



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"

Programa Interunidades

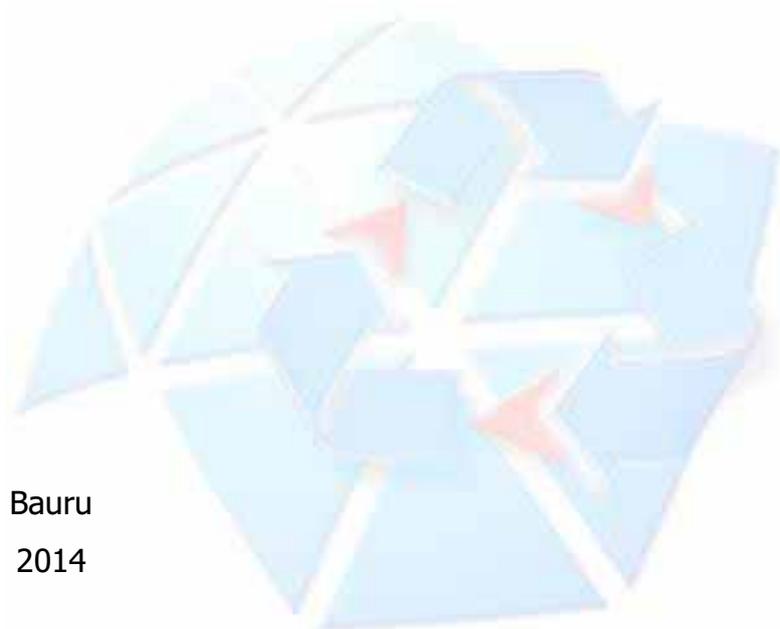
unesp

Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

ANA MARIA TADDEI CARDOSO

**VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DOS SEDIMENTOS NO RIO
TIETÊ ENTRE AS BARRAGENS DE PROMISSÃO E IBITINGA.**



Bauru
2014

ANA MARIA TADDEI CARDOSO

**VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DOS SEDIMENTOS NO RIO
TIETÊ ENTRE AS BARRAGENS DE PROMISSÃO E IBITINGA.**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Lodi

Bauru
2014



Cardoso, Ana Maria T.

Verificação da qualidade da água e dos sedimentos
no rio Tietê entre as barragens de Promissão e
Ibitinga / Ana Maria Taddei Cardoso, 2014
77 f.

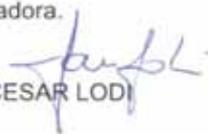
Orientador: Paulo César Lodi

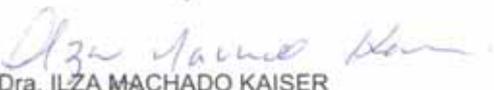
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2014

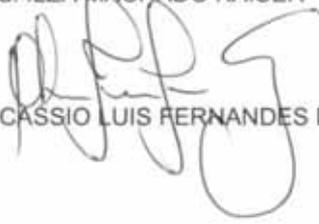
1. Qualidade ambiental. 2. Análise da água. 3.
Análise do sedimento. 4. Contaminação por metais. 5.
Bacia hidrográfica Tietê-Batalha I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II.
Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA MARIA TADDEI CARDOSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de maio do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO CESAR LODI do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Profa. Dra. ILZA MACHADO KAISER do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. CASSIO LUIS FERNANDES DE OLIVEIRA do(a) Departamento de Engenharia Civil/Neo Ambiente/UNILINS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANA MARIA TADDEI CARDOSO, intitulada "VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DOS SEDIMENTOS NO RIO TIETÊ ENTRE AS BARRAGENS DE PROMISSÃO E IBITINGA". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO CESAR LODI


Profa. Dra. ILZA MACHADO KAISER


Prof. Dr. CASSIO LUIS FERNANDES DE OLIVEIRA

DEDICATÓRIA

À minha família pelo incentivo e carinho, sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas as oportunidades que me proporcionou e espero conseguir corresponder às expectativas, realizando sempre, trabalhando com alegria e oferecendo de mim mesma o melhor.

Ao meu orientador o prof. Dr. Paulo César Lodi, pelo empenho, confiança no meu trabalho, pela paciência e parceria. Minha eterna admiração.

Ao Prof. Dr. Cássio Luís Fernandes de Oliveira por suas contribuições e ideias que ajudaram na elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Dib Karam Júnior, que me incentivou a ingressar no mestrado e me abriu as portas para que tornasse realidade.

Aos professores do programa por transmitirem tantos conhecimentos. Em especial aos professores Ilza Machado Kaiser e Eduardo Luiz de Oliveira que compuseram minha banca de qualificação e contribuíram para a evolução da pesquisa.

Ao NEO Ambient pelo suporte fundamental em todas as etapas do desenvolvimento dessa pesquisa, tanto em equipamentos quanto em infraestrutura, permitindo efetuar toda a parte prática do projeto. Ao Coordenador do Núcleo Prof. Sandro da Silva Pinto, pelas oportunidades e pela confiança.

Aos funcionários da sessão de pós-graduação pelo eficiente suporte dado durante o programa.

À agência de fomento CAPES pelo financiamento dos meus estudos.

Ao CETEC - Centro Tecnológico de Lins, em especial ao LACI, por me oferecer suporte e realizar todas as análises químicas necessárias. Obrigada a todos os profissionais envolvidos.

À minha futura colega de profissão Karen Cristina de Souza pela ajuda voluntária e sempre eficiente.

Aos meus pais, por serem meus exemplos de conduta e por estarem sempre ao meu lado. Meu pai que possui minha eterna admiração e minha mãe, que além de tudo, me ensina a ser forte. Amo vocês.

Às minhas amigas, Valéria Rodrigues Dourado e Clezi Conforto Zambom pelo apoio, companheirismo e pelas boas risadas na hora do café.

Ao meu noivo Renato Correia de Barros, que foi fundamental em todas as etapas do projeto e com o passar do tempo se tornou fundamental na minha vida.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Sedimentos como indicadores ambientais	5
2.2	Insumos agrícolas	7
2.3	Os Metais Tóxicos e Potencialmente Tóxicos	8
2.3.1	Alumínio (Al^3)	10
2.3.2	Cádmio (Cd^{48})	11
2.3.3	Chumbo (Pb^{82})	13
2.3.4	Cobalto (Co^{27})	15
2.3.5	Zinco (Zn^{30}).....	15
2.3.6	Crômio (Cr^{24}).....	17
2.3.7	Cobre (Cu^{29}).....	19
2.3.8	Ferro (Fe^{26}).....	20
2.2.8	Mercúrio (Hg^{40}).....	21
2.2.9	Manganês (Mn^{25}).....	23
2.2.10	Níquel (Ni^{28}).....	25
2.2.11	Potássio (K^{19}).....	26
2.4	A bacia hidrográfica Tietê-Batalha	27
2.5	As sub bacias e os principais municípios contribuintes do rio Tietê.	32
2.6	O reservatório de Promissão	33
3	JUSTIFICATIVA	35
4	OBJETIVOS	36
4.1	Objetivo Geral.....	36

4.2	Objetivos Específicos	36
5	MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1	Coleta de amostras	37
5.2	Amostragem de água superficial	39
5.3	Amostragem de sedimento	41
5.4	Preparo das amostras.....	43
5.5	Método de análise.....	43
5.6	Índices de Qualidade de Sedimentos (valores orientadores).....	44
6	RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES	45
6.1	Discussões dos resultados analíticos dos parâmetros físico-químicos da água....	51
6.2	Discussões dos resultados analíticos dos sedimentos	58
7	CONCLUSÕES.....	71
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sub Bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Em destaque, na parte central do Estado, a sub-bacia Tietê Batalha, onde se encontra o reservatório da UHE de Promissão/SP.	28
Figura 2: Sub-bacias da Bacia Hidrográfica Tietê-Batalha, com as denominações dos seus principais afluentes. Fonte: http://www.biota.org.br/info/saopaulo/bacias	29
Figura 3: Mapa pedológico da Bacia Tietê - Batalha (UGHRI 16).....	31
Figura 4: O reservatório de Promissão e o limite da área das coletas. Em destaque as barragens de Promissão (esquerda) e Ibitinga (direita).....	34
Figura 5: Pontos selecionados para coleta em cada margem do reservatório, bem como as UHE de Promissão e de Ibitinga. Sem escala.	37
Figura 6: Procedimento das coletas de água.	40
Figura 7: Armazenamento dos frascos com amostras de água.....	40
Figura 8: Coleta de sedimentos utilizando a draga de Van Veene.	41
Figura 9: Acondicionamento dos sedimentos coletados.	42
Figura 10: Amostras de sedimentos armazenadas em recipiente térmico.	42
Figura 11: Valores de DBO (mg L^{-1}) das análises de água e o limite, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005.	51
Figura 12: Valores de DQO (mg L^{-1}) das análises de água.....	52
Figura 13: Valores de nitrato (mg L^{-1}) das amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.....	53
Figura 14: Valores de nitrogênio total (mg L^{-1}) nas amostras de água.....	54
Figura 15: Valores de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) nas amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.....	55
Figura 16: Valores do pH das amostras de água e os limites máximo e mínimo, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.....	56
Figura 17: Valores da condutividade ($\mu\text{S/cm}$) nas amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.....	57
Figura 18: Valores da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) das amostras de água.....	58

Figura 19: Valores de alumínio (mg kg^{-1}) dos Pontos 1 a 7 da primeira coleta e da segunda e o Valor Máximo Permitido (VMP).	59
Figura 20: Valores de chumbo (mg kg^{-1}) nos pontos 1 a 7 da primeira coleta, o Valor Máximo Permitido (VMP) e a concentração no reservatório de Promissão.....	61
Figura 21: Valores de cobalto (mg kg^{-1}) nos pontos 1 a 7 da primeira coleta.....	62
Figura 22: Valores de cobre (mg kg^{-1}) nos pontos 1 a 7 da primeira coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP), as concentrações do reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.....	63
Figura 23: Valores de cromo (mg kg^{-1}) nos pontos 1 a 7 da primeira coleta, seu Valor Máximo Permitido (VMP), a concentração no reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.	64
Figura 24: Valores de ferro total (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta.....	65
Figura 25: Valores de manganês (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta.	66
Figura 26: Valores de níquel (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP) e a concentração no reservatório de Barra Bonita.	67
Figura 27: Valores de potássio (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP).	68
Figura 28: Valores de zinco (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP), a concentração no reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.	69
Figura 29: (a) Amostra de sedimento do Ponto 4, com coloração avermelhada, presença de conchas e aspecto barroso e quase inodoro. (b) Amostra de sedimento do Ponto 7, com coloração acinzentada, argiloso e odor forte e diferenciado dos demais.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação granulométrica dos sedimentos.....	7
Tabela 2: Concentração dos elementos traços em insumos agrícolas mais utilizados.....	8
Tabela 3: Padrões e valores orientadores do alumínio.....	11
Tabela 4: Padrões e valores orientadores do cádmio.	12
Tabela 5: Padrões e valores orientadores do chumbo.	14
Tabela 6: Padrões e valores orientadores do zinco.	15
Tabela 7: Padrões e valores orientadores do zinco.	17
Tabela 8: Padrões e valores orientadores do cromo.....	19
Tabela 9: Padrões e valores orientadores do cobre.....	20
Tabela 10: Padrões e valores orientadores do mercúrio.	23
Tabela 11: Resultados analíticos de metais das amostras de água das duas coletas realizadas.	46
Tabela 12: Resultados das análises dos parâmetros físico - químicos das amostras de água das duas coletas.	48
Tabela 13: Resultados analíticos de metais das amostras de sedimento das coletas realizadas.	49

LISTA DE SIGLAS

AA = Absorção atômica
AWWA = American Water Works Association
APHA = American Public Health Association
 $\mu\text{S/cm}$ = Microsiemens por centímetro
CBH-TB = Comitê de Bacia Hidrográfica Tietê Batalha
CESP = Companhia Energética de São Paulo
CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CCEM = Canadian Council of Ministers of the environment
CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT = Carbono Orgânico Total
DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO = Demanda Química de Oxigênio
DNPM = Departamento Nacional de Proteção Mineral
EH = Potencial redox
EMBRAPA = Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
EPA = Environmental Protection Agency
FIT = Ficha de Informação Toxicológica
 g/cm^3 = Grama por centímetro cúbico
GPS = Sistema de Posicionamento Global
IARC = Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDH = Índice de Desenvolvimento Humano
INMET = Instituto Nacional de Meteorologia
 mg g^{-1} = Miligrama por Grama
 mg L^{-1} = Miligrama por Litro
 mg kg^{-1} = Miligrama por Quilograma
N.D. = Não Detectável
MW = Megawatt
OD = Oxigênio Dissolvido
pH = Potencial Hidrogeniônico

SIGRH = Sistema Integrado de Gerenciamento dos Recursos Hídricos

UGHRI = Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

UHE = Usina Hidroelétrica

UNT = Unidade Nefelométricas de Turbidez

UTM = Unidade Transversa de Mercator

VM = Valor Máximo

VMP = Valor Máximo Permitido

WEF = Water Environment Federation

WHO = World Health Organization

Km² = Quilômetro Quadrado

RESUMO

O reservatório da usina de Promissão (SP) está localizado entre as barragens de Promissão e Ibitinga que, por sua vez, situam-se no rio Tietê vindo a compor a bacia hidrográfica Tietê-Batalha. Esta bacia recebe água de pequenos e médios afluentes que cortam várias cidades de porte diversificado, com e sem tratamento de efluentes domésticos e industriais. Além disso, banha uma extensa área com atividade pecuária e agrícola com usinas sucro energéticas e frigoríficos. Como esta bacia recebe afluentes de diversas áreas, está sujeita à contaminação de diversas fontes. Uma dessas fontes que gera preocupação à população e ao poder público é a que está relacionada com os sedimentos por metais tóxicos e potencialmente tóxicos. Dentro desse contexto, este trabalho verificou a qualidade da água e dos sedimentos no rio Tietê entre as barragens Promissão e Ibitinga. Os pontos de retirada de material para análise no reservatório foram localizados próximos às margens e a jusante dos afluentes selecionados, próximos à barragem de Promissão, resultando em sete pontos de amostragem. A primeira coleta ocorreu no mês de setembro e a segunda em dezembro de 2013. Analisaram-se doze metais na água e no sedimento bem como dez parâmetros físico-químicos na água. A técnica utilizada para análise de metais foi a espectrofotometria de absorção atômica. Resultados das análises de sedimento mostraram, que em todas as amostragens notou-se a presença sistemática dos elementos Fe, Al, Mg e Cr, com maiores concentrações nos pontos referentes ao córrego Barra Mansa e ao rio Dourado. Este último apresentou-se como área vulnerável a contaminação devido às concentrações obtidas em todos os elementos analisados. Os resultados de metais nos sedimentos foram comparados com as concentrações encontradas nos estudos realizados por Braz (2006), o qual fez análises em dois períodos, fevereiro e julho de 2000, e com o estudo realizado por Mortatti (2010) no reservatório de Barra Bonita, que efetuou amostragens de sedimento no período de março a junho de 2004. O uso de defensivos agrícolas é fator que potencialmente tem efeito na acumulação de metais pesados nos sedimentos. Os metais pesados apresentaram-se na sua maior parte inertes no sedimento, indicando pequeno risco de contaminação na maioria dos pontos analisados.

Palavras-chave: Qualidade ambiental; Análise de água; Análise de sedimento; Contaminação por metais; Bacia hidrográfica Tietê-Batalha.

ABSTRACT

The reservoir of Promissão (SP) is located between the Promissão and Ibitinga dams which, in turn, are located in the Tietê river thus making the Tietê - Batalha watershed. This watershed receives small and medium tributaries that pass through several cities of diverse size, with and without treatment of domestic and industrial sewage water. In addition, an extensive bathing area with farming, agriculture, alcohol plants, and frigorific. As this watershed receives tributaries from different areas, is subject to contamination from various sources. One such source that creates concern for the people and the government is related to the sediments by toxic and potentially toxic metals. In this sense, this study analyzed the quality of water and sediment in the Tietê River between Promissão and Ibitinga dams. The collections points of material for analysis were located near the shores and downstream of selected tributaries, closely to dam Promissão, resulting in seven sampling. The first collection occurred in September and the second in December 2013. Twelve metals in water and sediment were analyzed as well like ten physico-chemical parameters in water. The technique used for metal analysis was by atomic absorption spectrophotometry. Results of analyzes of sediment showed, for instance, that in all samplings noted the systematic presence of Fe , Al , Mg and Cr, with higher concentrations in the points related to stream Barra Mansa and Rio Dourado. The latter appeared as a critical area of contamination due to concentrations from all elements analyzed. The results of metals in sediments were compared with the concentrations found in studies conducted by Braz (2006), which analyzes made in two periods, February and July 2000, conducted by Mortatti (2010) in Barra Bonita reservoir, which held sediment samples from March to June 2004. The use of pesticides is a factor that potentially has an effect on the accumulation of heavy metals in sediments. Heavy metals showed up for the most part inert in the sediment, indicating little contamination risk in most points analyzed.

Keywords: Environmental quality; Water analysis; Analysis of sediment contamination by metals; Tietê - Batalha watershed.

1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas e sedimentos dos rios, lagos e mares estão intimamente ligadas à ação antropogênica que produz diversas fontes poluidoras, a saber: efluentes industriais, domésticos e fontes difusas, como agrícolas, pecuárias, urbanas e aquelas devido ao transporte rodoviário (CETESB, 1999). Todas estas fontes, carregadas de elementos poluentes, podem, de uma forma direta ou indireta, ser carregadas aos cursos de água e desaguar em reservatórios maiores que, com menor velocidade hidrodinâmica, ficam depositadas nos sedimentos ou então no próprio meio líquido.

Por sedimento entende-se como sendo o material, geralmente finamente dividido, que se encontra em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos. Os sedimentos são constituídos por partículas minerais (inorgânicas) e orgânicas (geralmente de matéria vegetal não decomposta ou em decomposição que se denominada húmus). A parte mineral dos sedimentos é composta principalmente por silicatos minerais que possuem grande variedade estrutural e que podem adsorver cátions diversos: Al^{3+} , H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , entre outros, inclusive metais pesados. A parte orgânica dos sedimentos é constituída de proteínas, ligninas e carboidratos poliméricos, insolúveis na água, não oxidados ou parcialmente oxidados e que possuem na cadeia polimérica inúmeros radicais benzênicos, fenólicos e ácidos carboxílicos e que, dependendo de alguns fatores físico-químicos como o pH, podem apresentar afinidade muito grande com os cátions de metais pesados de tal forma que podem extraí-los da água que passa através deles por meio de processo de troca iônica. Daí os sedimentos serem de grande importância ambiental porque são os locais onde se depositam muitos compostos químicos, especialmente metais pesados e compostos orgânicos (BAIRD, 2002).

Devido a sua alta capacidade de adsorção e absorção de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos, os sedimentos são muito úteis no monitoramento e na determinação dos principais pontos de entrada destes poluentes em um reservatório (BAIRD, 2002). Aliado a isso e ao fato de que a adsorção/absorção ocorre com o tempo, pode haver acúmulo de compostos tóxicos nestes sedimentos o que torna a análise muito útil na avaliação da saúde deste ambiente.

Os metais estão presentes na natureza e são distribuídos de maneira a suprir as necessidades para manutenção da vida. Existem cerca de vinte metais, ou de elementos atuando como estes, que são considerados tóxicos para os humanos, dentre eles o mercúrio, cádmio, chumbo, arsênio, manganês, titânio, cromo, níquel, selênio, berílio, cobalto, molibdênio, estanho, tungstênio e vanádio. Alguns são mais estudados no ponto de vista toxicológico devido a maior frequência de uso pelas indústrias.

Os metais reagem com macromoléculas, com ligantes difusores e com ligantes de membranas, podendo conferir lhes a propriedade de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (TAVARES, 1992).

Nos reservatórios, a variação de algumas propriedades físico-químicas como pH, presença de outros cátions metálicos, salinidade e agentes quelantes, podem provocar a dissorção dos cátions metálicos tóxicos dos sedimentos e que podem se comportar como uma nova fonte de poluição que pode ser transferida para as plantas e peixes do reservatório (SOARES et al., 1999). Esse fato, sem dúvida, gera preocupação à população e ao poder público.

Nesse contexto, este trabalho verificou a qualidade da água e dos sedimentos dando ênfase aos metais tóxicos e potencialmente tóxicos provenientes de afluentes que abastecem o reservatório de Promissão (SP). O reservatório da usina de Promissão (SP) localiza-se entre as barragens de Promissão e Ibitinga, situadas no rio Tietê e compõe a bacia hidrográfica Tietê-Batalha. Este rio recebe água de pequenos e médios afluentes que cortam várias cidades de porte diversificado, com e sem tratamento de efluentes domésticos e industriais. Os pontos de retirada de material para análise no reservatório foram localizados próximos às margens e a jusante dos afluentes reconhecidos como sendo os principais, próximos à barragem de Promissão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Monitoramento e avaliação de contaminantes em sedimentos não é exatamente um tema novo. Os sedimentos, tanto de lagos, oceanos e rios, são indicadores ambientais muito importantes na avaliação e monitoramento da saúde ambiental. Prova disso é a grande quantidade de trabalhos técnicos e científicos sobre este tema encontrados no Brasil. Pode-se citar sem esforço muitos trabalhos em língua portuguesa sobre o tema, como o de Wanilson e colaboradores (WANILSON et al., 2006). Estes autores estudaram o efeito temporal de elementos-traço em sedimentos do estuário Cubatão-Santos. As principais conclusões apontaram que os sedimentos do sistema alcançaram níveis de concentração multi-elementar que podem afetar o equilíbrio do ecossistema local; o mercúrio (Hg) apresentou a maior dispersão nos sedimentos e foi evidenciada a importância de análises sazonais para futuros monitoramentos da qualidade dos sedimentos e que metais geoquimicamente anômalos, como cádmio (Cd), crômio (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), manganês (Mn), chumbo (Pb) e zinco (Zn), são altamente recomendáveis para investigações futuras quanto ao risco à biota. Outro trabalho não menos importante foi desenvolvido por Hortellani e colaboradores (HORTELLANI et al. 2008). Muito parecido com o anterior, mas que teve como objetivo descrever uma avaliação da contaminação dos sedimentos aquáticos provenientes do estuário Santos-São Vicente e da baía de Santos por alguns elementos metálicos, com a indicação das áreas mais críticas em relação à contaminação através da avaliação quimiométrica e normalizada com o alumínio (Al).

Como a análise de sedimentos não é incomum, também não é incomum estudos feitos nas bacias hidrográficas do rio Tietê, como por exemplo, o estudo de comparação de sedimentos do reservatório de Billings e das Usina Hidrelétricas de Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão quanto à capacidade de complexação do cobre e cádmio e posterior correlação com algumas quantidades físico-químicas, como pH e COT (Carbono Orgânico Total) (BORGES et al., 2007). Neste trabalho concluiu-se que os sedimentos naturais do reservatório Billings e das usinas hidrelétricas funcionam como barreiras efetivas na fixação dos elementos cobre e cádmio e que a boa afinidade apresentada pelos sedimentos indica a possibilidade do seu uso na fixação de metais em ambientes contaminados.

Também não faltam trabalhos que correlacionam a contaminação de sedimentos com a contaminação de animais, como é o caso do trabalho de Campagna e colaboradores (CAMPAGNA et al., 2008) no qual o objetivo foi analisar a toxicidade dos sedimentos do Rio Monjolinho em São Carlos (SP) com relação ao desenvolvimento de algumas espécies de peixes, concluiu-se que os sedimentos influenciam o crescimento e desenvolvimento dos organismos e que os sedimentos apresentaram maior toxicidade no período chuvoso. Outro exemplo de trabalho é o desenvolvido por Ferreira e colaboradores (FERREIRA et al., 2010) que analisaram metais pesados na água, sedimentos e nas quantidades presentes nos órgãos da Garça-da-Noite, na baía de Sepetiba (RJ) e que teve como conclusão a comprovação da contaminação do sedimento que apresentou elevado índice de metais pesados quando comparados à água e que este acúmulo está sendo levado à Garça-da-noite.

Mais recentemente em um trabalho de Chiba et al. (2011), analisou-se a ocorrência espacial e temporal de metais pesados nas amostras de água e sedimento da sub-bacia do sudeste do Brasil, no município de em São Carlos (SP). Observou-se que existem diferenças sazonais significantes na distribuição dos metais na água, mas não existem diferenças para o sedimento, sendo que na estação chuvosa a água superficial apresentou altos índices de Cr, Ni, Pb e Cd, enquanto na estação seca, altos índices de Zn e Ni; e a fonte contaminante provavelmente difusa deve-se a produtos como baterias e lâmpadas fluorescentes, cuja descarga nos lixões pode contaminar os corpos de água da região na estação chuvosa. Devido a queimadas provenientes da colheita de cana-de-açúcar, altos níveis de Zn foram encontrados nos sedimentos coletados na estação de seca.

Braz (2006) realizou um estudo comparativo da qualidade dos sedimentos dos reservatórios de rio Tietê, que se assemelha com o presente estudo. Os metais analisados foram Cu, Cd, Cr e Zn e as coletas foram realizadas em dois períodos diferentes, da mesma forma que o presente estudo, sendo que a primeira coleta foi no mês de fevereiro de 2000, representando o período chuvoso e a segunda coleta em julho do referido ano, representando o período de estiagem. A conclusão foi que no reservatório de Promissão não foram encontrados evidências de impactos. Os valores encontrados foram comparados aos achados nas análises dos mesmos metais

realizadas neste estudo, com a finalidade de verificar se houve alteração, na visão geral do reservatório, neste período de treze anos.

Mortatti et al. (2010) realizou um estudo de metais em uma área próxima a área do presente estudo, possibilitando a comparação entre os resultados para a verificação das concentrações de alguns elementos em comum. O autor avaliou a distribuição dos metais pesados Cr, Cu, Ni, Zn e Pb nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê, desde a nascente até a barragem de Barra Bonita. As coletas foram realizadas no período de março a junho de 2004, utilizando uma draga manual. Foram utilizados para as análises químicas dos metais pesados a técnica multielementar ICP OES (Espectrometria de Emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente), o qual permitiu identificar elevadas concentrações de Zn, classificada como contaminação forte e de Cr como contaminação moderada/forte. Verificou também que cerca de 60% do Zn extraído se mostrou biodisponível, enquanto que 40% do Cr está disponível. O autor determinou as classes de poluição dos sedimentos de fundo em função do cálculo do índice de geoacumulação em cada estação de amostragem. Concluiu-se que esses valores são provenientes dos efluentes domésticos, agrícolas e industriais, principalmente devido às influências da grande metrópole de São Paulo. O reservatório de Promissão está à jusante de Barra Bonita e mais distante da grande São Paulo, fato que pode ser observado nos resultados das coletas, assim como o reflexo da proximidade com a capital do estado é demonstrado na concentração dos metais nos sedimentos.

Somados a estes trabalhos e muitos outros não relacionados aqui, é que este projeto tem muita relevância para verificação da contaminação dos sedimentos e água com metais tóxicos na bacia Tietê-Batalha.

2.1 Sedimentos como indicadores ambientais

O sedimento de fundo é definido por Mudroch e Macknight (1991) como todo material particulado, de composição variada devido à diferenciação por formas, tamanhos e composição química distintas, que é transportado pela água e acumulado nos vales do sistema de drenagem. Sua formação é constituída por frações de águas intrínsecas, material inorgânico como rochas e partículas provenientes de erosão; ou mesmo da própria composição da crosta terrestre, material orgânico e material de

ascendência antropogênica. A fração de material orgânico é de suma importância, pois este possui a característica de absorção e de biodisponibilidade de muitos contaminantes.

Os sedimentos são importantes indicadores de problemas ambientais por refletirem a qualidade corrente do sistema aquático, além de desempenharem papel de carreadores e de futuros poluentes, pois os metais se fixam de maneira que podem ser ressolubilizados para a água quando encontram condições ambientais favoráveis.

De acordo com o relatório da CETESB (2008) sobre a Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, ao analisar sedimentos de reservatórios pode-se verificar dois tipos de fontes de contaminação. A primeira fonte é denominada autóctone, ou seja, material de origem vegetal ou animal produzido no próprio ambiente aquático (meio natural). A segunda fonte é denominada alóctone, isto é, quando o sedimento é constituído de material introduzido no ambiente aquático por meio de despejos, carreamentos ou arraste por água de chuva. Baixas concentrações de matéria orgânica no sedimento estão relacionadas às fontes autóctones, da mesma forma que elevadas concentrações indicam possivelmente fontes alóctones.

Fatores como pH, teor de matéria orgânica, teores de Fe, Al e Mn, tipo de solo, textura e composição das argilas, reações de complexação, atividades microbianas, temperatura e o potencial redox, influenciam no comportamento dos metais no solo (BERTONCINI & MATTIAZZO, 1999). Define-se como potencial redox (EH) uma medida *in situ* que se faz para avaliar a transferência de elétrons entre as espécies químicas em sedimentos e água (CETESB, 2009).

A função de adsorção e retenção do sedimento é influenciada pelo tamanho de suas partículas formadoras, de maneira que as menores partículas conseguem agregar maiores concentrações de nutrientes e contaminantes. Os sedimentos possuem classificação granulométrica, conforme Tabela 1. Para realizar a sua caracterização química, que determina a concentração dos poluentes, deve-se levar em conta a fração total dos sedimentos.

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos.

CLASSIFICAÇÃO	Ø	Diâmetro (mm)
Areia muito grossa	1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

Fonte: Resolução CONAMA nº 454 de novembro de 2012 (modificada).

Ø = ângulo de atrito interno do solo

Elevadas quantidades de silte e argila na amostra significam a possibilidade de se encontrar contaminantes que permitam a verificação da qualidade do sedimento daquele corpo hídrico; e dependendo do aspecto temporo-espacial, essa amostra permite averiguar se as contaminações são recentes ou pretéritas (CETESB, 2008).

2.2 Insumos agrícolas

Entendem-se como insumos agrícolas os produtos que os variados tipos de culturas, criações e produções necessitam para se desenvolver e alcançar bons índices de aproveitamento para o agricultor. São utilizados principalmente para aumentar os nutrientes e corrigir o pH do solo e para proteger as culturas de pragas.

Os insumos agrícolas podem ser de três tipos: biológicos, químicos ou mecânicos. Os que desencadeiam maiores impactos para o meio ambiente e refletem na contaminação de sedimentos são os insumos químicos, que compreendem os fertilizantes, micronutrientes, agrotóxicos, calcários, pesticidas, fertilizantes de baixa solubilidade, entre outros.

Segundo Tavares e Carvalho (1992), as principais fontes de contaminação por metais envolvem as atividades antrópicas como: o uso de pesticidas, de fertilizantes e da água de irrigação na agricultura, as emissões de particulados provenientes da

combustão veicular, de carvão e de óleos, a incineração de resíduos urbanos e industriais, além das atividades de mineração, entre outras.

A Tabela 2 ilustra a concentração de elementos traços em alguns insumos agrícolas mais utilizados.

Tabela 2 - Concentração dos elementos traços em insumos agrícolas mais utilizados.

ELEMENTOS	Fertilizante fosfatado	Calcário	Fertilizante nitrogenado	Esterco	Pesticida
	mg kg ⁻¹			g kg ⁻¹	
Cádmio (Cd)	0,1-170	0,04 -0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	***
Chumbo (Pb)	7-225	20-1250	2 - 1450	6,6 - 3500	600
Cobalto (Co)	1 - 12	0,4-3,0	5 - 12	0,3-24	***
Cobre (Cu)	1-300	2-125	1 -15	2 - 60	120 - 500
Crômio Total (Cr)	66-245	10 - 15	3 - 19	5,2-5,5	***
Manganês (Mn)	40 - 2000	40 - 1200	***	30-550	***
Níquel (Ni)	7 - 38	10 - 20	7-38	7,8-30	***
Zinco (Zn)	50 -1450	10 - 450	15 - 342	15-250	13-250

Fonte: Guilherme et al., 2005.

Em ambientes aquáticos, os elementos traços costumam estar dissolvidos na coluna d'água e nos sedimentos, de forma que argilas e partículas orgânicas os retêm, agindo como transportadoras de contaminantes no sistema aquático (Windom et al.,2002).

2.3 Os Metais Tóxicos e Potencialmente Tóxicos

Entende-se por resíduo tóxico aqueles que podem causar prejuízos à saúde do homem e de outros seres vivos. Os resíduos tóxicos de interesse principal são os metais denominados de pesados, pesticidas organoclorados e os solventes orgânicos de Bifenilos Policlorados, conhecidos como PCBs (BAIRD, 2002).

Muitas vezes o conceito de metal pesado é generalizado para os demais existentes na natureza. Metais pesados são entendidos como aqueles que possuem alta massa específica, ou seja, superior a 5 g/cm^3 .

Os primeiros metais identificados possuíam as propriedades de toxicidade e de bioacumulação; e por isso tal denominação se estendeu para os demais que tivessem tais características (Tavares et al., 1992). O conceito evoluiu e dividiu-se em mais categorias: os metais leves e os metais traços. Enquadram-se como metais leves os que possuem densidade inferior a 5 g/cm^3 e aos metais traços os que estão em abundância natural.

Segundo BELLUTA et al. Ivalde (2008) os metais potencialmente tóxicos têm como fontes principais os pesticidas, representados pelo cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), os fertilizantes pelo cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn); e a queima de combustíveis fósseis representados pelo chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu) dispersos na atmosfera. Todos são lixiviados para os corpos de águas e se depositam nos sedimentos, fato que ocorre também com os resíduos de tintas, de baterias e lubrificantes.

Os metais possuem as propriedades de bioacumulação e biomagnificação, que se encarregam de transformar concentrações conhecidas como normais em concentrações tóxicas ao homem e a biota; e seus efeitos permanecem ao longo do tempo, mesmo após cessar as emissões (TAVARES et al., 1992). Alguns representam maiores riscos ambientais como o mercúrio, chumbo, arsênio e cádmio, devido à frequência de uso industrial e a alta toxicidade.

No caso do presente estudo e dado os seus objetivos, os metais tóxicos e potencialmente tóxicos que foram analisados são: Al, Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni e K. Exceto o K, todos os demais são muito conhecidos como tóxicos em um dado nível de concentração. O potássio está na relação exatamente pela característica da região: sucro energética. O uso indiscriminado de adubos químicos e fertirrigação com vinhaça pode elevar os níveis de potássio tanto na água da bacia como nos sedimentos.

2.3.1 Alumínio (Al³⁺)

Encontrado na natureza na forma de óxidos e silicatos, o alumínio é um metal não nobre e altamente oxidável, também conhecido como elemento de constituição, devido a abundante presença em rochas e minerais (PIVELI & KATO, 2006). Cerca de 8% do solo da Terra é constituído de alumínio impuro, na forma de criolita; que são fluoretos de alumínio de sódio, bauxita; que são hidróxidos de alumínio com argila ou ainda na forma de granitos e outros sais silicatados e oxigenados (THEODORE et al, 2005).

A região Norte do Brasil detém cerca de 94% de toda a produção, deixando o país em 3º lugar no ranking mundial. É utilizado na indústria de eletroeletrônicos, automobilística, construção civil, na fabricação de latas de bebidas e utensílios domésticos, entre outros. Os sais de alumínio são também muito empregados como coagulantes no tratamento da água para reduzir matéria orgânica, cor, turbidez e microrganismos (FIT - CETESB, 2012).

O alumínio é chamado de micronutriente, pois, juntamente com o Cu, Mn, Co e Zn, possuem importante papel na nutrição das plantas. É liberado no ambiente por processos naturais como erosões naturais no solo, mineração, atividade agrícola, combustão de carvão e gases vulcânicos; o alumínio fica disponível em forma de material particulado.

Segundo a CETESB, as concentrações de alumínio dissolvido na água dependem de fatores físicos, químicos e geológicos e podem ocorrer de diversas formas. Em águas ácidas, por exemplo, as concentrações de alumínio aumentam, podendo chegar a valores acima de 90 mg L⁻¹, de modo que em águas neutras as concentrações permanecem na faixa de 0,001 e 0,05 mg L⁻¹ (AZEVEDO, 2003).

A Tabela 3 apresenta os valores máximos permitidos deste elemento para variados meios de ocorrência.

Tabela 3 - Padrões e valores orientadores do alumínio.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo de floresta	0,2 mol/m ³	Limite crítico	WHO, 2000
Água potável	0,2 mg/L	Padrão organoléptico	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	200 µg/L	VMP (organoléptico)	
	5000 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	5000 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	200 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,1 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,2 mg/L	VM (classe 3)	357/2005
Águas salinas ¹	1,5 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
			357/2007
Águas salobras ¹	0,1 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA 357/2008

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹ alumínio dissolvido; VMP = Valor máximo Permitido; VM= Valor Máximo.

O homem excreta todo o alumínio absorvido através da urina, restando no organismo em torno de 30 mg. Se o indivíduo aumenta a sua exposição ao elemento, aumenta também os processos de absorção e conseqüentemente os de eliminação. O fígado, os ossos e o cérebro são os principais órgãos afetados pela intoxicação por alumínio, ocorrendo, principalmente, alteração das funções renais (SBNPE, 2002).

2.3.2 Cádmiio (Cd⁴⁸)

O cádmio é um elemento que se encontra na natureza associado ao cobre, chumbo e sulfetos de minério de zinco. Sua utilização envolve desde a indústria de reatores nucleares, componentes eletrônicos, baterias recarregáveis, pilhas, aço inoxidável, até em pigmentação de plásticos. Suas fontes naturais principais são através do intemperismo de rochas sedimentares, erosões de rochas fosfáticas, atividades vulcânicas, e as fontes antrópicas são provenientes de atividade de mineração, disposição inadequada de equipamentos como pilhas e baterias, fertilizantes fosfatados, entre outras (FIT - CETESB, 2012). Indústrias de ferro e aço podem volatilizar e emitir o

cádmio em forma de vapor devido à alta temperatura em que trabalham, representando uma fonte de emissão.

A forma principal que se apresenta na atmosfera é em óxido de cádmio e na água em forma alguns sais que podem ser solubilizados e adquirirem mobilidade. Já nos sedimentos estão em formas não solúveis ou de difícil mobilidade. Se adsorvidas em argilas ou material orgânico podem entrar na cadeia alimentar e se bioacumularem em plantas aquáticas, crustáceos, peixes e mamíferos. A disponibilidade do metal em sedimentos está ligada diretamente ao pH, na relação de quanto maior for a acidez, maior será a disponibilidade (AZEVEDO & CHASIM, 2003). A Tabela 4 exibe os padrões e valores orientadores do cádmio.

Tabela 4 - Padrões e valores orientadores do cádmio.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	1,3 mg/kg*	Valor de prevenção	
	3 mg/kg*	VI cenário agrícola -APMax	CONAMA
	8 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	20 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,005 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	5 µg/L	VMP (consumo humano)	
	50 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	10 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	5 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,001 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,01 mg/L	VM(classe 3)	357/2005
Águas salinas ¹	0,005 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	0,04 mg/L	VM (classes 2)	357/2007
Águas salobras ¹	0,005 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	0,04 mg/L	VM (classes 2)	357/2008

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: * = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; = Valor máximo Permitido, VM= Valor Máximo, LMT= Limite Máximo de Tolerância.

As principais fontes de exposição a esse metal são através de consumo de alguns alimentos como carne, peixes e ovos e do hábito de fumar, devido ao acúmulo natural do cádmio nas folhas de tabaco. Níveis elevados podem causar pneumonite química e edema pulmonar. Na Tabela 3 estão os valores orientadores do cádmio nos diferentes meios naturais.

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o cádmio e seus compostos são classificados como Grupo 1, ou seja, cancerígenos para o ser humano, com base na ocorrência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória (IARC, 2000).

2.3.3 Chumbo (Pb^{82})

O chumbo é um dos metais mais conhecidos, possui coloração cinza azulado está disponível em quantidades pequenas na crosta terrestre. Tem como fonte primária o sulfeto de chumbo e é comercializado de várias formas como ligas, metal e compostos químicos, como óxidos, por exemplo (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

A principal fonte antropogênica de emissão de chumbo são as fábricas de baterias. Os particulados menores possuem alta mobilidade atmosférica, podendo ser transportados para longas distâncias. A Tabela 5 apresenta os padrões e valores orientadores do chumbo de acordo com a CETESB (2012).

Tabela 5 - Padrões e valores orientadores do chumbo.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Ar	0,5 µg/m ³	Valor orientador - MGA	WHO, 2000
	1,5 µg/m ³	Valor Referência ¹	CETESB,1999
Solo	72 mg/kg*	Valor de Prevenção	
	180 mg/kg*	VI cenário agrícola - APMax	CONAMA
	300 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	900 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,01 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	10 µg/L	VMP (consumo humano)	
	100 µg/L	VMP (dessedentação de animais)	CONAMA
	5000 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	50 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces	0,01 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,033 mg/L	VM (classes 3)	357/2008
Águas salinas	0,01 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	0,21 mg/L	VM (classes 2)	357/2009
Efluente ²	0,5 mg/L	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: MGA= Média geométrica Anual; * = peso seco; APMAX = Área de Proteção Máxima; VMP = Valor máximo Permitido, VM= Valor Máximo, LMT= Limite Máximo de Tolerância; ¹= média trimestral para partículas Totais em Suspensão; ²= chumbo total.

Encontram-se dispostos nas camadas superiores dos solos devido à precipitação atmosférica e dissolvidos nas águas; tendo como fonte principal os lançamentos de efluentes sem tratamento de siderúrgicas. Os produtos das indústrias de cosméticos, principalmente de batons, também representam perigo, pois as partículas de chumbo inorgânico podem ser absorvidas pela pele.

As principais vias de contato com o chumbo são orais e inalatórias, podendo afetar todos os órgãos, em especial o Sistema Nervoso Central. As crianças são mais suscetíveis aos efeitos do chumbo que os adultos.

2.3.4 Cobalto (Co²⁷)

O Cobalto é encontrado na natureza associado a outros minérios, como o cobre e a prata. Muito utilizado em ligas metálicas, o Co também é empregado como pigmentos das indústrias de vidro e de cerâmica. Naturalmente, pode ser encontrado nas rochas, nas águas, animais e plantas.

As fontes antropogênicas de emissão do composto são: queimada de combustíveis bio-sólidos e de fertilizantes, fundição de minério e processos industriais. Trata-se de um mineral de forte adsorção e baixa mobilidade. O homem fica exposto ao cobalto através de alimentos, sendo que também pode ocorrer uma exposição aguda se o elemento for inalado, causando doenças pulmonares. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cobalto e seus compostos no Grupo 2B – possíveis cancerígenos para o ser humano (CETESB, 2012). A Tabela 6 apresenta os padrões e valores orientadores do chumbo de acordo com a CETESB (2012).

Tabela 6- Padrões e valores orientadores do zinco.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	25 mg/kg*	Valor de prevenção	
	35 mg/kg*	VI cenário agrícola -APMax	CONAMA
	65 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	90 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,05 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,2	VM (classe 3)	357/2005
Água subterrânea	50 µg/L	VMP (irrigação)	CONAMA
	1000µg/L	VMP (dessedentação de animais)	396/2008

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: * = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido, VM= Valor Máximo.

2.3.5 Zinco (Zn³⁰)

O zinco é um dos elementos mais comuns da composição da crosta e pode ser encontrado no solo, na água na atmosfera e nos alimentos. Sua forma metálica possui coloração branca azulada e possui como características o brilho, a facilidade de deformação, o baixo ponto de fusão e se reduzida a pó, constitui-se de material

explosivo. Utilizado fortemente na indústria automobilística e de eletrodoméstico, além de ser usada em ligas metálicas, na fabricação de borrachas e tintas na forma de óxidos (ZnO) e como fertilizantes agrícolas na forma de sulfato de zinco (ZnSO_4). Está presente também na indústria cosmética e farmacêutica (AZEVEDO & CHAMSIN, 2003).

A principal emissão natural desse elemento é por erosão e as formas de emissões antrópicas são pelas atividades de mineração, indústria metálica, combustão de carvão, incineração de resíduos e uso de fertilizantes e defensivos agrícolas que contenham zinco em suas fórmulas. O metal pode ser transportado e distribuído em forma de partículas no ar atmosférico e o teor em solo, segundo a CETESB o teor em solo geralmente está em torno de 300 mg kg^{-1} de peso seco, no sedimento de até 100 mg kg^{-1} de peso seco e na água superficial é inferior a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

As formas de exposição humana são por vias inalatória ou oral. A inalação de fumo de zinco em altas concentrações pode causar a febre do fumo metálico e se a exposição for contínua pode causar gastroenterite, irritação pulmonar, entre outros (FIT-CETESB, 2012).

É um metal essencial ao desenvolvimento humano, mas da mesma forma que a ingestão aguda de alimentos ou água contendo zinco pode causar vômitos e cólicas, a deficiência dele pode causar doenças imunológicas, retardo no crescimento e dermatite. A Tabela 7 mostra as principais referências de valores orientadores para o zinco.

Tabela 7: Padrões e valores orientadores do zinco.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	300 mg/kg*	Valor de prevenção	
	450 mg/kg*	VI cenário agrícola -APMax	CONAMA
	1000 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	2000 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	5 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	5000 µg/L	VMP (consumo humano) ²	
	2400µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	2000 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	5000 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,18 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	5 mg/L	VM (classe 3)	357/2005
Águas salinas ¹	0,009 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	0,12 mg/L	VM (classe 2)	357/2005
Águas salobras ¹	0,09 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	0,12 µg/L	VM (classes 2)	357/2005
Efluentes ¹	5 mg/L	Padrão de lançamento	CONAMA 430/2011

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹ = Zinco total; ² = Efeito organoléptico; * = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo.

2.3.6 Crômio (Cr²⁴)

É um metal acinzentado e não é encontrado na forma livre na natureza e sim obtido após processamento industrial de minérios. Resistente à corrosão, o crômio é um metal que possui diferentes estados de oxidação, denominados de bi (II), tri (III) e hexavalentes (IV). As formas mais estáveis são o tri e o hexavalente, sendo mais utilizados em curtumes, fabricação e pigmentos de tintas e preservação de madeiras. Utilizam a forma metálica na fabricação de ligas e na construção civil, por serem resistentes e não se desgastarem. Pode ser encontrado na natureza em rochas, na água, em poeiras vulcânicas, nos animais e nas plantas. No solo sua concentração é baixa, estando na faixa de 2 a 60 mg kg⁻¹ e em condições naturais, ou seja, onde não

ocorreu contaminação antrópica, o teor de crômio no ar é de $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e na água de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (AZEVEDO, 2003). Na água ele se deposita e se agrega em sedimentos e pode ainda ser acumulado em espécies aquáticas.

A toxicidade do crômio depende do seu estado de oxidação e alguns valores estão mostrados na Tabela 8. O contato humano ocorre geralmente por inalação de ar contaminado, nas fábricas de cimento e galpões de soldagens. Se ingerido em doses altas, pode causar falência renal. Podemos citar como exemplo da toxicidade do crômio hexavalente (Cr^{6+}) o problema enfrentado pela população da cidade de Hinkley, EUA, na qual a empresa Pacific Gas e Electric foi responsabilizada pelo vazamento de uma solução que continha Cr utilizada para evitar a corrosão das tubulações de fornecimento de gás em 1994. O vazamento contaminou o lençol freático utilizado pela população da referida cidade.

O ser humano precisa do crômio para a manutenção do metabolismo de proteínas e glicose, mas em pequenas doses que podem ser supridas por alimentos e água.

Tabela 8: Padrões e valores orientadores do crômio.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente Crômio			
trivalente	1,0 mg/L	VM Padrão de lançamento	CONAMA 430/2011
Crômio hexavalente	0,1 mg/L		
	75 mg/kg*	Valor de prevenção	
	150 mg/kg*		CONAMA
Solo	300 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	400 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,05 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
	50 µg/L	VMP (consumo humano) ²	
Água subterrânea ¹	1000 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	100 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	50 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces	0,05 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	0,05 mg/L	VM (classe 2)	357/2005
Águas salinas	0,05 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	1,1 mg/L	VM (classe 2)	357/20075
Águas salobras	0,05 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	1,1 mg/L	VM (classes 2)	357/2005

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹ = crômio (III) + (VI); * = peso seco; APM_{ax} = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido, VM= Valor Máximo.

2.3.7 Cobre (Cu²⁹)

O cobre apresenta-se como um metal maleável, com grande distribuição na natureza em forma de sulfetos, arenitos, carbonatos e cloretos. É utilizado na agricultura, como algicida em tratamento de água, nas indústrias de tecido, fabricação de moedas, tubulações de água quente, fios, entre outras.

Presente, naturalmente, na atmosfera através de dispersão pelo vento ou erupções vulcânicas. As fontes antrópicas desse elemento são mineração, queima de carvão como energia, incineração de resíduos e fundição. As partículas presentes no ar sofrem a deposição e podem ser arrastadas pelas águas pluviais para os corpos d'água. As formas solúveis de cobre encontradas na água são Cu²⁺, Cu (HCO₃) e Cu(OH)₂.

O homem necessita do cobre em pequenas quantidades, que se ultrapassadas podem; dependendo da dose, causar vômitos, problemas renais, sendo as crianças as mais sensíveis. A exposição a fumos e poeiras de cobre podem causar irritações oculares, no sistema respiratório e náuseas. A Tabela 9 apresenta os padrões e valores orientadores do cobre de acordo com a CETESB (2012).

Tabela 9: Padrões e valores orientadores do cobre.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente ¹	1,0 mg/L	VM Padrão de lançamento	CONAMA 430/2011
Solo	60 mg/kg*	Valor de prevenção	
	200 mg/kg*	VI cenário agrícola-APMax	CONAMA
	400 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	4600 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	2 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	2000 µg/L	VMP (consumo humano)	
	500 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	200 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	1000 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces	0,009 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,013 mg/L	VM (classe 3)	357/2005
Águas salinas	0,005 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	7,8 µg/L	VM (classe 2)	357/20075
Águas salobras	0,005 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	7,8 µg/L	VM (classes 2)	357/2005

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹= cobre dissolvido; * = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido, VM= Valor Máximo.

2.3.8 Ferro (Fe²⁶)

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, e juntamente com o níquel, constituem a maior parte do núcleo da terra. Possui coloração branca

prateada se estiver na forma pura e acinzentada se estiver em na forma de compostos. É encontrado na natureza em forma de piritas e hematitas.

Fez-se presente na evolução humana, desde a antiguidade, passando pela Revolução Industrial até a atualidade. É altamente explorado por ser um metal barato, resistente, formador de ligas metálicas presentes no aço inoxidável. A construção civil utiliza o ferro na fabricação de estruturas metálicas e industrial, na fabricação de eletrônicos, eletrodomésticos, ferramentas, etc. O ferro também é responsável pela oxigenação nos mamíferos, transporte de elétrons nas plantas e nos animais. É um metal susceptível ao clima, pois em lugares úmidos ele se oxida em óxido férrico hidratado, conhecido como ferrugem. Tornam-se tóxicos se presente em grandes quantidades, da mesma forma que alterações de sua concentração nos organismos podem causar anemia.

A resolução CONAMA nº344/2004 não apresenta os valores máximos permitidos para o ferro.

2.2.8 Mercúrio (Hg⁴⁰)

O mercúrio é um metal incomum na crosta terrestre, mas que pode se liberar por meios naturais como erosões e atividades vulcânicas, ou por meios artificiais, através das atividades antrópicas como a mineração. Existem três formas de mercúrio que são encontradas naturalmente no ambiente e que possuem propriedades e usos diferenciados: compostos orgânicos de mercúrio, os inorgânicos e o mercúrio metálico.

O mercúrio metálico é a forma que mais é emitida para o ar por possuir estabilidade, o que o faz permanecer na atmosfera, podendo ser transportado para longe e posteriormente se depositar na forma de mercúrio solúvel, retornando à superfície através das precipitações. Na água ele pode ser metalizado por microrganismos presentes nos sedimentos, que o transformam em metilmercúrio (MeHg), forma que pode se bioacumular em animais, entrando para a cadeia alimentar (FIT-CETESB, 2012).

Esse elemento é utilizado em termômetros, lâmpadas fluorescentes, amálgamas odontológicas e em alguns processos industriais. Os compostos inorgânicos são utilizados na produção de substâncias químicas e em processos industriais; e

finalmente os orgânicos, que são os mais tóxicos devido às suas formações com o carbono, principalmente os de cadeia curtas metil, etil e propil.

De acordo com Azevedo (2003), os sais de mercúrio mais importantes são: cloreto de mercúrio (HgCl_2); cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), utilizado como purgativo e vermífugo; fulminato de mercúrio $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, empregado como detonador em explosivos, e sulfeto de mercúrio (HgS), pigmento vermelho utilizado até a metade do século XX.

Alguns fatores como a drenagem superficial dos solos e o pH o influenciam na distribuição do elemento no solo. As formas metálicas e iônicas apresentam baixa mobilidade e, na maioria das vezes, são adsorvidas por diferentes humatos e minerais (AZEVEDO & CHASIN, 2003). O MeHg é a forma mais tóxica do mercúrio e chega até o homem pelo consumo de peixes e mariscos contaminados que, se consumidos durante meses e em relativas quantidades, podem causar danos no sistema nervoso, nas áreas sensoriais, falta de coordenação e diminuição do campo visual. Se uma gestante é contaminada por MeHg, a criança pode nascer com anormalidades e paralisia cerebral. Como exemplo da toxicidade do mercúrio cita-se o caso da Baía de Minamata, sul do Japão, onde ocorreram despejos de resíduos industriais com chumbo durante anos, que contaminou o pescado da região, afetando cerca de 12500 pessoas, no período de 1953 a 1997 (CETEM, 2013).

A Tabela 10 mostra os principais limites e valores orientadores do mercúrio, segundo legislações vigentes.

Tabela 10: Padrões e valores orientadores do mercúrio.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	0,5 mg/kg*	Valor de prevenção	
	12 mg/kg*	VI cenário agrícola -APMax	CONAMA
	36 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	70 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,001 mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	1 µg/L	VMP (consumo humano) ²	
	10 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	2 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	1 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,0002 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	10,002 mg/L	VM (classe 2)	357/2005
Águas salinas ¹	0,0002 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	1,8 µg/L	VM (classe 2)	357/20075
Águas salobras ¹	0,0002 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	1,8 µg/L	VM (classes 2)	357/2005
Efluentes ¹	0,01 mg/L	Padrão de lançamento	CONAMA 430/2011
Peixes	0,5 mg/kg	LMT1 para peixes e produtos da pesca (exceto predadores)	Portaria 685/1998
	1,0 mg/kg	LMT para peixes predadores	

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹= mercúrio total; * = peso seco; AMPAx = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido, VM= Valor Máximo; LMT= Limite Máximo de Tolerância.

2.2.9 Manganês (Mn²⁵)

Um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, o manganês está presente no solo, na água, nos sedimentos, rochas e materiais biológicos, além de ser essencial para a nutrição e crescimento vegetal. É um metal de coloração branco cinzento, similar ao ferro, disponível na natureza em ambientes geológicos na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Utilizado fortemente na indústria siderúrgica

nas formas de pirolusita (MnO_2), hausmannita (Mn_3O_4) e a manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), o manganês é importante ingrediente para a produção de ferro e ligas de alumínio e aço inoxidável, além de estar presente em alguns fertilizantes e na produção de cerâmica (AZEVEDO & CHAMSIN, 2003).

O material particulado contendo Mn pode ser transportado no solo e alterado por atividade microbológica. Na água, o manganês ocorre nas formas dissolvida e suspensa, que variam conforme pH e potencial redox. A água subterrânea anaeróbia frequentemente contém níveis elevados de manganês dissolvido. Nos rios, o transporte ocorre pela adsorção das partículas suspensas dos sedimentos. O manganês se acumula em níveis tróficos inferiores da cadeia alimentar, representando assim pouco valor. A Tabela 11 exhibe os padrões e valores do manganês em diferentes meios.

Tabela 11 - Padrões e valores do manganês em diferentes meios.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	0,1 mg/L	VMP (efeito organoléptico)	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	100 µg/L	VMP (consumo humano)	
	50 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	200 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	100 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,1 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA
	0,5 mg/L	VM (classe 3)	357/2005
Águas salinas ¹	0,1 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA 357/20075
Águas salobras ¹	0,1 mg/L	VM (classes 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Lançamento de efluentes ²	1,0 mg/L	VM	CONAMA 357/2011

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹= manganês total; ²= manganês dissolvido; VMP = Valor Máximo Permitido; VM= Valor Máximo.

Denominada como manganismo, a intoxicação por manganês é resultante de exposição ocupacional, iniciado pelo trato respiratório ou pelo trato intestinal quando

presente em alimentos (FIT - CETESB, 2012). Está presente em pequenas quantidades em alguns alimentos. Porém se consumidas elevadas doses, causa intoxicação, podendo afetar o sistema nervoso central, manifestado através de problemas de memória, fraqueza muscular, insônia, apatia e cefaleia.

2.2.10 Níquel (Ni²⁸)

O níquel é um metal que possui diferentes estados de oxidação, fator que acrescenta em sua coloração prateada um leve brilho amarelado. A forma mais comum é o Ni²⁺, que tem a capacidade de formar vários complexos. Tais variações permitem que seja o níquel seja usado em diferentes seguimentos, como na fabricação de aço inoxidável, produção de ligas, moedas, próteses clínicas e até na indústria alimentícia como fabricação de margarina.

Ele está presente na biosfera, no ar, na água e no solo, e pode circular por todos os meios através de processos químicos e físicos e pode se acumular em organismos aquáticos com facilidade. A concentração média de níquel no solo varia de 3 a 1000 mg kg⁻¹ e na água varia de 2 a 10 µg L⁻¹ (AZEVEDO & CHAMSIN, 2003). Os fatores que mais influenciam na sua distribuição são as condições meteorológicas e o tamanho da partícula, que varia de acordo com a fonte de emissão.

O níquel atinge os rios através da deposição de partículas, por processos erosivos dos solos e rochas, por efluentes industriais e percolados de lixo. Podem ser transportados nos rios como partículas precipitadas com material orgânico e nos lagos na forma iônica associada com material orgânico, podendo se depositar nos sedimentos, através de processos de complexão, de adsorção em argila e se agregando à biota.

Este metal entra em contato com o homem de várias maneiras, tanto pelo consumo de alimentos frescos, ingestão de água, quanto por inalação de ar. Trabalhadores dos setores de mineração, fundição, moagem, produção de aço inoxidável e ligas ficam expostos às poeiras de compostos de níquel. Se a exposição for aguda pode causar bronquite crônica e até câncer nos pulmões. A Tabela 12 mostra as concentrações do elemento níquel em diferentes meios.

Tabela 12 - Concentrações do elemento níquel em diferentes meios.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	30 mg/kg*	Valor de prevenção	
	70 mg/kg*	VI cenário agrícola - APM _{ax}	CONAMA
	100 mg/kg*	VI cenário residencial	420/2009
	130 mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,07mg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	20 µg/L	VMP (consumo humano) ²	
	1000 µg/L	VMP (dessedentação)	CONAMA
	200 µg/L	VMP (irrigação)	396/2008
	100 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces ¹	0,025mg/L	VM (classes 1,2 e 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas ¹	0,025 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA
	74 µg/L	VM (classe 2)	357/20075
Águas salobras ¹	0,025 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA
	74 µg/L	VM (classes 2)	357/2005

Fonte: FIT- CETESB, 2012.

Legenda: ¹= níquel total; * = peso seco; APM_{ax} = Área de Proteção Máxima; VI= Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido; VM= Valor Máximo.

2.2.11 Potássio (K¹⁹)

Classificado como sétimo elemento mais comum na crosta terrestre, o potássio está presente nas rochas, no solo, em lagos e oceanos. As concentrações de potássio encontradas na água para consumo humano são normalmente baixas e não representam risco à saúde, porém o uso de cloreto de potássio para tratamento da água dura de uso doméstico pode aumentar significativamente a exposição.

Algumas fontes de K para o ser humano são as carnes, salmão, frutas, vegetais e legumes.

O potássio é essencial às plantas, por isso seu principal uso é na agricultura como fertilizantes e na forma de hidróxido de potássio (KOH), que também está na composição de detergentes e sabão.

Podem estar na forma de diversos sais como carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de potássio (KNO_3), cloreto de potássio ($KClO_3$), e serem utilizados na fabricação de vários produtos. O óxido permanganato de potássio é usado nas estações de tratamento de água, o que o faz presente na água potável em baixas concentrações, diferentemente do cloreto de potássio, também utilizado nas ETAs, mas que representa um risco para os portadores de insuficiência renal, hipertensão, diabetes, entre outros (DNPN, 2001).

A exposição por inalação de poeiras de potássio podem causar edema pulmonar e até mesmo a morte, e por fumos de potássio podem causar feridas no sistema respiratório e irritação nos pulmões.

A resolução CONAMA nº344/2004 não apresenta os valores máximos permitidos para o potássio.

2.4 A bacia hidrográfica Tietê-Batalha

A bacia hidrográfica do Tietê-Batalha é identificada como Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 16 (UGRHI 16), agrega 33 municípios e possui áreas de outros 14 municípios, cujas sedes localizam-se em UGRHIs vizinhas. O reservatório estudado faz parte da bacia hidrográfica denominada de Tietê-Batalha e, como mostrado na Figura 1, se situa no centro do Estado de São Paulo.



Figura 1 – Sub Bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Em destaque, na parte central do Estado, a sub-bacia Tietê Batalha, onde se encontra o reservatório da UHE de Promissão/SP.

Fonte: <http://www.biota.org.br/info/saopaulo/bacias>.

O destaque especial deve-se dar ao município de Bauru, que possui sede na UGRHI 13, mas desenvolve atividades que impactam ambientalmente a UGRHI em estudo (CBH Tietê-Batalha, 2010). Sua população chegava a 437.310 habitantes em 1996, segundo estimativa do IBGE. Para o ano 2010, avalia-se sua população em torno de 483 mil habitantes. Atualmente, sua população representa 1,3% da população do Estado de São Paulo. A população da UGRHI 16 possui taxa de crescimento demográfico no período 91-96, de 1,068%, inferior à média do Estado (1,58%). Os municípios mais populosos são: Matão, Lins, Taquaritinga, Itápolis e Novo Horizonte.

A área de drenagem da bacia do Tiete-Batalha é de 12.930,54 km², sendo seus cursos d'água principais os Rios Tietê, Batalha, Dourado e dos Porcos, além do Ribeirão Barra Mansa (CBH Tietê-Batalha, 2012).

A UGRHI 16 é a décima quarta no total de transferência de recursos financeiros provenientes de apoios e fomentos através de projetos submetidos ao Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO) e de outorgas referente ao uso de águas superficiais e

subterrâneas, sendo o repasse médio per capita (R\$147,04) inferior ao índice médio estadual (R\$180,52). A atividade agrícola desempenha papel relevante e de acordo com o critério Área Cultivada, são repassados 15,67% do total da UGRHI, correspondendo à nona posição no Estado relativamente a esse critério. Em relação ao critério Reservatório de Água para Fins Energéticos, a UGRHI ocupa a terceira posição no Estado (CBH TIETÊ-BATALHA, 2012).

A Figura 2 apresenta as sub bacias da bacia hidrográfica Tietê-Batalha, o rio Tietê e seus principais afluentes.

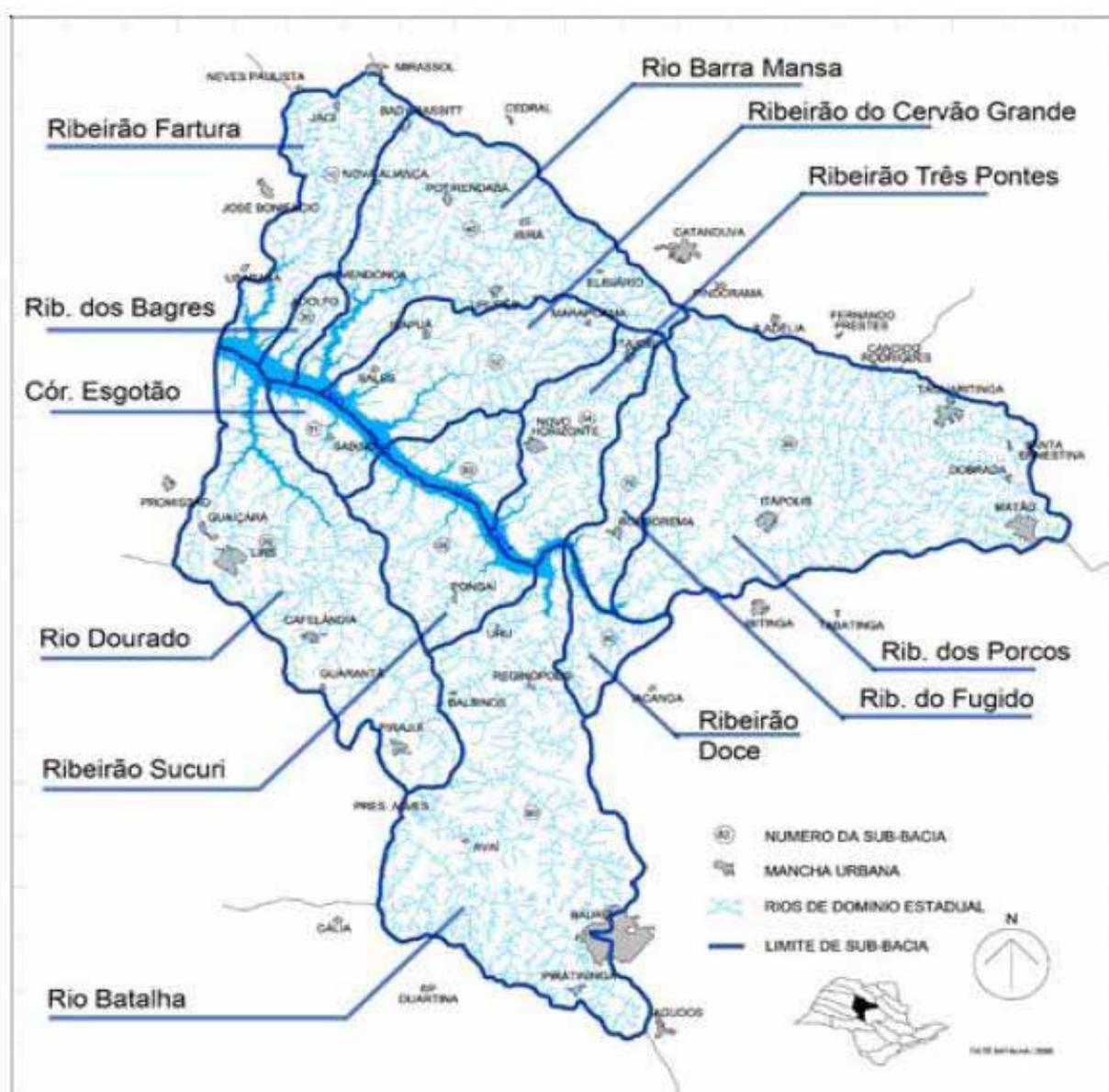


Figura 2: Sub-bacias da Bacia Hidrográfica Tietê-Batalha, com as denominações dos seus principais afluentes. Fonte: <http://www.biota.org.br/info/saopaulo/bacias>.

O Mapa Pedológico do Estado de São Paulo foi editado em 1999 pelo Centro Nacional de Pesquisa em Solos da Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA – SOLOS) e pelo o Centro de Solos e Recursos Agroambientais do Instituto Agrônômico (CRSA – IAC), ganhando novas classificações (CBH TIETÊ-BATALHA, 2010). De acordo com a nova edição, o CBH Tietê - Batalha extraiu o mapa pedológico da UGRHI 16, que é constituída por Argissolos (Podzólicos) vermelho – amarelo e Latossolo Vermelho - Escuro, conforme Figura 3.

Os Argissolos Vermelho – Amarelo, como a própria denominação diz, são ricos em argila, que normalmente permanecem nas camadas inferiores do solo, fazendo com que a parte superior fique com cobertura arenosa.

Os Latossolos são solos altamente evoluídos, com ótimas propriedades físicas, textura argilosa, pH ácidos e ricos em teores de alumínio trocável. Os solos com muito Al se tornam fitotóxicos, ou seja, o elemento torna-se fator limitante de desenvolvimento de vegetação, impedindo o crescimento da biota. Altas temperaturas e umidade influenciam os Latossolos, pois ocorrem chuvas torrenciais e os solos ficam mais aquecidos, tornando-os mais susceptíveis aos processos de erosão (NETTO, 2008). De acordo com Carvalho (1994), em torno de 80% de todo o transporte de sedimento nos cursos fluviais ocorrem durante as chuvas fortes (CARVALHO, 1994).

O Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI 16 (2001) apresenta porcentagens de áreas de terrenos da sub-bacia da Bacia do Tietê/Batalha que possuem Potencialidade ao Desenvolvimento de Processos Erosivos. Para tanto, os terrenos são classificados como de alta, média e de baixa potencialidade. Dos afluentes estudados, o rio Dourado apresentou 55% como alta potencialidade aos processos erosivos, 40% como média e 5% como baixa e o rio Barra Mansa possui 70% de áreas de alta potencialidade, 25% de média e 5% de baixa potencialidade (CBH TIETÊ-BATALHA, 2010).

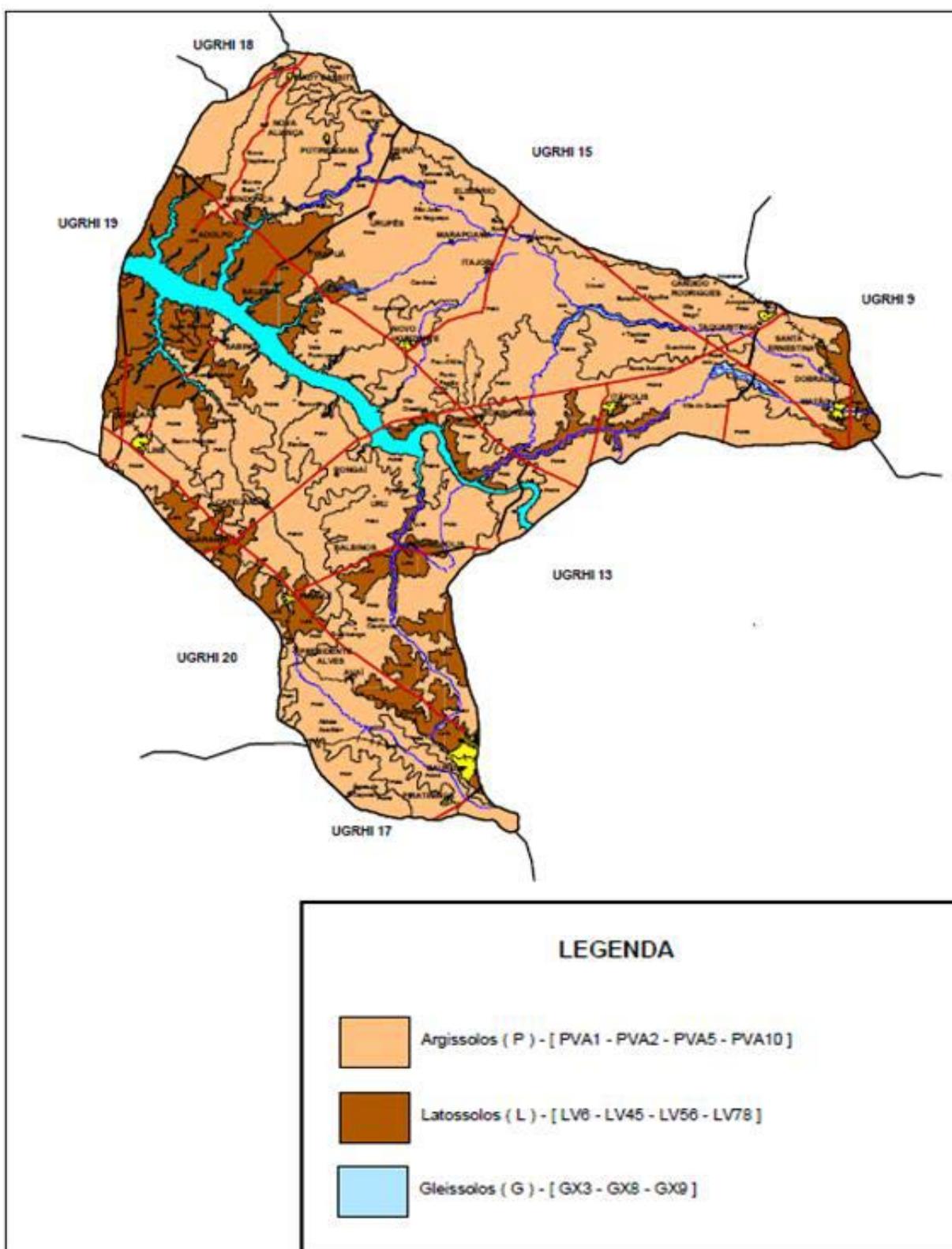


Figura 3: Mapa pedológico da Bacia Tietê - Batalha (UGHRI 16).

Fonte: Plano de Gerenciamento da bacia hidrográfica do Tietê/Batalha CBH – TB.

2.5 As sub bacias e os principais municípios contribuintes do rio Tietê.

Segundo o Relatório Zero do CBH – Tietê-Batalha (2001), a agroindústria é o forte da economia na maior parte dos municípios pertencentes à região estudada. A Tabela 13 cita os municípios pertencentes a cada sub bacia monitorada.

As porções da bacia contidas nas regiões de Lins, de São José do Rio Preto e de Bauru concentram as principais indústrias. O município de Lins conta com as indústrias Bertin, frigorífico JBS, indústria de equipamentos de proteção individual, Cibral Óleos Vegetais e a usina de biodiesel. Na região de Catanduva destaca-se a indústria alimentícia. As cidades como Bady Bassitt e Jaci funcionam como cidades-dormitório ou alocam serviços de apoio para São José do Rio Preto possuindo pequenas indústrias nos ramos alimentício, mobiliário e vestuário. A região de Lins possui atividade de exploração mineral, principalmente nos rios Dourado e Tietê, por meio de dragagem de materiais como areia, argila, cascalho e brita.

Tabela 13 – As sub-bacias e os principais municípios contribuintes do rio Tietê.

SUB BACIA	MUNICÍPIOS
Ribeirão do Pinheiro	Ubarana, Adolfo.
Rio Barra Mansa	Bady Bassitt, Nova Aliança, Potirendaba, Elisário, Ibirá, Urupês, Mapapoama, Itajobi, Sales, Irapuã, Adolfo, Mendonça, Catanduva, Cedral, Pindorama.
Ribeirão dos Bagres	Adolfo, Mendonça.
Rio da Fartura	Jaci, Mendonça, Adolfo, Nova Aliança, Bady Bassitt, Mirassol, Neves Paulista, José Bonifácio, Ubarana.
Córrego da Queixada	Sales, Itapuã, Urupês, Marapoama, Itajobi, Novo Horizonte.
Rio Dourado	Pirajuí, Guarantã, Cafelândia, Lins, Guaçara, Promissão, Sabino.

Fonte: CBH – TB. Plano de Gerenciamento da UGRHI 16, 2001.

Esses municípios apresentam, de maneira geral, percentuais de coleta de esgoto de 90%, sendo que apenas Sabino coleta os esgotos de 40% da população urbana.

2.6 O reservatório de Promissão

O reservatório de Promissão é formado principalmente pelo rio Tietê que atravessa a cidade de São Paulo e metade do Estado de São Paulo antes de chegar à Usina Hidrelétrica (UHE) Mário Lopes Leão, também chamada de UHE de Promissão, e formar o reservatório. De acordo com a AES Tietê (2013), a área do reservatório é de 530 km² e possui volume de 8.111x10⁶ m³, sua cota máxima útil é de 384 m e a cota mínima útil de 379,7 m. Apresenta profundidade média de 8,00 m e máxima 31 m.

Situado entre as UHE de Promissão e a UHE de Ibitinga (Figura 4), o reservatório recebe água, além do Rio Tietê, de afluentes que passam por extensas zonas agrícolas e pecuárias, centros urbanos de médio e pequeno porte, muitos deles sem tratamento de esgoto, usinas sucro energéticas, frigoríficos, além de uma malha rodoviária extensa.

Dentro do sistema de cascata do Médio e Baixo Tietê, o reservatório de Promissão é o quarto reservatório, estando à jusante das barragens de Barra Bonita, Bariri e Ibitinga (AES Tietê, 2013).

As barragens normalmente alteram as condições hidrodinâmicas naturais do curso d'água, passando de ambiente lótico para lântico; fazendo com que parte do material que antes permanecia em suspensão tenda a se depositar devido à diminuição da velocidade da corrente, desencadeando processos de assoreamento no reservatório. (CARVALHO, 2008).

Com a construção de barragens, ocorrem diferentes processos de depósitos de sedimentos e erosão de margens no reservatório, enquanto que a no trecho a montante ocorre processos erosivos nas margens e leito, assim como mudanças morfológicas e formação de depósitos (CARVALHO, 2003).

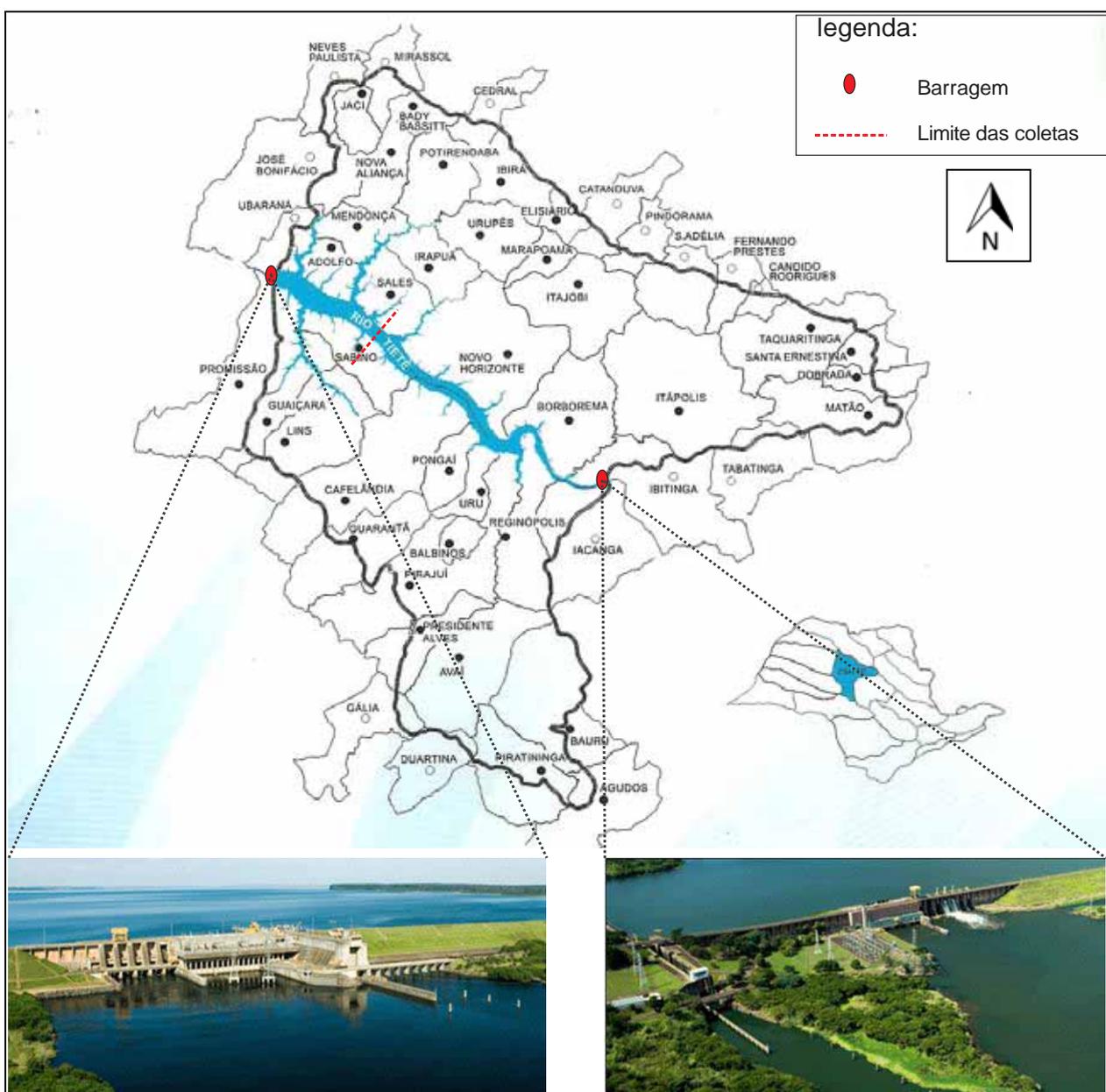


Figura 4: O reservatório de Promissão e o limite da área das coletas. Em destaque as barragens de Promissão (esquerda) e Ibitinga (direita).

Fonte: AES Tietê.

3 JUSTIFICATIVA

A água é vital para a perpetuação das espécies animais e vegetais. Principalmente pela atividade humana, sua qualidade tem sido deteriorada ao longo dos anos colocando em risco os diversos ecossistemas do planeta. O rio Tietê passa por zonas densamente habitadas, no curso inicial que após a sua nascente passa por uma região altamente industrializada e, no curso médio passa por extensa zona agrícola e pecuária. Muitos contaminantes, entre eles os metais tóxicos, são carregados da bacia para o leito dos rios e se armazenam nos sedimentos, ocorrendo a bioacumulação. Os efeitos danosos que estes metais causam à natureza e à saúde humana já foram descritos anteriormente mostrando a gravidade da situação caso estes venham a contaminar os sedimentos e águas das bacias. Faz-se então necessário a verificação da qualidade para que ações locais e governamentais possam ser feitas no sentido de se minimizar seus efeitos. O rio Tietê, nesta bacia hidrográfica, já enfrenta problemas devido à alta concentração de fitoplâncton. Somado a isso, muitos outros trabalhos podem surgir a partir deste, no sentido de melhor se conhecer as fontes de contaminação desta bacia hidrográfica.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Verificar a qualidade da água e dos sedimentos no rio Tietê entre as barragens de Promissão (SP) e Ibitinga (SP).

4.2 Objetivos Específicos

- I) Comparar e correlacionar às quantidades de metais tóxicos existentes na água e nos sedimentos e confrontar com aqueles encontrados na literatura;
- II) Analisar os valores absolutos de metais em cada meio e em cada ponto de coleta em termos da variabilidade temporal, levando-se em conta os efeitos climáticos ocorridos próximos à data da coleta e,
- III) Correlacionar as quantidades de metais tóxicos presentes na água e nos sedimentos com as possíveis fontes de contaminação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta de amostras

Amostras de água e sedimentos foram coletadas de pontos próximos à margem e a jusante dos afluentes próximos à barragem da Usina Hidrelétrica de Promissão, conforme ilustrado na Figura 5.

Foram, ao todo, sete pontos sob investigação em diferentes afluentes assim selecionados pela proximidade com a UHE de Promissão, que está inserida na área de interesse do estudo. A comparação entre os pontos se deu pela divisória entre a margem direita e a esquerda devido à largura do reservatório. Nota-se que o reservatório possui outros afluentes, mas estes se encontram mais próximos à barragem de Ibitinga. A distância entre a barragem de Promissão até o ponto mais distante, o Ponto 7, corresponde a aproximadamente 28% da extensão do reservatório.

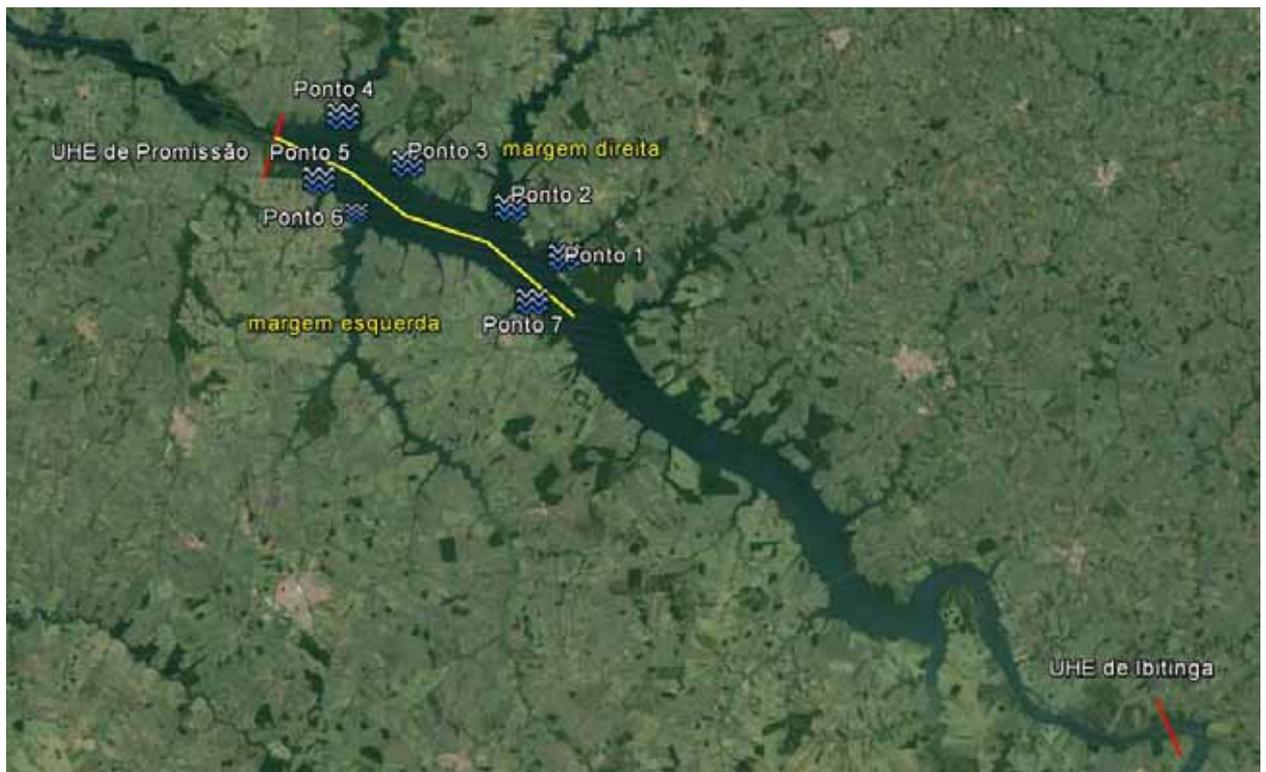


Figura 5: Pontos selecionados para coleta em cada margem do reservatório, bem como as UHE de Promissão e de Ibitinga. Sem escala.

O regime pluviométrico da bacia estudada é tropical, com tipo climático classificado por Koppen como Cwa, com inverno seco e verão quente e chuvoso, sendo o início do período chuvoso em outubro e findando em abril e período de estiagem de

maio a setembro. Devido a essa característica, a primeira coleta foi realizada em 24 de setembro de 2013 início da primavera e a segunda em 23 de dezembro de 2013, início do verão para se verificar o efeito da variação temporal.

As análises foram realizadas em um período de alteração das condições climáticas, ou seja, setembro é um mês de transição entre o término do período seco e o início do período chuvoso na região Sudeste, fato que influencia no nível do reservatório, permitindo a verificação da variabilidade temporal. O ano de 2013 foi atípico devido à seca que se estendeu até o mês de dezembro, e o reservatório apresentou grande diminuição no volume de água. A mudança no nível da água reflete na capacidade de diluição do reservatório e pode ser observada através da exposição da vegetação submersa pela construção das barragens.

Segundo o Boletim Agroclimatológico realizado pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), em setembro de 2013 a precipitação variou de normal a acima da média climatológica em praticamente todo o estado de São Paulo, com média pluviométrica de 40 mm e no mês de dezembro de 2013, o valor foi de 70 mm na região estudada, estando abaixo das médias dos anos anteriores.

Cada coleta foi realizada após quatro dias consecutivos de estiagem para não comprometer a condição natural do ambiente pela diluição proveniente das precipitações e agitação de material.

Além da pluviosidade, de acordo com Wanilson et al. (2006), as condições físico-químicas das águas superficiais interferem na solubilização dos metais. Dessa forma, realizou-se a coleta para verificação de 13 (dez) parâmetros físico-químicos como DBO₅, DQO, oxigênio dissolvido, fósforo total, turbidez, sólidos totais, nitrogênio total, coliformes fecais, nitrito, nitrato, pH, condutividade e temperatura em todos os pontos de amostragem de sedimentos.

As coordenadas aproximadas dos locais das coletas (Tabela 14) estão em UTM-Projeção Universal Transversa de Mercator, na zona SF e fuso 23.

Tabela 12 - Coordenadas dos pontos de coleta de todas as amostras.

MARGEM	PONTO	LOCAL DE AMOSTRAGEM	COORDENADA APROXIMADA	
			- UTM	
			LATITUDE	LONGITUDE
DIREITA	P1	Córrego do Pinheiro	21°23'17.29"S	49°33'9.33"O
	P2	Rio Barra Mansa	21°21'22.02"S	49°35'51.88"O
	P3	Ribeirão dos Bagres	21°19'37.28"S	49°40'0.93"O
	P4	Rio da Fartura	21°17'27.93"S	49°43'32.29"O
ESQUERDA	P5	Córrego da Queixada	21°19'54.43"S	49°44'37.80"O
	P6	Rio Dourado	21°22'5.21"S	49°42'40.53"O
	P7	Córrego do Esgotão	21°25'29.96"S	49°34'6.73"O

Legenda: UTM = Projeção Universal Transversa de Mercator.

Para completar as coletas em todos os pontos indicados no mapa, foram percorridos aproximadamente 80 km em uma lancha Focker 200, equipada com motor Mercury de 135 HP, sonar e GPS.

5.2 Amostragem de água superficial

As retiradas das amostras de água foram realizadas com frascos apropriados de polietileno, a 15 cm da superfície, acidificada com HNO₃ para pH inferior a 2, identificada e preservada em recipiente térmico com gelo, conforme Figuras 6 e 7. As amostras foram coletadas e transportadas conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostra, da CETESB e ANA. As análises foram realizadas por laboratório especializado da Universidade de Lins (SP) de acordo com o *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, APHA, AWWA e WEF.



Figura 6: Procedimento das coletas de água.



Figura 7: Armazenamento dos frascos com amostras de água.

Os resultados foram analisados por indicadores estabelecidos pelas Resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 274/2000 que dispõem sobre a classificação dos corpos de

águas e diretrizes ambientais para seu enquadramento e critérios de balneabilidade em águas brasileiras, respectivamente.

5.3 Amostragem de sedimento

A amostragem em cada ponto foi coletada em triplicata e a retirada de sedimentos foi realizada com draga Van Veene de inox. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente esterilizados, identificadas, protegidas da luz e armazenadas em recipiente térmico com gelo e transportadas para laboratório para posterior preparo, conforme Figuras 8, 9 e 10.



Figura 8: Coleta de sedimentos utilizando a draga de Van Veene.



Figura 9: Acondicionamento dos sedimentos coletados.



Figura 10: Amostras de sedimentos armazenadas em recipiente térmico.

5.4 Preparo das amostras

As amostras de sedimento após a secagem, trituração e peneiramento de 63 μm foram solubilizadas em um sistema de digestão por microondas de acordo com a metodologia sugerida no método EPA 3051, assim brevemente descrito: a 0,5 g de amostra representativa foi juntado 10 mL de HNO_3 concentrado em tubo com tampa de fluorcarbono e feita digestão em microonda por 10 minutos, após a digestão o resíduo foi filtrado e transferido para balão volumétrico de 50 mL e completado com água ultra-pura.

5.5 Método de análise

Após os preparos das amostras, estas foram analisadas usando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA) empregando-se equipamentos Perkin Elmer modelo AAnalyst 800 e AAnalyst 600 por atomização eletrotérmica acoplados em uma única interface. De acordo com a técnica aplicada, os limites de detecção (quantificação) de cada parâmetro são: alumínio 1,00 mg kg^{-1} , cádmio 0,05 mg kg^{-1} , chumbo 0,30 mg kg^{-1} , cobalto 0,10 mg kg^{-1} , cobre 0,10 mg kg^{-1} , crômio total 0,30 mg kg^{-1} , ferro total 0,30 mg kg^{-1} , manganês 0,10 mg kg^{-1} , mercúrio 0,001 mg kg^{-1} , níquel 0,30 mg kg^{-1} , potássio 0,10 mg kg^{-1} e zinco 0,10 mg kg^{-1} .

As análises e a manutenção de um AA com atomização eletrotérmica possuem custos mais elevados que a manutenção e análise de um AA de chama, portanto a essa escolha só é vantajosa se os limites de detecção exigidos forem baixos, senão sempre será optado o uso do AA de chama.

Os resultados das análises de sedimentos e da água foram comparados com os Valores Máximos Permitidos estabelecidos pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, assim como valores orientadores, que são as concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações tanto dos sedimentos quanto da água.

Essas legislações funcionam como instrumento para prevenir e controlar a poluição do solo e da água no estado de São Paulo a fim de subsidiar a CETESB em suas atribuições legais permitindo intervenções através de ações preventivas e corretivas.

5.6 Índices de Qualidade de Sedimentos (valores orientadores)

A CETESB avalia 34 indicadores (variáveis) físicos, químicos, hidrológicos e toxicológicos de qualidade de sedimento. Os físicos englobam a granulometria, pH e a umidade. As variáveis químicas abrangem os metais como alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco; pesticidas organoclorados como aldrin, BHC, clordano, DDE, DDT, dieldrin, entre outros; e bifenilas policloradas. Outro indicador é a presença dos bentos, que representam as variáveis hidrobiológicas e, por fim, as variáveis toxicológicas, que são os ensaios de toxicidade aguda/sub letal e ensaio de mutação reversa, também conhecido como Teste de Ames (CETESB, 2004). Os valores guias referentes ao grau de contaminação química dos sedimentos estabelecidos pela Canadian Council of Ministers of the environment (CCME), adotados pela CETESB e utilizados como limites na CONAMA nº344/2004 estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 10- Valores guias estabelecidos pelo CCEM e adotados pela CETESB.

VARIÁVEIS	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Arsênio	5,9	17,0
Cádmio	0,6	3,5
Chumbo	35,0	91,3
Cobre	34,7	197,0
Crômio	37,3	90,0
Mercúrio	0,2	0,5
Níquel	18,0	35,9
Zinco	123,0	315,0

Fonte: CETESB – Relatório de Qualidade das águas Interiores do Estado de São Paulo (2004).

Legenda: TEL (Threshold Effect Level) – o menor limite.
PEL (Probable Effect Level) – o maior limite.

6 RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISES

A Tabela 11 apresenta os resultados analíticos de metais das amostras de água das duas coletas. A primeira coleta foi realizada no mês de setembro de 2013 e a segunda no mês de dezembro do referente ano.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, todos os afluentes analisados são classificados como Classe 2, ou seja, possuem águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto, à aquicultura e à atividade de pesca.

Foram considerados os limites estabelecidos para corpos hídricos de Classe 2 de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, alterada pela Resolução CONAMA 430/2011, para verificação da Qualidade Ambiental (QA) dos corpos d'água amostrados.

Tabela 11 - Resultados analíticos de metais das amostras de água das duas coletas realizadas.

Metais (mg L ⁻¹)	Coleta	PONTOS AMOSTRAIS DE ÁGUAS							VMP (mg L ⁻¹)
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
Alumínio	1	0,03	0,02	0,05	N.D.	0,03	0,03	0,26	0,10
	2	0,04	0,04	0,07	N.D.	0,03	0,04	0,29	
Cádmio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1x10 ⁻³
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Chumbo	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,01
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Cobalto	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,05
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Cobre	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,01
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Crômio Total	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,05
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ferro Total	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,32	0,30
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,32	
Manganês	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,10
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Mercúrio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2x10 ⁻⁴
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Níquel	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,02
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Potássio	1	5,64	5,57	5,35	5,47	5,3	5,81	5,24	-
	2	5,72	5,63	5,23	5,55	5,41	5,78	5,38	
Zinco	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,18
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	

Legenda: N.D.- Não Detectado.

VMP – Valor Máximo Permitido segundo a Resolução CONAMA 357/2005.

1- Primeira coleta realizada em 24/09/2014.

2- Segunda coleta realizada em 23/12/2014.

Observando a Tabela 11, pode-se notar a não detecção da maioria dos elementos analisados, sendo exceções o alumínio e o potássio que apresentaram, em sua maioria, pequenas concentrações em todos os pontos e nas duas coletas de águas realizadas.

Na primeira coleta o alumínio exibiu concentrações acima da permitida somente no Ponto 7 (margem esquerda) com 0,26 mg L⁻¹. Nos demais pontos, o referido elemento apresentou valores com média de 0,03 mg L⁻¹. A segunda coleta mostrou dados similares à primeira, onde se pode notar que no Ponto 7 o valor

encontrado aparece com o mesmo excesso dos demais pontos, com concentração de $0,29 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, o triplo do valor permitido de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para o Al.

As concentrações de ferro total foram inferiores ao limite de detecção do equipamento de análise utilizado, exceto no Ponto 7, rio Dourado, com $0,32 \text{ mg L}^{-1}$.

O potássio exibiu concentrações parecidas em todos os pontos amostrados, tanto da primeira quanto da segunda coleta, sendo $5,44 \text{ mg L}^{-1}$ a média entre os valores, conforme Tabela 11.

Nota-se, que as maiores concentrações de potássio estão no Ponto 6 (margem esquerda), que apresentou na primeira coleta $5,81 \text{ mg L}^{-1}$ e, na segunda, $5,78 \text{ mg L}^{-1}$.

Como forma de verificação de qualidade da água nos pontos de coletas, realizaram-se análises complementares de treze parâmetros físico-químicos, conforme resultados da Tabela 12. Os resultados obtidos foram comparados aos exigidos pelas legislações vigentes.

Tabela 12 – Resultados analíticos dos parâmetros físico - químicos das amostras de água das duas coletas realizadas.

Físico Químicos (mg L ⁻¹)	Coleta	Pontos amostrais						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
DBO ₅	1	<3,00	<3,00	3,00	<3,00	3,10	3,20	<3,00
	2	<3,00	<3,00	<3,00	<3,00	3,10	3,10	<3,00
DQO	1	7,00	<5,00	6,80	<5,00	8,80	8,00	6,80
	2	7,20	6,00	<5,00	5,20	8,80	8,80	6,00
Fósforo total	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrato	1	0,99	0,08	0,06	0,05	0,05	0,06	0,09
	2	0,97	0,87	0,84	0,55	0,55	1,99	0,99
Nitrito	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrogênio Total	1	0,99	0,08	0,06	0,05	0,05	0,06	0,09
	2	0,97	0,87	0,84	0,05	0,55	1,99	0,99
Oxigênio Dissolvido	1	7,90	8,10	6,90	7,20	7,80	6,90	8,20
	2	8,50	8,40	7,30	7,20	6,80	8,00	8,80
pH	1	6,40	6,70	7,35	7,47	7,62	7,47	8,06
	2	7,44	8,20	8,05	7,47	8,05	7,54	7,65
Condutividade (µS/cm)	1	151,00	147,10	139,20	150,00	152,00	150,70	161,00
	2	157,00	147,00	154,00	158,00	164,00	165,00	175,00
Temperatura (°C)	1	22,70	23,30	22,90	23,30	22,90	23,10	23,80
	2	32,20	33,20	30,50	31,60	32,90	34,10	32,10

Legenda: N.D.- Não Detectado.

1- Primeira coleta realizada em 24/09/2014.

2- Segunda coleta realizada em 23/12/2014.

A Tabela 12 apresenta os valores de pH dos sete pontos amostrados, que apresentaram poucas variações, sendo que o Ponto 1, localizado à margem direita, apresentou o menor valor (6,4) e o Ponto 7, margem esquerda, o maior valor (8,06).

O pH é um parâmetro de suma importância no que diz respeito a análise de metais, pois influencia no aumento da solubilização dos íons metálicos.

Segundo a CETESB (2007), as variações de temperatura fazem parte do regime climático normal e é importante considerar que os corpos de água naturais apresentam

variações sazonais e diurnas, assim como o efeito da estratificação aprumada dos reservatórios.

A Tabela 13 ilustra os resultados analíticos das análises dos sedimentos da primeira e da segunda coleta. Foram considerados como padrão os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/2004 para as amostras de sedimento.

Tabela 13 – Resultados analíticos de metais das amostras de sedimento das duas coletas realizadas.

Metais (mg kg ⁻¹)	Coleta	Pontos amostrais							VMP (mg kg ⁻¹)
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	
Alumínio	1	2495,90	19750,00	6370,70	5810,10	4410,20	32874,00	2958,20	-
	2	632,10	10796,00	7714,90	2293,50	5608,70	5922,70	1601,80	
Cádmio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,60
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Chumbo	1	1,57	1,41	1,79	2,06	1,68	2,13	1,58	35,00
	2	N.D.	4,60	3,10	1,80	3,20	2,50	N.D.	
Cobalto	1	N.D.	4,67	1,42	1,34	2,49	8,39	N.D.	-
	2	N.D.	4,00	1,90	1,00	1,50	4,00	4,10	
Cobre	1	0,93	11,60	2,39	1,91	2,63	21,70	0,93	34,70
	2	0,50	7,20	5,00	1,60	2,30	5,20	1,60	
Crômio Total	1	7,22	45,84	28,24	22,39	16,21	58,73	3,81	37,30
	2	3,80	40,70	21,60	21,30	14,00	25,50	11,60	
Ferro Total	1	2045,50	15164,00	5333,60	4293,90	6299,00	20183,00	2218,40	-
	2	1920,00	23162,00	12304,00	7822,20	5694,80	15011,00	5313,50	
Manganês	1	33,21	188,40	69,61	69,85	184,70	408,49	37,79	-
	2	28,40	140,30	75,20	62,90	70,50	242,50	54,40	
Mercúrio	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,17
	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Níquel	1	0,61	13,84	1,76	1,22	1,86	21,89	1,07	18,00
	2	0,90	9,10	5,70	2,30	3,00	9052,00	3,00	
Potássio	1	54,09	985,15	113,24	58,13	310,52	733,95	56,85	-
	2	27,40	445,10	158,50	53,60	181,60	1120,50	234,40	
Zinco	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	123,00
	2	0,90	7,30	4,70	22,30	4,10	7,00	2,60	

Legenda: N.D.- Não Detectado.

VMP = Valor Máximo Permitido.

1- Primeira coleta realizada em 24/09/2014.

2- Segunda coleta realizada em 23/12/2014.

As amostras de sedimentos apresentaram resultados que indicam diferenças entre as margens. Com base nos resultados referentes às amostras de sedimentos (Tabela 13), pode-se indicar que a concentração de Crômio Total no Ponto 2 (margem direita) e no Ponto 6 (margem esquerda) excederam o Valor Máximo Permitido (VMP) de $37,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ constante na CONAMA 454/2012.

Outro parâmetro que apresentou alterações ao longo dos pontos foi o níquel, apresentando aumento da concentração no Ponto 2 (margem direita) e no Ponto 6 (margem esquerda), rio Dourado; porém o único ponto que excedeu ao Valor Máximo Permitido (VMP) foi o Ponto 6, com $21,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

Para o cobre as concentrações estão dentro do Valor Máximo Permitido (VMP), mas nota-se aumento em relação às demais nos Pontos 2 e 6, com $11,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e $21,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Para o parâmetro alumínio, as concentrações da margem direita apresentam variação crescente do Ponto 1 ao 2, onde o Ponto 1 apresenta na primeira coleta $2495,98 \text{ mg kg}^{-1}$ e o Ponto 2 com $19750,66 \text{ mg kg}^{-1}$. Do Ponto 2 ao 4 ocorre reduções das concentrações do Al, com $6370,72 \text{ mg kg}^{-1}$ no Ponto 3 e $5810,12$ no Ponto 4. Na segunda coleta o comportamento se repete, apontando que o Ponto 2 (rio Barra Mansa) possui, entre os pontos situados à margem direita, as maiores concentrações de alumínio, que podem ter uma parcela transportada até o próximo ponto, seguindo o fluxo hidrodinâmico do rio Tietê.

Os pontos de coleta de sedimento apresentaram concentrações não tóxicas de cádmio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco, porém para os demais metais (alumínio, crômio e níquel), em geral, os valores demonstram baixo grau de comprometimento podendo variar de não tóxicos a tóxicos.

Os teores de alumínio, ferro, manganês, níquel, potássio e zinco foram os únicos detectáveis, e os demais ficaram abaixo do Limite de Detecção (L.D.) do método para todas as amostras de sedimentos, apresentados como Não Detectáveis (N.D.).

As amostras retiradas para verificação da qualidade da água apresentaram bons resultados, ou seja, todos os limites estão em conformidade com os estabelecidos pela legislação.

6.1 Discussões dos resultados analíticos dos parâmetros físico-químicos da água.

As Figuras 11 a 18 apresentam os resultados das coletas de água realizadas nas mesmas datas e locais das coletas de sedimentos, com finalidade de verificação através de variáveis físico-químicas da qualidade da água nos córregos monitorados, além da realização do cálculo do IQA.

A Figura 11 mostra que as concentrações de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) estão dentro da faixa estabelecida pela legislação em todos os pontos analisados. Segundo a Resolução CONAMA 357/2005, o padrão desse parâmetro para corpos de classe 2 é $\leq 5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Para esse parâmetro não houve diferença entre as margens direita e esquerda.

Se a concentração estivesse acima do limite, indicaria que houve despejos de quantidades significativas de matéria orgânica, interferindo no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabor e odor desagradáveis na água.

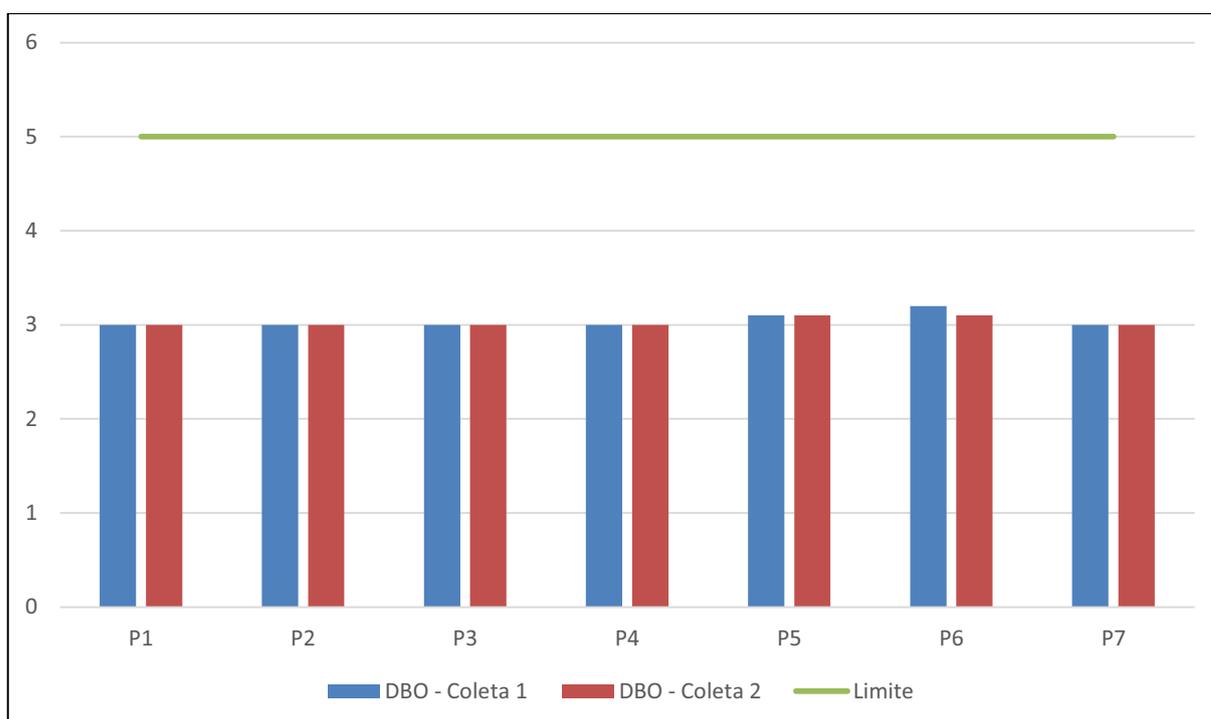


Figura 11: Valores de DBO (mg L^{-1}) das análises de água e o limite, de acordo com a Resolução CONAMA n° 357/2005.

A Figura 12 confirma a previsão de que os valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO) seriam maiores que os da DBO_5 , apresentando as concentrações

máximas nos Pontos 5 e 6, com uma média de $8,5 \text{ mg L}^{-1}$. A CONAMA 357/2005 não estabelece limites para a DQO.

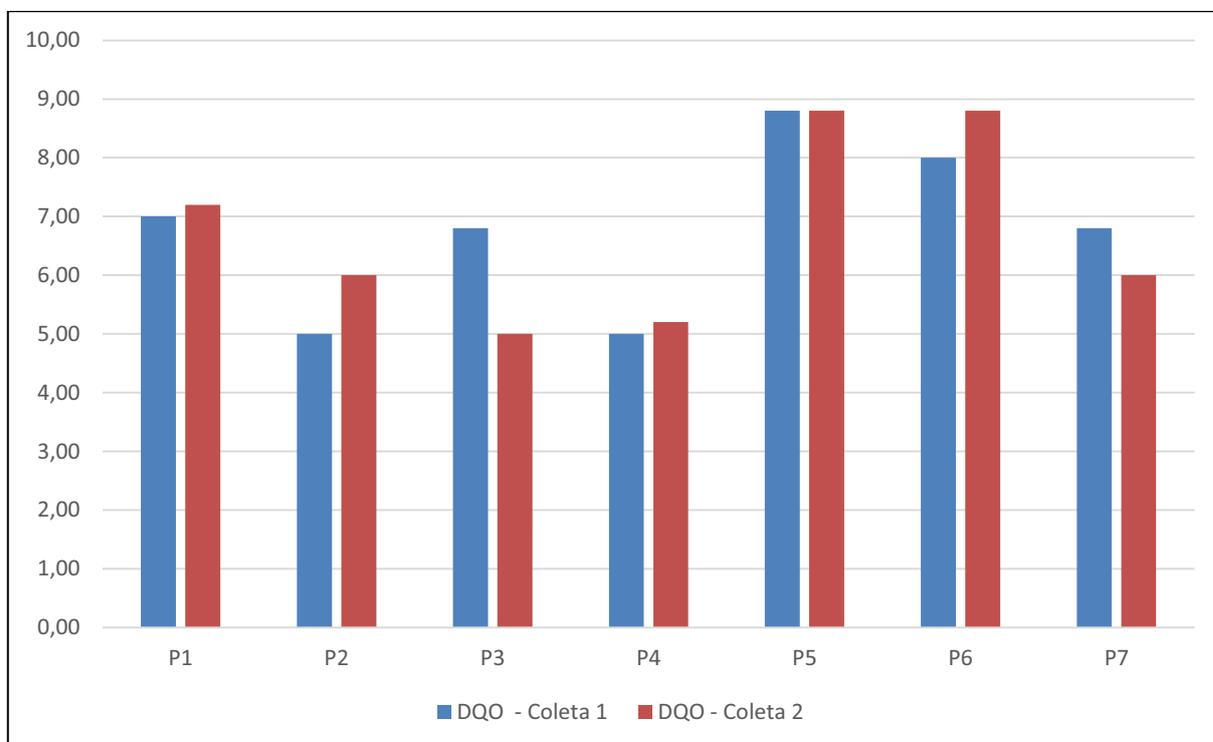


Figura 12: Valores de DQO (mg L^{-1}) das análises de água.

Os valores de nitrato apresentaram-se todos inferiores ao limite de 10 mg L^{-1} , conforme Figura 13. Nota-se a similaridade dos valores no Ponto 1, com 1 mg L^{-1} nas duas coletas. Os demais apresentaram oscilações, com menores concentrações na primeira coleta, estando todas abaixo de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Na segunda coleta os valores revelaram-se inferiores à primeira, com média de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e máximo de $0,99 \text{ mg L}^{-1}$. O nitrato apresentou comportamento semelhante em todos os pontos, sem distinção entre as margens dos afluentes.

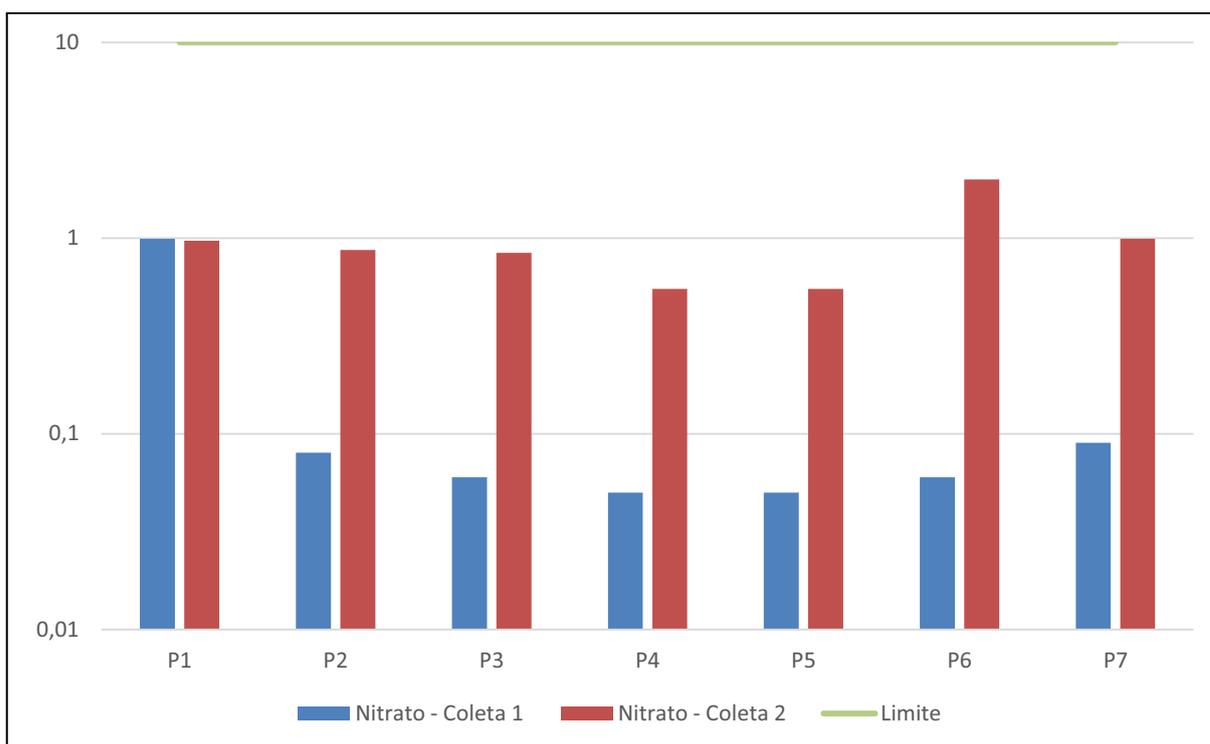


Figura 13: Valores de nitrato (mg L⁻¹) das amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

Os valores de nitrogênio das amostras de água apresentaram-se baixos na maioria dos pontos da primeira coleta e mais elevados na segunda, correspondendo ao comportamento do nitrato (Figura 14). O nitrogênio total, por se tratar de um macronutriente muito utilizado em solos fertilizados, costuma ser abundante em regiões de cultivo agrícola. A maior concentração está no Ponto 6, com 2 mg L⁻¹, de acordo com a Figura 14. É importante ressaltar que o Valor Máximo Permitido do nitrato para se enquadrar no padrão de potabilidade segundo a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde é de 10 mg L⁻¹.

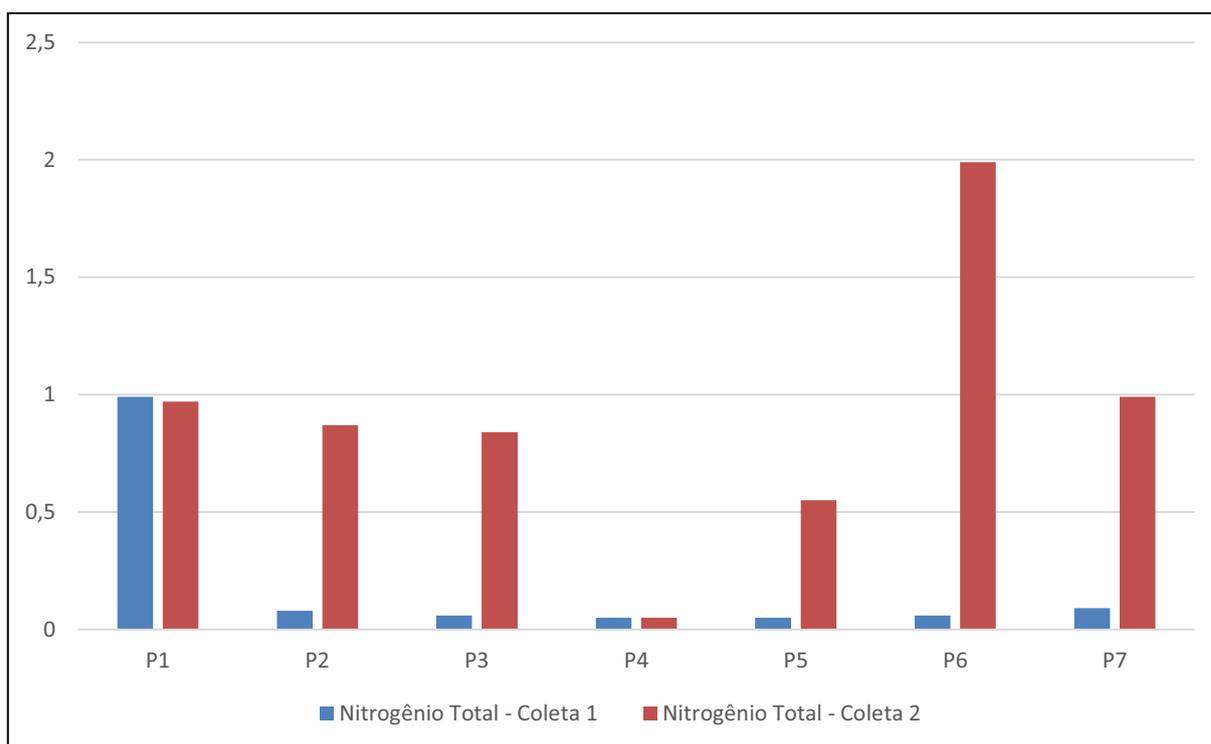


Figura 14: Valores de nitrogênio total (mg L⁻¹) nas amostras de água.

O oxigênio dissolvido tem sua produção relacionada com alguns fatores como: a profundidade, a transparência, a comunidade fitoplanctônica, a hora do dia, a estação do ano e a nebulosidade (CETESB, 2013). O alto consumo de oxigênio se dá pelo processo de decomposição da matéria orgânica, assim como a perda para a atmosfera e pela respiração de organismos aquáticos. Esse parâmetro foi analisado por ser representativo no controle da poluição das águas e conforme Figura 15, todas as concentrações acima de 5 mg L⁻¹, limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005. Os pontos 1,2 e 6 têm suas concentrações próximas ao limite de saturação de 8,5 mg L⁻¹, demonstrando atividade fitoplanctônica e fotossíntese.

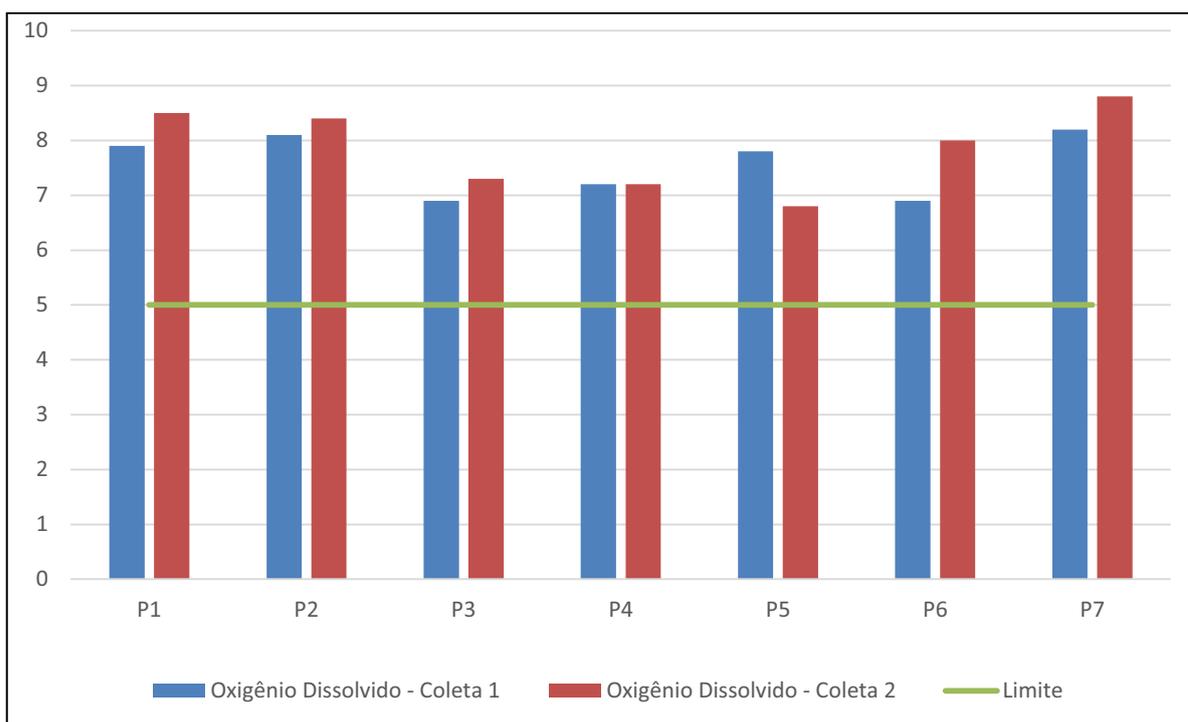


Figura 15: Valores de oxigênio dissolvido (mg L⁻¹) nas amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

De acordo com Soares (1999), nos reservatórios a variação de algumas propriedades físico-químicas como o pH, podem provocar a dissorção dos cátions metálicos tóxicos dos sedimentos, se transformando em uma nova fonte de poluição que pode ser transferida para as plantas e peixes do reservatório, entrando na cadeia alimentar e conseqüentemente causando o efeito acumulação. O cádmio é um exemplo de elementos que tem sua disponibilidade ligada ao pH, quanto mais ácido o meio, maior a sua disponibilidade.

O intervalo dos valores limites do pH segundo a CONAMA 357/2005 é de 6 a 9. Na maioria dos pontos o pH se apresentou superior à 7, ou seja, o ambiente está neutralizado e dentro da faixa do VMP, de acordo com a Figura 16.

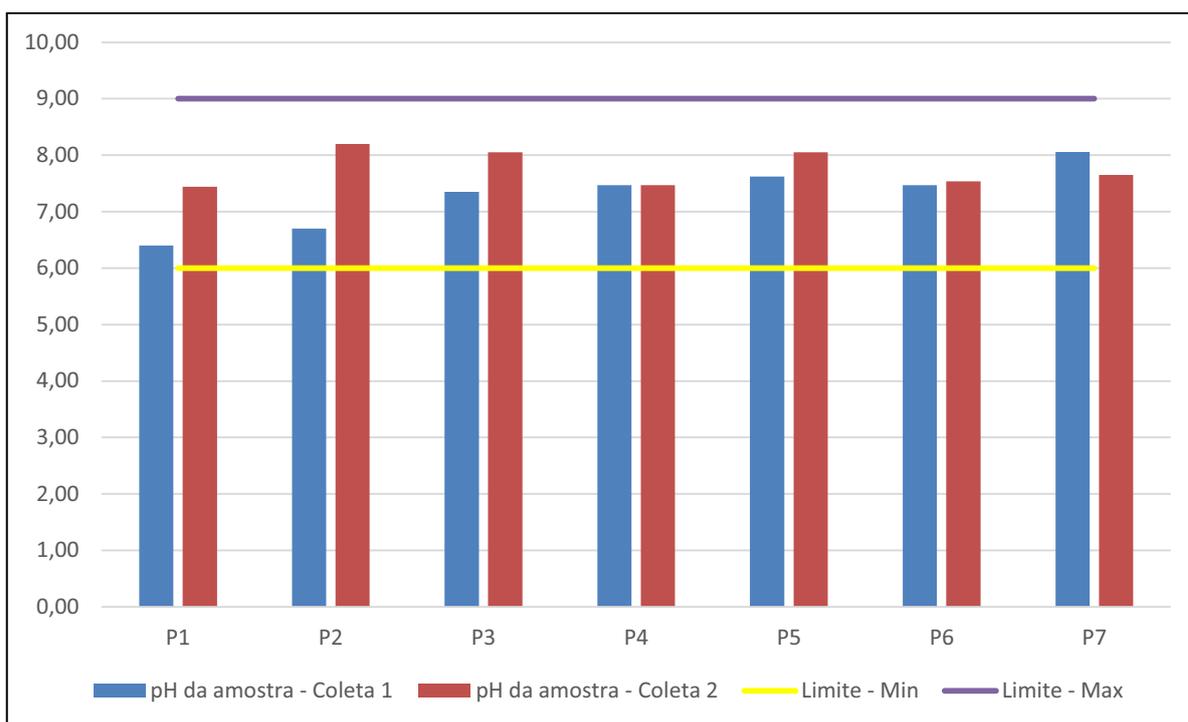


Figura 16: Valores do pH das amostras de água e os limites máximo e mínimo, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

Por convenção, a CETESB instituiu o valor limite da condutividade, entendida como a capacidade da água de conduzir corrente elétrica e de indicar a quantidade de sais existentes na amostra, como sendo de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. O aumento da condutividade está relacionado à quantidade dos íons dissolvidos na água, ou seja, quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica no meio.

Nota-se na Figura 17 que todos os valores da condutividade foram superiores ao VMP, demonstrando que os corpos hídricos analisados estão com excesso de sais. O maior valor apresentado está no Ponto 7 (rio Dourado), com $179 \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo que dos seis municípios que banham o corpo (Lins, Promissão, Pirajuí, Guarantã, Cafelândia, Guaçara), somente quatro possuem tratamento de esgoto, e ambos não apresentam o tratamento terciário, responsável pela remoção dos nutrientes do efluente.

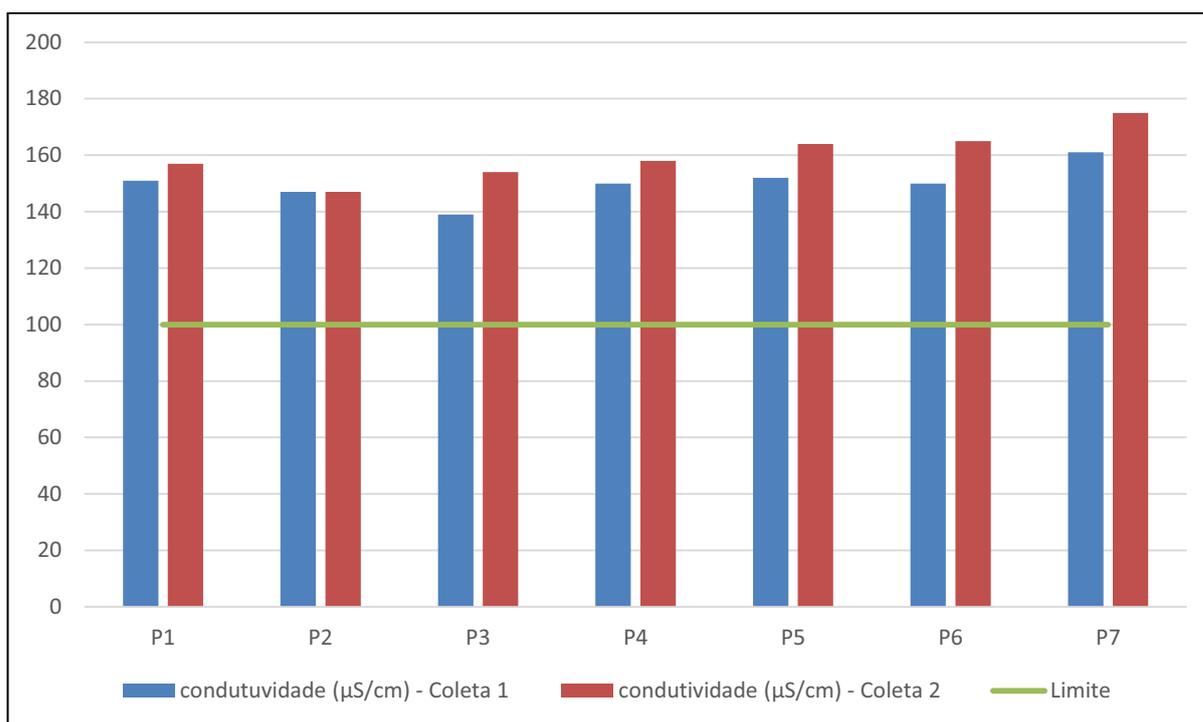


Figura 17: Valores da condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) nas amostras de água e o limite, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

A temperatura manteve-se estabilizada em ambos os pontos, encontrando-se na faixa de 23°C nas primeiras coletas e 33°C na segunda, apresentando uma variação média de 10°C , conforme Figura 18. A diferença de temperatura deve-se às estações do ano em que as coletas foram realizadas, sendo que a primeira foi na primavera, mês de setembro e a segunda em pleno verão, no mês de dezembro.

Ao analisar o parâmetro temperatura deve-se considerar a Estratificação Térmica do reservatório, já que as coletas são realizadas na faixa do epilínio, camada superficial dos lagos e represas, onde a temperatura tende ser a mais elevada, visto que o aumento da profundidade é inversamente proporcional ao parâmetro temperatura.

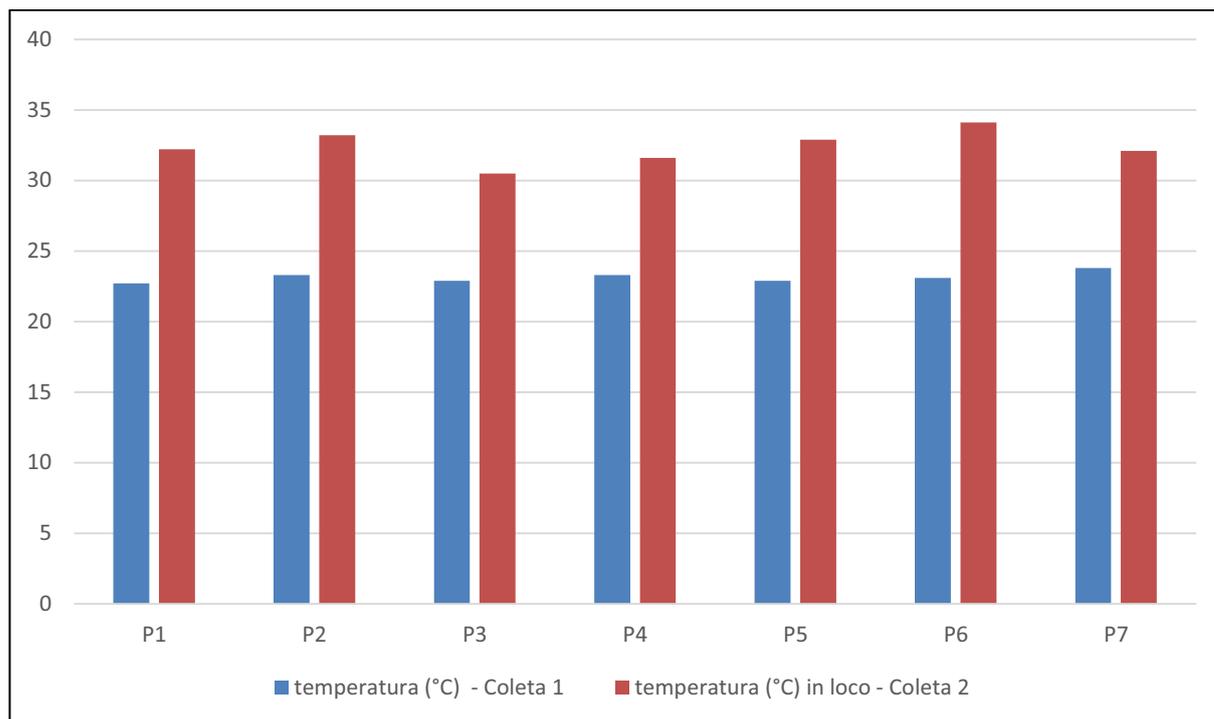


Figura 18: Valores da temperatura (°C) das amostras de água.

As variáveis físico-químicas, em sua maioria, são influenciadas pela temperatura, sendo que à medida que ela aumenta, de 0 a 30°C, a viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização geralmente diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam (CETESB, 2009).

6.2 Discussões dos resultados analíticos dos sedimentos

Os resultados de metais nos sedimentos foram comparados com as concentrações encontradas no estudo realizado por Braz (2006), o qual fez análises em dois períodos, fevereiro e julho de 2000, no reservatório de Promissão como forma de verificação das concentrações de Cr, Cd, Zn e Co. Outro estudo comparativo foi o realizado por Mortatti (2010) no reservatório de Barra Bonita, que realizou uma amostragem de sedimento no período de março a junho de 2004, utilizado neste como forma de alerta com relação ao possível aumento das concentrações no reservatório de Promissão. Os gráficos possuem as concentrações de amostras retiradas no reservatório de Promissão em 2000, 2004 e 2013.

De acordo com o mapa pedológico da bacia (Figura 3), a área estudada possui dois tipos de solos: Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Escuro. Os afluentes dos Pontos 1 ao 5 estão inseridos no Latossolo Vermelho-Escuro, que apresentam teor de silte inferior a 20% e os teores de argila variando entre 15 e 80%, contendo óxido de alumínio (EMBRAPA, 2011). Os afluentes dos Pontos 6 e 7 são constituídos de Argissolo Vermelho-Escuro, que são mais susceptíveis à erosão e possuem textura argilosa.

Ao realizar a comparação entre os resultados da Tabela 13 pode-se notar que: os valores de alumínio sofreram queda do Ponto 1 ao 4 iniciando um pequeno aumento no Ponto 5 e se destacando no Ponto 6; a exceção foi o Ponto 7, que teve sua concentração reduzida, conforme Figura 19. Mesmo com a alternância das concentrações deste elemento durante o percurso amostrado, todos os valores foram inferiores a $50.000 \text{ mg kg}^{-1}$, concentração comumente encontrada em sedimentos argilosos no estado de São Paulo (FRANKLIN, 2014).

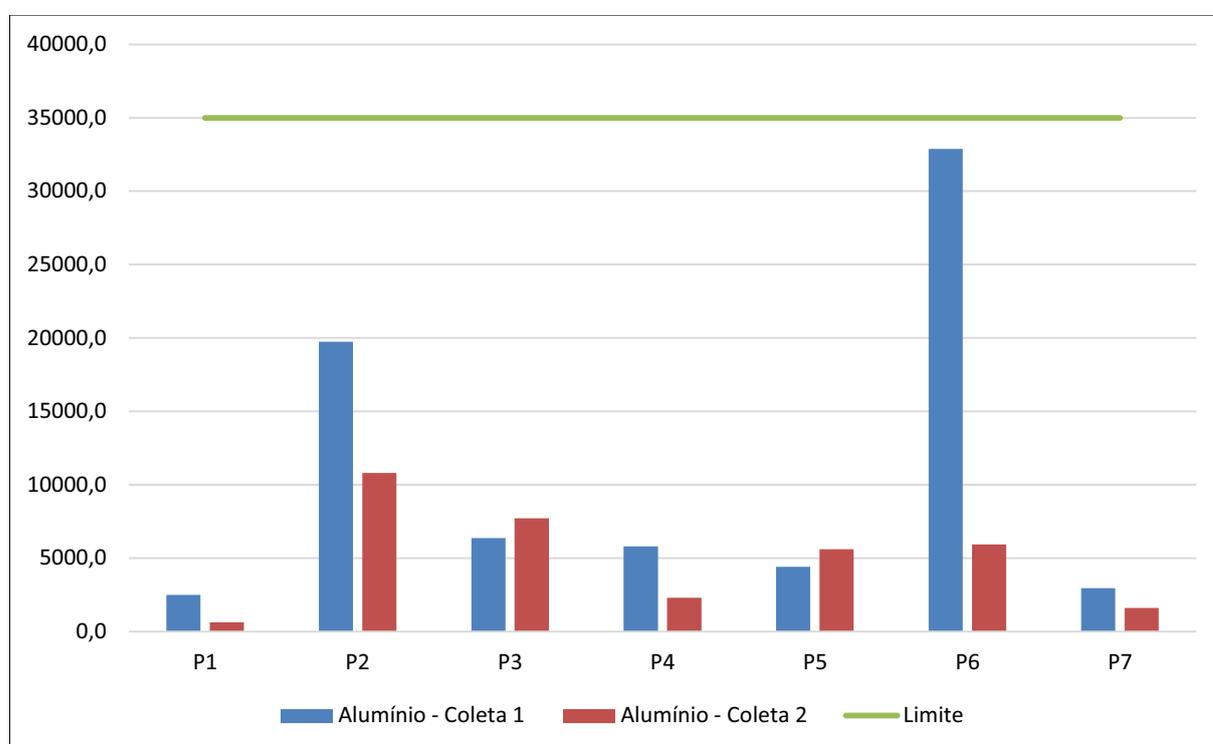


Figura 19: Valores de alumínio (mg kg^{-1}) dos Pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta e o Valor Máximo Permitido (VMP).

A grande disponibilidade de alumínio presente nos sedimentos reflete a classificação do solo das margens do reservatório, Latossolos Vermelho – Escuro, que possuem alta concentração desse elemento em sua composição química, pois os argilominerais são aluminossilicatos. Deve-se considerar que o alumínio é um elemento traço, ou seja, está potencialmente disponível para a biota, podendo ser liberado pelas mudanças nos vários fatores físico-químicos que afetam o meio, incluindo pH, salinidade e condições de óxido-redução. É o metal mais abundante na crosta terrestre, estando presente naturalmente nas rochas e minerais; portanto, a origem provável desse elemento nas amostras é geogênica. O aspecto diferenciado e notadamente mais argiloso das amostras já previa a alta concentração tanto de alumínio quanto de ferro, principalmente no Ponto 2 (margem direita) e no Ponto 6 (margem esquerda), que apresentaram maiores valores de Al, conforme Figura 19.

Para o chumbo detectou-se aumento de sua concentração nos Pontos 2 ao 6 (Figura 20) sendo que nenhum valor ultrapassou os limites estabelecidos pela legislação exceto o Ponto 4 (margem direita), ou seja, com a concentração atual ele não representa perigo ao meio ambiente e ainda, os resíduos das fábricas de bateria da cidade de Bauru não influenciam nas concentrações da área monitorada. As maiores concentrações na segunda coleta são devido ao aumento dos índices pluviométricos, o que contribui nos processos de lixiviação.

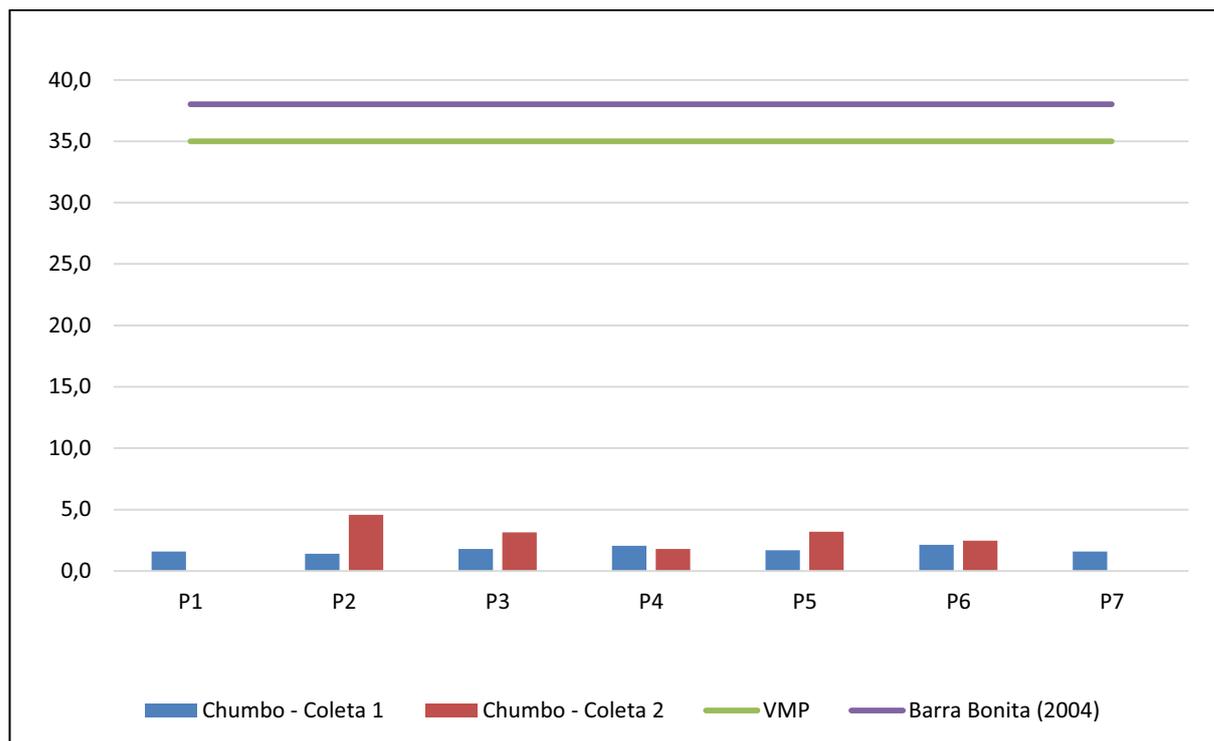


Figura 20: Valores de chumbo (mg kg⁻¹) nos pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta, o Valor Máximo Permitido (VMP) e a concentração no reservatório de Promissão.

O cádmio e o manganês se mantiveram abaixo dos limites de detecção em ambas as análises, resultando em Não Detectáveis (N.D.), representados pela ausência da barra nos Pontos 1 e 7, sem representar perigo de toxicidade, conforme Tabela 14.

Ao se analisar a Figura 21, nota-se que o elemento cobalto não foi detectado em nenhuma das coletas no Ponto 1, ou seja, os valores encontrados foram menores que o limite de quantificação de 0,10 mg kg⁻¹, específico para a técnica escolhida para as análises.

O cobalto apresentou variações entre as coletas em todos os pontos, destacando-se o Ponto 6, que sofreu redução de seu valor pela metade. Os Pontos 2, 6 e 7 apresentaram concentrações na segunda coleta idênticas, com 4 mg kg⁻¹. No Ponto 7 nota-se que o valor da primeira coleta apresentou redução, sendo N.D. para a primeira e presente na mesma concentração anterior na segunda coleta, mostrando que a concentração de cobalto tornou-se menor nos dois pontos mais distantes da barragem de Promissão e que os afluentes dos Pontos 2 e 6 são os responsáveis pelo aumento da presença dele no reservatório, influenciando nos valores dos demais pontos, conforme Figura 21. A CETESB não estabelece limites para este parâmetro e o estudo comparativo utilizado não realizou coletas de cobalto.

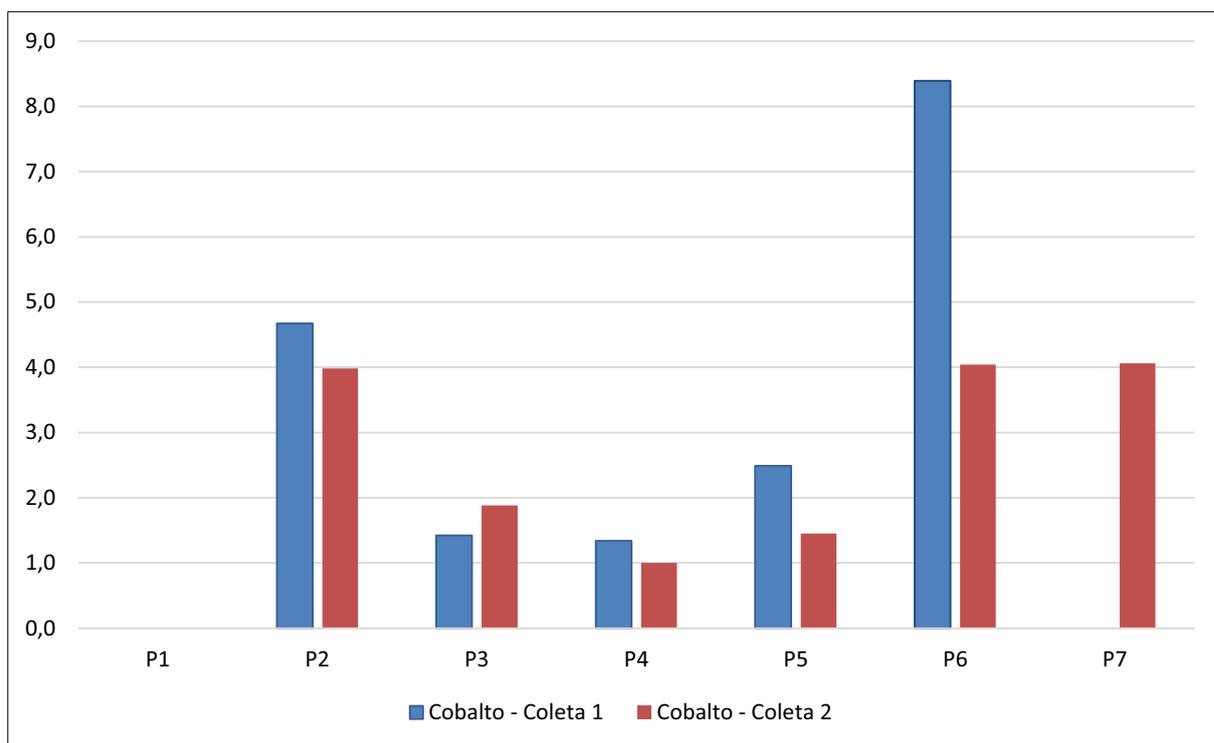


Figura 21: Valores de cobalto (mg kg⁻¹) nos pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta.

A Figura 22 ilustra o valor da concentração de cobre, que nos Pontos 3 e 7 apresentaram aumento da primeira para a segunda coleta. No Ponto 3 nota-se que o valor da primeira coleta duplicou na segunda, passando de 2,4 para 5,0 mg kg⁻¹. Os pontos 2 e 6 apresentaram redução significativa, principalmente no Ponto 6, que alterou de 21 para 5 mg kg⁻¹. Observa-se que em nenhum ponto o limite foi ultrapassado.

As concentrações encontradas nas coletas de fevereiro de 2006 foram de 15,8 mg kg⁻¹ e de julho do mesmo ano foi de 39,33 mg kg⁻¹, mostrando diferença entre o período chuvoso e o de estiagem. O reservatório de Barra Bonita apresentou elevada concentração de cobre, com 57 mg kg⁻¹, sendo classificado como contaminação moderada/alta, pois ultrapassa o limite de 37,7 mg kg⁻¹.

Os Pontos 2 e 6 correspondem aos rios com maiores volumes entre os sete analisados, além de possuírem os maiores números de cidades ao redor, dentre elas, importantes centros industriais da região.

O rio correspondente ao Ponto 6 (rio Dourado) possui atividade de extração mineral à partir de dragagem, o que pode ter alterado os resultados entre a coleta 1 e

2. Tal alteração não é maior porque os pontos de coletas não fazem parte do curso da draga, que acompanha o leito original do rio. É importante considerar que elevadas concentrações de cobre e zinco estão relacionadas às impurezas de fertilizantes, evidenciando a influência da atividade agrícola desenvolvida no entorno do ponto amostrado. O cobre na forma de sulfato de cobre é usado como algicida e fungicida e possui ampla afinidade com a matéria orgânica que já está disponível ao rio Tietê desde a Grande São Paulo.

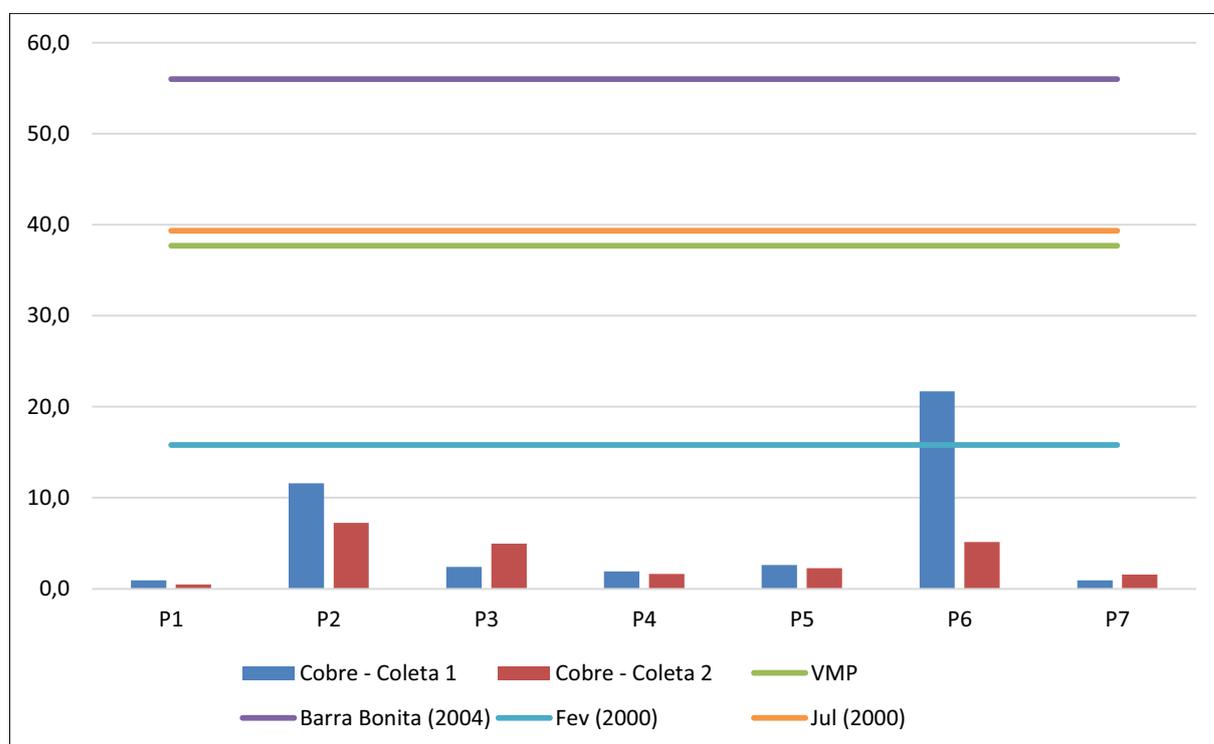


Figura 22: Valores de cobre (mg kg⁻¹) nos pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP), as concentrações do reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.

O elemento crômio foi o primeiro entre os elementos analisados que teve seus valores superiores ao VMP, que é de 34,7 mg kg⁻¹ no Ponto 6 (margem esquerda). Tais alterações ocorreram no Ponto 2 (margem direita) em ambas as coletas e no Ponto 6 somente na primeira com grande variação, encontrando-se a níveis preocupantes, conforme Figura 23. Nota-se a correlação forte entre o Cr, o Al e o Fe, devido ao comportamento semelhante. Observa-se que o valor máximo encontrado no

reservatório de Barra Bonita está bem acima tanto do limite e da concentração encontrada.

A origem do crômio costuma ser de emissões industriais, tratos culturais ou provenientes de esgotos lançados sem tratamento, tendo em vista que lodos de estações costumam conter altos níveis de crômio.

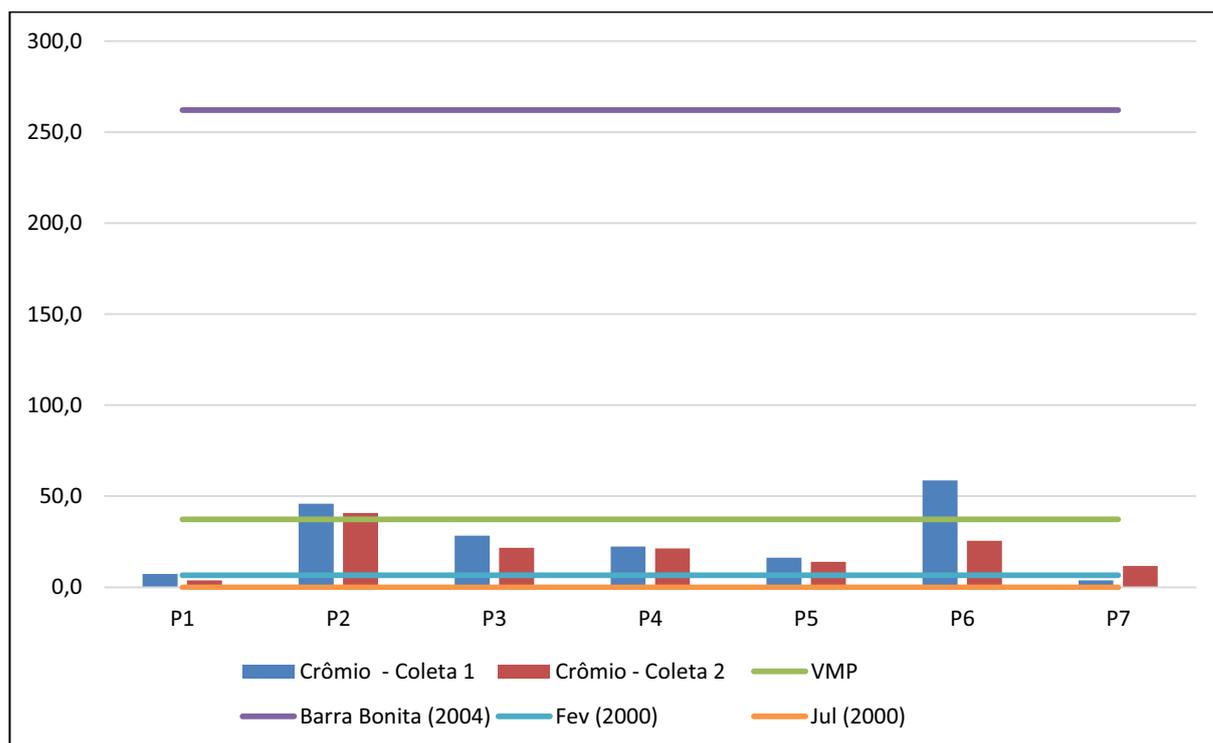


Figura 23: Valores de crômio (mg kg^{-1}) nos pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta, seu Valor Máximo Permitido (VMP), a concentração no reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.

As concentrações de crômio apresentaram variações, sendo que no Ponto 1 a concentração é baixa; no Ponto 2 nota-se que há acúmulo, com $45,80 \text{ mg kg}^{-1}$ na primeira e 41 mg kg^{-1} na segunda coleta, ultrapassando-se o Valor Máximo Permitido de $37,30 \text{ mg kg}^{-1}$. No Ponto 6 verifica-se uma grande concentração de crômio na primeira coleta, com 58 mg kg^{-1} ; e uma redução na segunda para 25 mg kg^{-1} , trazendo o elemento para limites aceitáveis.

A concentração em Barra Bonita em 2004 se mostrou acima do VMP, com 262 mg kg^{-1} , estando 40% na forma disponível e sendo considerada como contaminação forte, de acordo com Mortatti, et al. (2010). As coletas de fevereiro e julho de 2000 apresentaram com concentrações baixas, com $6,60 \text{ mg kg}^{-1}$ e N.D., respectivamente.

Os pontos que apresentaram maiores concentrações de cromo, Pontos 2 e 6, são provenientes das sub bacias mais importantes entre as analisadas, pois além de possuírem maior número de cidades que as banham, representam os mais importantes polos industriais, já que a região de Catanduva, Ponto 2 (margem direita) possui indústrias alimentícias e vestuário; e a de Lins, Ponto 6 (margem esquerda), possui frigoríficos, usinas sucro energéticas e outras.

As concentrações do elemento ferro demonstraram o mesmo comportamento nos Pontos 2, 3, 4 e 7; apresentando maiores valores na segunda coleta, sendo que os Pontos 2 a 4 encontram-se na margem direita e o Ponto 7 na margem esquerda. O Ponto 2 apresentou a maior concentração com $23.000 \text{ mg kg}^{-1}$, conforme dados da Figura 24, apontando que são os afluentes que transportam ferro até o rio Tietê, influenciando nos pontos a jusante dele. A segunda coleta foi realizada em estação úmida, o que justificaria as maiores concentrações de ferro. Porém, cabe salientar que o elemento em discussão é o quarto mais abundante na crosta terrestre, portanto é considerado um elemento basal. Os picos de concentração são os mesmos do elemento alumínio, demonstrando relação entre esses dois elementos. A CETESB não estabelece limites para este parâmetro.

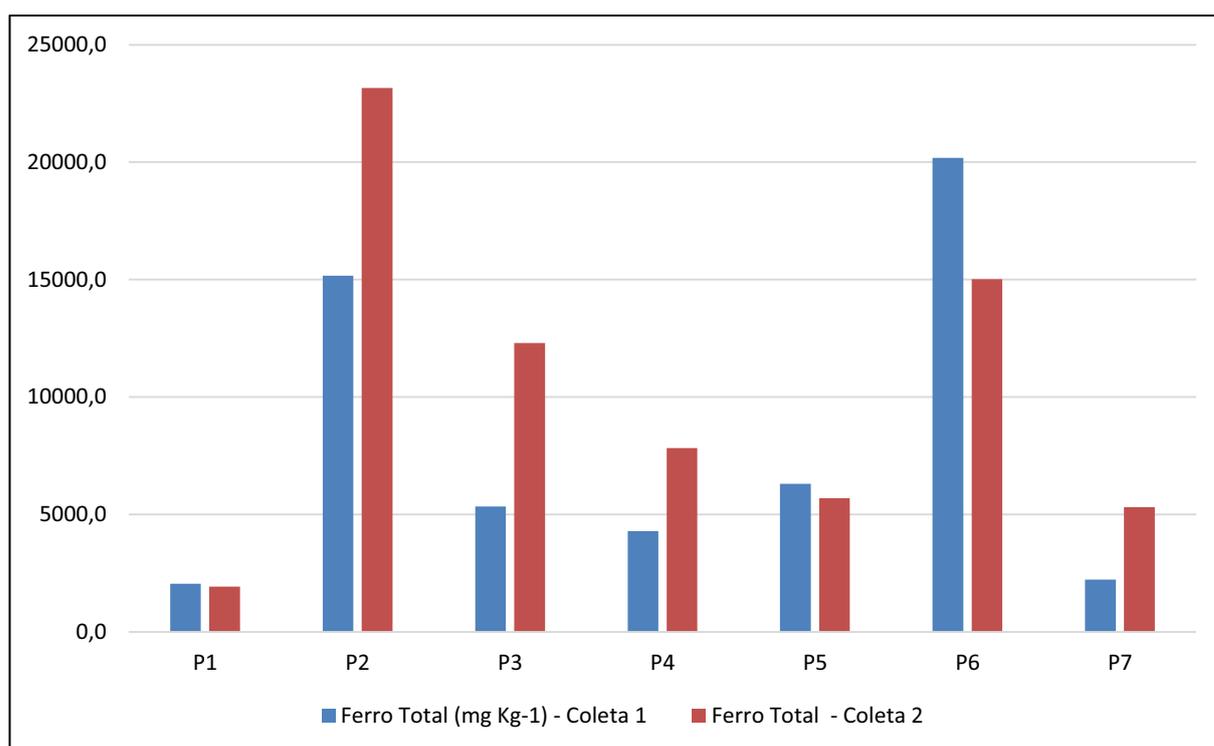


Figura 24: Valores de ferro total (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta.

A Figura 25 ilustra o comportamento do elemento manganês, que apresentou maiores variações nos Pontos 2 e 6; e maiores quantidades, principalmente no Ponto 6 (rio Dourado) com 410 mg kg^{-1} , demonstrando uma fonte desse elemento no rio Tietê, além de influenciar nos pontos a jusante. A CONAMA 344/2004 não estabelece limites para esse parâmetro.

Duas possíveis fontes deste elemento são as indústrias de couro e a utilização do manganês como fertilizante, uma vez que a região abriga as duas atividades.

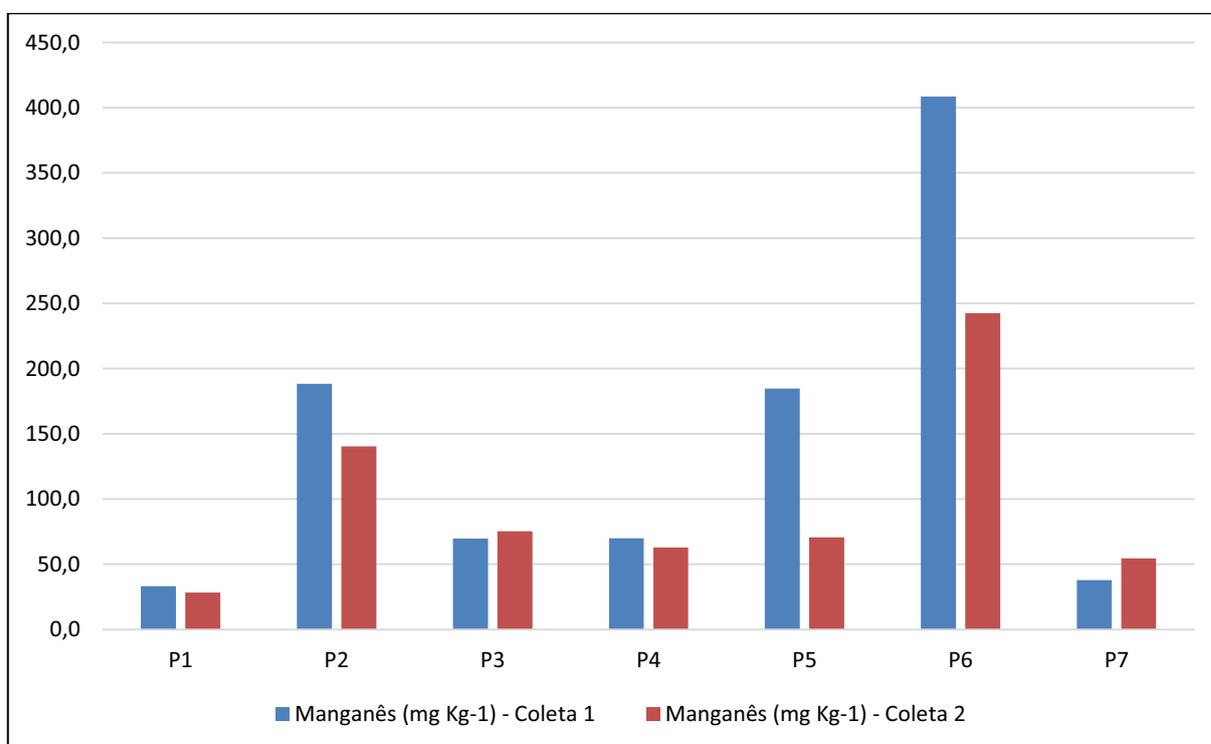


Figura 25: Valores de manganês (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta.

Os teores de Ni foram elevados no Ponto 6 (margem esquerda), ultrapassando o VMP de 18 mg kg^{-1} , conforme Figura 26. O pico de concentração no Ponto 6 pode se justificar devido aos processos de erosão de solos e rochas e ao uso de fertilizante. Provavelmente ocorreu aplicação de fertilizantes nos dias anteriores a coleta, fazendo com que o níquel fosse carregado para o leito do rio Dourado, desaguando no rio Tietê. O Ponto 2 mostrou-se com concentrações mais elevadas se comparado aos pontos que se mantiveram inferiores ao VPM, apresentando na primeira coleta $13,84 \text{ mg kg}^{-1}$. O Ni

não foi analisado no estudo do reservatório de Barra Bonita, não sendo possível a comparação e a CETESB não estabelece limites para este parâmetro.

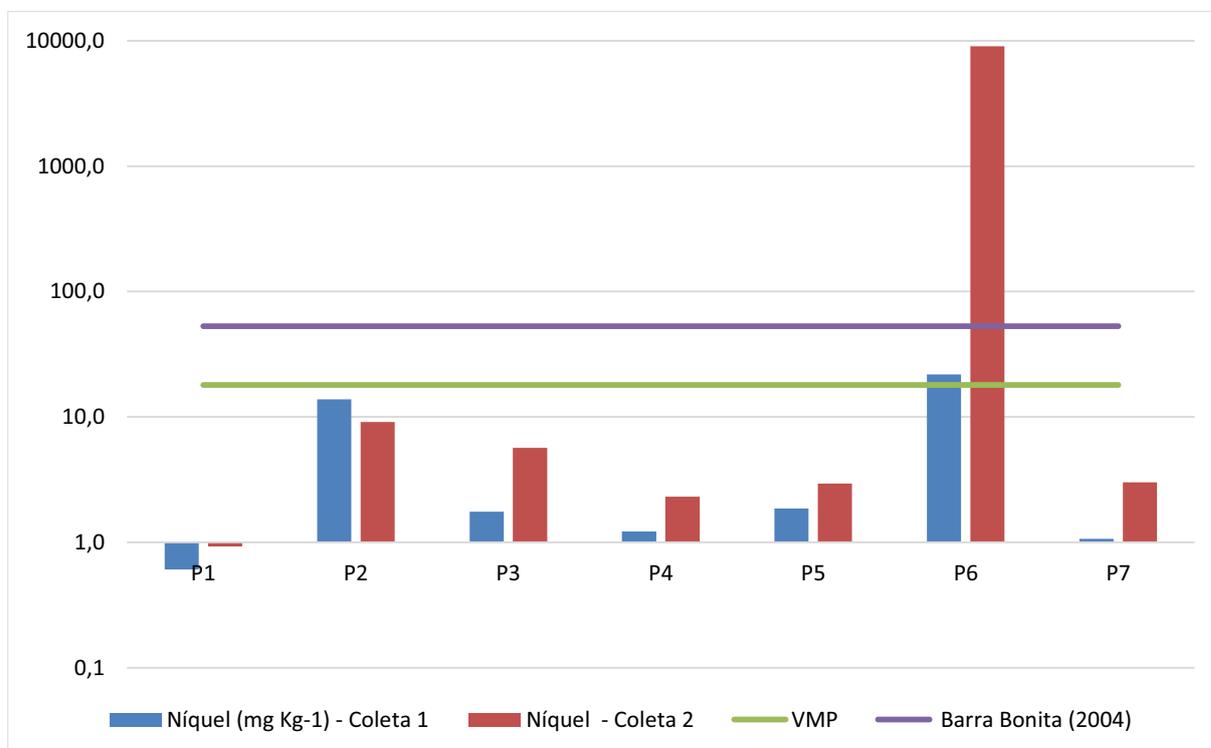


Figura 26: Valores de níquel (mg kg⁻¹) nos Pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta, e o seu Valor Máximo Permitido (VMP) e a concentração no reservatório de Barra Bonita.

Deve-se levar em conta que o potássio é um elemento altamente solúvel e é utilizado em larga escala, na forma de sais, em fertilizantes para a agricultura e na indústria. Pode ser incorporado nos sedimentos por serem estruturas minerais e nos organismos aquáticos por se tratar de um elemento nutricional essencial, podendo causar a eutrofização do meio.

Observando a Figura 27, notam-se dois picos de concentração de potássio entre os pontos analisados. Nas primeiras coletas dos Pontos 2 e 6, os valores foram elevados, com o máximo de 1220,5 mg kg⁻¹ no Ponto 6 e 985,15 mg kg⁻¹ no Ponto 2, indicando presença de fontes de contaminação, já que ambas as áreas são recobertas por culturas diversas, principalmente a cana de açúcar, além de serem os maiores contribuintes, dentre os afluentes analisados, no que diz respeito à indústria. Nota-se que os pontos que apresentaram maiores concentrações localizam-se em margens

opostas, mas em ambas a vocação é agroindustrial, além de utilizarem a fertirrigação nas culturas.

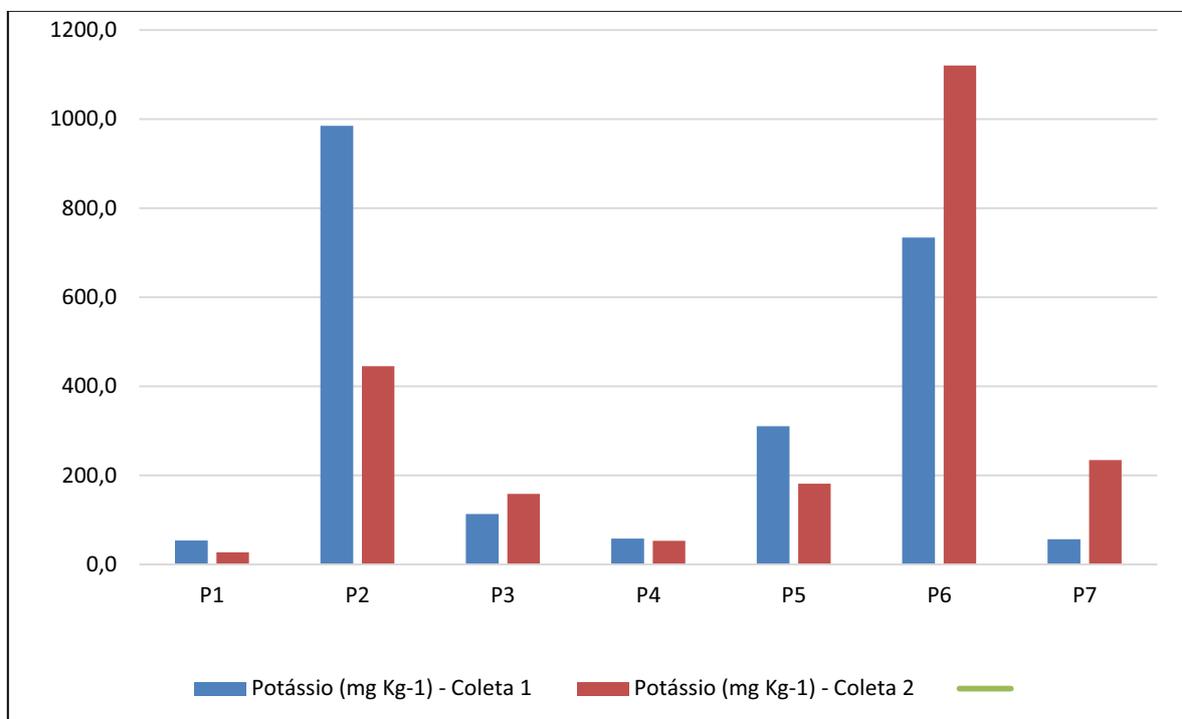


Figura 27: Valores de potássio (mg kg⁻¹) nos Pontos 1 a 7 da primeira e da segunda coleta.

Os resultados apresentados das análises de zinco da segunda coleta se mostraram inferiores ao limite de quantificação de 0,10 mg kg⁻¹, específico para a técnica de análise utilizada. Todos os valores detectáveis se mostraram inferiores ao VMP de 123 mg kg⁻¹, conforme indicação da Figura 28. Os maiores resultados foram nos Pontos 2 com 11,80 mg kg⁻¹ e no Ponto 6, com 16,50 mg kg⁻¹. Tais concentrações são baixas, pois este elemento é comumente encontrado em maior abundância, com valores aproximados de 30 mg kg⁻¹ para sedimentos arenosos (FRANKLIN, 2014). Se os valores fossem elevados, a fonte antropogênica provável seria, possivelmente, devido ao uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco. A CETESB não estabelece limites para este parâmetro e o estudo comparativo utilizado não realizou coletas de potássio.

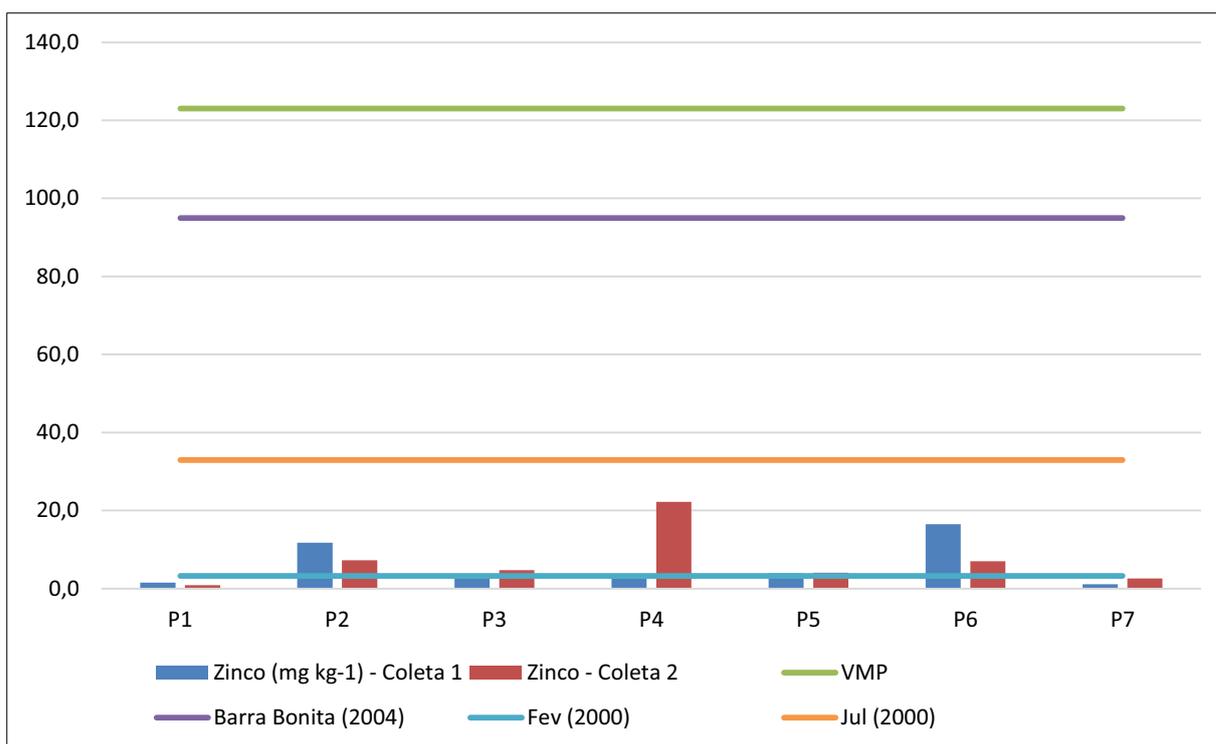


Figura 28: Valores de zinco (mg kg^{-1}) nos Pontos 1 a 7 da primeira coleta e o seu Valor Máximo Permitido (VMP), a concentração no reservatório de Barra Bonita em 2004 e no reservatório de Promissão em diferentes meses de 2000.

Observa-se que todas as amostras retiradas nos Pontos 2 (margem direita) e 6 (margem esquerda) apresentaram aumentos estatisticamente significativos dos teores de todos os metais pesados quando comparados com os valores dos outros pontos. Esses resultados corroboram as observações feitas anteriormente em cada gráfico, ou seja, em função da alta erodibilidade dos solos das microbacias, as partículas de solo enriquecidas com metais por meio do uso intensivo de agroquímicos foram transportadas para o rio, causando a elevação dos teores de metais pesados nos sedimentos, haja vista que há culturas de cana de açúcar nas duas margens. A concentração do estudo de Barra Bonita apresentou-se bem maior que as encontradas no reservatório de Promissão, porém encontram-se abaixo do limite. As concentrações das amostras de fevereiro e julho de 2000 foram de $3,26 \text{ mg kg}^{-1}$ e $32,97 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, sendo inferiores ao limite e ao valor encontrado em Barra Bonita em 2004.

Em todas as análises realizadas no rio Dourado observou-se a presença de macrófitas na água e muitas conchas e moluscos no sedimento. As amostras

apresentavam coloração escura, conforme ilustra a Figura 29, e odor diferenciado dos demais.

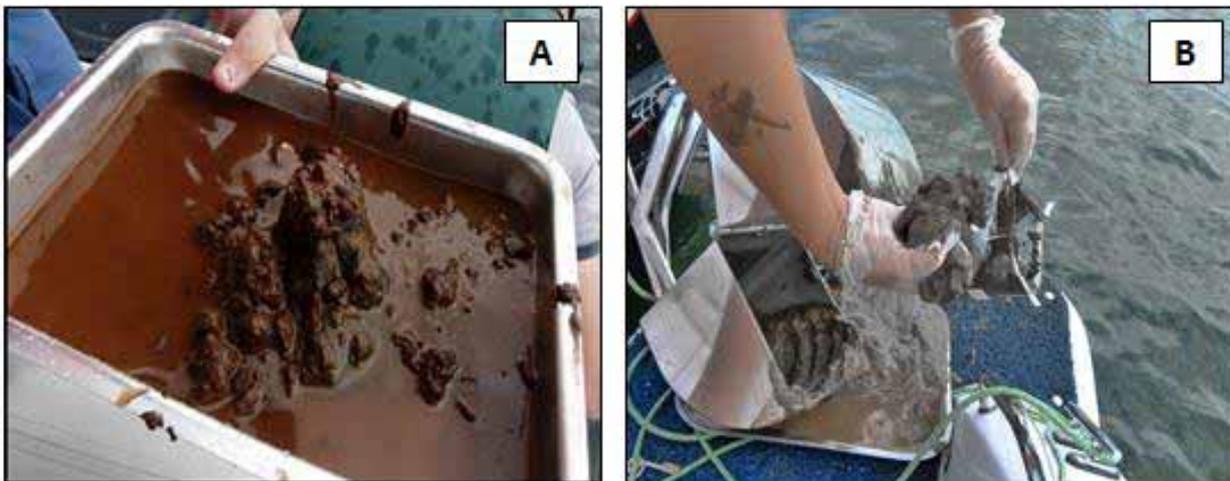


Figura 29: (a) Amostra de sedimento do Ponto 4, com coloração avermelhada, presença de conchas e aspecto barroso e quase inodoro. (b) Amostra de sedimento do Ponto 7, com coloração acinzentada, argiloso e odor forte e diferenciado dos demais.

As possíveis causas podem ser a sedimentação das algas, já que há registros de proliferação em trechos do rio Dourado que, em conjunto com os despejos industriais e domésticos, causam a diferenciação da coloração do sedimento.

7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, podem-se elencar as principais conclusões, a saber:

- Dentre os pontos analisados, o Ponto 2 e o Ponto 6 se apresentaram como áreas mais vulneráveis a contaminação devido às proporções mais elevadas em todos os elementos analisados;
- Todas as análises mostraram presença de metais pesados, os quais não atingiram os níveis críticos estabelecidos para sedimentos e encontram-se distribuídos em formas químicas pouco disponíveis, portanto há pouca transferência para as plantas e peixes do reservatório;
- Os metais pesados estão na sua maior parte inertes no sedimento e não representam riscos;
- As concentrações no reservatório de Barra Bonita são maiores que as do reservatório de Promissão, ou seja, quanto mais distante da capital, menores são as concentrações de metais;
- As coletas realizadas no reservatório de Promissão em 2000 apresentaram concentrações inferiores às do presente estudo para o Zn e Cu; e superiores para o Cr;
- Há necessidade de alerta aos órgãos fiscalizadores em relação ao controle de emissões de efluentes da região do reservatório de Promissão visto que futuramente podem-se encontrar nas amostras as mesmas concentrações de metais do reservatório de Barra Bonita;
- Análises dos elementos traços nos sedimentos não refletem exatamente a fração biologicamente disponível para os organismos expostos;
- Uma variação temporal das concentrações dos elementos foi observada em todos os pontos, inclusive o aumento da temperatura (Figura 19), que influencia na estabilidade dos metais; sendo que as segundas coletas apresentaram uma variação em todas as amostras de aproximadamente 40%.
- O tipo de solo e o relevo acidentado contribuem com o aumento da concentração de metais nos sedimentos e nas águas;

- O uso de defensivos agrícolas teve efeito na acumulação de metais pesados nos sedimentos devido ao arraste periódico da camada do solo pela erosão, tanto na margem esquerda quanto na direita;
- Presença sistemática dos elementos Fe, Al, Mg e Cr, com maiores concentrações no Ponto 2 (margem direita) e no Ponto 6 (margem esquerda);
- As concentrações encontradas no Ponto 2 apontam maior atividade industrial, sendo que o ponto está inserido em uma região com maior poder econômico se comparado à região da margem esquerda.
- A área analisada não apresenta índices de contaminação por metais e,
- O rio Tietê está adequado aos valores padrão de qualidade da água para rios de classe II, conforme resolução CONAMA nº357/2005.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar coletas em mais pontos no rio Barra Mansa e no rio Dourado como forma de verificação das concentrações de metais, já que ambos revelaram elevadas concentrações desses elementos em comparação aos demais pontos.
- Dar continuidade às análises nos demais afluentes que desaguam no Tietê, localizados próximos à Barragem de Ibitinga.
- Considerar a possibilidade de instalação de postos fluviométricos e de monitoramento de qualidade das águas destinados às pesquisas geoambientais, para formulação de um sistema georreferenciado de informações específicas e atualizadas da região.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AES Tietê, Nossos reservatórios. Disponível em: <[www.aestiete.com.br/nossos reservatorios](http://www.aestiete.com.br/nossos-reservatorios)>. Acesso em 29 Nov de 2012.
- APHA, AWWA, WEF, 2012 Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 22 ND Edition, New York, American Public Health Association.
- AZEVEDO, F.A. Toxicologia do mercúrio. São Paulo: Editora RIMA/InterTox, 2003. 272p.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIM, A.A.M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Atheneu Editora/InterTox, 2003. 554p.
- BAIRD. C. Química Ambiental, 2 Ed. Porto Alegre. Bookman, 2002.
- BELLUTA, Ivalde et al. Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no Córrego do Cintra – Botucatu-SP. Salusvita, Bauru. 2008
- BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 23, p.737-744, 1999.
- BORGES, ECL., Mozeto, AA e Almeida Neves, E. Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1505-1511, 2007.
- BRAZ, J. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do rio Tietê. Soc. Ecotoxicol. , v.1, n.2, 2006, p.141-145, 2006.
- CAMPAGNA, A.F., Fracácio, R, Kawamura Rodrigues, B, Eler, MN., Verani, NF. e Gaeta Espíndola, EL. Braz. arch. biol. technol. v.51 n.1: pp.193-201, Jan./Feb. 2008.
- CARVALHO, N.O. Hidrossedimentologia prática. 2 Ed. Editora:Interiências, 600 p. Rio de Janeiro, 2008.
- CARVALHO, N.O. et al. Estudos do assoreamento de grandes reservatórios: O caso do Tucuruí. Comitê brasileiro de barragens. XXV Seminário Nacional de Grandes Barragens, Salvador, 2003.
- CBH Tietê-Batalha, Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI-16. Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê-Batalha, 2010. Disponível em: <[http://www.comitetb.sp.gov.br /index.php?tab=1&acao=com12](http://www.comitetb.sp.gov.br/index.php?tab=1&acao=com12)>, Acesso em 25 Nov de 2012.

CBH – TB Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê/Batalha. Plano de gerenciamento da UGRHI 16, 2001, Disponível em <http://www.comitetb.sp.gov.br>. Acesso em 15/08/2013.

CETEM, Centro de tecnologia Mineral do Ministério de Ciências, 2013. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/mercurio/semiquanti/por/caso_minamata.htm>, Acesso em 11 Mai de 2014.

CETESB, Ficha de Informação Toxicologica, FIT. São Paulo, 2012. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit.pdf>>, Acesso em: 23 Jun. de 2012.

CETESB, Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, São Paulo, 1999.

CETESB, Variáveis de qualidade de água. São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 06 Nov. de 2013.

CETESB, Relatório de Qualidade das Aguas Interiores do Estado De São Paulo, 2003 – São Paulo, 2004, p. 27.

CETESB, Relatório de Qualidade das Aguas Interiores do Estado De São Paulo, 2003 – São Paulo, 2008, p. 33-35.

CHIBA, W. A. C.; PASSERINI, M. D.; BAILO, J. A. F.; TORRES, J. C.; TUNDISI, J. G. Seasonal study of contamination by metal in water and in sediment in a sub-basin in the Southeast of Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, vol. 71, no. 4, p. 833-843. 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras e dá outras providências, 2012.

DNPM, Departamento Nacional de Proteção Mineral. Balanço mineral brasileiro, Brasília, 2001. Disponível em:<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/potassio.pdf>>. Acesso em: 09 Set. de 2013.

EMBRAPA; Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, Brasília, 2005. Disponível em:<<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2012/03/embrapa-lanca-versao-atualizada-do-mapa-de-solos-do-brasil>>. Acesso em: 03 Dez. de 2014.

EPHA 3051, American Public Health Association Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revisão 0. Set. de 1994. Disponível em:

< <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3051.pdf> >. Acesso em 18 Out. de 2013.

FERREIRA, AP., HORTA, MAP., Cunha, CLN. *Journal of Integrated Coastal Zone Management* 10(2):229-241, 2010.

FRANKLIN, RL. Avaliação da contaminação antrópica em sedimentos de reservatórios através da análise de perfil sedimentar. 2014. Trabalho apresentado no II Seminário do Dia Mundial da água. Água e energia. São Paulo, 2014.

GUILHERME, L.R.G.; Marques, J.J.G.S.M.; Pierangeli, M.A.P.; Zuliani, D.Q.; Campos, M.L. 2005. Elementos-traço em solos, sedimentos e nas águas. In: *Tópicos em ciência do solo*. Volume 5. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, p. 345-390.

HORTELLANI, MA, Sarkis, JES., Abessa, DMS e Sousa, ECPM. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 10-19, 2008.

IARC, Instituto Internacional de Pesquisa em Câncer, França, 2000. Disponível em: < <http://www.iarc.fr> > . Acesso em 25 Jun. 2013.

MORTATTI, J. et al. *Geologia USP, Série científica*. São Paulo, v.10, n.2, p 3-11, julho 2010.

NETTO, I.T.P. Qualidade física e química de um Latossolo Vermelho-Amarelo sob pastagens com diferentes períodos de uso. Brasília, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária de Brasília, 2008. 67 p. Dissertação de Mestrado.

PINTO, C. A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. 2005. 229f. Dissertação (Doutorado na Área de Concentração Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SBNPE; Sociedade Brasileira de nutrição Parenteral e Enteral. Disponível em: <<http://www.sbnpe.com.br/aluminio>>. Acesso em 13 Ago. de 2013.

SOARES, H. M. V. M.; Boaventura, R. A.; Machado, A. A. S. C.; Esteves da Silva, J. C. G.; *Environ. Pollut.* 105, 311, 1999.

TAVARES, T.M, CARVALHO, F.M. *Quim, Nova*, Vol.15, No.2, 1992. Avaliação d exposição de populações humanas a metais pesados no meio ambiente: exemplo do recôncavo Baiano. 1992.

THEODORE L. Brown, H. EUGENE LeMay, BRUCE E. Bursten. *Química: A ciência central*, São Paulo – SP: Editora Prentice-Hall, 2005. 9ª Edição. 992 págs.

WANILSON LS, Ribeiro Matos, RH, Kristosch, GC e Machado, W. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 256-263, 2006.

WHO. Manganese and its compounds. Geneva: WHO, 1999. 46p. (Concise international chemical assessment document, 12). Disponível em: < <http://www.who.int/en/>>. Acesso em 17 Ago 2013.

WINDOM ET AL. *Metals, metalloids and radionuclides in the baltic sea ecosistem*, 2002. 5ª edição.