

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Considerações sobre espécies químicas presentes em
amostras de água de compartimentos da
Represa Billings

Gisele de França Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Massaro

Tese de Doutorado

DEDALUS - Acervo - CQ



30100002434

Ficha Catalográfica

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

Oliveira, Gisele de França

O48c Considerações sobre espécies químicas presentes em amostras de água de compartimentos da Represa Billings / Gisele de França Oliveira. -- São Paulo, 1998.
163p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Massaro, Sérgio

1. Química ambiental 2. Quimiometria 3. Água : Poluição
4. Ecologia urbana I. T. II. Massaro, Sérgio, orientador.

540amb CDD

Dedico este trabalho àqueles que não reprimem o instinto ancestral da solidariedade, o que tornou possível nossa sobrevivência no Planeta Terra; aliás como aconteceu também com outros primatas. A solidariedade é uma estratégia da Natureza

“Considerações sobre Espécies Químicas Presentes em Amostras de Água de Compartimentos da Represa Billings”

GISELE DE FRANÇA OLIVEIRA

**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. SÉRGIO MASSARO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)**

**Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR ROCHA
IQ - UNESP - Araraquara**

**Profa. Dra. MARIA CRISTINA SOLCI
DQ - UEL**

**Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ
IPEN - SP**

**Profa. Dra. ROSALINDA CARMELA MONTONE
IO - USP**

**SÃO PAULO
10 DE DEZEMBRO DE 1998**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha gratidão a estas pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho:

Especialmente ao Prof Dr Sérgio Massaro, meu orientador, que além de muita paciência, também ensinou-me a ter uma visão holística dos problemas relacionados ao meio ambiente;

À Equipe do Departamento de Amostragem de Águas da CETESB, que nos contemplou com sua experiência profissional para a coleta de nossas amostras de água;

À Profa Dra Lílian R. Franco de Carvalho, que abriu as portas de seu Laboratório de Estudos do Meio Ambiente, no Instituto de Química, para a análise das amostras. À Profa Dra Maria Encarnación Velasquez Iha, que sempre nos acudiu nos momentos difíceis;

Ao Dr Jorge Moreira Vaz, pela amizade, competência e por ter respondido a inúmeras *perguntinhas de farmacêutica*, durante a realização das análises das amostras;

À Larisse Montero, à Denise Kazue Ouchi e à Andrea Lúcia Rezenini pela inestimável assessoria no uso de aplicativos de informática;

À Maria de Lourdes S.A Seixas pelo empréstimo dos equipamentos portáteis da WTW®;

À Sonia Nam e à Rosana Astolfo, do IAG-USP, que tornaram possível a análise dos cátions;

À Karen Soraya Garcia Marquez pela Análise dos Clusters com o *SPSS*;

Ao Marcelo Solitrenick pelo empréstimo do excelente material bibliográfico sobre a Represa Billings;

Ao José Soares pelas frutíferas discussões acadêmicas sobre o tema;

Aos amigos Patrícia, Horácio, Cristiane, Simone e Milton, pelos bons momentos de carinho; e

Ao CNPq e ao Conselho Britânico pelas bolsas de estudo recebidas para a minha formação acadêmica.

A todos, muito obrigada.

RESUMO

A cidade de São Paulo vive um conflito entre a exploração dos seus recursos hídricos, a ocupação do solo e a proteção aos seus mananciais. A Represa Billings é um corpo d'água estratégico como manancial de abastecimento para a região metropolitana de São Paulo, porém sofre os efeitos da incompatibilidade dos usos múltiplos de suas águas: o de gerar energia elétrica em Cubatão, depurar os despejos da área metropolitana de São Paulo, proporcionar lazer e recreação, fornecer água para o abastecimento público, e manter a vida aquática para a pesca artesanal.

Como objeto de estudo neste trabalho, foram selecionadas algumas das espécies químicas presentes nas águas da Represa Billings que pudessem caracterizar não só as fontes de poluição, mas também as interações com a biota aquática, tendo-se em mente uma perspectiva ecológica de controle da poluição.

As amostras de águas superficiais foram colhidas em dois períodos distintos: quente/chuvoso (janeiro e março) e frio/estiagem (novembro e maio), acompanhando-se quatro das campanhas de rotina da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), nos pontos da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas da Bacia do Reservatório Billings, localizados em dois compartimentos, o canal central (recepção de esgotos da RMSP) e o braço do Rio Grande (captação de água para abastecimento).

Procedeu-se à determinação de F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , acetato e formiato na fase dissolvida (não retida em filtro de $0,45\mu m$), com a técnica cromatográfica de troca iônica com supressão química e detecção condutimétrica. As leituras de pH, oxigênio dissolvido, condutividade, sólidos totais dissolvidos e de temperatura foram obtidas em campo com equipamentos portáteis da WTW®. Carbono orgânico total e carbono inorgânico foram quantificados com o uso da técnica de combustão catalítica e detecção no infravermelho.

Com o auxílio de métodos estatísticos multivariados, estas espécies químicas sinalizaram as fontes difusas de poluição, a participação da biota aquática para manter a homeostase do ecossistema, e os efeitos da perturbação química causada pela entrada dos despejos domésticos e industriais na Represa Billings.

ABSTRACT

One of the most crucial problems facing São Paulo is related to the conflict between exploitation of hydric resources, land use and protection to the watersheds as well. Billings Reservoir is a strategic aquatic ecosystem in the metropolitan area of São Paulo. However it suffers from many incompatibilities on account of multiple water uses such as electric power generation, estabilization of sewage discharges, recreation, water public supply and the preservation of aquatic life eventually.

The present work has attempted to ascertain some of the chemical species dissolved in its waters suitable for characterizing not only pollution sources but also their interactions between aquatic biota, thus bearing in mind an ecological perspective of pollution control in this area.

Surficial water samples were taken up in January and March (hot rainy season) and in November and May (cold dry season) during some of the CETESB (The State Company for Environmental Technology and Sanitation) monitoring surveys to water quality assessments. This governmental agency maintains a monitoring network which accounts for five sampling sites from two compartments in Billings Reservoir, namely main channel (receiving metropolitan sewage discharges) and Rio Grande Reservoir (abstraction of drinking water).

Measurements were made for F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , acetate and formate in dissolved form ($0,45\mu m$) by ion chromatography with chemical suppression and conductimetric detection ; pH, dissolved oxygen, total dissolved solids, conductivity and temperature were measured in field; total organic carbon and inorganic carbon were analyzed by the catalytic combustion-infrared method.

Multivariate statistical methods have helpfully assisted to point out the interrelations of algal blooms and chemical perturbations caused by human activities. We concluded that sewage inputs from diffuse sources are still posing threat to the Billings Reservoir, particularly due to human settlements in the watershed.

CONTEÚDO

<i>1. INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2. A PROBLEMÁTICA RELACIONADA À OFERTA DE ÁGUA PARA A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO</i>	<i>8</i>
2.1. Uma nova política de proteção aos mananciais no Estado de São Paulo: a Lei Estadual nº 9866/97	8
2.2. As invasões em áreas protegidas da Bacia da Represa Billings	17
2.3. Os sistemas produtores de água para a Região Metropolitana de São Paulo	23
2.4. Uma breve apresentação do Projeto de Despoluição do Rio Tietê	28
<i>3. PERSPECTIVA ECOLÓGICA NA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS</i>	<i>31</i>
3.1. A composição química das águas superficiais	31
3.2. Os processos biológicos que afetam a composição das águas superficiais	35
3.3. Susceptibilidade dos ecossistemas aquáticos às perturbações químicas causadas pelas atividades humanas	44
3.4. Os nutrientes e a eutrofização	49
<i>4. PARTE EXPERIMENTAL</i>	<i>52</i>
4.1. Estratégia de amostragem e determinações de campo	52
4.2 Método cromatográfico de troca iônica com supressão química	63
4.2.1. Soluções, equipamento e acessórios	63
4.2.2. Condições cromatográficas para a separação	64
4.2.3. Preparo da curva de referência	65
4.3. O analisador de carbono - Dorhmann DC-85	65
4.4. Tratamento estatístico dos dados ambientais	66

<i>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	68
5.1. Otimização das condições cromatográficas para a análise dos ânions	68
5.2. Aplicação do método analítico às amostras de água superficial da Represa Billings	75
5.3. Interpretação dos resultados analíticos no contexto ambiental	94
5.3.1. Considerações sobre as espécies químicas presentes nas amostras de águas superficiais da Represa Billings	94
5.3.2. Relatórios da Rede de Monitoramento da CETESB como uma base de dados	126
<i>6. CONCLUSÕES</i>	153
<i>7. RECOMENDAÇÕES</i>	156
<i>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	157

1. INTRODUÇÃO

A água, apesar de ser um recurso natural renovável, tem-se transformado cada vez mais num recurso finito e escasso. O problema da disponibilidade de água tornou-se preocupante em virtude das transformações demográficas. Enquanto que nos países em desenvolvimento, um em cada três habitantes vivia nas cidades em 1980, estima-se para o ano de 2025 que 60% desta população será urbana, e deste total, 80% estará concentrada nos bairros periféricos de condições precárias. Atualmente, a ONU estima a população urbana mundial em 1,192 bilhões, da qual 28% está abaixo da linha de pobreza (*Jacobi, 1996*).

Em países com alta concentração urbana, como o Brasil, o descaso com o equacionamento do saneamento básico e ambiental está afetando diretamente a qualidade de vida. A degradação dos recursos hídricos ocorre tanto pela poluição quanto pela apropriação não planejada dos recursos naturais.

A poluição nos corpos d'água origina-se de quatro fontes principais: despejos domésticos, principais agentes de introdução de compostos orgânicos biodegradáveis nos sistemas aquáticos; despejos de águas residuárias industriais, variando tanto em volume quanto em composição; fertilizantes, praguicidas e herbicidas aplicados nos solos agricultáveis e levados pelas águas das chuvas aos rios e lagos; e as águas de escoamento superficial das cidades (deflúvio urbano).

A elevada demanda pela água e a sua baixa disponibilidade, com a crescente deterioração das fontes em função da inércia e da falta de integração dos programas governamentais, têm provocado inúmeros conflitos de interesse. A fragilidade e insipiência dos instrumentos de planejamento ambiental e a aplicação isolada de instrumentos normativos impedem a implementação de um sistema abrangente de gestão dos recursos hídricos. Trata-se de assunto de grande complexidade que extrapola os problemas específicos, abrangendo questões relacionadas ao uso do solo, aos determinantes socio-políticos e institucionais e aos agentes econômicos,

com interesses contraditórios (*Brega Filho e Bombonato, 1993 [a]; Brega Filho e Bombonato, 1993 [b]; Jacobi, 1996*).

A Represa Billings foi construída com o barramento do Rio Grande ou Jurubatuba pela Light & Power Tramway Company, no final dos anos 20, para aumentar a capacidade geradora de energia elétrica para a cidade de São Paulo, cuja concepção consistia na reversão das águas dos rios próximos à capital e seu aproveitamento no grande desnível da Serra Mar, a cerca de 700 m, na Usina Hidrelétrica de Henry Borden em Cubatão (*Maffei, 1989*).

Em fins da década de 30, foi iniciado o esquema de reversão das águas do Rio Pinheiros, afluente do Rio Tietê, para o interior do reservatório. Na década de 50, numa última etapa de ampliação do sistema de reversão, as águas do Rio Tietê, já poluídas pelos despejos, também foram revertidas para o reservatório, através do canal do Rio Pinheiros (*Maffei, 1989*).

A deterioração do Complexo Billings acentuou-se desde então, quando passou a receber os despejos de toda a região metropolitana de São Paulo. Uma pequena parcela dos despejos sofre tratamento primário nas estações de tratamento de esgotos (ETEs) de São Mateus, Vila Leopoldina e Pinheiros, pouco interferindo na melhoria da qualidade de seus corpos d'água

Os esgotos despejados nos Rios Tietê e Pinheiros destinam-se ao Complexo Billings ou ao Reservatório de Pirapora, em proporções que variam com as regras operacionais do Sistema Alto Tietê (*CETESB, 1996 b*).

Atualmente, a usina Henry Borden tem capacidade para abastecer 8% da necessidade de energia do Estado de São Paulo, porém a reversão das águas do Rio Pinheiros para o Reservatório Billings foi suspensa em 1992, através de dispositivo legal, o artigo 46 das Disposições Constitucionais Transitórias da Resolução Conjunta SMA/SES n°3 de 4 de setembro de 1992. Constitui-se exceção a essa medida o controle das enchentes na região metropolitana, quando parte das águas do

Rio Tietê são bombeadas para a Represa Billings através da estação elevatória de Pedreira (Garagnani, 1996).

O poder público encontra-se em um grande impasse diante das pressões para reverter-se ou não as águas do Rio Tietê pelo canal do Rio Pinheiros para a Represa Billings: o movimento ambientalista reivindica a utilização da Represa Billings somente como manancial de abastecimento (Braço do Rio Grande e Braço do Taquacetuba), recreação e lazer, sendo contrário ao bombeamento; o polo industrial de Cubatão na Baixada Santista precisa de água para abastecimento e geração de energia; as cidades do Médio Tietê não querem receber os despejos da cidade de São Paulo, portanto favoráveis à reversão; e a cidade de São Paulo necessita do bombeamento esporádico das águas poluídas para a represa para controlar as vazões do Alto Tietê durante as fortes chuvas de verão (Abreu, 1990; Faria, 1996; Garagnani, 1996; Rosa, 1996).

Por estar em uma das regiões de maior índice pluviométrico do Estado de São Paulo, o uso prioritário para a represa deveria ser o abastecimento de água para a região metropolitana, que já era crítico em 1996, segundo o posicionamento do Secretário de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras de São Paulo (Rosa, 1996).

Porém, a má qualidade das águas no sistema Billings não está associada somente à poluição industrial ou ao bombeamento das águas do poluído Rio Pinheiros nos períodos de chuvas, mas também ao grande contingente populacional, ao redor de 350 mil pessoas que habita irregularmente suas margens, despejando cerca de 1000 toneladas por dia de dejetos não tratados, através de ligações clandestinas. Se por um lado toda essa quantidade despejada na Represa Billings coloca em risco o abastecimento de água na região metropolitana, por outro afeta diretamente a qualidade de vida da população que se aglomera ao redor da represa (Teixeira 1996; Tella e Silva 1996).

Com a construção da barragem na Rodovia Anchieta em 1981, separando o canal central da Billings das águas do Reservatório do Rio Grande, a qualidade das águas deste último melhorou para a captação da SABESP. Nos estudos posteriores no início dos anos oitenta, mostrava-se que ocorria uma diluição destes íons no sentido nascente-barragem (Rio Grande-captção), corroborando a hipótese que de fato a separação física em compartimentos era uma boa alternativa para manter a qualidade das águas (Maier et al, 1986; Takino e Maier, 1986).

A despeito deste mecanismo para evitar a mistura de águas mais limpas com as poluídas, apenas a separação física das águas não resolve o problema, pois as fontes difusas locais, como o despejo de efluentes domésticos *in natura*, a entrada de solo carregado pelas chuvas, após a retirada da cobertura vegetal para loteamentos irregulares no entorno, descargas acidentais de águas residuárias de origem industrial, também comprometem a qualidade de suas águas.

Os ecossistemas aquáticos em geral demonstram sinais e sintomas de estresse biológico e de alterações em sua capacidade de adaptação e autodepuração. Esta capacidade biológica pode chegar a um ponto de não-retorno ao estado de equilíbrio natural, o que é evidenciado pelo aumento na frequência de florações de algas, crescimento excessivo de macrófitas às margens e a desoxigenação das águas mais profundas, desencadeados pelo enriquecimento das águas com muita matéria orgânica e nutrientes (compostos de nitrogênio e fósforo), processo conhecido por eutrofização (Andrews et al, 1996; Berner e Berner, 1987; Branco, 1986; Esteves e Barbosa, 1986; Hutchinson 1973).

O *tapete verde* de algas sobre a superfície da água impede a entrada de luz e de oxigênio nas camadas inferiores, perturbando o estado de equilíbrio já estabelecido do ecossistema (homeostase). As variações da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do dia podem resultar em anóxia noturna, causando a morte dos peixes. Também durante a decomposição deste excedente de algas, quantidades apreciáveis de oxigênio são consumidas (Stumm e Morgan, 1981).

O aumento da concentração de nutrientes implica não só o aumento da densidade de algas, mas também alterações qualitativas, como o surgimento de novas espécies e o desaparecimento de outras. Nos meses mais quentes do ano, observa-se alta densidade de algas, sobretudo as algas azuis (cianofíceas) dos gêneros *Oscillatoria sp*, *Microcystis sp*; *Anabaena sp* e *Aphanizomenon sp*, que ostentam florações características do processo de eutrofização artificial (causada pelo homem), (Branco, 1986; Esteves e Barbosa, 1986).

Ao atingir esse estágio, a água do reservatório torna-se imprópria para o abastecimento, especialmente pela alta quantidade de substâncias tóxicas e malcheirosas, excretadas pelas algas e persistentes mesmo depois da aplicação dos tratamentos mais sofisticados, além de poder causar entupimento dos filtros de areia nas estações de tratamento de água (Branco, 1986).

Neste ponto, com o que já foi comentado, surge a indagação: quando a Represa Billings terá exaurido a sua capacidade de autodepuração, detonando uma *bomba relógio química* ? Haveria parâmetros físico-químicos e químicos que pudessem detectar precocemente este momento no qual o ecossistema aquático alcançasse o seu ponto de saturação ?

O monitoramento da qualidade das águas superficiais da Represa Billings é realizado com o intuito de se ter séries históricas dos parâmetros físicos, químicos e dos resultados dos testes de toxicidade ao longo dos anos, através de uma rede básica de amostragem. É uma exigência legal atribuída à CETESB para que sejam realizadas as análises e os resultados são publicados anualmente, nos Relatórios da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, de acesso público.

A abrangência deste exercício é o de fornecer dados para a tomada de decisões nas esferas governamentais. Os objetivos do monitoramento devem ser cumpridos, que em última instância, são o de promover políticas de gerenciamento dos recursos hídricos a longo prazo.

Através da Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, os valores encontrados com o monitoramento são comparados com os padrões de qualidade recomendados para os respectivos usos preponderantes a que as águas se destinam.

As águas da Bacia da Represa Billings são classificadas como da classe 2, ou seja, são aquelas destinadas ao abastecimento público, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui, natação e mergulhos); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

São estabelecidos padrões máximos para alguns dos parâmetros para que estas águas sejam classificadas como de classe 2: pH (intervalo de 6,0 a 9,0); oxigênio dissolvido (5mg/L); DBO_{5,20} (5mg/L); coliformes fecais (1000 NMP/100mL); fenol (0,001mg/L); fosfato total (0,025mg/L); turbidez (100 UNT); bário (1,00 mg/L); cádmio (0,001mg/L); chumbo (0,03mg/L); cobre (0,02mg/L); cromo (0,05mg/L); níquel (0,025mg/L); mercúrio (0,0002mg/L); zinco (0,18mg/L); nitrogênio amoniacal (0,50mg/L); resíduo filtrável (500 mg/L); coliformes totais (5000 NMP/100mL); manganês (0,1mg/L); cloreto (250mg/L); surfactantes (0,5mg/L); nitrogênio nitrato (10mg/L); e nitrogênio nitrito (1mg/L).

Observando-se mais atentamente estes Relatórios da Qualidade das Águas Interiores percebe-se que mais informações poderiam ser extraídas, além da usual conduta de comparação dos resultados do monitoramento com os padrões acima citados, que muitas vezes são tão restritivos que os contaminantes só podem ser detectados com o uso de equipamentos sofisticados, nem sempre disponíveis na maioria dos laboratórios de rotina.

Existem interrelações entre os trinta e três parâmetros físico-químicos e biológicos monitorados pela CETESB, por exemplo, picos de concentração de ferro e

oxigênio dissolvido nos meses das chuvas; associação entre os teores de cádmio e zinco, teores de cloreto e de valores de condutividade altamente correlacionados; mercúrio e turbidez relacionados; nítida correlação entre pH e oxigênio dissolvido, entre outras (CETESB, 1994; CETESB, 1996 b).

Certamente estas correlações não são fortuitas, existe uma estrutura lógica nestes eventos, que é tanto a da simultaneidade dos despejos nas águas da Represa quanto das reações da biota aquática à entrada deste material alóctone.

Estas observações serviram de motivação para gerar um conjunto de dados, aplicar modelos estatísticos e então propor uma linha de raciocínio para a interpretação dos resultados obtidos.

Pensou-se também que o conjunto de variáveis escolhido deveria expressar as principais fontes de poluição às águas da Represa Billings: os despejos domésticos e as águas residuárias industriais. A precipitação atmosférica foi considerada de importância secundária quando comparada à carga de material terrestre que aflue para a bacia de drenagem da represa.

O objetivo desta tese é o de fornecer subsídios para discussões a respeito do impacto da ocupação do solo no ecossistema da Represa Billings, fazendo-se uma análise integrada dos dados gerados neste trabalho com os dados da CETESB, contidos em seus Relatórios de Qualidade das Águas Interiores para os anos de 1993 e 1995.

A hipótese a ser testada é se as espécies químicas escolhidas para este trabalho experimental sinalizam a influência das atividades humanas sobre a biota aquática.

2. A PROBLEMÁTICA RELACIONADA À OFERTA DE ÁGUA PARA A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

2.1. Uma nova política de proteção aos mananciais no Estado de São Paulo - a Lei Estadual nº 9866/97

Para a elaboração desta seção, foram consultados tanto o Relatório Final de 1996 da Comissão Especial para a Revisão da Lei de Proteção aos Mananciais ¹, quanto o documento explicativo sobre a Lei de Proteção das Bacias Hidrográficas dos Mananciais de Interesse Regional do Estado de São Paulo ², preparado pela Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SMA).

É conhecida a escassez dos recursos hídricos da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), face à sua localização que compreende ou está próxima a regiões de cabeceiras de cursos d'água – Alto Tietê, Alto Juquiá, Alto Piracicaba e Paraíba Superior – situação muito particular quando comparado à maioria das metrópoles que se desenvolveram em faixas litorâneas ou às margens de rios caudalosos.

Tais condições há muito preocupam aqueles que deparam com a necessidade de prover água para o abastecimento da região metropolitana, que atualmente já obriga a busca desse recurso fora de seus limites administrativos (Sistema Produtor da Cantareira).

Em virtude do acelerado crescimento da metrópole e do agravamento progressivo das condições sanitárias das águas, foi se tornando imperiosa uma legislação predominantemente corretiva, destacando-se leis e decretos promulgados a partir do início dos anos 50.

¹ Disponível na Biblioteca da CETESB.

² Disponível para *download* no site da CETESB, na Internet: <http://www.cetesb.br>

Com a intensificação dos problemas e a necessidade de adoção de ações decorrentes de um planejamento urbano-territorial, foi elaborado o Plano Metropolitano de Desenvolvimento Integrado – **PMDI** – pelo GEGRAN (grupo executivo ligado à então Secretaria de Economia e Planejamento do Governo do Estado) em 1971.

Porém, as suas diretrizes e proposições para um desenvolvimento integrado (saneamento básico, habitação, industrialização e transporte) **não** foram adequadamente cumpridas: i) preservar os recursos hídricos e as áreas de sua influência; ii) controlar e reduzir a poluição dos cursos d'água afetados, recuperando-os para fins mais nobres; iii) considerar o saneamento básico nos planos de desenvolvimento da RMSP como fator decisivo para a qualidade de vida dos cidadãos; iv) estabelecer uma política quanto ao uso dos recursos hídricos de regiões com prioridade para o abastecimento e a recreação; v) orientar a expansão do aglomerado metropolitano na direção leste-oeste e no sentido nordeste – que detêm condições mais favoráveis à ocupação urbana – e **restringir o crescimento nas direções sul e sudeste (*grifo nosso*)**, a fim de proteger os seus recursos hídricos, recreacionais e produtores; e vi) preservar as Represas Billings e Guarapiranga e as do Sistema Cantareira e Alto Tietê da poluição e ocupação urbana das respectivas bacias, através de legislação estadual de **controle do uso do solo**.

Então, ainda visando a orientar a ocupação das bacias hidrográficas dos mananciais de abastecimento da RMSP, foram promulgadas as *Leis 898*, de 18 de dezembro de 1975 e *1172*, de 7 de novembro de 1976, que delimitaram as áreas de proteção aos mananciais correspondentes a 54% do território da RMSP e estabeleceram parâmetros de uso e ocupação do solo para estas áreas, buscando evitar o adensamento populacional e a poluição das águas (**Figura 1**).

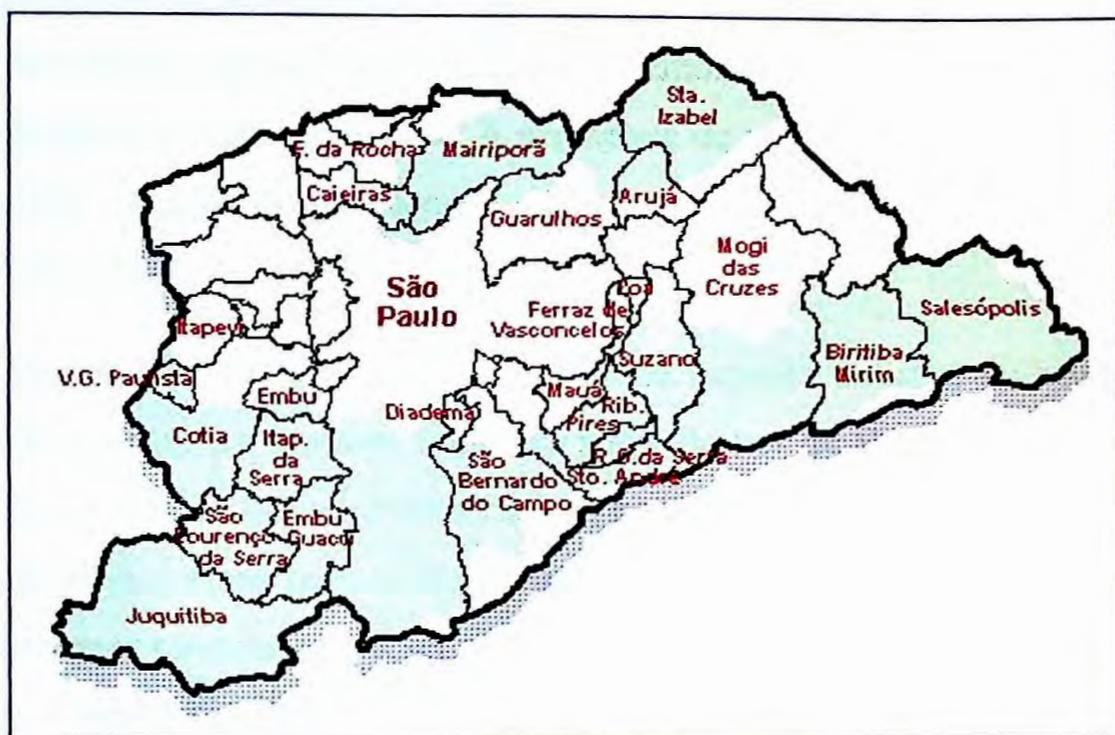


Figura 1. Divisão administrativa da Grande São Paulo, ressaltando na coloração verde as áreas protegidas pela Lei de Proteção aos Mananciais (Fonte: Sumário de Dados 1994 da EMPLASA).

Podemos verificar que dos trinta e nove municípios que integram a RMSP, vinte e sete estão total ou parcialmente abrangidos pelos limites da Lei de Proteção aos Mananciais (LPM), sendo que destes, dezessete têm mais de 50% de sua área inserida em áreas de proteção (EMPLASA, 1994).

Ao disciplinar a ocupação do solo, a legislação criou duas categorias de áreas de proteção para as quais estabeleceu parâmetros urbanísticos, elencou os usos permitidos e os critérios para a implantação dos sistemas públicos de abastecimento de água, coleta e disposição de resíduos sólidos e de esgotos.

As áreas de 1ª categoria, ou de maior restrição ao uso, são aquelas situadas às margens das represas, dos rios e córregos, as áreas cobertas por matas, as áreas inundáveis próximas às represas e cursos d'água e as áreas de grande declividade. As áreas de 2ª categoria correspondem ao restante das sub-bacias, apresentando as seguintes sub-divisões: Classe A, área urbana com densidade superior a 30 hab/ha.

Para empreendimentos posteriores às leis, a densidade máxima permitida passou a ser de 50 hab/ha; *Classe B*, áreas situadas no entorno daquelas consideradas urbanas e as destinadas à expansão urbana. A densidade de ocupação varia entre 25 hab/ha e 34 hab/ha; *Classe C*, as demais áreas, com densidade de 6 a 24 hab/ha (SMA/CPLA/GTLPM, 1997)

O processo de ocupação nas Bacias da Represa Billings e Guarapiranga já acontecia de maneira bastante intensiva antes da Lei de Proteção aos Mananciais. Com a promulgação da Lei nº 898/75, não houve a esperada mudança no quadro de ocupação destas áreas nem o desejado isolamento dos corpos d'água, previsto na Lei, pois estes continuaram a ser os locais preferidos para os assentamentos, como pode ser observado pelo mapa da **Figura 2** (SMA/CPLA/GTLPM, 1997).

Em 1974 a expansão urbana no entorno das bacias já era significativa ao longo do braço da Represa Guarapiranga, em especial na margem esquerda, onde se situa a Capela do Socorro. Também já se faziam presentes embriões dos loteamentos localizados na Chácara Três Corações, no Jardim Riviera e na Riviera Paulista, e mais ao Sul, no atual Jardim Ângela.

Na Represa Billings, verificaram-se acentuados indícios do processo de ocupação, tanto na margem esquerda, entre os braços Cocaia e Bororé, quanto na margem direita, no Riacho Grande.

Entre 1974 e 1980, observou-se uma pulverização do processo de ocupação, tanto na Bacia do Guarapiranga quanto na Bacia da Billings, com a expansão das manchas já existentes. No período entre 1980 e 1985, nota-se maior presença do processo de ocupação nos municípios de Embu, Itapequerica da Serra, São Bernardo do Campo e na região de Parelheiros, em São Paulo.

Entre 1985 e 1992, as manchas de ocupação são menores e não tão intensas, com um maior destaque à Cratera Colônia, no final do braço do Taquacetuba da Billings. De 1992 a 1995, observa-se uma ligeira intensificação da ocupação,

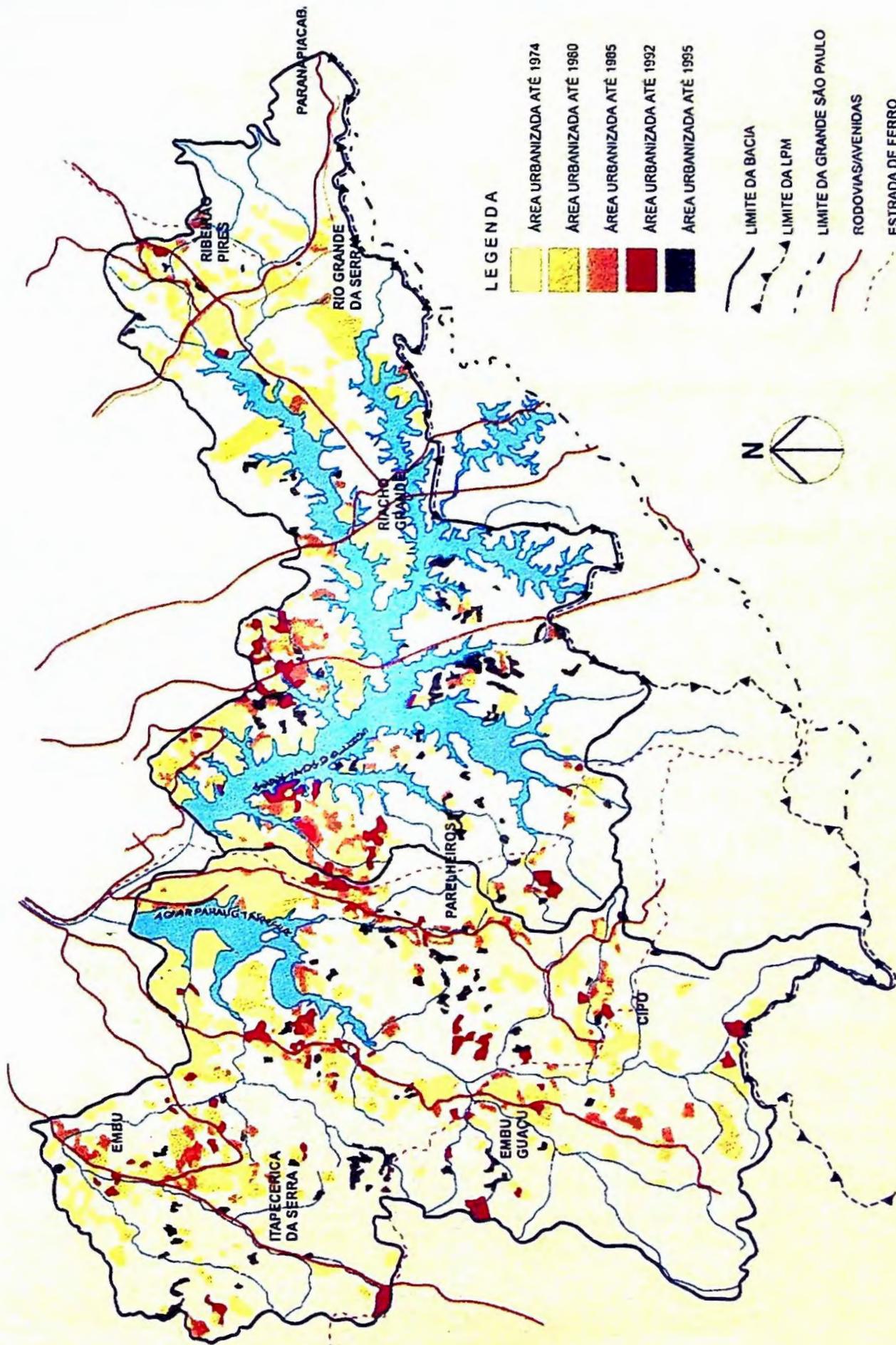


Figura 2. Expansão da área urbanizada nas Bacias das Represas Billings e Guarapiranga (Fonte: SMA/CPLA/GTLPM, 1997).

particularmente entre os braços Pedra Branca e Taquacetuba e à margem direita do braço Alvarengas. Na Bacia do Guarapiranga, apenas ao sul aparecem algumas manchas mais significativas neste período.

Diante destes fatos percebeu-se que o tecido urbano ainda estava a se expandir, podendo vir a comprometer seriamente a qualidade de suas águas, principalmente devido à remoção da Mata Atlântica no entorno das represas, assoreamento, entrada de material carreado pelo escoamento superficial das águas de chuva, resíduos sólidos e principalmente esgotos domésticos não tratados.

A partir da experiência de aplicação da legislação, ao longo dos últimos 20 anos, verificou-se a necessidade de aperfeiçoamento e revisão das normas, evidenciada por vários problemas, entre eles alguns estão elencados a seguir (*Comissão Especial, 1996*):

- conflito de interesses de municípios frente às restrições impostas pela LPM;
- pressão do contingente populacional da periferia não amparado por programas habitacionais específicos;
- pressão do parque industrial implantado nas regiões Sul-Sudeste como indutor do adensamento populacional;
- atividades de extração mineral, estrutura fundiária inadequada e usos predatórios das propriedades;
- conflitos entre a legislação e a postura política do Estado e de municípios integrantes da região;
- ausência de instrumento de planejamento e gestão capazes de intervir e reordenar os processos e padrões de ocupação das áreas protegidas; e

- ausência de instrumentos administrativos, financeiros e/ou tributários voltados ao estímulo de atividades compatíveis com a proteção aos mananciais.

O governador do Estado de São Paulo, através do Decreto nº40.225 de 27 de julho de 1995 criou uma Comissão Especial, sob a coordenação da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, com o objetivo de orientar, acompanhar e controlar os trabalhos relativos à revisão dessa legislação.

Após 2 anos de estudos e discussões públicas, a lei que dispõe sobre a Nova Política de Proteção aos Mananciais foi aprovada pela Assembléia Legislativa, a Lei nº9866/97 (Decreto Estadual nº43.022 de 7 de abril de 1998). Em linhas bastante gerais, algumas das diretrizes tratadas na nova lei seriam (*SMA/CPLA/GTLPM, 1997*):

1. A vinculação ao Sistema Estadual de Recursos Hídricos, que adota as próprias bacias hidrográficas como Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI, estabelecendo um sistema de gestão descentralizado (Comitês de Bacias) e participativo (Estado, município e sociedade civil), e reforçando os princípios já estabelecidos pela Lei Estadual nº7663/91 e pela Lei Federal nº9433/97;
2. Adoção da bacia de captação como Unidade de Planejamento e Gestão, conforme recomendado pelo protocolo internacional de intenções, a Agenda 21, em seu 18º capítulo. O Comitê da Bacia do Alto Tietê dividiu-a em 5 regiões para efeito de gerenciamento, conforme está mostrado no mapa da **Figura 3**;
3. O estabelecimento de Áreas de Proteção e Recuperação dos Mananciais (APRMs);

4. O estabelecimento de Áreas de Intervenção – delimitadas as APRMs – as leis específicas deverão criar as Áreas de Restrição à Ocupação; Áreas de Ocupação Dirigida e Áreas de Recuperação Ambiental, e determinar as diretrizes de uso e ocupação para cada uma destas áreas;
5. A implementação de instrumentos de planejamento e gestão nas APRMs. Os instrumentos de planejamento e gestão são: *i)* as áreas de intervenção e respectivas diretrizes e normas ambientais e urbanísticas de interesse regional; *ii)* normas para implantação de infra-estrutura sanitária; *iii)* mecanismos de compensação financeira aos municípios; *iv)* Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental – PDPA; *v)* controle de atividades potencialmente degradadoras do meio ambiente, capazes de afetar os mananciais; *vi)* Sistema Gerencial de Informação; e *vii)* imposição de penalidades por infrações às disposições desta lei e das leis específicas de cada APRM; e
6. A gestão das APRMs se dará através do Sistema Integrado de Gerenciamento dos Recursos Hídricos, garantida a articulação com os sistemas de meio ambiente (CONSEMA) e de desenvolvimento regional (CDR).

Finalizando, para os efeitos desta lei, até que sejam promulgadas as leis específicas para as APRMs, **poderão ser executadas obras** nas hipóteses em que as condições ambientais e sanitárias apresentem riscos de vida à saúde pública ou comprometam a utilização dos mananciais para fins de abastecimento. Consideram-se obras emergenciais as necessárias ao abastecimento de água, esgotamento sanitário, drenagem de águas pluviais, contenção da erosão, estabilização de taludes, fornecimento de energia elétrica, **controle da poluição e revegetação.**

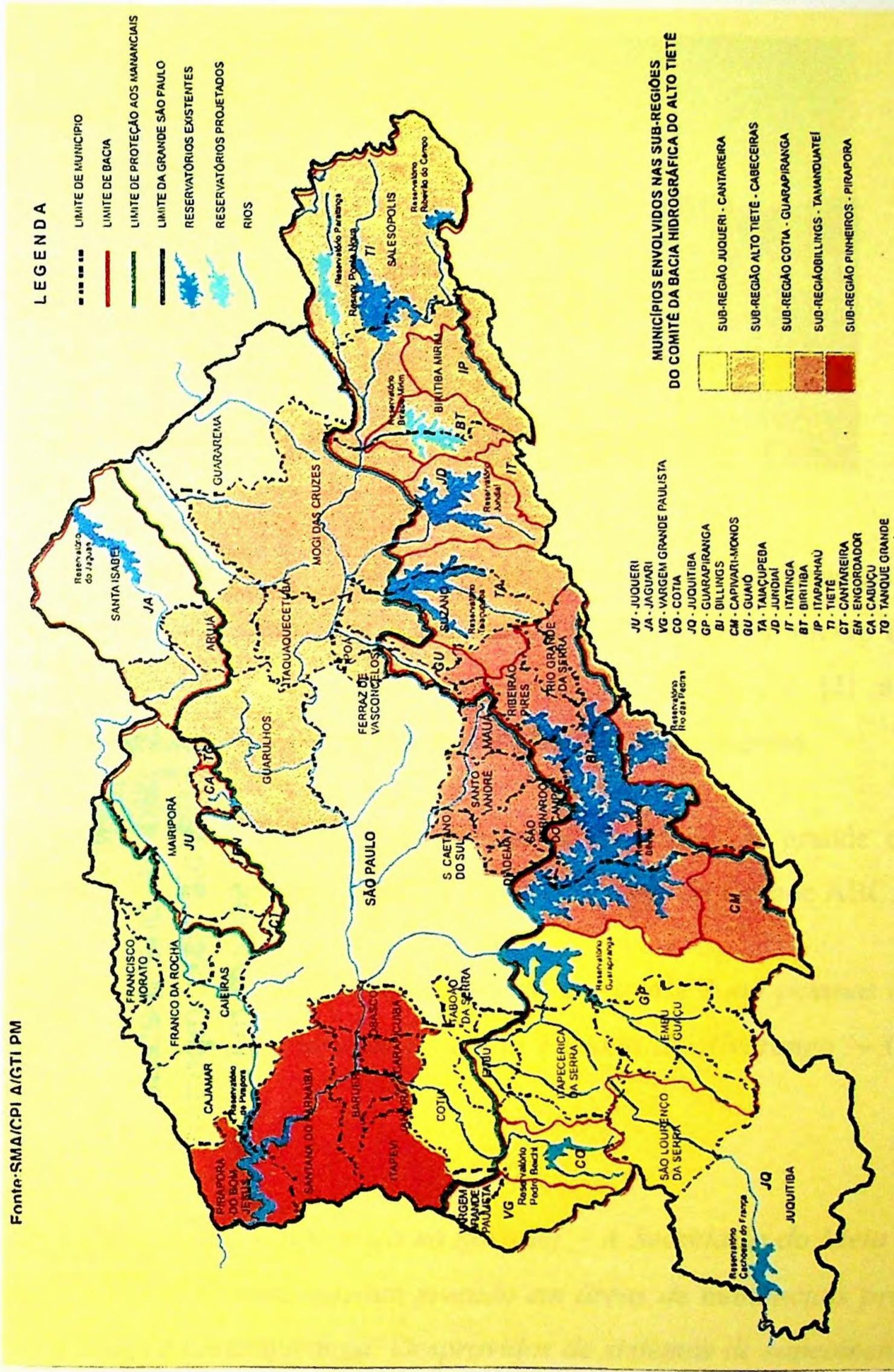


Figura 3. Mapa da RMSP com as sub-regiões do Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (Fonte: SMA/CPLA/GTLPM, 1997).

2.2. As invasões em áreas protegidas da Bacia da Represa Billings

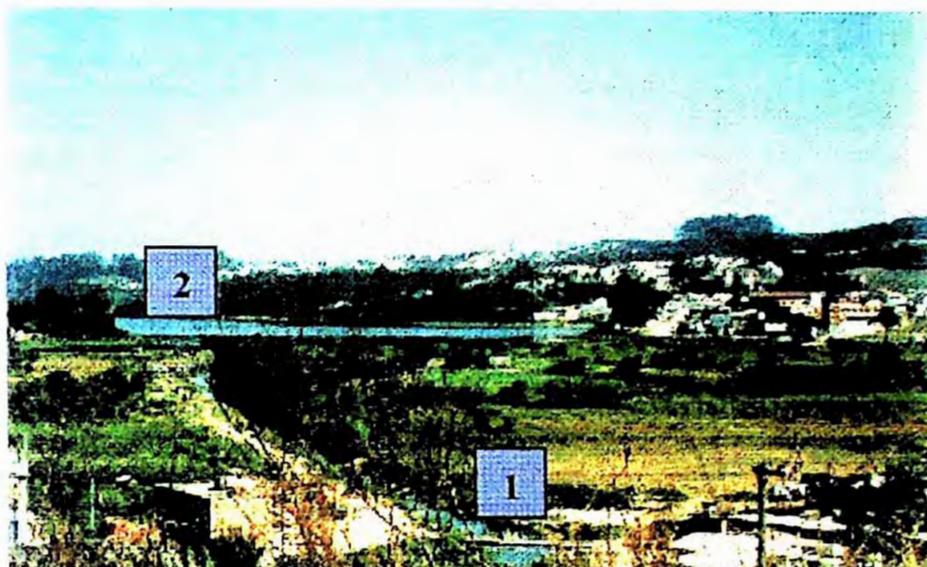


Figura 4. Foto de uma ocupação irregular às margens da Represa Billings, próxima à Rodovia dos Imigrantes. [1] esgoto a céu aberto que escoo diretamente para a represa através do córrego, e [2] a represa funcionando como uma *lagoa de estabilização de esgotos*.

Esta seção foi elaborada com manchetes de jornais de grande circulação sobre o tema, entre eles O Estado de São Paulo e o Diário do Grande ABC:

“Billings tem pelo menos 4 novas invasões – quase 2 mil pessoas ocuparam neste mês áreas de mananciais ao longo da Estrada do Alvarenga” – O Estado, 25/3/97.



“Recuperação faz a diferença na nova lei – A Secretaria do Meio Ambiente calcula que 800 mil pessoas estejam vivendo em áreas de mananciais próximas às Represas Billings e Guarapiranga. Desprovidos de sistemas de saneamento básico, essas famílias lançam esgoto diretamente nas fontes de água” – Diário do ABC 24/8/97.

“Invasão ocupa área protegida em Santo André” – Diário do ABC 23/10/97.



“Fiscalização de mananciais terá reforço – convênio que prevê aquisição de aparelhagem de última geração foi assinado ontem, após promulgação da nova lei ambiental” – Diário do ABC 29/11/97.



“Famílias invadem mais 2 áreas de manancial – onze famílias ocuparam a margem da Represa Billings em Santo André, e 72 estão acampadas em terreno próximo à balsa em São Bernardo” – Diário do ABC 28/2/98.



“O Grupo de Meio Ambiente do Consórcio Intermunicipal do Grande ABC propõe Plano Emergencial para a Billings” – Diário do ABC 4/3/98.



“Ribeirão Pires quer saneamento em 90% da cidade – Plano Emergencial de Recuperação dos Mananciais será apresentado oficialmente ao sub-comitê das bacias hidrográficas no dia 25” – Diário do ABC 16/5/98.



“Billings faz 73 anos, com 2 invasões por dia – Lei de Proteção aos Mananciais criada há 5 meses, aguarda regulamentação do governo; nesse período denúncias de novas ocupações saltaram de 2 por semana para 2 por dia” – O Estado 27/3/98.



“Desprotegida, Represa Billings faz 73 anos – falta de fiscalização no manancial responsável pelo abastecimento de região incentiva a ocupação ilegal e provoca a reação de entidades ecológicas” – Diário do ABC 27/3/98.

“Falta de regulamentação da Lei impede autuações – penalidades previstas para ocupação irregular ainda não podem ser impostas pela equipe de fiscalização do Departamento de Uso do Solo Metropolitano (DUSM), da SMA” – O Estado 27/3/98.



“Billings sofre incêndio em seu aniversário – lixo doméstico e industrial foram queimados ontem à tarde no Alvarenga, em São Bernardo, e CETESB acredita que catadores sejam os responsáveis” – Diário do ABC 28/3/98.



“Captação na Billings deverá aumentar a partir de agosto – um dos braços da represa, o Taquacetuba, com alto grau de contaminação, ajudará a abastecer a Represa Guarapiranga” – O Estado 27/3/98.



“Déficit habitacional supera 5 milhões – para atender à demanda nacional é necessário construir pelo menos 500 mil casas anualmente, de acordo com especialistas do setor” – Diário do ABC 22/5/98



“Prefeitura joga lixo em área de manancial – moradores próximos da Avenida Nicola Demarchi, em São Bernardo, flagram caminhão a serviço da Secretaria da Educação despejando entulho” – Diário do ABC 13/6/98.



“São Bernardo tira 1,9 mil de manancial – moradores do Jardim Cláudia e do Poney Club vão ser transferidos para conjuntos habitacionais até o final de agosto, segundo a prefeitura” – Diário do ABC 19/6/98.

“Corretor vende lote em área de manancial em Ribeirão Pires – Diário do ABC 21/7/98.



“Área de manancial vira praça de guerra em desocupação – Jardim Falcão contava com 180 casas de alvenaria, prontas e em construção” – Diário do ABC 23/7/98.



“Venda de lote clandestino rende mais que tráfico” – Diário do ABC 23/7/98.



“Jardim Falcão valorizou 310% – processo do Ministério Público comprova superespeculação imobiliária na área desocupada” – Diário do ABC 24/7/98.



“Prefeitura admite que ligou água no Jardim Falcão” – Diário do ABC 7/8/98



“Diadema joga entulho em sua área de manancial – caminhões de lixo foram flagrados pelos fiscais da própria prefeitura” – Diário do ABC 13/8/98.



“Mais 2 são presos por venda ilegal de lotes em manancial – terrenos em frente ao Jardim Falcão custavam entre R\$ 6 mil a R\$ 7 mil” – Diário do ABC 4/9/98.

“Câmara Regional do ABC ataca a indústria das invasões – após as eleições, seminário da câmara definirá política contra as ocupações nos mananciais” – Diário do ABC 15/9/98.



“Estado quer urbanizar 313 bairros clandestinos – Conselho Estadual do Meio Ambiente deve aprovar hoje plano para mananciais, que tem a oposição de entidades ambientalistas” – O Estado 6/10/98.



“Sob protesto, obras em mananciais são aprovadas – por 20 votos a 4, Conselho autorizou intervenção em 313 bairros clandestinos. Para o Ministério Público, foi uma anistia” – O Estado 7/10/98.



“Estado prevê novas desocupações em área de manancial – estudo detalhado deve apontar número de famílias que serão retiradas de áreas de risco. Verba do BID pode urbanizar núcleos localizados na região da Billings” – Diário do ABC 16/10/98.



“Sabesp suspende obras do Plano Emergencial de Recuperação dos Mananciais na Região Metropolitana por 120 dias, para saldar dívida externa” Diário do ABC 21/11/98.



“Arquipélago da Billings esconde solitários e famílias inteiras de pescadores. Pesca sem licença e risco de favelização preocupam a Prefeitura de São Bernardo”- Diário do ABC 28/12/98.

“Invasores formam lotes em áreas na Billings. Fiscais iniciaram combate à ocupação, que põe em risco 25% da área protegida pela lei dos mananciais”. O Estado 15/1/99.



“O direito constitucional à habitação não se opõe à proteção constitucional do meio ambiente. Habitação e meio ambiente devem ser tratados com igual seriedade, nunca colocados em oposição, mas em adequação: construções clandestinas, ilegais, em áreas de preservação ambiental, jamais serão habitação, e sim construções ilegais que provocam danos ao meio ambiente, garantia de sobrevivência de todos.

Não se pode chamar de habitação um núcleo urbano ilegal, que não possui infra-estrutura básica, em que seus moradores são obrigados a cometer furtos de energia elétrica com ligações clandestinas e servir-se de água obtida em poços, geralmente contaminada pela própria fossa negra, isso quando o esgoto não corre a céu aberto, provocando graves problemas de saúde pública.

Não podem exercer cidadania com plenitude aqueles que, depois de terem sido enganados com a falsa promessa de regularização, vêem-se obrigados a votar em padrinhos políticos que prometem a regularização do que começou errado”. Lições do Jardim Falcão por Rosângela Staurenghi, Promotora de Justiça, de Meio Ambiente, Habitação e Urbanismo de São Bernardo – Diário do ABC 30/7/98.

2.3. Os sistemas produtores de água para a Região Metropolitana de São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo formada por 39 municípios, ocupa uma área de 8051km² e abriga uma população de 16.560.335 habitantes (*dados do Censo IBGE de 1996*).

A Grande São Paulo é suprida de água por dois sistemas distintos: um deles, designado Sistema Integrado, abrange 31 dos 39 municípios metropolitanos; os demais, simplifadamente chamados de sistemas isolados, dizem respeito aos municípios de Juquitiba, Cajamar, Guararema, Salesópolis, Mairiporã, Biritiba - Mirim, Santa Izabel e Pirapora do Bom Jesus (*EMPLASA, 1994*).

Dos 31 municípios abrangidos pelo Sistema Integrado, 25 têm sistemas operados pela SABESP e 6 recebem a água tratada, mas a distribuição é da competência municipal. É o caso de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, Osasco, Guarulhos e Mogi das Cruzes (*EMPLASA, 1994*).

Observando-se a foto da **Figura 5** feita pelo satélite Spot, localizado a cerca de 750 km da Terra, nota-se que a região metropolitana de São Paulo ainda é circundada por um cinturão verde de onde provêm as águas superficiais para múltiplos usos, entre eles o abastecimento público e industrial, irrigação, geração de energia elétrica, lazer, transporte e diluição dos poluentes.

A SABESP opera oito sistemas produtores de água potável no Sistema Integrado. O maior deles, o Cantareira, ao norte, é formado pela reversão das águas das Bacias dos Rios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Cachoeirinha, formadores do Rio Piracicaba, além do Rio Juqueri, da Bacia do Alto Tietê. Esses mananciais disponibilizam 31,3 m³.s⁻¹ e atendem a uma população de 8,7 milhões de pessoas. Este sistema está além dos limites da RMSP e portanto fora do alcance da atual legislação de proteção aos mananciais (*SABESP, 1996*).

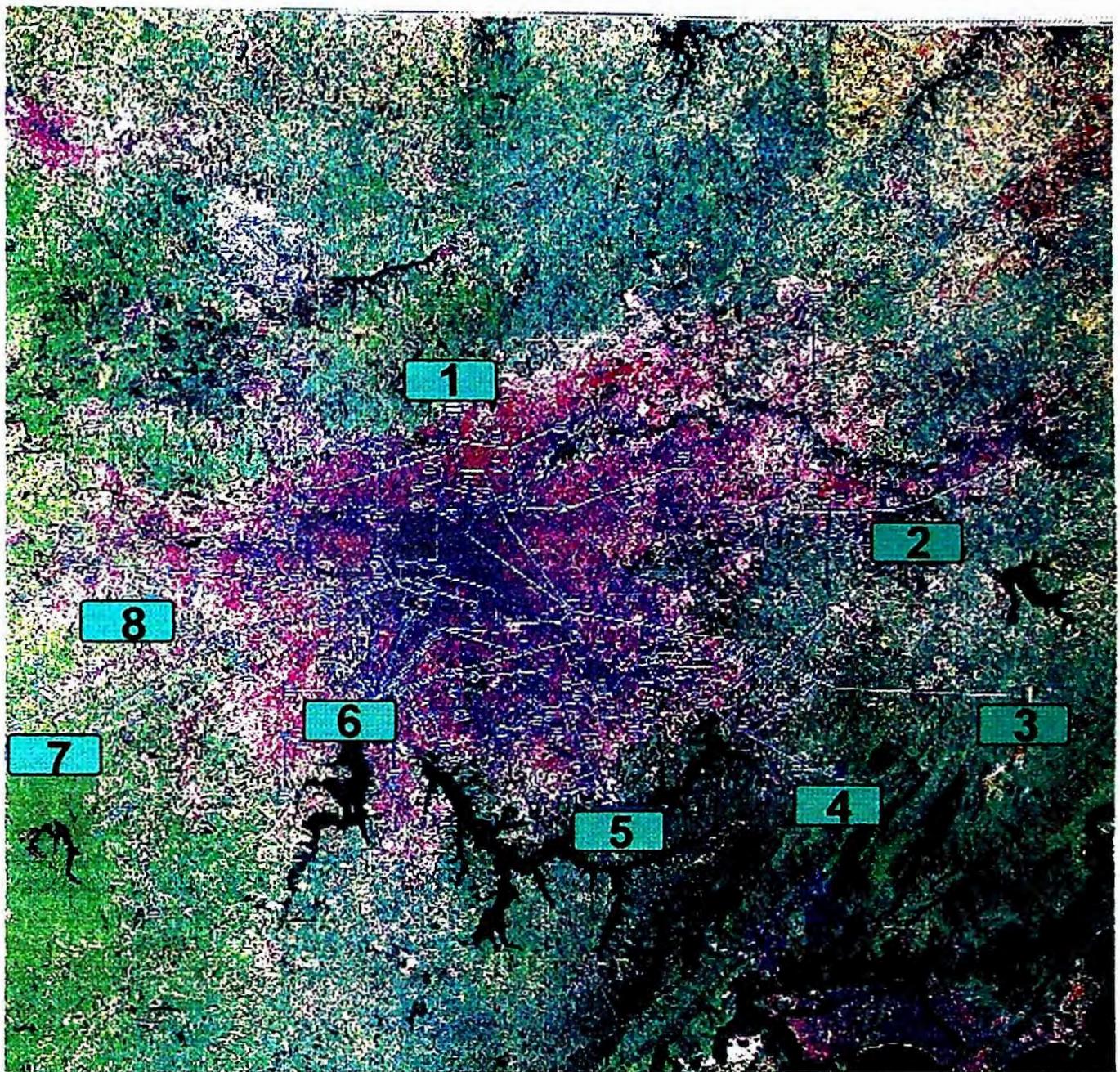


Figura 5. Sistema Integrado de produção de água na Região Metropolitana de São Paulo. [1] Cantareira; [2] Alto Tietê; [3] Rio Claro; [4] Ribeirão da Estiva; [5] Rio Grande; [6] Guarapiranga; [7] Alto Cotia e [8] Baixo Cotia. (Fonte: SABESP, 1996).

No extremo oposto, ao sul, nos limites da Serra do Mar, está o segundo maior sistema produtor, o Guarapiranga, que aproveita $9,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ regularizados pelo próprio Guarapiranga, acrescidos de $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ provenientes da reversão das

cabeceiras do Rio Capivari na vertente atlântica. A população atendida por esse sistema é de 3,4 milhões de habitantes. Apesar de seus mananciais regularizarem $10,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, as estações de tratamento de água da Boa Vista (ABV) e Teodoro Ramos têm produzido a vazão média de $12,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, indicando a sua contínua superexploração.

As águas formadoras da Bacia do Guarapiranga drenam áreas dos municípios de São Paulo (distritos de Parelheiros e Capela do Socorro) onde o número de loteamentos irregulares é bastante significativo, Embu, Embu-Guaçu e Itapequerica da Serra. A ampliação dos Sistema Guarapiranga indica a reversão das águas brutas dos rios Capivari e Monos (vertente marítima) para o braço Taquacetuba da Billings, e a reversão do Rio Alto Juquiá da Bacia do Ribeira de Iguape (*EMPLASA, 1994*).

Também na mesma área está o Sistema Rio Grande, atualmente produzindo $3,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de água para uma população atendida de 1,1 milhões de habitantes, mas cuja capacidade regularizada é de $4,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (*SABESP, 1996*).

A leste da RMSPP encontram-se várias nascentes que compõem o Sistema Alto Tietê. Em fase de expansão, o Alto Tietê conta atualmente com a vazão disponibilizada pelos reservatórios Jundiá e Taiacupeba de $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e produz a vazão média anual de $5,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, caracterizando também a sua superexploração. A população atendida é de 0,8 milhões de pessoas.

Deve-se ressaltar que a questão da superexploração dos mananciais é crítica, pois trabalhando-se no limite de sua capacidade os sistemas correm riscos, como o de esvaziamento das represas, especialmente a Guarapiranga e a do Sistema Alto Tietê (*SABESP, 1996*).

Na área de abrangência do Sistema Produtor Alto Tietê está o Sistema Rio Claro, que produz $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para uma população de 1 milhão de habitantes.

A oeste da RMSP está o Sistema Produtor Cotia, dividido em Alto e Baixo Cotia. O Alto Cotia produz $0,9 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, o Baixo Cotia, $0,7 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ para uma população de 0,3 milhões de habitantes.

O Plano Diretor de Abastecimento de Água da RMSP elaborado pela SABESP em 1989, já previa para o ano de 2010 uma demanda média de $79,92 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e uma demanda máxima diária de $92,71 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, para uma população atendida nos 31 municípios cobertos pelo Sistema Integrado, estimada em 21.366.000 habitantes, considerando-se um índice de atendimento de 97% (EMPLASA, 1994).

Como em todo processo industrial, utilizam-se vários insumos na produção de água potável, entre eles produtos químicos, energia elétrica e a própria água tratada na lavagem dos filtros e decantadores. A quantidade de água despendida nas estações de tratamento durante a *potabilização*, bem como os custos, dependem muito da qualidade das águas brutas do manancial. Numa estação de tratamento convencional de água, procedem-se a reações de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção (comumente a cloração) e a fluoretação para a prevenção da cárie infantil (SABESP, 1996).

Para a destruição dos microrganismos patogênicos presentes na água, utiliza-se o cloro (que produz espécies com propriedades desinfectantes, como o hipoclorito). Porém, tem-se postulado que compostos carcinogênicos poderiam ser formados pelas reações entre o cloro e as substâncias orgânicas de origem natural ou sintética presentes nas águas, sendo os trihalometanos os mais abundantes. Também de extrema preocupação seria a possibilidade de formação de um composto mutagênico, o 3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidróxi-2[5]-furanona, conhecido como MX (Morris, 1986).

As florações de algas são inibidas periódica e sistematicamente pela aplicação de sulfato de cobre em vários pontos do manancial. O sal cúprico é

previamente dissolvido e então aspergido sobre a superfície das águas brutas, com o auxílio de uma barco adaptado para esta finalidade.

No aspecto qualitativo, as águas que cortam a área urbana da RMSP continuam de má qualidade. Desde as suas cabeceiras, o Rio Tietê já vem exigindo cuidados; a qualidade das águas de alguns mananciais utilizadas pela SABESP está próxima dos limites da capacidade de *potabilização*, considerando-se parâmetros econômicos e socialmente aceitáveis (*SABESP, 1996*).

Todos os mananciais, inclusive os protegidos por lei, estão submetidos em maior ou menor grau, aos efeitos da ocupação desordenada e uso inadequado do solo e aos efeitos da poluição ambiental, não obstante o planejamento metropolitano e a legislação, particularmente a Lei de Proteção aos Mananciais (*SABESP, 1996*)

2.4. Uma breve apresentação do Projeto de despoluição do Rio Tietê

Durante a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO 92) no Rio de Janeiro, foram fechados acordos entre o governo do Estado de São Paulo e instituições financeiras internacionais, que garantiram ao Programa de Despoluição do Rio Tietê o maior aporte de recursos já destinados a um projeto ambiental no Brasil (o diagrama do Projeto está na **Figura 6**).

Atualmente está sendo financiado um conjunto de obras com recursos do Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), da agência *Overseas Economic Cooperation Fund* do governo japonês e do próprio governo do Estado, que atacará a principal fonte de poluição do Rio Tietê, os esgotos domésticos que correspondem a 70% das 1100 toneladas de carga poluidora que o rio recebe diariamente. Os 30% restantes são provenientes dos efluentes industriais (*Abreu, 1990; Alonso, 1994; SABESP, 1996*).

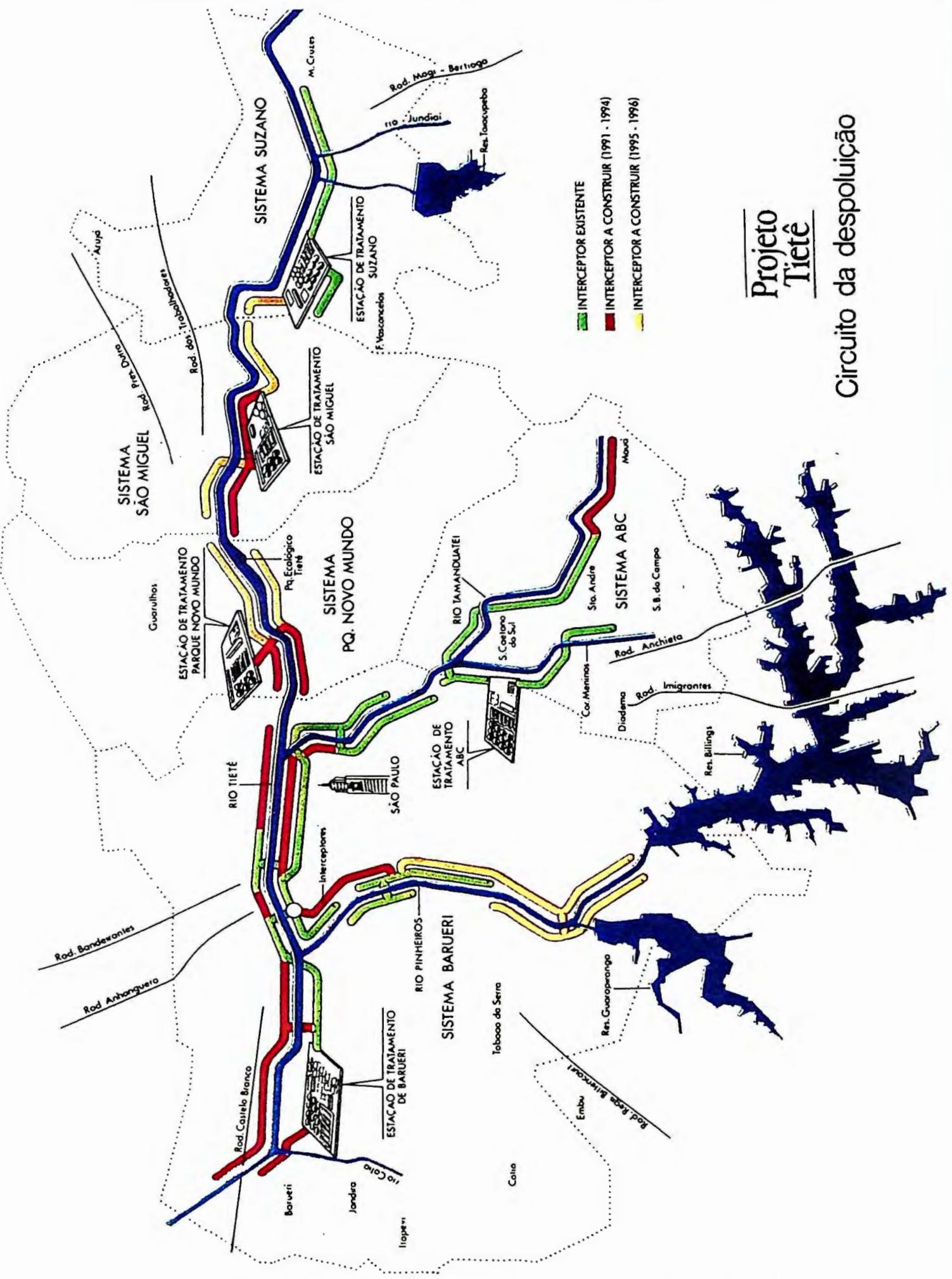
Resumidamente, as metas do Projeto Tietê podem ser colocadas em números, conforme consta em prospecto da SABESP de dezembro de 1996:

Coleta de esgotos (até 1998)	Tratamento de esgotos
1500 km de redes	Estação de Tratamento São Miguel ($1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
248 mil ligações domiciliares	Estação de Tratamento Parque Novo Mundo ($2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
315 km de coletores-tronco	Estação de Tratamento ABC ($3,0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
37 km de interceptores	Estação de Tratamento Barueri (ampliação de $7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ para $9,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Todas estas estações deverão, quando em plena operação, efetuar uma decantação primária do esgoto, sendo o sobrenadante submetido então a um processo secundário de digestão pelo sistema de lodos ativados. O efluente líquido será devolvido ao rio com uma carga orgânica remanescente abaixo de 10% da original. Em nenhum caso está previsto tratamento adicional avançado para remover minerais remanescentes como nitratos e fosfatos.

Porém, cabe uma ressalva: a diminuição da quantidade de esgoto puro não significa que o Rio Tietê deixará de ser poluído. Há ainda pelo menos outros quatro fatores: deficiência da coleta do lixo urbano, poluição atmosférica, falta de projetos de uso e ocupação do solo, além da precária educação ambiental da população. Estes itens contribuem com cerca de 50% da poluição do Rio Tietê (matéria sobre a inauguração da estação de tratamento do ABC em “Até outubro, 60% do esgoto será tratado” de O Estado de São Paulo 8/6/98).

Também segundo esta matéria jornalística, o atual índice do esgoto não tratado despejado no Rio Tietê é de 75% do total gerado, e que pelo menos vinte anos serão necessários para que todo o esgoto da RMSP seja tratado.



Projeto Tietê

Circuito da despoluição

Figura 6. Diagrama do Projeto de Despoluição do Rio Tietê (Fonte: SABESP, 1996)

3. PERSPECTIVA ECOLÓGICA NA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

3.1. A composição química das águas superficiais

A composição das águas superficiais depende do clima e da litologia da região, da vegetação circundante, do ecossistema aquático e das interferências humanas. A influência do clima se dá através da distribuição da chuva, temperatura e ventos que ocorrem na região. Estes fatores influenciam o processo de decomposição das rochas e erosão do solo, e dependendo do tipo de rocha, aparecerão em maior quantidade aqueles elementos que fazem parte de sua composição (*Andrews, 1996; Berner e Berner, 1987; Gibbs, 1970; Wild, 1995*).

De acordo com a classificação de *Gibbs (1970)*, os mecanismos naturais majoritários que controlam a química das águas superficiais são: 1) a precipitação atmosférica, tanto na composição quanto na quantidade; 2) o intemperismo sobre as rochas; e 3) a evaporação e a cristalização.

Os rios cuja composição assemelha-se à das águas das chuvas, têm *poucos* sólidos dissolvidos totais (TDS) e uma *alto* teor de sódio em relação ao de cálcio (ou *alto* teor de cloreto em relação ao de bicarbonato), devido à influência do aerossol marinho, por exemplo, os rios da Bacia Amazônia.

O sal marinho é transportado por longas distâncias na atmosfera, a partir da costa, e alcança os rios pela deposição seca e pelas chuvas (*sal cíclico*), (*Berner e Berner, 1987*).

Os rios com valores *intermediários* de TDS e da relação sódio/(sódio+ cálcio) com valores *baixos*, são governados por fenômenos intempéricos, e são a maioria dos rios (Mississipi, Danúbio, Nilo, Ganges, etc). Uma vez que as rochas sedimentares ocupam aproximadamente 75% da superfície terrestre, e o seu

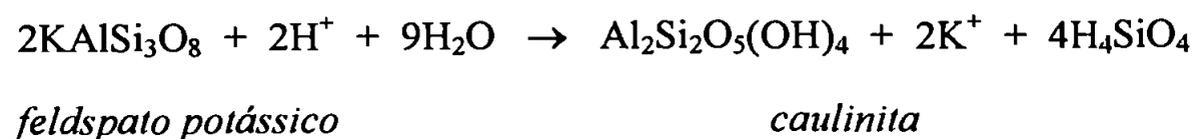
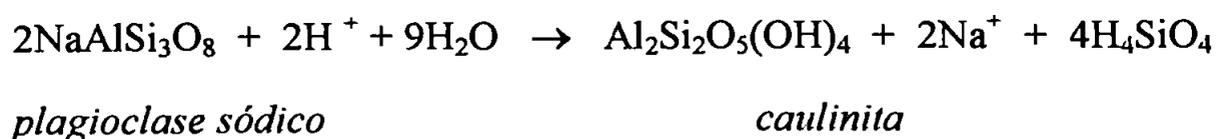
intemperismo é dominado pela dissolução do carbonato de cálcio, espera-se que as águas destes rios apresentem *baixos* valores nas relações sódio/(sódio+cálcio) ou cloreto/(cloreto+ bicarbonato).

Há ainda os rios cuja composição é controlada pela evaporação e cristalização, e têm *altas* concentrações de TDS e de sódio (ou cloreto) em relação à do cálcio (ou bicarbonato), por exemplo, o Rio Colorado e o Rio Grande (EUA).

Entretanto, esta classificação de Gibbs gerou controvérsias. *Stallard e Edmond (1981)* discordaram da classificação dos tributários do Rio Amazonas, como sendo dominados pela precipitação atmosférica.

Eles postularam que a composição química das águas destes rios diluídos e com *alto* valor na relação sódio / cálcio resulta das características geomorfológicas e dos regimes de erosão, e em menor escala da precipitação atmosférica. O *alto* valor na relação sódio / cálcio e o *baixo* valor de TDS advém do fato do substrato rochoso ser composto principalmente por silicatos, e os solos das bacias já terem sofrido intenso intemperismo.

Uma outra evidência de que vários rios seriam controlados por fenômenos intempéricos e não pela precipitação atmosférica, também foi sugerida *por Stallard e Edmond (1981)*, que observaram a relação molar de 2:1 entre silício e (sódio + potássio) para rios em áreas dominadas pelo intemperismo de minerais primários de silicatos (o plagioclase sódico e o feldspato potássico), levando à caulinita:



Com o auxílio de constantes de equilíbrio para o cálculo da solubilidade de alguns minerais em água pura, expostos a uma dada pressão parcial de CO₂, uma

sequência termodinâmica de transformações pela ação do intemperismo pode ser sugerida: primeiramente a *gipsita* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é decomposta; depois a *calcita* (CaCO_3) e assim sucessivamente: *feldspato cálcico*; *feldspato potássico*; *feldspato sódico*; *montimorilonita cálcica e a sódica*; *quartzo*; *biotita* ($\text{K}_2(\text{Mg,Fe})_6[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}]$); *gibsita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); *caulinita* e finalmente a *hematita* (Fe_2O_3), (Berner e Berner, 1987).

A mobilidade relativa dos elementos tem sido usada como um índice da redistribuição final durante as alterações das rochas. Bastante consistente são as evidências de que cálcio e sódio sejam os elementos mais *móveis*, ao passo que alumínio e ferro pertençam ao grupo dos menos *móveis*; e magnésio, manganês e silício mostrem uma mobilidade intermediária (Andrews, 1996; O'Neill, 1995).

Embora esta ordem da mobilidade relativa possa ser prevista qualitativamente a partir da tendência de coordenação destes elementos (ou a partir das constantes de estabilidade das respectivas fases sólidas), o conhecimento apenas das relações termodinâmicas não são suficientes para o entendimento do comportamento geoquímico de um elemento. Propriedades químicas dos cristais e a cinética devem ser consideradas na distribuição dos elementos na fase sólida e em *solução* (Stumm e Morgan, 1981).

As variações geográficas nas concentrações do material particulado em suspensão nos rios poderiam ser explicadas pelas diferenças de clima. Os rios em regiões de clima tropical têm altas concentrações de alumínio e ferro, pois o material particulado origina-se predominantemente do solo, onde os elementos solúveis já foram lixiviados (sódio e cálcio), (Berner e Berner, 1987).

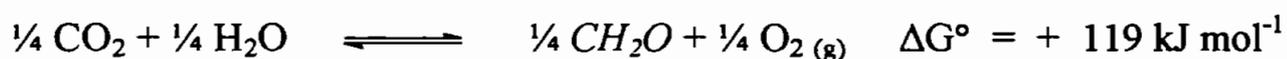
A poluição também pode ser uma importante fonte de íons para muitos rios e lagos. Estima-se que ao redor de 30% das concentrações de sódio, cloreto e sulfato em corpos d'água possam ser consideradas como provenientes das atividades humanas (Tabela I).

Tabela I. Fontes de íons majoritários em rios mundiais (em % da concentração média), (Fonte: Berner e Berner, 1987).

Elemento	Atmosfera	Intemperismo			
		Carbonatos	Silicatos	Evaporitas	Poluição
	%	%	%	%	%
Ca ²⁺	0,1	65	18	8	9
HCO ₃ ⁻	<<1	61	37	0	2
Na ⁺	8	0	22	42	28
Cl ⁻	13	0	0	57	30
SO ₄ ²⁻	2	0	0	22	43
Mg ²⁺	2	36	54	<<1	8
K ⁺	1	0	87	5	7
H ₄ SiO ₄	<<1	0	99	0	0

3.2. Os processos biológicos que afetam a composição das águas superficiais

Os ciclos biogeoquímicos dos elementos são guiados, em parte, por reações de óxido-redução (redox). A fotossíntese é um dos principais processos que fornecem energia para estes ciclos-redox. Através de pigmentos especializados, organelas e usando a energia solar, os organismos fotossintéticos reduzem o carbono inorgânico à matéria orgânica e produzem o oxigênio, aumentando então a energia livre de Gibbs do planeta (*Morel e Hering, 1995*):



Com poucas exceções, este processo de captura de energia governa todas as outras reações-redox: a matéria orgânica é o redutor final, e o oxigênio é o oxidante final. Impulsionado pela fotossíntese, o ciclo do carbono orgânico desencadeia os outros ciclos-redox. Numa primeira aproximação, pode-se considerar todas as moléculas da superfície terrestre como estando sujeitas direta ou indiretamente à *força redutora* (um suprimento de elétrons) do carbono orgânico, e à *força oxidante* (um sumidouro de elétrons) do oxigênio. As espécies-redox resultantes dependem de um balanço local entre estas forças opostas (*Morel e Hering, 1995*).

Além do carbono e do oxigênio, os outros elementos mais envolvidos nos ciclos-redox são aqueles mais abundantes na matéria viva: nitrogênio, enxofre e alguns metais como o ferro e o manganês (o fósforo, que é abundante no material biológico, é um constituinte dos compostos intracelulares de armazenamento de energia, como o ATP e o NADPH, porém não é importante na *química* de óxido-redução (*Morel e Hering, 1995*).

Primeiramente, os ciclos estão interligados através de relações energéticas impostas pela termodinâmica das reações-redox. Por exemplo, os microrganismos devem oxidar uma certa quantidade de carbono orgânico para obter a energia necessária para reduzir o nitrogênio. Depois desta combinação efêmera para formar a matéria, estes elementos são forçados a ciclar conforme relações estequiométricas restritas expressas pela fórmula de Redfield (*Redfield, 1958*), para a biomassa aquática: $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1$. Estas interrelações estão refletidas na própria composição química das águas (*Andrews et al, 1996; Berner e Berner, 1987; Morel e Hering, 1995; Stumm e Morgan, 1981*).

Os organismos *não-fotossintéticos* tendem a restabelecer o equilíbrio, decompondo cataliticamente os produtos instáveis da fotossíntese através de reações-redox fornecedoras de energia, obtendo assim uma fonte de energia para as suas necessidades metabólicas (*Stumm e Morgan, 1981*).

De uma maneira simplificada, podemos considerar um estado de equilíbrio dinâmico (*steady state*) entre a produção fotossintética **F** (equilíbrio deslocado para a direita) e a respiração heterotrófica **R** (equilíbrio deslocado para a esquerda), quimicamente caracterizado através da relação estequiométrica já citada (*Stumm e Morgan, 1981*):



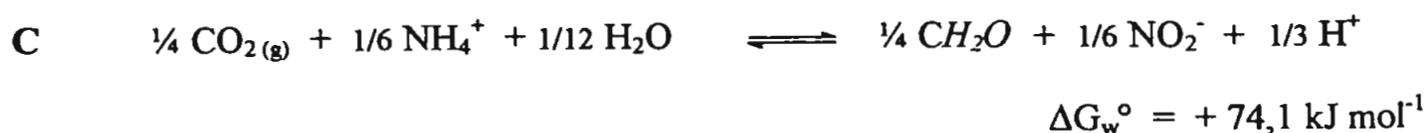
Os microrganismos podem ser classificados de acordo com suas principais fontes de energia, de carbono e de elétrons. As primeiras reações são aquelas pelas quais as espécies inorgânicas são incorporadas como compostos orgânicos. A fixação do carbono pode ser conseguida por uma gama de doadores de elétrons,

como a água, que é usada pelas plantas em sistemas aeróbicos, e o enxofre reduzido ou compostos de nitrogênio, utilizados por bactérias autotróficas quimiossintéticas.

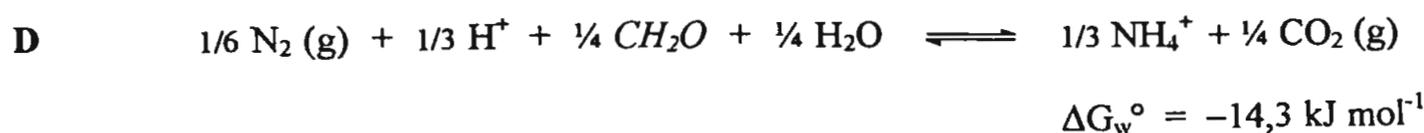
A incorporação do nitrogênio em compostos orgânicos necessita da prévia redução a amônia, seguida da síntese de aminoácidos (reação não incluída na sequência de reações que serão apresentadas a seguir). Embora o carbono orgânico seja mostrado como um doador de elétrons (e a fonte de energia) para a redução do nitrogênio, de fato este processo pode estar ligado diretamente à absorção da luz, que fornece parte da energia necessária, enquanto que os compostos inorgânicos, incluindo a água, contribuem com parte de elétrons para a redução geral (*Morel e Hering, 1995*). Então, algumas das reações químicas mediadas pela biota seriam:

Fixação dos elementos (síntese orgânica)

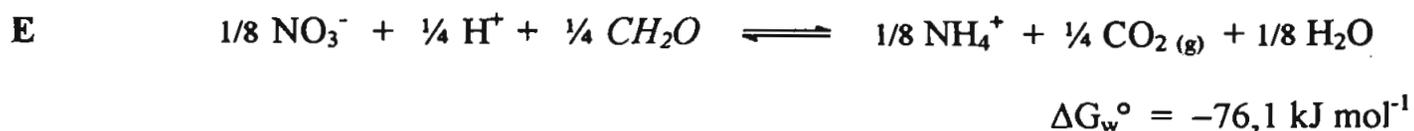
Fixação do carbono (organismos autotróficos)



Fixação do nitrogênio (organismos fixadores do nitrogênio)



- Assimilação do nitrato e redução

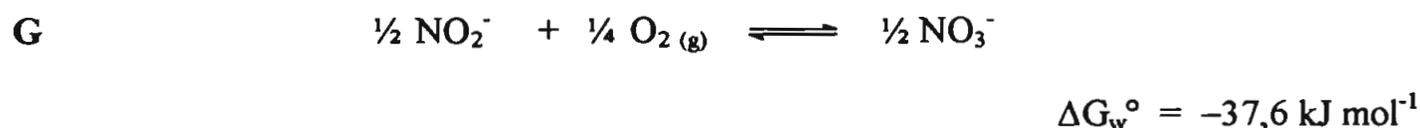
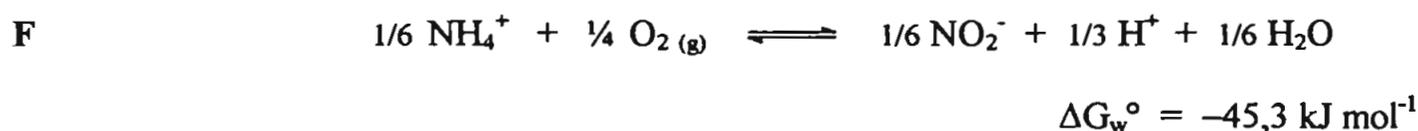


Fontes de energia

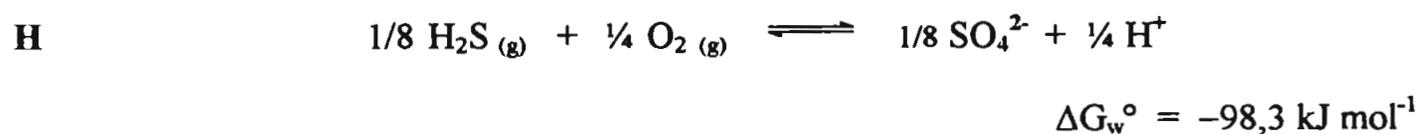
Luz (fototróficos, a maioria dos organismos autótrofos)

Oxidação de compostos inorgânicos reduzidos (organismos quimiolitotróficos, maioria de autótrofos)

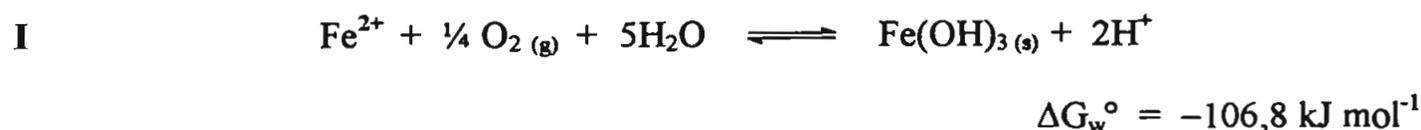
- Nitrificação



- Oxidação do sulfeto



- Oxidação do ferro

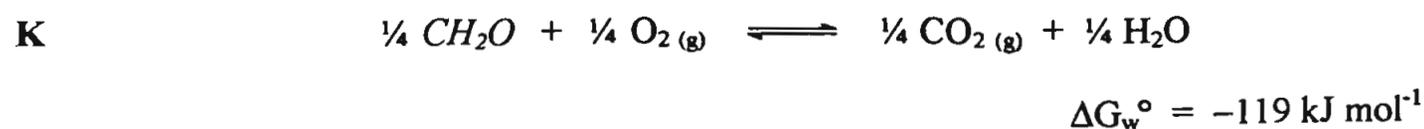


- Oxidação do hidrogênio

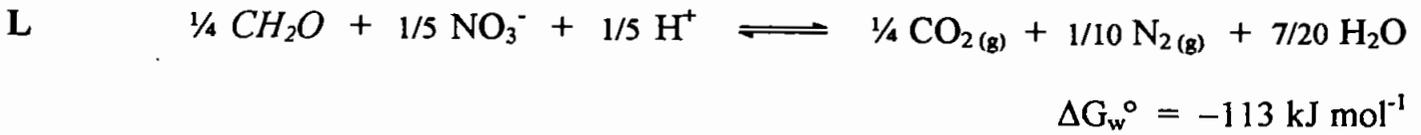


Oxidação dos compostos orgânicos (organismos quimiorganotróficos, todos heterótrofos)

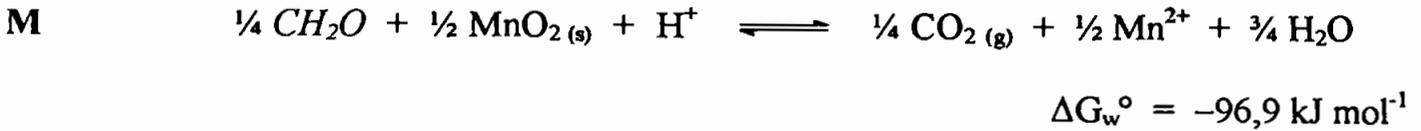
- Respiração aeróbica



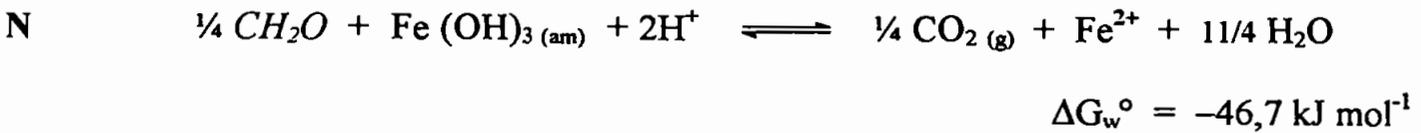
- Denitrificação



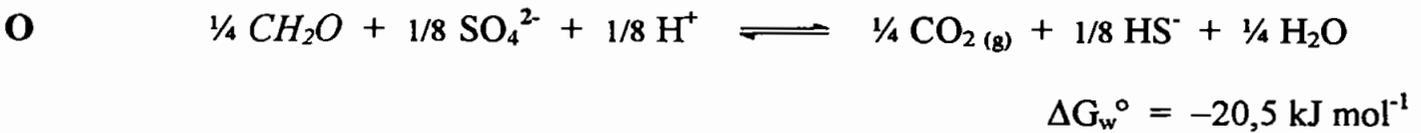
- Redução do manganês



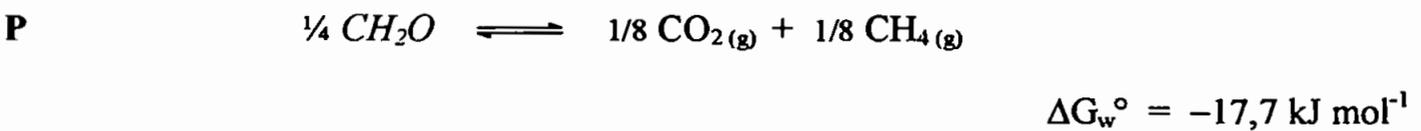
- Redução do ferro



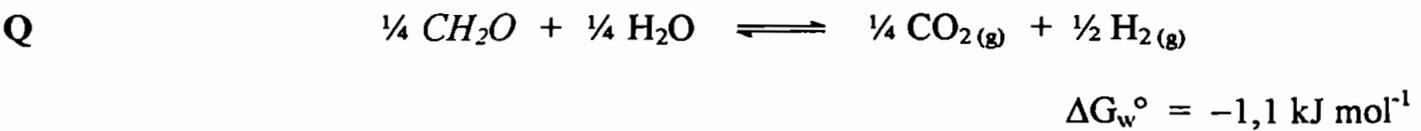
- Redução do sulfato



- Formação do metano



- Fermentação com produção de hidrogênio



Os organismos que utilizam a luz como fonte de energia (fototróficos) também fixam o carbono inorgânico (autotróficos). O fitoplâncton e as cianofíceas (algas azuis), que vivem à superfície das águas onde a luz é abundante, desprendem oxigênio da água conforme mostrado na reação A. As bactérias verdes e as sulfobactérias púrpuras que vivem na zona anaeróbica do fundo de lagos devem fazê-lo

com menos luz, porém com a vantagem de terem disponível compostos de enxofre reduzido para reduzir o CO_2 (reação B).

As bactérias que obtêm energia pela oxidação de compostos inorgânicos reduzidos (quimiotróficos), geralmente são aeróbicas e utilizam oxigênio. Em alguns casos o NO_3^- pode ser usado como oxidante. A maioria destas bactérias são autotróficas, fixando seu próprio carbono orgânico a partir do CO_2 . Para este propósito, elas usam como doadores de elétrons os mesmos compostos inorgânicos que servem como redutores para sua fonte de energia (reações F e C).

Embora em pequeno número, essas bactérias são importantes no ciclo biogeoquímico dos elementos, particularmente nitrogênio e enxofre. São as bactérias nitrificantes que oxidam NH_4^+ a NO_2^- (reação F) e NO_3^- (reação G), levando à regeneração do $\text{N}_{2(g)}$, através da desnitrificação (reação L).

Bactérias quimiossintéticas que oxidam sulfetos com o oxigênio são chamadas de sulfo-bactérias incolores, para distinguí-las das verdes fotossintéticas e das sulfo-bactérias púrpuras. Elas podem usar uma gama de compostos reduzidos de enxofre (H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_8^0) e podem produzir espécies de enxofre intermediárias. Outras bactérias quimiossintéticas oxidam o ferro, manganês e hidrogênio, embora ainda não se saiba se a energia bioquímica é obtida dessas oxidações.

Sem dúvida um grande número de microrganismos usam compostos orgânicos como fonte de energia (quimiotróficos), como fonte de carbono (heterotróficos) e como fonte de elétrons (organotróficos). Esses microrganismos compreendem os fungos, protozoários e a maioria das espécies de bactérias. Praticamente qualquer oxidante (por exemplo, O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} ou SO_4^{2-} , reações de K a O) pode ser usado por estes microrganismos quimiorganotróficos para oxidar o carbono. Nos processos de fermentação (reações P e Q), o próprio carbono orgânico ou a água servem como oxidantes.

A oxidação do carbono orgânico raramente procede diretamente até os produtos finais mostrados nessas equações. Em muitos casos o oxidante é reduzido a uma espécie intermediária, como N_2O ou S_8^0 , e utilizado por microrganismos especializados através de vias metabólicas secundárias (Morel e Hering, 1995).

Há muitos exemplos da **sucessão ecológica** entre os microrganismos que podem ser justificados pelas reações-redox: oxidação em etapas dos compostos reduzidos, promovendo o crescimento sequencial de gêneros especializados, assim como a exaustão gradual de vários oxidantes. Exemplificando, temos a sequência de eventos que levam à formação de águas hipolimnéticas (mais profundas) anóxicas: organismos aeróbicos, denitrificadores, redutores de sulfato e bactérias metanogênicas florescem sucessivamente, um de cada vez; ao mesmo tempo que o O_2 , NO_3^- e SO_4^{2-} são sequencialmente esgotados dos sistemas (Morel e Hering, 1995; Odum, 1969).

Nos sedimentos, onde os óxidos de manganês e ferro são relativamente abundantes, os redutores de Mn e Fe também aparecem após o esgotamento do NO_3^- . A razão pela qual vários organismos não florescem simultaneamente sobre o mesmo substrato orgânico não é simplesmente uma questão de vantagem energética, em muitos casos existem processos bioquímicos específicos que tornam impossível a coexistência dos organismos. Por exemplo, a redução do SO_4^{2-} é bioquimicamente muito pouco provável na presença de quantidades-traço de oxigênio, então, respectivamente, os aeróbicos e os redutores de SO_4^{2-} devem suceder um ao outro (Morel e Hering, 1995).

Os sedimentos não são apenas depositários do material removido, o fluxo de constituintes dos sedimentos para a água, e vice-versa, é um fator importante no controle da composição química das águas.

As reações químicas que ocorrem no interior dos sedimentos (reações diagenéticas) são abióticas ou biogênicas. A maioria das reações biogênicas

dependem da decomposição da matéria orgânica. A sequência das reações-redox que ocorrem é a mesma da interação do excesso de matéria orgânica com o O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- , isto é, a remoção do O_2 dissolvido, a redução de NO_3^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- , e a produção de CO_2 , NH_4^+ , fosfatos, HS^- , e CH_4 (Figura 7).

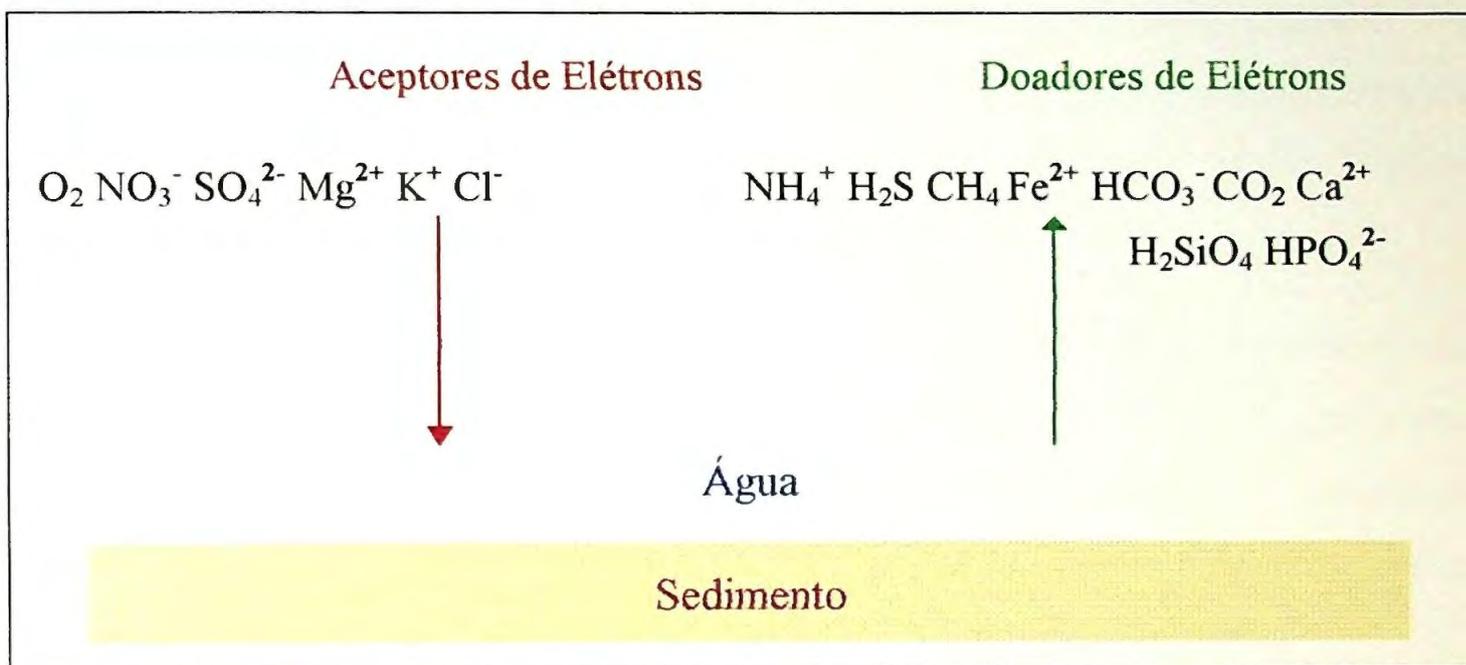


Figura 7. A interface água-sedimento. Direção do fluxo das espécies dissolvidas entre a água intersticial do sedimento e a coluna d'água. (Fonte: Stumm e Morgan, 1981).

Os produtos destas reações, por sua vez, alteram a composição dos sedimentos, como a solubilização do ferro e do manganês após a remoção do oxigênio. O íon HS^- resultante da redução do SO_4^{2-} , por outro lado, pode reagir com os minerais argilosos para formar sulfetos de ferro.

O aumento do fosfato na fase dissolvida pode sob certas condições levar à precipitação de apatitas ($Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$). O íon Mg^{2+} pode precipitar-se como resultado da remoção de minerais argilosos de ferro que reagem com HS^- , para formar sulfetos de ferro.

Reações abióticas incluem a dissolução da sílica opalina ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ biologicamente produzida por diatomáceas), CaCO_3 e feldspato; e várias reações de substituição iônica nos minerais dos sedimentos e processos de troca iônica sobre os minerais argilosos (*Stumm e Morgan, 1981*).

3.3. Susceptibilidade dos ecossistemas aquáticos às perturbações químicas causadas pelas atividades humanas

Um ecossistema pode ser definido como uma unidade do ambiente na qual, como resultado da entrada de energia solar, uma comunidade ecológica é mantida (produtores primários, consumidores e decompositores). O fluxo de energia é usado para organizar o sistema e é acompanhado pela circulação de água, nutrientes e outros elementos essenciais através de vários níveis tróficos da cadeia alimentar. Os integrantes de um ecossistema estão interligados por vários elos de retroalimentação (homeostase) e estão adaptados à coexistência, com vantagens mútuas (*Odum, 1969; Stumm e Morgan, 1981*).

O delicado balanço entre a fotossíntese (**F**) e a respiração (**R**) num corpo d'água pode ser perturbado pela entrada de quantidades excessivas de compostos orgânicos e/ou de nutrientes inorgânicos, e as alterações químicas e biológicas ocorridas muitas vezes são interpretadas como poluição (*Stumm e Morgan, 1981; Woodwell, 1970*). Uma representação simplificada está contida na **Tabela II**.

Tabela II. Perturbações químicas em ecossistemas aquáticos (Fonte: Stumm e Morgan, 1981).

Tipo do poluente	Efeito
Substâncias fertilizantes (compostos de N e P)	$F/R > 1$ Promoção dos organismos fototróficos, especialmente em águas termicamente estratificadas
Substâncias orgânicas biologicamente degradáveis	$F/R < 1$ Promoção dos organismos heterotróficos
Substâncias orgânicas não biodegradáveis e substâncias inorgânicas biologicamente ativas	Distúrbios nas relações interespecíes, alterações sociológicas na biocenose

**F e R são as taxas de produção fotossintética e de respiração.*

O tipo mais notório de poluição das águas superficiais é o causado pela entrada de substâncias orgânicas, particularmente os esgotos domésticos, que estimulam o crescimento e multiplicação de fungos e bactérias, e este processo demanda muito oxigênio (demanda bioquímica de oxigênio, expressa pela determinação analítica chamada de DBO), (*Mellanby, 1982*).

A relação entre a DBO e o nível de oxigênio em um rio, a jusante de um despejo de esgotos e/ou de outras substâncias orgânicas biodegradáveis, é mostrada na **Figura 8**. Este exemplo mostra os efeitos químicos, físicos e biológicos de um episódio hipotético de poluição moderadamente elevada, mas onde os processos de autodepuração foram suficientes para abater a carga poluidora.

As bactérias e os protozoários predominam na zona em que o oxigênio de torna fortemente limitante. A jusante do despejo, a população destes microorganismos decresce e as algas, beneficiando-se do aumento de nutrientes minerais, tornam-se inicialmente muito abundantes, e depois decrescem. Onde a concentração de oxigênio dissolvido são muito baixas, o número de espécies de macroinvertebrados é grandemente reduzido, mas os tubificídeos, larvas de quironomídeos e outras formas capazes de tolerar as condições desta zona tornam-se numericamente mais abundantes, pois há alimento em abundância e pouca competição interespecífica (*Mellanby, 1982*).

À medida que o rio retorna à sua condição natural, o número de espécies capazes de sobreviver aumenta, e a forte predominância numérica de algumas espécies sobre outras tende a desaparecer. Este processo, abrangendo toda uma sucessão de eventos que levam à recuperação da qualidade original do rio, é denominado autodepuração (*Mellanby, 1982*).

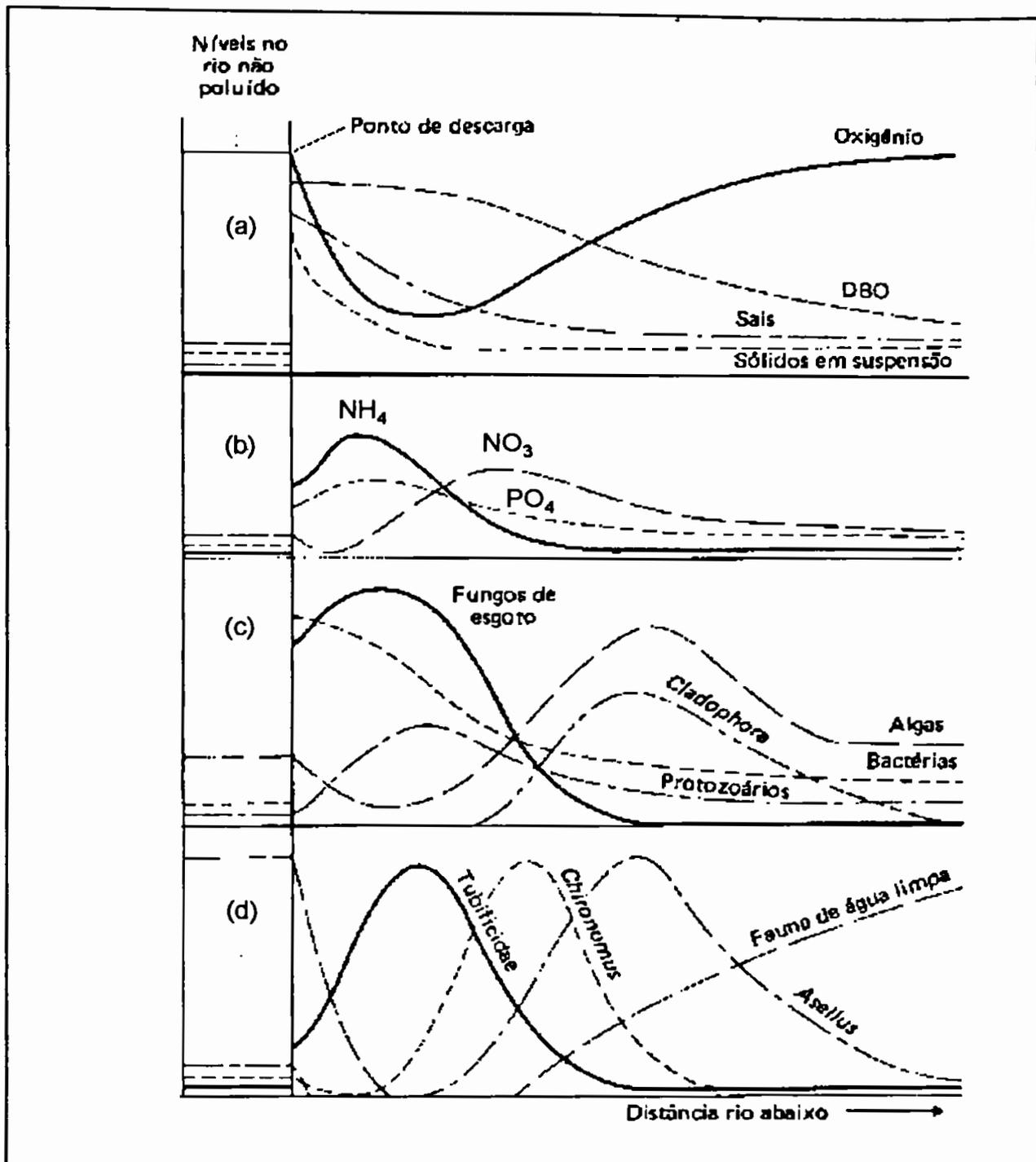


Figura 8. Diagrama dos efeitos de um efluente orgânico sobre um rio e as mudanças a jusante do despejo. (a) e (b) Mudanças físico-químicas; (c) e (d) Sucessão ecológica dos microrganismos e dos invertebrados. (Fonte: Mellanby, 1982).

Atualmente, o processo de eutrofização de um corpo d'água (aumento da fertilidade) tem sido definido como uma resposta biológica à entrada de um excesso de nutrientes. A eutrofização é um processo natural que em muitas águas superficiais resulta num incremento benéfico do fitoplâncton (massa de algas), aumentando então a produção de peixes. Porém, este processo tem sido grandemente acelerado pela entrada de esgotos domésticos, efluentes industriais e águas de escoamento urbano, particularmente em lagos e reservatórios (*Andrews et al, 1996; Chapman, 1996; Esteves e Barbosa, 1986*).

A eutrofização pode resultar em variações marcantes nos teores de oxigênio dissolvido (OD) e de pH durante o ciclo dia-noite. Durante a incidência da luz solar, a produção primária (F) excede a decomposição bacteriana dos detritos de algas senescentes e a supersaturação do O₂ pode alcançar valores acima de 100%, com valores de pH acima de 9. Durante a noite, o nível de O₂ pode cair a 50% de saturação e o pH cair a valores abaixo de 8,5, como se vê na **Figura 9** (*Chapman, 1996*).

Em lagos estratificados – a estratificação térmica é resultante do aquecimento diferenciado das camadas de água pelo sol, sendo que o *epilímnio* é a camada mais quente e menos densa, o *metalímnio* é a camada intermediária, e o *hipolímnio* é a camada mais fria e mais densa – ocorre a separação vertical dos organismos F (fotossintéticos) e R (herbívoros, consumidores e decompositores), pois as algas são ativas apenas na zona eufótica³ a poucos metros da superfície das águas, e os decompositores encontram-se no hipolímnio. A biomassa que foi sintetizada nas camadas superiores do lago são bioquimicamente oxidadas (respiração e consumo) nas camadas mais profundas. A maior parte do O₂ produzido na fotossíntese escapa para a atmosfera e não se torna disponível às camadas mais profundas, criando assim condições de anaerobiose (*Esteves e Barbosa, 1986; Stumm e Morgan, 1981*).

³ A profundidade da zona eufótica varia com o ângulo de incidência do sol, quantidade de luz absorvida pelo material em suspensão (incluindo o fitoplâncton) e com a presença de compostos dissolvidos coloridos na água.

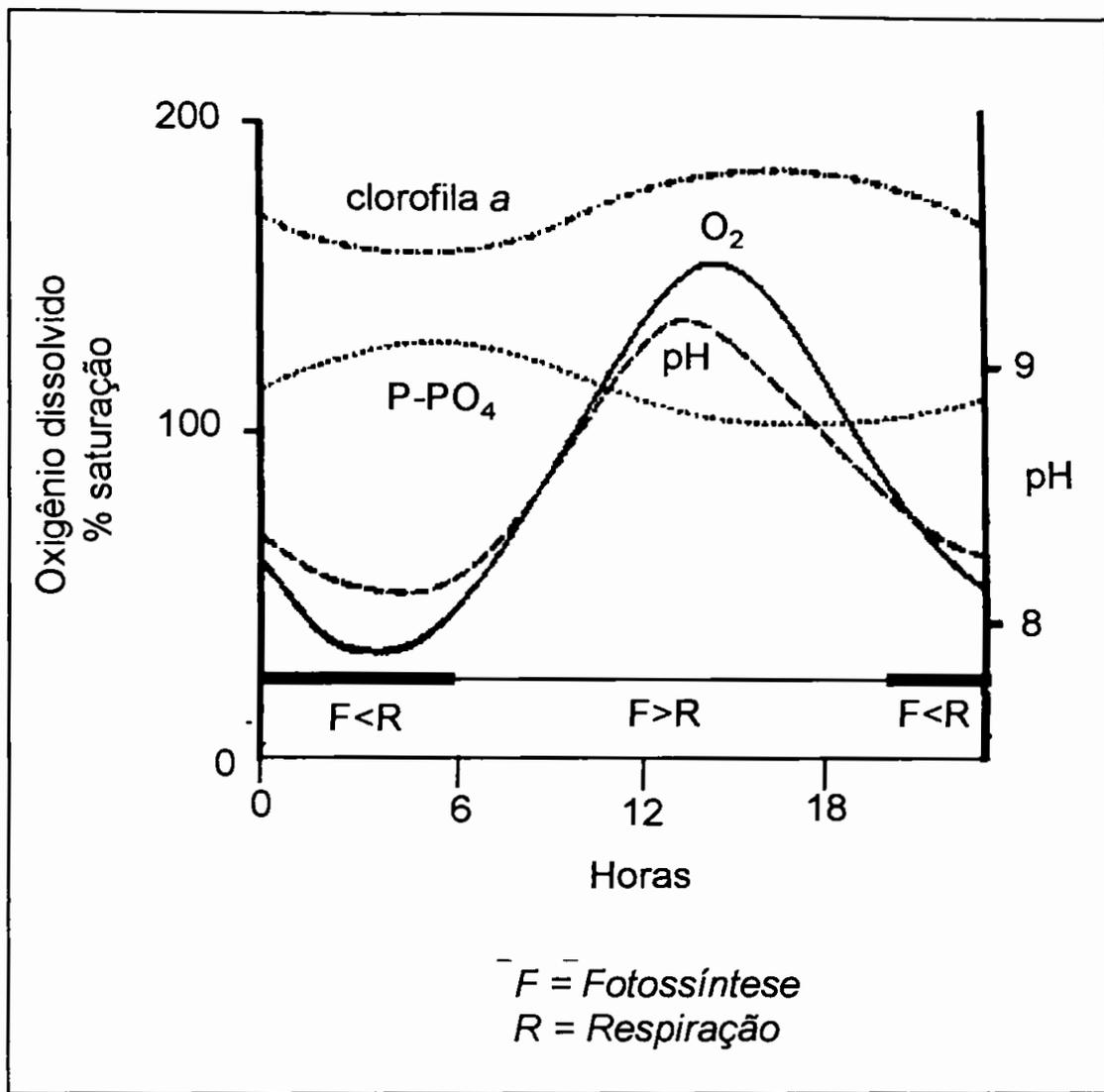


Figura 9. Variações diárias de O₂, pH, fosfatos e clorofila *a* relacionadas com a produtividade das algas num rio eutrófico. (Fonte: Chapman, 1996).

3.4. Os nutrientes e a eutrofização

As algas exigem a presença de alguns sais minerais, em pequenas concentrações, como fonte de elementos que entram na composição das moléculas que as constituem, além do C, H e O que obtêm a partir do CO₂ e da própria água. Estes elementos são principalmente N, P, K, Ca, Mg, Fe e S e outros em menor quantidade. Algumas substâncias são ainda exigidas em quantidades extremamente pequenas, os micronutrientes Cu, Mn, Mo e V (*Andrews et al, 1995*).

Na água do mar, a relação ótima entre nitrogênio e fósforo para o crescimento é de 16:1, porém em águas doces este quociente pode ser diferente (*Andrews et al, 1995*). De uma maneira geral, pode-se dizer que o N e o P constituem fatores limitantes ao desenvolvimento das algas, assumindo então um caráter de nutrientes-limitante.

Para a maioria dos corpos d'água, fósforo é o elemento limitante à produtividade biológica, ao passo que em alguns estuários e em muitas águas costeiras é o nitrogênio (*O'Neill, 1993 e Stumm e Morgan, 1981*).

Schindler (1977) obteve evidências experimentais da existência de mecanismos biológicos capazes de corrigir as deficiências de nitrogênio e carbono num lago artificialmente fertilizado. Enquanto que um repentino aumento na entrada de fósforo pode levar a sintomas da limitação de nitrogênio e carbono ou de ambos, processos a longo termo corrigem por fim esta deficiência: com a fotossíntese, seleção de espécies de algas que podem fixar o nitrogênio atmosférico, alcalinidade, suprimento de nutrientes e concentração. Parece não haver um mecanismo compensatório para o fósforo, pois ele não apresenta formas gasosas na atmosfera.

Vários autores observaram mudanças entre as espécies de algas com as alterações nos quocientes N/P ; baixos valores de N/P parecem favorecer as algas azuis fixadoras de nitrogênio (cianofíceas); ao passo que altos valores na relação

N/P, conseguida pelo controle da entrada de fósforo pelo tratamento terciário dos esgotos, causa uma troca da floração de algas azuis para outra de algas verdes. *Shapiro (1973)* concluiu que a um pH mais baixo (ou CO₂ aumentado) as algas verdes (menos nocivas no contexto sanitário da qualidade de águas interiores) têm vantagens na competição com as algas azuis.

Nas águas naturais, o fósforo inorgânico dissolvido existe predominantemente na forma das várias espécies da dissociação do ácido fosfórico. O fósforo é comumente retido nos solos pela precipitação como compostos insolúveis de cálcio e fosfatos de ferro, pela adsorção sobre hidróxidos de ferro ou mesmo pela adsorção sobre as partículas do solo. Portanto, o fósforo inorgânico dissolvido encontrado nos corpos d'água origina-se majoritariamente das descargas diretas, como ortofosfatos ou polifosfatos sintéticos (sabões em pó e detergentes), (*Andrews et al, 1995; Berner e Berner, 1987; O'Neill, 1993*).

Uma proporção maior que 90% do fósforo nas águas dos lagos está organicamente ligado, presente como fosfatos orgânicos e constituintes celulares no material particulado vivo do séston; associado de várias formas ou adsorvido no material particulado inorgânico ou orgânico em decomposição (*O'Neill, 1993; Wetzel, 1975*).

O complexo ciclo do fósforo nos corpos d'água é bastante rápido, a maior parte dele se dá na fase particulada da biota viva, especialmente nas algas. A transferência de compostos altamente lábeis de baixo peso molecular secretados pela biota para a fração coloidal de alto peso molecular é rápida e transitória. Ocorrem perdas lentas na fração coloidal da zona eufótica, pois parte é hidrolisada a ortofosfato solúvel, sendo rapidamente assimilada (*Wetzel, 1975*).

Diferentemente do fósforo, o nitrogênio pode existir em vários estados de oxidação: zero (N₂ (g)), -3 (NH₄⁺), +3 (NO₂) e +5 (NO₃⁻). Nos processos biológicos, o nitrogênio no estado de oxidação -3 está presente nos grupos amina

das proteínas. Também é assimilado pelas algas e liberado após a desaminação do material proteináceo nos processos de decomposição da matéria orgânica. Uma vez liberado nos solos ou nos corpos d'água, o cátion NH_4^+ pode ser adsorvido pelas partículas de solo com cobertura orgânica ou na superfície de minerais argilosos, ambas negativamente carregadas (*Andrews et al 1995*).

Em contrapartida, o íon NO_3^- , aniônico e solúvel, não é retido nos solos, portanto nos eventos de chuva é lixiviado para o interior dos corpos d'água. De particular importância são as águas que escoam superficialmente através de solos submetidos à aplicação de fertilizantes nitrogenados. À parte a assimilação biológica, a denitrificação em ambientes com baixo teor de oxigênio é a maneira mais importante pela qual o nitrato é removido dos solos, rios e águas subterrâneas (*Andrews et al 1995; O'Neill, 1993*).

Sob condições de baixo potencial de óxido-redução, o fósforo inorgânico dissolvido é mobilizado dos sedimentos durante a redução de Fe (III), e o íon NO_3^- é perdido, novamente enfatizando a importância dos processos redox mediados pela biota na química dos sistemas aquáticos (*Andrews et al 1995; O'Neill, 1993*).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Estratégia de amostragem e determinações de campo

A Represa Billings localiza-se na região sudeste da capital (latitude 23°42' e 23°45' S; longitude 46°27' e 46°22' W). Compreende o canal principal, vários braços a oeste (lado esquerdo do mapa) e a leste (lado direito do mapa), denominados Bororé, Capivari, Cocaia, Pedra Branca, Taquacetuba (oeste); Rio Pequeno, e os reservatórios do Rio das Pedras e do Rio Grande (leste), mostrados no mapa da **Figura 10**.

A Bacia da Represa Billings abrange os municípios de Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Diadema, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo.

A Billings apresenta uma capacidade de armazenamento de aproximadamente 1,2 bilhões de metros cúbicos e vazão média anual de $18 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, inundando uma área máxima de 127 km^2 , com profundidade média de 10 m. Sua bacia de drenagem é de 560 km^2 , e apresenta-se limitada ao norte pelas áreas de drenagem dos rios Tamanduateí, Guaió e Taiaçupeba, todos afluentes do Rio Tietê; ao sul, pelas bacias costeiras do Rio Quilombo, Cubatão e Capivari-Monos; e a oeste, faz fronteira com a bacia do Rio Guarapiranga. A altitude média é de 746,5m (CETESB, 1996b).

As suas águas deslocam-se com uma velocidade praticamente constante (590m/dia) no trecho entre a barragem de Pedreira e a Rodovia dos Imigrantes, e o tempo de trânsito da massa líquida é longo, em torno de 50 a 100 dias na totalidade do corpo central (CETESB, 1996b).

O Reservatório do Rio Grande tem cerca de 15 km^2 e capacidade de 155 milhões de metros cúbicos de água. Atualmente $4,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ das águas do reservatório servem ao abastecimento do Grande ABC e Ribeirão Pires, sendo tratadas no Morro Botujuru, no km 26,5 da via Anchieta (CETESB, 1996b).

Os rios tributários da Bacia do Rio Grande são o próprio Rio Grande ou Jurubatuba, o Ribeirão Araçauva, Rio Teixeira, Rio Cortado, Ribeirão da Estiva e o Ribeirão Pires (*Kubo, 1989*).

O clima predominante na região pode ser classificado como temperado de altitude, com inverno seco e frio, e verão quente e úmido. A temperatura torna-se mais alta entre os meses de dezembro e março e declina a partir de abril, atingindo as mais baixas entre junho e julho. Os registros da ELETROPAULO do período de 1928 a 1993 indicaram ter sido janeiro o mês mais chuvoso (214 mm) e julho, o mais seco (39mm), (*CETESB, 1996b*).

As águas da represa estão em uma região do Planalto Paulistano constituída predominantemente por rochas cristalinas pré-cambrianas e cambro-ordovicianas (Morraria do Embu). Há muitas mineradoras de areia, caulim e granito na região, algumas já abandonadas, outras ainda em atividade, como pode ser visto no mapa geomorfológico da **Figura 11**.

As amostras de água superficial foram colhidas acompanhando-se o trabalho da Equipe Técnica do Setor de Amostragem de Águas da CETESB, durante a realização de quatro de suas campanhas bimestrais, nos meses de novembro de 1997, janeiro, março e maio de 1998.

Os cinco locais selecionados para a coleta de amostras estão indicadas também no mapa da **Figura 10**. São pontos da Rede da CETESB de Monitoramento da Qualidade das Águas da Bacia do Reservatório Billings (UGRHi 6), localizados em dois compartimentos da represa: o corpo central (pontos 1 e 2) e o Reservatório do Rio Grande (pontos 3, 4 e 5).

No corpo central há o ponto *BI 2500* da Rede de Monitoramento, na ponte da Rodovia dos Imigrantes (1), a 14,5 km da Barragem de Pedreira e a 8,5 km do Summit Control; e o ponto *BI 2900* na barragem reguladora do Rio das Pedras-Summit Control (2), a 20,5 km da Barragem de Pedreira (*Rocha, 1985*).

No Reservatório do Rio Grande, há o ponto *BI 2100*, na plataforma de captação de água da SABESP, próximo à ponte na Rodovia Anchieta (3); o ponto *GR 2010* no pier do Clube Prainha Tahyti na Rodovia SP-31, na altura do km 42 (4); e o ponto *GR 2100* na ponte da Av. Sto André, SP-122, na entrada do município de Rio Grande da Serra (5).

O ponto SABESP está a 20 km da Barragem de Pedreira e a 23,5 km da barragem reguladora do Rio das Pedras-Summit Control; o ponto Prainha está a 28 km de Pedreira e a 20 km do Summit Control; e o ponto Rio Grande, a 30,5 km de Pedreira e a 23,5km do Summit Control (*Rocha, 1985*).



Figura 10. Mapa da Represa Billings com os pontos de coleta das amostras: (1) Imigrantes; (2) Summit; (3) SABESP; (4) Prainha; e (5) Rio Grande. (Fonte: Prefeitura de Santo André- SEMASA).

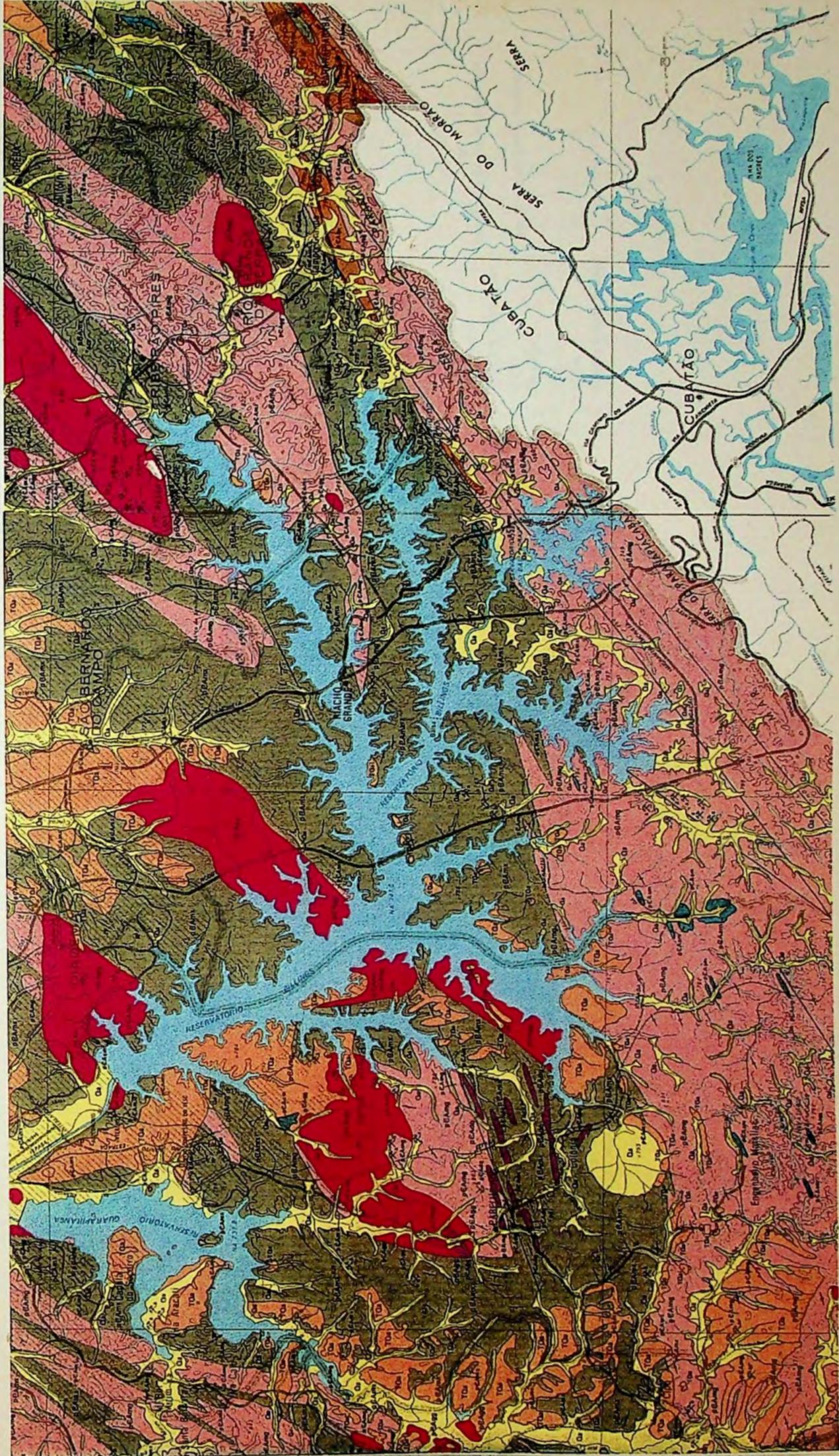


Figura 11. Mapa geomorfológico da região da Represa Billings. (Fonte: IPT).

Legenda do mapa geomorfológico da Represa Billings

LEGENDA

<p>CENOZÓICO</p> <p>QUATERNÁRIO</p> <p>Qu</p> <p>Aluviões fluviais: argila, areia e cascalho</p> <p>TERCIÁRIO-QUATERNÁRIO</p> <p>TOu</p> <p>Argilas, areias e cascalhos da Formação São Paulo e da Formação Caçapava (Grupo Taubaté) Inclui depósitos eólico-colúmnais correlatos</p>	<p>pgAmg</p> <p>Migmatitos e gnaisses graníticos, podem achar-se cruzados até gnaisses migmatíticos em zonas de movimentação tectônica intensificada</p> <p>pgAm</p> <p>Quartzitos</p> <p>pgAlm</p> <p>Filitos e/ou metassilitos, inclui também filonitos em zonas de movimentação tectônica intensificada</p> <p>pgAmo</p> <p>Meta-arenitos (meta-arcósis e metagrauwacas) de baixo grau metamórfico</p> <p>pgAmo</p> <p>Metaconglomerados de baixo grau metamórfico</p> <p>pgAmo</p> <p>Micasisto e/ou meta-arenito de médio grau metamórfico, inclui também xistos migmatíticos em zonas de movimentação tectônica</p> <p>pgAlc</p> <p>Rochas calcossilicadas</p>	<p>pgAba</p> <p>Epidoto anfibolitos bandados e xistos verdes (metamarças e/ou metafilitos)</p> <p>pgAm</p> <p>Anfibolitos, metabasitos (metadiabásio, metagabro)</p> <p>pgAmo</p> <p>Calcosistos, metacalcários ou metadolomitos</p>	<p>MESOZÓICO</p> <p>db / lp</p> <p>Diques de rochas básicas cretáceas. db - Diabásio, lp - Lamprólio</p> <p>PRÉ-CAMBRIANO</p> <p>g</p> <p>Granitos e granodioritos normais ou em parte gnaissicos, equigranulares ou porfiróides</p> <p>g</p> <p>Diorites e quartzo dioritos normais ou gnaissicos</p>	<p>OCORRÊNCIAS MINERAIS</p> <p>a - Areia</p> <p>ar - Argila</p> <p>am - Água Mineral</p> <p>c - Calcário e Calcossilicato</p> <p>k - Caulim</p> <p>f - Feldspato</p> <p>n - Filito</p> <p>g - Granito</p> <p>q - Quartzito e Área Industrial</p> <p>↖</p> <p>Área de extração mineral em atividade</p> <p>↘</p> <p>Área de extração mineral abandonada</p>
--	---	---	--	---

A técnica de captação das amostras foi com o uso de balde de aço inoxidável preso a corda de nylon, lançado do alto de pontes ou plataformas sobre as águas da Represa. Os frascos foram preenchidos aos poucos, com sucessivos acréscimos, tal que a homogeneidade de todos os frascos fosse garantida (amostras compostas).

Os frascos de polietileno e de vidro utilizados na amostragem haviam sido previamente tratados no laboratório com HNO₃ 10% e enxaguados copiosamente com água desionizada. Já os frascos de poliestireno foram mantidos com água desionizada por vinte e quatro horas antes do uso.

Para cada um dos pontos de coleta, foram colhidas duas amostras (*duplicatas de campo*) em frascos de polietileno de 500 mL, previamente enxaguados com alíquotas da própria amostra. A seguir, foram transferidas tanto para frascos de poliestireno de 70 mL quanto para frascos de vidro âmbar de 10 mL (preenchidos totalmente para retirar a camada de ar à superfície e assim evitar a oxidação da matéria orgânica), sendo todos imediatamente guardados em caixa de isopor com gelo. Não foram adicionados conservantes às amostras.

Para o armazenamento das amostras foram consideradas as recomendações da publicação conjunta da UNESCO/UNEP/WHO editada por *Bartram e Ballance, 1996*.

Em cada uma das campanhas, um frasco contendo água desionizada foi levado em campo para avaliar possíveis contaminações ocorridas durante as fases de armazenamento e de filtração das amostras (*branco de campo*).

O restante da água do frasco inicial de 500 mL foi usado para a leitura em campo da temperatura da água, condutividade, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido e finalmente pH, com equipamentos portáteis da WTW® alemã, todos com compensação de temperatura.

Para a leitura da condutividade e sólidos totais dissolvidos utilizou-se condutivímetro modelo LF320/SET e célula de condutividade TetraCon 325. A

célula é composta por quatro eletrodos de grafite e sensor para a compensação de temperatura. (Figura 12). Trabalhou-se com constante da célula em 0,475 e *slope* de 0,65.

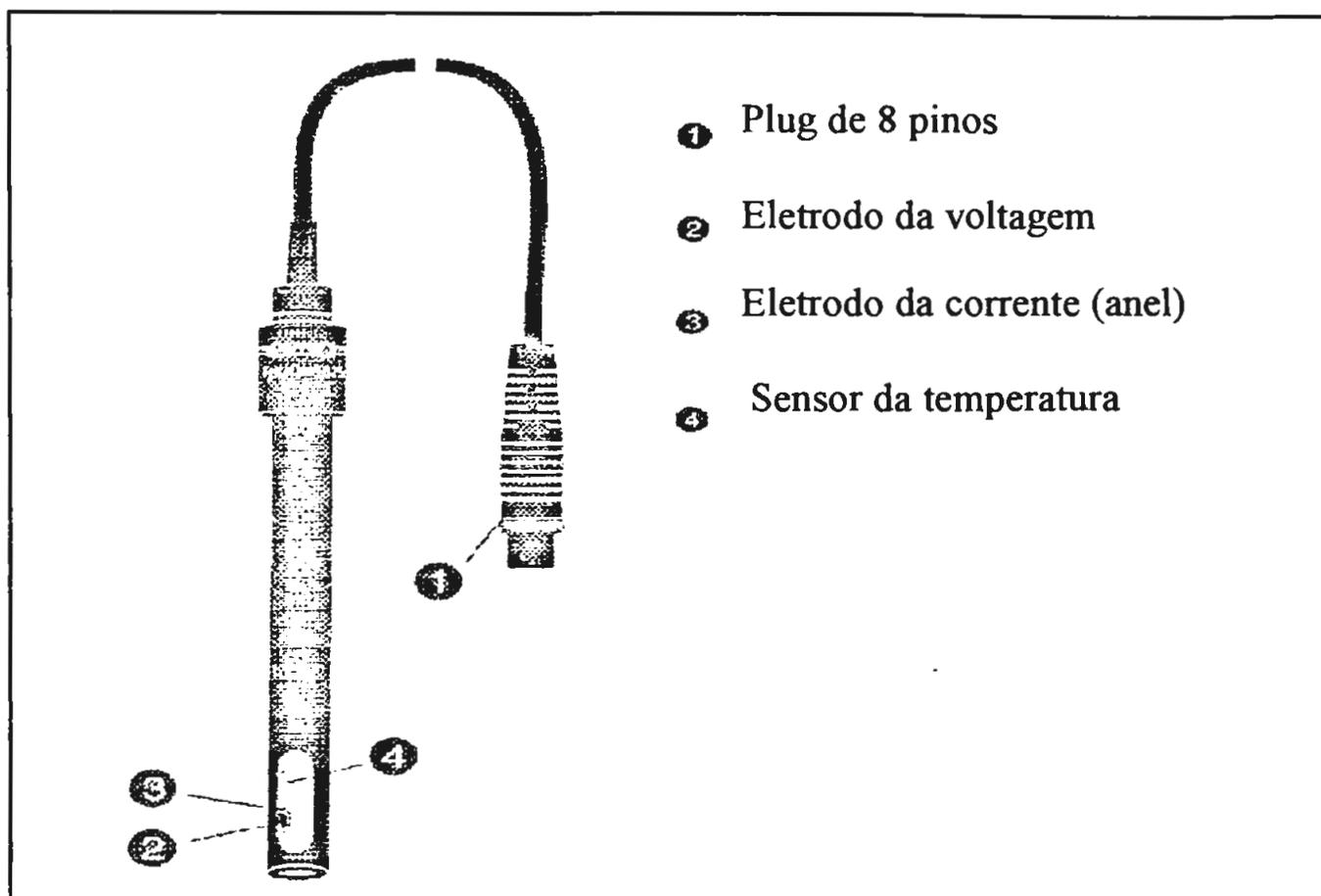


Figura 12. Célula-padrão para as leituras de condutividade e sólidos totais dissolvidos (Fonte: Manual do equipamento).

O oxigênio dissolvido foi determinado com um oxímetro modelo Oxi 330/SET e sensor Cellox 325. O sensor é potenciométrico, não flui corrente através dos eletrodos, e as possíveis reações espontâneas que ocorrem em meio básico seriam:



Os dois eletrodos metálicos estão em contato com um eletrólito suporte, separados da solução-teste por uma membrana seletiva. A *corrente* de difusão é

linearmente proporcional à concentração do oxigênio molecular. A calibração é feita contra o ar saturado com vapor d'água (Figura 13). Também há compensação barométrica.

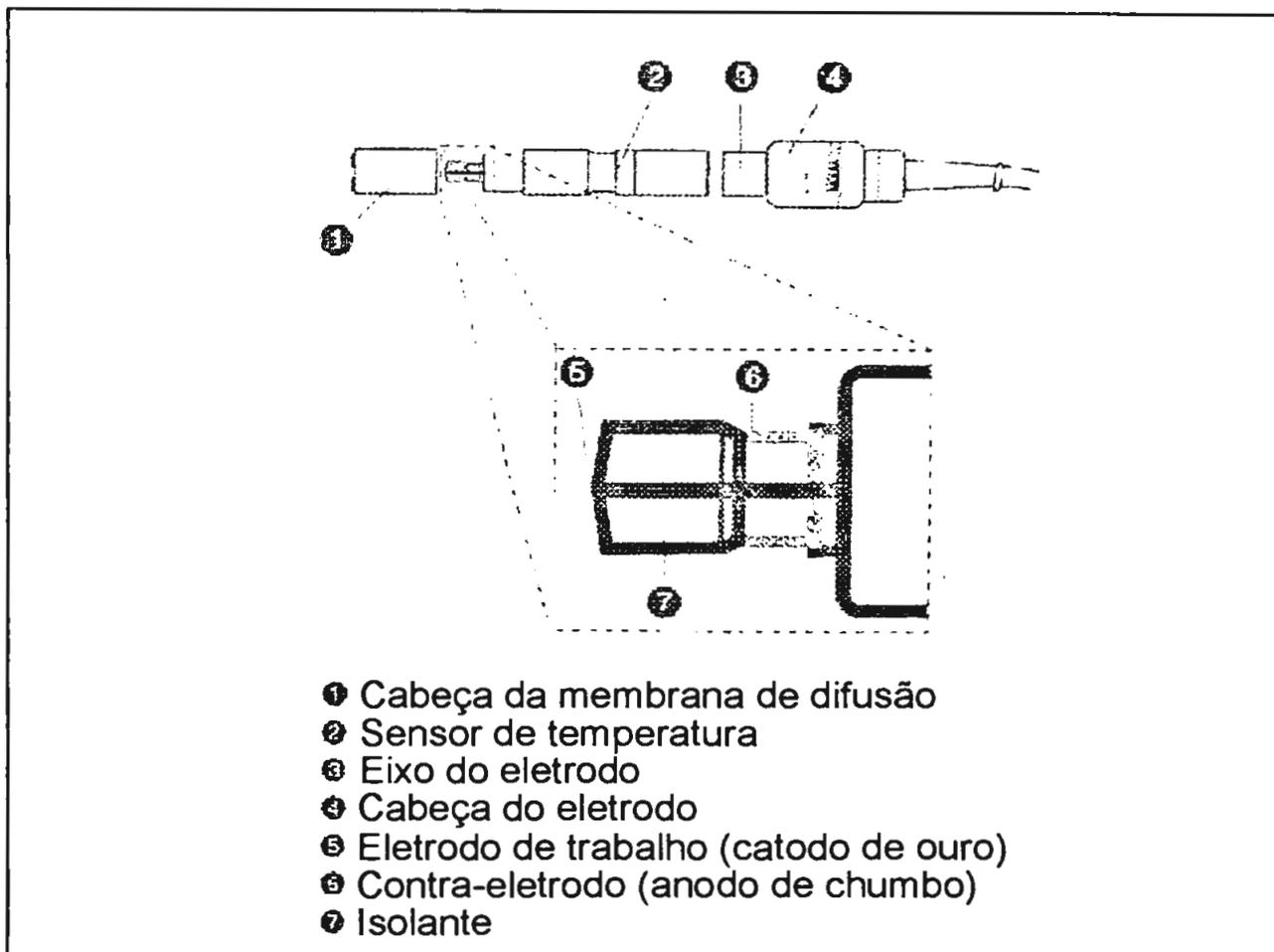


Figura 13. Eletrodo para a leitura do oxigênio dissolvido (Fonte: Manual do equipamento).

O pH foi medido com um potenciômetro modelo 330/SET com eletrodo de vidro e prata-cloreto de prata combinados, modelo SenTix 97T (Figura 14). A calibração foi feita com soluções-tampão de pH 7 e pH 10, resultando em *slope* de - 59,4 mV/pH e assimetria de -4mV.

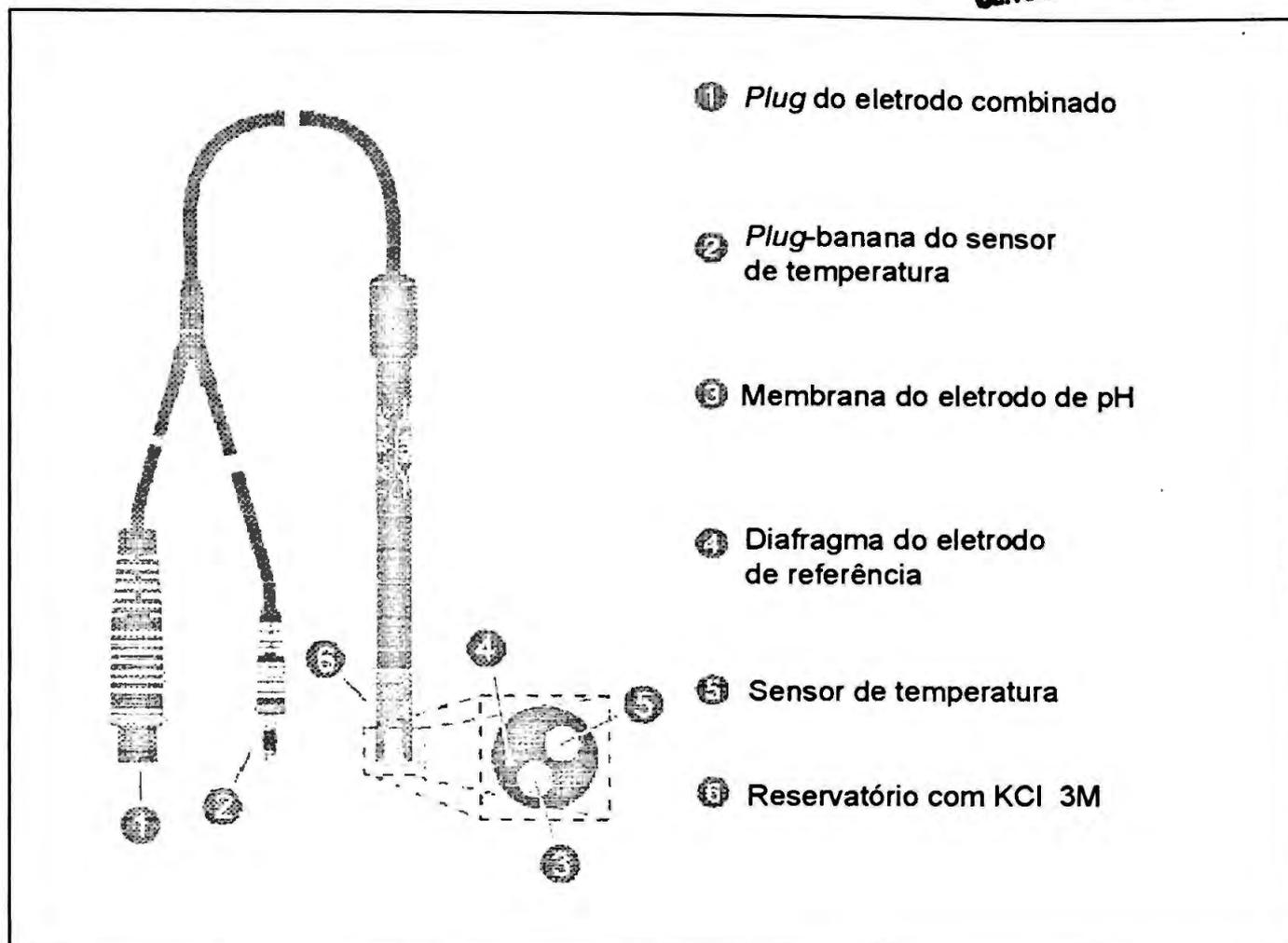


Figura 14. Eletrodo combinado de vidro para a leitura do pH. Fonte: Manual do equipamento).

No final de cada dia de coleta, no laboratório, as amostras destinadas à cromatografia de troca iônica foram filtradas através de membrana de ésteres mistos de acetato e nitrato de celulose FP 030/2 da Schleicher & Schuell, com poros de $0,45\mu\text{m}$ de diâmetro. As amostras foram mantidas em geladeira até o momento da análise.

Os filtros foram pré-condicionados pela passagem de 50 mL de água desionizada através de cada membrana, evitando-se assim o enriquecimento das amostras com íons nitrato e acetato. Este fato foi notado durante a injeção do *branco de campo*, quando foram observados os picos relativos ao nitrato e ao acetato.

As análises do carbono orgânico total e do carbono inorgânico foram realizadas no dia seguinte à coleta. Os ânions e os cátions foram analisados o mais rapidamente possível.

4.2. Método cromatográfico de troca iônica com supressão química

4.2.1. Soluções, equipamentos e acessórios

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de resistividade 17,8 MΩ e reagentes com grau de pureza para análise.

- soluções-padrão estoque (1000 mg/L) contendo cada um dos ânions: fluoreto (52,6 mM); acetato (12,0 mM); formiato (22,0 mM); cloreto (28,2mM); nitrito (21,7mM); brometo (12,5 mM); nitrato (16,1 mM); fosfato (10,3 mM) e sulfato (10,4mM). Foram usados os seguintes sais: NaF; CH₃COONa·3H₂O; HCOONa; NaCl; NaNO₂; NaBr; NaNO₃; KH₂PO₄ e K₂SO₄ ;
- solução de tetraborato de sódio 70 mM para compor a fase móvel;
- solução de H₂SO₄ 1M para preparar o regenerante;
- solução de NaOH 0,1M para reativar a coluna separadora, quando necessário;
- cromatógrafo de íons Dionex 4000i com detector condutimétrico;
- pré-coluna ATC-1 (9 x 24 mm) da Dionex P/N 37151 para a remoção de possíveis contaminantes iônicos na fase móvel;
- coluna-guarda IONPAC AG4A (4 x 50 mm) da Dionex P/N 37042;
- coluna separadora IONPAC AS4A (4 x 250 mm) da Dionex P/N 37041 - coluna composta por partículas inertes, não porosas, química e mecanicamente estáveis, de diâmetro de 0,1 μm, totalmente recobertas com uma película formada por grupos sulfônicos (-SO₃⁻) e uma camada externa de partículas de látex com uma amina quaternária (-N (CH₃)₃⁺) ligada por forças eletrostáticas e de Van der Waals, que é propriamente a superfície onde ocorrem os processos de troca aniônica;
- membrana supressora AMMS-II da Dionex P/N 43074; e
- integrador-registrador Hewlett-Packard modelo 3695.

4.2.2. Condições cromatográficas para a separação

O modo de eluição escolhido foi com gradiente de concentração.

- concentração inicial do borato de sódio: 1,4 mM;
- concentração final do borato de sódio: 24,5 mM;
- tempo para completar a rampa do gradiente: 3 minutos;
- vazão da fase móvel: 2,0 mL/min;
- loop da amostra: 50 μ L;
- solução-regenerante: H₂SO₄ 17,5 mM;
- vazão do regenerante: 7,0 mL/min;
- ajuste do fundo de escala: 300 μ S para o cloreto e 30 μ S para os demais íons;
- condutividade de fundo: 5 a 7 μ S (com borato 1,4mM) e 12 a 13 μ S (com borato 24,5 mM);
- temperatura ambiente: 26 °C \pm 1 ;
- tempo de análise para cada amostra : 20 min (incluindo-se o período de equilíbrio do sistema com o eluente mais diluído); e
- parâmetros de integração do HP 3695: *threshold* = 2, *peak width* = 0,01 , velocidade do papel = 0,8 e atenuação = 3.

Como não foi possível padronizar um método para a determinação dos cátions majoritários (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺), pela ausência de uma coluna de troca catiônica e acessórios para a supressão química, algumas das amostras (meses de março e maio) foram enviadas ao Laboratório do Instituto Astronômico e Geofísico da USP. Foi utilizado um cromatógrafo Dionex DX-500 com detector condutimétrico, coluna CS-12, separação isocrática com ácido metanosulfônico 20mM, e supressora auto-regenerante CSRS.

4.2.3. Preparo da curva de referência

Com as soluções-padrão estoque de cada um dos ânions foram preparadas seis misturas contendo os nove ânions: fluoreto, acetato, formiato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, fosfato e sulfato, nas concentrações abaixo discriminadas:

	F ⁻ μM	ACE μM	FOR μM	Cl ⁻ μM	NO ₂ ⁻ μM	BR ⁻ μM	NO ₃ ⁻ μM	H ₂ PO ₄ ⁻ μM	SO ₄ ²⁻ μM
Balão 1	6,00	7,50	6,00	300	5,00	5,00	6,00	6,00	50
Balão 2	10,00	11,50	10,00	600	10,00	10,00	15,00	10,00	70
Balão 3	14,00	15,50	14,00	900	15,00	15,00	24,00	14,00	90
Balão 4	18,00	19,50	18,00	1200	20,00	20,00	33,00	18,00	110
Balão 5	22,00	23,50	22,00	1500	25,00	25,00	42,00	22,00	130
Balão 6	26,00	27,50	26,00	1800	30,00	30,00	51,00	26,00	150

4.3. O analisador de carbono - Dorhmann DC-85

A amostra bruta não filtrada é homogeneizada e uma alíquota de 40 μL é injetada no interior de uma microcápsula de platina, deslocada para o interior de um tubo de vidro Pyrex a 800°C, contendo óxido de cobalto. O sistema é fechado e os gases e vapores formados no interior do tubo Pyrex são deslocados com um fluxo de oxigênio alto e constante. A água das amostras é vaporizada e o carbono orgânico presente é oxidado a CO₂ e H₂O.

Os outros gases formados durante a combustão da matéria orgânica passam através de um frasco lavador, contendo uma solução diluída de H_3PO_4 com pH entre 2 e 3 para serem absorvidos, e o vapor d'água é retido em pérolas de vidro. A seguir, ainda atravessam um leito redutor de cobre e estanho.

Então o CO_2 é transportado com o fluxo de O_2 a 200 mL/min até a célula do detector. A radiação infravermelha absorvida pelo CO_2 da amostra é proporcional à concentração de carbono total na amostra, expressa em mg/L.

Para a determinação do carbono inorgânico (carbonato, bicarbonato e CO_2 livre), a amostra é injetada diretamente no frasco lavador da solução diluída de H_3PO_4 , antes de alcançar o detector. Sob condições ácidas, todo o carbono inorgânico é convertido a CO_2 , e por diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico, obtém-se o carbono orgânico.

A calibração do aparelho é feita com um único ponto. Para o carbono total, utilizou-se uma solução-padrão de hidrogenoftalato de sódio 50 mg/L, para o carbono inorgânico, carbonato de sódio 15 mg/L. A variabilidade entre seis injeções consecutivas dos padrões foi de 2% (coeficiente de variação).

Este método é adequado para amostras com concentrações maiores ou iguais a 1mg/L de carbono orgânico total, para concentrações menores, o método combinando o persulfato e radiação ultravioleta para converter o carbono orgânico a CO_2 , seria o mais adequado.

4.4. Tratamento estatístico dos dados ambientais

Foram utilizados dois aplicativos com métodos estatísticos multivariados para auxiliar na interpretação dos resultados analíticos. Um deles foi o *Statgraphics Plus* versão 7.0, que opera no ambiente DOS, para a construção das matrizes de correlação, Análise dos Fatores e o Diagrama de Estrelas. O outro foi o *SPSS*

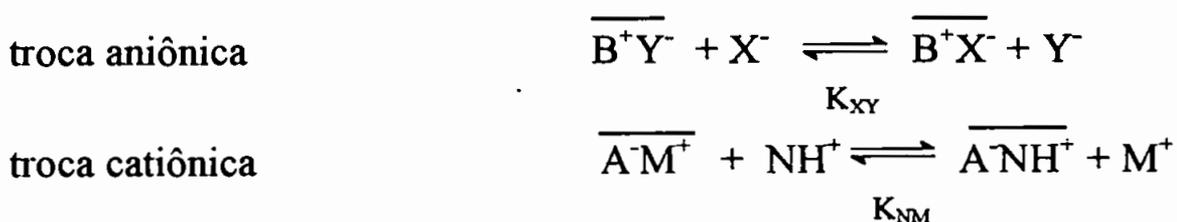
(Statistical Package for Social Science) versão 6.0, que opera no ambiente Windows, para a Análise dos Agrupamentos Hierárquicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Otimização das condições cromatográficas para a análise dos ânions

O processo de troca iônica envolve a competição entre os íons do soluto presentes na fase móvel e o contra-íon da fase móvel para compartilhar os grupos funcionais de carga oposta que estão sobre a matriz da coluna separadora. Isto significa que os íons do soluto presentes na fase móvel devem deslocar um ou mais contra-íons que estão pareados com os grupos funcionais fixos da matriz para que eles próprios sejam adsorvidos (*Fritz, 1987; Dasgupta, 1992; Jenke, 1981; Noble, 1995; Small et al, 1975*).

O processo de troca iônica entre um soluto monovalente e um contra-íon poderia ser descrito pelo seguinte equilíbrio:



A barra representa a fase estacionária; K_{XY} e K_{NM} são as constantes de equilíbrio (coeficientes de seletividade) de troca iônica; X^- e NH^+ representam os solutos; Y^- e M^+ são os contra-íons; e B^+ e A^- são os grupos funcionais fixos à matriz sólida.

Os ânions são separados pela eluição com soluções básicas de NaOH, bicarbonato/carbonato de sódio ou borato de sódio.

O eluato que sai da coluna separadora segue para uma membrana trocadora de cátions, banhada constantemente por uma solução de H_2SO_4 (regenerante). Os ânions do eluente e da amostra não conseguem permear através da micromembrana, devido às forças de exclusão de Donnan, porém os cátions conseguem. Então o sal sódico do eluente é convertido em um ácido fraco, diminuindo a condutividade de

fundo e os ânions da amostra transformam-se no ácido forte correspondente, melhorando sua detecção.

Além deste tipo de supressão com o uso de membranas, há também supressores químicos em fase sólida, que são cartuchos descartáveis, que podem ser regenerados através de processo eletroquímico (*Nordhaus e Anderson, 1997*).

Também tem havido avanços quanto aos tipos de detectores: amperométricos, potenciométricos, detecção de produtos de reações químicas ocorridas após a separação cromatográfica, por absorvância UV-visível, fluorescência e luminescência, detecção espectroscópica e combinação com espectrometria de massa (*Burchberger e Haddad, 1997*).

Os principais fatores que determinam a seletividade da fase trocadora de íons são a composição do polímero da fase estacionária, o tipo e a estrutura do sítio de troca iônica. O eluente exerce um papel preponderante na seletividade de uma separação. Os parâmetros da fase móvel que afetam a separação são a própria escolha do íon do eluente, a concentração e o pH, a presença de modificadores não iônicos e a temperatura (*Pohl et al, 1997; Janos, 1997*).

Inicialmente, foram feitas muitas tentativas para obter-se uma separação adequada dos analitos das amostras, utilizando-se o método-padrão nº4110 para a determinação de ânions (*APHA Standard Methods, 1995*). Trata-se da separação isocrática com o eluente NaHCO_3 1,7 mM / Na_2CO_3 1,8 mM, com uma coluna trocadora aniônica fortemente básica e de baixa capacidade, por exemplo uma AS4A, com regenerante H_2SO_4 12,5 mM, e vazão de 2,0mL/min para a fase móvel.

O cromatograma da **Figura 15** refere-se a uma amostra real colhida no ponto do Rio Grande, obtido nas condições sugeridas pelo método-padrão. Nota-se que pelo fato da amostra conter proporcionalmente muito mais cloreto que nitrito, a separação entre eles não foi possível; e o fosfato ficou retido na coluna.

O tempo de retenção dos ânions é governado pela relação tamanho iônico/carga. Em geral, os íons trivalentes são retidos mais fortemente que os divalentes, e os divalentes mais que os monovalentes. A escolha do eluente, portanto, é dependente do número e tipo de espécies a serem separadas. Seu potencial de deslocamento pode ser otimizado variando a sua composição.

Com o aumento da concentração de NaHCO_3 em relação à do Na_2CO_3 , o íon SO_4^{2-} é o mais afetado, e isto pode ser explicado pela ineficiência do íon bicarbonato, monovalente, em deslocá-lo do sítio de troca iônica. Também percebe-se que alterando-se o pH do eluente, a relação entre as espécies do carbonato influencia o equilíbrio de dissociação do fosfato. Por outro lado, com o aumento da concentração do Na_2CO_3 em relação à do NaHCO_3 o tempo de retenção de todos os ânions diminui (**Figura 15**).

Embora a eluição por gradiente não seja muito usada, principalmente porque os haletos e íons mais comuns como o NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} são todos eluídos isocraticamente, chegou-se à conclusão que o melhor seria tentar um gradiente de concentração que proporcionasse uma composição mais diluída do eluente no início da corrida, para a separação dos ânions fracamente retidos e uma com maior força iônica para os íons HPO_4^{2-} e SO_4^{2-} .

Eluentes contendo borato de sódio têm um potencial de deslocamento baixo, porém são vantajosos para separar as espécies que são pouco retidas, como fluoreto, acetato e formiato que poderiam eluir juntamente com o cloreto (*Amman et al, 1995; Rockling et al, 1987*). O borato sofre uma reação de troca na supressora que forma o ácido bórico, espécie fracamente ionizada, com baixa condutância. O fabricante da coluna recomenda apenas o uso de bicarbonato/carbonato ou borato com a AS4A.

Após várias tentativas, chegou-se às condições cromatográficas descritas na seção 4.2.2. *Condições cromatográficas à página 64*, ou seja, concentração inicial

de borato de sódio 1,4 mM e final de 24,5 mM, com uma rampa de 7,7 mM/min. Na escolha da composição e velocidade da rampa do gradiente procurou-se harmonizar o potencial de deslocamento dos analitos com a sobrecarga da unidade supressora, experimentando-se diferentes programas de eluição e de vazão do regenerante.

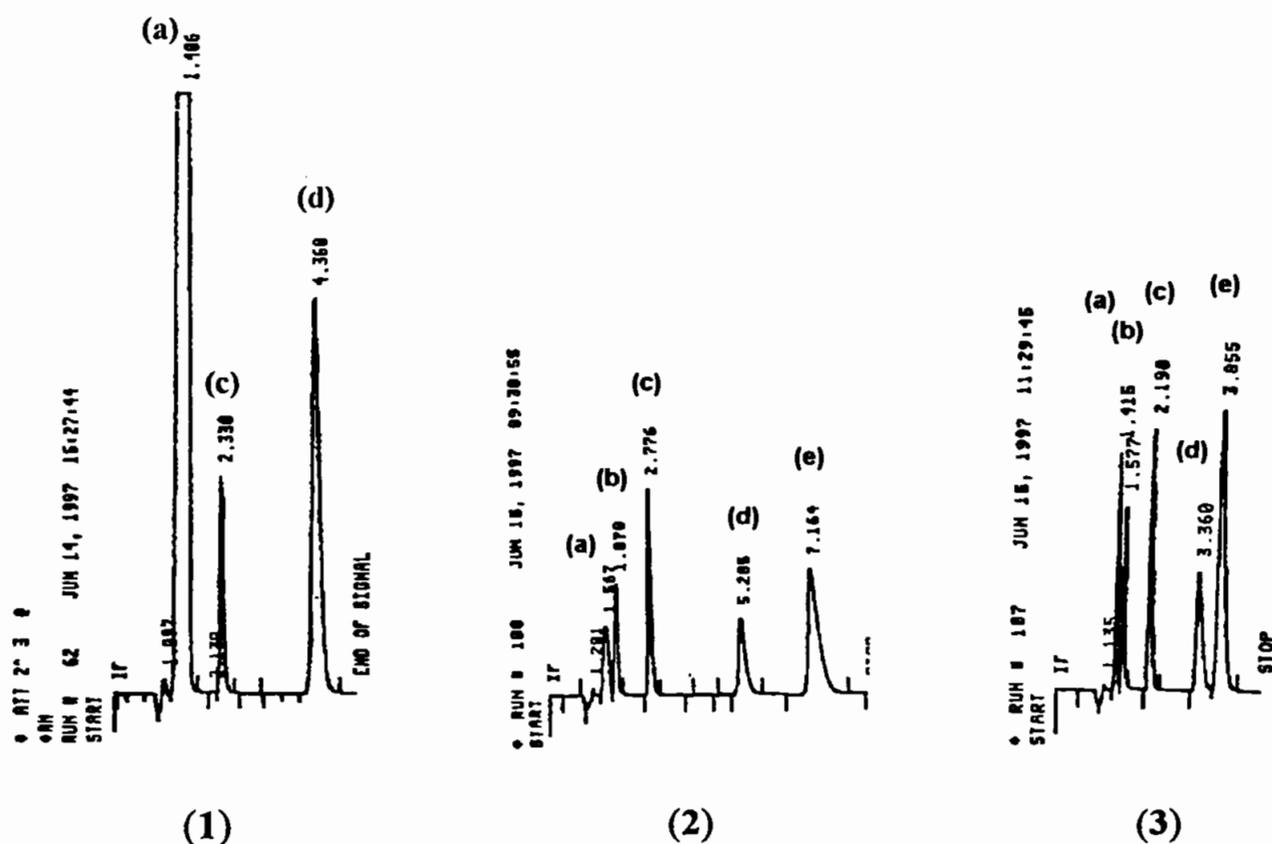


Figura 15. (1) Cromatograma da amostra do ponto Rio Grande-novembro obtido com o método-padrão, fase móvel: NaHCO_3 1,8 mM / Na_2CO_3 1,7 mM. (2) Cromatograma da solução-padrão mista, fase móvel: NaHCO_3 2,1mM / Na_2CO_3 0,9 mM. (3) Cromatograma de solução-padrão mista, fase móvel: NaHCO_3 0,9 mM / Na_2CO_3 2,1 mM. (a) cloreto; (b) nitrito; (c) nitrato; (d) fosfato; (e) sulfato. Modo isocrático de eluição.

Na **Figura 16** tem-se um cromatograma típico do *branco de campo* (água desionizada levada a campo) e de uma solução-padrão mista com os nove ânions. Os íons acetato, formiato e brometo auxiliaram nas marcas de integração do integrador-registrador, próximas às regiões do fluoreto e do nitrato, respectivamente.

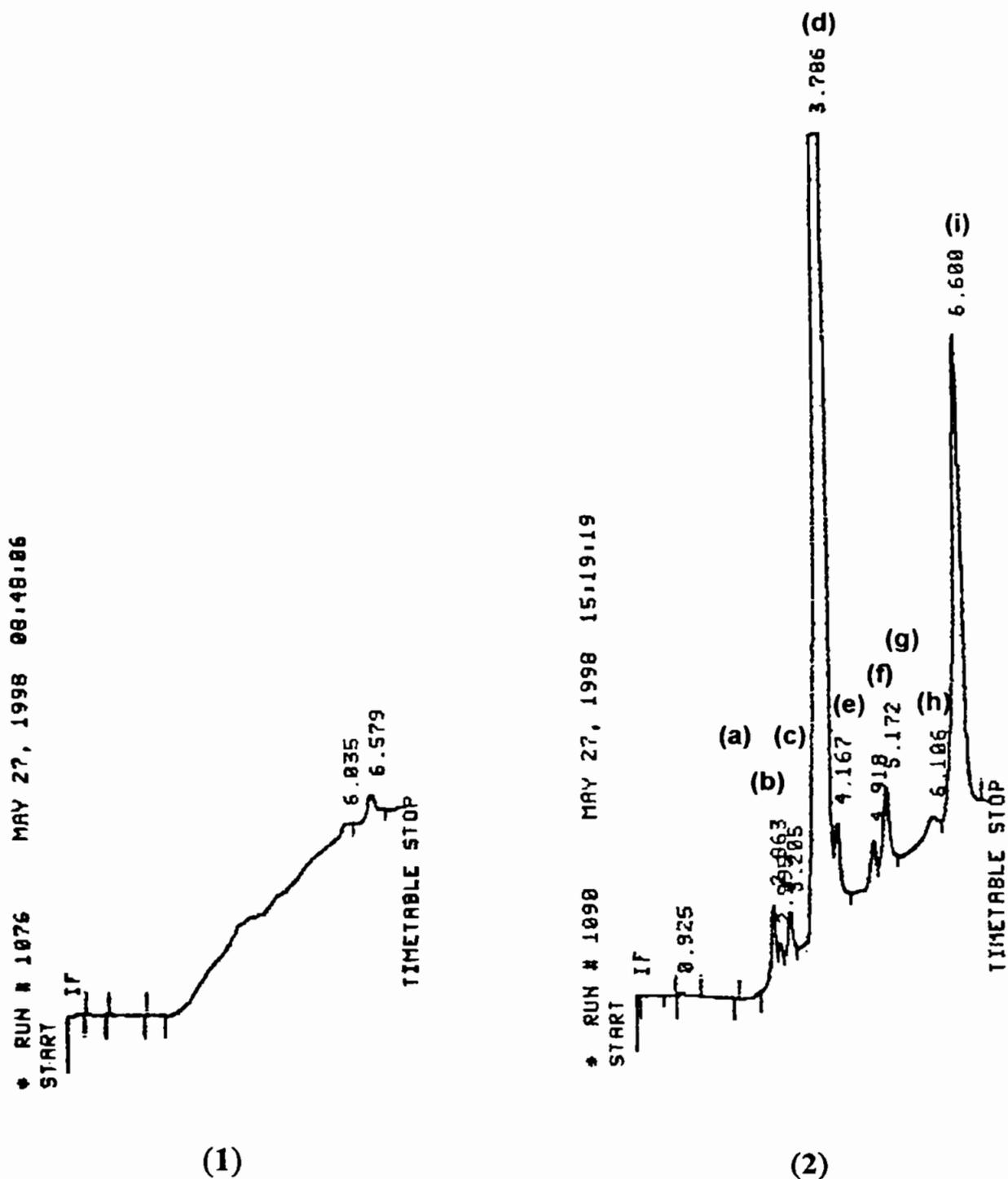


Figura 16. (1) Cromatograma do *branco de campo*. (2) Cromatograma da solução-padrão mista. Modo de eluição com gradiente de concentração (borato de sódio). (a) fluoreto ($14 \mu\text{M}$); (b) acetato ($15,5 \mu\text{M}$); (c) formiato ($14 \mu\text{M}$); (d) cloreto ($900 \mu\text{M}$); (e) nitrito ($15 \mu\text{M}$); (f) brometo ($15 \mu\text{M}$); (g) nitrato ($24 \mu\text{M}$); (h) fosfato ($14 \mu\text{M}$) e (i) sulfato ($90 \mu\text{M}$).

Os cromatogramas das Figuras 17 e 18 são de amostras reais colhidas em maio nos cinco pontos da Rede de Monitoramento da CETESB, todas de um mesmo dia de amostragem e analisadas no mesmo ensaio.

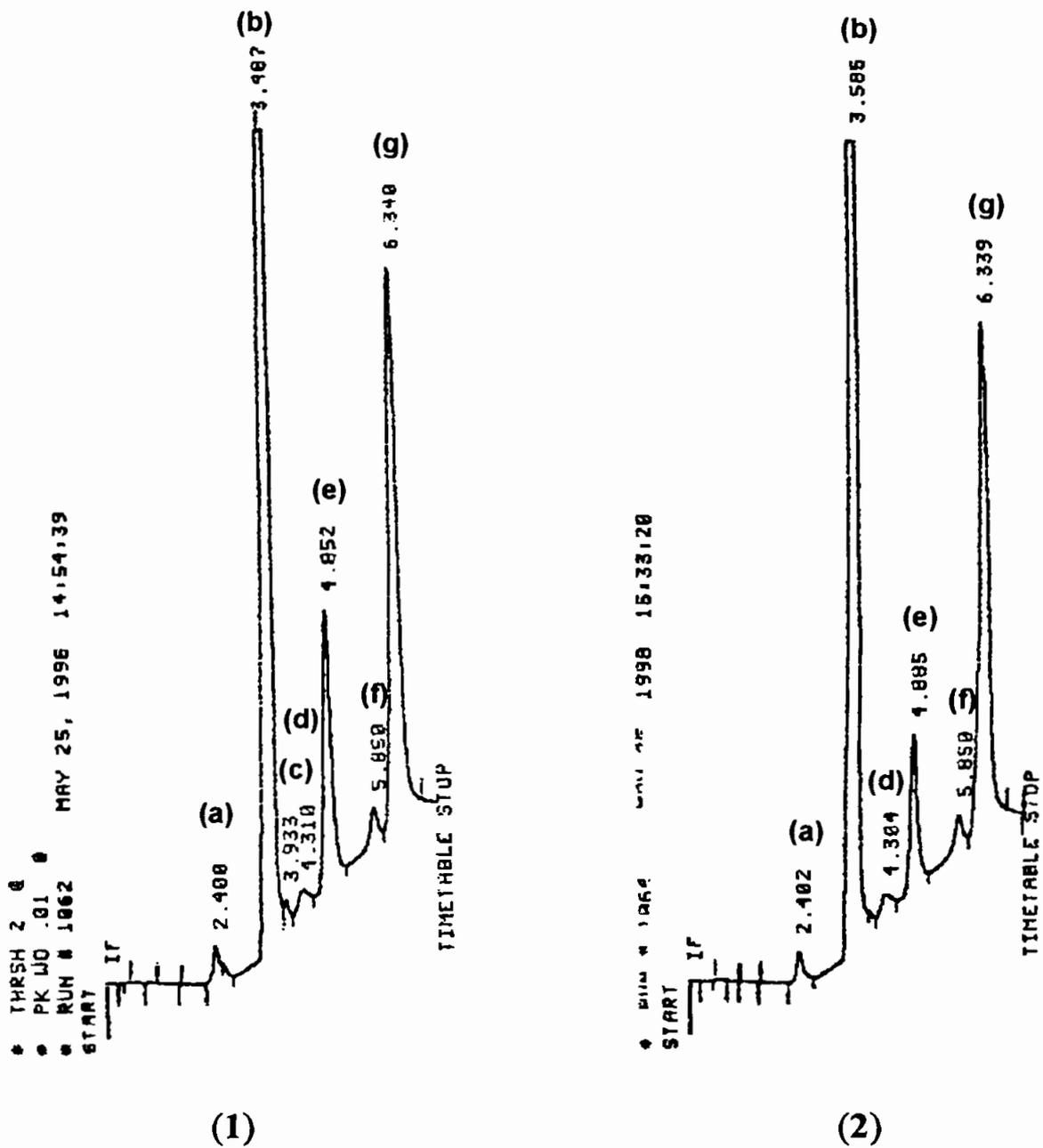


Figura 17. Cromatogramas obtidos de amostras da campanha de maio. (1) Amostra do ponto Imigrantes. (2) Amostra do ponto Summit Control. (a) fluoreto; (b) cloreto; (c) nitrito; (d) carbonato; (e) nitrato; (f) fosfato; (g) sulfato. Modo de eluição com gradiente de concentração (borato de sódio).

Foram injetadas as duplicatas de campo para cada um dos pontos de coleta, e as médias das concentrações foram colocadas nas Tabelas dos resultados analíticos.

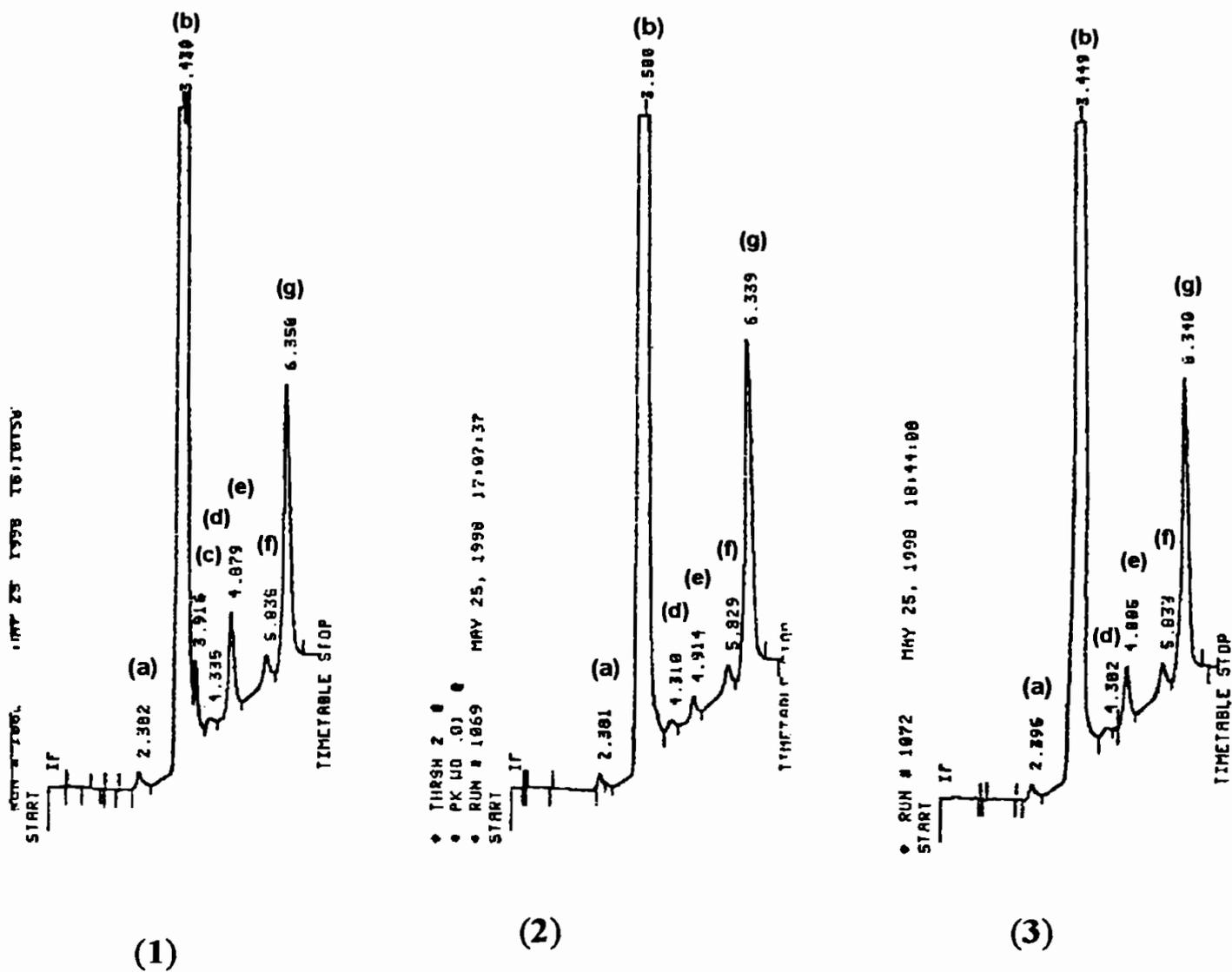


Figura 18. Cromatogramas obtidos de amostras da campanha de maio (1) Amostra do ponto SABESP. (2) Amostra do ponto Prainha. (3) Amostra do ponto Rio Grande. (a) fluoreto; (b) cloreto; (c) nitrito; (d) carbonato; (e) nitrato; (f) fosfato; (g) sulfato. Modo de eluição com gradiente de concentração (borato de sódio).

5.2. Aplicação do método analítico às amostras de água superficial da Represa Billings

As curvas de referência foram construídas com o uso de planilha eletrônica do *Excel*, desenvolvida pelo Dr Jorge Moreira Vaz, baseada em recomendações da *Association of Official Analytical Chemists-AOAC (Wernimont, 1993, capítulo 3)*.

Além da parametrização dos dados com o modelo matemático da regressão linear pelos mínimos quadrados, esta planilha eletrônica permitiu calcular os intervalos de confiança inferior e superior para a população de pontos ao redor da reta de regressão; os desvios (resíduos); e os limites de detecção do método analítico e de determinação com confiança.

Para um processo ideal, isento de erros experimentais, a quantidade encontrada do analito (Y) é a mesma apresentada como X em todos os níveis de concentração. No mundo real, a relação entre eles torna-se:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$$

onde β_0 e β_1 serão exatamente iguais a zero (0) e um (1), respectivamente, apenas quando o processo não mostrar *bias* constante ou proporcional. Como o erro experimental dificilmente é igual a zero, tem-se o termo ε_i no modelo matemático (*Wernimont, 1993*).

Então para avaliar os resultados experimentais, é estabelecida a equação:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 X$$

onde b_0 e b_1 são estimativas de β_0 e β_1 e \hat{Y} é o valor estimado do sinal analítico.

Também calcula-se $s_{y,x}$, o desvio-padrão dos valores de Y a um X constante, como uma estimativa do desvio-padrão do erro experimental $\sigma_{y,x}$, assumindo-se que seja o mesmo em todos os níveis de X. O $s_{y,x}$ é usado para testar se o modelo é

linear, a fim de estimar um intervalo de confiança para β_0 e β_1 , e ainda prever a variabilidade dos futuros resultados do processo (*Wernimont, 1993*).

A propagação das incertezas na reta de regressão é mostrada através de uma banda ao redor da reta traçada (ver **Figuras 19 a 27**, parte **A**). A banda é mais estreita no centro, devido ao maior número de graus de liberdade, e alarga-se nas extremidades (*Keith, 1991; Rees, 1995*).

O intervalo com 95% de confiança para a população de pontos ao redor da reta de regressão linear é dada pela seguinte fórmula matemática (*Wernimont, 1993*):

$$\pm IC = \sqrt{2F_{0,95}(2, n-2)} s_{y,x} \sqrt{1/n + (X - \bar{X})^2 / \sum xx}$$

onde $F_{0,95}$ é a relação entre duas estimativas independentes da mesma variância com $\alpha = 0,05$; n é o número de observações; e $s_{y,x}$ é uma medida da dispersão dos valores observados da variável dependente Y (área observada) ao redor dos valores calculados de Y (área prevista) sobre a reta de regressão, e é dado por:

$$s_{y,x} = \sqrt{\sum yy - b_1 \sum xy / (n-2)}$$

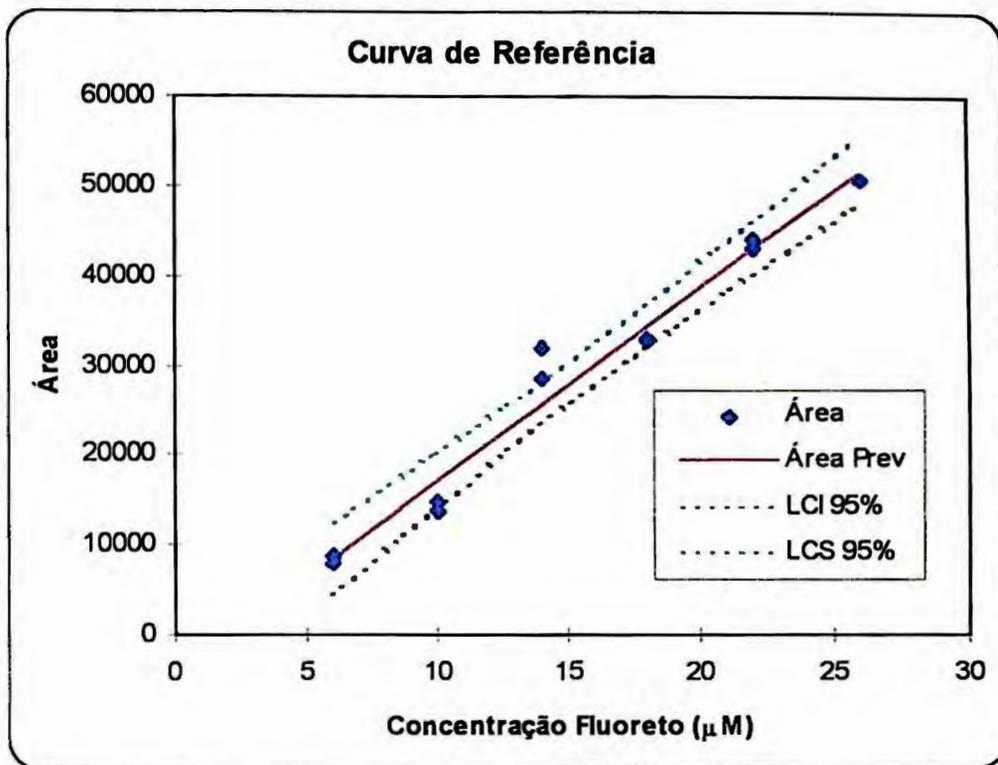
onde $\sum yy = \sum Y^2 - (\sum Y)^2 / n$ $b_1 = \sum xy / \sum xx$ $\sum xy = \sum xy - (\sum x \sum y) / n$

$$\sum xx = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n$$

O gráfico dos desvios (resíduos) é construído plotando-se a diferença entre a área prevista pelo modelo matemático de regressão (ÁreaPrev) e a área obtida do cromatograma (Área). Com estes gráficos pôde-se visualizar a dispersão aleatória das variações em torno da reta de regressão. Não houve evidências de erros sistemáticos para nenhum dos analitos (**Figuras 19 a 27**, parte **B**), alguns dos pontos estão acima da reta, e outros, abaixo.

A magnitude do intervalo de confiança poderia ter sido reduzida (i) aumentando-se o número de replicatas independentes; (ii) aumentando-se o número dos pontos de calibração ou (iii) aumentando-se a faixa de concentração entre os pontos de calibração (*Wernimont, 1993*).

(A)



(B)

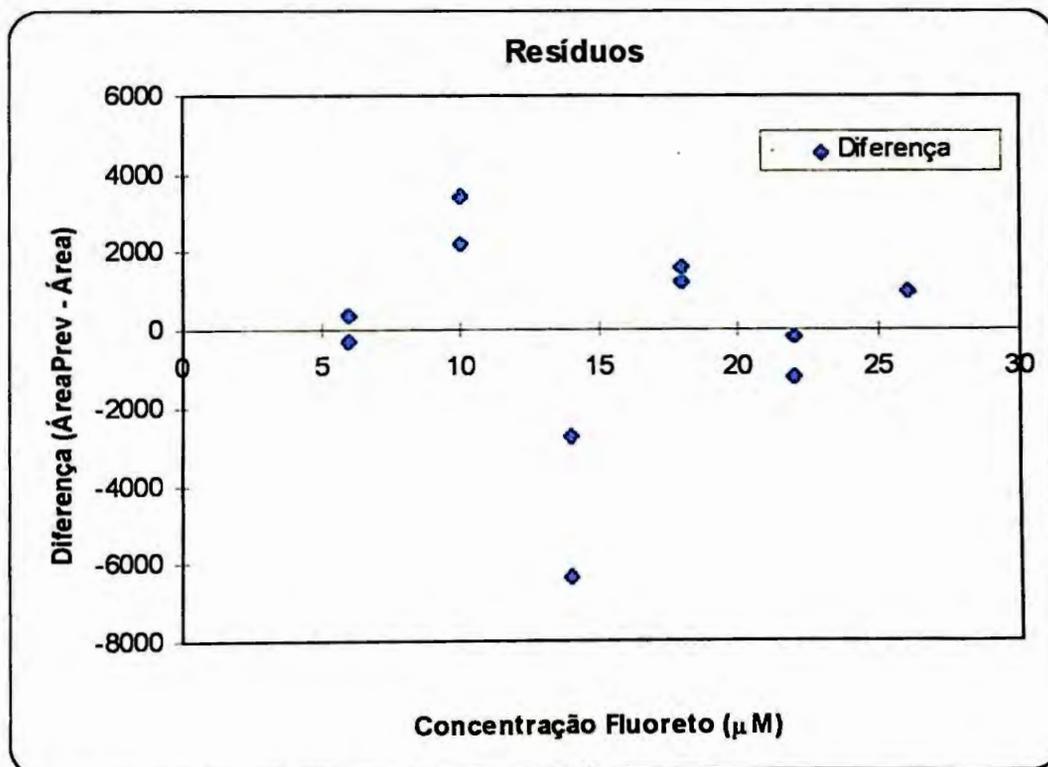
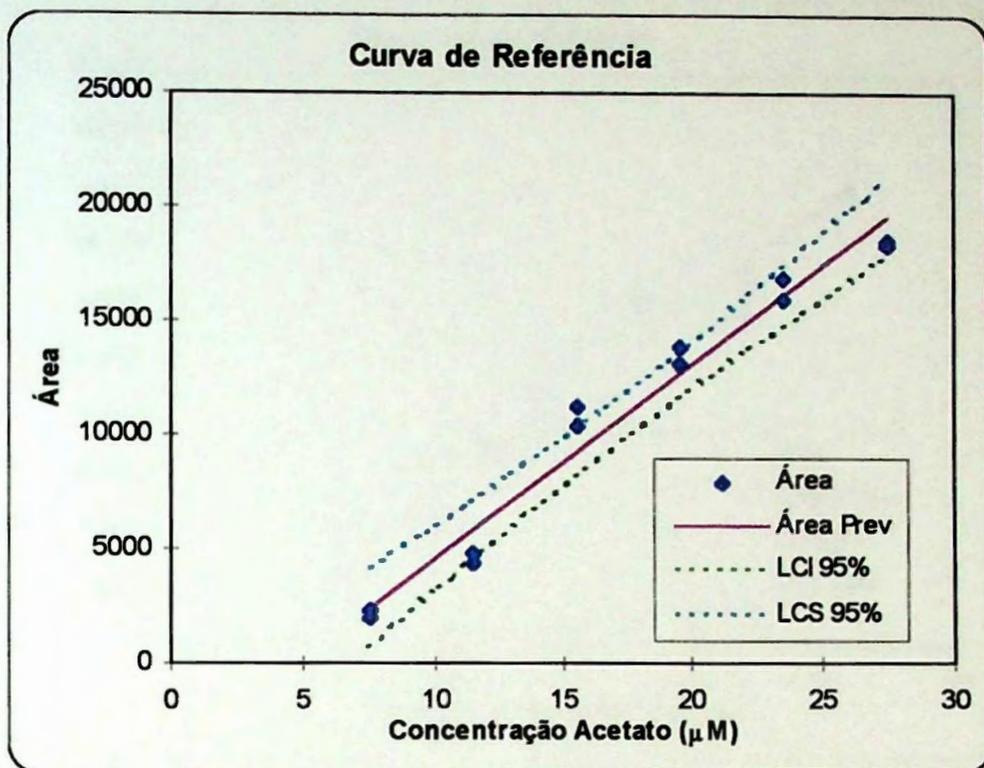


Figura 19. (A) Curva de referência do **fluoreto** (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y . Equação da regressão linear: $y = - 4558 + 2163x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

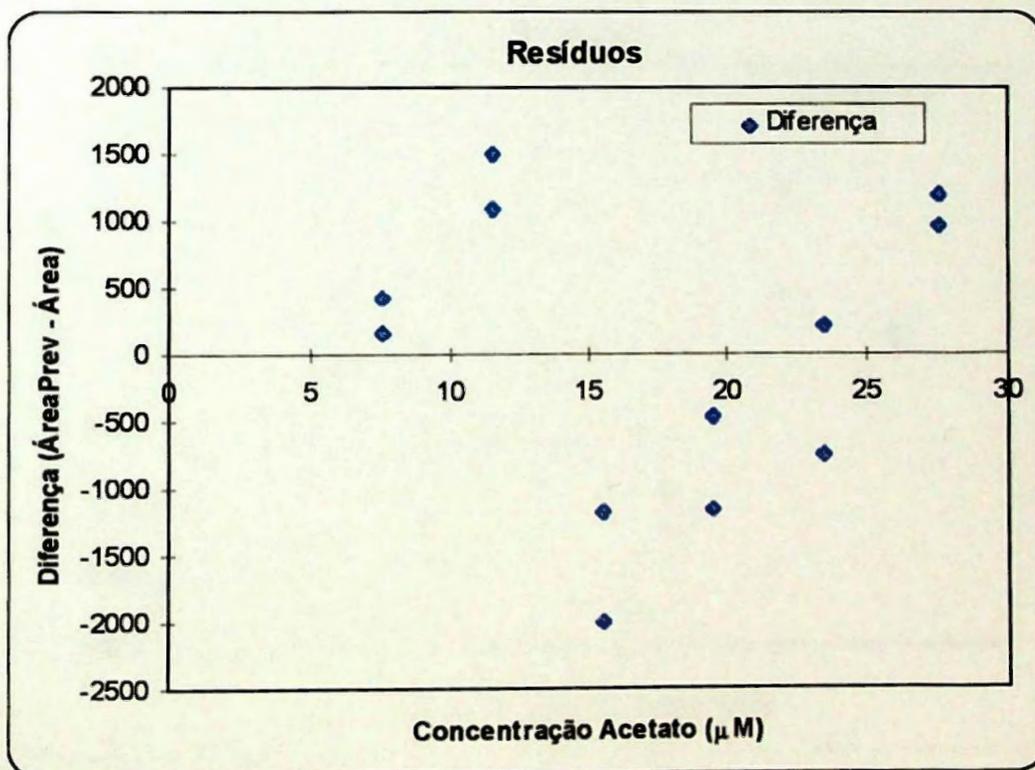
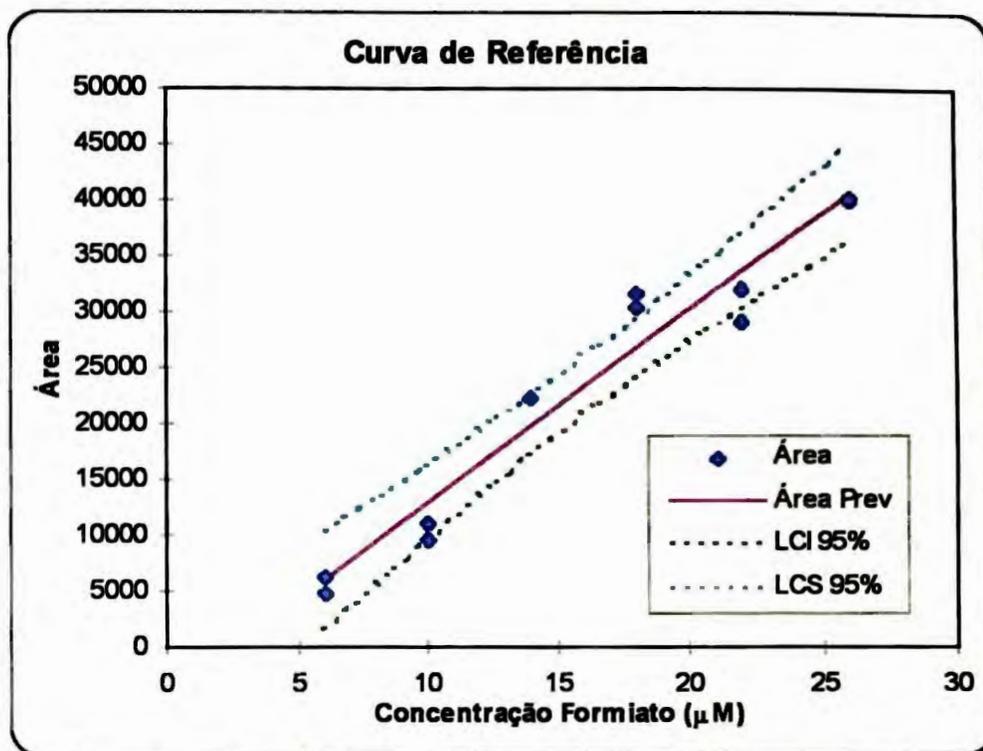


Figura 20. (A) Curva de referência do acetato (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y . Equação da regressão linear: $y = -4016 + 857x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

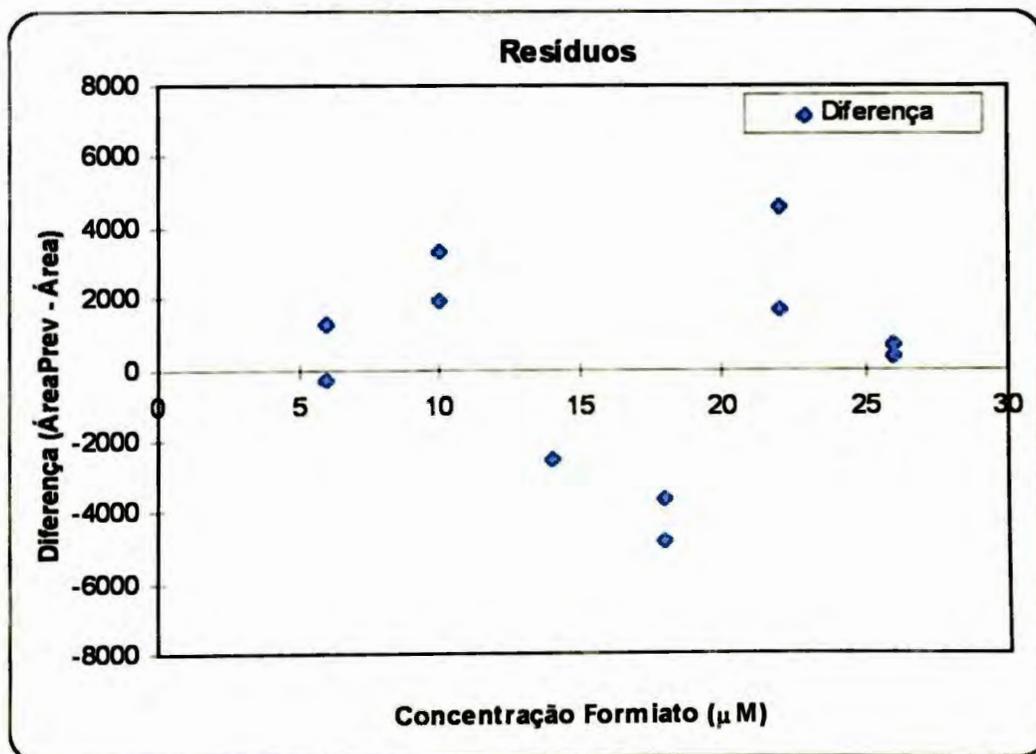
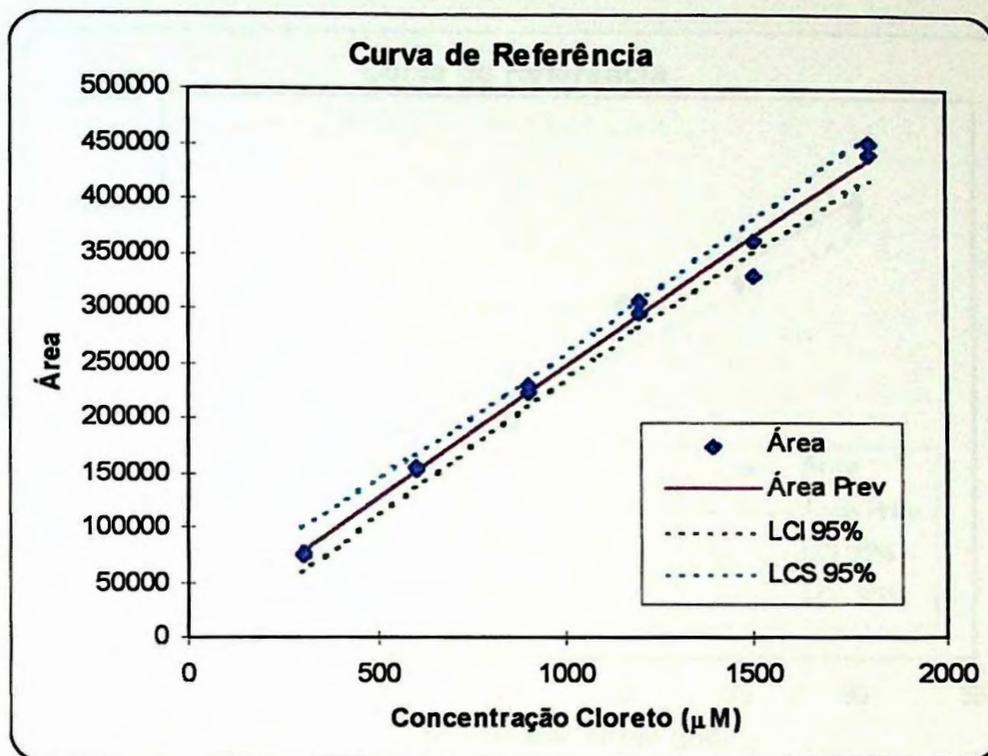


Figura 21. (A) Curva de referência do **formiato** (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y. Equação da regressão linear: $y = -4420 + 1734x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

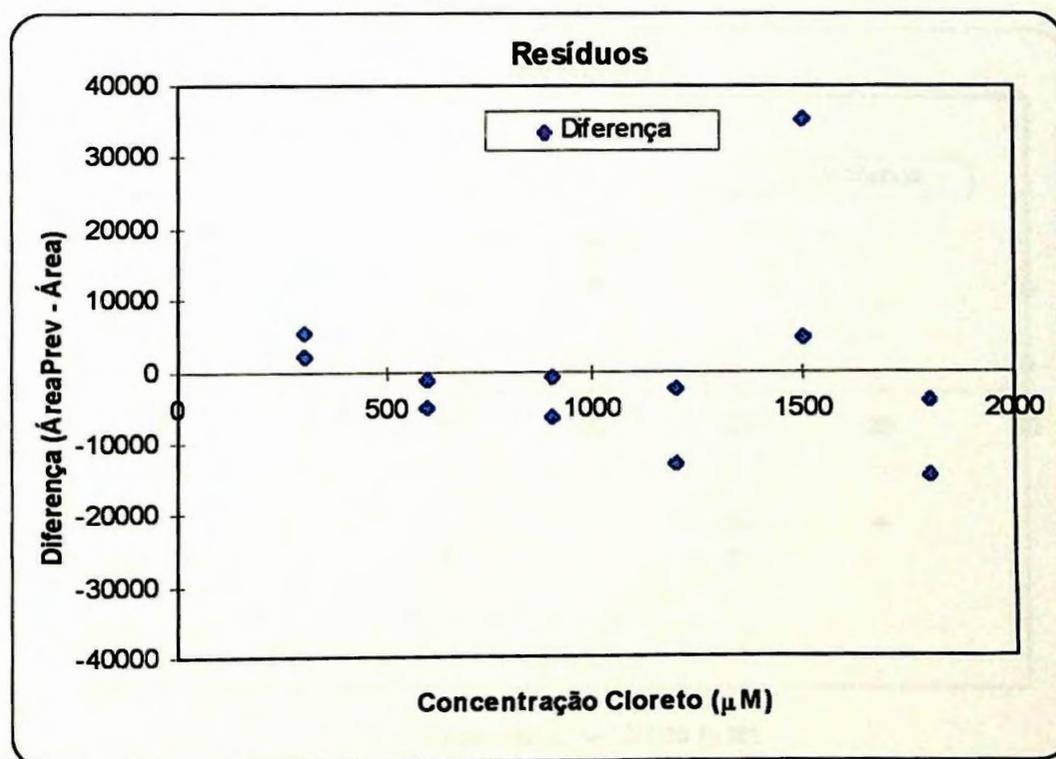
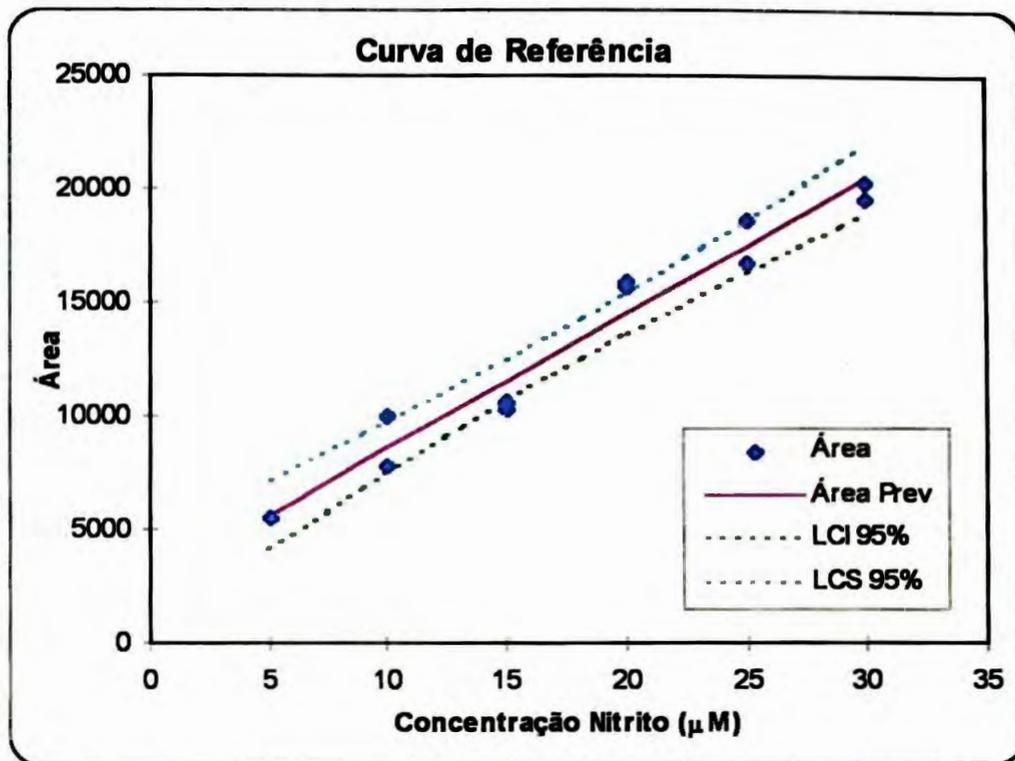


Figura 22. (A) Curva de referência do cloreto (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y. Equação da regressão linear: $y = 7788 + 239x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

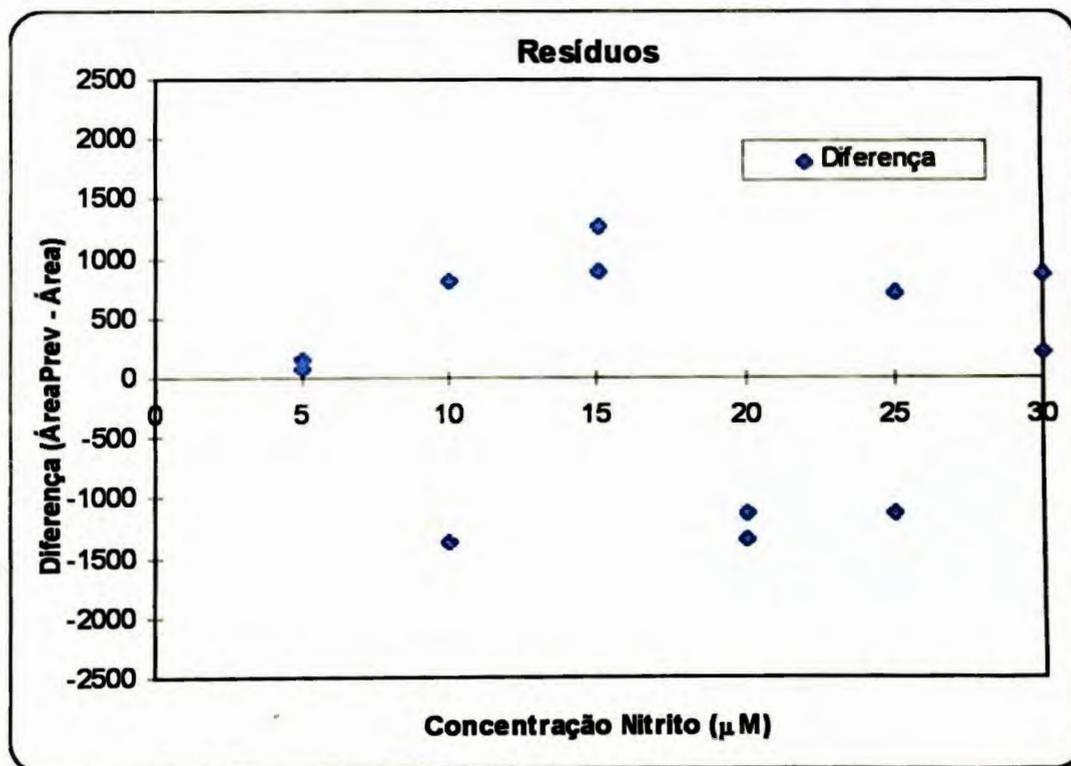
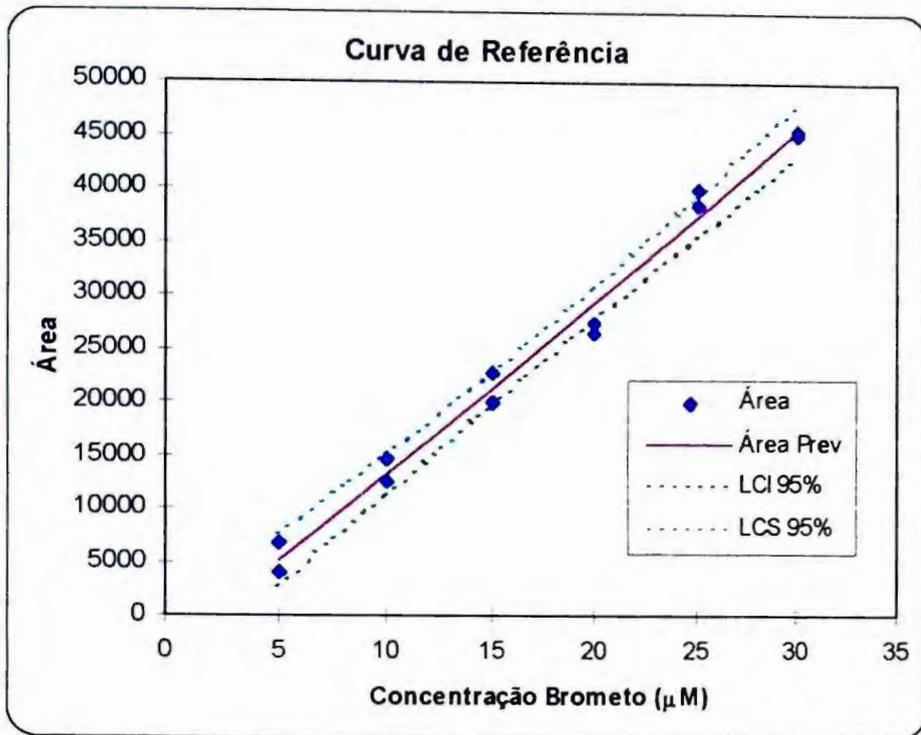


Figura 23. (A) Curva de referência do nitrito (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y . Equação da regressão linear: $y = 2664 + 594x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

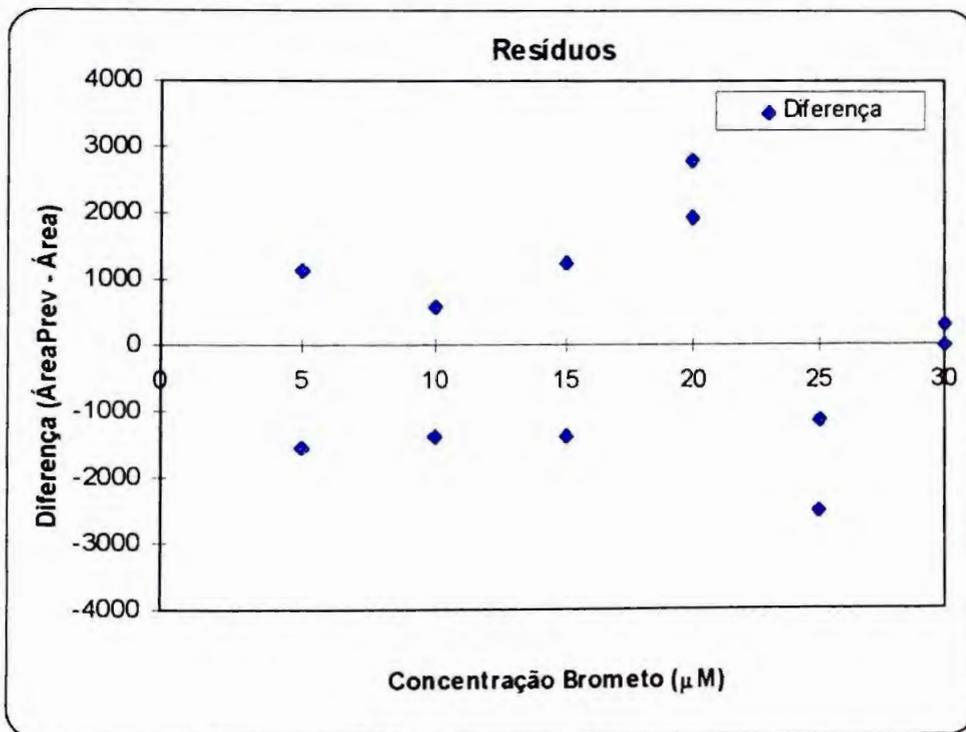
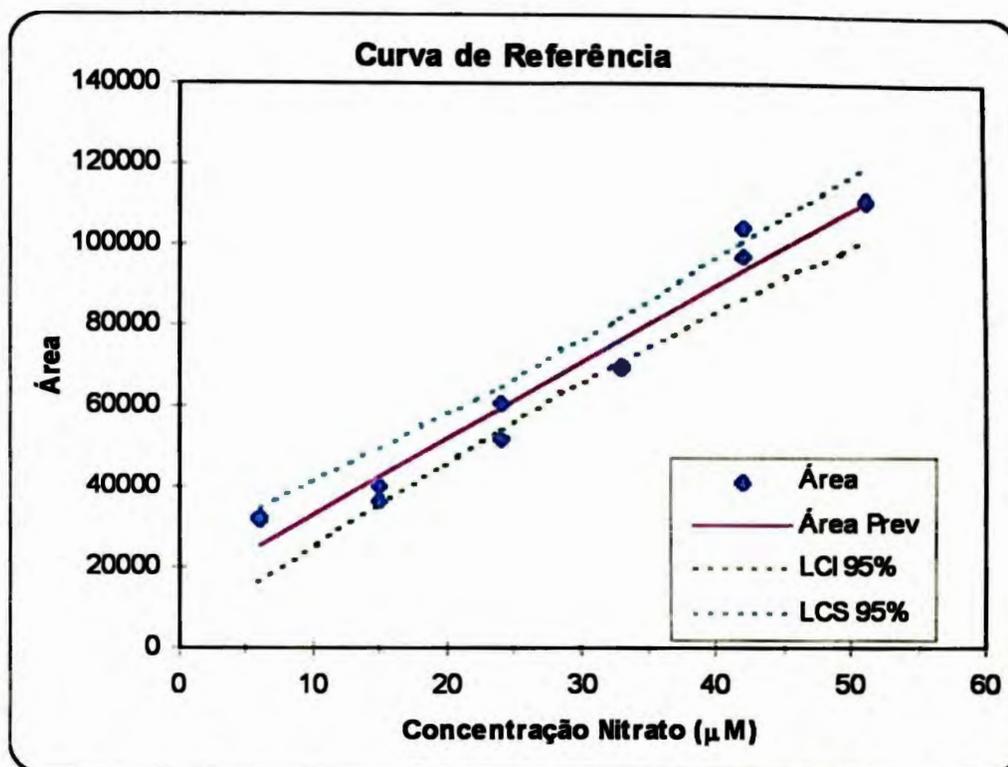


Figura 24. (A) Curva de referência do **brometo** (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y. Equação da regressão linear: $y = -2907 + 1613x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

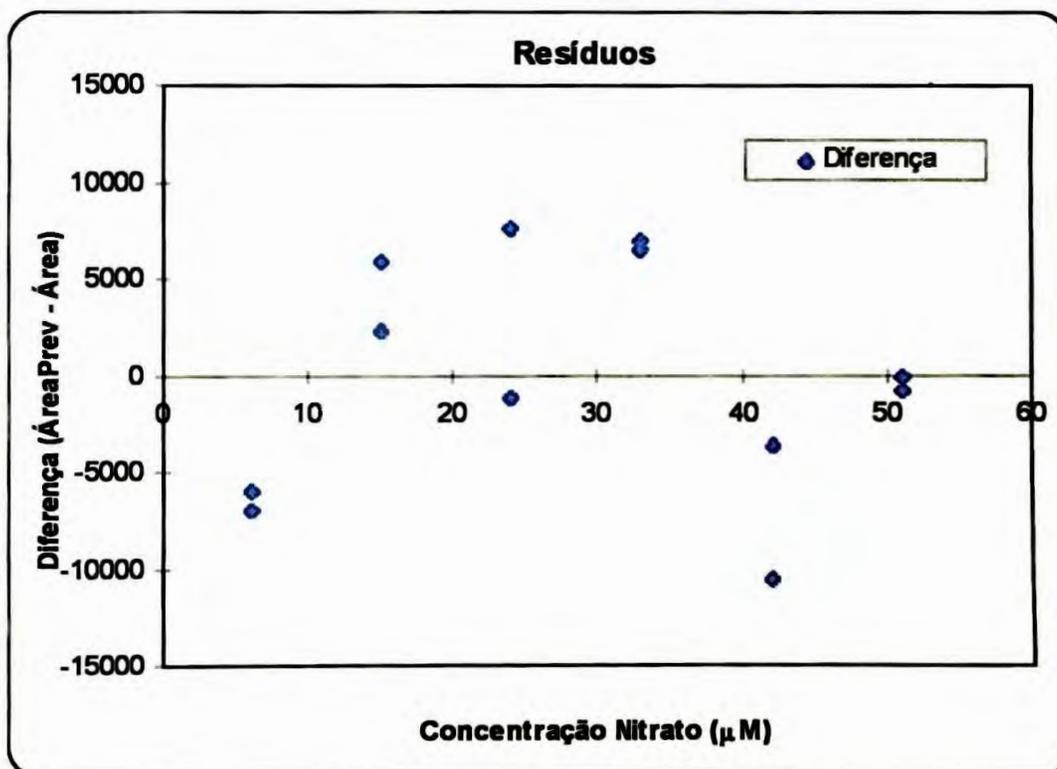
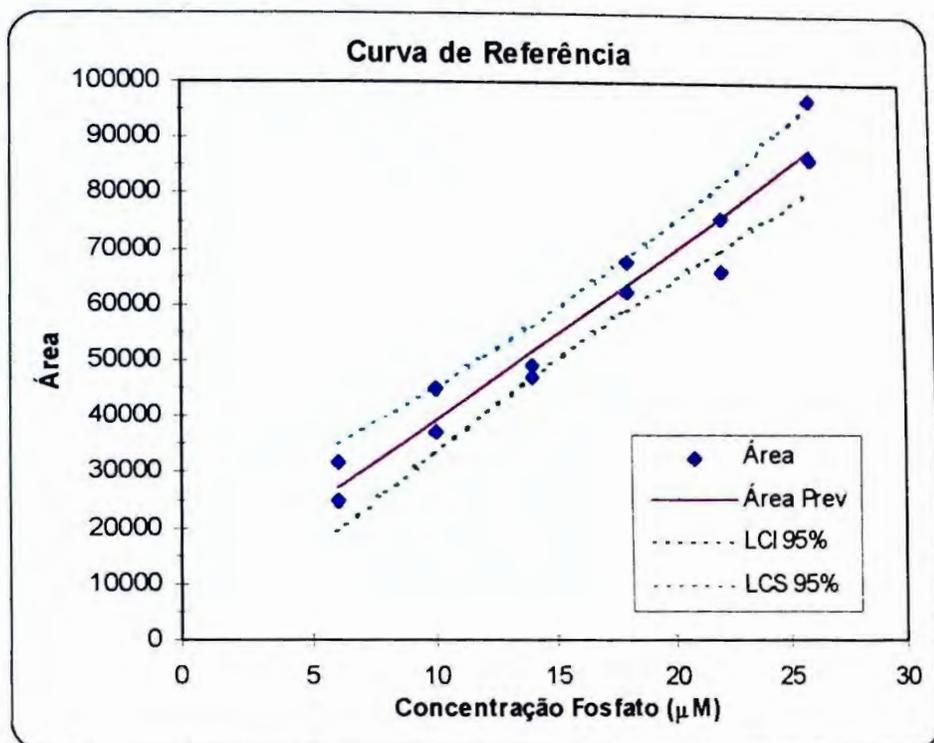


Figura 25. (A) Curva de referência do nitrato (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y . Equação da regressão linear: $y = 14238 + 1886x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

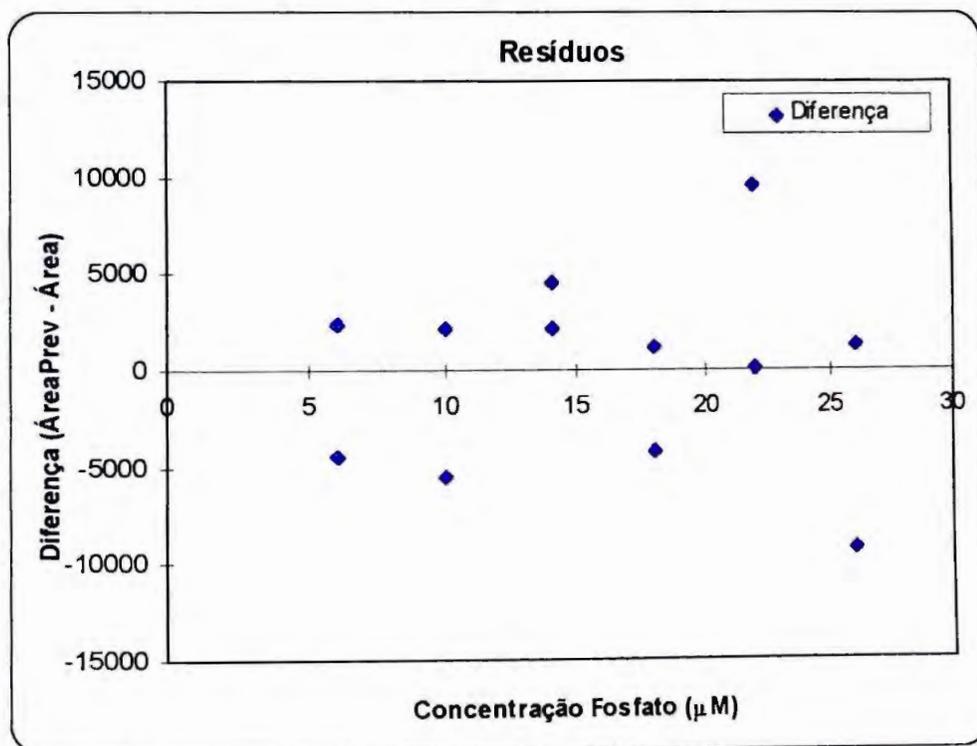
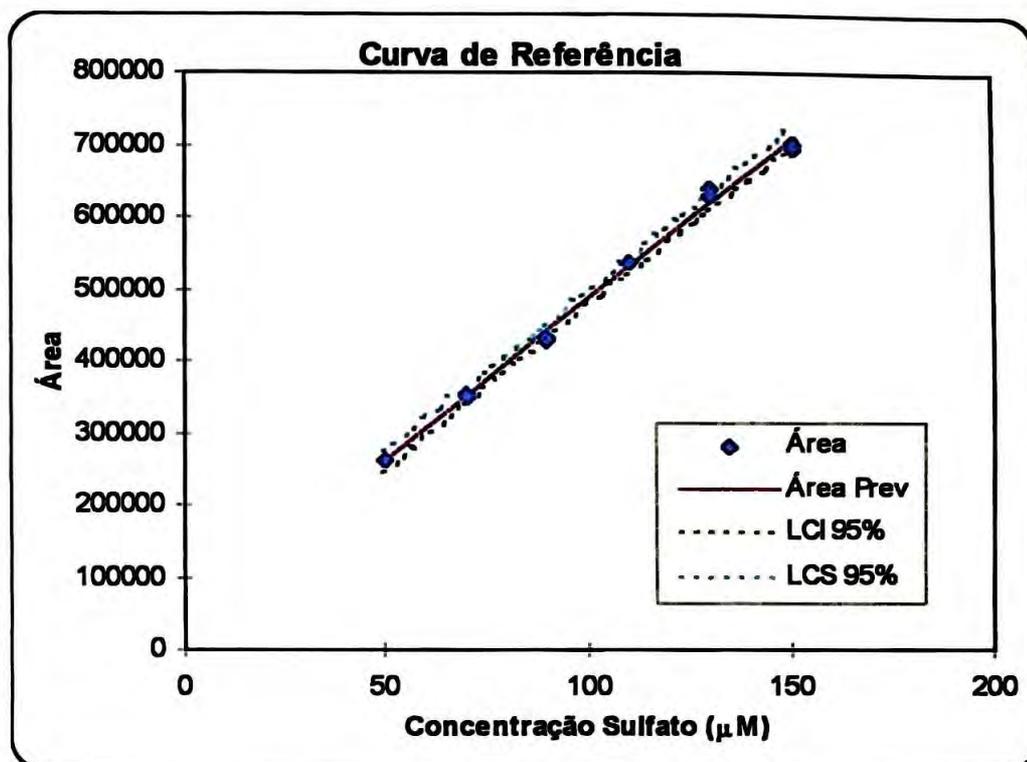


Figura 26. (A) Curva de referência do **fosfato** (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y. Equação da regressão linear: $y = 9062 + 3031x$. (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

(A)



(B)

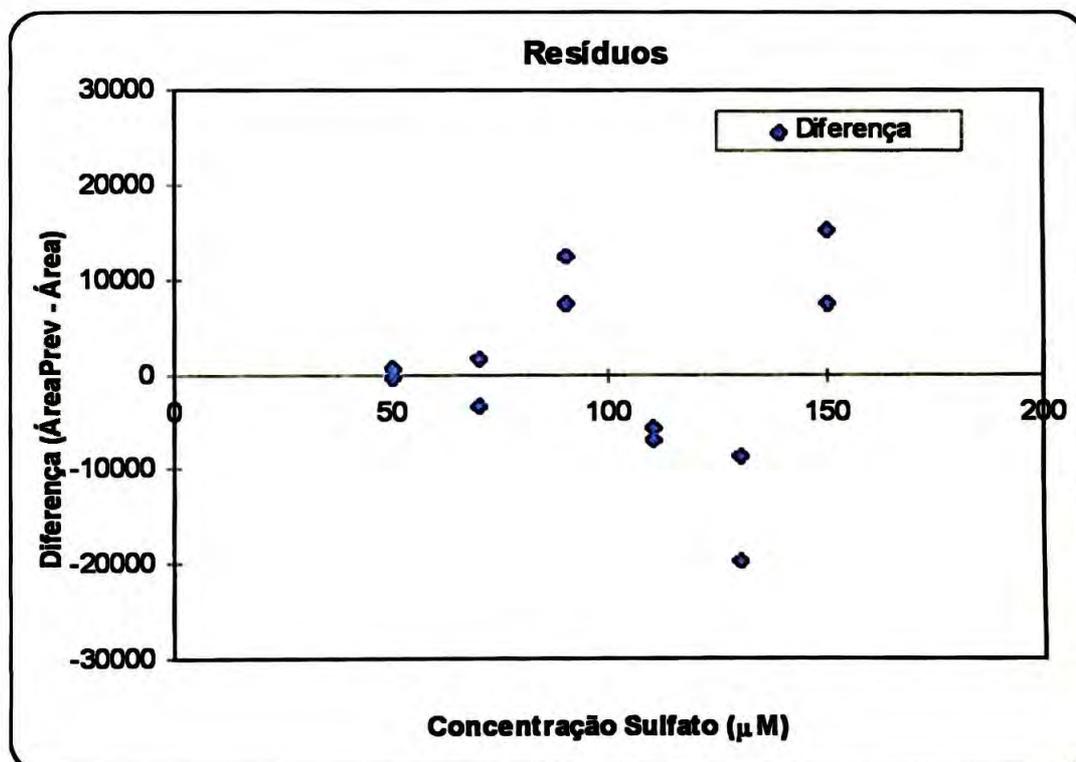


Figura 27. (A) Curva de referência do sulfato (duplicatas) com os intervalos de confiança para os valores previstos de y. Equação da regressão linear: $y = 38177 + 4477x$ (B) Desvios da reta de regressão (resíduos).

A planilha eletrônica também calculou os limites de detecção do método analítico e de determinação com confiança, através de teste de significância monocaudal com a estatística *t* de Student (*Wernimont, 1993*).

O limite de detecção do método analítico representa um critério de escolha do ponto decisório, isto é, o de classificar um resultado analítico como detectado ou não detectado. Com o uso de um instrumento já calibrado para medir concentrações cada vez menores do analito, alcança-se um ponto abaixo do qual não é possível afirmar inequivocamente se o analito está presente ou ausente.

O limite de determinação com confiança (*limit of reliable measurement*) é a mais baixa concentração que pode ser distinguida de zero, assumindo-se os riscos α e β para os dois tipos de erros (*Wernimont, 1993*).

O processo de decisão está sujeito a dois tipos de erros característicos da inferência estatística. Um tipo é o erro de se concluir que o analito de interesse está presente, quando de fato, ele não está. Este é um erro do tipo I e o risco é denotado pela letra grega alpha (α). São comumente chamados de falso positivos e equivalem à rejeição incorreta da hipótese nula. O risco ou probabilidade de um erro do tipo I, falso positivo, é determinado pela escolha do ponto de decisão, ou critério de decisão (*Keith, 1991; Rees, 1995*).

O segundo tipo de erro é o de se concluir que o analito de interesse não está presente, quando de fato, ele está. Este é um erro tipo II e o risco é denotado pela letra grega beta (β). Os erros do tipo II são comumente chamados de falso negativos (*Keith, 1991; Rees, 1995*).

A estratégia utilizada para calcular os limites de detecção do método analítico e de determinação com confiança foi a seguinte:

(1) Primeiramente é calculado, com a própria equação de regressão linear, o limite de confiança superior (monocaudal) para a área quando a concentração do analito é zero:

$$Y_{LDM} = b_0 + t(1 - \alpha) s_{y.x} \sqrt{1/m + 1/n + \bar{X}^2 / \sum xx}$$

onde m é o número de replicatas e n é o número de observações

(2) O limite de detecção do método analítico, que é a concentração correspondente do analito, é dado por:

$$X_{LDM} = (Y_B - b_0) / b_1$$

(3) O limite de determinação com confiança é dado por:

$$X_{LDC} = X_B + t(1 - \beta) (s_{y.x} / b_1) \sqrt{1/m + 1/n + (2X_B - \bar{X})^2 / \sum xx}$$

O valor do limite de determinação com confiança é aproximadamente o dobro do valor do limite de detecção do método analítico, e pode ser determinado por iterações sucessivas. Os valores encontrados para estes dois limites estão mostrados no quadro abaixo:

	F ⁻ μM	ACE μM	FOR μM	Cl ⁻ μM	NO ₂ ⁻ μM	BR ⁻ μM	NO ₃ ⁻ μM	H ₂ PO ₄ ⁻ μM	SO ₄ ²⁻ μM
LDM ^a	2,30	2,61	3,21	98	3,05	1,84	5,67	3,25	4,72
LDC ^b	4,34	4,88	5,92	190	5,75	3,54	10,71	6,00	9,19

^a LDM = Limite de detecção do método analítico

^b LDC = Limite de determinação com confiança

Os valores obtidos para estes limites dependem da faixa de concentração escolhida para a construção da curva de referência. Os valores mais elevados para o cloreto se devem ao intervalo utilizado de 300 a 1800 μM.

Os resultados analíticos estão compilados nas **Tabelas III, IV, V e VI**. Apesar de terem sido seguidas as recomendações da IUPAC com as concentrações expressas em $\mu\text{moles/L}$, os resultados finais estão expressos em mg/L para facilitar as comparações com os dados do Dorhmann e dos equipamentos de campo da WTW[®]. A grande maioria dos dados registrados na literatura de estudos ambientais também estão apresentados em mg/L (ppm).

Tabela III. Resultados analíticos da determinação dos ânions (médias das duplicatas de campo), expressos em μM , presentes nas amostras de água superficial da Represa Billings.

Ponto coleta	Fluoreto μM	Acetato μM	Formiato μM	Cloreto μM	Nitrito μM	Nitrato μM	Brometo μM	Fosfato μM	Sulfato μM
Imi-nov	13,30	9,05	8,92	522	nd	1,02	nd	12,60	169
Sum-nov	11,50	9,38	8,79	412	nd	2,03	nd	13,20	157
Sab-nov	7,76	nd	3,52	1731	29,00	57,40	3,87	8,28	126
Pra-nov	8,32	nd	nd	1812	9,62	16,20	4,37	14,40	117
Rig-nov	8,71	nd	3,05	1345	nd	41,90	nd	12,50	127
Imi-jan	11,60	nd	nd	478	nd	8,93	nd	6,48	134
Sum-jan	11,40	nd	nd	548	nd	5,41	nd	0,78	130
Sab-jan	7,94	nd	nd	1666	nd	18,40	nd	6,81	92
Pra-jan	6,25	nd	nd	1692	nd	8,58	nd	4,15	81
Rig-jan	6,03	nd	nd	2937	nd	42,2	nd	2,56	69
Imi-mar	15,60	nd	nd	581	nd	13,90	nd	1,03	130
Sum-mar	8,70	nd	nd	533	nd	12,00	nd	2,29	135
Sab-mar	7,22	nd	nd	1513	nd	7,16	3,04	1,38	56
Pra-mar	6,72	nd	nd	1441	nd	12,50	nd	12,20	112
Rig-mar	8,24	nd	nd	1687	nd	15,00	nd	0,36	35
Imi-mai	13,30	nd	nd	599	3,17	138,5	nd	7,18	126
Sum-mai	12,20	nd	nd	517	nd	60,10	nd	3,29	111
Sab-mai	8,76	nd	nd	1294	22,00	45,00	nd	4,60	68
Pra-mai	8,66	nd	nd	1498	nd	2,20	2,00	6,93	82
Rig-mai	7,66	nd	nd	1164	nd	16,90	nd	8,54	69

nd = não detectado. A área sob o pico cromatográfico do analito não foi integrada pelo registrador-integrador.

*Imi = Imigrantes; Sum = Summit; Sab = SABESP; Pra = Prainha; Rig = Rio Grande
nov = novembro; jan = janeiro; mar = março; mai = maio*

Tabela IV. Resultados analíticos da determinação dos ânions (médias das duplicatas de campo), expressos em mg/L, presentes nas amostras de água superficial da Represa Billings.

Ponto coleta	Fluoreto mg/L	Acetato mg/L	Formiato mg/L	Cloreto mg/L	Nitrito mg/L	Nitrato mg/L	Brometo mg/L	Fosfato mg/L	Sulfato mg/L
Imi-nov	0,25	0,77	0,41	18,30	nd	0,06	nd	1,21	16,20
Sum-nov	0,22	0,80	0,40	14,40	nd	0,13	nd	1,27	15,10
Sab-nov	0,15	nd	0,16	60,60	1,33	3,56	0,35	0,80	12,10
Pra-nov	0,16	nd	nd	63,40	0,44	1,00	0,31	1,38	11,20
Rig-nov	0,16	nd	0,14	47,10	nd	2,60	nd	1,20	12,20
Imi-jan	0,22	nd	nd	16,70	nd	0,55	nd	0,62	12,90
Sum-jan	0,22	nd	nd	19,20	nd	0,34	nd	0,08	12,50
Sab-jan	0,15	nd	nd	58,30	nd	1,14	nd	0,65	8,80
Pra-jan	0,12	nd	nd	59,20	nd	0,53	nd	0,40	7,80
Rig-jan	0,12	nd	nd	102,00	nd	2,62	nd	0,25	6,60
Imi-mar	0,30	nd	nd	20,30	nd	0,86	nd	0,10	12,50
Sum-mar	0,16	nd	nd	18,70	nd	0,74	nd	0,22	13,00
Sab-mar	0,14	nd	nd	53,00	nd	0,44	0,24	0,13	5,30
Pra-mar	0,13	nd	nd	50,40	nd	0,78	nd	1,17	10,80
Rig-mar	0,16	nd	nd	59,00	nd	0,93	nd	0,04	3,40
Imi-mai	0,25	nd	nd	21,00	0,15	8,59	nd	0,69	12,10
Sum-mai	0,23	nd	nd	18,10	nd	3,73	nd	0,32	10,70
Sab-mai	0,17	nd	nd	45,30	1,01	2,80	nd	0,44	6,50
Pra-mai	0,16	nd	nd	52,40	nd	0,14	0,16	0,66	7,90
Rig-mai	0,15	nd	nd	40,70	nd	1,05	nd	0,82	6,70

nd = não detectado. A área sob o pico cromatográfico do analito não foi integrada pelo registrador-integrador.

*Imi = Imigrantes; Sum = Summit; Sab = SABESP; Pra = Prainha; Rig = Rio Grande
nov = novembro; jan = janeiro; mar = março; mai = maio*

Tabela V. Informações e leituras durante a amostragem, e resultados analíticos da determinação de carbono orgânico e inorgânico (médias das duplicatas de campo) em amostras de água superficial da Represa Billings.

Ponto coleta	Horário coleta	Cor da água	T ar °C	T água °C	pH	OD mg/L	Cond uS/cm	TDS mg/L	C Inor mg/L	C Org mg/L
Imi-nov	13h40	verde*	20,5	22,8	9,80	6,57	171,4	95	8,4	20,4
Sum-nov	12h45	verde*	20,5	22,5	9,10	5,80	148,0	83	7,3	19,2
Sab-nov	12h20	límpida	19,5	22,2	7,00	5,87	261,0	143	5,0	10,0
Pra-nov	11h40	verde	24,0	23,7	7,87	5,86	299,0	163	5,7	24,5
Rig-nov	11h	marrom	23,0	20,2	6,05	4,06	168,5	100	1,0	33,1
Imi-jan	13h40	verde*	27,0	27,1	7,56	6,30	179,3	106	7,7	7,9
Sum-jan	12h50	verde*	29,0	28,5	7,39	6,26	170,0	101	7,6	8,0
Sab-jan	11h45	verde	28,5	26,6	9,02	6,10	241,5	142	4,8	7,8
Pra-jan	12h35	verde	28,5	28,3	8,32	6,26	243,8	152	4,8	9,7
Rig-jan	11h10	amarela	28,5	24,0	7,74	4,06	417,5	252	5,7	8,2
Imi-mar	16h	verde*	26,5	26,5	7,84	5,70	190,5	100	10,3	8,9
Sum-mar	14h45	verde*	28,5	27,1	8,19	5,19	168,6	89	7,1	10,2
Sab-mar	13h05	límpida	30,5	28,0	8,40	7,16	235,0	123	4,6	8,4
Pra-mar	12h35	verde	29,0	28,8	7,92	5,66	214,0	112	3,4	10,2
Rig-mar	11h45	amarela	29,5	23,7	6,35	4,25	249,0	133	4,9	9,5
Imi-mai	14h20	verde*	22,0	22,0	7,36	5,66	191,1	125	6,6	6,7
Sum-mai	13h20	verde*	21,5	23,1	7,41	5,71	167,0	109	8,6	8,4
Sab-mai	12h04	verde	20,5	21,5	7,08	4,86	217,8	142	3,3	10,3
Pra-mai	11h30	verde	20,0	20,9	7,35	5,38	249,2	162	4,5	7,3
Rig-mai	10h45	verde	19,0	18,7	6,91	4,98	184,8	120	3,1	7,3

“tapete verde” de algas na superfície das águas

*Imi = Imigrantes; Sum = Summit; Sab = SABESP; Pra = Prainha; Rig = Rio Grande
nov = novembro; jan = janeiro; mar = março; mai = maio*

Tabela VI. Resultados analíticos da determinação dos cátions (médias das duplicatas de campo) em amostras de água superficial da Represa Billings.

Ponto coleta	Potássio mg/L	Cálcio mg/L	Sódio mg/L	Amônio mg/L	Magnésio mg/L
Imi-mar	4,45	14,30	16,40	1,21	1,99
Sum-mar	3,93	12,60	15,20	0,24	1,79
Sab-mar	2,24	8,32	33,10	0,82	1,20
Pra-mar	2,01	7,64	29,80	0,85	1,10
Rig-mar	1,52	6,44	38,00	1,03	0,84
Imi-mai	4,51	14,50	17,10	0,09	2,14
Sum-mai	3,91	12,70	15,10	0,24	1,81
Sab-mai	2,09	7,80	30,90	0,31	1,13
Pra-mai	2,20	7,56	35,70	1,61	1,12
Rig-mai	1,16	4,76	27,30	1,17	0,88

Imi = Imigrantes; Sum = Summit; Sab = SABESP; Pra = Prainha; Rig = Rio Grande

mar = março; mai = maio

5.3. Interpretação dos resultados analíticos no contexto ambiental

5.3.1. Considerações sobre as espécies químicas presentes nas amostras de águas superficiais da Represa Billings

Inventário da poluição

Proporcionalmente, a maior quantidade da carga poluidora que alcança as águas do corpo central da Represa Billings provém do canal do Rio Pinheiros, através da Usina Elevatória de Pedreira, porém alguns de seus afluentes recebem os despejos de assentamentos humanos do entorno suficientes para comprometer a qualidade das águas dos braços da represa em que deságuam, como o Rio Alvarengas e os ribeirões Apuras e Guacuri (CETESB, 1996 b).

A mancha anaeróbica causada pelas altas concentrações de matéria orgânica do bombeamento das águas do Rio Pinheiros, atingia tanto o corpo principal quanto os braços da represa, estendendo-se por mais de 10 km a partir da Barragem Pedreira. Em geral, a mancha anaeróbica diminuía no final da época das chuvas (fevereiro/ março) e sua máxima extensão era alcançada no final da época seca (agosto/setembro) devido à menor capacidade de diluição das águas, podendo aumentar com a profundidade (CETESB, 1996 b).

Em 1993, a carga poluidora orgânica introduzida no reservatório através dos bombeamentos de Rio Pinheiros foi estimada em 68300 kg DBO₅/ dia. Do total da carga poluidora orgânica remanescente na bacia, 98% são de origem doméstica e 2% são de origem industrial (CETESB, 1996 b).

A partir da entrada em vigor da Resolução Conjunta SMA/SES n° 3 de 4/9/92, houve uma melhoria na qualidade das águas da represa com a suspensão desses bombeamentos contínuos), salvo em situações de emergência (CETESB, 1996 b).

No Reservatório do Rio Grande, há pelo menos duas entradas importantes de material estranho, além de outras fontes difusas: as águas do Ribeirão Pires que receberam os esgotos domésticos, sanitários e as águas residuárias de indústrias do município de Ribeirão Pires (100 mil habitantes no Censo IBGE de 1996); e as águas do Rio Grande ou Jurubatuba, que receberam os esgotos in natura do município de Rio Grande da Serra (35 mil habitantes no Censo IBGE de 1996), águas residuárias de uma grande indústria de cloro-álcali e PVC, e o material orgânico de origem natural da várzea do Rio Grande.

Em relação aos sedimentos, observou-se que a sua deterioração tem seguido um rumo paralelo ao de suas águas, datando dos anos 50 o primeiro alerta em relação à qualidade do lodo. O principal aporte de material fino que compõe os sedimentos da represa, assim como os seus componentes, provém das águas poluídas da Bacia do Rio Tietê (CETESB, 1996 b).

Concentrações mais elevadas de alguns metais, tais como cobre, chumbo, zinco, crômio, cádmio e mercúrio têm sido encontradas, quando comparadas às concentrações médias em solos de várias partes do mundo. Há decréscimo dos níveis de metais nos sedimentos à medida que se distancia da Barragem de Pedreira em direção ao Summit Control, e também do corpo central em direção aos braços (CETESB, 1996 b).

Em 1984, os níveis de mercúrio foram extremamente elevados no Reservatório do Rio Grande e em sua bacia de drenagem (CETESB, 1996 b).

* * *

Os resultados analíticos contidos nas **Tabelas IV, V e VI** foram submetidos à aplicação de método estatístico multivariado para a construção do diagrama de estrelas (*Starplots*) para cada observação (pontos de coleta nas quatro campanhas realizadas).

As estrelas são uma maneira interessante de comparar-se visualmente as diferentes observações (**Figuras 28 e 29**). Cada estrela representa uma observação e consiste numa série de eixos desenhados a partir do centro, com cada eixo representando uma variável (espécie química). O menor valor de cada variável é plotado com o eixo mais curto, enquanto que o maior valor recebe o eixo mais longo (*Manual do Statgraphics*).

Há duas maneiras para se orientar na interpretação das estrelas da **Figura 28**, olhando-se para os casos de um mesmo mês (linhas) ou para os casos de um mesmo ponto de coleta (colunas). No centro inferior da página está a estrela-referência, com todas as variáveis.

Percebe-se que o ponto de coleta Imigrantes do mês de novembro (Imi-nov) é bastante parecido com o ponto Summit-novembro (Sum-nov), ambos do canal central da Represa Billings.

Entretanto, os três pontos de coleta no braço do Rio Grande têm perfis distintos (Sabesp-novembro, Prainha-novembro e Rio Grande-novembro), sugerindo que as fontes difusas de material alóctone têm pesos diferentes em cada um deles (**Figura 28**).

As variáveis oxigênio dissolvido (OD), pH, sulfato, fosfato e carbono orgânico estiveram mais elevadas no mês de novembro que nos outros meses.

Ainda nos pontos do canal central, observa-se que no mês de março houve um pico de concentração de fluoreto e carbono inorgânico no ponto Imigrantes (Imi-mar), e que no mês de maio a concentração de nitrato elevou-se muito (Imi-mai).

No Reservatório do Rio Grande, nota-se que a concentração do carbono orgânico esteve mais elevada no ponto Rio Grande-novembro (Rig-nov). As concentrações de fosfato nos três pontos de coleta estiveram mais elevadas no mês de novembro, mas em março houve também um pico de concentração no ponto

Prainha (Pra-mar). O ponto de coleta Rio Grande-janeiro (Rig-jan) apresentou um pico na concentração de cloreto e também valores elevados de sólidos totais dissolvidos (TDS) e condutividade.

A disposição das estrelas do diagrama da **Figura 29**, com os cátions nos meses de março e maio, segue do canto inferior esquerdo para a direita, até a parte superior da página.

As estrelas do canal central (**Figura 29**) apresentam as concentrações mais elevadas de fluoreto, potássio, magnésio, cálcio e carbono inorgânico. No mês de maio houve um aumento nas concentrações de magnésio e de nitrato. Em março, houve um pico na concentração de amônio no ponto Imigrantes e outro na concentração de carbono orgânico nos pontos Imigrantes e Summit.

No braço do Rio Grande, as concentrações de cloreto e de sódio são mais elevadas que as do canal central. Ocorreram picos na concentração de amônio nos pontos SABESP-março, Prainha-março, Rio Grande-março, Prainha-maio e Rio Grande-maio.

A temperatura das águas superficiais seguiu a variação da temperatura do ar, acompanhando as duas estações climáticas. No período chuvoso e quente de 98 (janeiro e março) a temperatura da água variou entre 26,5 e 28,5°C no corpo central e entre 23,7 e 28,8°C no Reservatório do Rio Grande.

No período de estiagem e frio de 97/98 (novembro e maio) a temperatura da água variou entre 22 e 23,1°C no corpo central e entre 18,7 e 23,7°C no braço do Rio Grande. A temperatura da água superficial mais elevada foi observada no ponto Prainha-março e a mais baixa, no ponto Rio Grande-maio.

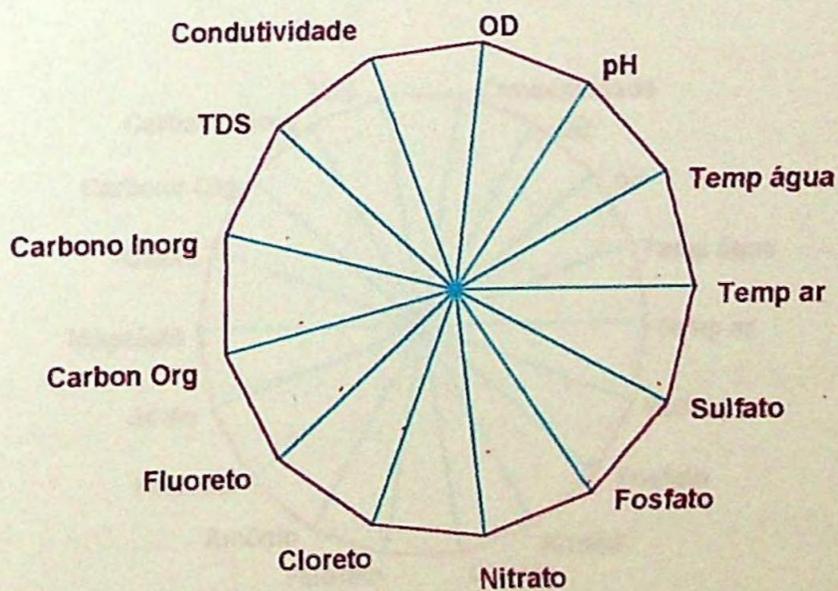
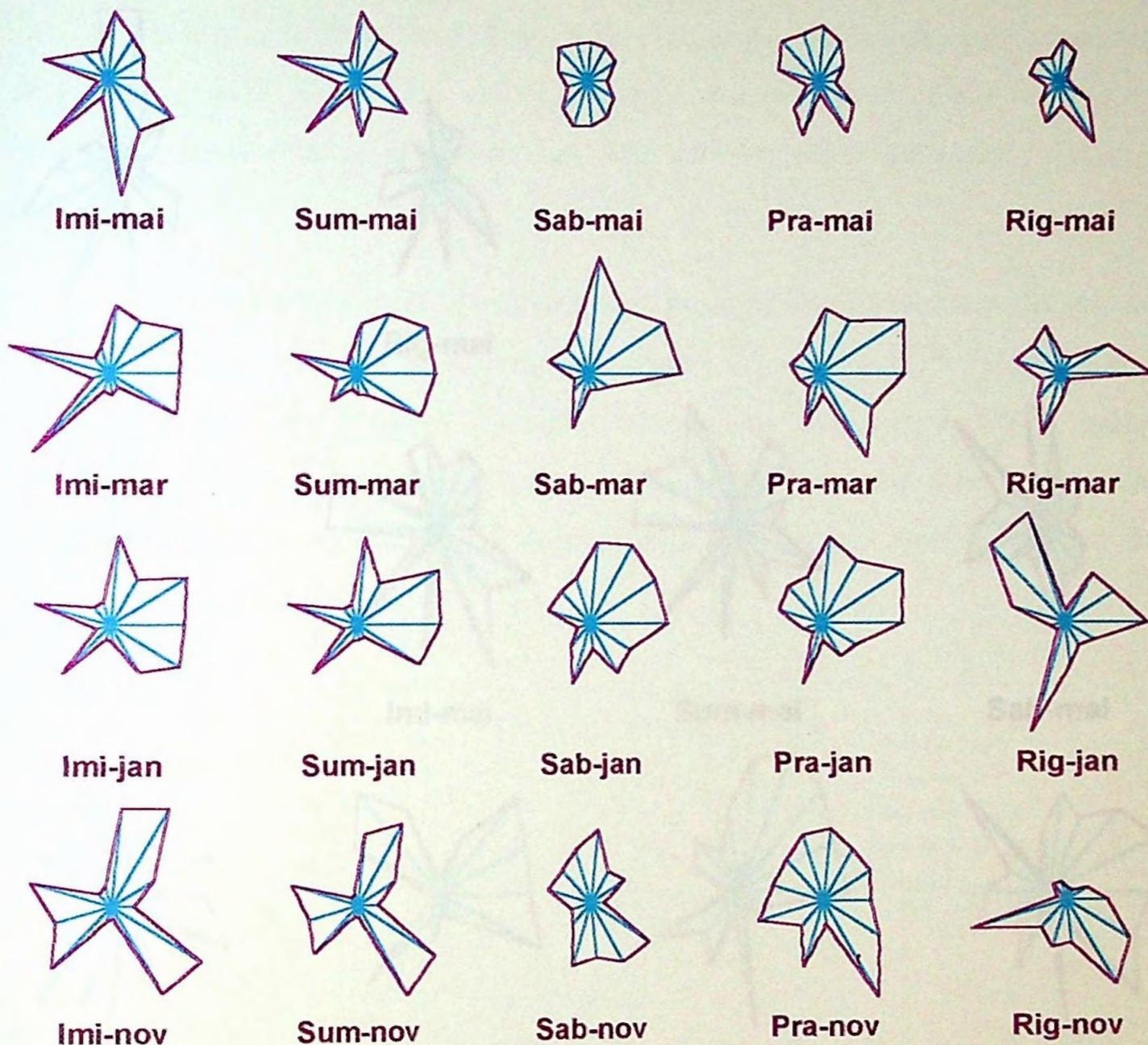


Figura 28. Diagrama de estrelas para representar as variáveis em cada ponto de coleta.

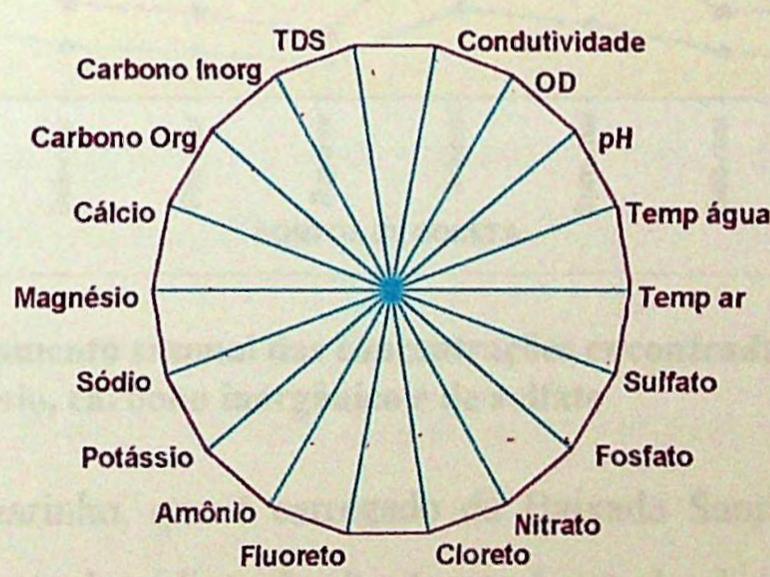
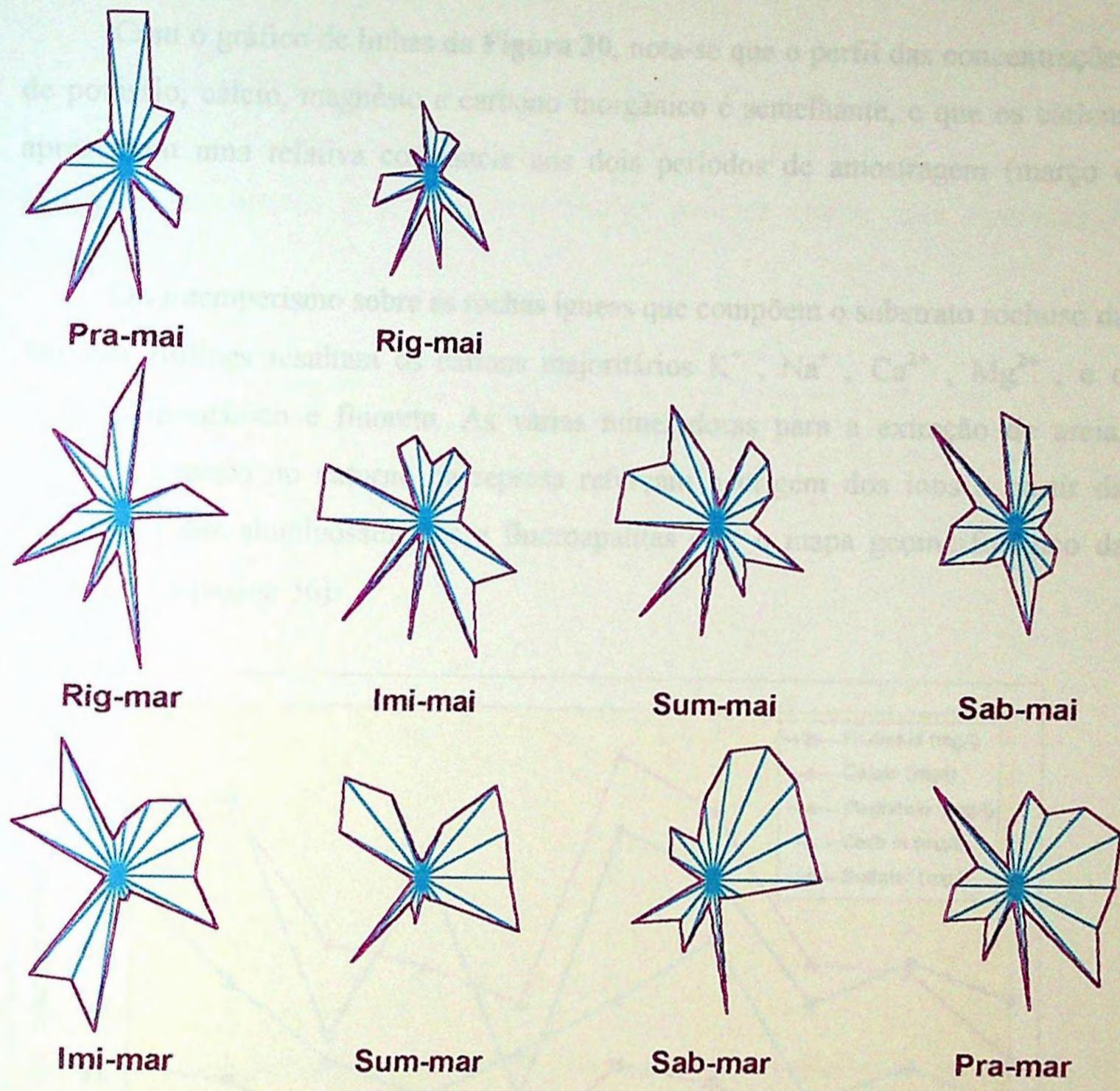


Figura 29. Diagrama de estrelas para representar as variáveis em cada ponto de coleta, incluindo-se os cátions dos meses de março e maio.

Com o gráfico de linhas da **Figura 30**, nota-se que o perfil das concentrações de potássio, cálcio, magnésio e carbono inorgânico é semelhante, e que os cátions apresentam uma relativa constância nos dois períodos de amostragem (março e maio).

Do intemperismo sobre as rochas ígneas que compõem o substrato rochoso da Represa Billings resultam os cátions majoritários K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , e o carbono inorgânico e fluoreto. As várias mineradoras para a extração de areia, caulim e granito no entorno da represa reforçam a origem dos íons a partir da dissolução dos aluminossilicatos e fluoroapatitas (ver o mapa geomorfológico da **Figura 11** à página 56).

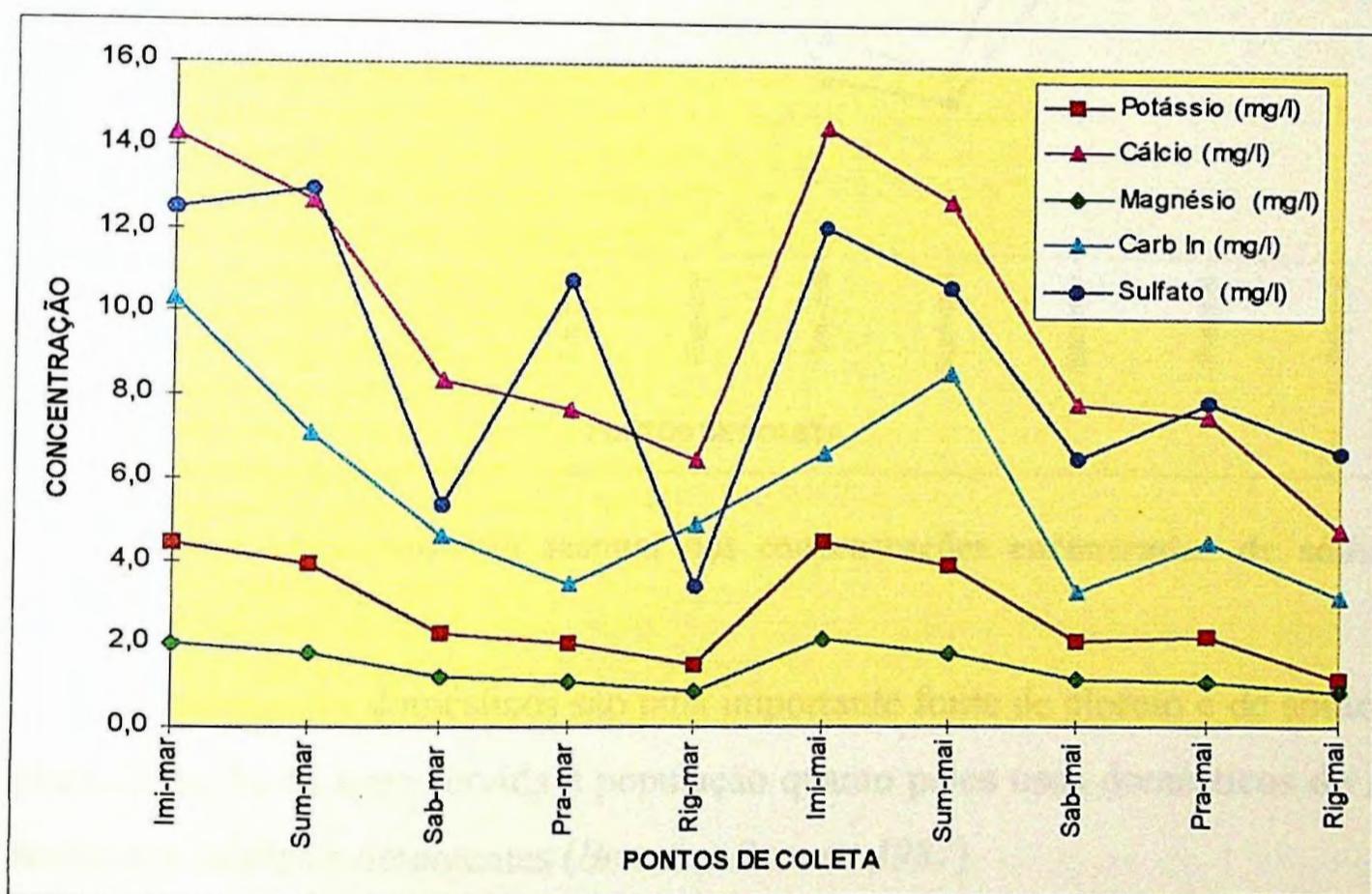


Figura 30. Comportamento sazonal das concentrações encontradas de potássio, cálcio, magnésio, carbono inorgânico e de sulfato

O aerossol marinho, que é carregado da Baixada Santista para o Planalto Paulistano, é uma fonte de sódio e de cloreto nas águas de chuva que caem sobre a represa. O íon brometo, componente da água do mar, poderia sinalizar este episódio, porém não foi detectado em todos os pontos de coleta (ver **Tabela IV** à página 91).

Porém, pela diferença na ordem de grandeza das concentrações desses íons (sódio e cloreto) entre o corpo central e o braço do Rio Grande, parece pouco provável que apenas o índice pluviométrico pudesse causar esta discrepância (Figura 31).

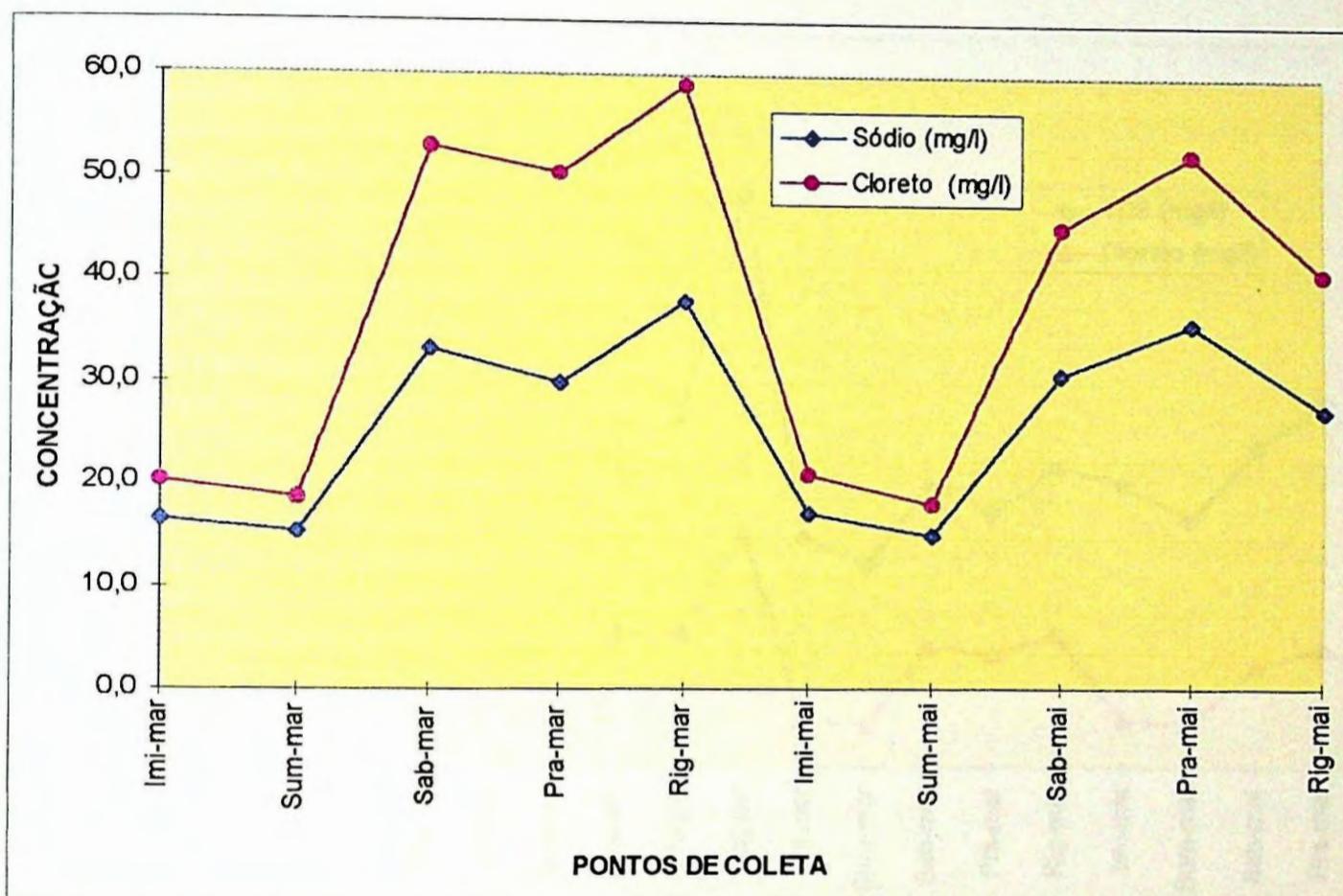


Figura 31. Comportamento sazonal das concentrações encontradas de sódio e de cloreto .

Os despejos domésticos são uma importante fonte de cloreto e de sódio, tanto pela cloração da água servida à população quanto pelos usos domésticos de sais de sódio em sabões e detergentes (Berner e Berner, 1987).

Apesar da carga dos despejos domésticos da região metropolitana de São Paulo ter sido maior às águas do canal central, as concentrações de cloreto são bem maiores no braço do Rio Grande, e o conteúdo iônico é dominado por este ânion (Figura 32).

Existe uma grande indústria multinacional de cloro-soda cáustica e plásticos de PVC (cloreto de polivinila) lotada a montante do ponto de coleta do Rio Grande em área protegida da Serra do Mar (já instalada há 50 anos, anteriormente à

vigência da Lei de Proteção aos Mananciais), na região da bacia de drenagem deste rio. A produção industrial se dá pelo chamado Processo Solvay através da eletrólise da salmoura, usando célula de mercúrio. O principal produto é o cloro que é usado para a fabricação de plásticos, e o hidróxido de sódio é um sub-produto neste processo.

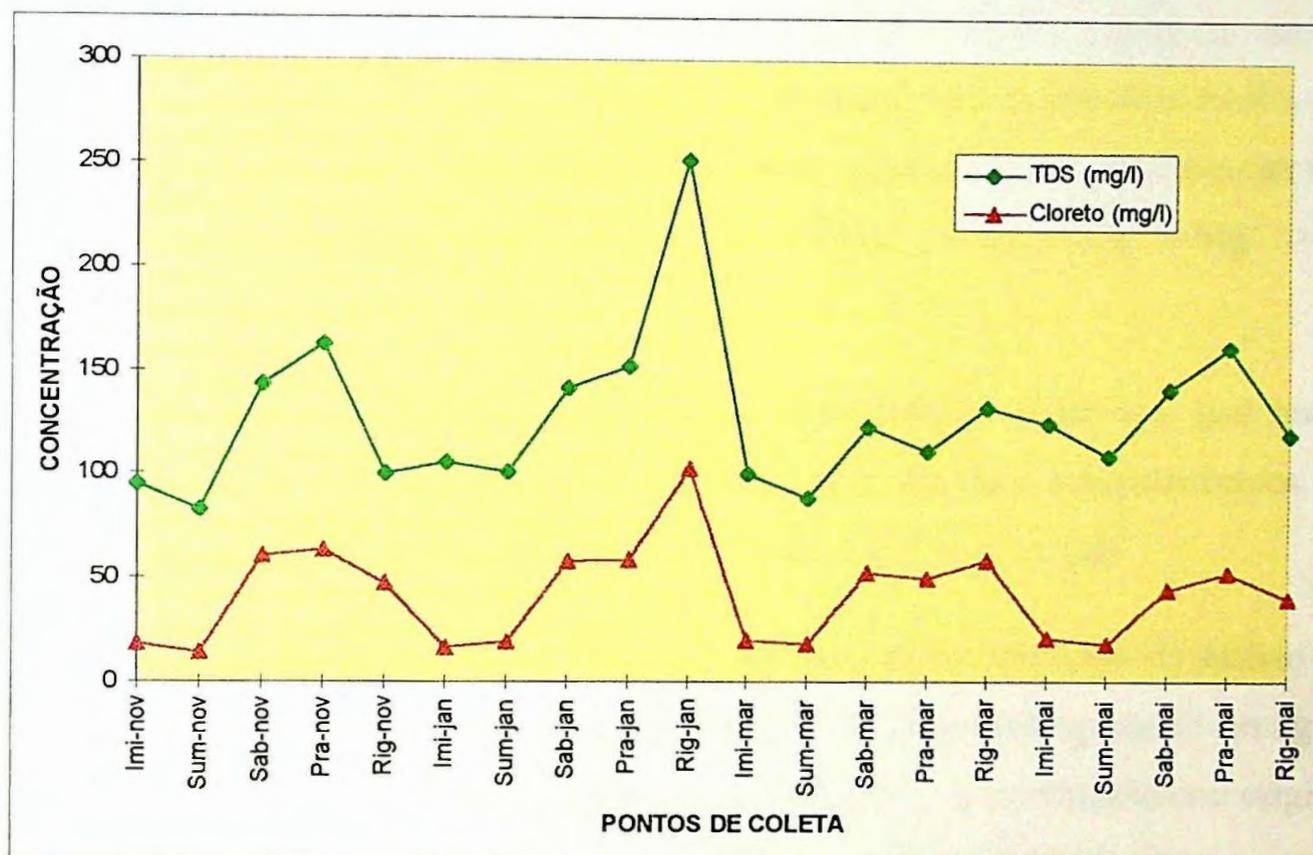


Figura 32. Comportamento sazonal das concentrações encontradas de cloreto e de sólidos totais dissolvidos (TDS).

Em estudos realizados no final dos anos 70 pela seção de Limnologia do Instituto da Pesca, para a caracterização de dezessete represas do Estado de São Paulo, constatou-se que as águas da Represa Billings, no Riacho Grande, próximo à captação da SABESP, eram do tipo iônico sódio-cloreto e muito eutróficas (*Basile-Martins, 1985; Maier e Takino, 1986; Maier et al, 1986; Takino e Maier, 1986; Xavier, 1981a; Xavier, 1981b*).

A partir do seu isolamento com a construção da Barragem Anchieta em dezembro de 1981, o Reservatório do Rio Grande foi mostrando alterações que

Xavier (1981[a] e [b]), Maier et al (1986) e Takino e Maier (1986) identificaram como resultado de um processo de autodepuração causado pela diluição com as águas da bacia de drenagem, melhorando então a qualidade de suas águas para a captação da SABESP.

A sequência dos íons majoritários encontradas em determinações mensais de outubro de 1982 a setembro de 1983 foi: $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, e para os cátions: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Em contrapartida, as águas do Reservatório do Rio das Pedras e Pedreira, também do Complexo Billings, foram classificadas como do tipo iônico sódio-bicarbonato-cloreto: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; e $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ (Maier e Takino, 1985).

Com os dados obtidos neste trabalho experimental, observa-se que houve uma inversão na predominância dos íons nas águas dos dois compartimentos em relação aos anos 70/80: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ e $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

Os despejos domésticos e industriais são uma importante fonte de sulfato em rios e lagos, estima-se que aproximadamente 43% da quantidade presente em águas superficiais seja de origem antropogênica, por outro lado, o íon bicarbonato origina-se fundamentalmente do intemperismo de rochas, sendo portanto de origem natural (Berner e Berner, 1987).

Pela **Figura 33** pode-se observar que as concentrações de sulfato estão mais elevadas que as de bicarbonato, indício do enriquecimento das águas causado pela entrada de despejos domésticos, uma vez que a gipsita (CaSO_4) não é um mineral comum na região.

Muito provavelmente a matéria orgânica dissolvida que domina a região de várzea do Rio Grande ou Jurubatuba consiste 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 remanescentes de plantas e de detritos orgânicos naturais, a *humificação* é um processo comum em áreas alagadas (Wetzel, 1975).

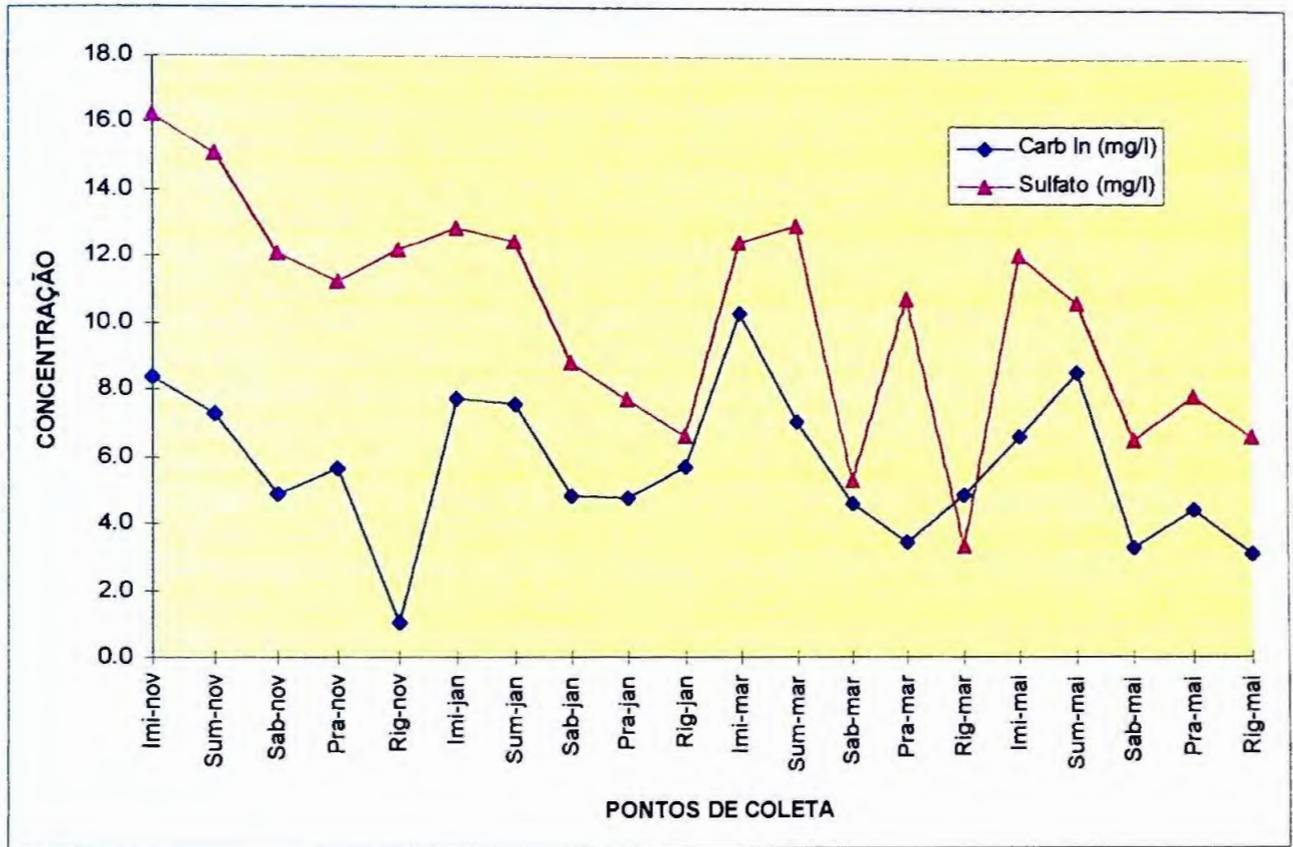
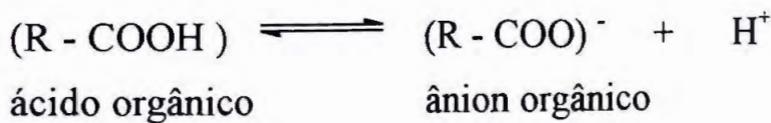


Figura 33. Comportamento sazonal das concentrações encontradas de carbono inorgânico e de sulfato .

Os concentrações mais baixas de bicarbonato encontradas no braço do Rio Grande, em relação ao canal central, poderiam ser resultantes da dissociação dos grupos carboxílicos:



O íon HCO_3^- seria usado para neutralizar o íon H^+ da dissociação do ácido orgânico:



Então a reação geral do íon HCO_3^- com ácidos orgânicos seria:



As relações entre os organismos e o ambiente aquático ou as relações entre as várias espécies de organismos, são responsáveis pela qualidade, abundância do plâncton e a presença de várias populações que se sucedem em épocas diferentes. Dificilmente serão encontrados, em uma determinada massa d'água, organismos que apareçam sempre com a mesma intensidade, em todas as estações do ano (*Branco, 1986*).

As chuvas que ocorrem sazonalmente introduzem um pulso de partículas inorgânicas suspensas que diminuem a penetração da luz, interferindo na produção primária do fitoplâncton e no desenvolvimento de outros organismos. Também pode haver alguma interferência com os ciclos biogeoquímicos devido à introdução de partículas sobre as quais o fosfato é adsorvido, criando condições menos favoráveis ao desenvolvimento do fitoplâncton (*Calijuri, 1988; Tundisi, 1993*)

A maior diversidade de espécies e a menor quantidade de algas são frequentemente encontradas na época das chuvas, enquanto que há, em contrapartida, uma grande densidade de algas para um número relativamente pequeno de táxons no período de estiagem, indicando que este período é mais seletivo (*Xavier, 1981 b*).

Também a pressão exercida pela comunidade herbívora do zooplâncton sobre o fitoplâncton foi relatada como sendo maior no período das chuvas (*CETESB, 1996b*).

O conjunto de animais planctônicos na represa é representado principalmente por protistas de vida livre não fotossintetizantes, rotíferos, microcrustáceos e vermes nematodos (*Rocha, 1985*).

As larvas de insetos *Diptera-Chironomidae* do gênero *Chironomus* e vermes *Oligochaeta* da família *Tubificidae* encontrados em numero representativo no lodo

de fundo da represa evidenciam o desequilíbrio ecológico, pois são comunidades bentônicas características de ambientes organicamente enriquecidos e sob baixa pressão de oxigênio dissolvido (CETESB, 1996 b; Rocha, 1985).

Analisando-se o gráfico de linhas da **Figura 34** com as concentrações de carbono orgânico, nitrato e fosfato, o que se nota são as elevadas concentrações de carbono orgânico no mês de novembro nos dois compartimentos. Nesta época do ano o aumento da carga orgânica na represa pode ser interpretada como consequência da menor diluição dos poluentes (final do período de estiagem) e pelas primeiras chuvas que prestam-se principalmente para lavar córregos e vias pluviais que afluem para a represa.

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 (Wetzel, 1975).

Esta assertiva sugere que fração significativa dos compostos orgânicos que contabilizaram o carbono orgânico determinado pelo método da combustão catalítica/infravermelho, poderia ser de produtos de secreção do fitoplâncton e da flora litorânea, da autólise de plantas aquáticas e da microflora e de produtos intermediários da degradação microbiana. As concentrações encontradas de ácido fórmico e de ácido acético no mês de novembro corroboram estas suposições (ver **Tabela IV** à página 91).

Há muitas bactérias relacionadas com o ciclo do nitrogênio e com a autodepuração em corpos d'água. Algumas são capazes de sintetizar compostos nitrogenados que são assimilados ou então liberados ao meio, outras excretam aminoácidos como subproduto metabólico. Por outro lado, a degradação de proteínas em polipeptídeos e a transformação destes últimos em aminoácidos é realizada por bactérias que secretam proteinases ou peptidases (Branco, 1986).

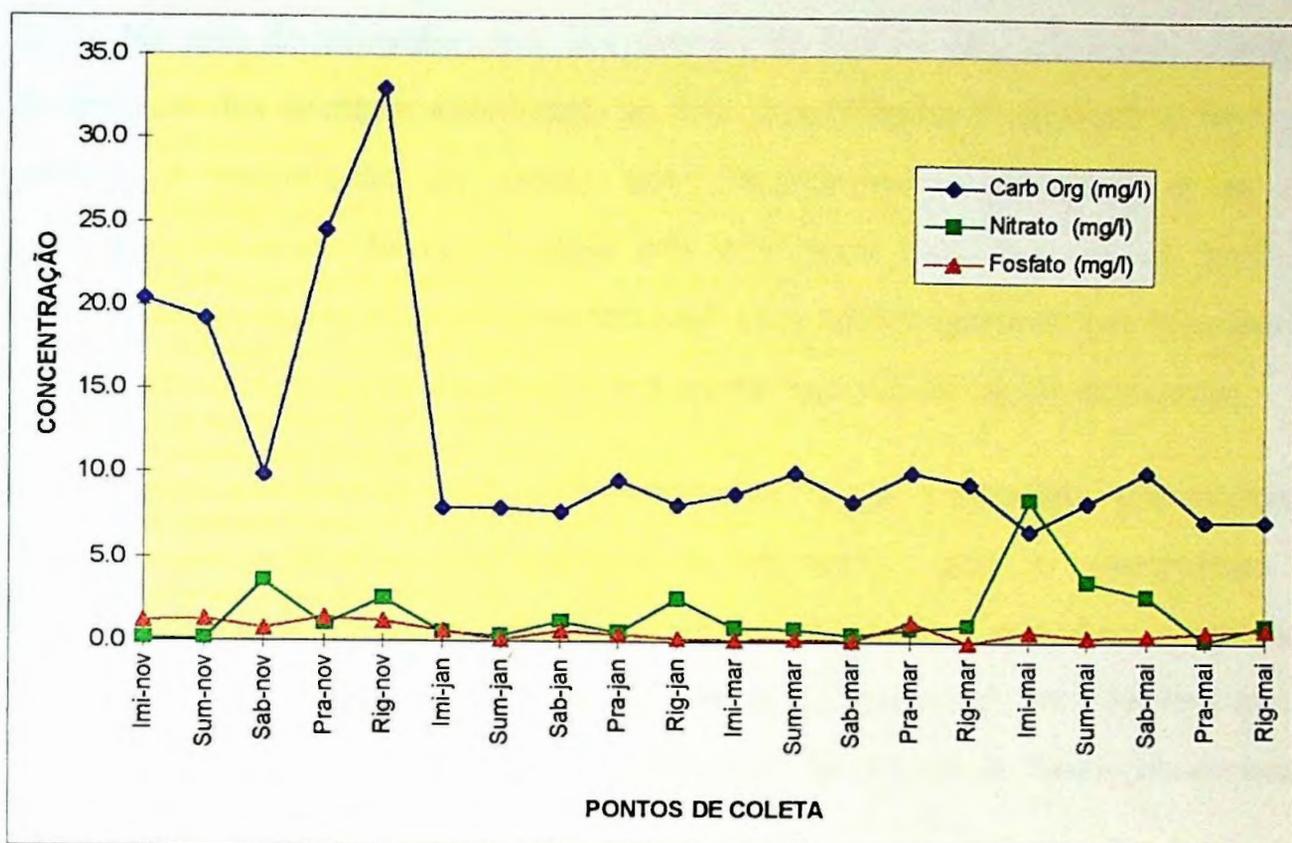


Figura 34. Comportamento sazonal das concentrações encontradas de carbono orgânico, nitrato e de fosfato.

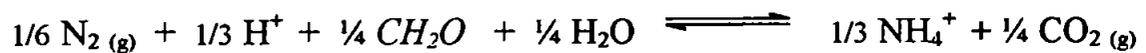
Finalmente, há bactérias que são capazes de realizar a desaminação de aminoácidos ou a hidrólise da uréia, produzindo amônia (Branco, 1986).

As nitrobactérias utilizam como fonte de energia bioquímica as calorias resultantes da oxidação de compostos inorgânicos de nitrogênio, são encontradas nos solos, nos esgotos e nas águas que recebem poluição orgânica de qualquer procedência. A nitrificação é um processo em que dois gêneros de bactérias quimiossintetizantes, vivendo em associação, transformam sequencialmente a amônia em nitrito e este em nitrato (Branco, 1986). Todo este processo bioquímico em que o nitrogênio orgânico transforma-se em nitrato é chamado de mineralização da matéria orgânica.

As algas podem assimilar tanto a amônia quanto o nitrato, porém o crescimento ótimo de muitas espécies ocorre quando as concentrações de fósforo estão elevadas, e é o nitrato que é absorvido (Wetzel, 1975).

No mês de novembro as concentrações de fosfato estão elevadas, indicativo do impacto dos despejos domésticos no dois compartimentos da represa. No corpo central, a assimilação do nitrato pelo fitoplâncton é acentuada e as suas concentrações estão baixas (**Figura 34**). Por outro lado, no mês de maio, as concentrações de nitrato estiveram bastante aumentadas, portanto um momento de abundância de nitrogênio disponível na zona trofогênica das águas da represa.

Nessa situação de excesso de fósforo em relação à demanda, provavelmente ocorra uma deficiência momentânea de nitrogênio para o crescimento do fitoplâncton, adquirindo um carácter de nutriente-limitante, o que seria compensado pela fixação do nitrogênio molecular pelas bactérias que vivem em simbiose com as algas azuis, portanto estas teriam condições mais favoráveis de desenvolvimento do que as espécies de algas verdes.



No Reservatório do Rio Grande, onde é adicionado intencionalmente sulfato de cobre para debelar o crescimento excessivo de algas, outra via metabólica poderia ser favorecida, a desnitrificação.

A desnitrificação pelo metabolismo bacteriano é a redução bioquímica dos ânions na forma oxidada do nitrogênio, nitrato e nitrito, durante a oxidação da matéria orgânica. Muitas bactérias anaeróbicas facultativas podem utilizar nitrato ou nitrito como acceptor final de hidrogênio na oxidação de substratos orgânicos, sob condições aeróbicas ou anaeróbicas (*Wetzel, 1975*):



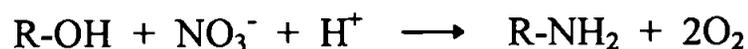
As concentrações de nitrito encontradas nos pontos SABESP-novembro e SABESP-maio (ver **Tabela IV** à página 91), corroborariam esta suposição, com a

aplicação do algicida há uma maior quantidade de matéria orgânica para ser biologicamente decomposta na zona trofólítica das águas do reservatório.

Quanto às observações de campo no reservatório do Rio Grande, no mês de novembro, havia um odor acentuado de mofo no ponto da várzea do Rio Grande, o que poderia sugerir florações intensas de determinadas espécies de algas. As águas estavam muito amareladas, com muito material em suspensão de coloração marrom.

As águas no ponto Prainha e Sabesp também apresentaram este tipo de material, porém em menor quantidade. Este fato evidencia os processos de formação de material húmico. Por tratar-se de material refratário à rápida decomposição pelos microorganismos, os picos de concentração do carbono orgânico parecem corroborar estas suposições (Figura 34). Os valores baixos de oxigênio dissolvido talvez sejam devido aos processos de degradação desta matéria orgânica de origem natural (Figura 35).

Na Figura 35 vê-se que os valores de pH estiveram muito elevados no corpo central em novembro, o que é coerente com a assimilação do nitrato pelas algas durante a fotossíntese:



Tundisi (1993) detectou elevados valores de oxigênio dissolvido à superfície das águas durante o período diurno (intensa fotossíntese) e na presença de populações densas de *Microcystis aeruginosa* (cianofíceas). A decomposição da matéria orgânica com o envelhecimento das algas é provavelmente uma importante fonte de carbono.

A Represa Billings foi classificada como polimítica, ou seja, há frequentes períodos de circulação das águas, restabelecendo-se as trocas de energia e matéria, e os nutrientes acumulados durante o período anterior no fundo da represa são

transportados para a região eufótica e novamente absorvidos pelas algas, podendo acelerar o processo de eutrofização (Maier et al 1986).

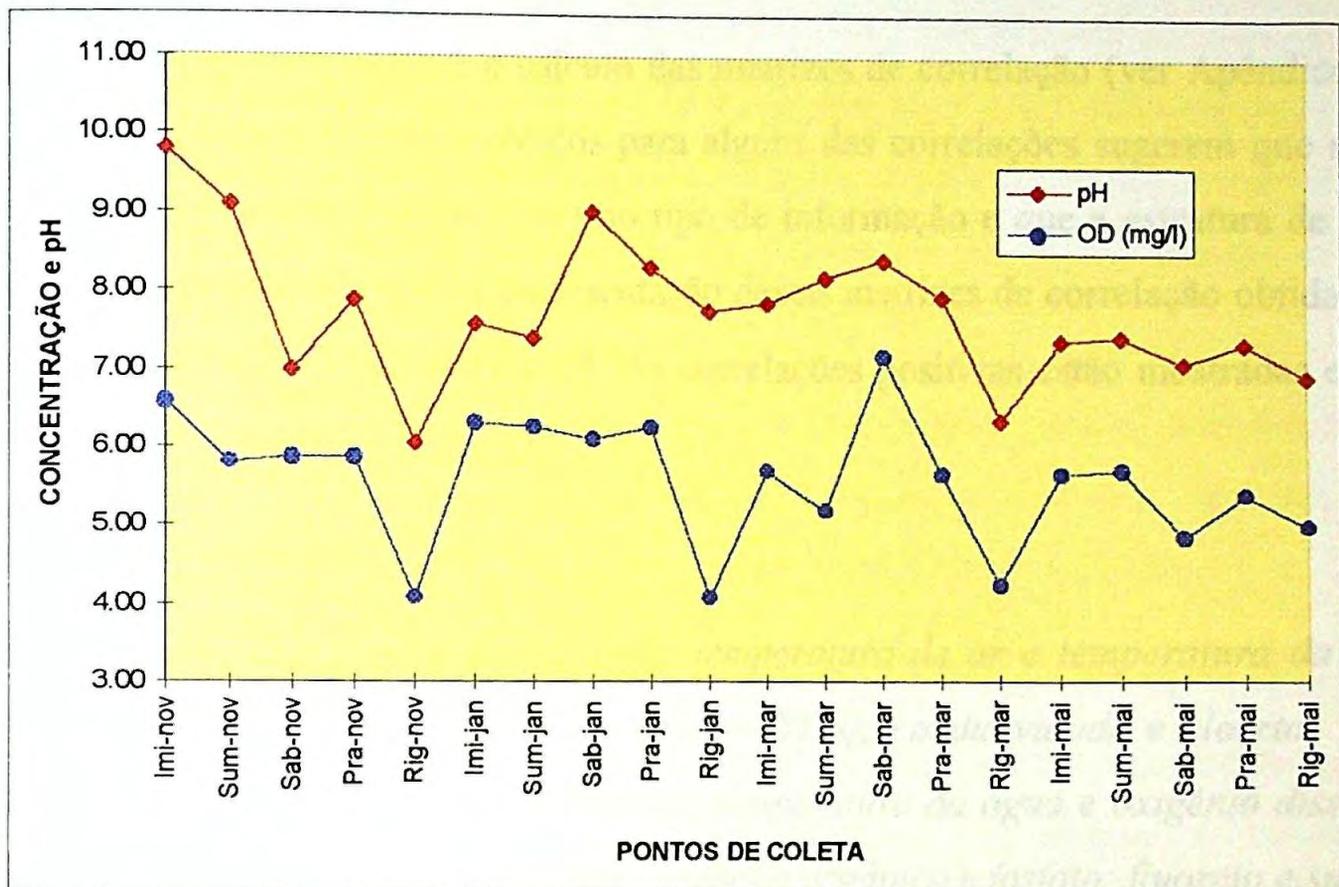


Figura 35. Comportamento sazonal dos valores de pH e da concentração de oxigênio dissolvido encontrados.

Com a aplicação de métodos estatísticos multivariados dois problemas puderam ser gerenciados: i) como analisar simultaneamente todos os resultados analíticos a fim de encontrar as relações entre as espécies químicas; ii) e como reduzir o universo de dados para a interpretação destas interrelações encontradas.

A Análise de Fatores procura pelas relações entre todas as variáveis (espécies químicas) simultaneamente, extraindo combinações lineares de variáveis altamente correlacionadas. A Análise dos Agrupamentos Hierárquicos (*Cluster Analysis*) representa uma técnica complementar que agrupa pontos semelhantes num espaço multidimensional de dados usados em conjunto. Os dois métodos estatísticos proporcionam uma maneira de representar objetivamente as principais características da distribuição dos resultados analíticos (Beebe e Kowalski, 1987;

Bruns e Faigle, 1985; Einax, 1995; Hyde, 1990; Marengo et al, 1995; Marquez, 1995; Martens e Naes, 1996; Massart, 1982).

O primeiro passo é o cálculo das matrizes de correlação (ver Apêndice IA e IIA). Os valores elevados obtidos para alguns das correlações sugerem que muitas espécies químicas contêm o mesmo tipo de informação e que a estrutura de dados poderia ser simplificada. A representação destas matrizes de correlação obtidas com o *Excel* estão às **Figuras 36 e 37**. As correlações positivas estão mostradas em cor amarela e as negativas, em rosa.

À Figura 36:

- correlação linear entre as variáveis: *temperatura do ar e temperatura da água; condutividade e sólidos totais dissolvidos (TDS); condutividade e cloreto; TDS e cloreto; carbono inorgânico e fluoreto; temperatura da água e oxigênio dissolvido (OD); carbono inorgânico e sulfato; carbono orgânico e fosfato; fluoreto e sulfato;*
- correlação linear negativa entre *fluoreto e cloreto; temperatura do ar e fosfato; condutividade e fluoreto; condutividade e sulfato; TDS e fluoreto; TDS e sulfato; carbono inorgânico e cloreto; cloreto e sulfato.*

À Figura 37:

- correlação linear positiva entre *temperatura do ar e temperatura da água; temperatura da água e pH; pH e OD; condutividade e TDS; condutividade e sódio; condutividade e cloreto; TDS e sódio; carbono inorgânico e cálcio; carbono inorgânico e potássio; carbono inorgânico e fluoreto; cálcio e potássio; cálcio e fluoreto; cálcio e sulfato; magnésio e nitrato; sódio e cloreto; potássio e fluoreto; potássio e sulfato; temperatura da água e carbono orgânico; temperatura do ar e carbono orgânico; pH e sulfato; condutividade e amônio; TDS e cloreto; carbono inorgânico e sulfato; cálcio e nitrato; sódio e amônio; potássio e nitrato; amônio e cloreto; fluoreto e nitrato; fluoreto e sulfato;*

- correlação linear negativa entre *condutividade e sulfato*; *carbono inorgânico e sódio*; *carbono inorgânico e cloreto*; *cálcio e sódio*; *cálcio e cloreto*; *sódio e potássio*; *sódio e fluoreto*; *sódio e sulfato*; *potássio e cloreto*; *fluoreto e cloreto*; *cloreto e sulfato*; *temperatura do ar e magnésio*; *temperatura da água e TDS*; *temperatura da água e magnésio*; *pH e TDS*; *condutividade e carbono inorgânico*; *condutividade e cálcio*; *condutividade e potássio*; *TDS e carbono inorgânico*; *TDS e cálcio*; *TDS e potássio*; *TDS e sulfato*; *carbono inorgânico e fosfato*; *cálcio e amônio*.

A Análise de Fatores produz uma representação simplificada dos dados, permitindo a identificação da natureza dos fatores através dos coeficientes de correlação ou pesos (*loadings*) entre as variáveis originais e os fatores.

Com a Análise dos Fatores os componentes principais das variáveis são extraídos, utilizando-se as variáveis originais ou uma matriz de correlação ou de covariância das variáveis. A Análise de Fatores é semelhante à Análise dos Componentes Principais (PCA), porém o peso dos fatores são escalados tal que a soma dos quadrados é igual ao autovalor⁴ associado e está relacionado à variância total explicada por aquele fator (*Manual do Statgraphics*).

⁴ Autovalor: qualquer raiz da equação característica de uma matriz; raiz característica, eigenvalor.

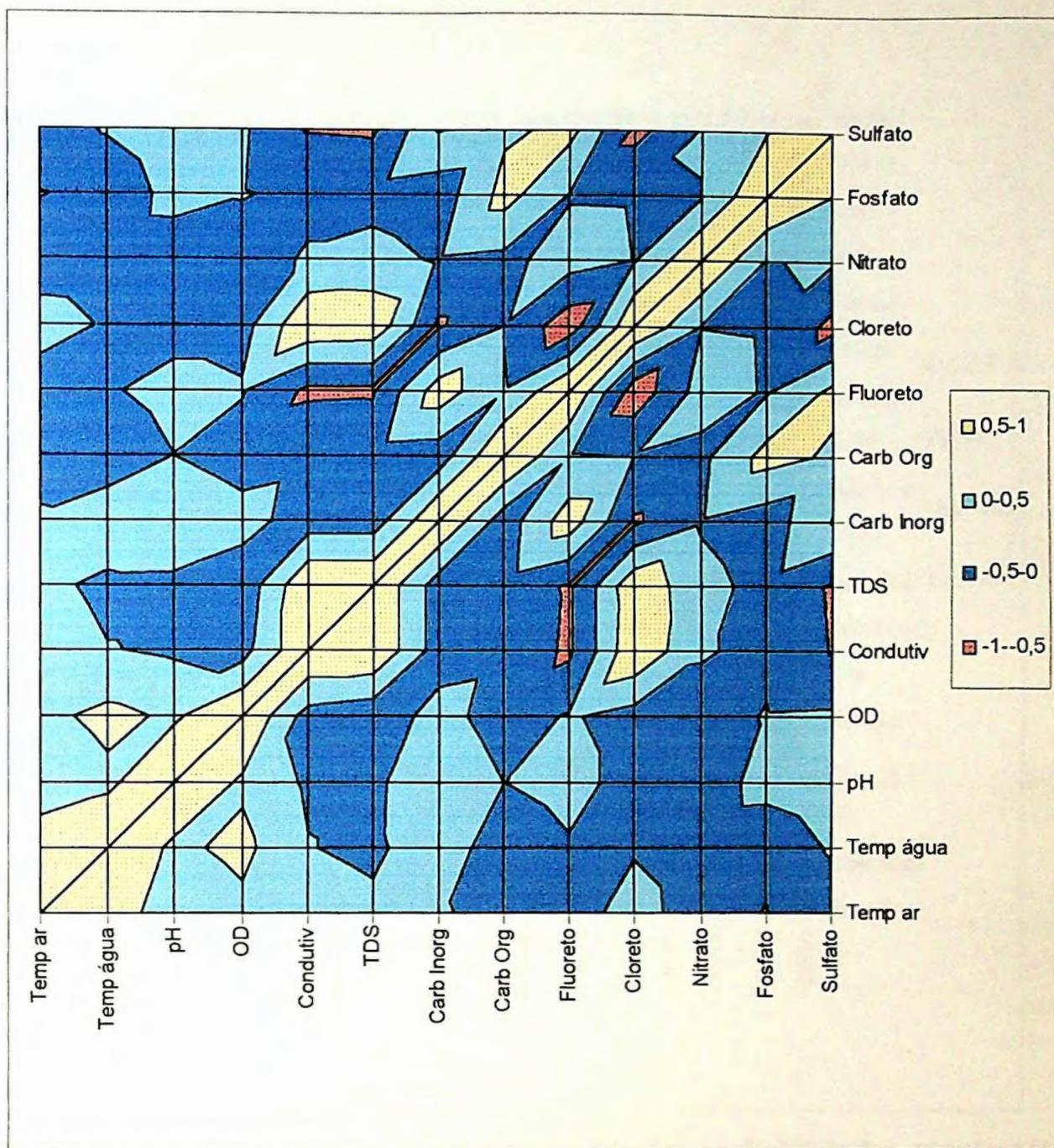


Figura 36. Mapa de contornos com a distribuição das probabilidades, representando as correlações positivas (cor amarela) e as negativas (cor rosa) entre as variáveis.

A Análise dos Componentes Principais é um modelo matricial em que o valor um (1) é colocado em todas as posições da diagonal da matriz de correlação, assumindo então que 100% da variância para cada variável seja explicada exclusivamente pelos componentes principais. Esse algoritmo tem sido utilizado na Análise Ambiental (Marquez, 1995) e para a fase de extração dos fatores na Análise de Fatores (Manual de SPSS).

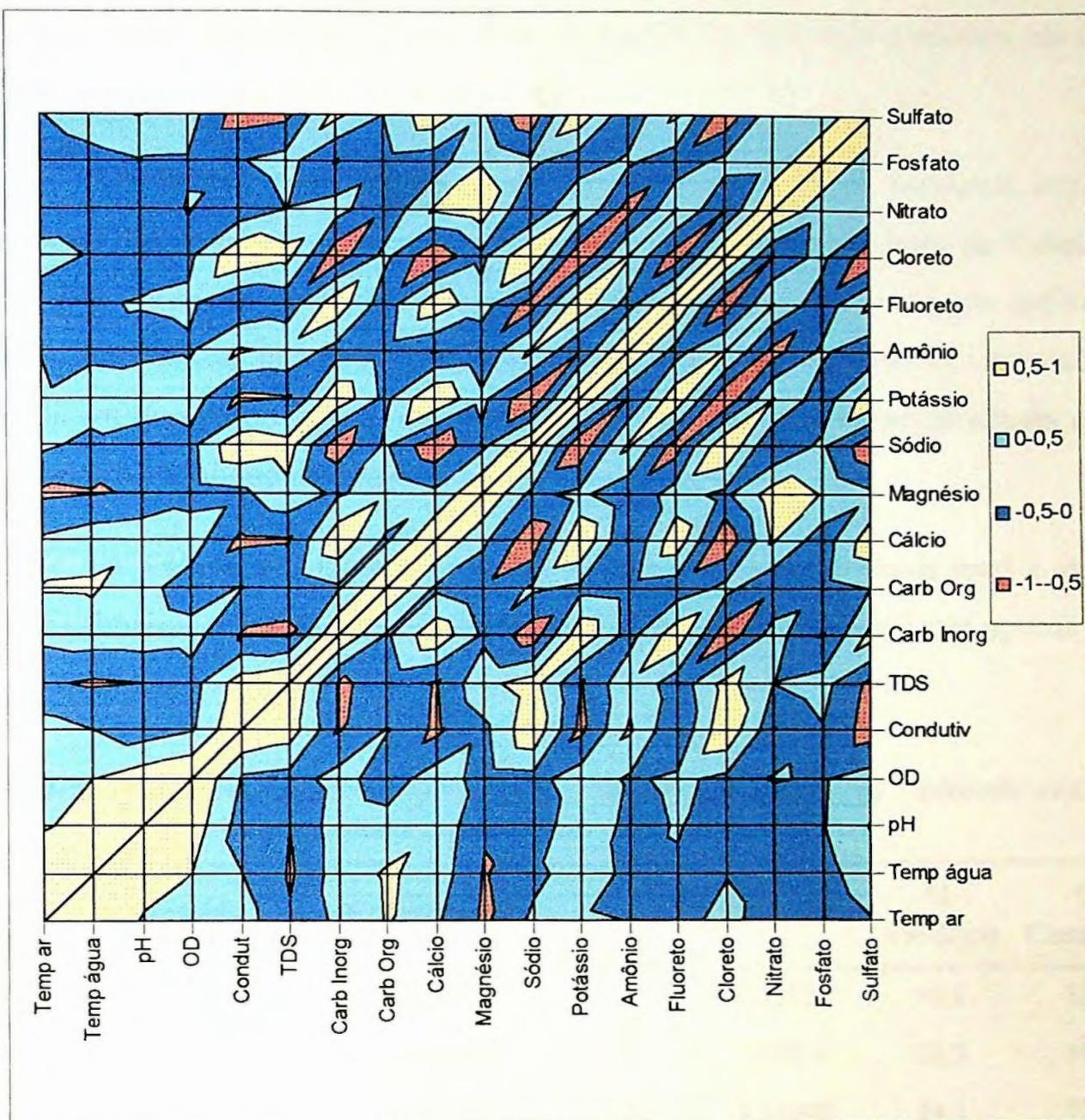


Figura 37. Mapa de contornos com a distribuição das probabilidades, representando as correlações positivas (cor amarela) e as negativas (cor rosa) entre as variáveis, incluindo-se os cátions dos meses de março e maio.

A variância total é a soma da variância de cada variável. Por simplicidade, todas as variáveis e fatores são expressos na forma padronizada, com uma média de zero (0) e desvio-padrão de um (1).

A variância total explicada para cada fator está listada na coluna denominada de autovalor na **Tabela VII**. A próxima coluna contém a porcentagem da variância total atribuída a cada fator. Por exemplo, a combinação linear formada pelo fator 2 tem uma variância de 3,03363, que é 23,3% da variância total. A última coluna, a

porcentagem cumulativa, indica a porcentagem da variância atribuída ao fator e àqueles que o precedem na tabela.

Os fatores estão dispostos em ordem decrescente da variância explicada. Apesar dos nomes das variáveis e os fatores estarem na mesma linha da **Tabela VII**, as duas primeiras colunas fornecem informação sobre as variáveis individuais, enquanto que as quatro últimas colunas descrevem os fatores. As comunalidades indicam que proporção da variabilidade de cada variável é compartilhada com as demais no conjunto de dados.

A **Tabela VII** mostra que praticamente 73,1% da variância total é atribuída aos primeiros três fatores, os restantes dez fatores juntos contabilizam apenas 26,9% da variância.

Tabela VII. Resultados da aplicação da Análise de Fatores às variáveis analisadas neste trabalho experimental.

Variável	Comunalidade	Fator	Autovalor	% Variância	% Cumulada
Temperatura do ar	0,93888	1	4,62728	35,6	35,6
Temperatura da água	0,94968	2	3,03363	23,3	58,9
pH	0,68879	3	1,83808	14,1	73,1
OD	0,76292	4	1,29033	9,9	83,0
Condutividade	0,98639	5	0,79929	6,1	89,1
TDS	0,96298	6	0,65561	5,0	94,2
Carbono Inorgânico	0,94233	7	0,26631	2,0	96,2
Carbono Orgânico	0,74859	8	0,23920	1,8	98,1
Fluoreto	0,88507	9	0,12313	0,9	99,0
Cloreto	0,97950	10	0,05813	0,4	99,5
Nitrato	0,48029	11	0,03570	0,3	99,7
Fosfato	0,82598	12	0,02584	0,2	99,9
Sulfato	0,87513	13	0,00746	0,1	100,0

Existem vários procedimentos propostos para determinar o número de fatores para serem usados no modelo. Um critério sugere que apenas fatores com variância maior que um (autovalor > 1) deveriam ser incluídos. Fatores com uma variância menor que um não seriam melhores que uma simples variável, uma vez que cada uma delas tem uma variância igual a um.

As relações encontradas poderiam ser representadas por quatro fatores, porém quanto menor for o número, maior a simplificação; portanto optou-se pelo modelo com três fatores. As comunalidades obtidas após a extração dos três fatores estão à **Tabela VIII**.

Tabela VIII. Comunalidades estimadas com três fatores extraídos.

Variável	Comunalidade
Temperatura do ar	0,70958
Temperatura da água	0,84586
pH	0,65720
OD	0,61580
Condutividade	0,74315
TDS	0,71767
Carbono Inorgânico	0,65656
Carbono Orgânico	0,69423
Fluoreto	0,81126
Cloreto	0,94362
Nitrato	0,48074
Fosfato	0,87435
Sulfato	0,74897

O segundo passo é a rotação ortogonal da matriz dos fatores pelo algoritmo denominado Varimax para simplificar os fatores, isto é, uma solução para diminuir o número de variáveis que têm alto peso (*loading*) sobre um fator; após a rotação, os pesos dos fatores aproximam-se mais de um ou de zero (**Tabela IX**).

O fator 1 mostrou correlação positiva com fluoreto, sulfato e carbono inorgânico. Também mostrou forte correlação negativa com cloreto, condutividade

e sólidos totais dissolvidos. Este fator descreve a predominância das espécies químicas em cada um dos dois compartimentos da represa Billings, ou seja, cloreto e sólidos totais dissolvidos são majoritários no Reservatório do Rio Grande, enquanto que fluoreto, sulfato e carbono inorgânico o são no canal central.

O fator 2 esteve positivamente correlacionado com temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido e temperatura do ar; e negativamente correlacionado com nitrato. Este fator poderia ser interpretado como sendo a influência dos processos biogeoquímicos que operam no interior das águas da represa, notadamente a assimilação do nitrato pelo fitoplâncton

O fator 3 correlacionou-se positivamente com fosfato e carbono orgânico e poderia representar o efeito da entrada do fosfato para a biota aquática.

Tabela IX. Associação entre as variáveis e os fatores após a rotação ortogonal Varimax da matriz dos pesos dos fatores.

Varjável / Fator →	1	2	3
Cloreto	-0,97090	-0,03090	-0,00433
Fluoreto	0,89128	-0,09571	-0,08786
Condutividade	-0,84687	0,01743	-0,16019
TDS	-0,81889	-0,13029	-0,17357
Sulfato	0,71751	0,21670	0,43266
Carbono Inorgânico	0,66297	0,28556	-0,36807
Temperatura da água	0,01828	0,78117	-0,48508
pH	0,22671	0,76534	0,14161
Nitrato	0,10606	-0,67311	-0,12813
OD	0,40397	0,66860	-0,07469
Temperatura do ar	-0,29345	0,57094	-0,54543
Fosfato	0,04920	0,04000	0,93292
Carbono Orgânico	0,02407	0,00530	0,83284

Os resultados analíticos da determinação dos cátions sódio, potássio, cálcio, magnésio e amônio nos meses de março e maio, também foram submetidos à Análise dos Fatores. Entretanto, para que o algoritmo do *Statgraphics* funcionasse, foi necessário diminuir o número de variáveis. Além dos cátions, foram incluídos carbono inorgânico, carbono orgânico, cloreto, nitrato e fosfato.

As estatísticas iniciais estão na **Tabela X**. A extração de dois fatores para rodar o modelo matemático pareceu adequado, além do fato de que 75,5% da variância total ser atribuída aos dois primeiros fatores. As comunalidades estão na **Tabela XI**

Tabela X. Resultados da aplicação da Análise de Fatores às variáveis analisadas neste trabalho experimental, acrescentando-se os cátions.

Variável	Comunalidade	Fator	Autovalor	% Variância	% Cumulada
Sódio	1,00000	1	5,24096	52,4	52,4
Potássio	1,00000	2	2,31587	23,1	75,5
Cálcio	1,00000	3	1,16205	11,6	87,1
Magnésio	1,00000	4	0,71142	7,1	94,2
Amônio	1,00000	5	0,31575	3,2	97,4
Carbono Inorgânico	1,00000	6	0,19631	2,0	99,3
Carbono Orgânico	1,00000	7	0,04818	0,5	99,8
Cloreto	1,00000	8	0,01945	0,2	100,0
Nitrato	1,00000	9	0,00000	0,0	100,0
Fosfato	1,00000	10	0,00000	0,0	100,0

Tabela XI. Comunalidades estimadas com dois fatores extraídos.

Variável	Comunalidade
Sódio	0,86902
Potássio	0,94198
Cálcio	0,94043
Magnésio	0,84998
Amônio	0,46045
Carbono Inorgânico	0,86427
Carbono Orgânico	0,28910
Cloreto	0,89435
Nitrato	0,87542
Fosfato	0,56183

As associações entre essas espécies químicas foram sugeridas através da correlação múltipla destas com fatores comuns (Tabela XII).

O fator 1 correlacionou-se positivamente com potássio, cálcio, carbono inorgânico; e negativamente, com cloreto, sódio e amônio. Este fator representaria a predominância das espécies químicas em cada um dos dois compartimentos da Represa Billings. Potássio, cálcio e carbono inorgânico foram majoritários num dos compartimentos, enquanto que sódio, cloreto e amônio o foram no outro.

fator 2 mostrou correlação positiva com magnésio, nitrato e fosfato; e negativa com carbono orgânico. Representaria os nutrientes: magnésio (constituente do anel pirrólico da clorofila), nitrato e fosfato, que são consumidos pela biota aquática (carbono orgânico).

Tabela XII. Associação entre as variáveis e os fatores após a rotação ortogonal Varimax da matriz dos pesos dos fatores, acrescentando-se os cátions.

Variação / Fator →	1	2
Potássio	0,96884	0,05766
Cálcio	0,96855	0,04824
Cloreto	-0,93787	-0,12145
Sódio	-0,92543	-0,11226
Carbono Inorgânico	0,89302	-0,25841
Amônio	-0,57159	-0,36570
Magnésio	0,06815	0,91942
Nitrato	0,50138	0,78996
Fosfato	-0,37687	0,64791
Carbono Orgânico	0,05151	-0,53521

Grupos homogêneos de variáveis foram identificados através da Análise de Agrupamentos (*Cluster Analysis*), que consiste em uma classificação de elementos similares baseada nas medidas de distância ou de proximidade. Matematicamente, um grupo representa um subconjunto. Se a distância entre dois pontos for pequena, então eles estão no mesmo grupo.

Um dos algoritmos usados para calcular a distância entre os objetos é através da distância euclidiana ao quadrado, que é a soma das diferenças ao quadrado sobre todas as variáveis. Para compensar as diferenças de ordem de grandeza e de unidade das medidas, todas as variáveis são expressas na forma padronizada, isto é, todas têm uma média igual a zero e desvio-padrão igual a um (*z-scores*), (*Manual do SPSS*).

Os grupos são formados através da aglomeração hierárquica. Antes do início da análise, todos os casos são considerados como grupos separados. Num primeiro estágio, dois casos são combinados num único grupo. Num segundo estágio, um terceiro caso é adicionado ao grupo que já contém os dois casos anteriores, ou dois outros casos são agregados em um novo grupo. A cada passo, casos individuais são adicionados a grupos existentes, ou dois grupos já formados são combinados (*Manual do SPSS*).

Um método frequentemente usado para a formação de grupos é o Método de Ward. Para cada *cluster*, as médias para todas as variáveis são calculadas. Então, para cada caso a distância euclidiana ao quadrado às médias do *cluster* é calculada. Estas distâncias são somadas para todos os casos. A cada passo, os dois grupos unidos são aqueles que resultam no menor aumento da soma total do quadrado das distâncias dentro do grupo (*Manual do SPSS*).

As etapas do agrupamento hierárquico são representadas visualmente através de um dendrograma de casos (**Figura 38**), ou de variáveis (**Figura 39**).

As linhas verticais denotam os grupos compartilhados. A posição da linha sobre a escala indica a distância através da qual os grupos foram unidos. Estas distâncias não são as de fato calculadas, mas são reescaladas para números entre 0 e 25, sendo mantida a relação entre as distâncias (*Manual do SPSS*).

A maior distância é reescalada para cair no intervalo entre 1 e 25, e ele corresponde ao valor 25, separando o braço do Rio Grande (Sabesp-janeiro a Rio Grande-novembro) do canal central (Imigrantes-novembro a Imigrantes-maio), (**Figura 38**).

No primeiro grande grupo, representando o Reservatório do Rio Grande, há dois subgrupos com uma distância correspondente ao valor 15 na régua do dendrograma. Pode-se observar o efeito da sazonalidade, pois os meses janeiro e março (período chuvoso e quente) estão agrupados separadamente dos meses maio e

novembro (período sem chuvas e frio). Nota-se também que o ponto Rio Grande-janeiro distanciou-se bastante dos demais (uma entrada incidental de cloreto no Rio Grande).

No segundo grande grupo, o subgrupo da época das florações intensas de algas, no mês de novembro (Imigrantes-novembro e Summit-novembro), distanciou-se do outro subgrupo (janeiro, março e maio).

No dendrograma construído com as variáveis (**Figura 39**), dois grandes grupos foram formados, separando condutividade, sólidos totais dissolvidos (TDS) e cloreto dos demais. De fato, o cloreto é o ion responsável pelo elevado conteúdo iônico das águas do braço do Rio Grande. Temperaturas do ar e da água agruparam-se com pH e oxigênio dissolvido (OD), sugerindo a influência da temperatura e das precipitações atmosféricas nos processos biogeoquímicos que operam no interior das águas.

Esse subgrupo distanciou-se bastante dos dois subgrupos seguintes. Carbono orgânico e fosfato, que sinalizaram o binômio floração/eutrofização, mostraram-se suficientemente separados do último subgrupo, o que sugere um comportamento distinto em relação ao carbono inorgânico, fluoreto, sulfato e nitrato nas águas do canal central.

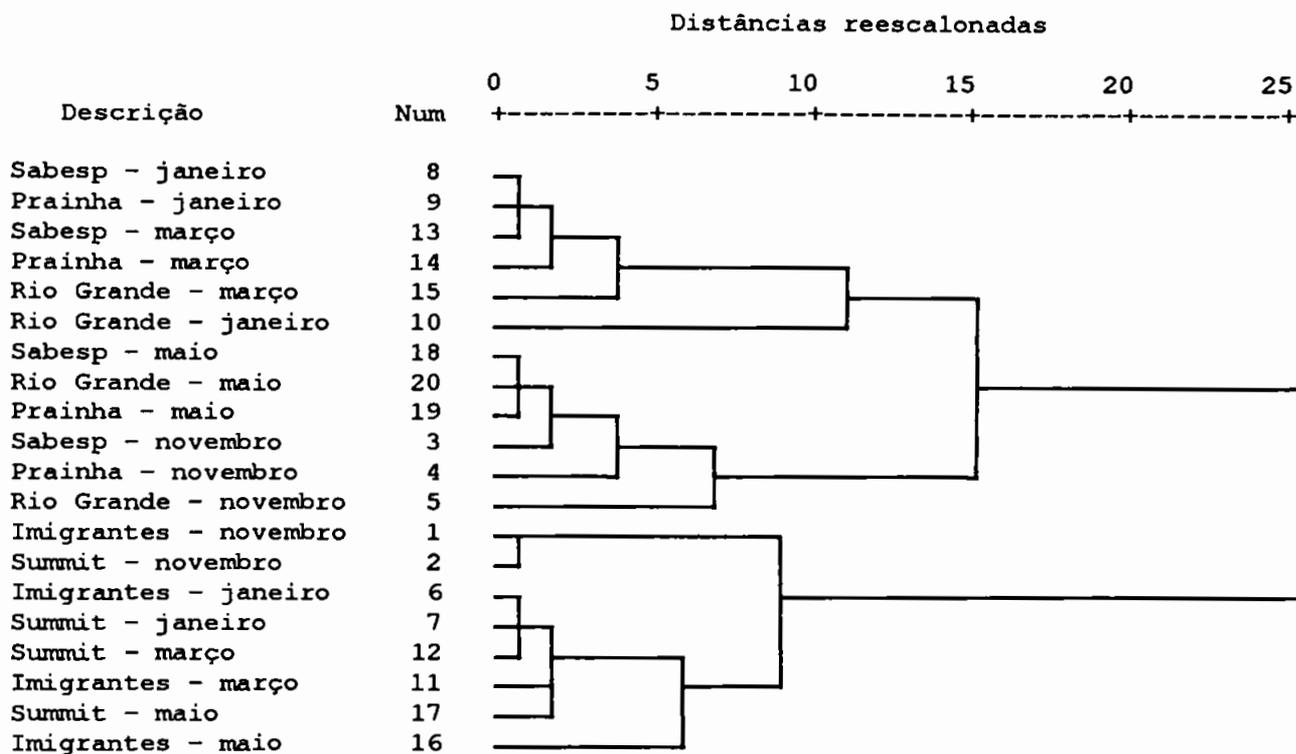


Figura 38. Dendrograma de casos obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward.

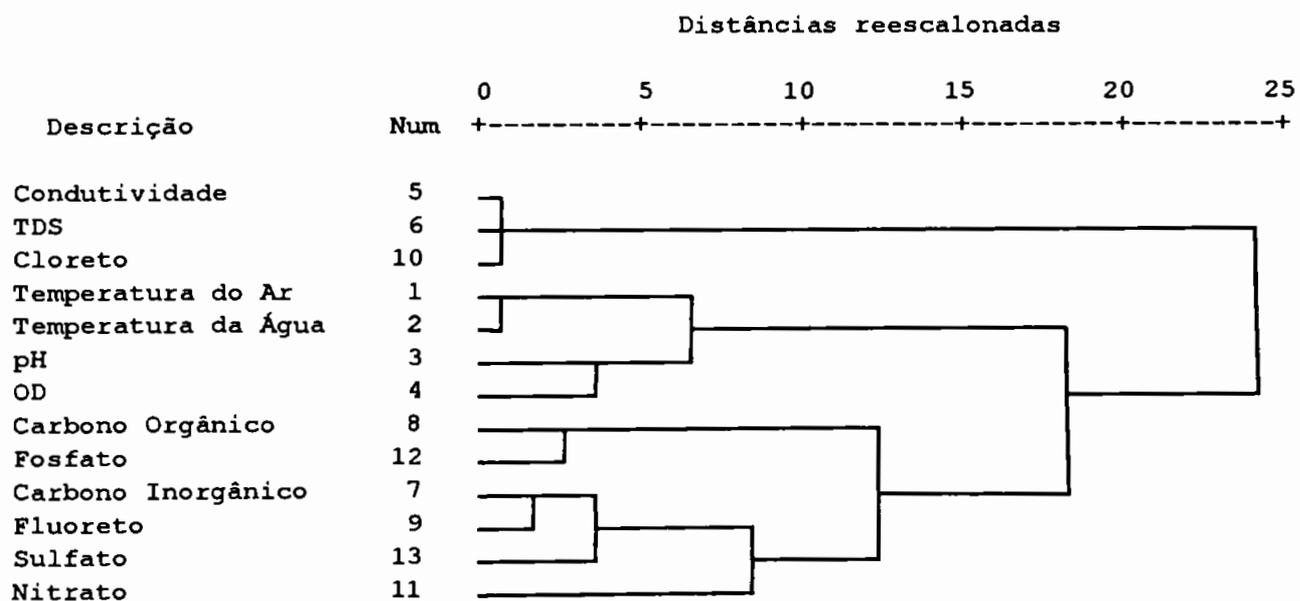


Figura 39. Dendrograma de variáveis obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward.

No dendrograma de casos da **Figura 40** com os cátions dos meses de março e de maio, novamente dois subgrupos foram formados, mostrando a compartimentalização das águas da Represa Billings em função dos locais de coleta.

No dendrograma das variáveis da **Figura 41**, a maior distância é observada próxima ao valor 25 da régua, correspondendo à compartimentalização da represa em função da composição química de suas águas.

Os íons potássio, cálcio, magnésio, sulfato, bicarbonato, fluoreto e nitrato são majoritários no canal central, onde as florações de algas têm papel decisivo no controle da composição química das águas. Os processos biogeoquímicos sofrem influência da temperatura das águas e precipitações atmosféricas (temperatura da água, oxigênio dissolvido pH e carbono orgânico).

No braço do Rio Grande, os íons cloreto e sódio são majoritários e as entradas de efluentes domésticos têm impacto significativo, pois amônio e fosfato também estiveram reunidos neste subgrupo.

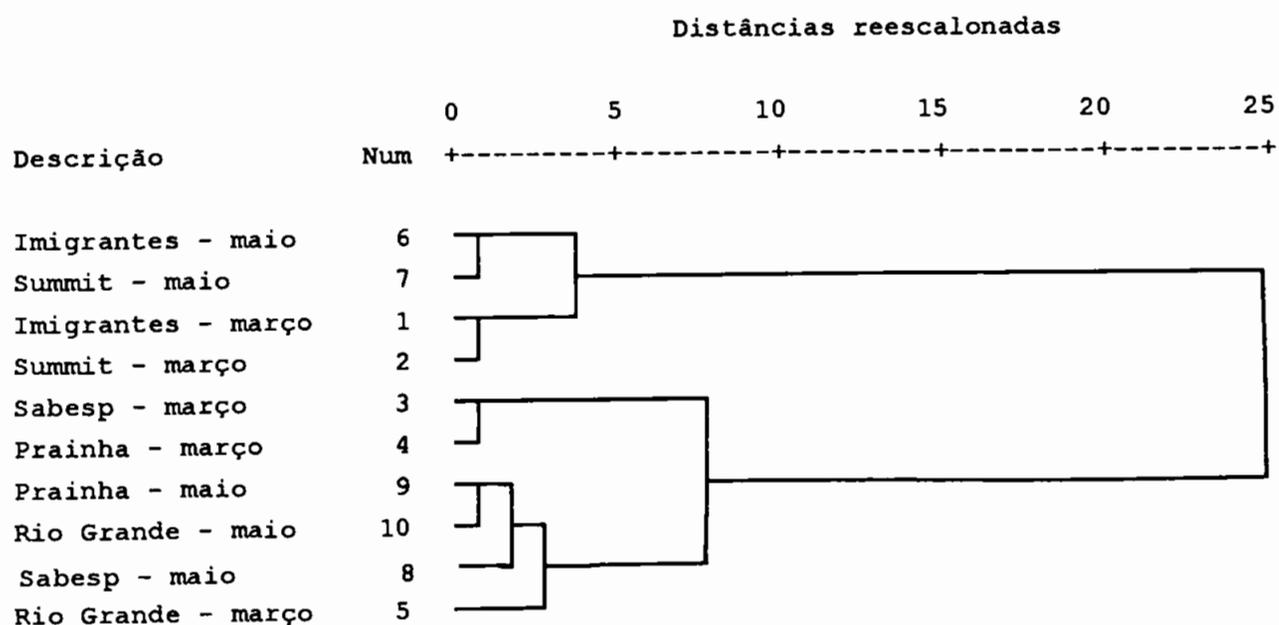


Figura 40. Dendrograma de casos obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward com os cátions dos meses de março e de maio.

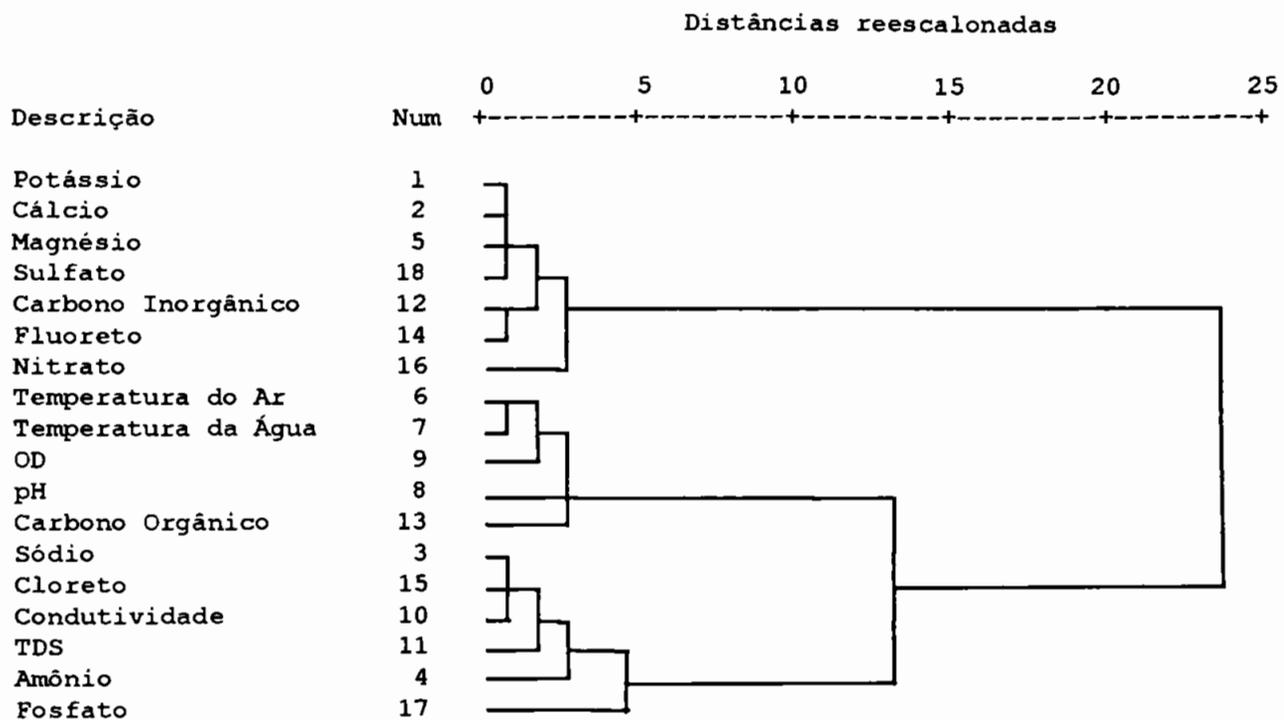


Figura 41. Dendrograma de variáveis obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward com os cátions dos meses de março e de maio.

5.3.2. Relatórios da Rede de Monitoramento da CETESB como uma base de dados

Qualidade das águas é o termo comumente usado para expressar sua adequação a vários usos ou processos. Qualquer uso em particular terá seus próprios requisitos quanto às características físicas, químicas ou biológicas necessárias. Conseqüentemente, a qualidade pode ser definida por uma gama de variáveis que limitam o seu uso (*Bartram e Ballance, 1996*).

O monitoramento e a avaliação da qualidade das águas são baseados nessas propriedades físicas, químicas e biológicas, e são um processo de análise, interpretação e comunicação destas propriedades dentro de um contexto mais amplo das atividades humanas e da conservação do meio ambiente. O objetivo é o de fornecer informações úteis para o gerenciamento dos recursos hídricos. Estilos e estratégias de gerenciamento podem variar bastante, dependendo das instituições, recursos e prioridades (*Chapmann, 1996*).

Alguns dos objetivos, perguntas ou informações que poderiam ser inventariados a partir de diferentes perspectivas na condução da avaliação da qualidade das águas:

- a água encontra-se dentro dos requisitos de quantidade e qualidade em relação aos padrões definidos para determinado uso? Neste contexto, a conservação da biodiversidade pode ser considerada como um uso da água;
- influências sobre a qualidade das águas oriundas de atividades humanas ou processos naturais. Quais são essas influências ?
- impactos sobre a qualidade das águas (por exemplo, as águas como um meio de transporte de poluentes ou de exposição);
- que fatores na qualidade das águas presentes no momento atual e no passado darão uma indicação das tendências futuras?

- controle e regulamentação da qualidade das águas. Qual é a capacidade das águas em assimilar os poluentes? Os padrões são respeitados? As estratégias de controle e as ações de gerenciamento são apropriadas e efetivas?
- como a qualidade dessas águas influencia outros compartimentos do meio ambiente?

Os possíveis tipos de programas de avaliação da qualidade das águas são numerosos, porém há elementos que são comuns a todos eles. A estrutura de um programa genérico é dado no fluxograma da **Figura 42**.

Poluição é a introdução de substâncias ou efeitos no meio ambiente que são potencialmente danosos, interferindo em habitats naturais, e com o uso do meio ambiente feito pelo homem. Poluente é uma substância ou efeito que altera adversamente o meio ambiente pela alteração nas taxas de crescimento de espécies animais e vegetais, na cadeia alimentar e na saúde humana. De um modo geral, os poluentes são introduzidos no meio ambiente em quantidades significativas na forma de efluentes, descargas acidentais ou como subprodutos de processos industriais e outras atividades humanas (*Porteous, 1996*).

O monitoramento e a avaliação da qualidade das águas no Estado de São Paulo são realizados pela CETESB. A análise sistemática de trinta e três parâmetros, além de testes de toxicidade, é feita a cada dois meses (às vezes mensalmente) e os dados são compilados para o Relatório de Qualidade das Águas Interiores, publicados anualmente e disponíveis ao público. São eles: temperatura da água, temperatura do ar, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), coliformes totais, coliformes fecais, nitrogênio total, nitrogênio-nitrato, nitrogênio-nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldahl total, fósforo total, turbidez, condutividade específica, coloração da água, surfactantes, fenol, cloreto, ferro total, manganês, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, níquel, ortofosfato solúvel, resíduo total, resíduo filtrável, resíduo não filtrável, mercúrio e zinco.

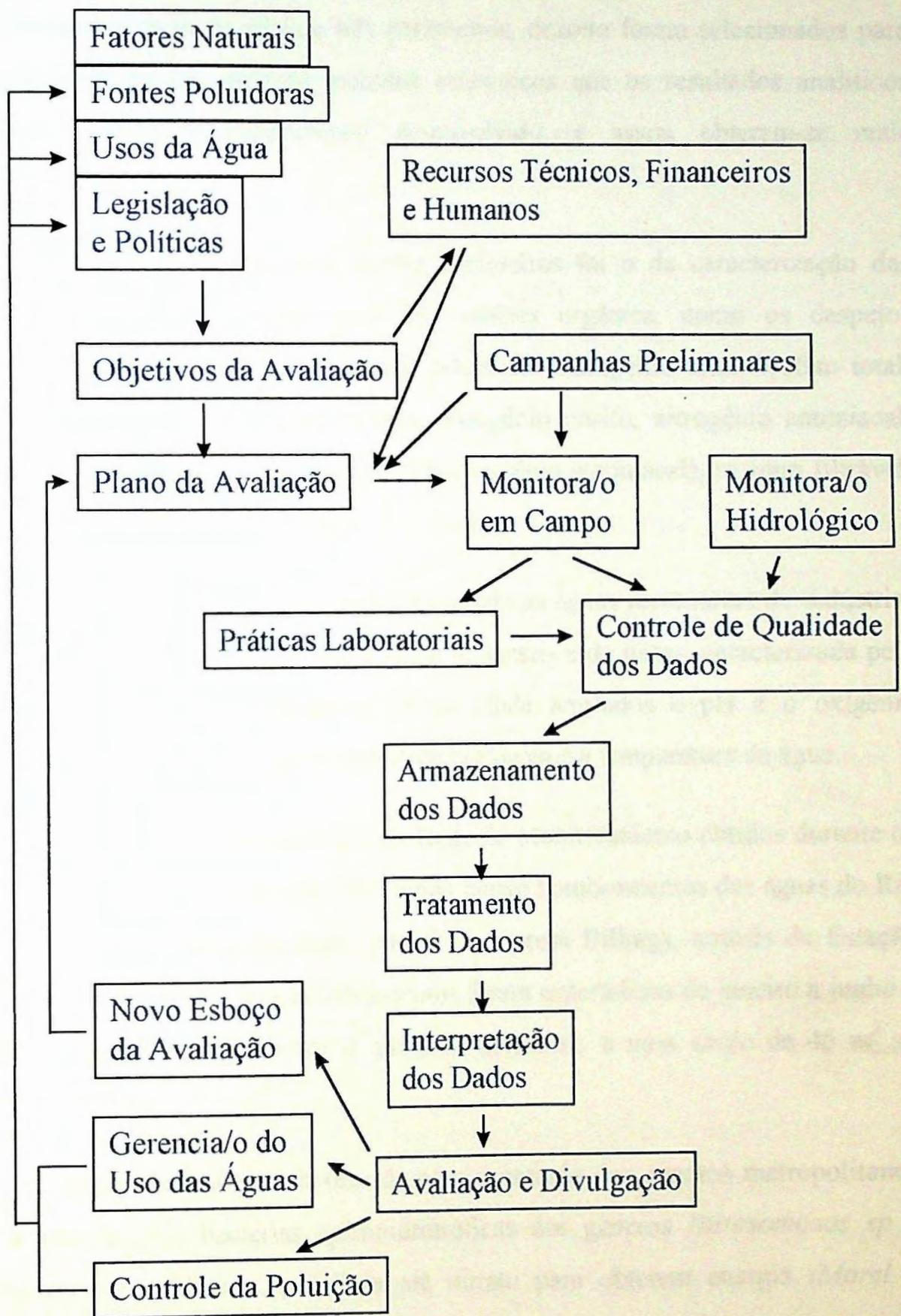


Figura 42. Fluxograma genérico para uma avaliação da qualidade das águas (Fonte: Chapman, 1996).

Desse universo de trinta e três parâmetros, dezoito foram selecionados para serem submetidos aos mesmos métodos estatísticos que os resultados analíticos obtidos no trabalho experimental desenvolvido, e assim obterem-se mais informações.

O critério de escolha dos dezoito parâmetros foi o da caracterização das fontes de poluição: descargas ricas em matéria orgânica, como os despejos domésticos, e alguns tipos de efluentes industriais: nitrogênio total, fosfato total, resíduo total, cloreto, nitrogênio nitrato, nitrogênio nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldahl (nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal), resíduo filtrável, resíduo não filtrável e condutividade.

Outra importante fonte de poluição seriam as águas residuárias de indústrias de eletrodeposição, metalurgia, decapagem de metais e de tintas, caracterizada pelo cobre, zinco, ferro e o manganês. Foram ainda arrolados o pH e o oxigênio dissolvido que são indicadores da atividade biológica e a temperatura da água.

Foram utilizados os resultados da Rede de Monitoramento obtidos durante os anos de 1993 e 1995. No ano de 1993 ainda houve bombeamentos das águas do Rio Pinheiros para o interior do canal central da represa Billings, através da Estação Elevatória de Pedreira. Estes bombeamentos foram esporádicos de janeiro a junho e constantes do final de julho até o início de setembro, a uma vazão de $45 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (CETESB, 1996 b).

A reação bioquímica favorecida com a entrada dos esgotos metropolitanos seria a nitrificação, bactérias quimiolitotróficas dos gêneros *Nitrosomonas sp* e *Nitrobacter sp* oxidariam a amônia até nitrato para obterem energia (Morel e Hering, 1995):



Observando-se o diagrama de estrelas da **Figura 43** construído com os dados originais contidos no Relatório da Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo para o ano de 1993 (ver Apêndice IB), nota-se que o momento de maior ônus das descargas da região metropolitana de São Paulo foi no mês de setembro e no ponto de coleta Imigrantes (*Imi-set*), que é o mais próximo do canal do Rio Pinheiros. As variáveis que sinalizaram este episódio de poluição foram o fosfato total, nitrogênio total, resíduo não filtrável, nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio nítrico, nitrogênio nítrico e o manganês.

Em função do maior volume e tempo de residência dos poluentes no corpo central da Represa Billings, as concentrações de nitrogênio nítrico são mais elevadas neste que no Reservatório do Rio Grande, pois a matéria orgânica estaria num estágio de mineralização mais avançado (**Figura 43**).

No Reservatório do Rio Grande as adições intencionais de sulfato de cobre (algicida) mais significativas foram visualizadas nas estrelas SABESP-julho e SABESP-setembro, na época de menor diluição das águas (**Figura 43**).

No ano de 1995 já estava em vigor o artigo 46 das Disposições Constitucionais Transitórias, estabelecido através da Resolução Conjunta SMA/SES nº 3 de 04/09/92, que suspendeu o bombeamento das águas do Rio Pinheiros para o interior da Represa, salvo em situações emergenciais.

Não foi notado nenhum momento de grande impacto à biota aquática do corpo central durante o ano de 1995 (diagrama de estrelas da **Figura 44**). Porém, no mês de julho o ponto Prainha sofreu um maior impacto pela entrada de despejos domésticos, sinalizados pelo fosfato total, nitrogênio total, nitrogênio Kjeldahl e nitrogênio nítrico. Os dados originais da CETESB estão no apêndice IIB.

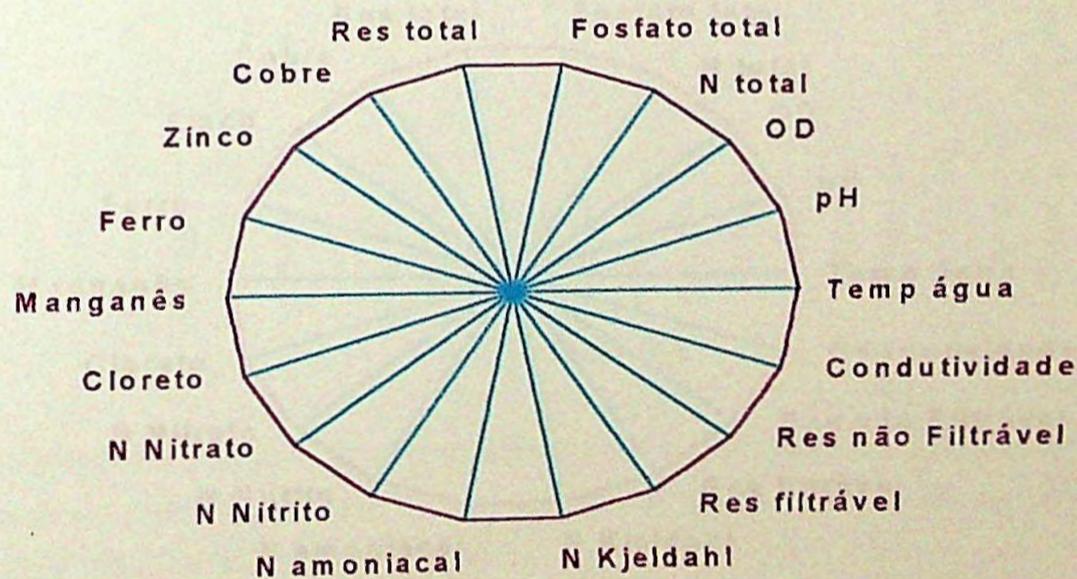
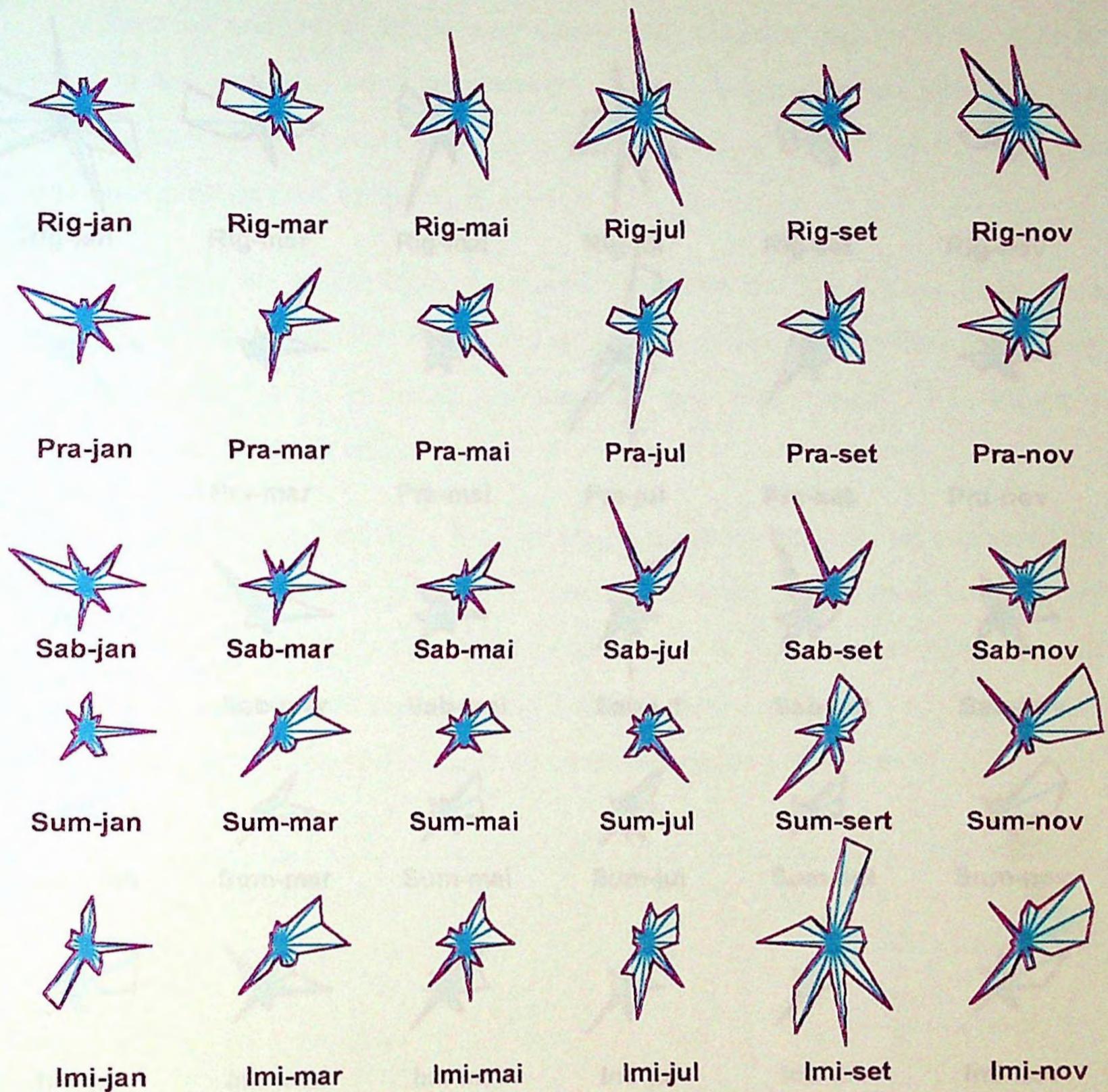


Figura 43. Diagrama de estrelas para representar as variáveis (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994)

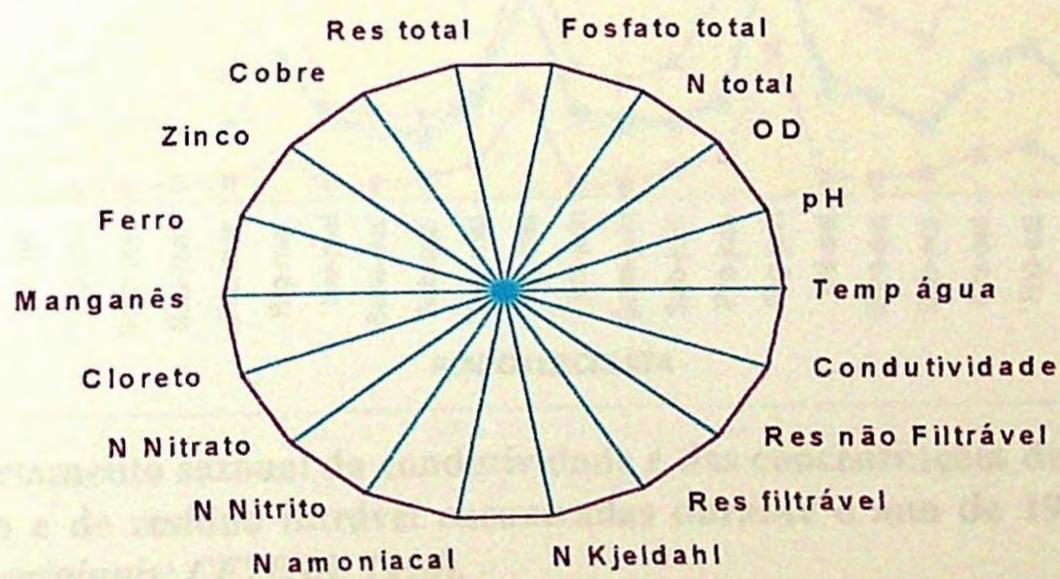
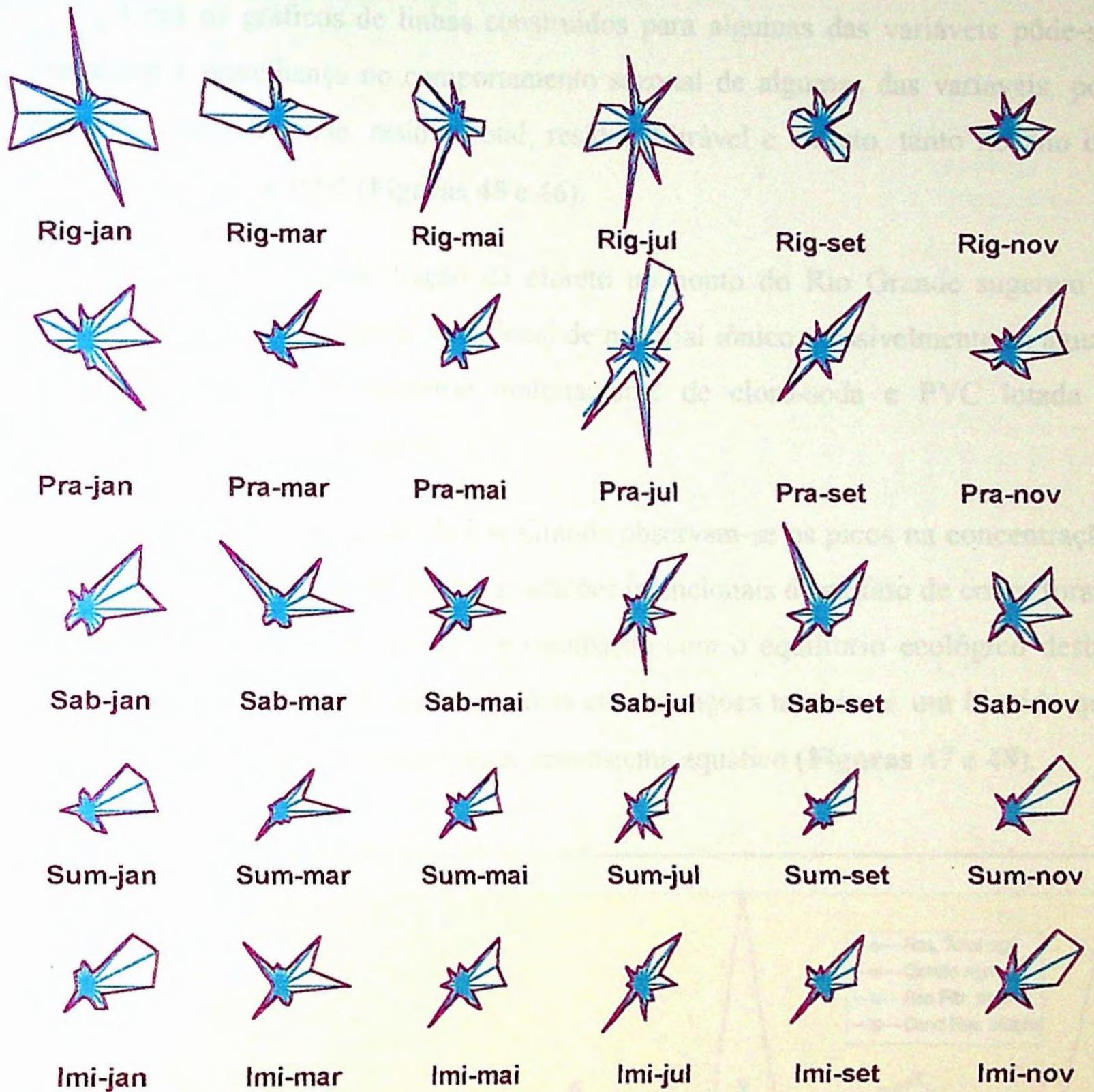


Figura 44. Diagrama de estrelas para representar as variáveis (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Com os gráficos de linhas construídos para algumas das variáveis pôde-se visualizar a semelhança no comportamento sazonal de algumas das variáveis, por exemplo, condutividade, resíduo total, resíduo filtrável e cloreto, tanto no ano de 1993 quanto no de 1995 (**Figuras 45 e 46**).

Os picos na concentração do cloreto no ponto do Rio Grande sugerem a existência de uma importante fonte local de material iônico, possivelmente as águas residuárias diluídas da indústria multinacional de cloro-soda e PVC lotada a montante deste ponto de coleta.

Ainda no Reservatório de Rio Grande observam-se os picos na concentração do cobre no ponto SABESP, porém as adições intencionais de sulfato de cobre foram menores em 1995, o que revela a preocupação com o equilíbrio ecológico destas águas, uma vez que o íon cobre em altas concentrações também é um biocida que perturbaria toda a cadeia trófica deste ecossistema aquático (**Figuras 47 e 48**).

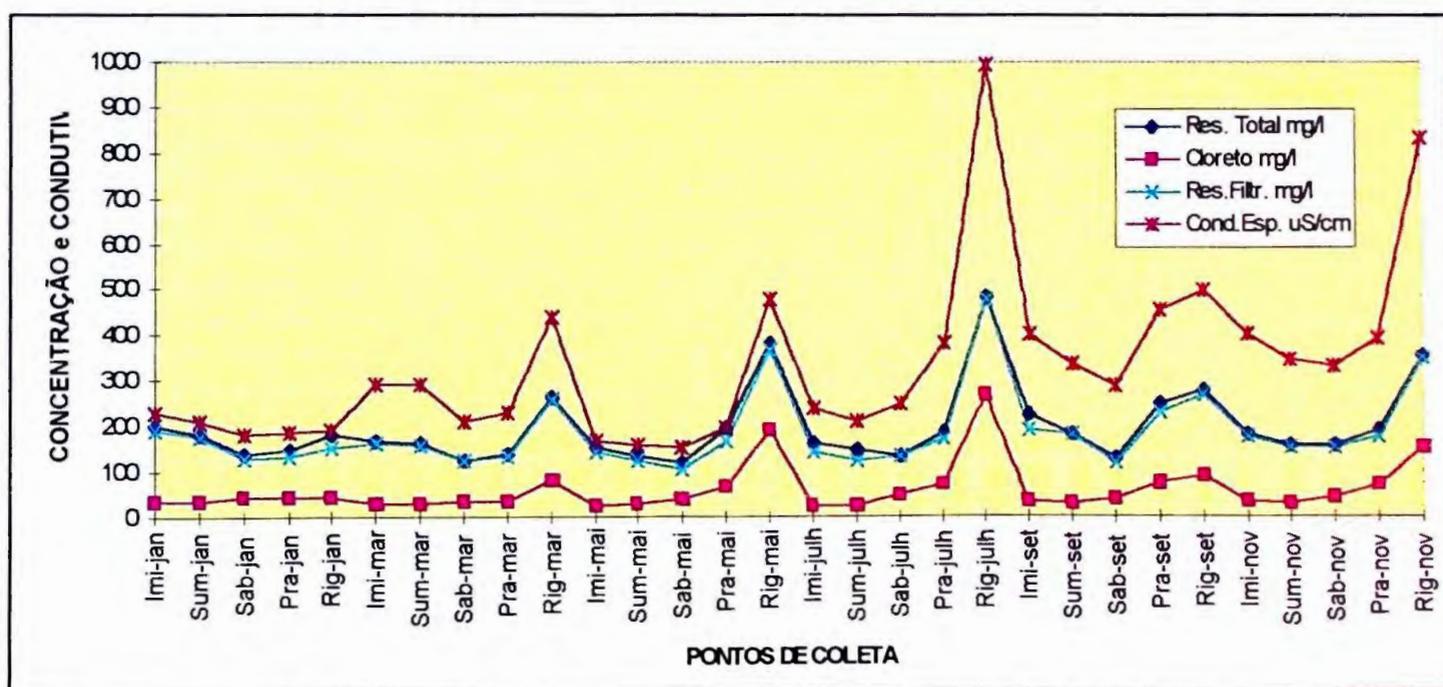


Figura 45. Comportamento sazonal da condutividade e das concentrações de resíduo total, cloreto e de resíduo filtrável encontradas durante o ano de 1993 (*Fonte dos dados originais: CETESB, 1994*).

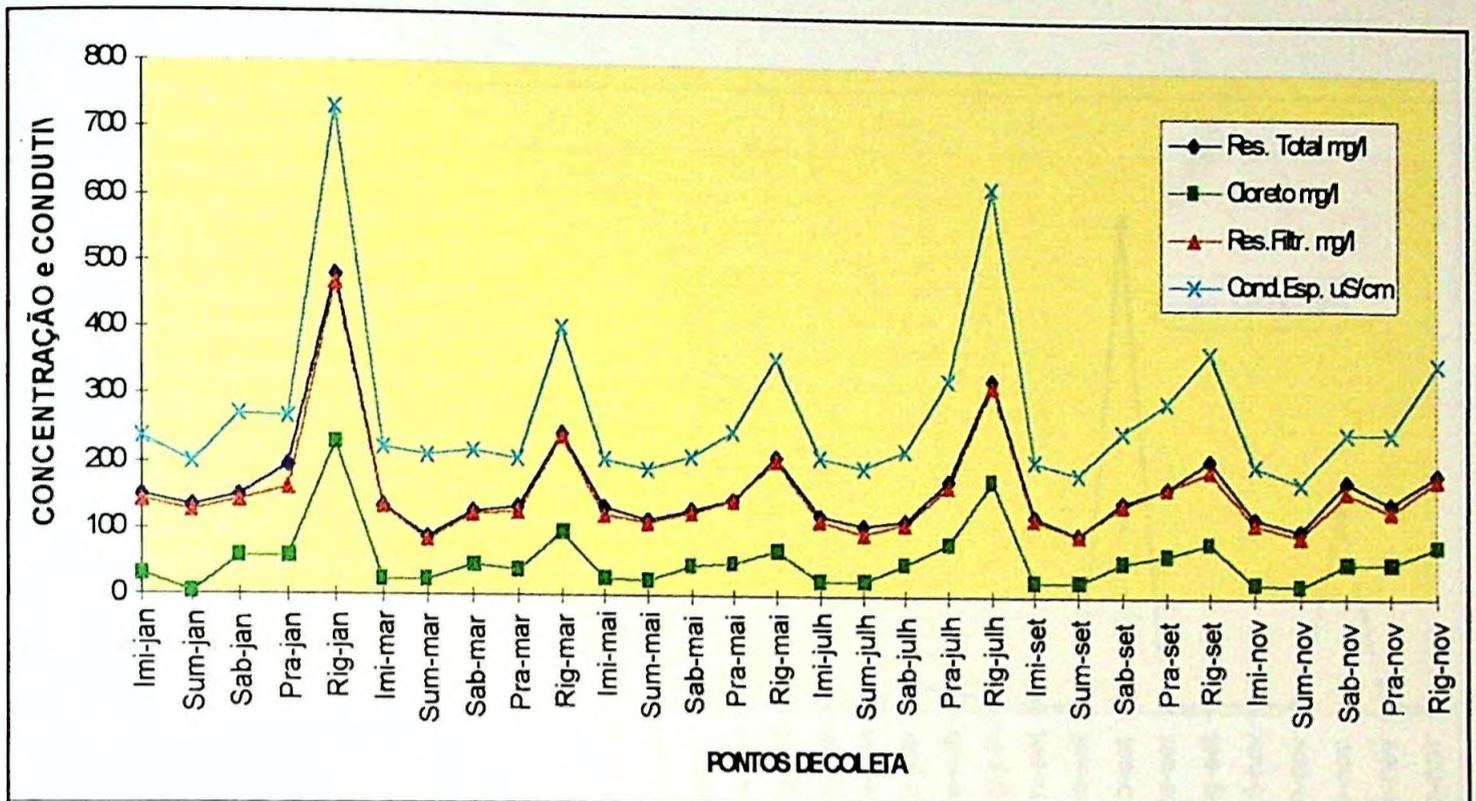


Figura 46. Comportamento sazonal da condutividade e das concentrações de resíduo total, cloreto e de resíduo filtrável encontradas durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

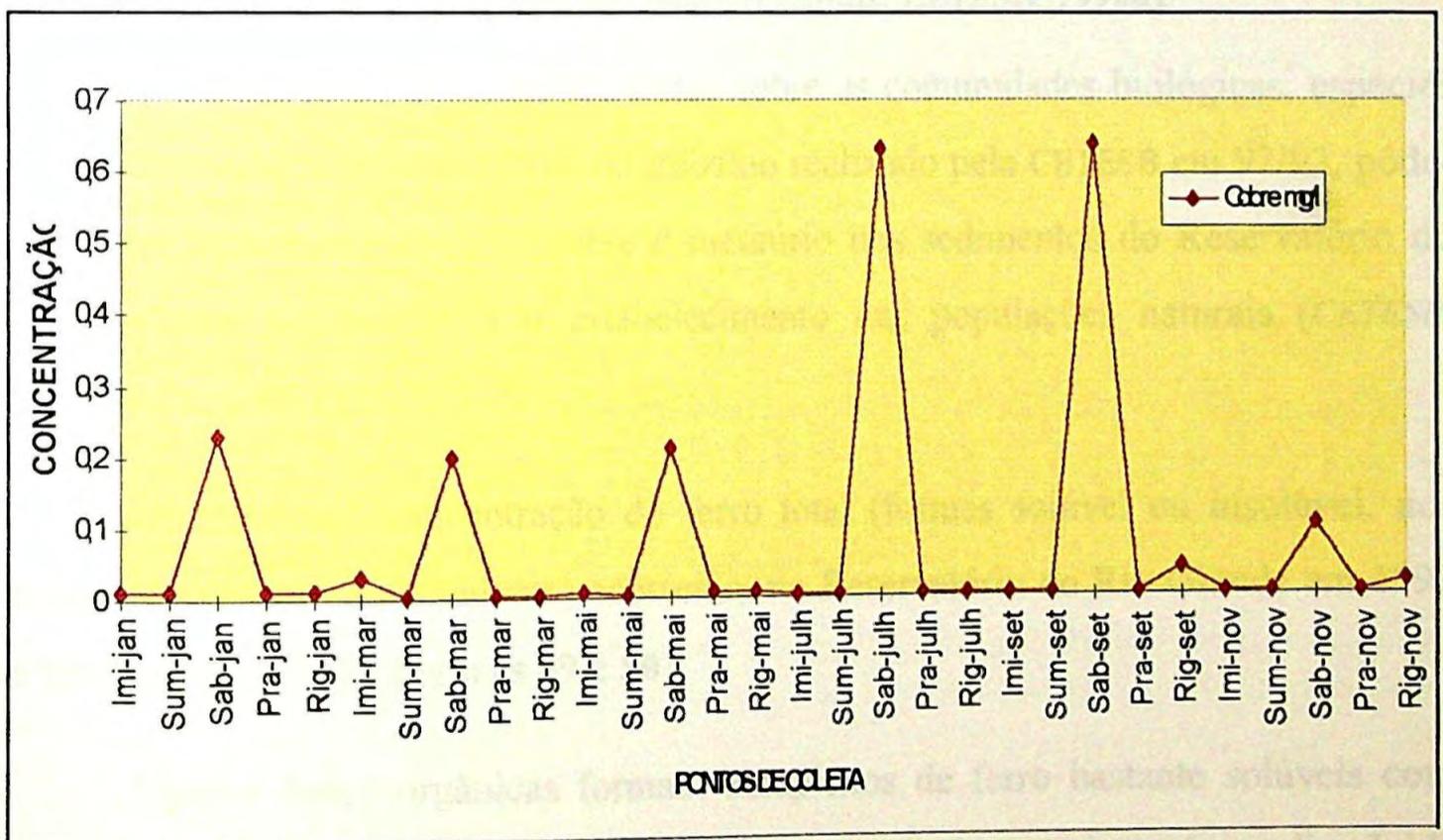


Figura 47. Comportamento sazonal das concentrações de cobre encontradas durante o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

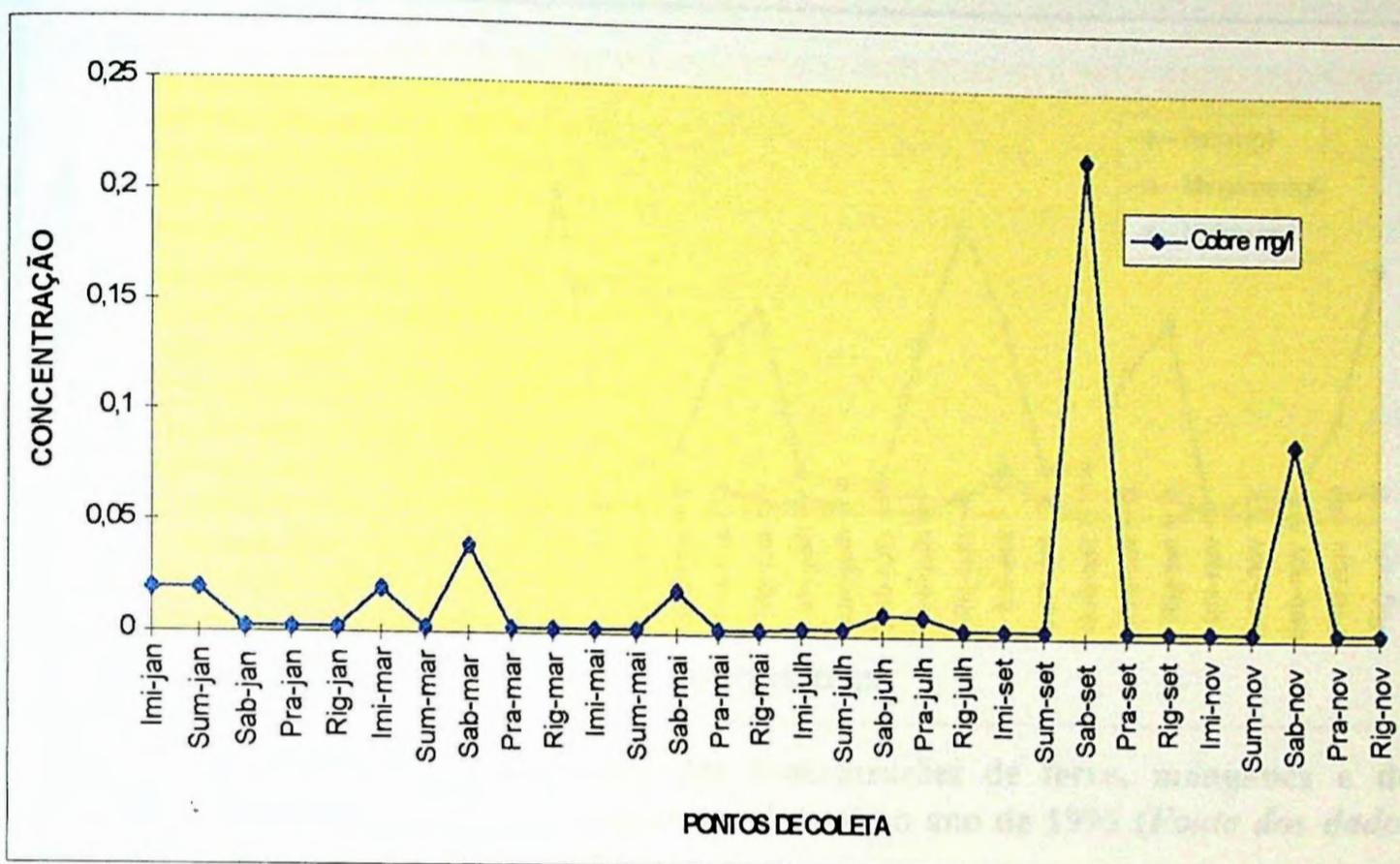


Figura 48. Comportamento sazonal das concentrações de cobre encontradas durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Da análise do conjunto de dados sobre as comunidades biológicas, espécies químicas e testes de toxicidade, do trabalho realizado pela CETESB em 92/93, pôde-se inferir que a presença de cobre e mercúrio nos sedimentos do Reservatório do Rio Grande comprometia o estabelecimento das populações naturais (CETESB, 1996b).

Os picos de concentração do ferro total (formas solúvel ou insolúvel, nos estados bivalente ou trivalente) ocorreram no Reservatório do Rio Grande em 1993 e também em 1995 (Figuras 49 e 50).

Muitas bases orgânicas formam complexos de ferro bastante solúveis com Fe(II) e Fe(III). Águas superficiais com alto conteúdo de matéria orgânica dissolvida podem ser enriquecidas com ferro. Estas altas concentrações do ferro solúvel estão associadas a níveis elevados de ácidos húmicos, tânicos e derivados da lignina. Uma intensa coloração marrom-amarelada está em parte associada com estes complexos (Wetzel, 1975). As águas do ponto de coleta Rio Grande são avermelhadas e contêm restos vegetais.

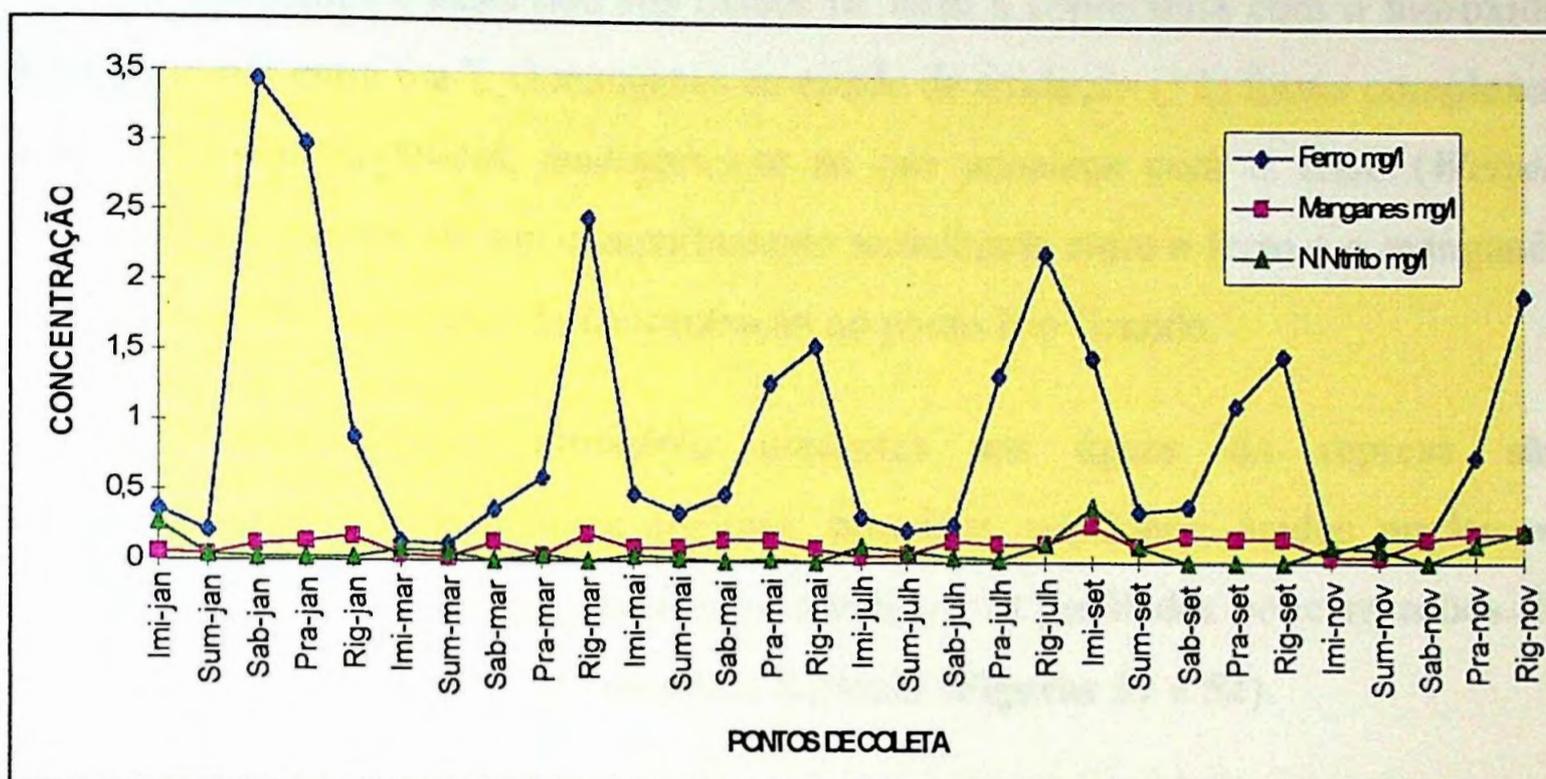


Figura 49. Comportamento sazonal das concentrações de ferro, manganês e de nitrogênio nitrito encontradas durante o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

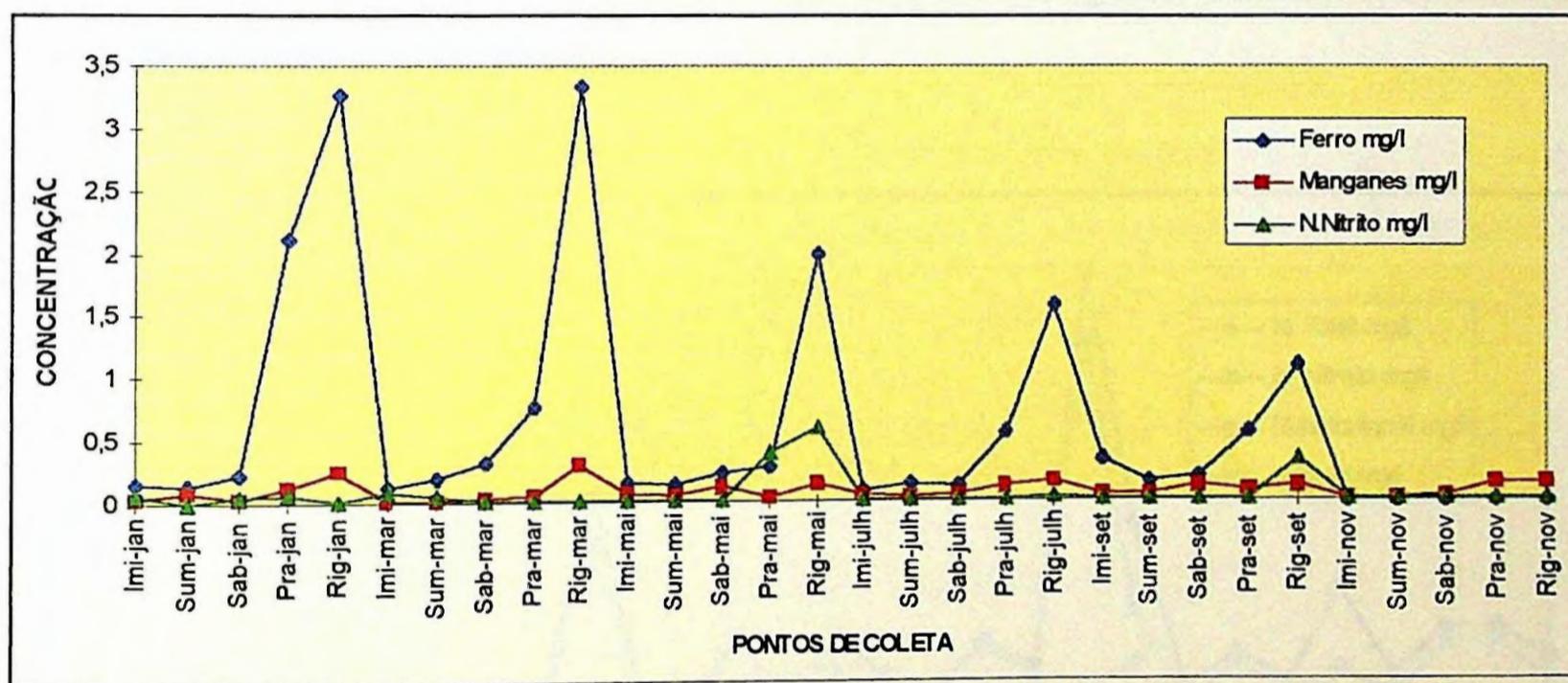


Figura 50. Comportamento sazonal das concentrações de ferro, manganês e de nitrogênio encontradas durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Em terrenos de aluvião, a matéria orgânica se decompõe consumindo oxigênio e produzindo dióxido de carbono, o que solubiliza alguns compostos de ferro e de manganês. O ferro é encontrado com frequência na forma solúvel, coloidal, complexado com substâncias orgânicas e inorgânicas ou em suspensão com partículas de sílica ou argila (Wetzel, 1975).

O manganês é adsorvido aos óxidos de ferro e coprecipita com o hidróxido férrico em pH entre 6 e 7. O manganês no estado de oxidação (+2) forma complexos com moléculas orgânicas, analogamente ao que acontece com o ferro (Wetzel, 1975). Parece ter havido um comportamento semelhante entre o ferro e o manganês no ano de 1995, com picos de concentração no ponto Rio Grande.

As espécies de nitrogênio presentes nas águas da represa são predominantemente de natureza orgânica, proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos, uréia e numerosos compostos orgânicos sintéticos. O perfil das concentrações do nitrogênio total é o mesmo do nitrogênio Kjeldahl (Figuras 51 e 52).

O nitrogênio orgânico é comumente determinado usando-se o Método de Kjeldahl que dá a quantidade do nitrogênio amoniacal e do nitrogênio orgânico. A diferença algébrica entre o nitrogênio Kjeldahl e o nitrogênio amoniacal resulta no conteúdo do nitrogênio orgânico.

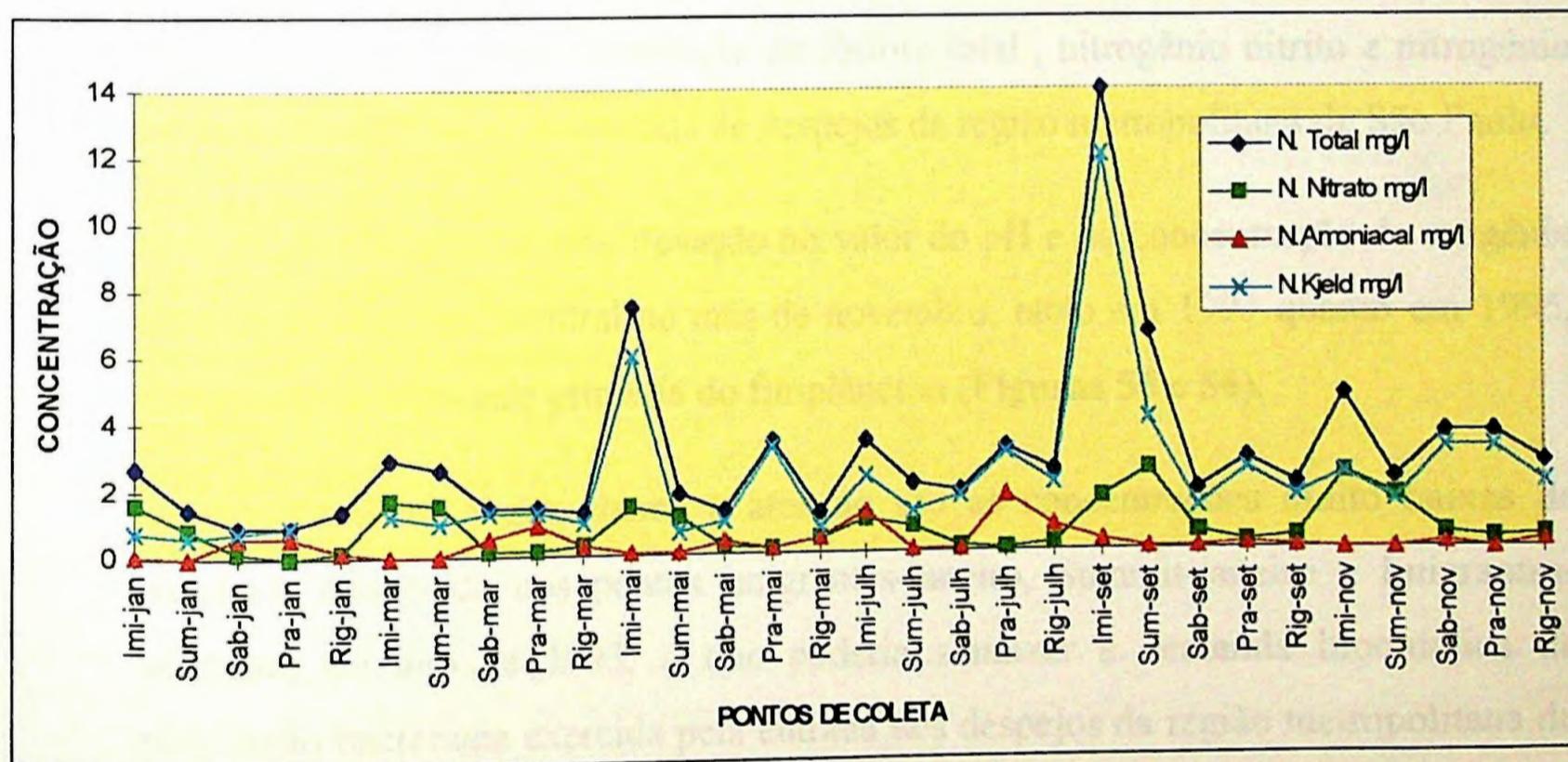


Figura 51. Comportamento sazonal das concentrações de nitrogênio total, nitrogênio nitrato, nitrogênio amoniacal e de nitrogênio Kjeldahl encontradas durante o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

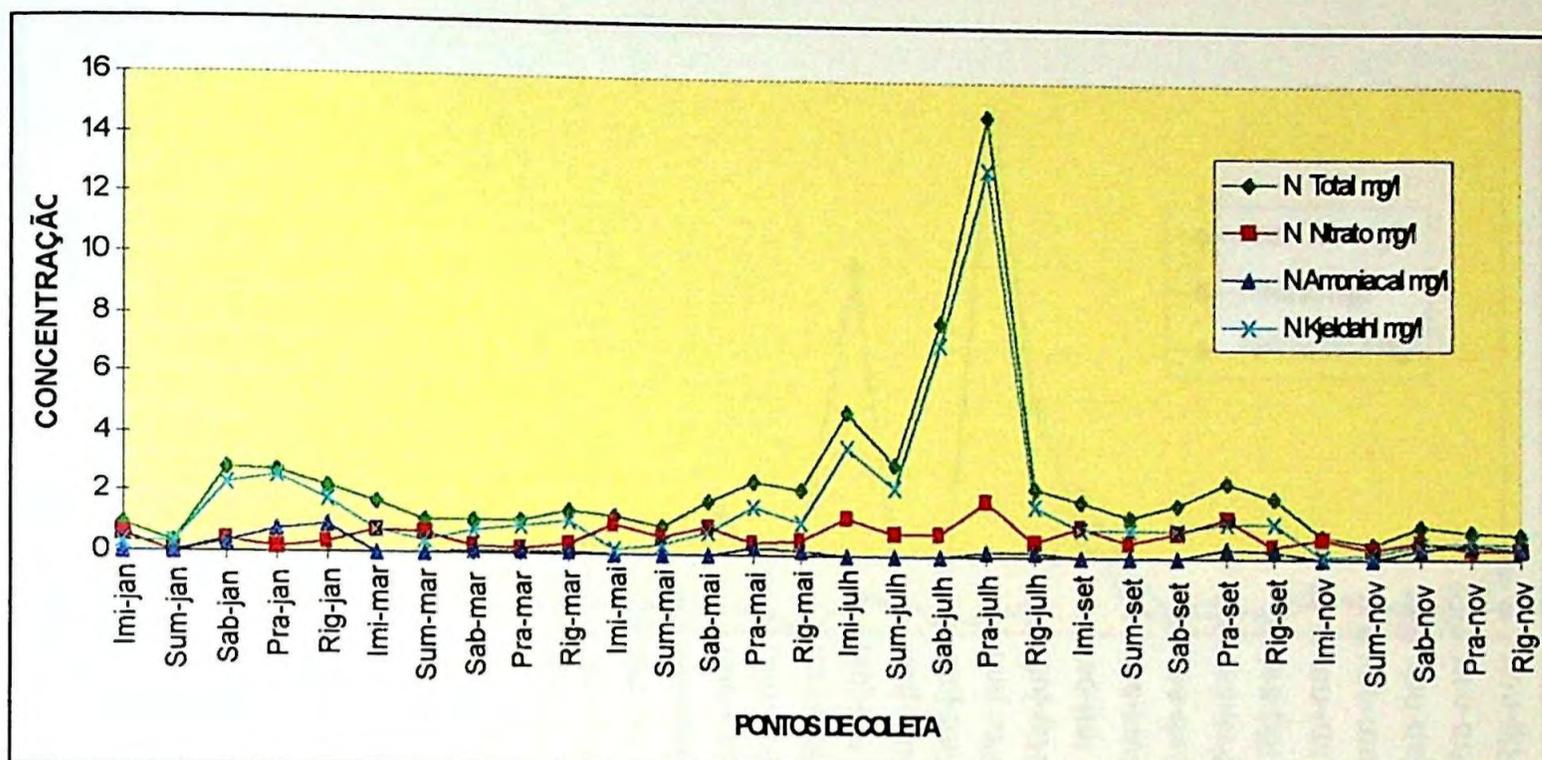


Figura 52. Comportamento sazonal das concentrações de nitrogênio total, nitrogênio nitrato, nitrogênio amoniacal e de nitrogênio Kjeldahl encontradas durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

A entrada de efluentes orgânicos é facilmente observada no Reservatório do Rio Grande, através das concentrações de fósforo total, nitrogênio nitrato e de nitrogênio amoniacal (Figuras 53 e 54). No ponto Imigrantes-setembro (Imi-set), observam-se picos de concentração de fósforo total, nitrogênio nitrato e nitrogênio amoniacal, indicativo da entrada de despejos da região metropolitana de São Paulo.

Houve uma brusca elevação no valor do pH e da concentração de oxigênio dissolvido no corpo central no mês de novembro, tanto em 1993 quanto em 1995, indicativo da atividade primária do fitoplâncton (Figuras 55 e 56).

Também o que chama a atenção são as concentrações muito baixas de oxigênio dissolvido nos pontos Imigrantes-janeiro, Summit-janeiro e Imigrantes-setembro do ano de 1993, o que poderia sinalizar a demanda bioquímica da respiração bacteriana exercida pela entrada dos despejos da região metropolitana de São Paulo.

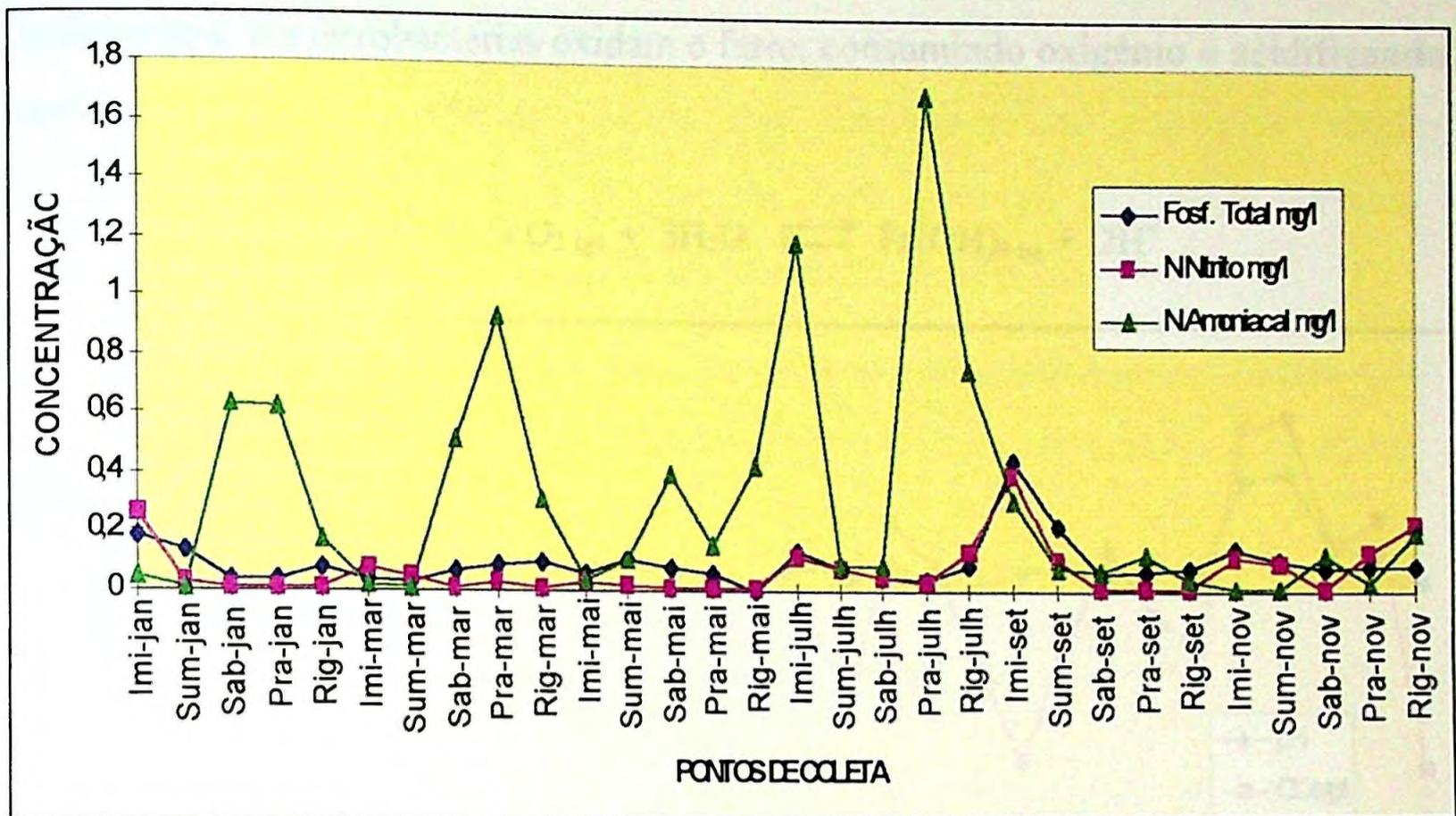


Figura 53. Comportamento sazonal das concentrações de fosfato total, nitrogênio nitrito e de nitrogênio amoniacal encontradas durante o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

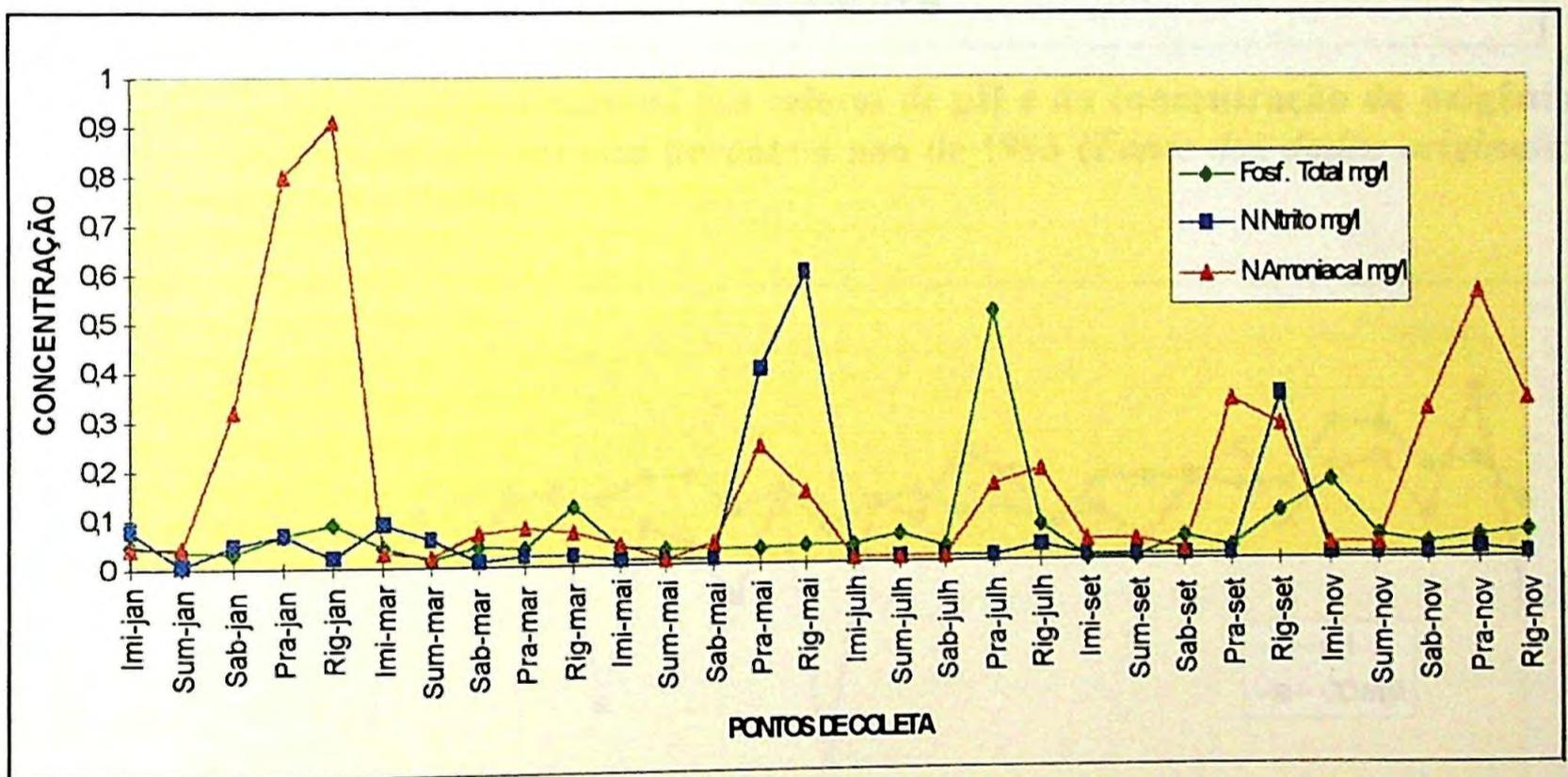


Figura 54. Comportamento sazonal das concentrações de fosfato total, nitrogênio nitrito e de nitrogênio amoniacal encontradas durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

No Reservatório do Rio Grande, as concentrações mais baixas de oxigênio dissolvido foram observadas no ponto do Rio Grande, região de várzea que consome oxigênio com a provável oxidação dos íons ferro remobilizados dos

sedimentos. As ferrobactérias oxidam o ferro, consumindo oxigênio e acidificando o meio:

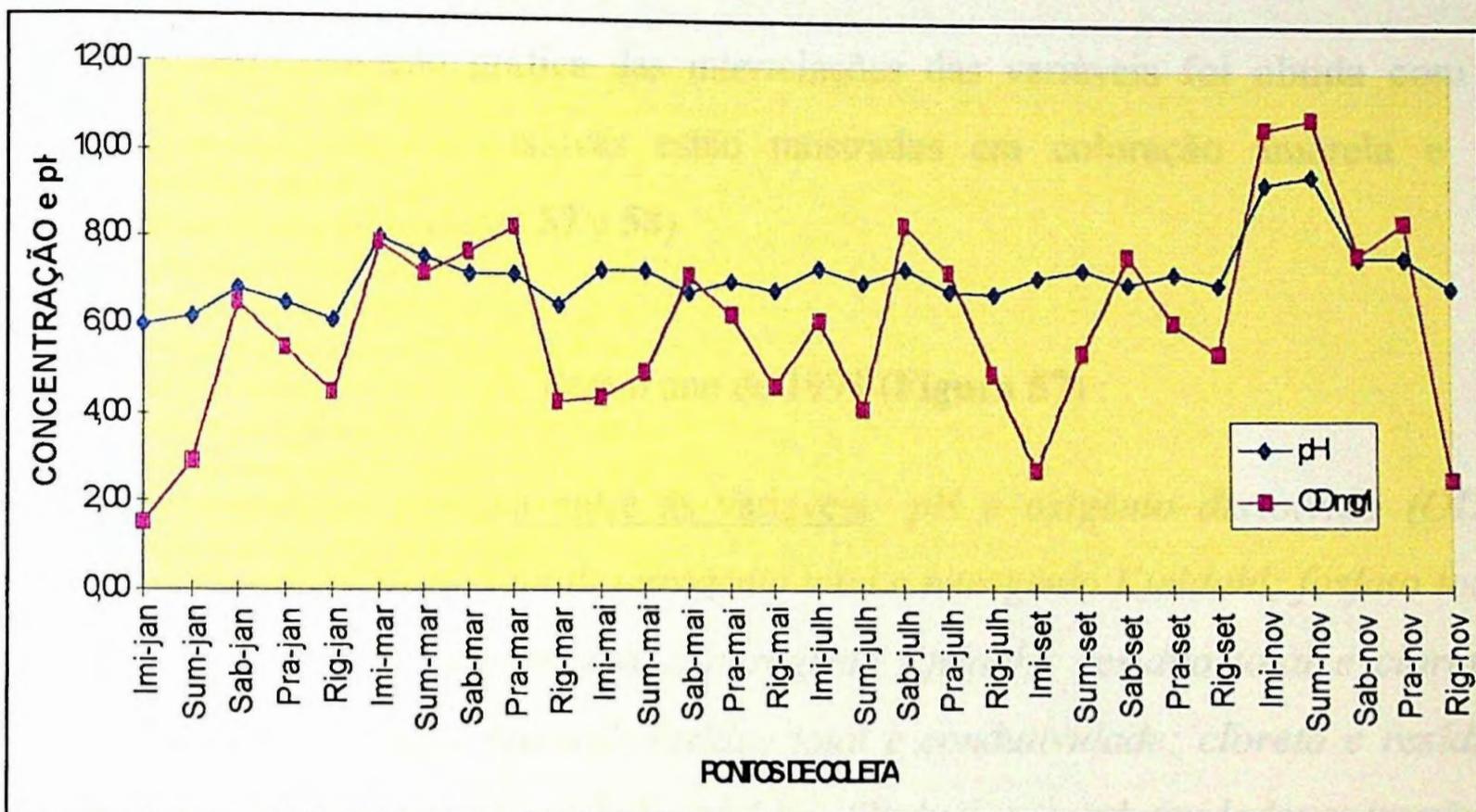
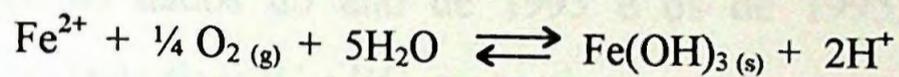


Figura 55. Comportamento sazonal dos valores de pH e da concentração de oxigênio dissolvido encontrados durante o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

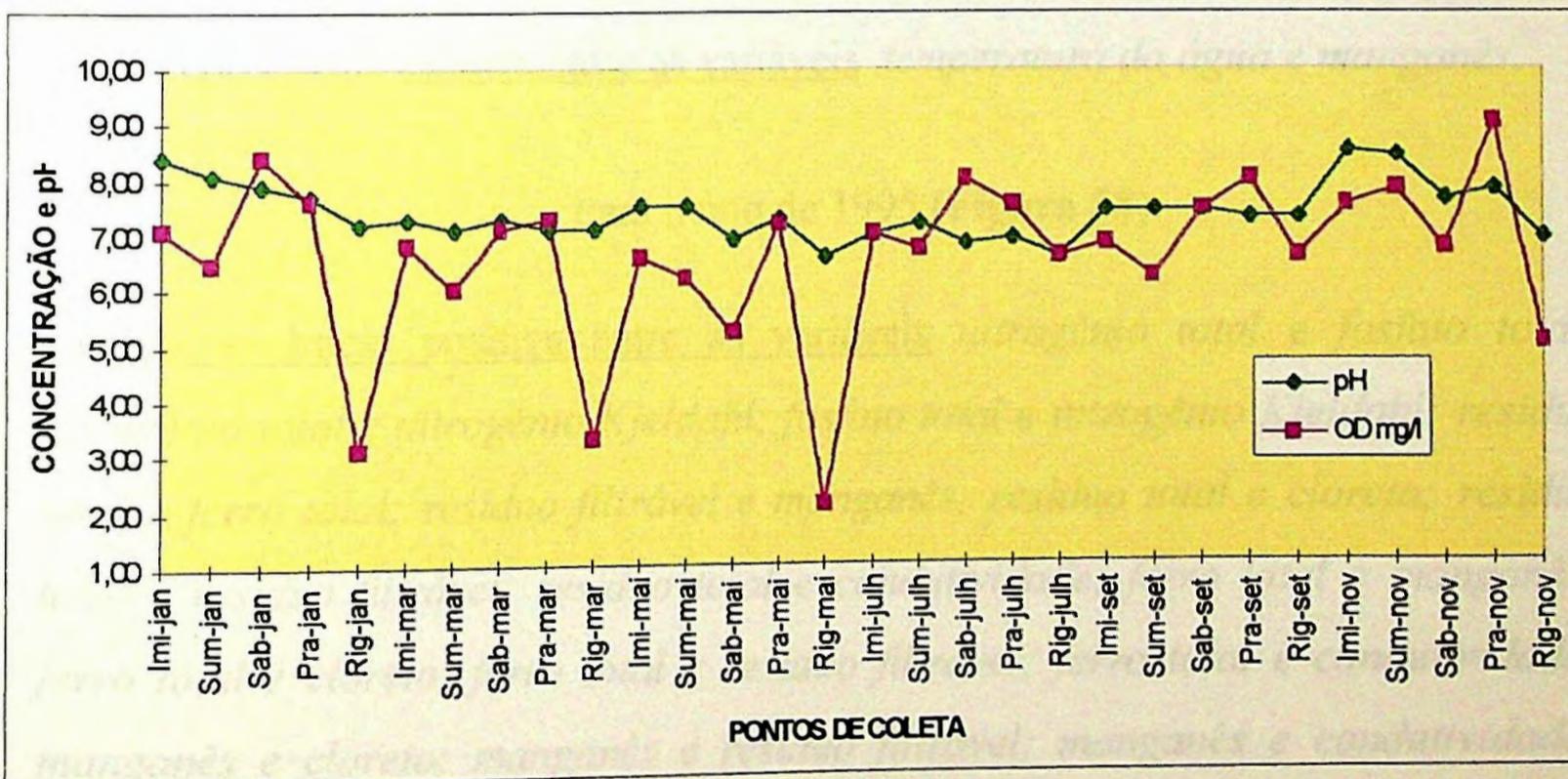


Figura 56. Comportamento sazonal dos valores de pH e da concentração de oxigênio dissolvido encontrados durante o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Esse conjunto de variáveis (espécies químicas) foi submetido então à busca de interrelações através do cálculo dos coeficientes de correlação lineares, separadamente com os dados do ano de 1993 e os de 1995. As matrizes de correlação estão nos Apêndices IC e IIC, respectivamente.

A representação gráfica das interrelações das variáveis foi obtida com o *Excel*. As correlações positivas estão mostradas em coloração amarela e as negativas, em rosa (**Figuras 57 e 58**).

Para o ano de 1993 (**Figura 57**):

- correlação linear positiva entre as variáveis *pH e oxigênio dissolvido (OD); nitrogênio total e fósforo total; nitrogênio total e nitrogênio Kjeldahl; fósforo total e nitrogênio nítrico; fósforo total e nitrogênio Kjeldahl; resíduo total e cloreto; resíduo total e resíduo filtrável; resíduo total e condutividade; cloreto e resíduo filtrável; cloreto e condutividade; resíduo filtrável e condutividade; nitrogênio total e nitrogênio nítrico; nitrogênio total e nitrogênio nítrico; fósforo e nitrogênio nítrico; e nitrogênio nítrico e nitrogênio Kjeldahl;*
- correlação linear negativa entre as variáveis *temperatura da água e manganês.*

Para o ano de 1995 (**Figura 58**):

- correlação linear positiva entre as variáveis *nitrogênio total e fósforo total; nitrogênio total e nitrogênio Kjeldahl; fósforo total e nitrogênio Kjeldahl; resíduo total e ferro total; resíduo filtrável e manganês; resíduo total e cloreto; resíduo total e resíduo filtrável; resíduo total e condutividade; ferro total e manganês; ferro total e cloreto; ferro total e resíduo filtrável; ferro total e condutividade; manganês e cloreto; manganês e resíduo filtrável; manganês e condutividade; cloreto e resíduo filtrável; cloreto e condutividade; resíduo filtrável e condutividade; nitrogênio total e nitrogênio nítrico; cloreto e nitrogênio*

amoniacal; nitrogênio nitrato e nitrogênio Kjeldahl; nitrogênio amoniacal e condutividade;

- correlação linear negativa entre as variáveis *oxigênio dissolvido e resíduo total*; *oxigênio dissolvido e ferro total*; *oxigênio dissolvido e manganês*; *oxigênio dissolvido e nitrito*; *oxigênio dissolvido e resíduo filtrável*; *oxigênio dissolvido e condutividade*.

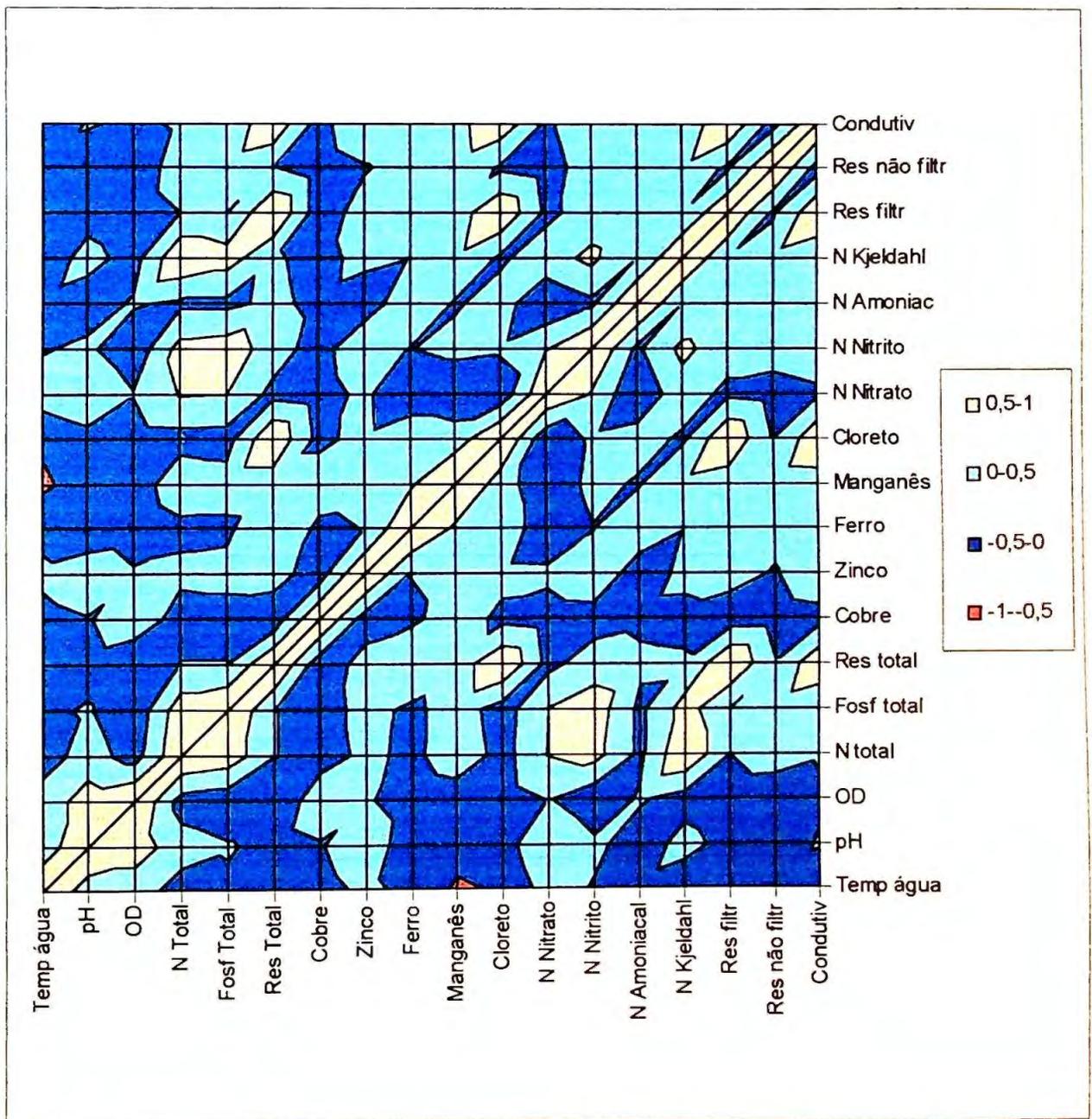


Figura 42. Mapa de contornos com a distribuição das probabilidades, representando as correlações positivas (cor amarela) e as negativas (cor rosa) entre as variáveis (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

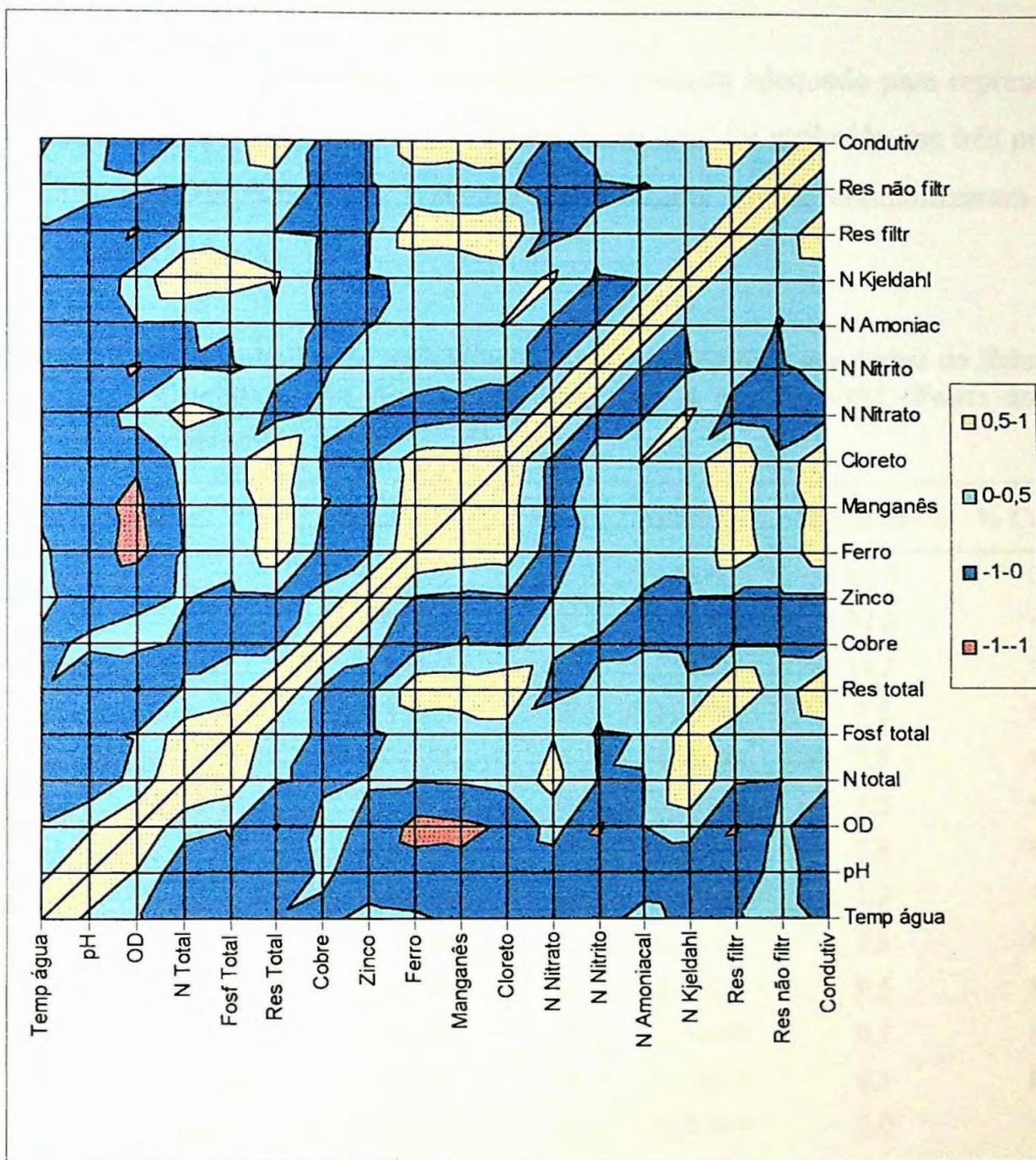


Figura 58. Mapa de contornos com a distribuição das probabilidades, representando as correlações positivas (cor amarela) e as negativas (cor rosa) entre as variáveis (*Fonte dos dados originais: CETESB, 1996*).

Porém, para analisar simultaneamente todas as correlações entre as variáveis foi aplicada a técnica estatística multivariada da Análise dos Fatores.

Para rodar esse procedimento com os dados de 1993 pelo *Statgraphics*, foi necessário restringir o número de variáveis de dezoito para quatorze para que a

matriz gerada pudesse ser interconvertível. Com os dados do ano de 1995 o programa foi rodado com as dezoito variáveis.

O modelo matemático com três fatores pareceu adequado para representar os dados do ano de 1993, pois 74,5% da variância total foi atribuída aos três primeiros fatores (Tabela XIII). Os restantes onze fatores juntos contabilizaram apenas 25,5% da variância.

Tabela XIII. Resultados da aplicação da Análise de Fatores aos dados do Relatório da Qualidade das Águas Interiores para o ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

Variável	Comunalidade	Fator	Autovalor	% Variância	% Cumulada
pH	0,93277	1	4,58486	32,7	32,7
OD	0,91623	2	3,85904	27,6	60,3
Nitrogênio Total	0,99447	3	1,98349	14,2	74,5
Fosfato Total	0,83605	4	1,30485	9,3	83,8
Resíduo Total	0,99694	5	0,98502	7,0	90,8
Ferro	0,53327	6	0,44448	3,2	94,0
Manganês	0,80874	7	0,39412	2,8	96,8
Cloreto	0,96348	8	0,17824	1,3	98,1
Nitrogênio Nitrato	0,96448	9	0,12036	0,9	99,0
Nitrogênio Nitrito	0,80010	10	0,07454	0,5	99,5
Nitrogênio Amoniacal	0,63872	11	0,04460	0,3	99,8
Nitrogênio Kjeldahl	0,99241	12	0,02027	0,1	100,0
Resíduo Filtrável	0,99734	13	0,00491	0,0	100,0
Condutividade	0,94277	14	0,00121	0,0	100,0

A espécie química nitrogênio amoniacal não mostrou boa associação com nenhum dos três fatores, demonstrada pelo valor da comunalidade muito distante de um (1), (Tabela XIV).

Tabela XIV. Comunalidades estimadas com três fatores extraídos
(Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

Variável	Comunalidades
Ph	0,78055
OD	0,55712
Nitrogênio Total	0,89390
Fosfato Total	0,84981
Resíduo Total	0,96560
Ferro	0,59307
Manganês	0,45936
Cloreto	0,95614
Nitrogênio Nitrato	0,76297
Nitrogênio Nitrito	0,75336
Nitrogênio Amoniacal	0,17422
Nitrogênio Kjeldahl	0,78510
Resíduo Filtrável	0,96914
Condutividade	0,92704

Na **Tabela XV** dos pesos atribuídos a cada um dos três fatores extraídos para explicar cada variável, nota-se que o Fator 1 tem peso elevado (em valor absoluto) sobre as variáveis resíduo filtrável, resíduo total, condutividade e cloreto. O Fator 2 tem peso elevado sobre as variáveis nitrogênio total, fosfato total, nitrogênio Kjeldahl e nitrogênio nitrito. E o Fator 3, sobre o pH, nitrogênio nitrato, ferro, oxigênio dissolvido e manganês.

O Fator 1 representaria o conteúdo iônico das águas da Represa Billings; o Fator 2, os despejos orgânicos; e o Fator 3, os processos biogeoquímicos que operam no interior das águas da Represa, predominantemente a interação do excesso de matéria orgânica com o oxigênio e o nitrogênio nitrato no interior dos sedimentos (reações diagenéticas biogênicas). Quando estas reações ocorrem há um aumento significativo nas concentrações de ferro, manganês e nitrogênio amoniacal

(valores negativos), e em contrapartida, uma diminuição nas concentrações de nitrogênio nitrato e oxigênio dissolvido (valores positivos).

Tabela XV. Associação entre as variáveis e os fatores após a rotação ortogonal Varimax da matriz dos pesos dos fatores (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

Variável / Fator →	1	2	3
Resíduo Filtrável	0,97143	0,04645	-0,15266
Resíduo Total	0,95881	0,08005	-0,19968
Condutividade	0,95400	0,12738	-0,02652
Cloreto	0,93616	-0,14203	-0,24406
Nitrogênio Total	-0,03194	0,94106	0,08533
Fosfato Total	-0,61260	0,91981	0,00148
Nitrogênio Kjeldahl	-0,00101	0,88423	-0,05689
Nitrogênio Nitrito	0,24185	0,83103	0,06522
pH	0,03920	0,07644	0,87930
Nitrogênio Nitrato	-0,09646	0,54367	0,67682
Ferro	0,38868	-0,07755	-0,66029
OD	-0,15790	-0,36795	0,62992
Manganês	0,17903	0,30243	-0,57952
Nitrogênio Amoniacal	0,07125	-0,16960	-0,37467

Os dados originais contidos no Relatório da Qualidade das Águas Interiores da CETESB para o ano de 1995 também foram submetidos a tratamento estatístico, e os resultados da aplicação da Análise dos Fatores com os dezoito variáveis estão na **Tabela XVI.**

Também foram extraídos três fatores que explicaram 64,7% da variância total. As variáveis temperatura da água, cobre, zinco, nitrogênio amoniacal e resíduo

filtrável não mostraram boa associação com nenhum dos três fatores, as comunalidades encontradas estiveram muito distantes do valor um (Tabela XVII).

Tabela XVI. Resultados da aplicação da Análise de Fatores aos dados do Relatório da Qualidade das Águas Interiores para o ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Variável	Comunalidade	Fator	Autovalor	% Variância	% Cumulada
Temperatura da Água	0,61367	1	6,20386	34,5	34,5
pH	0,81157	2	3,46097	19,2	53,7
OD	0,88896	3	1,97790	11,0	64,7
Nitrogênio Total	0,99954	4	1,41617	7,9	72,5
Fosfato Total	0,80377	5	1,02766	5,7	78,3
Resíduo Total	0,99999	6	1,00983	5,6	83,9
Cobre	0,31814	7	0,81574	4,5	88,4
Zinco	0,43423	8	0,57461	3,2	91,6
Ferro	0,85927	9	0,45023	2,5	94,1
Manganês	0,82613	10	0,34736	1,9	96,0
Cloreto	0,99076	11	0,27045	1,5	97,5
Nitrogênio Nitrato	0,97324	12	0,22440	1,2	98,8
Nitrogênio Nitrito	0,79820	13	0,12256	0,7	99,5
Nitrogênio Amoniacal	0,74139	14	0,07879	0,4	99,9
Nitrogênio Kjeldahl	0,99943	15	0,01379	0,1	100,0
Resíduo Filtrável	0,99999	16	0,00542	0,0	100,0
Resíduo não Filtrável	0,99826	17	0,00027	0,0	100,0
Condutividade	0,99210	18	0,00001	0,0	100,0

**Tabela XVII. Comunalidades estimadas com três fatores extraídos
(Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).**

Variável	Comunalidades
Temperatura da Água	0,36969
pH	0,65767
OD	0,71794
Nitrogênio Total	0,92517
Fosfato Total	0,71525
Resíduo Total	0,94684
Cobre	0,01658
Zinco	0,23963
Ferro	0,77185
Manganês	0,73214
Cloreto	0,92331
Nitrogênio Nitrato	0,72302
Nitrogênio Nitrito	0,55993
Nitrogênio Amoniacal	0,22147
Nitrogênio Kjeldahl	0,88478
Resíduo Filtrável	0,93672
Resíduo não Filtrável	0,36150
Condutividade	0,93922

Na **Tabela XVIII** dos pesos atribuídos a cada um dos três fatores extraídos, o Fator 1, que representou o conteúdo iônico das águas da Represa, associou resíduo total, resíduo filtrável, condutividade, cloreto, ferro, manganês e oxigênio dissolvido. O Fator 2 associou as espécies químicas que sinalizam os despejos orgânicos: nitrogênio total, nitrogênio Kjeldahl, fosfato total e nitrogênio nitrato.

E o Fator 3 que representou os processos bioquímicos, particularmente a nitrificação, teve peso elevado sobre nitrogênio nitrito, pH e resíduo não filtrável. A

oxidação do íon amônio a nitrito pelas bactérias do gênero *Nitrosomonas sp* é um processo que produz íons H^+ .

Tabela XVIII. Associação entre as variáveis e os fatores após a rotação ortogonal Varimax da matriz dos pesos dos fatores (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

Varíável / Fator →	1	2	3
Resíduo Total	0,97226	-0,01090	0,03798
Resíduo Filtrável	0,96782	-0,00371	-0,00488
Condutividade	0,96605	0,07136	-0,02956
Cloreto	0,95530	0,10164	0,01946
Ferro	0,87012	-0,07973	-0,09158
Manganês	0,84854	0,03235	-0,10525
OD	-0,58337	0,22311	0,57258
Nitrogênio Amoniacal	0,46715	0,05413	0,01758
Cobre	-0,12007	-0,02060	-0,03990
Nitrogênio Total	0,04982	0,96048	0,01316
Nitrogênio Kjeldahl	0,08196	0,93380	0,07793
Fosfato Total	0,21420	0,79309	0,20093
Nitrogênio Nitrato	-0,22613	0,79193	-0,21148
Temperatura da Água	-0,02578	-0,43651	0,42247
Nitrogênio Nitrito	0,15643	-0,09492	-0,72557
pH	-0,36746	-0,37064	0,62070
Resíduo não Filtrável	0,21626	-0,08814	0,55404
Zinco	-0,12290	-0,07882	-0,46724

Para a caracterização das amostras colhidas pela equipe da CETESB em função da sazonalidade e do local de coleta, foram construídos dendrogramas com a Análise dos Agrupamentos Hierárquicos.

Pelo dendrograma de casos das Figuras 59 e 60 nota-se que tanto no ano de 1993 quanto no de 1995, o efeito da sazonalidade não ficou bem definido, contrariamente aos dendrogramas agrupados por variáveis nos quais é nítida a separação dos dois compartimentos da represa em função da composição química de suas águas.

As variáveis resíduo total, resíduo filtrável, cloreto, condutividade, ferro, manganês, nitrogênio amoniacal e resíduo não filtrável caracterizaram o Reservatório do Rio Grande. E nitrogênio total, nitrogênio Kjeldahl, fosfato total, nitrogênio nitrato e nitrogênio nitrito caracterizaram o canal central da Represa Billings (Figuras 61 e 62).

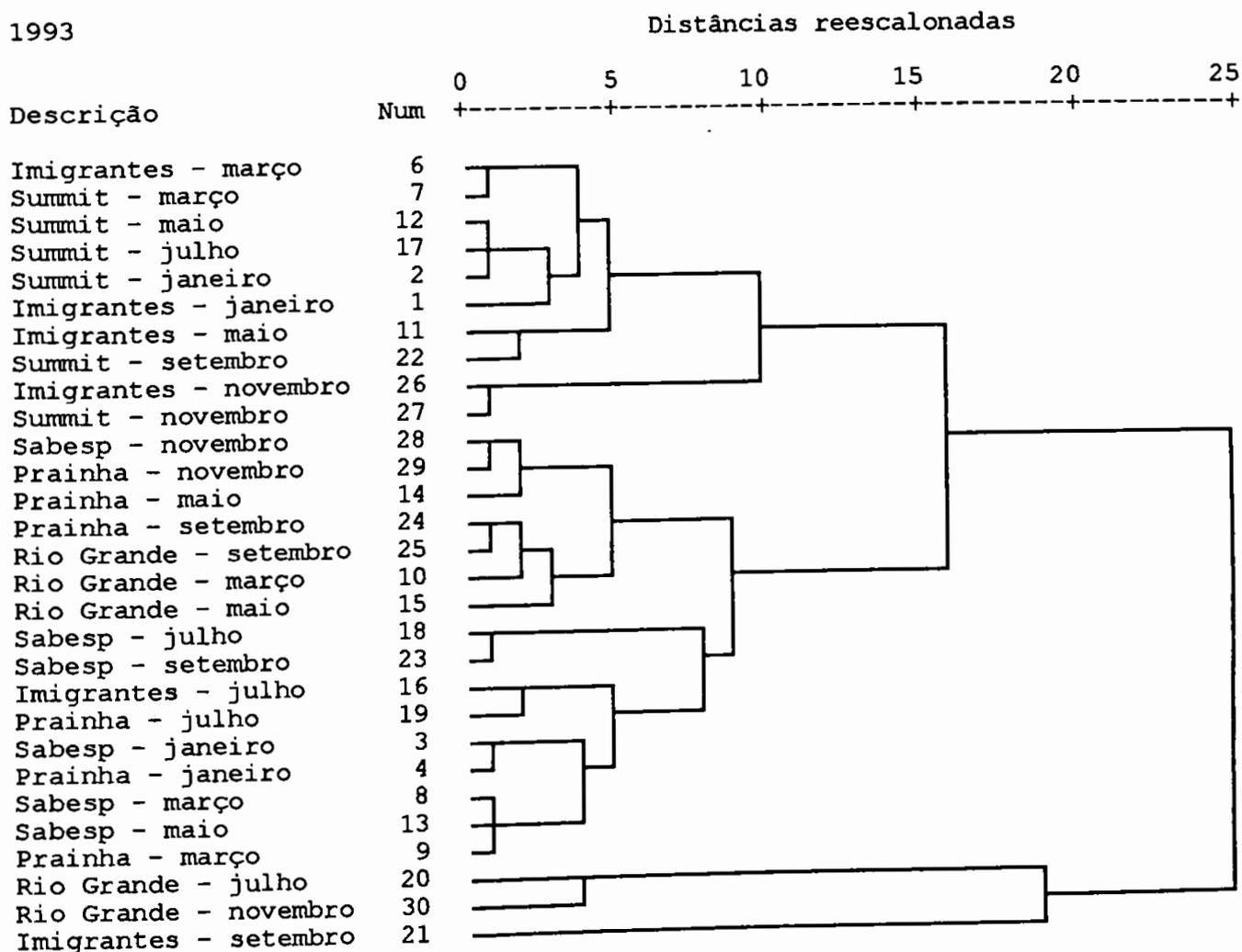


Figura 59. Dendrograma de casos obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

1995

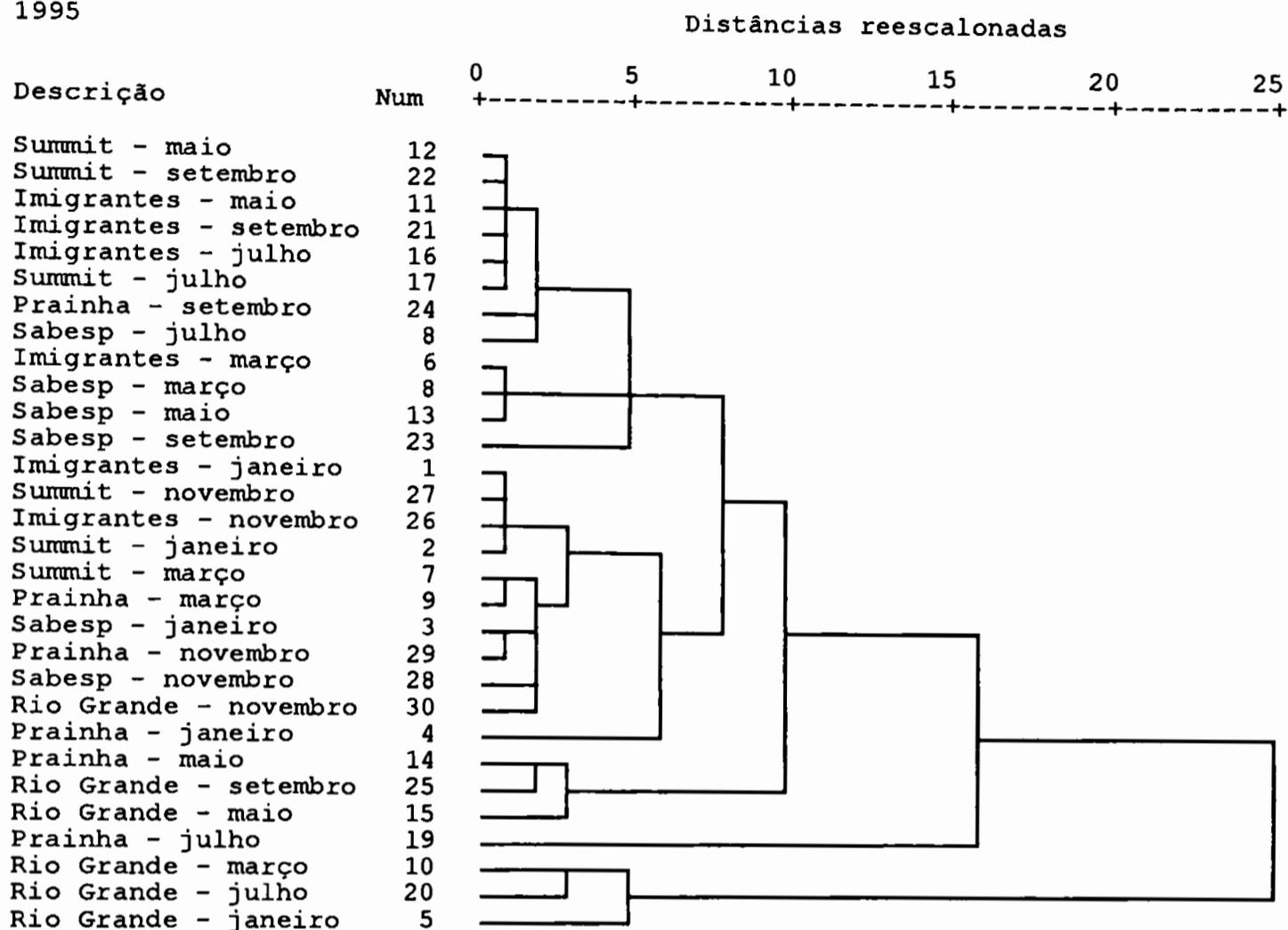


Figura 60. Dendrograma de casos obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

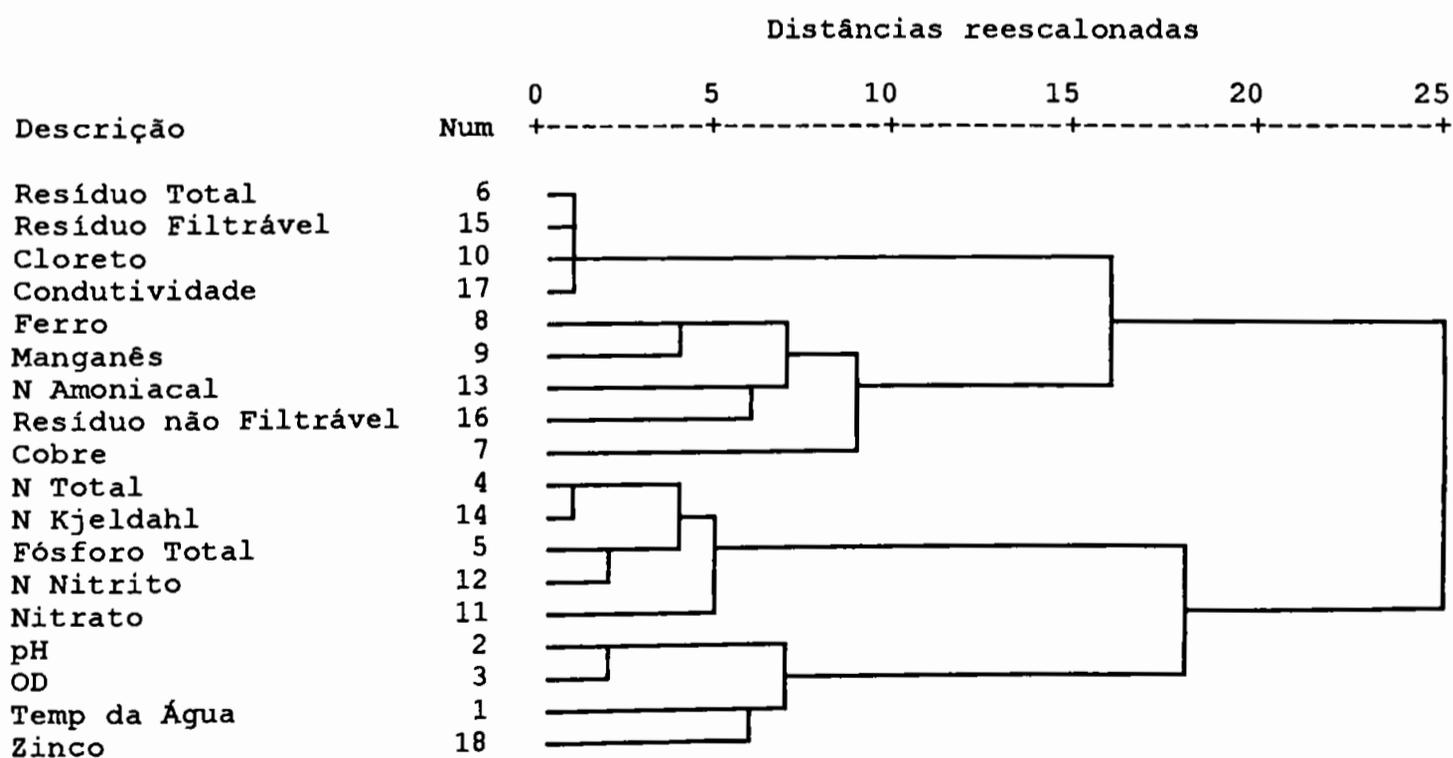


Figura 61 Dendrograma de variáveis obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

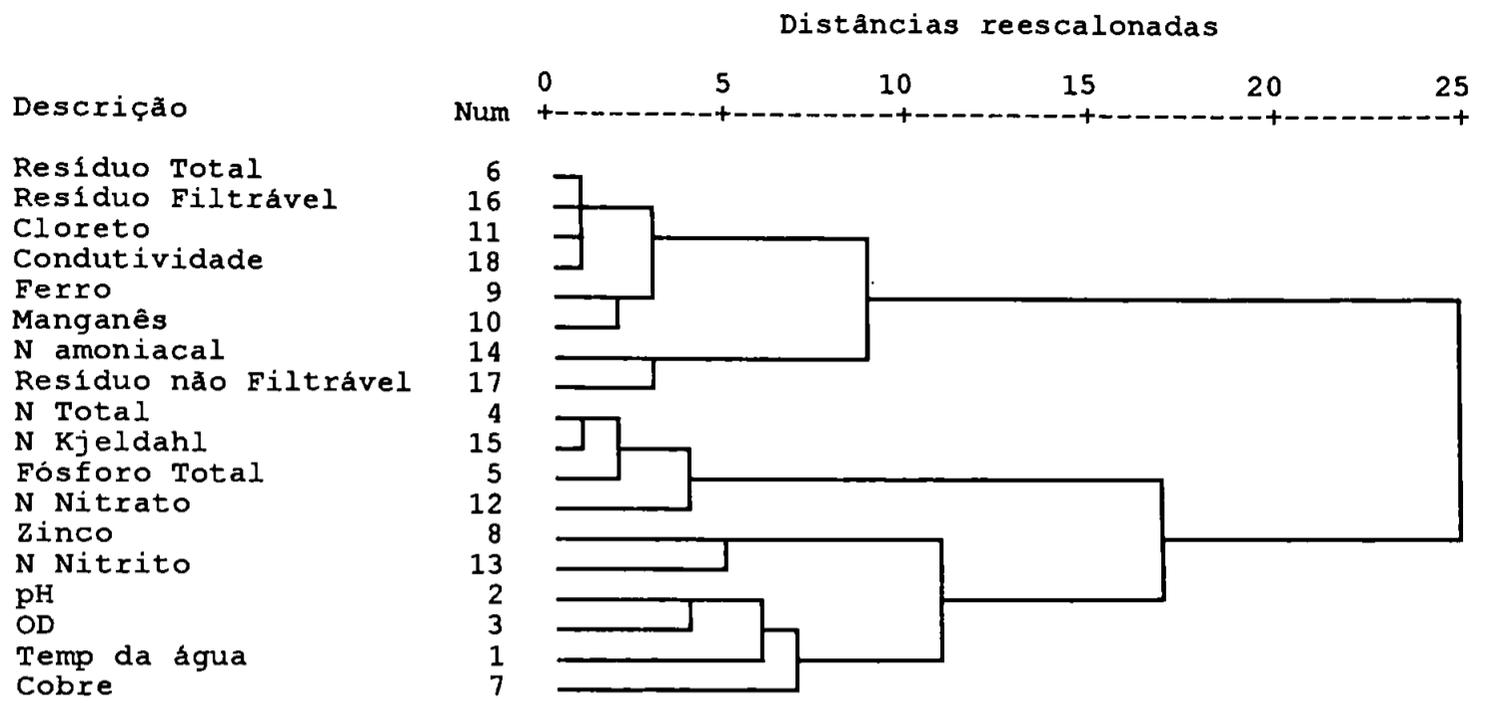


Figura 62. Dendrograma de variáveis obtido por aglomeração hierárquica com o método de Ward (*Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a*).

6. CONCLUSÕES

Os resultados analíticos obtidos neste trabalho sustentaram a tese, corroborada com a aplicação de métodos estatísticos multivariados, do impacto da industrialização e da urbanização às águas e à biota aquática da Represa Billings, causado pela entrada de esgotos domésticos e industriais nos dois compartimentos, e também pela adição de algicida (sulfato de cobre) nas águas do Reservatório do Rio Grande, utilizadas para o abastecimento do Grande ABC.

Os dois compartimentos da Represa Billings puderam ser particularizados pela composição química de suas águas. O corpo central foi caracterizado pelas espécies relacionadas com o substrato rochoso e as águas subterrâneas da região: cálcio, potássio, magnésio, bicarbonato e fluoreto; e com a entrada dos esgotos da região metropolitana de São Paulo: sulfato. E as águas do braço do Rio Grande, pelas concentrações de cloreto e sódio de origem industrial.

Os sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão dos sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas.

Houve a predominância dos episódios de florações de algas no corpo central, evidência do processo de eutrofização, induzido pela entrada de esgotos domésticos. Os dois pontos de coleta (*Imigrantes e Summit Control*) pareceram responder de um modo semelhante às variações sazonais, indicando uma maior homogeneização de suas águas e maior tempo de residência dos poluentes, em relação às águas do braço do Rio Grande.

No Reservatório do Rio Grande, a entrada dos esgotos domésticos foi percebida no estágio inicial da autodepuração, através das concentrações do íon amônio, e cada um dos três pontos de coleta deste compartimento (*SABESP, Prainha*

e Rio Grande) pareceu receber uma carga diferente de material das fontes locais de poluição.

As florações de algas, que são uma resposta biológica à entrada de nutrientes, preponderantemente esgotos domésticos, foram apontadas pelas concentrações de carbono orgânico e de fosfato.

Na época de maior densidade de algas à superfície das águas (mês de novembro), os valores de pH e de oxigênio dissolvido estiveram mais elevados, indício da intensa atividade fotossintética do fitoplâncton, ao passo que a concentração de nitrato esteve muito baixa, sugerindo a sua assimilação pelas algas.

A respiração bacteriana durante os processos bioquímicos de depuração dos esgotos predominantemente domésticos, foi indicada pelas concentrações elevadas dos compostos inorgânicos de nitrogênio.

Complementando-se a análise dos resultados deste trabalho com os dados da Rede de Monitoramento da CETESB, contidos nos Relatórios Anuais da Qualidade das Águas da Bacia da Represa Billings, pôde-se concluir que:

- os eventos esporádicos do bombeamento das águas do Rio Pinheiros para o interior do canal central da Represa Billings são sinalizados pelas espécies de nitrogênio, especialmente nitrogênio total, nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio nitrato e pelo fosfato total;
- o Reservatório do Rio Grande tem um conteúdo iônico bem mais elevado que o canal central, pois tem associados o íon cloreto, resíduo total, resíduo filtrável e a condutividade;
- a várzea do Rio Grande é uma importante fonte de compostos de ferro e de manganês às águas do Reservatório do Rio Grande;

- a biota aquática pode estar sofrendo um maior impacto no Reservatório do Rio Grande do que no corpo central (na ausência de bombeamentos constantes do Rio Pinheiros), pois os padrões recomendados pelo CONAMA-20 para o fosfato e o nitrogênio amoniacal (indicativos da entrada de esgotos domésticos) são excedidos mais vezes no primeiro;
- a sazonalidade no padrão das precipitações atmosféricas influencia na qualidade das águas da Represa Billings. No período de estiagem, quando a diluição dos poluentes é menor, a qualidade das águas piora;
- as águas dos dois compartimentos da Represa Billings têm padrões distintos de comportamento químico e biológico, portanto o gerenciamento do uso de suas águas deve levar em consideração estas diferenças.

O que se tentou com este trabalho experimental foi vislumbrar uma nova postura para o gerenciamento da qualidade das águas da Represa Billings: **a preservação do próprio ecossistema aquático**, em detrimento da postura tradicional de considerar as águas do manancial como um mero insumo industrial que necessita de quantidades cada vez maiores de produtos químicos para torná-lo adequado aos usos a que se destina.

7. RECOMENDAÇÕES

Houve uma forte restrição de tempo para a execução deste trabalho experimental e isso impossibilitou a aquisição de uma base de dados ainda mais abrangente, com uma maior frequência de coleta e número de amostras e de matrizes ambientais analisadas em cada campanha.

Esta base de dados poderia fornecer um ponto de partida para outros estudos detalhados que identificassem e caracterizassem os processos químicos preponderantes que operam dentro da Represa Billings, como parte de um entendimento maior para a construção de um modelo matemático empírico.

O objetivo deste modelo matemático seria o de prever os efeitos de mudanças ambientais e socio-econômicas futuras sobre a qualidade das águas, em diferentes cenários de simulação.

Com uma maior sofisticação tecnológica, os dados obtidos de várias campanhas poderiam ser combinados com mapas convencionais e imagens de satélite através de um Sistema de Informação Geográfica (GIS).

Esta ferramenta computacional (GIS) poderia ser usada para 1) determinar a localização, a distribuição espacial e a área afetada por fontes pontuais e não pontuais de poluição; 2) ser usada para correlacionar a cobertura do solo e dados topográficos com muitas variáveis, incluindo o escoamento superficial e o tamanho da bacia de drenagem; 3) ser usada para avaliar os efeitos combinados de várias fontes antropogênicas (por exemplo o uso do solo) e fatores naturais (intemperismo, precipitação atmosférica e escoamento superficial) sobre a qualidade das águas e 4) ser incorporada nos modelos de simulação da qualidade das águas para auxiliar nas políticas de gerenciamento da Bacia da Represa Billings.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, R.M. Estratégia para despoluir as águas da Billings, *Ambiente*, 4, 36-43 (1990).
- ALONSO, L. R. Projeto reduz poluição industrial no Alto Tietê, *Ambiente*, 8, 2-20 (1994).
- AMMANN, A.A. and RÜTTIMANN, T.B. Simultaneous determination of small organic and inorganic anions in environmental water samples by ion-exchange chromatography, *J. Chromatogr. A*, 706, 259-269 (1995).
- ANDREWS, J.E.; BRIMBLECOMBE, P.; JICKELLS, T.D. *An introduction to Environmental Chemistry*, Blackwell Science, London (1996).
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th edition 1995, American Public Health Association, New York (1995).
- BARTRAM, J and BALLANCE, R. ed. *Water quality monitoring*, E & FN, London (1996).
- BASILE-MARTINS, M.M.A.; CIPÓLLI, M.N.; CESTAROLLI, M.A. Limnologia de reservatórios do Sudeste do Estado de São Paulo, Brasil. VI Produção Primária, *B. Inst. Pesca*, 12, 123-143 (1985).
- BEEBE, K. R. and KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis, *Anal Chem.*, 59, 1007A-1017A (1987).
- BERNER, E. K. and BERNER R, A. *The global water cycle. Geochemistry and environment*, John Wiley, Chichester (1987).
- BRANCO, S. M. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. 3ed., CETESB, São Paulo (1986).

- BREGA FILHO, D. e BOMBONATTO Jr., C. Do Saneamento básico ao saneamento ambiental, *Revista DAE*, 169, 6 -14 (1993a).
- BREGA FILHO, D. e BOMBONATTO Jr, C. Ambiente institucional e política ambiental, *Revista DAE*, 170, 3-7 (1993b).
- BRUNS, R.E. e FAIGLE, J.F.G. Quimiometria, *Química Nova*, 8, 84-99 (1985).
- BUCHBERGER, W.W. and HADDAD, P.R. Advances in detection techniques for ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 789, 67-83 (1997).
- CALIJURI, M.C. *Respostas fisiocológicas da comunidade fitoplanctônica e fatores ecológicos em ecossistemas com diferentes estratégias de eutrofização*. São Carlos (1988) [Tese de Doutorado - Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo].
- CETESB. *Relatório de Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo-1993*, São Paulo (1994). [Série Relatórios].
- CETESB. *Relatório de Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo-1995*, São Paulo (1996a). [Série Relatórios].
- CETESB. *Avaliação do complexo Billings: comunidades aquáticas, água, e sedimento - (out/92 a out/93)*, São Paulo (1996b). [Série Relatórios].
- CHAPMAN, D. ed. *Water quality assessments*. 2 ed. E. & FN Spon, London (1996).
- COMISSÃO ESPECIAL. *Relatório final para a revisão da Lei de Proteção aos Mananciais*, São Paulo (1996).
- DASGUPTA, P.K. Ion chromatography. The state of the art, *Anal. Chem.*, 64, 775A-783A (1992).
- EMPLASA. *Plano metropolitano da Grande São Paulo. 1994-2010*, Governo do Estado de São Paulo (1994).

- EINAX, J. ed. *Chemometrics in Environmental Chemistry*. vol 2. part H. Springer, Melbourne (1995).
- ESTEVEES, F.D. e BARBOSA, F.A.R. Eutrofização artificial: a doença dos lagos, *Ciência Hoje*, 5, 57-61 (1986).
- FARIA, V.A. As demandas do movimento ambientalista, *Debates Socio-Ambientais*, 3, 12-14 (1996).
- FRITZ, J.S. Ion Chromatography, *Anal. Chem.*, 59, 335A-344A (1987).
- GARAGNANI, C. Os interesses do pólo industrial de Cubatão, *Debates Socio-Ambientais*, 3, 11-12 (1996).
- GIBBS, R.J. Mecanismos controlling world water chemistry, *Science*, 170, 1088-1090 (1970).
- HEYDE, T.P.E. Analyzing chemical data in more than 2 dimensions. A tutorial on Factor and Cluster Analysis, *J. Chem. Educ.*, 67, 461-469 (1990).
- HUTCHINSON, G.E. Eutrofication, *Amer. Sci.*, 61, 261-279 (1973).
- JACOBI, P.R. Escassez de água nos grandes centros urbanos, *Debates Socio-Ambientais*, 3, 2 (1996).
- JANOS, P. Retention models in ion chromatography: The role of side equilibria in ion-exchange chromatography of inorganic cations and anions. *J. Chromatogr. A*, 789, 3-19 (1997).
- JENKE, D. Anion peak migration in ion chromatography, *Anal Chem.*, 53, 1535-1536 (1981).
- KEITH, L.H. *Environmental sampling and analysis: a practical guide*. Boca Raton, Florida, CRC Press, (1991).

- KUBO, E.A. *A autodepuração no Reservatório do Rio Grande*. São Paulo (1989).
[Dissertação de mestrado - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo].
- MAFFEI, R. As águas revoltas. A análise técnica e histórica das enchentes em São Paulo, *Revista Memória*, 5, 24-34 (1989).
- MAIER, M.H. e TAKINO, M. Limnologia de reservatórios do sudeste do Estado de São Paulo, Brasil. V-Tipificação através de fatores abióticos e clorofila-a, *B. Inst. Pesca*, 12, 103-122 (1985).
- MAIER, M.M; MEYER, M; TAKINO, M. Caracterização física e química das águas da Represa do Rio Grande, *B. Inst. Pesca*, 12, 23-46 (1986).
- MARENGO, E.; GENARO, M. C.; GIACOSA, D. How chemometrics can helpfully assist in evaluating environmental data. Lagoon water. *Anal Chim Acta*, 317, 53-63 (1995).
- MARQUEZ, K.S.G. *Caracterização dos componentes iônicos solúveis do aerossol atmosférico da Serra do Navio*. São Paulo (1995) [Dissertação de mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- MARTENS, H. & NAES, T. *Multivariate Calibration*, John Wiley, New York (1996).
- MASSART, D.L. and KAUFMAN, L. *The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis*. John Wiley, Chichester (1989).
- MELLANBY, K. *Biologia da poluição*. Temas de Biologia vol 28. E.P.U./EDUSP (1982).
- MOREL, F. M. M. and HERING, J. G. *Principles and applications of aquatic chemistry*, John Wiley, Chichester (1995).

- MORRIS, V. *Organic carcinogens in drinking water*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- NOBLE, D. Ion Chromatography. New separation and detection capabilities continue to refine this mature method, *Anal. Chem.*, 67, 205A-208A (1995).
- NORDHAUS, R.S. and ANDERSON, J.M. Electrochemically regenerated ion suppressors, new suppressors for ion chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 782, 75-79 (1997).
- ODUM, E.P. The strategy of ecosystem development, *Science*, 164, 262-270 (1969).
- O'NEILL, P. *Environmental chemistry*. 2 ed., Chapman & Hall, London (1995).
- POHL, C.A.; STILLIAN, J.R.; JACKSON, P.E. Factors controlling ion exchange in suppressed ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 789, 29-41 (1997).
- PORTEOUS, A. *Dictionary of Environmental Science and Technology*. 2ed. John Wiley & Son, Chichester (1996).
- REES, D.G. *Essential Statistics*. 3 ed. Chapman & Hall, London (1995).
- ROCHA, A.A.; JUREIDINI, P.; BRANCO, S.M.; MOTTER, O.F.; LIMA FILHO, R.A.; MEICHES, L.A.M. Variações dos nutrientes, nitrogênio e fósforo, as algas e a clorofila-a na Represa Billings, *Revista DAE*, 45, 395-407 (1985).
- ROCKLIN, R.D.; POHL C.A. and SCHIBLER, J.A. Gradient elution in ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 411, 107-119 (1987).
- ROSA, H.M. O posicionamento do Governo Estadual sobre os recursos hídricos, *Debates Socio-Ambientais*, 3, 9-11 (1996).
- SABESP. *Ecossistema São Paulo. Abastecimento de água na região metropolitana* (1997) [Folder].

- SCHINDLER, D.W. Evolution of phosphorus limitations in lakes, *Science*, 195, 260-262 (1977).
- SHAPIRO, J. Blue-green algae: Why they become dominant? *Science*, 179, 382-384 (1973).
- SMA/CPLA/GTLPM. *Lei Estadual n° 9866/97, uma nova política de mananciais*, São Paulo (1997).[Folder].
- SMALL, M.; STEVENS, T.S.; BAUMAN, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, *Anal. Chem.* 47, 1801-1809 (1975).
- STALLARD, R.F. and EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load, *J. Geophys. Res.*, 88, 9671-9688 (1981).
- STUMM, W. and MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, John Wiley and Sons, New York (1981).
- TAKINO, M. e MAIER, M. H. Auto depuração da represa Rio Grande. Íons dominantes e clorofila-a, *B. Inst. Pesca*, 13, 179-184 (1986).
- TEIXEIRA, M.A.C. Abastecimento de água: um retrato da RMSP, *Debates Socio-Ambientais*, 3, 3-4 (1996)
- TELLA, M.A.P. e SILVA, R.A. Problemas sócio-ambientais urbanos: o drama cotidiano, *Debates Socio-Ambientais*, 4, 24-26 (1996).
- TUNDISI, J.G.; TUNDISI, T.M.; CALIGURI, M.C. in *Comparative reservoir Limnology and water quality management* (Straskraba, M.; Tundisi, J.G.; Duncan, A., eds.), chapter 3, Kluwer, Sydney (1993).

- WERNIMONT, G. T. *Use of statistics to develop and evaluate analytical methods*, AOAC, Arlington (1993).
- WETZEL, R. G. *Limnology*, W. B. Saunders, New York (1975).
- WILD, A. *Soils and the environment*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- WOODWELL, G.M. Effects of pollution on the structure and physiology of ecosystems, *Science*, 168, 429-433 (1970).
- XAVIER, M.B. Represa Billings, São Paulo. I. Fitoplâncton e características físicas da água, *B. Inst. Pesca*, 8, 23-46 (1981a).
- XAVIER, M.B. Represa Billings- São Paulo II. Variação sazonal do fitoplâncton, *B. Inst. Pesca*, 8, 47-64 (1981b).

APÊNDICE IA

Matriz de correlação com os resultados analíticos obtidos do trabalho experimental

	Temp ar	Temp água	pH	OD	Condutiv	TDS	Carb Inorg	Carb Org	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
Temp ar	1	0,851	0,123	0,380	0,254	0,118	0,074	-0,253	-0,268	0,239	-0,307	-0,518	-0,288
Temp água	0,851	1	0,392	0,624	0,022	-0,107	0,323	-0,320	-0,053	-0,053	-0,364	-0,392	0,046
pH	0,123	0,392	1	0,416	-0,070	-0,130	0,455	-0,003	0,173	-0,198	-0,361	0,204	0,394
OD	0,380	0,624	0,416	1	-0,207	-0,343	0,200	-0,241	0,046	-0,205	-0,304	0,038	0,073
Condutiv	0,254	0,022	-0,070	-0,207	1	0,960	-0,234	-0,147	-0,586	0,916	0,054	-0,138	-0,525
TDS	0,118	-0,107	-0,130	-0,343	0,960	1	-0,270	-0,209	-0,558	0,878	0,159	-0,152	-0,555
Carb Inorg	0,074	0,323	0,455	0,200	-0,234	-0,270	1	-0,247	0,764	-0,565	-0,047	-0,281	0,512
Carb Org	-0,253	-0,320	-0,003	-0,241	-0,147	-0,209	-0,247	1	0,033	-0,015	-0,114	0,676	0,412
Fluoreto	-0,268	-0,053	0,173	0,046	-0,586	-0,558	0,764	0,033	1	-0,795	0,189	-0,031	0,629
Cloreto	0,239	-0,053	-0,198	-0,205	0,916	0,872	-0,565	-0,015	-0,795	1	-0,008	-0,038	-0,648
Nitrato	-0,307	-0,364	-0,361	-0,304	0,054	0,159	-0,047	-0,114	0,189	-0,008	1	-0,010	0,028
Fosfato	-0,518	-0,392	0,204	0,038	-0,138	-0,152	-0,281	0,676	-0,031	-0,038	-0,010	1	0,483
Sulfato	-0,288	0,046	0,394	0,073	-0,525	-0,555	0,512	0,412	0,629	-0,648	0,028	0,483	1

APÊNDICE IIA

Matriz de correlação com os resultados analíticos obtidos do trabalho experimental

	Temp ar	Temp água	pH	OD	Conduct	TDS	Carb Inorg	Carb Org	Cálcio	Magnésio	Sódio	Potássio	Amônio	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Fosfato	Sulfato
Temp ar	1	0,888	0,446	0,279	0,217	-0,442	0,129	0,531	0,074	-0,594	0,115	0,029	-0,004	-0,206	0,196	-0,372	-0,370	-0,030
Temp água	0,888	1	0,736	0,496	0,001	-0,564	0,269	0,561	0,293	-0,532	-0,130	0,257	-0,111	-0,058	-0,032	-0,311	-0,199	0,302
pH	0,446	0,736	1	0,798	-0,256	-0,500	0,283	0,159	0,424	-0,464	-0,368	0,425	-0,161	0,033	-0,298	-0,175	-0,024	0,525
OD	0,279	0,496	0,798	1	-0,037	-0,187	0,185	-0,244	0,286	-0,203	-0,160	0,279	-0,060	0,080	-0,104	0,020	-0,036	0,194
Conduktiv	0,217	0,005	-0,256	-0,037	1	0,765	-0,533	0,021	-0,591	-0,112	0,921	-0,610	0,557	-0,459	0,896	-0,354	-0,042	-0,724
TDS	-0,442	-0,564	-0,500	-0,187	0,765	1	-0,571	-0,332	-0,532	0,357	0,742	-0,523	0,393	-0,293	0,663	0,012	0,192	-0,621
Carb Inorg	0,129	0,269	0,283	0,185	-0,533	-0,571	1	-0,066	0,872	-0,101	-0,768	0,872	-0,198	0,863	-0,788	0,216	-0,527	0,641
Carb Org	0,531	0,561	0,159	-0,244	0,021	-0,332	-0,066	1	-0,088	0,416	0,080	-0,120	-0,216	-0,295	0,133	-0,423	-0,194	-0,001
Cálcio	0,074	0,293	0,424	0,286	-0,591	-0,532	0,872	-0,088	1	0,107	-0,855	0,998	-0,514	0,829	-0,866	0,532	-0,301	0,811
Magnésio	-0,594	-0,532	-0,464	-0,203	-0,112	0,357	-0,101	0,416	0,107	1	-0,109	0,110	-0,363	0,199	-0,136	0,761	0,478	0,097
Sódio	0,115	-0,130	-0,368	-0,160	0,921	0,742	-0,768	0,080	-0,855	-0,109	1	-0,869	0,561	-0,704	0,990	-0,464	0,107	-0,862
Potássio	0,029	0,257	0,425	0,279	-0,610	-0,523	0,872	-0,120	0,998	0,110	-0,869	1	-0,492	0,831	-0,883	0,523	-0,279	0,829
Amônio	-0,004	-0,111	-0,161	-0,060	0,557	0,393	-0,198	-0,216	-0,514	-0,363	0,561	-0,492	1	-0,190	0,544	-0,672	0,085	-0,373
Fluoreto	-0,206	-0,058	0,033	0,080	-0,459	-0,293	0,827	-0,295	0,829	0,199	-0,704	0,831	-0,190	1	-0,748	0,510	-0,310	0,587
Cloreto	0,196	-0,032	-0,298	-0,104	0,896	0,663	-0,788	0,133	-0,866	-0,136	0,990	-0,883	0,544	-0,748	1	-0,489	0,160	-0,834
Nitrato	-0,372	-0,311	-0,175	0,020	-0,354	0,012	0,216	-0,423	0,532	0,761	-0,464	0,523	-0,672	0,510	-0,489	1	0,156	0,339
Fosfato	-0,370	-0,199	-0,024	-0,036	-0,042	0,192	-0,527	-0,194	-0,301	0,478	0,107	-0,279	0,085	-0,310	0,160	0,156	1	0,186
Sulfato	-0,030	0,302	0,525	0,194	-0,724	-0,621	0,641	-0,001	0,811	0,097	-0,862	0,829	-0,373	0,587	-0,834	0,339	0,186	1

Resultados dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas da Bacia da Represa Billings (Fonte dos dados: CETESB, 1994)

Temp Água	pH	OD mg/l	N. Total mg/l	Fosf. Total mg/l	Res. Total mg/l	Cobre mg/l	Zinco mg/l	Ferro mg/l	Manganes mg/l	Cloreto mg/l	N. Nitrito mg/l	N. Amôniaical mg/l	N. Kjeld mg/l	Res. Filtr. mg/l	Res. nao Filtr. mg/l	Cond. Esp. uS/cm
Imi-jan	6	1,5	2,7	0,185	199	0,01	0,02	0,37	0,06	32,5	1,64	0,26	0,05	193	6	230
Sun-jan	6,2	2,9	1,48	0,135	184	0,01	0,03	0,21	0,04	32	0,85	0,03	0,005	175	9	210
Sab-jan	6,8	6,5	0,94	0,035	139	0,23	0,02	3,45	0,12	45	0,13	0,01	0,63	128	11	180
Pre-jan	6,5	5,5	0,92	0,04	149	0,01	0,02	2,98	0,13	45	0,01	0,01	0,62	135	14	186
Rig-jan	6,1	4,5	1,4	0,08	180	0,01	0,04	0,88	0,17	45	0,13	0,01	0,18	154	26	190
Imi-mar	8	7,9	2,96	0,04	169	0,03	0,01	0,14	0,03	30,5	1,7	0,08	0,02	162	7	290
Sun-mar	7,6	7,2	2,59	0,03	162	0,005	0,002	0,12	0,02	30,5	1,54	0,05	0,005	156	6	290
Sab-mar	7,2	7,7	1,47	0,07	126	0,2	0,002	0,37	0,13	35	0,16	0,005	0,52	124	2	210
Pre-mar	7,2	8,3	1,48	0,085	140	0,005	0,002	0,6	0,03	35	0,15	0,03	0,93	135	5	230
Rig-mar	6,5	4,3	1,31	0,1	262	0,005	0,01	2,46	0,2	80	0,3	0,005	0,31	257	5	440
Imi-mai	7,3	4,4	7,46	0,055	154	0,008	0,02	0,48	0,09	26	1,43	0,03	0,04	145	9	168
Sun-mai	7,3	5	1,88	0,105	134	0,002	0,02	0,35	0,09	27,5	1,16	0,02	0,11	126	8	160
Sab-mai	6,8	7,2	1,27	0,08	118	0,21	0,01	0,48	0,16	40	0,26	0,005	0,4	107	11	153
Pre-mai	7,1	6,3	3,36	0,055	194	0,008	0,02	1,29	0,15	65	0,15	0,01	0,16	169	25	198
Rig-mai	6,9	4,7	1,25	0,003	383	0,008	0,01	1,55	0,1	190	0,44	0,005	0,43	370	13	480
Imi-julh	7,4	6,2	3,39	0,14	165	0,002	0,02	0,32	0,04	25	0,97	0,115	1,2	145	20	240
Sun-julh	7,1	4,2	2,04	0,08	148	0,002	0,02	0,24	0,06	23,5	0,76	0,077	0,09	125	23	210
Sab-julh	7,4	8,4	1,83	0,05	135	0,63	0,004	0,26	0,15	50	0,14	0,046	0,083	134	1	248
Pre-julh	6,9	7,3	3,13	0,04	186	0,002	0,001	1,34	0,13	70	0,1	0,026	1,7	172	14	382
Rig-julh	6,8	5	2,49	0,09	484	0,002	0,02	2,24	0,13	270	0,25	0,135	0,76	479	5	996
Imi-set	7,2	2,8	14	0,45	223	0,002	0,04	1,48	0,26	34,5	1,6	0,4	0,31	191	32	403
Sun-set	7,4	5,5	6,6	0,225	183	0,002	0,001	0,36	0,12	30,5	2,49	0,11	0,08	182	1	333
Sab-set	7,1	7,7	1,85	0,055	127	0,64	0,001	0,4	0,2	40	0,54	0,005	0,07	121	6	287
Pre-set	7,3	6,2	2,77	0,07	248	0,002	0,001	1,14	0,18	75	0,26	0,005	0,13	231	17	454
Rig-set	7,1	5,5	1,97	0,075	276	0,04	0,03	1,5	0,17	90	0,36	0,005	0,04	270	6	500
Imi-nov	9,4	10,7	4,7	0,15	180	0,002	0,07	0,08	0,04	34	2,28	0,12	0,005	179	1	400
Sun-nov	28	10,9	2,18	0,11	156	0,002	0,1	0,18	0,04	30,5	1,58	0,1	0,005	155	1	344
Sab-nov	21	7,8	3,55	0,08	156	0,1	0,07	0,18	0,18	45	0,44	0,005	0,13	152	4	331
Pre-nov	20	7,7	3,52	0,085	190	0,002	0,07	0,77	0,21	70	0,28	0,14	0,03	176	14	394
Rig-nov	20	2,6	2,62	0,085	356	0,02	0,13	1,94	0,21	155	0,39	0,23	0,2	348	8	831

APÊNDICE II B

Resultados dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas da Bacia da Represa Billings (Fonte dos dados: CETESB, 1996a)

Temp Água	pH	OD mg/l	N. Total mg/l	Fosf. Total mg/l	Res. Total mg/l	Cobre mg/l	Zinco mg/l	Ferro mg/l	Manganes mg/l	Cloroito mg/l	N. Nitrito mg/l	N. Amoniacal mg/l	N. Kjeldahl mg/l	Res. Fíltr. mg/l	Res nao filtr. mg/l	Cond. Esp. uS/cm
Imi-jan	8,4	7,1	0,96	0,05	148	0,02	0,007	0,17	0,03	32	0,58	0,04	0,3	140	8	236
Sum-jan	8,1	6,5	0,35	0,035	134	0,02	0,001	0,14	0,09	20	0,04	0,04	0,3	126	8	198
Sab-jan	7,9	8,4	2,8	0,03	147	0,002	0,01	0,23	0,04	58	0,45	0,32	2,3	142	5	270
Pra-jan	7,7	7,6	2,75	0,07	193	0,002	0,02	2,12	0,13	58	0,19	0,8	2,5	161	32	266
Rig-jan	7,2	3,1	2,16	0,09	480	0,002	0,007	3,26	0,25	230	0,34	0,91	1,8	470	10	733
Imi-mar	7,3	6,8	1,68	0,04	135	0,02	0,03	0,13	0,02	24,5	0,79	0,03	0,8	132	3	220
Sum-mar	7,1	6	1,14	0,015	86	0,002	0,001	0,19	0,02	24	0,68	0,02	0,4	84	2	211
Sab-mar	7,3	7,1	1,1	0,04	127	0,04	0,05	0,32	0,04	44,5	0,29	0,07	0,8	123	4	216
Pra-mar	7,1	7,3	1,06	0,035	134	0,002	0,001	0,78	0,05	38,5	0,14	0,08	0,9	125	9	207
Rig-mar	7,1	3,3	1,42	0,12	245	0,002	0,001	3,34	0,3	95	0,3	0,07	1,1	241	4	405
Imi-mai	7,5	6,6	1,25	0,039	132	0,002	0,009	0,16	0,08	26	1,04	0,04	0,2	123	9	207
Sum-mai	7,5	6,2	0,92	0,029	116	0,002	0,009	0,15	0,05	24,5	0,61	0,01	0,3	110	6	192
Sab-mai	6,9	5,2	1,75	0,029	128	0,02	0,03	0,24	0,12	44	0,94	0,04	0,8	125	3	210
Pra-mai	7,3	7,2	2,44	0,029	144	0,002	0,02	0,28	0,04	50	0,44	0,24	1,6	144	0	246
Rig-mai	6,6	2,1	2,22	0,039	209	0,002	0,03	2	0,15	70	0,52	0,15	1,1	205	4	358
Imi-julh	7	7	4,85	0,039	121	0,004	0,01	0,09	0,05	23,5	1,24	0,01	3,6	116	5	210
Sum-julh	7,2	6,7	3,03	0,059	106	0,004	0,01	0,15	0,04	24	0,72	0,01	2,3	96	10	194
Sab-julh	6,8	8	7,89	0,029	116	0,01	0,01	0,12	0,05	48	0,78	0,01	7,1	109	7	220
Pra-julh	6,9	7,5	14,85	0,518	175	0,009	0,01	0,56	0,12	80	1,84	0,16	13	168	7	327
Rig-julh	6,6	6,6	2,25	0,074	327	0,004	0,01	1,58	0,17	175	0,53	0,19	1,7	321	6	622
Imi-set	7,4	6,8	1,89	0,006	121	0,004	0,01	0,35	0,06	22,5	0,98	0,04	0,9	119	2	207
Sum-set	7,4	6,2	1,39	0,005	97	0,004	0,01	0,16	0,06	22	0,48	0,04	0,9	94	3	186
Sab-set	7,4	7,4	1,79	0,046	145	0,22	0,01	0,2	0,13	53	0,88	0,02	0,9	142	3	250
Pra-set	7,3	8	2,53	0,027	167	0,004	0,01	0,55	0,09	63	1,32	0,33	1,2	168	1	296
Rig-set	7,3	6,6	2	0,099	210	0,004	0,01	1,09	0,12	85	0,46	0,28	1,2	196	14	375
Imi-nov	8,5	7,5	0,8	0,165	123	0,004	0,01	0	0,02	23,5	0,69	0,03	0,1	114	9	202
Sum-nov	8,4	7,8	0,53	0,05	104	0,004	0,01	0	0,02	20,5	0,32	0,03	0,2	96	8	176
Sab-nov	7,6	6,7	1,11	0,03	180	0,09	0,01	0	0,04	53	0,6	0,31	0,5	165	15	253
Pra-nov	7,8	9	0,96	0,05	144	0,004	0,01	0	0,14	53	0,34	0,55	0,6	134	10	251
Rig-nov	6,9	5	0,85	0,06	192	0,004	0,01	0	0,14	80	0,34	0,33	0,5	182	10	360

Matriz de correlação com os dados da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas do ano de 1993 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1994).

	Temp água	pH	OD	N Total	Fosf Total	Res Total	Cobre	Zinco	Ferro	Manganês	Cloro	N Nitrito	N Amoniacal	N Kjeldahl	Res filtr	Res não filtr	Condutiv
Temp água	1	0,206	0,202	-0,193	-0,110	-0,415	-0,217	0,142	-0,186	-0,582	-0,414	0,243	-0,101	-0,275	-0,393	-0,220	-0,419
pH	0,206	1	0,759	0,205	0,048	-0,185	-0,034	0,412	-0,412	-0,289	-0,197	0,491	-0,233	0,152	-0,152	-0,336	0,0588
OD	0,202	0,759	1	-0,191	-0,321	-0,389	0,288	0,064	-0,309	-0,214	-0,225	0,023	0,051	-0,166	-0,349	-0,394	-0,149
N total	-0,193	0,205	-0,191	1	0,793	0,025	-0,208	0,113	-0,113	0,263	-0,159	0,676	-0,100	0,963	-0,008	0,34	0,08
Fosf total	-0,110	0,048	-0,321	0,793	1	0,020	-0,211	0,165	-0,102	0,222	-0,201	0,786	-0,098	0,725	-0,008	0,283	0,064
Res total	-0,415	-0,185	-0,389	0,020	0,020	1	-0,315	0,200	0,454	0,244	0,937	0,261	0,093	0,060	0,995	0,021	0,897
Cobre	-0,217	-0,034	0,288	-0,208	-0,211	-0,315	1	-0,239	-0,104	0,263	-0,120	-0,231	-0,104	-0,142	-0,287	-0,275	-0,186
Zinco	0,142	0,412	0,064	0,113	0,165	0,200	-0,239	1	0,013	0,167	0,137	0,410	-0,278	0,114	0,204	-0,044	0,375
Ferro	-0,186	-0,412	-0,309	-0,113	-0,102	0,454	0,104	0,013	1	0,426	0,494	-0,020	0,351	0,016	0,432	0,215	0,36
Manganês	-0,582	-0,289	0,222	0,263	0,222	0,244	0,263	0,167	0,426	1	0,270	0,150	-0,048	0,403	0,214	0,302	0,313
Cloro	-0,414	-0,197	-0,225	-0,159	-0,201	0,937	-0,120	0,137	0,494	0,270	1	0,075	0,202	-0,077	0,940	-0,0057	0,858
N Nitrito	0,243	0,491	0,023	0,534	0,514	-0,145	-0,266	0,122	-0,494	-0,437	-0,355	0,466	-0,401	0,314	-0,123	-0,214	-0,088
N Nitrito	-0,040	0,092	-0,347	0,676	0,786	0,261	0,466	0,466	0,020	0,150	1	1	-0,083	0,608	0,238	0,228	0,349
N Amoniac	-0,101	-0,233	0,051	-0,100	-0,098	0,093	-0,401	-0,083	-0,083	-0,401	0,466	0,608	1	0,009	0,075	0,178	0,092
N Kjeldahl	-0,275	0,152	-0,166	0,963	0,725	0,060	-0,142	0,114	0,016	0,403	0,314	0,608	0,009	1	0,021	0,395	0,121
Res filtr	-0,393	-0,152	-0,349	-0,008	-0,008	0,995	-0,287	0,204	0,432	0,214	0,940	0,238	0,075	0,021	1	-0,077	0,909
Res não filtr	-0,220	-0,336	-0,394	0,340	0,283	0,021	-0,275	-0,044	0,215	0,302	-0,057	0,214	0,178	-0,077	1	1	-0,154
Condutiv	-0,419	0,0588	-0,149	0,080	0,064	0,897	-0,186	0,375	0,360	0,313	0,858	-0,088	0,092	0,121	0,909	-0,154	1

APÊNDICE IIC

Matriz de correlação com os dados da Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas do ano de 1995 (Fonte dos dados originais: CETESB, 1996a).

	Temp água	pH	OD	N Total	Fosf Total	Res Total	Cobre	Zinco	Ferro	Manganês	Cloreto	N Nitrato	N Nitrato	N Nitrato	N Amoniacal	N Kjeldahl	Res filtr	Res não filtr	Condutiv
Temp água	1	0,365	0,049	-0,287	-0,160	-0,015	-0,080	0,097	0,065	-0,099	-0,082	-0,476	-0,220	0,195	-0,225	-0,031	0,187	-0,113	
pH	0,365	1	0,442	-0,380	-0,093	-0,283	0,055	-0,196	-0,318	-0,387	-0,387	-0,275	-0,297	-0,296	-0,361	-0,305	0,243	-0,386	
OD	0,049	0,442	1	0,172	0,037	-0,522	0,121	-0,080	-0,645	-0,599	-0,438	0,182	-0,547	-0,001	0,180	-0,538	0,127	-0,501	
N total	-0,287	-0,380	0,172	1	0,768	0,031	-0,072	0,021	0,016	0,057	0,132	0,663	-0,013	-0,007	0,993	0,032	-0,005	0,090	
Fosf total	-0,160	-0,093	0,037	0,768	1	0,186	-0,065	-0,091	0,155	0,235	0,234	0,483	-0,056	0,022	0,769	0,179	0,116	0,221	
Res total	-0,015	-0,283	-0,522	0,031	0,186	1	-0,065	-0,086	0,795	0,759	0,968	-0,183	0,116	0,427	0,056	0,997	0,205	0,972	
Cobre	-0,080	0,055	0,121	-0,072	-0,065	-0,065	1	0,069	-0,166	0,012	-0,052	0,100	-0,078	-0,064	-0,087	-0,060	-0,068	-0,096	
Zinco	0,097	-0,196	-0,080	0,021	-0,091	-0,086	0,069	1	-0,047	-0,134	-0,074	0,002	0,325	-0,046	-0,040	-0,081	-0,081	-0,106	
Ferro	0,065	-0,318	-0,645	0,016	0,155	0,795	-0,166	-0,047	1	0,833	0,732	-0,265	0,288	0,220	0,045	0,787	0,243	0,750	
Manganês	-0,099	-0,387	-0,599	0,057	0,235	0,759	0,012	-0,134	0,833	1	0,745	-0,142	0,163	0,245	0,080	0,759	0,130	0,752	
Cloreto	-0,082	-0,388	-0,438	0,132	0,234	0,968	-0,052	-0,074	0,745	0,745	1	-0,123	0,064	0,517	0,158	0,971	0,122	0,986	
N Nitrato	-0,476	-0,276	0,182	0,663	0,483	-0,183	0,100	0,002	0,732	-0,142	-0,123	1	-0,067	-0,060	0,579	-0,159	-0,319	-0,120	
N Nitrato	-0,220	-0,297	-0,547	-0,013	-0,056	0,116	-0,078	0,325	0,288	0,163	0,064	-0,067	1	-0,038	-0,047	0,126	-0,102	0,128	
N Amoniac	-0,195	-0,296	-0,001	-0,007	0,022	0,427	-0,064	-0,046	0,220	0,245	0,517	-0,060	-0,038	1	0,004	0,434	-0,015	0,543	
N Kjeldahl	-0,225	-0,361	0,180	0,993	0,769	0,558	-0,087	-0,040	0,245	0,080	0,517	-0,060	-0,047	0,004	1	0,053	0,048	0,110	
Res filtr	-0,031	-0,305	-0,538	0,032	0,179	0,997	-0,060	-0,081	0,787	0,759	0,971	-0,159	0,126	0,434	0,053	1	0,129	0,977	
Res não filtr	0,187	0,243	0,127	-0,005	0,116	0,205	-0,068	-0,081	0,243	0,130	0,122	-0,319	-0,102	-0,015	0,048	0,129	1	0,095	
Condutiv	-0,113	0,386	-0,501	0,090	0,221	0,972	-0,096	-0,106	0,750	0,752	0,986	-0,120	0,128	0,543	0,110	0,977	0,095	1	