. Isto dá indicação de que espécies químicas reduzidas devem contribuir para manter o E_H mais baixo em alguns níveis, talvez esta contribuição deva ser maior no caso da matéria orgânica presente, além dos íons Fe (II), Mn (II) e sulfeto. Entretanto, fica evidente que tanto o reservatório Billings, quanto o de Pirapora, apresentaram uma camada de sedimentos com níveis mais reduzidos que deve ser um reflexo da maior carga de poluição acumulada, resultante das regras operacionais do Sistema Tietê-Pinheiros.

Na Figura 42 são apresentadas as vazões médias mensais bombeadas através da Usina Elevatória de Pedreira (UEP) e aquelas descarregadas na Barragem de Edgard de Souza (BES).

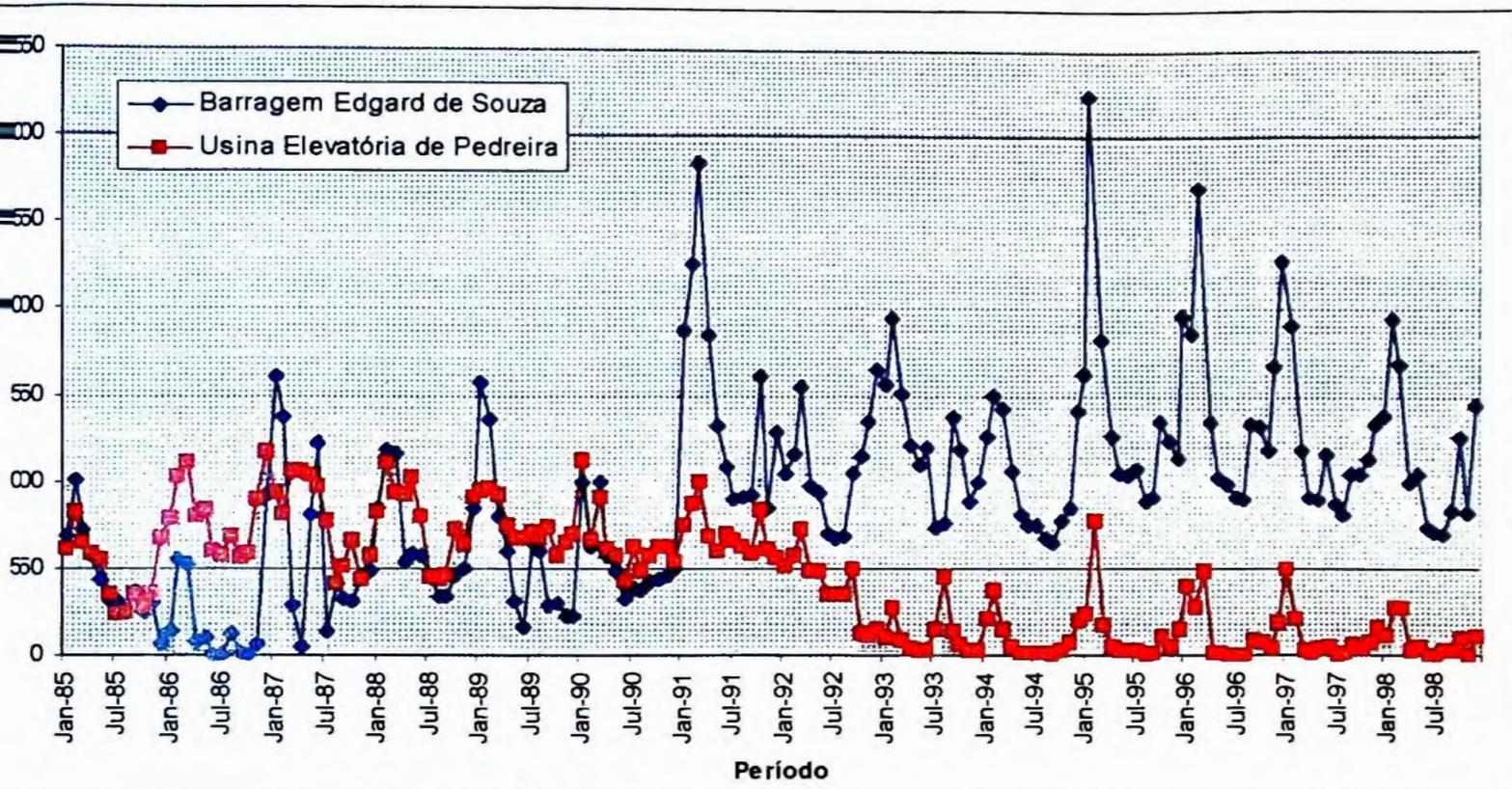


Figura 42: Vazões médias mensais bombeadas através da Usina Elevatória de Pedreira e descarregadas na Barragem de Edgard de Souza (fonte de dados: EMAE – Empresa Metropolitana de Águas e Energia, Estado de São Paulo).

No período de janeiro/87 a outubro/92, a ELETROPAULO adotou a Operação Balanceada no Sistema Tietê-Pinheiros, na qual distribuíam-se as vazões bombeadas através da UEP e descarregadas na BES, em proporções aproximadamente iguais (CETESB, 1993). Porém, nota-se que a partir de janeiro/91, as vazões passaram a ser mais altas na BES, como mostra o gráfico apresentado na Figura 42.

Comparando-se os resultados dos perfis de sedimentos amostrados nos reservatórios Billings (ponto B1) e Pirapora (ponto P1) apresentados na Figura 40 com os dados de vazões (Figura 42), nota-se que a maior ou menor quantidade de metais pesados acumulados nas camadas de sedimentos é um reflexo direto da variação nas vazões bombeadas através da UEP e descarregadas na BES. Portanto, as regras operacionais adotadas no Sistema Tietê-Pinheiros são fundamentais no processo evolutivo de acumulação de poluentes nestes ambientes dada a ineficiência no tratamento dos esgotos urbanos, principalmente de origem doméstica, gerados na bacia hidrográfica da RMSP (Lamparelli et al., 1996).

Como os perfis amostrados em março/98 representam uma camada de sedimentos muito recentes, acredita-se que o pico de concentração máxima observado para todos os metais pesados no intervalo de 10 a 15 cm (Figura 40) no ponto P1 (reservatório de Pirapora) deva corresponder, muito provavelmente, ao período de fevereiro/95, quando houve uma vazão máxima descarregada através da BES. Na seqüência dos eventos, tem-se uma queda brusca, com algumas retomadas de aumento nesta vazão, que foi sendo progressivamente menor nos períodos de cheia, de março/96 a fevereiro/98. Portanto, as vazões máximas ocorridas entre março/96 e fevereiro/98 devem estar refletidas no intervalo de 2 a 10 cm do perfil de sedimentos amostrados no reservatório de Pirapora. O comportamento dos metais pesados neste intervalo deveria apresentar, assim como na Figura 42, um efeito “zig-zag”, que seria representativo dos picos de altas vazões, quando há um maior acúmulo de poluentes, por exemplo, metais pesados.

Entretanto, este comportamento pode ter sido mascarado, talvez devido ao fato da amostragem ter sido efetuada em intervalos de 2 cm. Um outro pico acentuado na concentração total de metais, verificado entre 22 e 25 cm do perfil de sedimentos no ponto P1 deve, muito provavelmente, corresponder ao período de março/91, quando houve uma vazão máxima descarregada através da BES, como é mostrado na Figura 42.

Estima-se que os perfis amostrados nos reservatórios Billings e Pirapora devam corresponder ao período de março/98 a novembro ou dezembro/90, representando uma camada de sedimentos muito recentes, de aproximadamente 8 anos. Esta estimativa está sendo feita porque na área de amostragem do reservatório de Pirapora não há informação de que tenha ocorrido dragagem e que a cerca de cinco anos atrás, ocorreu dragagem na área muito próxima da UEP, entretanto, supõe-se que o ponto B1 não tenha sido diretamente afetado, pois o mesmo foi locado a cerca de 1 km de distância da UEP.

A mudança na regra operacional do sistema a partir de outubro/92, quando as vazões bombeadas através da UEP passaram a ser extremamente baixas (Figura 42), pode ser constatada no intervalo entre 18 e 22 cm dos perfis de sedimentos do reservatório Billings, tanto no ponto B1 quanto no B2 (Figura 40).

As curvas de queda acentuada nos níveis totais de metais pesados observadas nos pontos B1 e B2 (Figura 40) devem estar refletindo, não só a redução das vazões bombeadas através da UEP, mas também o controle das fontes poluidoras, principalmente por parte das indústrias de grande porte, baseando-se nos dados do "Projeto de Despoluição do Tietê" (CETESB, 1992, 1998). A estimativa de que a base dos perfis amostrados nos reservatórios Billings e Pirapora deva corresponder ao período de novembro ou dezembro/90 coincide com o período na qual foi firmado um protocolo de intenções para despoluir as águas da Bacia do Alto Tietê (setembro/90), com o tratamento de esgotos domésticos e industriais, a fim de reenquadrá-las na Classe 3 da Legislação Estadual (Lamparelli et al., 1996).

No reservatório de Pirapora (ponto P1), a tendência de queda nos níveis de concentração total de metais pesados também mostra-se acentuada a partir dos 12 cm do perfil de sedimentos em direção ao topo da camada (Figura 40). Entretanto, os 2 cm iniciais do perfil indicam um aumento nos níveis totais de Zn, Ni, Cd, Pb e Cu, que deve ser um reflexo direto do aumento nas vazões descarregadas na BES (Figura 42), representativas da época de cheia ocorrida entre janeiro e março/98. Embora não seja ainda um comportamento evidente, parece estar havendo um controle nos níveis totais destes metais pesados, baseando-se nos resultados obtidos para o perfil de sedimentos amostrados, no qual observa-se, em geral, uma tendência de queda nestes níveis totais, mesmo com a ocorrência de altas vazões na BES, após o período de maior acumulação, correspondente a fevereiro/95 (esta interpretação não é válida para o Cd, pois existe um aumento pronunciado na sua concentração nos 2 cm iniciais deste perfil). Isto mostra que mesmo que haja um aumento no fluxo d'água através da BES, os níveis de acumulação de metais pesados nos sedimentos do reservatório de Pirapora poderão ser menores em função da eficiência no processo de tratamento dos esgotos da RMSP.

Com base nos dados apresentados nas Figuras 40 e 42 pode-se dizer que as taxas de sedimentação nos reservatórios Billings e Pirapora são extremamente dependentes das vazões bombeadas e descarregadas no Sistema Tietê-Pinheiros, podendo variar de 2 a 4 cm por ano, tanto em Pirapora (ponto P1) quanto na Billings (pontos B1 e B2), no período entre novembro/90 e março/98. Os dados da CETESB dão conta que no período entre 1975 e 1983, as taxas de sedimentação na área próxima à UEP eram da ordem de 35 cm por ano e próximo ao ponto B2, chegavam a 4 cm por ano (Lamparelli et al., 1996).

Na Figura 43 são apresentados resultados analíticos da determinação de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) utilizando-se o tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ em amostras de perfis

de sedimentos obtidas em setembro/95 pela autora deste trabalho de pesquisa durante sua pesquisa de mestrado na região de Pirapora do Bom Jesus, SP.

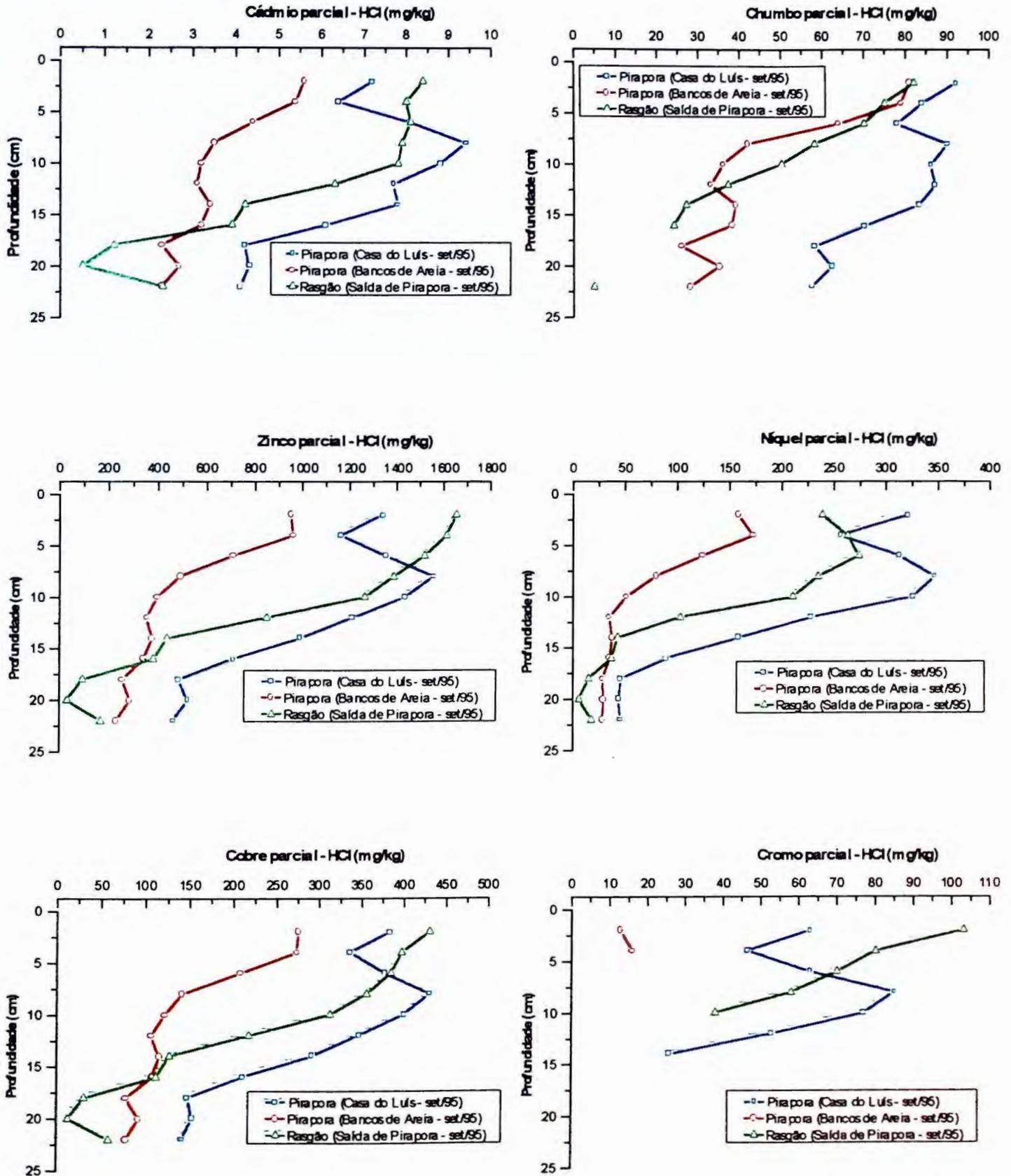


Figura 43: Distribuição vertical das concentrações parciais de metais pesados em sedimentos amostrados no período de setembro/95 nos reservatórios de Pirapora (Casa do Luís, próximo ao ponto P1 e bancos de areia à montante de P1) e Rasgão (na saída de Pirapora, a montante do ponto P2).

Os resultados apresentados na Figura 43 são de extrema importância na avaliação do comportamento dos metais pesados nos sedimentos do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus. É interessante notar que todos os metais pesados apresentaram um comportamento semelhante nos três sítios de amostragem estudados, ou seja, houve uma tendência de aumento na concentração parcial dos metais pesados, da base para o topo de cada perfil (alguns valores não foram plotados para Cr, por estarem abaixo do limite de detecção calculado).

Embora as concentrações de metais extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹ sejam parciais, no caso do Ni, Cu e Zn estas podem ser consideradas como sendo muito próximas da concentração total destes elementos nas amostras, pois conforme os resultados apresentados na Figura 38 pode-se notar que estes elementos foram quase que totalmente extraídos no tratamento com HCl para amostras secas, com valores próximos às suas respectivas concentrações totais. Com isto torna-se possível comparar os resultados apresentados na Figura 43 (para o ponto Casa do Luís) com aqueles da Figura 40 (para o ponto P1) quanto ao comportamento e nível de acumulação destes metais pesados.

No reservatório de Pirapora, o ponto Casa do Luís localiza-se próximo ao leito principal do rio Tietê, a montante da Barragem de Pirapora, enquanto que o ponto P1 foi locado numa área afastada do curso principal deste rio. Com base nos resultados obtidos, nota-se que no intervalo entre 10 e 15 cm referente ao perfil de sedimentos do ponto P1 (Figura 40), as concentrações totais máximas de Zn, Ni e Cu foram, 1504, 253 e 355 mg kg⁻¹, respectivamente, ao passo que para o ponto Casa do Luís (Figura 43), as concentrações parciais máximas determinadas para estes metais pesados foram 1559, 347 e 431 mg kg⁻¹, respectivamente. Partindo-se do pressuposto que estas concentrações devam ser maiores nos sedimentos do ponto Casa do Luís, por ser uma zona mais profunda (de cerca de 17 m) em relação ao ponto P1 (cerca de 8 m) e, portanto, sofrer maior influência da carga poluidora proveniente da RMSP, pode-se inferir que a camada de sedimentos representada pelo perfil do ponto Casa do Luís (Figura 43) deve corresponder aproximadamente à camada de sedimentos no intervalo de 8 a 20 cm do ponto P1 (Figura 40), ou seja, existe um comportamento semelhante e um nível de concentração também semelhante para estes metais pesados. Como a amostragem para a obtenção dos dados da Figura 43 foi feita em setembro/95, o topo da camada de sedimentos nestes perfis representa este período e, muito provavelmente, esta tendência acentuada de aumento na concentração dos metais pesados, da base para o topo da camada de sedimentos, deve coincidir com um período de máxima descarga na BES, correspondente a fevereiro/95, quando observa-se uma concentração máxima dos metais pesados a cerca de 8 cm no perfil (Figura 43). Isto também pode ser corroborado pelo fato da camada de sedimentos nos perfis representados pelo ponto Casa do Luís (Figura 43) ser mais espessa do que a camada do ponto P1 (Figura 40), pois necessariamente deve haver uma maior sedimentação no leito principal do rio Tietê em direção à Barragem de Pirapora.

O ponto Bancos de Areia, localizado a montante da Barragem de Pirapora, numa área de remanso do rio Tietê, apresentou níveis de concentração parcial de metais pesados mais baixos em relação aos demais pontos (Figura 43). Uma das possíveis explicações é a presença de uma maior quantidade da fração areia, que pode mascarar a concentração dos metais pesados em sedimentos. O ponto localizado na saída do Município de Pirapora do Bom Jesus, no reservatório de Rasgão, também mostrou uma tendência pronunciada de aumento nas concentrações de metais pesados, da base para o topo do perfil, em geral, em concentrações menores do que o ponto Casa do Luís.

Uma observação importante quanto aos perfis de concentração parcial de metais pesados no ponto do reservatório de Rasgão é que, possivelmente, esteja existindo uma fonte extra de contribuição de poluentes, neste caso, de Zn, Cr, Cu e Cd para este reservatório, especialmente a

partir dos 6 cm iniciais em direção ao topo da camada de sedimentos (Figura 43), pois o intervalo de queda na concentração parcial destes metais pesados no ponto Casa do Luís, que ocorre possivelmente devido à redução no descarregamento através da BES (maio/95), deveria ser refletida nos sedimentos do reservatório de Rasgão.

A partir dos valores de concentração total de metais pesados determinados nos perfis de sedimentos amostrados (Figura 40) foi aplicado o Índice de Geoacumulação (I_{geo}) para se avaliar a contaminação por metais pesados nestes sedimentos.

O I_{geo} é uma medida quantitativa que representa o enriquecimento do substrato geológico relativo a um nível base. Esta medida foi inicialmente proposta por Müller (1979) e posteriormente compilada por Förstner et al. (1993). O índice compara a concentração medida do elemento na fração mais fina do sedimento com o valor base geoquímico em sedimentos argilo-siltosos fósseis (folhelho). O I_{geo} consiste do seguinte cálculo:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 \times B_n} \right)$$

onde:

C_n = concentração do elemento "n" na fração fina do sedimento;

B_n = valor base geoquímico em sedimentos argilo-siltosos;

1,5 = fator de correção usado devido a possíveis variações nos níveis de base provenientes de efeitos litogênicos.

O I_{geo} consiste de sete graus onde o mais alto, grau 6, reflete a concentração do elemento enriquecida em cerca de 100 vezes o valor base geoquímico. Os níveis referentes ao folhelho médio (valor base geoquímico) estão indicados na Tabela 26.

Tabela 26: Valores de concentração total de metais pesados no folhelho médio (segundo Turekian & Wedepohl, 1961).

Metais	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Nível base (mg kg ⁻¹)	0,3	90	45	68	20	95

Na Tabela 27 são apresentados os valores mínimos e máximos calculados para o I_{geo} com base nas concentrações totais de metais pesados para cada perfil de sedimentos. Como não foram realizadas análises granulométricas para as amostras de sedimentos obtidas a cada intervalo de 2 cm nos perfis, foram considerados os dados apresentados na Tabela 20 para efeito de correção nas concentrações totais de metais pesados para a fração <60 μ m, uma vez que as amostras em que foram realizadas tais análises granulométricas eram representativas dos 10 cm iniciais do perfil de sedimentos em cada ponto de amostragem.

A classificação quanto ao grau de contaminação por metais pesados nos perfis de sedimentos amostrados, segundo o critério do I_{geo} é apresentada na Tabela 28. Os valores mínimos e máximos do I_{geo} aplicados para esta classificação estão indicados na Tabela 27.

Tabela 27: Valores mínimos e máximos do I_{geo} calculados para os metais pesados nas amostras dos perfis de sedimentos.

Perfis de sedimentos	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
B1	2,5 a 3,2	0,3 a 1,4	2,0 a 2,5	0 a 0,8	2,1 a 2,7	1,5 a 2,6
B2	2,7 a 4,0	0,3 a 1,7	1,6 a 3,0	0,1 a 1,7	2,0 a 3,0	1,4 a 3,3
P1	2,0 a 3,4	0 a 1,2	0 a 2,4	0 a 1,5	0,9 a 3,1	0,1 a 3,4
P2	2,5 a 2,7	0 a 0,2	0,8 a 1,2	0 a 0,3	1,8 a 2,3	1,5 a 2,0
BB1	2,6 a 2,8	0	0,9 a 1,4	0 a 0,6	1,7 a 2,0	0,3 a 0,5
BB2	2,4 a 2,9	0	0,3 a 1,6	0	0,8 a 1,5	0 a 0,4

De acordo com o grau de contaminação adotado, nota-se que Cd é um dos principais metais pesados que assume um caráter preocupante do ponto de vista de poluição em todos os ambientes estudados, sendo que nos sedimentos dos reservatórios Billings e Pirapora, o grau de contaminação chega a ser forte.

O grau de contaminação de Cu, Zn e Pb varia de ausente a moderado até forte. Deve-se considerar que existem variações nas concentrações totais de metais pesados nos perfis de sedimentos e portanto, alguns níveis irão refletir uma época de maior ou menor entrada de metais pesados nos ambientes estudados. Pode-se dizer que estes elementos atingem graus mais elevados de contaminação nos sedimentos dos reservatórios Billings e Pirapora, níveis intermediários no reservatório de Rasgão, enquanto que no reservatório de Barra Bonita, os níveis de contaminação são um pouco mais baixos.

Com relação ao Cr e Ni verifica-se que nos pontos de amostragem dos reservatórios Billings e Pirapora, o grau de contaminação varia de ausente a moderado até moderado e que nos demais ambientes estes elementos chegam até mesmo a não apresentarem grau de contaminação significativos, como no caso dos sedimentos do reservatório de Barra Bonita.

Tabela 28: Classificação quanto ao grau de contaminação por metais pesados para as amostras de sedimentos dos ambientes estudados.

Grau de contaminação	I_{geo}	B1	B2	P1	P2	BB1	BB2
Muito forte	> 5						
Forte a muito forte	4 – 5						
Forte	3 – 4	Cd	Cd, Zn	Cd, Zn, Pb			
Moderado a forte	2 – 3	Zn, Cu, Pb, Cd	Cu, Pb, Cd, Zn	Cu, Cd, Zn, Pb	Cd, Pb	Cd	Cd
Moderado	1 – 2	Cr, Zn	Cr, Ni, Cu, Zn	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb	Cu, Zn, Pb	Cu, Pb	Cu, Pb
Ausente a moderado	0 – 1	Ni, Cr	Ni, Cr	Cr, Ni, Cu, Zn, Pb	Cr, Ni, Cu	Ni, Zn, Cu	Zn, Cu, Pb
Ausente	< 0					Cr	Cr, Ni

Os resultados obtidos no monitoramento da CETESB/SABESP (1999), referentes a campanhas de campo nos meses de agosto/97 e fevereiro/98, mostraram que nos sedimentos do corpo central do reservatório Billings, próximo ao ponto B2, o grau de contaminação para Cd e Zn foi forte a muito forte, Pb e Cu foi moderado a forte, Cr e Ni foi moderado. Já os estudos da CETESB em campanhas de amostragem no período de outubro/92 a outubro/93 na área da UEP, próximo ao ponto B1, indicaram que estes mesmos metais apresentaram o grau de contaminação forte para Cd, Pb e Zn, moderado a forte para Cu e ausente a moderado para Ni e Cr (Lamparelli et al., 1996). Comparando-se estas classificações em relação àquelas obtidas no presente trabalho de pesquisa, verifica-se que existem algumas diferenças porém, no geral, ambas são muito similares, o que confirma níveis elevados de contaminação por metais pesados nos sedimentos do corpo central do reservatório Billings.

Quanto aos dados obtidos no monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999) nos sedimentos do reservatório de Rasgão, em ponto próximo às comportas da Usina de Rasgão, no período de agosto/97 e março/98, verifica-se que o grau de contaminação variou desde ausente a moderado para Cr e Ni, moderado para Pb e Cu, moderado a forte para Zn até forte para Cd. Esta classificação foi muito próxima aos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa (Tabela 28), podendo-se dizer que apenas Cd e Zn apresentaram graus de contaminação mais baixos. Para os sedimentos amostrados no reservatório de Barra Bonita também no período de agosto/97 e março/98, na área à montante da Barragem de Barra Bonita, próximo ao ponto BB1, nota-se que o grau de contaminação foi ausente para Pb, Cr, Ni e Zn, ausente a moderado e moderado para Cu e ausente a moderado e moderado a forte para Cd. Esta classificação foi também muito similar aos dados constantes da Tabela 28, destacando-se que no caso do Pb, Ni e Zn, o grau de contaminação foi maior, talvez em função das correções para a fração granulométrica <60 μm , pois os sedimentos do reservatório de Barra Bonita tendem a ser mais arenosos do que aqueles dos demais ambientes estudados.

IV.8. A acumulação de nutrientes em perfis de sedimentos do Sistema-Tietê Pinheiros: o processo evolutivo da poluição em função das regras operacionais adotadas neste sistema.

Nas Figuras 44, 45 e 46 estão representados os resultados obtidos nas determinações analíticas das concentrações totais de carbono, nitrogênio e fósforo, respectivamente, em perfis de sedimentos dos ambientes estudados.

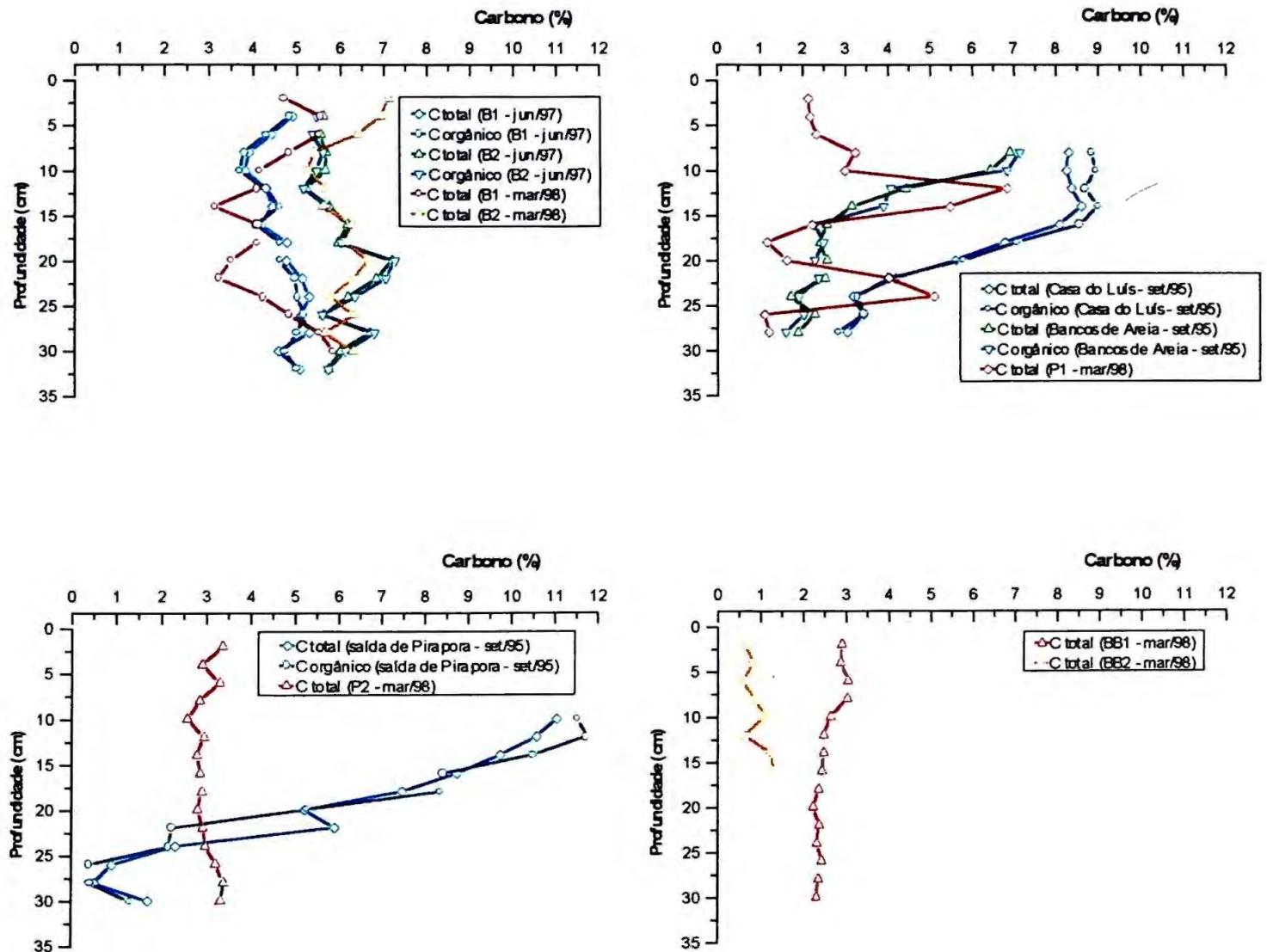


Figura 44: Distribuição vertical das concentrações totais de carbono em sedimentos amostrados no período de junho/97 e março/98 no reservatório Billings (pontos B1 e B2), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Pirapora (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e P1), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Rasgão (pontos Saída de Pirapora e P2) e em março/98 no reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2).

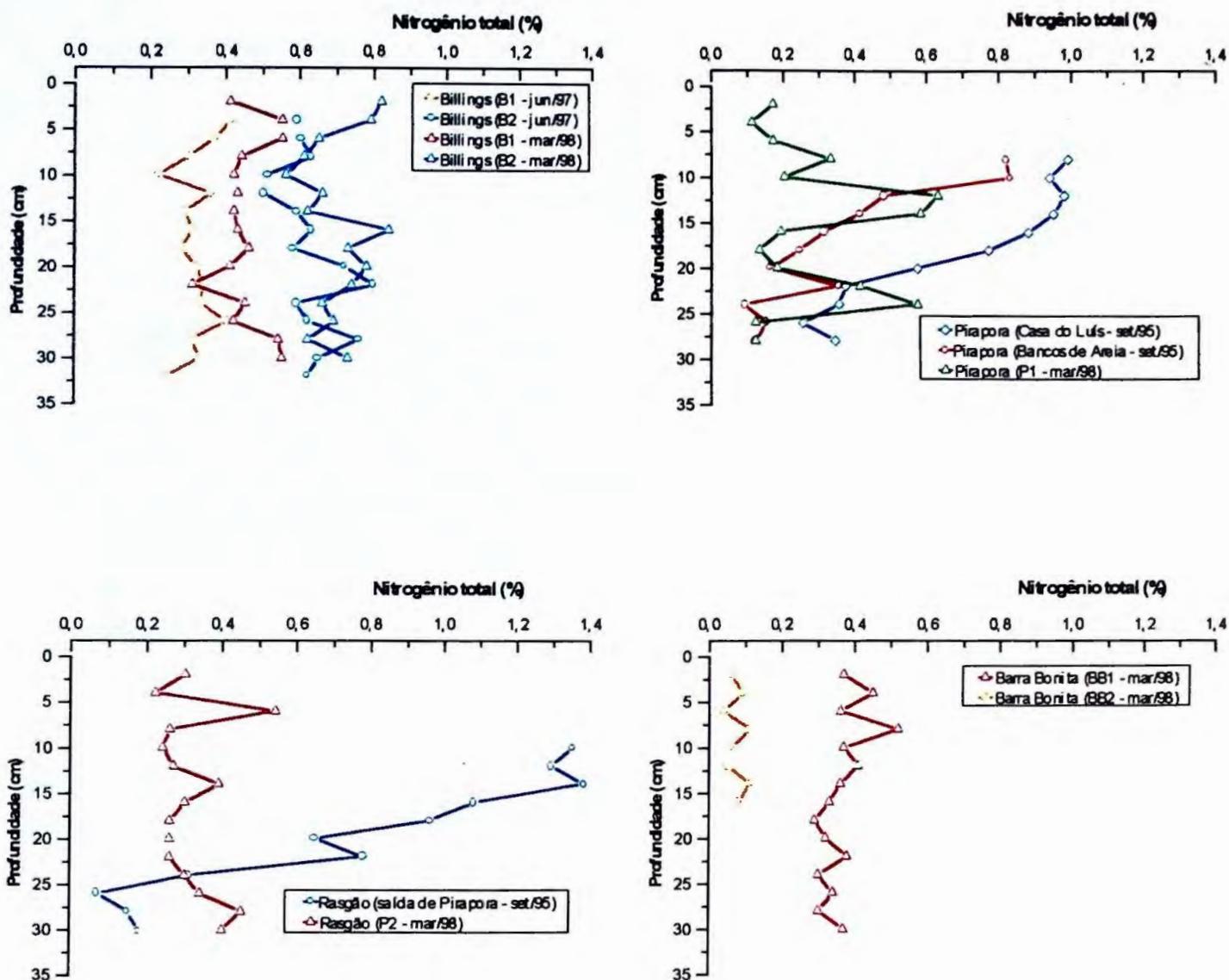


Figura 45: Distribuição vertical das concentrações totais de nitrogênio em sedimentos amostrados no período de junho/97 e março/98 no reservatório Billings (pontos B1 e B2), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Pirapora (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e P1), em setembro/95 e março/98 no reservatório de Rasgão (pontos Saída de Pirapora e P2) e em março/98 no reservatório de Barra Bonita (pontos BB1 e BB2).

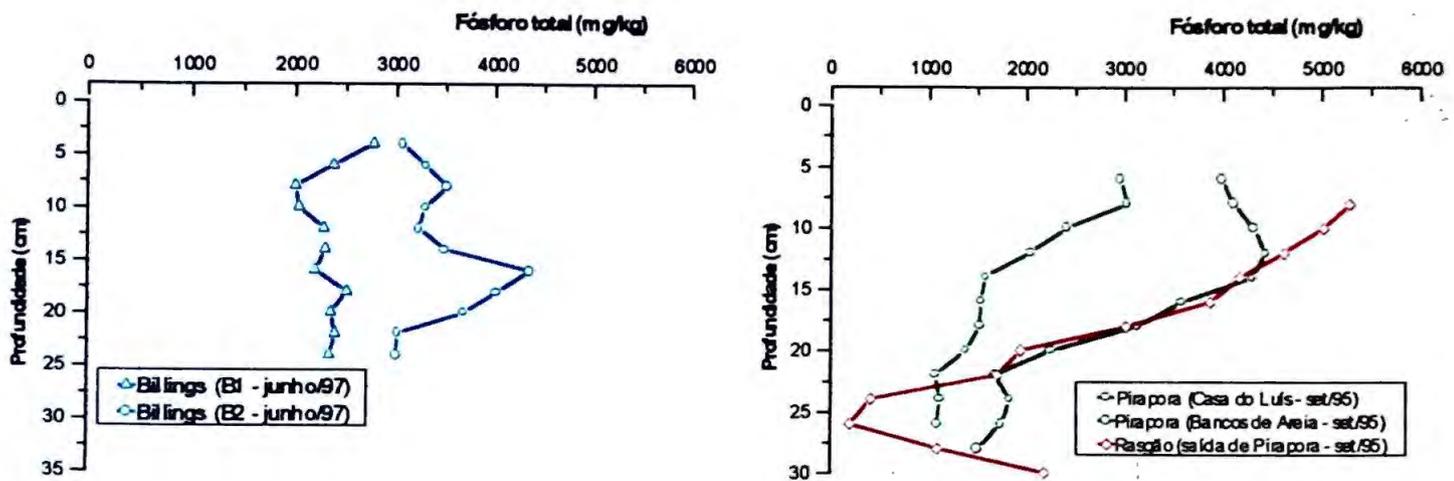


Figura 46: Distribuição vertical das concentrações totais de fósforo em sedimentos amostrados no período de junho/97 no reservatório Billings (pontos B1 e B2) e em setembro/95 nos reservatórios de Pirapora e Rasgão (pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e Saída de Pirapora).

A distribuição das concentrações totais de nutrientes (C, N e P) em perfis de sedimentos de fundo do Sistema Tietê-Pinheiros apresentada nas Figuras 44, 45 e 46, mostra algumas variações acentuadas, principalmente no reservatório Billings e um comportamento semelhante aos metais pesados (Figura 40) nos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Barra Bonita.

As concentrações totais de carbono e nitrogênio determinadas nos perfis de sedimentos do reservatório Billings (pontos B1 e B2) foram relativamente variáveis de junho/97 para março/98. Embora exista uma similaridade no comportamento destes elementos ao longo dos perfis, estas variações podem estar relacionadas aos processos biogeoquímicos atuantes na redistribuição destes nutrientes, ou até mesmo a erros analíticos (Tabela 8). Como o fósforo foi determinado apenas nas amostras da campanha de campo de junho/97, não foi possível constatar se existem variações sazonais nos níveis totais de P ao longo dos perfis amostrados.

O comportamento de C, N e P nos sedimentos amostrados no reservatório Billings foi bastante distinto daquele verificado para os metais pesados (Figura 40), não sendo constatada uma tendência de redução nas concentrações totais destes elementos. Porém, parece que no intervalo entre 18 e 22 cm existe uma queda acentuada nas concentrações de C e P (Figuras 44 e 46), especialmente no ponto B2, que deve coincidir com a mudança na regra operacional do sistema a partir de outubro/92. Entretanto, os primeiros 2 cm do perfil de sedimentos amostrados em junho/97 mostram uma tendência de aumento dos níveis totais de P no ponto B1 e, nos primeiros 2 cm do perfil amostrado em março/98, esta tendência de aumento é observada para C e N no ponto B2. Isto deixa evidente que existem perturbações nos ciclos destes nutrientes que não acompanham o processo evolutivo da poluição devido ao bombeamento dos rios Pinheiros e Tietê através da UEP, mas que esgotos de origem urbana (especialmente de origem doméstica) devam estar contribuindo significativamente para elevação das cargas orgânicas ricas em nutrientes na área estudada do reservatório Billings.

Nota-se que os níveis de concentração total de C, N e P nos perfis de sedimentos do reservatório Billings são muito maiores no ponto B2 em relação ao ponto B1 (Figuras 44, 45 e 46). Esta maior acumulação de nutrientes no ponto B2 é, de certa forma, concordante com os resultados obtidos para os metais pesados (Figura 40), podendo indicar que:

- (1) o processo de autodepuração deve ser mais intenso na área próxima à UEP, diminuindo a carga orgânica do material sólido que está sendo sedimentado;
- (2) fica evidenciado o mecanismo de transporte da matéria orgânica em partículas muito finas, atingindo zonas mais profundas do reservatório Billings (ponto B2);
- (3) deve haver uma contribuição significativa de nutrientes de fontes difusas de poluição, tanto na área da UEP, quanto no corpo central (próximo ao ponto B2);
- (4) a diferença na distribuição dos nutrientes em relação aos metais pesados deve ter implicações importantes quanto a maior reatividade dos sedimentos amostrados no reservatório Billings (Tabela 23).

Quanto à distribuição dos níveis totais de nutrientes nos perfis de sedimentos amostrados no rio Tietê, nota-se um comportamento muito semelhante ao dos metais pesados (Figura 40). Os picos de máxima concentração de C e N constatados no perfil do ponto P1 são totalmente coincidentes com aqueles verificados para os metais pesados nos intervalos de 10 a 15 cm e de 22 a 25 cm (Figuras 44, 45 e 46). Isto sugere que, pelo menos no reservatório de Pirapora, a principal fonte poluidora é aquela advinda dos descarregamentos através da BES, ou seja, da RMSP. As concentrações de P foram determinadas no estudo realizado por Silva (1996), nos pontos Casa do Luís, Bancos de Areia e Saída de Pirapora, cujos resultados são muito concordantes com a distribuição de C e N nos mesmos perfis, existindo uma tendência acentuada de aumento nas concentrações totais de C, N e P, com um pico de concentração máxima, a aproximadamente 12 cm de profundidade, que deve corresponder ao pico de concentração máxima no ponto P1, no intervalo entre 10 e 15 cm. Nota-se que as concentrações totais destes elementos são muito maiores no ponto Casa do Luís em relação ao ponto Bancos de Areia, que deve ser o resultado da maior influência da carga de esgotos rica em material fino e matéria orgânica, atingindo níveis máximos de concentração total da ordem de 9% de C, 1% de N e 0,45% de P. O topo da camada de sedimentos referente aos perfis amostrados em setembro/95 foi estimado nos gráficos (Figuras 44, 45 e 46) como sendo a partir de 6 cm de profundidade. Isto foi feito devido às diferenças nas taxas de sedimentação no período de setembro/95 a março/98, nos pontos Casa do Luís e Bancos de Areia em relação ao ponto P1.

Os perfis de sedimentos amostrados em março/98 nos reservatórios de Rasgão e Barra Bonita apresentaram uma distribuição muito semelhante para as concentrações totais de C e N (pontos P2 e BB1) e também em relação aos níveis totais de metais pesados, que foram, em geral, aproximadamente constantes ao longo dos perfis. Esta similaridade deve ter implicações importantes em termos da transferência constante de C e N do reservatório de Rasgão para o reservatório de Barra Bonita. Entretanto, deve-se considerar os processos de autodepuração, o tempo de residência das águas e a entrada de cargas difusas de poluição ao longo do rio Tietê, além das perdas dos ciclos do C e N.

Quanto aos perfis de sedimentos amostrados em setembro/95 no reservatório de Rasgão, notam-se uma distribuição muito semelhante e níveis máximos de concentração total extremamente elevados de C (11,5%), N (1,4%) e P (0,55%), além das curvas serem muito acentuadas em termos de aumento nas concentrações totais destes nutrientes da base para o topo da camada de sedimentos. Foi também estimada uma diferença nas taxas de sedimentação no período de setembro/95 a março/98, que está representada nas Figuras 44, 45 e 46, no ponto

Saída de Pirapora em relação ao ponto P2 (supõe-se que as taxas de sedimentação em Rasgão devam ser maiores do que em Pirapora, nos pontos estudados).

Com base nos resultados obtidos para os níveis de concentração total de C, N e P nos perfis de sedimentos amostrados (Figuras 44, 45 e 46) e nos resultados apresentados até então para as determinações analíticas de nutrientes e metais pesados nas águas, pode-se dizer que existem indícios de que os sedimentos dos reservatórios Billings (pontos B1 e B2) e Rasgão (ponto P2) devam, muito provavelmente, ser mais reativos em relação aos de Pirapora (ponto P1) e Barra Bonita (pontos BB1 e BB2), o que vem a confirmar os resultados obtidos pelo método de extração sequencial para fósforo e metais pesados (Figura 36). Ressalta-se ainda que o carbono esteve presente quase que totalmente na forma orgânica nos sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão (Figura 44), que pode representar, neste caso, a biomassa gerada a partir da degradação de esgotos (equação 2.7).

A maior reatividade dos sedimentos nos reservatórios Billings (B1 e B2) e Rasgão (P2) em relação à Pirapora (P1) e Barra Bonita (BB1 e BB2) pode indicar estágios diferenciados no processo de diagênese dos sedimentos de fundo nestes ambientes. Esta maior reatividade também deve implicar em maior instabilidade e, portanto, em menor controle nos processos de acumulação de nutrientes e metais pesados nos sedimentos de fundo, especialmente quando existem interferências constantes de fontes poluidoras difusas, como é o caso do reservatório Billings, devido à ocupação urbana descontrolada na área da bacia de drenagem e do reservatório de Rasgão, onde esgotos brutos são lançados diretamente no rio Tietê, sem qualquer tipo de tratamento, fato este observado na época dos trabalhos de campo.

Comparando-se os níveis totais de nutrientes determinados nos perfis de sedimentos amostrados com os resultados obtidos no monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999) em campanhas de campo no período de agosto/97 a março/98, notam-se valores de concentração total de C, N e P muito similares às concentrações totais verificadas nos perfis de sedimentos dos ambientes estudados. Nos sedimentos do corpo central do reservatório Billings, próximo ao ponto B2, as concentrações totais de C, N e P foram 6,95, 0,78 e 0,22%, respectivamente, enquanto que os resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa estas foram 7,25, 0,89 e 0,37%, respectivamente, para a campanha de março/98 (valores médios dos 10 cm iniciais dos perfis, apresentados nas Tabelas 22 e 24). As diferenças nos valores de concentração total dos nutrientes, assim como no caso dos metais pesados, podem ser atribuídas ao tipo de equipamento de amostragem utilizado, à localização dos pontos de amostragem e aos métodos analíticos aplicados nas determinações destes elementos.

Quanto ao monitoramento realizado pela CETESB/SABESP (1999) nos sedimentos do reservatório de Rasgão, em ponto próximo às comportas da Usina de Rasgão, no período de agosto/97 a março/98, notam-se que as concentrações totais de C e N foram muito semelhantes àquelas verificadas para o perfil de sedimentos do ponto P2. As concentrações totais de C, N e P foram 3,43, 0,43 e 0,11%, respectivamente, enquanto que no ponto P2, estas foram 3,90, 0,46 e 0,27%, respectivamente, para a campanha de março/98 (Tabelas 22 e 24). Para os sedimentos amostrados no reservatório de Barra Bonita também no período de agosto/97 a março/98, na área à montante da Barragem de Barra Bonita, próximo ao ponto BB1, notam-se concentrações totais similares para C e N em relação aos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa. Os valores de concentração total de C, N e P foram 2,67, 0,35 e 0,09%, respectivamente, enquanto que no ponto BB1, estes foram 2,71, 0,26 e 0,04%, respectivamente, para a campanha de março/98 (Tabelas 22 e 24).

As razões de acumulação de C:N:P são apresentadas na Figura 47. Estas razões foram calculadas baseando-se nos resultados das concentrações totais de C, N e P (Figuras 44, 45 e 46).

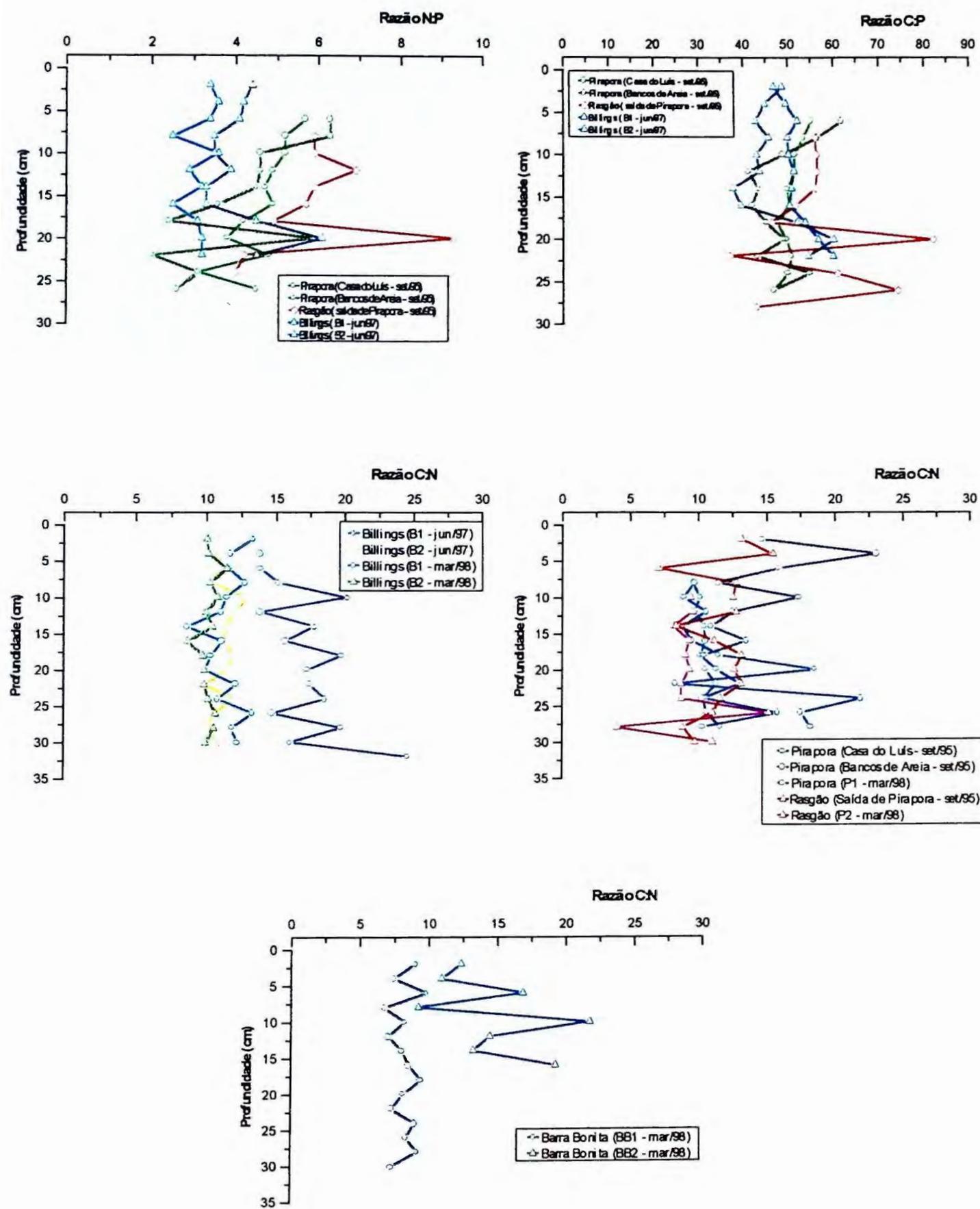


Figura 47: Razões C:N:P obtidas para os perfis de sedimentos amostrados.

Com base nos resultados apresentados na Figura 47, verifica-se que a razão N:P variou de 2 a 4 nos sedimentos do reservatório Billings, de 2 a 6 nos sedimentos de Pirapora e ficou entre 4 e 9 nos sedimentos do reservatório de Rasgão. Estes valores demonstram que os sedimentos da Billings estão mais enriquecidos em P, especialmente nos 15 cm da camada inicial, em relação à Pirapora e Rasgão.

A razão C:P mostra-se mais baixa no trecho inicial dos perfis de sedimentos do reservatório Billings (variou de 35 a 60 ao longo do perfil), enquanto que em Pirapora observam-se valores entre 40 e 60 e nos sedimentos do reservatório de Rasgão, entre 35 e 80. Pode-se dizer que pelo menos nos 15 cm iniciais da camada de sedimentos da Billings, o P também mostra-se mais enriquecido neste ambiente em relação à Pirapora e Rasgão.

As razões C:N variam em torno de 10 nos sedimentos do reservatório Billings, sendo que os valores mais altos (entre 15 e 25) são verificados para o ponto B1, campanha de junho/97. Nos sedimentos dos reservatórios de Pirapora e Rasgão, a razão C:N é bastante variável, cujos valores estão entre 3 e 25, enquanto que no reservatório de Barra Bonita, existem duas áreas distintas, uma é o ponto BB1, na qual esta razão fica entre 7 e 9 e a outra é o ponto BB2, cujos valores são maiores, variando entre 9 e 21.

A composição média do material fitoplanctônico é $C_{106}:N_{16}:P$, na qual as razões N:P, C:P e C:N são próximas a 7, 40 e 6, respectivamente. Estas razões atômicas tem sido amplamente citadas como uma referência padrão para avaliar os nutrientes limitantes em corpos d'água (Ryding & Rast, 1989).

Segundo Hakanson (1984), a razão C:N em solos é igual a 20, em águas de rios e lagos é 48, em plantas terrestres é 15 e em plantas aquáticas é 9. Assim, pode-se dizer que em termos da razão C:N, os sedimentos da Billings mostraram uma composição intermediária entre plantas aquáticas, plantas terrestres e solos. As transformações biogeoquímicas que devem ocorrer nestes sedimentos pode ser uma das explicações para os altos valores desta razão ao longo do perfil do ponto B1 (campanha de junho/97). Nos sedimentos dos reservatórios de Pirapora e Rasgão, a razão C:N foi muito variável e, portanto, torna-se difícil estabelecer um parâmetro de comparação em termos da composição de C e N destes sedimentos. No reservatório de Barra Bonita nota-se que o ponto BB1 apresentou uma razão C:N próxima à composição de plantas aquáticas, enquanto que o ponto BB2, esta ficou próxima à composição de plantas terrestres e solos.

IV.9. A poluição recente no Sistema Tietê-Pinheiros: presença de metais pesados e nutrientes no material particulado.

Os resultados obtidos para a determinação dos sólidos totais em suspensão (STS) e para a taxa de sedimentação são apresentados na Tabela 29. O cálculo da taxa de sedimentação (Ts) foi feito com base na seguinte expressão:

$$T_s = STS \times V / A / T$$

onde:

Ts = taxa de sedimentação (g/m²/dia)

STS = sólidos totais em suspensão (g L⁻¹)

V (volume do tubo) = 2,21 L

A (área da boca do tubo) = 0,0157 m²

T = dias de exposição dos coletores

Tabela 29: Valores obtidos para STS e taxa de sedimentação nos pontos de amostragem do Sistema Tietê-Pinheiros (valores com estimativa do desvio padrão, n=3).

Ponto de amostragem	STS (g L ⁻¹) *	Taxa de sedimentação (g/m ² /dia) *
B1 – junho/97	0,74 ± 0,05	8,0 ± 0,6
B1 – março/98	2,31 ± 0,11	81 ± 4
B2 – junho/97	0,68 ± 0,04	8,7 ± 0,5
B2 – março/98	0,19 ± 0,04	6,6 ± 1,3
P1 – março/98	1,80 ± 0,05	64 ± 2
P2 – março/98	2,81 ± 0,09	132 ± 4
BB1 – março/98	0,350 ± 0,003	12,3 ± 0,1

* determinações em triplicata

Os valores apresentados na Tabela 29 evidenciam o intenso processo de sedimentação que está presente nos ambientes estudados, especialmente nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. As diferenças nos valores de STS entre as campanhas de junho/97 e março/98 no reservatório Billings devem-se principalmente às variações climáticas. O período da amostragem de março/98 foi marcado por chuvas constantes, o que aumentou consideravelmente a taxa de sedimentação nestes ambientes. O ponto B1 apresentou um valor muito elevado de STS, o que resultou numa alta taxa de sedimentação, devido aos bombeamentos do rio Pinheiros através da UEP, que ocorreram no período de março/98. Por outro lado, no ponto B2 estes valores foram bem menores, estando próximos nas duas campanhas de amostragem, que podem ser explicados pelo fato deste ponto ter sido locado no corpo central do reservatório, distante das áreas marginais, onde a taxa de sedimentação é predominantemente maior.

É importante mencionar que o aumento nas taxas de sedimentação resulta no aumento do processo de assoreamento destes ambientes. Pôde-se constatar a partir dos resultados da Tabela 29 que este processo é mais intenso nos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão e certamente vem diminuindo a capacidade de retenção de água nestes reservatórios por causa do excesso de sedimentos de fundo acumulados.

Na Figura 48 estão representados os resultados obtidos nas determinações analíticas das concentrações totais de nutrientes e metais nos materiais em suspensão e nos primeiros 2 cm dos perfis de sedimentos de fundo para os respectivos pontos de amostragem.

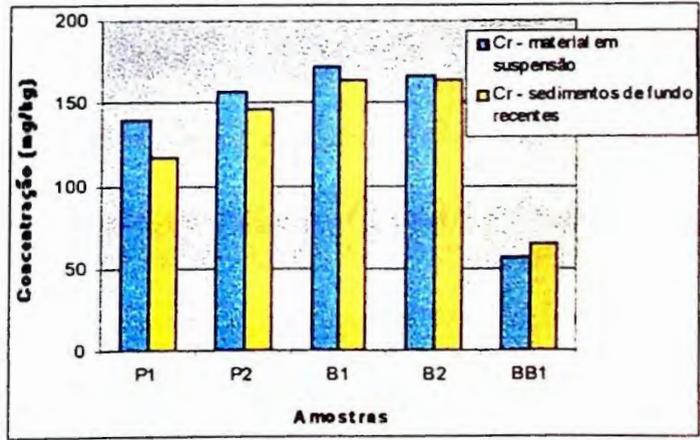
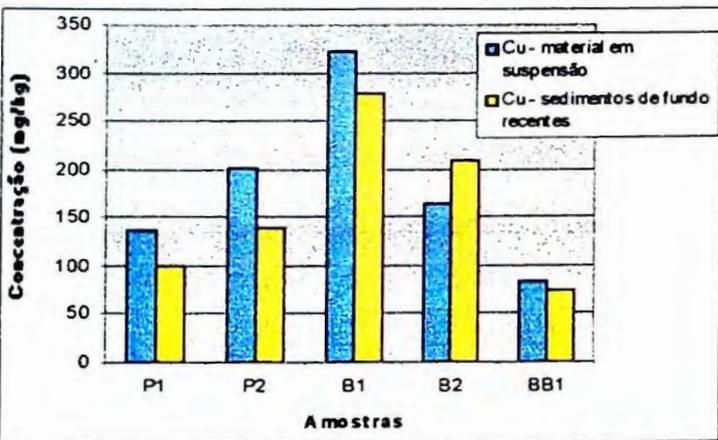
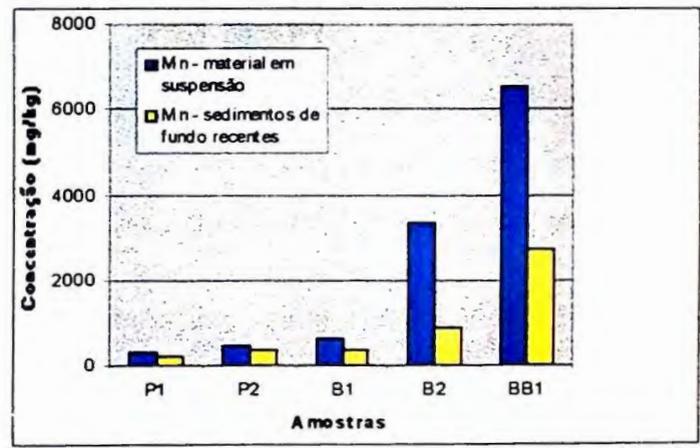
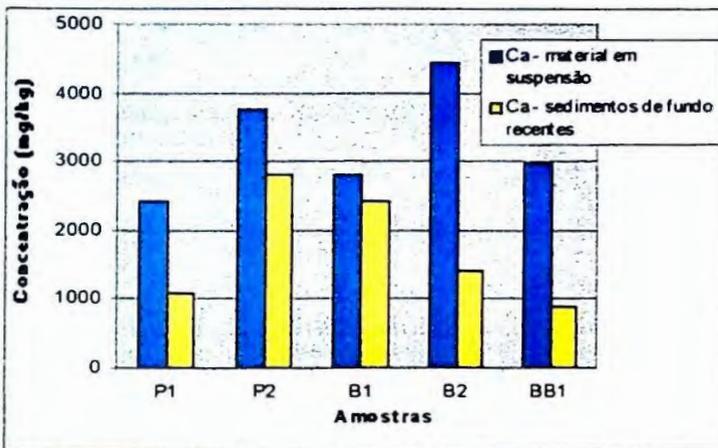
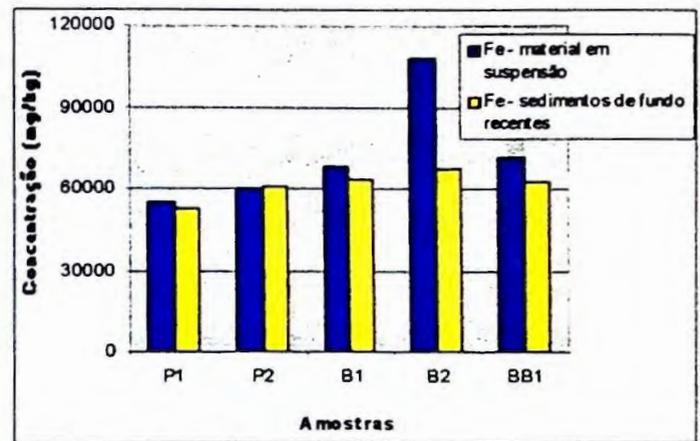
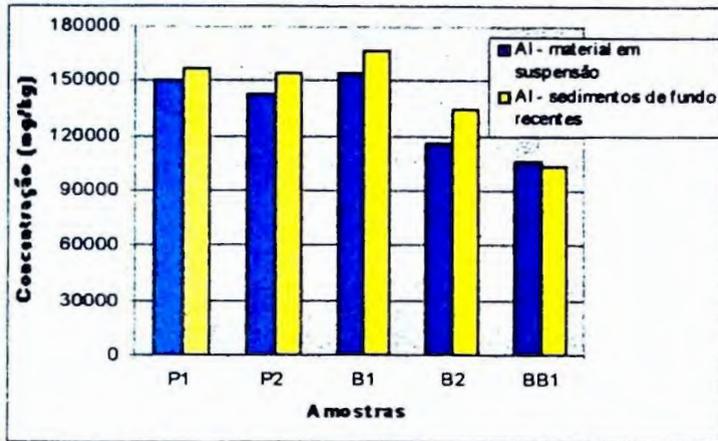


Figura 48: Concentrações totais de nutrientes e metais nos materiais em suspensão e dos 2 cm iniciais dos perfis de sedimentos para os respectivos pontos de amostragem.

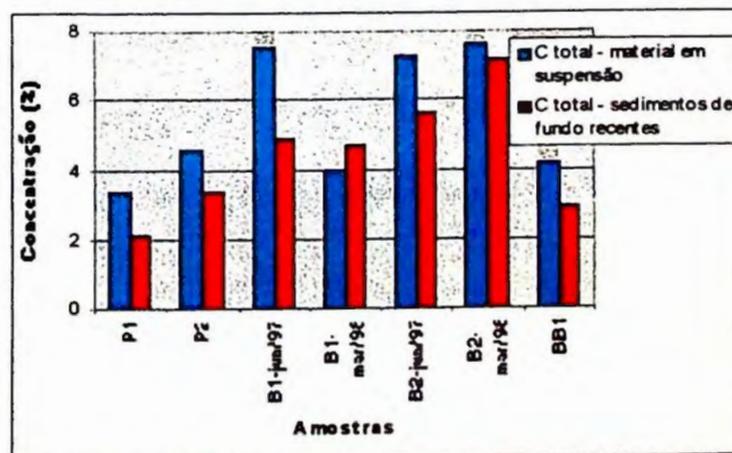
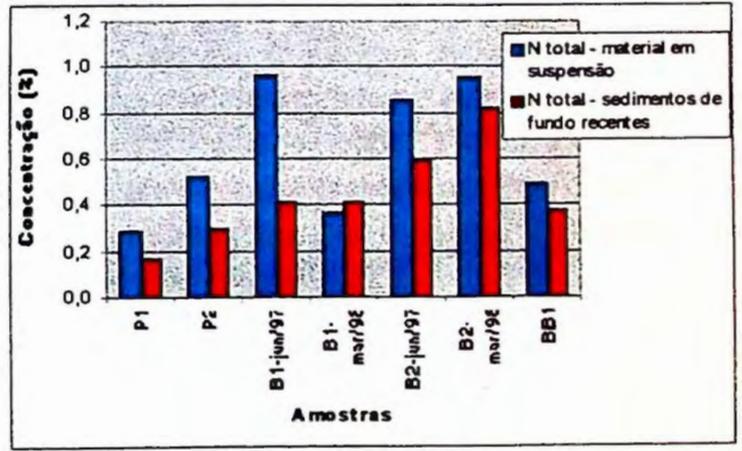
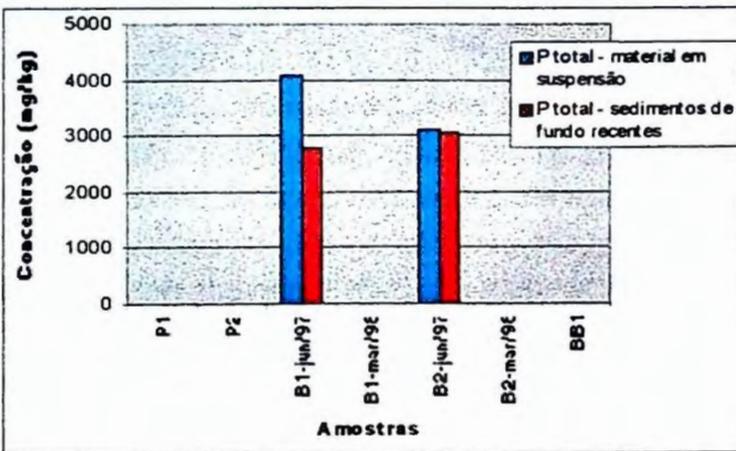
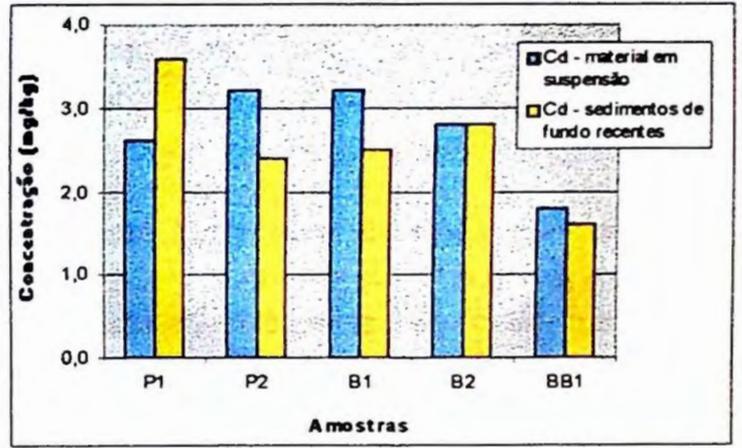
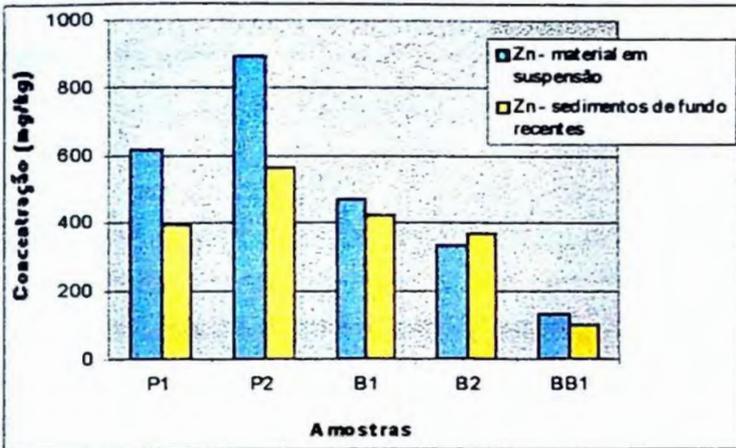
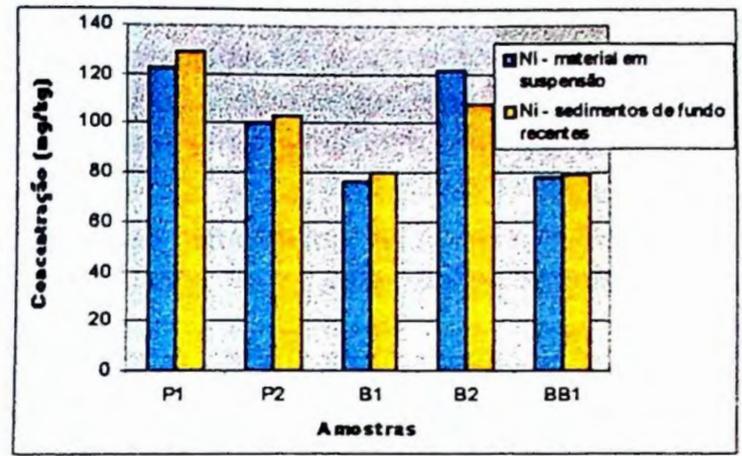
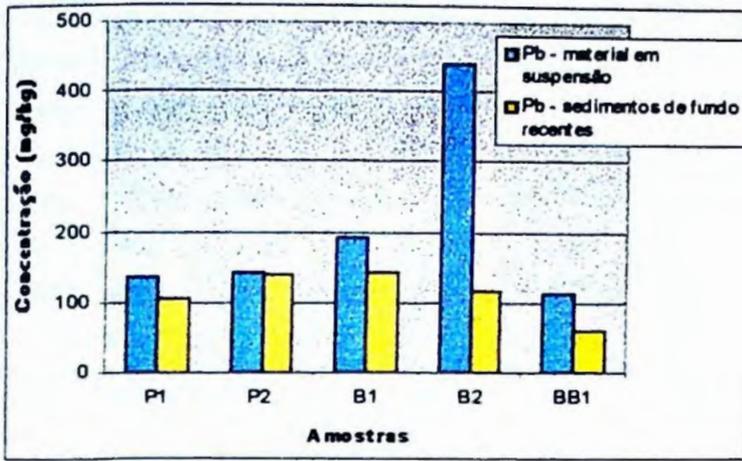


Figura 48: continuação.

Os resultados apresentados na Figura 48 mostram claramente os níveis de acumulação de metais e nutrientes nos sedimentos de fundo dos ambientes estudados. Os gráficos dos nutrientes evidenciam que o P que está sendo acumulado no ponto B1 é menor do que no ponto B2, embora exista uma quantidade maior de P no material em suspensão do ponto B1. Isto pode ser explicado pela maior intensidade no processo de mineralização da matéria orgânica logo no trecho inicial do reservatório Billings, na área próxima à UEP. As concentrações de C e N são bastante variáveis em todos os pontos de amostragem, sendo interessante notar que praticamente em todos os pontos existe uma quantidade maior destes elementos nos sedimentos em suspensão comparados aos sedimentos de fundo, ou seja, existem perdas de C e N para o ambiente (fases dissolvidas e biota aquática), antes da deposição dos sedimentos em suspensão até o fundo.

Quanto aos elementos Al, Fe, Mn e Ca, verifica-se que as concentrações totais de Al, em geral, são maiores nos sedimentos de fundo, indicando que este elemento, mesmo estando em solução, tende a ficar retido nos sedimentos de fundo. Os níveis totais de Fe são praticamente semelhantes tanto nos sedimentos em suspensão quanto nos de fundo em todos os pontos de amostragem, com exceção do ponto B2, no qual os sedimentos em suspensão mostram-se muito mais concentrados em Fe do que os sedimentos de fundo, o que deve ser um forte indicativo da presença deste elemento em solução como espécie química reduzida (Tabela 18). As concentrações totais de Ca em todos os pontos de amostragem foram superiores nos sedimentos em suspensão, mostrando que este elemento tem uma fase dissolvida importante. Os níveis totais de Mn também mostram uma similaridade com Fe, especialmente no ponto B2, sendo que no ponto BB1 estes níveis são extremamente elevados nos sedimentos em suspensão, o que sugere que o Mn deve assumir um papel importante em fases dissolvidas nas águas do reservatório de Barra Bonita (Tabela 18).

Comparando-se as concentrações totais dos metais pesados nos sedimentos em suspensão e de fundo, nota-se que os metais pesados tendem a se acumular nos sedimentos de fundo dos ambientes estudados (Figura 48). As concentrações totais de Ni e Pb nos sedimentos em suspensão foram maiores em relação aos sedimentos de fundo, principalmente no ponto B2. Cd e Cu mostram um comportamento similar para o ponto B1; Zn e Cu para o ponto P1 e Cd, Zn e Cu para o ponto P2. O comportamento inverso, ou seja, maiores concentrações totais nos sedimentos de fundo em relação aos sedimentos suspensos pôde ser constatado para Cd no ponto P1 e Cu no ponto B2, corroborando com os resultados da extração sequencial (Figura 36).

CAPÍTULO V

Conclusões

Tendo em vista os resultados apresentados neste trabalho de pesquisa pode-se concluir que:

- ⇒ Apesar dos ambientes abordados possuírem características peculiares a cada um, existe uma “inter-ligação” entre os mesmos, marcadamente verificada entre os reservatórios Billings e Pirapora, dada a similaridade das fontes poluidoras;
- ⇒ Pode-se dizer que nos ambientes onde os valores de E_H foram extremamente baixos, assim como os de OD, foi mais significativa a presença de espécies químicas reduzidas. Nas águas dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, o N predominou na forma amoniacal, onde também constatou-se os maiores valores de concentração de SVA, enquanto que nas águas do reservatório de Barra Bonita, a forma de N predominante foi o nitrato, sendo estas praticamente ausentes em SVA;
- ⇒ A presença de metais pesados (Cr, Pb, Cu, Ni e Zn) em maior quantidade nas águas de fundo do reservatório de Rasgão assim como as maiores concentrações de nutrientes nestas águas indicam uma maior contribuição de fontes poluidoras, principalmente esgotos do Município de Pirapora do Bom Jesus, além da carga poluidora proveniente da RMSP;
- ⇒ O método de extração seqüencial com abertura controlada em atmosfera de N_2 foi mais efetivo quando comparado ao tratamento com HCl para se avaliar a reatividade e as possíveis associações químicas dos metais pesados e fósforo nos sedimentos estudados;
- ⇒ O tratamento diferenciado com HCl mostrou a importância do controle das características originais das amostras para se verificar o potencial de mobilidade de metais pesados e fósforo em sedimentos;
- ⇒ A distribuição dos metais pesados indicou cargas de poluição intensa e recente em amostras de sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão. Isto foi evidenciado pela alta concentração de metais pesados, assim como pela extração significativa de Cu, Pb, Cd e Ni das fases solúveis em ácido e redutíveis, mesmo sob condições de anoxia. As altas concentrações de carbono orgânico e SVA destas amostras sugerem que os elementos acima devem ser extraídos predominantemente na terceira etapa da extração seqüencial, que ataca as frações oxidáveis do sedimento. Em amostras do reservatório de Barra Bonita, os metais apresentaram uma associação muito mais próxima da matriz sedimentar (fração residual);
- ⇒ Os resultados obtidos da extração simples com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas amostras de sedimentos anóxicos devem ser avaliados com cuidado, desde que seu risco potencial de contaminação pode ser subestimado em tal tratamento. Isto foi evidenciado pelo aumento da extratabilidade observado para todos os metais traço (com exceção do Cr e Ni) depois da secagem ao ar do sedimento, que é comum ocorrer com sedimentos dragados;

- ⇒ Os resultados obtidos indicaram um grau de contaminação elevado para Cd, Zn, Pb e Cu em sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Rasgão, enquanto que no reservatório de Barra Bonita, o grau de contaminação foi elevado especialmente para Cd;
- ⇒ Os conteúdos totais de metais pesados em perfis de sedimentos do reservatório Billings mostram uma queda acentuada, que pode ser principalmente o resultado da mudança nas regras operacionais do Sistema Tietê-Pinheiros, mas também o controle das fontes poluidoras por esgotos industriais. Em perfis de sedimentos do reservatório de Pirapora esta tendência de queda não é clara, pois a acumulação dos metais pesados refletem diretamente os períodos de maior fluxo de água poluída da RMSP para este reservatório;
- ⇒ O perfil de sedimentos do reservatório de Rasgão indica que outras fontes poluidoras estejam atuando diretamente no aumento do conteúdo total de metais totais nestes sedimentos, além da fonte principal advinda da RMSP, uma vez que com relação ao reservatório de Pirapora, a distribuição dos metais é muito diferente. Por outro lado, um comportamento muito semelhante ao perfil de sedimentos de Rasgão foi observado no reservatório de Barra Bonita, sugerindo que fontes de poluição difusas e processos de transporte de partículas finas seriam atuantes no acúmulo de metais pesados neste reservatório;
- ⇒ A distribuição das concentrações totais de nutrientes (C, N e P) em perfis de sedimentos de fundo apresentou variações acentuadas, principalmente no reservatório Billings e um comportamento bastante semelhante aos metais pesados nos reservatórios de Pirapora, Rasgão e Barra Bonita. Isto mostra que, pelo menos na área estudada do reservatório Billings, existem perturbações nos ciclos destes nutrientes que não acompanham o processo evolutivo da poluição devido ao bombeamento dos rios Pinheiros e Tietê através da UEP, mas que esgotos de origem urbana (especialmente de origem doméstica) devam estar contribuindo significativamente para elevação das cargas orgânicas ricas em nutrientes;
- ⇒ Os resultados obtidos para as concentrações totais de metais pesados em amostras de sedimentos em suspensão confirmam os altos níveis de acumulação destes elementos nos sedimentos de fundo dos ambientes estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abate, G.; J.C. Masini (1999): The use of potentiometric amalgam rircrodes for complexation studies of humic substances. *Química Nova*, 22: 661-665.
- Ackermann, F.; H. Bergmann; U. Schelchert (1983): Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – a question of grain-size: <20 μm versus <60 μm . *Environmental Technology Letters*, 4: 317-328.
- Ajayi, S.O.; G.W. VanLoon (1989): Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments. *The Science of the Total Environment*, 87/88: 171-187.
- Alloway, B.J.; D.C. Ayres (1997): Chemical Principles of Environmental Pollution. Chapman & Hall, Great Britain, 395p.
- American Public Health Association – APHA (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed., Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA.
- Andersen, J.M. (1976): An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Research*, 10: 329-331.
- Andreae, M.O. (1985): The emission of sulfur to the remote atmosphere. In “The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere” (J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O. Andreae, H. Rodhe, eds.), Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 5-25p.
- Appelo, C.A.J.; D. Postma (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, 536p.
- Barbanti, A.; M.H. Bothner (1993): A procedure for partitioning bulk sediments into distinct grain-size fractions for geochemical analysis. *Environmental Geology*, 21: 3-13.
- Barona, A.; I. Aranguiz; A. Elías (1999): Assessment of metal extraction, distribution and contamination in surface soils by a three steps sequential extraction procedure. *Chemosphere*, 39: 1911-1922.
- Belzile, N.; P. Lecomte; A. Tessier (1989): Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Science & Technology*, 23 (8): 1015-1020.
- Benjamin, M.M.; B.D. Honeyman (1992): Trace Metals. In “Global Biogeochemical Cycles” (S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, G.V. Wolfe, eds.), Academic Press, Great Britain, 317-352p.

- Bevilacqua, J.E. (1996): Estudos sobre a Caracterização Biogeoquímica e a Estabilidade de Amostras de Sedimentos do Rio Tietê, SP. Tese de doutorado apresentada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 171p.
- Bistrichi, C.A. (1982): Geologia do Sinclínório de Pirapora, SP. Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 92p.
- Bourg, A.C.M.; J.P.G. Loch (1995): Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In "Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments" (W. Salomons, W.M. Stigliani, eds.), Springer-Verlag, Germany, 87-102p.
- Branco, S.M. (1966): Estudo das condições sanitárias da Represa Billings. *Arquivos da Faculdade de Higiene*, 20 (2): 57-86.
- Buckley, D.E.; J.N. Smith; G.V. Winters (1995): Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. *Applied Geochemistry*, 10: 175-195.
- Caraco, N.; J. Cole; G.E. Likens (1990): A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry*, 9 (3): 277-290.
- Castro, N.; M.T. Martins (1984): Presença de bactérias nas espumas formadas no rio Tietê em Pirapora do Bom Jesus: ações visando diminuir o risco de contaminação da área urbana. *Revista DAE-SABESP*, 44 (138): 234-235.
- Cauwenberg, P.; A. Maes (1997): Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 68: 47-57.
- CETESB/SABESP (1999): Monitoramento Integrado das Bacias do Alto e Médio Tietê. Avaliação da qualidade – água, sedimentos e peixes. Relatório Interno da Unidade de Gerenciamento do Projeto Billings. CETESB, São Paulo, publicado em outubro/99.
- CETESB (1998): Programa de despoluição do Rio Tietê e Represa Billings: relatório de avaliação de 02/07/98. Relatório Interno, São Paulo.
- CETESB (1994): Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – 1993. São Paulo, 225p.
- CETESB (1993): Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo – 1992. São Paulo, 251p.
- CETESB (1992): Programa de despoluição do Rio Tietê e Represa Billings: relatório de avaliação de 05/03/92. Relatório Interno, São Paulo, 183p.
- CETESB (1985): Avaliação dos efeitos das regras operacionais do Alto Tietê no Reservatório Billings – março/85. Relatório Interno, São Paulo, 99p.

- CETESB (1984): Avaliação dos efeitos das regras operacionais do Alto Tietê no Reservatório Billings – outubro/84. Relatório Interno, São Paulo, 175p.
- Charlson, R.J.; T.L. Anderson; R.E. McDuff (1992): The Sulfur Cycle. *In* “Global Biogeochemical Cycles” (S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, G.V. Wolfe, eds.), Academic Press, Great Britain, 285-300p.
- Cooper, D.C.; J.W. Morse (1998): Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Science & Technology*, 32: 1076-1078.
- Danen-Louwerse, H.; L. Lijklema; M. Coenraats (1993): Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. *Hydrobiologia*, 253: 311-317.
- Davidson, C.M.; R.P. Thomas; S.E. McVey; R. Perala; D. Littlejohn; A.M. Ure (1994): Evaluation of a sequential extraction for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 291: 277-286.
- De Groot, A.J.; K.H. Zschuppe; W. Salomons (1982): Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. *Hydrobiologia*, 92: 689-695.
- Doelman, P. (1995): Microbiology of Soil and Sediments. *In* “Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments” (W. Salomons, W.M. Stigliani, eds.), Springer-Verlag, Germany, 31-52p.
- Duarte, M. (1996): Determinação de Nitratos e Nitritos em Leite e em Mistura com Soro. Dissertação de Mestrado apresentada na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 98p.
- Esteves, F.A., 1986. Identificação e caracterização de alguns grupos de represas do estado de São Paulo, com base na composição química dos seus sedimentos. *Ciência e Cultura*, 38: 540-545.
- Fernandes, H.M. (1997): Heavy metals distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environ. Pollut.*, 97: 317-325.
- Fiedler, H.D.L. (1995): Método Común de Extracciones Secuenciales de Metales en Sedimentos: Estudio Sobre la Preparación de un Material de Referencia Certificado. Tese de Doutorado apresentada na Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanha, 283 p.
- Fifield, F.W. (1995): The Analysis of Water. *In* “Environmental Analytical Chemistry” (F.W.Fifield, P.J.Haines, eds.). Blackie Academic & Professional, London, UK, 376-385p.
- Fizman, M.; W.C. Pfeiffer; L.D. Lacerda (1984): Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. *Environmental Technology Letters*, 5: 567-575.

- Forsberg, C. (1989): Importance of sediments in understanding nutrient cyclings in lakes. *Hydrobiologia*, 176: 263-277.
- Förstner, U. (1995): Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments. In "Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments" (W. Salomons, W.M. Stigliani, eds.), Springer-Verlag, Germany, 247-307p.
- Förstner, U.; W. Ahlf; W. Calmano (1993): Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Wat. Sci. Tech.*, 28 (8-9): 307-316.
- Förstner, U. (1977): Metal Concentrations in Freshwater Sediments – Natural Background and Cultural Effects. In "Interactions Between Sediments and Freshwater" (H.L. Golterman, ed.), Junk, The Hague, 94-103p.
- Galli, S. (1991): Vida – Outro Tietê. *Revista DAE-SABESP*, 161: 4-9.
- Gill, R. (1997): Modern Analytical Geochemistry. Addison Wesley Longman Limited, Essex, England, 329p.
- Gill, R.; M.H. Ramsey (1997): What a Geochemical Analysis Means. In "Modern Analytical Geochemistry" (R. Gill, ed.), Addison Wesley Longman Limited, Essex, England, 1-11p.
- Gran, G. (1952): Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, 77: 661-671.
- Hakanson, L. (1984): On the relationship between lake trophic level and lake sediments. *Water Res.*, 18 (3): 303-314.
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1981a) Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo, (Escala 1:500.000).
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1981b) Mapa Geológico do Estado de São Paulo. São Paulo, (Escala 1:500.000).
- Jahnke, R.A. (1992): The Phosphorus Cycle. In "Global Biogeochemical Cycles" (S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, G.V. Wolfe, eds.), Academic Press, Great Britain, 301-315p.
- Johnson, C.M.; H. Nishita (1952): Microestimation of sulfur in plant materials, soils, and irrigation waters. *Anal. Chem.*, 24: 736-742.
- Kersten, M.; U. Förstner (1995): Speciation of Trace Metals in Sediments and Combustion Waste. In "Chemical Speciation in the Environment" (A.M. Ure; C.M. Davidson, eds.), Blackie Academic & Professional, Great Britain, 234-275p.
- Kersten, M.; U. Förstner (1989): Speciation of Trace Metals in Sediments In "Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems" (G. Batley, ed.), CRC Press, Boca Raton, USA, 350p.

- Kersten, M.; U. Förstner (1986): Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Tech.*, 18: 121-130.
- Kheboian, C.; C.F. Bauer (1987): Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59: 1417-1423.
- Kubo, E. (1989): Autodepuração da Represa do Rio Grande (Complexo Billings, SP): Zooplâncton. Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 182p.
- Lamparelli, M.C.; M.L. Kuhlmann; M.C. Carvalho; M.E.P. Salvador; R.C. Souza; M.J.C. Botelho; M.P. Costa; M.C. Martins; P.M. Carvalho; R.P.A. Araújo; S.V. Buratini; E. Zanardi; M.I.Z. Sato; D.A. Roubiceck; G.U. Valent; P.F. Rodrigues; M.L. Hachich; M. Dibari; R.L.S. Curcio; A.P. Toledo Jr.; M.L. Lorenzetti; A.C. Truzzi; D. Navas-Pereira; C. Vargas-Boldrini (1996): Avaliação do Complexo Billings: comunidades aquáticas, água e sedimento (out/92 a out/93). Relatório Técnico CETESB, São Paulo, 53p +anexos.
- Laseras, P.L. (1991): Sedimentary phosphorus dynamics in epicontinental systems: a literature review. *Oecologia Aquatica*, 10: 113-125.
- Lee, G.F.; W. Rast; R.A. Jones (1978): Eutrophication of water bodies: insights for an age-old problem. *Environ. Sci. Techn.*, 12 (8): 900-908.
- Leenheer, J.A. (1994): Chemistry of Dissolved Organic Matter in Rivers, Lakes and Reservoirs. In "Environmental Analytical Chemistry" (F.W. Fifield; P.J. Haines, eds.), Blackie Academic & Professional, London, UK, 195-221p.
- Legg, J.O.; C.A. Black (1955): Determination of organic phosphorus in soils: II ignition method. *Soil Science Society Proceedings*, 19: 139-143.
- Li, X.; O.W.H. Wai; Y.S. Li; B.J. Coles; M.H. Ramsey; I. Thornton (2000): Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geoch.*, 15: 567-581.
- Luoma, S.N.; G.W. Bryan (1981): A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *The Science of the Total Environment*, 17: 165.
- Maffei, R. (1989): As águas revoltas. Análise técnica e histórica das enchentes em São Paulo. *Revista Memória*, 5: 24-34.
- Maine, M.A.; J.A. Hammerly; M.S. Leguizamon; M.J. Pizarro (1992): Influence of the pH and redox potential on phosphate activity in the Parana Medio system. *Hydrobiologia*, 228: 83-90.
- Madigan, M.T.; J.M. Martinko; J. Parker (1997): Biology of Microorganisms. 8th ed., Prentice-Hall International, USA, 986p.

- Manahan, S.E. (1993): *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Michigan, USA, 844p.
- Masini, J.C. (1994): The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid-base properties of diluted solutions of humic substances. *Talanta*, 41 (8): 1383-1389.
- McEldowney, S.; D.J. Hardman; S. Waite (1993): *Pollution: Ecology and Biotreatment*. Addison Wesley Longman, Malaysia, 322 pp.
- Merian, E. (1991): *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, New York, 1438p.
- Miller, J.C.; Miller, J.N. (1988): *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Limited, Chichester, W. Sussex.
- Modesto, R.P. (1999): *Uso e Ocupação do Solo e sua Influência na Formação de Depósitos Sedimentares e Assoreamento na Bacia da Represa Billings*. Dissertação de Mestrado apresentada na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, 174p.
- Morgan, J.J.; W. Stumm (1991): Chemical Processes in the Environment, Relevance of Chemical Speciation. *In* "Metals and Their Compounds in the Environment" (E. Merien, ed.), VCH Publishers, Germany, 67-103p.
- Morris, J.C.; W. Stumm (1967): *In* "Advanced in Chemical Series", 67 (R.F. Gould, ed.), ACS.
- Mortimer, C.H. (1942): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*, 30: 147-201.
- Mortimer, C.H. (1941): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*, 29: 280-329.
- Müller, G. (1979): Schwemetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit. *Umschau Wiss Tech.*, 79: 778-783.
- Murphy, J.; J.P. Riley (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Nabhan, N.M.; J.C. Derísio; R.M. Abreu (1987): O Alto Tietê e a Represa Billings. Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, período de 20 a 25/09/87, 24p.
- Oliveira, G.F. (1998): *Considerações sobre Espécies Químicas Presentes em Amostras de Água de Compartimentos da Represa Billings*. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 163p.
- Piper, D.Z. (1971): The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochim. et Cosmochimica Acta*, 35: 531-550.

- Provini, A.; G. Premazzi (1985): The role of internal loadings. EWPVA Int. Congr. Lake Pollution and Recovery, Rome, April, 1985. Proceedings, 71-82p.
- Psenner, R.; Pucsko, R. (1988): Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 30: 43-59.
- Quevauviller, Ph.; A.M. Ure; H. Muntau; B. Griepink (1993a): Improvement of analytical measurements within the BCR-Programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 129-134.
- Quevauviller, Ph.; G. Rauret; B. Griepink (1993b): Single and sequential extraction in sediments and soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 231-235.
- Ramsey, M.H. (1997): Sampling and Sample Preparation. In "Modern Analytical Geochemistry" (R. Gill, ed.), Addison Wesley Longman Limited, Essex, England, 12-28p.
- Ryding, S.O.; W. Rast (1989): The control of eutrophication of lakes and reservoirs. The Parthenon Publishing Group, Paris, 309p.
- Santos, J.L.; J.C. Derísio; E.G. Agudo (1985): Problemática de espumas e odores em Pirapora do Bom Jesus. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, realizado em Maceió-AL, 13, 16p.
- Shafer, A. (1985): Fundamentos de Ecologia e Biogeografia das Águas Continentais. Ed. da Universidade, Porto Alegre, 532p.
- Silva, I.S. (1996) Distribuição Vertical e Fracionamento Químico de Fósforo em Sedimentos do Rio Tietê (Região de Pirapora do Bom Jesus, SP). Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo, 65p.
- Silva, I.S.; J.C. Masini; G. Abate (2000a): Single and sequential extraction of heavy metals in bottom sediments of Tietê-Pinheiros System in São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry* (em andamento).
- Silva, M.S.S.P.; I.S. Silva; G. Abate; J.C. Masini (2000b): Spectrophotometric determination of sulfide by sequential injection analysis using the methylene blue chemistry. Determination of acid volatile sulfide (AVS) in river sediments. *Talanta* (no prelo).
- Simpson, S.L.; C.A. Simon; G.E. Batley (1998): Effect of short term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 620-625.
- Sonzogni, W.C.; S.C. Chapra; D.E. Armstrong; T.J. Logan (1982): Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *J. Environ. Qual.*, 11 (4): 555-563.

- Stoddard, J.L. (1994): Long-Term Changes in Watershed Retention of Nitrogen. *In* "Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs" (L.A. Baker, ed.). Advances in Chemistry Series 237, Washington, USA, 223-284p.
- Tessier, A.; P.G.C. Campbell; M. Bisson (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- Thomas, R.L. (1969): A note on the relationship of grain size, clay content, quartz and organic carbon in some lake Erie and lake Ontario sediments. *J. Sed.*, 39: 803-808.
- Thomas, R.P.; A.M. Ure; C.M. Davidson; D. Littlejohn; G. Rauret; R. Rubio; J.F. Lopez-Sanches (1994): Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta.*, 286: 423-429.
- Turekian, K.K.; K.H. Wedepohl (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 32: 175-192.
- Ure, A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau and B. Griepink (1993a): Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.
- Ure, A.M.; R.P. Thomas; D. Littlejohn (1993b): Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 65-84.
- Van Eck, G.T.M. (1982): Forms of phosphorus in particulate matter from the Hollands Diep/Haringvliet, The Netherlands. *Hydrobiologia*, 92: 665-681.
- Vollenweider, R.A. (1985): Phosphorus, the key element in eutrophication control. Proceedings of the International Conference Management Strategies for Phosphorus in the Environment (J.N. Lester; P.W. Kirk, eds.), Selper, London, 1-10p.
- Wallmann, K.; M. Kersten; J. Gruber; U. Förstner (1993): Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 187-200.
- Ward, N.I. (1995): Trace Elements. *In* "Environmental Analytical Chemistry" (F.W. Fifield; P.J. Haines, eds.). Blackie Academic & Professional, London, UK, 320-351p.
- Webb, J.S.; S. McGinness; H.M. Lappin-Scott (1998): Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *J. Applied Microbiology*, 84: 240-248.
- Wetzel, R.G. (1975): Limnology. W.B. Saunders, Philadelphia, 743p.
- World Health Organization – WHO (1982): Euro-Reports and Studies n° 61, Micropollutants in River Sediments, Copenhagen.

- Xavier, M.B. (1979): Contribuição aos Estudos da Variação Sazonal do Fitoplâncton na Represa Billings. Dissertação de Mestrado apresentada na Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 157p.
- Young, T.C.; J.V. De Pinto (1982): Algal-availability of particulate phosphorus from diffuse and point sources in the lower Great Lakes basin. *Hydrobiologia*, 91: 111-119.
- ZoBell, C.E. (1946): Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrology and Geology*, 30: 447-513.