

DANIELE FRASCARELI

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE
DE METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE RESERVATÓRIOS
DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Sorocaba
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

DANIELE FRASCARELI

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE
DE METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE RESERVATÓRIOS
DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Ciências
Ambientais da Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho" na Área de
Concentração Diagnóstico, Tratamento e
Recuperação Ambiental

Orientador: Profa. Dra. Viviane Moschini-
Carlos

Sorocaba

2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Frascareli, Daniele.

Distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais de reservatórios do Estado de São Paulo / Daniele Frascareli, 2016.

146 f.: il.

Orientador: Viviane Moschini Carlos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2016.

1. Sedimentação e depósitos. 2. Reservatórios. 3. Toxicidade - Metais. 4. Biodisponibilidade – Metais. 5. São Paulo (Estado). I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: **Distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais de reservatórios do estado de São Paulo**

AUTORA: DANIELE FRASCARELI

ORIENTADORA: VIVIANE MOSCHINI CARLOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. VIVIANE MOSCHINI CARLOS
Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental - ICTS/ UNESP / UNESP-Sorocaba

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA
Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental - ICTS/ UNESP / UNESP-Sorocaba

Prof. Dr. ANTENOR ZANARDO
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Sorocaba, 14 de dezembro de 2016

Ao meu avô (*in memoriam*) e avó pela dedicação na minha criação.

A minha mãe que nunca poupou esforços na minha educação e formação como pesquisadora.

A Marina e Manuela, meus presentes de Deus.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela força e sabedoria.

Agradeço a minha família pela paciência na minha ausência (Eu sei que foram muitos), pelo amor incondicional e pelas imensas vezes que aturaram minha grosseria.

Agradeço a minha orientadora Dr^a. Viviane Moschini Carlos. Um exemplo de pessoa, pesquisadora e professora. Obrigada pela grandiosa paciência nas minhas loucuras.

Ao Professor Dr. Marcelo Pompêo pelos ensinamentos sobre dinâmica de reservatórios e metais e, por me lembrar de voltar para a Terra.

Agradeço aos amigos da UNESP nestes 6 anos de graduação e mestrado. Em especial, Diego Bochichi, Juliana de Oliveira S.S. Mizael, Sheila Cardoso Silva, Ricardo Natalino, José Carlos Souza, Vinicius Kumazawa, Miyuki Elsa, Elfany Lopes, Frederico Beghelli, Gilberto Alkimin, Claudia Watanabe, Jocy Sousa, Naia Padovanni, Felicia Pereira e são tantos.

Os amigos de Sorocaba, em especial, Simone Custódio e Marcos que foram uma família aqui em Sorocaba. Simone, você é show, obrigada por tudo. Jonatas e Ana pelos passeios juntos. Ao Gilmar e Vera pelas festas de final de semana e amizade.

Aos amigos de Bauru, em especial, Gabriel Cara e Lilian, Bruno Costa e Lorena, Alyson Miyahara e Maiara Bezerra a distância foi apenas um indício de que a amizade de vocês é para sempre. Obrigada pela compreensão.

Agradeço a Diego por sempre estar presente, pelos momentos de sufoco e pelos momentos de alegria e amor.

Agradeço a minha família, a minha mãe e meu padrasto Chico pelo apoio financeiro e emocional.

Agradeço a minha avó Deolinda, eu te amo muito e sem você não teria a coragem de continuar essa loucura particular.

Agradeço a minha irmã, meu cunhado Neto e as minhas sobrinhas Marina e Manuela por me ensinar o verdadeiro significado do amor.

Agradeço aos amigos do geoprocessamento (Zé, Baiano e Jocy) pelos almoços juntos e diversas vezes divisão na tequinha. Zé, você cooking very good.

Agradeço a Leticia, Suzan e Sandra, técnicas dos laboratórios pela confiança, como vocês conseguem?

Agradeço aos funcionários da UNESP de Sorocaba por proporcionar condições para a realização deste trabalho.

Agradeço a Lilian Mathilde, também funcionaria da Unesp, pelas diversas quebradas de galho e pela amizade.

Agradeço à André Henrique Rosa por ceder a utilização do ICP-OES e a Claudia Watanabe por ajudar na análise das 300 amostras no ICP.

Agradeço ao laboratório de Plasma, a Dr^a Elidiane e Dr. Nilson na utilização dos equipamentos Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difração por raio-X (DRX).

Agradeço a técnica do MEV e DRX, Jéssica Gonçalves.

Ao Professor Antenor Zanardo da Unesp de Rio Claro com todo o apoio na discussão dos resultados do DRX, MEV e EDS.

Agradeço a Frederico Beghelli pelas dicas, conversas e trabalhos que deram ótimos frutos (primeiro artigo internacional). Você me ensinou muito e merece tudo de bom.

Agradeço a Sheila Cardoso por me ensinar muito e tudo sobre metais. Você é muito “esperta”.

Agradeço a Juliana pela amizade durante o mestrado e me ensinar a ter paciência. E me lembrar sempre que Deus está conosco.

Agradeço novamente a Diego, meu amor, foi dureza mas conseguimos. Logo colocaremos as séries em dia, te prometo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processo: 2014/22581-8) pelo recurso financeiro que deu suporte a esta pesquisa.

Ser humano

*“Quero ver sempre no teu rosto essa
felicidade
O teu sorriso iluminado que me faz tão
bem
O teu astral pra cima já é marca
registrada
Esse teu jeito que não guarda mágoa de
ninguém*

*Essa vontade de quem vai vencer na vida
Eu tô com Deus e sei que Deus está
contigo
Teu coração não cabe dentro do teu peito
Que está lotado transbordando de amigos*

*Você tem sempre uma palavra de consolo
Fica sem jeito se deixar alguém na mão
Tá sempre junto e misturado com seu
povo
Fecha com quem está sem lenço e
documento (...)”
Zeca Pagodinho*

SIGLAS

BB: Barra Bonita
BBR: Barra Bonita Rio
BBC: Barra Bonita Centro
BBD: Barra Bonita Barragem
Br: Broa
BrR: Broa Rio
BrC: Broa Centro
BrD: Broa Barragem
SG: Salto Grande
SGR: Salto Grande Rio
SGC: Salto Grande Centro
SGD: Salto Grande Barragem
RG: Rio Grande
RGR: Rio Grande Rio
RGC: Rio Grande Centro
RGD: Rio Grande Barragem
IGA: Igaratá
IGAR: Igaratá Rio
IGAC: Igaratá Centro
IGAD: Igaratá Barragem
ATI: Atibainha
ATIR: Atibainha Rio
ATIC: Atibainha Centro
ATID: Atibainha Barragem
ITU: Itupararanga
ITUR: Itupararanga Rio
ITUC: Itupararanga Centro
ITUD: Itupararanga Barragem
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
DRX: Difração raio X
ICP-OES: Espectrometria por emissão ótica com plasma acoplado
IET: Índice de Estado Trófico
NT: Nitrogênio Total
PT: Fósforo Total
FE: Fator de Enriquecimento
PLI: Pollution load index
VGQS: Valores guia de qualidade de sedimento
EDS: Sistema de energia dispersiva
DQA: Diretiva Quadro da Água
ACP: Análise componente principal
Cl-a: Clorofila
CE: Condutividade elétrica
Temp: Temperatura
OD: Oxigênio dissolvido
MO: Matéria orgânica

FRASCARELI, D. Distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais de reservatórios do estado de São Paulo. 2016. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Univ Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

RESUMO

Os contaminantes metálicos estão presentes em vários materiais de consumo humano que, se descartados de forma incorreta, terão como destino final os ecossistemas aquáticos. Nos ecossistemas aquáticos os metais podem bioacumular e biomagnificar nas cadeias tróficas, podem afetar os organismos aquáticos devido a toxicidade e até mesmo causar a extinção de espécies. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos sedimentos superficiais quanto a contaminação por metais nos reservatórios braço do Rio Grande (RG), Barra Bonita (BB), Broa (Br) e Itupararanga (ITU) da bacia do rio Tietê, Salto Grande (SG) e Atibainha (ATI) da bacia do rio Piracicaba e Igaratá (IGA) da bacia do Paraíba do Sul. Foram realizadas amostragens em réplicas em três regiões dos reservatórios: entrada, centro e barragem. Com os sedimentos foram realizadas matéria orgânica por ignição, nutriente fósforo total metodologia Andersen (1976) adaptado Pompeo & Moschini-Carlos (2003), nitrogênio total (NT) por digestão Kjeldahl e metais pseudo-totais por digestão método 3050 USEPA e leitura por espectrometria por emissão ótica com plasma acoplado (ICP-OES). Foram realizadas amostragens da água do hipolímnio (oxigênio, saturação do oxigênio, condutividade elétrica, pH e potencial redox) para caracterização da água próxima ao sedimento e também foi feita a determinação do índice de estado trófico (IET) integrado da coluna de água. Com os metais foram realizadas avaliações com valores guia da qualidade do sedimento (VGQS), com valores de referência regionais e basais, de toxicidade com TEL/PEL e índices de reconhecimento internacional Pollution load index (PLI) e fator de enriquecimento (FE). Foram realizadas imagens com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) determinação elementar com energia dispersiva (EDS) e difração raio-x (DRX). Os reservatórios SG, Br e BB indicaram os maiores graus de trofia variando entre supereutrófico a hipereutrófico. Apenas Barra Bonita para Ni e Rio Grande para Cu indicou toxicidade provável segundo VGQS. Com as análises estatísticas foi possível verificar que provavelmente os metais não estão biodisponíveis a biota. Foi verificada heterogeneidade espacial horizontal em todos os reservatórios estudados e entre eles houve a formação do grupo Rio Grande, Atibainha e Barra Bonita influenciados pelas concentrações de metais e Ituparanga, Broa, Igaratá e Salto Grande influenciados pela carga orgânica. A utilização dos índices mostrou-se uma ferramenta válida como métodos orientativos da contaminação, mas reforça-se a necessidade da criação de índices próprios para cada ambiente. O DRX e EDS indicaram a formação geológica original do sedimento e não indicou contaminação por metais. As imagens do MEV indicaram uma formação morfológica com predominância biológica para os reservatórios com maiores graus de trofia.

Palavras-chave: sedimentos superficiais, qualidade de sedimentos, reservatórios, heterogeneidade.

FRASCARELI, D. Spatial distribution, bioavailability and metals toxicity in surface sediments of São Paulo state reservoirs. 2016. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Univ Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

ABSTRACT

The metal contaminants are present in several human consumption materials that, if disposed of incorrectly, will have the destination aquatic ecosystems. In aquatic ecosystems metals can bioaccumulate and biomagnify in trophic chains, can affect aquatic organisms due to toxicity and even cause the extinction of species. The objective of this study was to evaluate the quality of surface sediments as the metal contamination in the reservoir of Rio Grande (RG), Barra Bonita (BB), Broa (Br) and Itupararanga (ITU) of the Tiete River Basin, Salto Grande (SG) and Atibainha (ATI) of Piracicaba river basin and Igaratá (IGA) of the Paraíba do Sul basin samplings rejoinders were conducted in three regions of the reservoirs: entrance, center and dam. With the sediments were held organic matter ignition, nutrient total phosphorus methodology Andersen (1976) adapted Pompeo & Moschini-Carlos (2003), total nitrogen (NT) by Kjeldahl digestion and pseudo-total metals by digestion method 3050 USEPA and reading spectrophotometrically by optical emission coupled plasma (ICP-OES). Hypolimnion water samples were taken (oxygen, oxygen saturation, electrical conductivity, pH and redox potential) to characterize the water near the sediment and was also made to determine the trophic state index (TSI) integrated water column. With metals evaluations were performed with values guide sediment quality (SQVG), with regional and baseline reference values, toxicity with TEL/PEL and international recognition rates Pollution load index (PLI) and enrichment factor (EF). Images were taken with a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive elemental determination (EDS) and X-ray diffraction (XRD). SG, Br and BB reservoirs indicated the highest levels of trophic ranging from supereutrótico the hypereutrophic. Only Barra Bonita for Ni and Cu to Rio Grande indicated probable toxicity according SQVG. With the statistical analysis we found that probably the metals are not bioavailable biota. It was verified horizontal spatial heterogeneity in all the studied reservoirs and among them was the formation of the group Rio Grande, Atibainha and Barra Bonita influenced by the concentrations of metals and Ituparanga, Broa, Igaratá and Salto Grande influenced by the organic load. The use of indices proved to be a valuable tool as a guideline methods of contamination, but it reinforces the need to create own indexes for each environment. The XRD and EDS indicated the unique geological formation of sediment and did not indicate contamination by metals. The SEM images showed a morphological formation with biological predominance for shells with higher levels of trophic.

Keywords: superficial sediment, sediment quality, reservoirs heterogeneity.

Sumário

SUMÁRIO	12
APRESENTAÇÃO	14
CAPITULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE RESERVATÓRIOS POR METAIS.....	17
1.1. OS METAIS	17
1.2. OS SEDIMENTOS	17
1.3. FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO SEDIMENTO EM RESERVATÓRIOS.....	18
1.4. DISTRIBUIÇÃO, FIXAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS NOS SEDIMENTOS	21
1.5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO	23
1.6. DIRETIVA QUADRO DA ÁGUA	24
1.6.1. <i>As etapas da DQA.....</i>	25
1.7. DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX).....	26
1.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) 27	
1.9. RESERVATÓRIOS DE ESTUDO	31
1.9.1. <i>Reservatório Lobo (BROA).....</i>	33
1.9.2. <i>Reservatório de Barra Bonita.....</i>	35
1.9.3. <i>Reservatório de Salto Grande</i>	36
1.9.4. <i>Reservatório de Itupararanga</i>	39
1.9.5. <i>Reservatório de Igaratá.....</i>	41
1.9.6. <i>Braço Rio Grande do Reservatório Billings.....</i>	42
1.9.7. <i>Reservatório Atibainha.....</i>	44
1.10. JUSTIFICATIVA	47
CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO LIMNOLÓGICA DA ÁGUA DE FUNDO NA COMPREENSÃO DA DINÂMICA DOS METAIS	49
2.1. INTRODUÇÃO	50
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	51
2.3. RESULTADOS.....	53
2.3.1. <i>Água de Fundo</i>	53
2.3.2. <i>Índice de Estado Trófico (IET).....</i>	54
2.3.3. <i>Análise estatística multivariada</i>	56
2.1. DISCUSSÃO	58
2.4. CONCLUSÃO.....	61
CAPITULO III: CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE RESERVATÓRIOS DO ESTADO DE SÃO PAULO	62

3.1.	INTRODUÇÃO	63
3.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.2.1.	<i>Metodologia</i>	64
3.2.2.	<i>Métodos de análise dos resultados</i>	66
3.3.	RESULTADOS.....	70
4.1.	DISCUSSÃO	83
4.1.1.	<i>Heterogeneidade Espacial</i>	83
4.1.1.1.	Heterogeneidade espacial intra reservatório.....	83
4.1.2.	<i>Heterogeneidade espacial inter reservatório</i>	90
4.1.3.	<i>Avaliação da contaminação com o fator de enriquecimento (FE) e índice de carga poluidora (PLI) e VGQS</i>	92
4.1.4.	<i>Comparação CETESB (2015)</i>	94
4.2.	CONCLUSÃO.....	96
CAPITULO IV: CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DIFRATOLOGRAFIA DE RAIOS X (DRX), MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....		97
5.1.	INTRODUÇÃO	98
5.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	99
5.3.	RESULTADOS.....	100
5.3.1.	<i>Contexto Pedológico</i>	100
5.3.2.	<i>DRX, MEV, EDS e o contexto da litoestratigrafia</i>	102
5.4.	DISCUSSÃO	107
5.5.	CONCLUSÃO.....	112
CAPITULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		113
7.	REFERÊNCIAS	115

APRESENTAÇÃO

No Brasil, os reservatórios foram construídos com o principal intuito da geração de energia. Com o crescimento urbano e industrial e a crescente demanda por recursos naturais, principalmente a água, foi exigido desses ecossistemas outras demandas de usos múltiplos para diversas finalidades.

Os reservatórios artificiais são protegidos pela Lei 12.651 de 2012 que assegura uma faixa marginal no entorno, denominada área de preservação permanente (APP) e o tamanho desta faixa varia em função da região onde este reservatório está inserido. Apesar da legalidade, as APP não são conservadas pela especulação imobiliária e nem pelos próprios moradores locais, já que, pode ser uma boa área agricultável, de pastagens, para *piers*, jardins e áreas de lazer, entre outras.

Somando a estes fatores, os recursos hídricos também são desde os primórdios utilizados como sumidouro de resíduo líquido. Assim, a qualidade de água dependerá do volume da vazão e outros fatores ambientais que influenciam na diluição desse resíduo. O Brasil possui leis e resoluções específicas que dispõem sobre as diretrizes dos elementos presentes nos resíduos, como a resolução CONAMA 430 de 2011. Quando resíduos adentram os recursos hídricos tendem a ficar em solução na água e dependendo das condições ambientais, podem precipitar no sedimento e permanecer longos períodos até ser ressuspenso novamente. Assim, os sedimentos atuam como um reservatório das substâncias de origem antrópicas e podem ser considerados uma fonte difusa de poluição.

Pesquisas científicas têm destacado a possibilidade de substâncias químicas, em especial os metais, de atuarem como agentes tóxicos no ambiente aquático (Rosado et al., 2016; Pourabadehei & Mulligan, 2016). Nesse sentido, os metais por estarem presentes naturalmente no ambiente e também nas atividades de cunho antrópico; merecem destaque na investigação sobre as origens e comportamento. Tal avaliação deve consistir na caracterização da coluna de água e dos sedimentos, os metais devem apresentar concentrações inferiores a legislação protetiva à vida aquática e estarem próximos aos valores de referências regionais.

Diante do exposto, a presente pesquisa buscou contribuir com informações acerca da temática “Metais potencialmente tóxicos em reservatórios utilizados para o

abastecimento público” de modo a responder as seguintes questões: 1) a coluna de água pode atuar na ressuspensão dos metais dos reservatórios estudados? 2) os metais estão em concentrações potencialmente poluidoras? 3) as concentrações estão dentro dos limites estabelecidos na legislação vigente? e 4) o uso da cristalografia e microscopia podem auxiliar na composição química dos sedimentos?

A fim de facilitar o entendimento da pesquisa por meio dos resultados obtidos, a dissertação foi estruturada na forma de capítulos, da seguinte maneira:

- **Capítulo I: Revisão bibliográfica: Contaminação dos sedimentos de reservatórios por metais.** Neste capítulo explora-se a caracterização do sedimento, da problemática da contaminação de ambientes aquáticos por metais potencialmente tóxicos, dos índices internacionais de avaliação da toxicidade em sedimentos, apresentação dos ecossistemas de estudo e por fim, proposta de implementação da gestão europeia dos recursos hídricos a Diretiva Quadro da água (DQA);
- **Capítulo II: Compartimento água: Caracterização limnológica da água de fundo na compreensão da dinâmica dos metais.** Neste capítulo foram analisados a composição da água de fundo de cada reservatório através das variáveis (temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH, potencial redox, saturação de oxigênio) e o índice de estado trófica da coluna de água integrada. Também foi realizada análise estatística para verificar possíveis diferenças e similaridades entre os ecossistemas de estudo e foram discutidos os resultados.
- **Capítulo III: Compartimento sedimento: Contaminação por metais em sedimentos superficiais de reservatórios do estado de São Paulo.** Apresenta os resultados das concentrações de metais em três regiões de cada reservatório e a caracterização granulométrica e dos nutrientes. Foi feita a comparação com a legislação vigente e com índices de toxicidade. Os resultados também foram analisados estatisticamente para análise da espacialidade dos reservatórios.
- **Capítulo IV. Caracterização elementar dos sedimentos da área de barragem dos reservatórios de estudo através das técnicas de difratografia de raio x**

(DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS). Apresenta uma revisão pedológica e geológica das áreas de estudo e os difratogramas e espectros contendo a análise elementar dos reservatórios com uma discussão acerca da utilização da técnica para avaliação da qualidade ambiental dos reservatórios.

Por fim a Dissertação apresenta uma consideração geral, levando em consideração o embasamento teórico apresentado no capítulo I e os resultados da pesquisa obtidos nos capítulos II, III e IV fornecendo assim dados importantes sobre a atuação de metais como possíveis agentes tóxicos no sedimento.

CAPITULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE RESERVATÓRIOS POR METAIS

1.1. Os metais

Os metais estão distribuídos por diversos compartimentos ambientais, tais como solo, água, ar, sedimentos e organismos vivos (plantas, animais, seres humanos) (HUERTOS & BAENA, 2008). Muitos estudos (CAÑIZARES-VILLANUEVA, 2000; JIHOUNG et al., 2014) associam os metais encontrados nestes compartimentos a contaminações e toxicidade, entretanto, muitos desses elementos são necessários à vida apresentando inúmeras aplicações nas sociedades humanas. O agravamento desses elementos quanto aos compartimentos em que ele se encontra, está relacionada a interferência humana nos ciclos biogeoquímicos, promovendo o acúmulo em certas regiões causando contaminação ambiental e expondo a biota a riscos (CARDOSO SILVA, 2013).

Os metais são classificados como essenciais ou não essenciais à biota. Os metais essenciais (ex.: Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo) são necessários nos processos metabólicos participando de processos fisiológicos como: fotossíntese (Mg participa na formação da clorofila-a), cadeia respiratória, fixação do nitrogênio, entre outros. Os metais não essenciais (ex.: Cd, Pb, Hg, Al, Ni) não tem função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos, que podem tolerá-los apenas quando presentes em baixas concentrações, normalmente aquelas tidas como valores de referências regionais. No entanto mesmo aqueles com função biológica definida, podem, quando em grandes concentrações, apresentar alta toxicidade a organismos vegetais e animais (SILVA et al., 2007; ESTEVES, 2011b; CARDOSO-SILVA, 2013).

1.2. Os sedimentos

Por definição, o sedimento é todo material inconsolidado e constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química. Podem ser transportados pela água, ar ou gelo e serem distribuídos ao longo dos vales do sistema de drenagem (MUDROCH & MACKNIGHT, 1991). São encontrados no fundo dos corpos de água natural, rios, lagos, oceanos (BAIRD, 2011) e reservatórios. Ademais, os sedimentos são considerados de grande importância na análise dos ecossistemas aquáticos por serem

responsáveis pelo transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes (QUINÁGLIA, 2006).

Os processos naturais de formação do sedimento podem ser alterados por atividades antrópicas, tais como: liberação no ambiente de resíduos industriais e urbanos (FU & WANG, 2010; AKPOR et al., 2014), agrícolas e da mineração (MOCHINI-CARLOS et al., 2011), que alcançam o corpo d'água por meio de deposição atmosférica, lavagem da bacia de drenagem e liberação direta no corpo hídrico (HUERTOS & BAENA, 2008).

Durante o ciclo hidrológico menos de 1% dos poluentes permanecem solúveis na água, enquanto que mais de 99% dos mesmos ficam acumulados no sedimento (BARTOLI et al., 2012). Quando um poluente é despejado na coluna de água normalmente se dilui rapidamente e em pouco tempo não é possível identificar a contaminação (ESTEVES, 2011a). Então, as atividades antrópicas podem introduzir no meio aquático contaminantes que não são detectados na água, mesmo assim podem estar presentes no ambiente, mas no sedimento (CARDOSO SILVA, 2013). Logo, a análise dos sedimentos por meio da caracterização química é necessária para o entendimento dos processos antrópicos (IEAE, 2003).

1.3. Fontes de contaminação do sedimento em reservatórios

No Brasil, os reservatórios surgiram com a proposta de suprir a demanda energética (ANEEL, 2012). No entanto, o crescimento populacional nos centros urbanos fez com que houvesse escassez de água, fazendo com que esses reservatórios começassem a ser utilizados como fonte de água potável (TUNDISI, 2008). Paralelamente, os reservatórios tiveram suas margens dominadas por moradias irregulares, atividades agropecuárias e agrícolas, lançamento de efluentes industriais e domésticos, empreendimentos comerciais, retirada de mata ciliar, entre outros (CUNHA et al., 2010). Diversos estudos realizados em diferentes reservatórios registraram que essas atividades ocasionaram a perda da qualidade e disponibilidade da água (BEM et al. 2013; BUZELLI et al., 2013; SANTOS et al., 2013; CARDOSO-SILVA et al., 2014; FRASCARELI et al., 2015). Algumas medidas para mitigar os avanços foram a Lei nº 12.727, 17 de outubro de 2012 que determina como área de preservação permanente (APP) os entornos de reservatórios artificiais com o intuito de disciplinar o desenvolvimento das atividades potencialmente impactantes. Também a CONAMA 357/2005 que dispõe sobre a classificação e as diretrizes para o enquadramento dos corpos de água em relação aos usos

do mesmo; atualizada pela CONAMA 430/2011 no que se refere ao estabelecimento de padrões para o lançamento de efluentes. Que se bem aplicada pode ser entendida como uma ferramenta de controle e uso do solo. Em relação a qualidade dos sedimentos, objeto de estudo do presente trabalho; a CONAMA 454/2012 fornece diretrizes para as análises dos materiais dragados em ecossistemas aquáticos, bem como, alguns valores de referência para a caracterização química dos sedimentos.

Dentre os impactos já estabelecidos nos ecossistemas, a contaminação por metais, que geralmente está associada à entrada de águas residuais nos corpos d'água (PEDRAZZI et al., 2012), atividades industriais, efluente sólidos na atmosfera (MEJÍA et al., 2013), mineração e efluentes da agricultura (ESTEVES, 2011), tem sido a causa do comprometimento da qualidade ambiental, do bem-estar e equilíbrio desse ecossistema, além de efeitos adversos a saúde humana (QUINÁGLIA, 2006).

Alguns estudos sobre o tema, determinaram as concentrações de metais presente em reservatórios destinados ao abastecimento público. Padial (2008) estudando os sedimentos do reservatório Guarapiranga, responsável pelo abastecimento de 20% da população total de São Paulo, determinou que existe maiores concentrações de metais no mesmo local onde é feita a captação de água. Apesar dos metais encontrados não apresentarem toxicidade provável à biota, o sedimento do reservatório apresentou características granulométrica de silte e argila, quantidade de matéria orgânica e sulfetos volatizáveis por acidificação (SVA) favoráveis a complexação de espécies metálicas. Através dos Valores Guia de Qualidade do Sedimento, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), Padial (2008) demonstrou que a maioria dos pontos estudados apresentaram possíveis efeitos adversos à biota para os metais Cu e Cr. Também foram verificados metais acima dos Valores de Referência Regional (VRR) variando sazonalmente. Assim, foram feitas sugestões sobre a necessidade de contínuo monitoramento do sedimento e da massa de água.

A avaliação da efetividade da gestão e planejamento dos recursos hídricos, como garantia de melhoria contínua na distribuição de água em quantidade e qualidade fez com que autores buscassem aprofundar o conhecimento em novos exemplos de gestão, revisões de legislações ou a própria revisão no planejamento dos recursos hídricos. Cardoso-Silva (2013) direcionou seu projeto à Diretiva Quadro da Água (DQA), a gestão europeia dos recursos hídricos. Assim, trabalhou analisando o histórico de contaminações por metais-traços por meio da geocronologia ^{210}Pb nos sedimentos e indicar valores de referência para esses, bem como analisar a biodisponibilidade e heterogeneidade dos

metais para então realizar o comparativo com a DQA. Com os resultados, conclui-se que os altos valores de contaminação ocorreram no período de represamento da represa. Também foram constatados altos valores de Cu nos sedimentos superficiais; explicada pela ação dos algicidas no combate a floração de algas. Em relação a análise comparativa Cardoso-Silva (2013) ressalta a importância com relação à ineficiência das ações no Brasil quanto à incorporação dos novos instrumentos de gestão. No geral, ao utilizar essa nova ferramenta na represa de Paiva Castro, a mesma apresentou uma qualidade boa. Portanto, a DQA, se utilizada obedecendo todos os preceitos de implantação e monitoramento, seria uma ferramenta aplicável para a região de São Paulo.

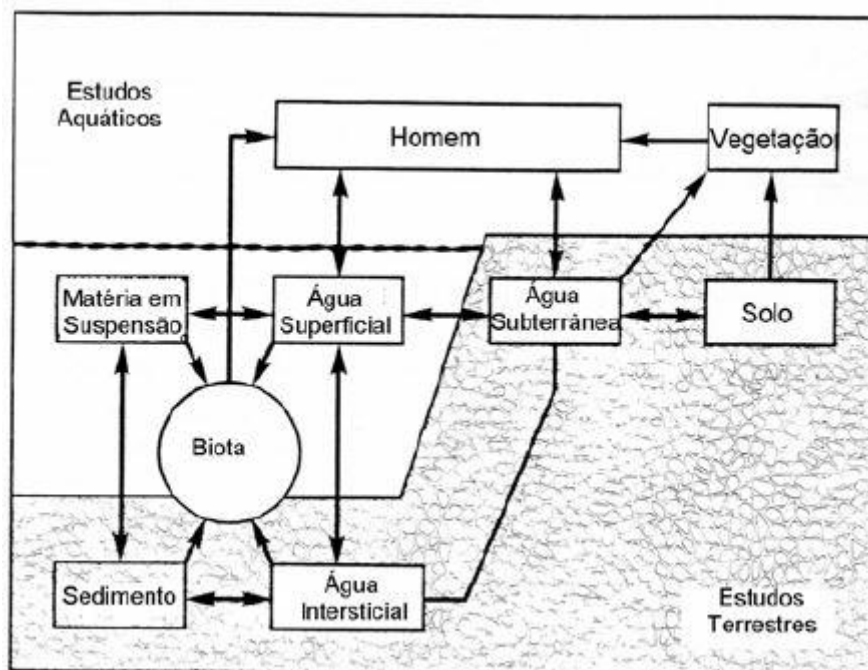
No geral, os trabalhos supramencionados fazem um estudo direcionado sobre a questão da melhoria na gestão dos recursos hídricos de acordo com os usos que são realizados na bacia de influência dos reservatórios. Vale ressaltar que existem outras fontes que impactam negativamente esses ecossistemas, como é o caso da relação entre a qualidade do sedimento e a influência da deposição atmosférica. Mejía et al. (2013) realizou a avaliação das concentrações de Pb e Cu na atmosfera e em sedimentos superficiais na cidade de Bogotá (Colômbia). Os resultados comprovaram a relação positiva entre as espécies metálicas presentes na atmosfera e a região de amostragem do sedimento. E também mostraram que as concentrações dos metais eram superiores as concentrações recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS), Comissão Européia e U.E.P.A.

Com isso, os relatos científicos colaboram na compreensão da dinâmica deste compartimento ambiental e possibilitam a expansão dos conhecimentos na área. Devido à grande importância ambiental, os sedimentos devem ser conservados à medida do tempo e se possível, recuperados. As ações deletérias dos metais nestes compartimentos já foram descritas por diversos autores e as principais causas já diagnosticadas. No entanto, o conhecimento científico deve acompanhar as ações públicas, como: monitoramento do órgão competente, fiscalização, atualizações legislativas e revisão constante do planejamento público. Assim, todas as ações integradas poderão promover melhoria na gestão dos recursos hídricos debatida no presente estudo.

1.4. Distribuição, fixação e Biodisponibilidade de metais nos sedimentos

Nos ecossistemas aquáticos, existe uma forte interação dos componentes abióticos: material em suspensão, sedimento, água superficial e água intersticial (MATISSUTI, 2004) (Figura 1). A utilização destes componentes abióticos como ferramenta para avaliação da qualidade dos recursos hídricos, bem como os níveis e a identificação das possíveis fontes de poluição; estão sendo muito utilizados por diversos autores para a determinação da qualidade ambiental dos ecossistemas (ALVES et al., 2010; WANG et al., 2014; GAN et al., 2015; AKCIN et al., 2015). Alguns estudos possibilitam o relato histórico da contaminação através da análise paleontológica através do perfil de sedimento (CARDOSO-SILVA, 2013).

Figura 1- Representação esquemática da interação dos componentes abióticos nos ecossistemas aquáticos terrestres.



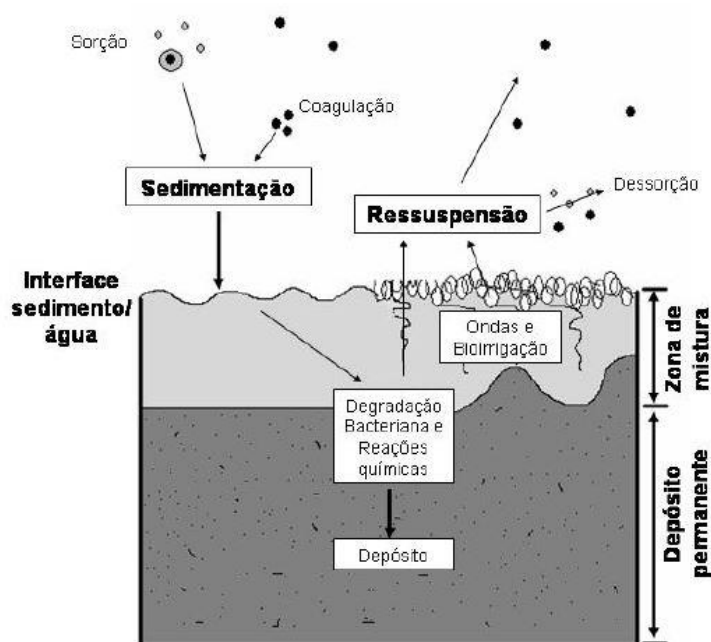
Fonte: SALOMONS & FORSTNER, 1984.

Os metais, como: arsênio, cádmio, cromo, chumbo, níquel, mercúrio, prata e zinco são considerados os principais responsáveis pela toxicidade do sedimento (CALLENDER, 2004; BAIRD, 2011; FAGNANI et al., 2011; SHAFIE et al. 2013). Sendo a ordem de toxicidade determinada para os metais na forma inorgânica de: Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Ni > Pb > Cr (LUOMA & RAINBOW, 2008), determinando que os metais não essenciais não são necessariamente mais tóxicos que os metais essenciais (CARDOSOS SILVA, 2013).

De acordo com Bevilacqua (1996) somente uma fração da concentração total de metais nos sedimentos está biologicamente disponível. A biodisponibilidade dos metais pode ser descrita como a associação fraca do metal ligado ao sedimento, que podem ser facilmente rompidas (SIGG & BEHRA, 2005) e assim capturadas pelos organismos e utilizada nos seus processos metabólicos. Desta forma, está fraca ligação do metal com os constituintes do sedimento estabelece a importância da análise da biodisponibilidade dos metais nos ecossistemas aquáticos, já que sua concentração está relacionada à toxicidade potencial com efeitos adversos à biota (CCME, 1999; MARIANI & POMPÊO, 2008; POMPÊO et al., 2013).

Alguns dos processos que alteram a biodisponibilidade dos metais no sedimento são: sorção/adsorção, complexação, coagulação, sedimentação e ressuspensão, mistura de partículas e bioacumulação (SANTISCHI et al., 1990; SANTOS, 1999; BAIRD, 2011) (Figura 2). Além disso, outro fator importante diz respeito ao tamanho dos grãos, pois a superfície de contato de cada grão poderá favorecer ou controlar a capacidade de adsorção dos metais. Sendo essa capacidade inversamente proporcional ao tamanho do grão (THOMAS & MAYBECK, 1992). Essas interações podem dificultar a destruição desses elementos, ou até dependendo das condições ambientais podem ser ressuspensos na coluna d'água causando possíveis efeitos tóxicos a biota (CARDOSO SILVA, 2013).

Figura 2- Fatores que influenciam da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos.



Fonte: Adaptado de Santos (1999) e Santischi et al., (1990).

Alguns dos fatores que podem atuar na disponibilidade dos metais nos ecossistemas aquáticos são a presença de matéria orgânica (MO) (US.EPA, 2005), argilas, carbonatos, oxihidróxidos de ferro e manganês (Chapman et al., 1999), fatores químicos como pH, potencial redox, dureza/salinidade que podem reduzir ou aumentar a biodisponibilidade e toxicidade (PRICA et al., 2008) e, a forma química que os elementos são encontrados (VELIMIROVIC et al., 2011).

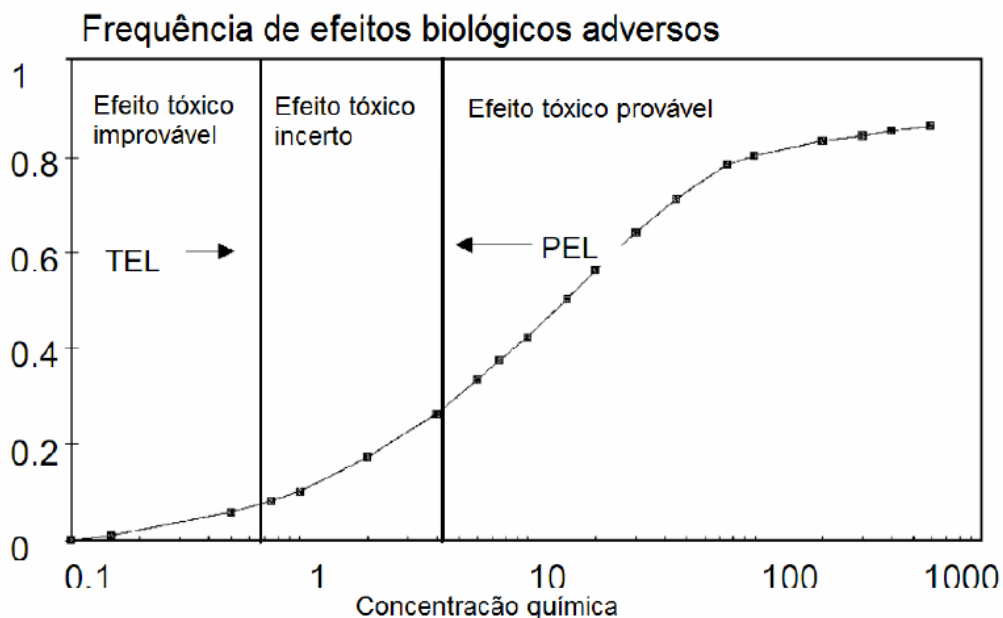
Os metais possuem algumas propriedades como: 1) afinidade por partículas e, portanto, acumulação no sedimento (SUNDARAY et al., 2011) e; 2) não serem naturalmente degradáveis (ARNASON & FLETCHER, 2010) podendo promover um compartimento no ecossistema aquático retentor dos impactos ocorridos na bacia de drenagem. Portanto, análises deste compartimento são capazes de determinar as condições do ecossistema, identificando as origens e as características dos contaminantes presentes.

Nesse sentido, as avaliações das distribuições espaciais dos metais nos sedimentos também são de suma importância para determinar a intensidade dos impactos antrópicos horizontais em ecossistemas aquáticos. Cardoso-Silva (2013) relata a importância da compreensão da dinâmica dos ecossistemas no aperfeiçoamento da gestão dos recursos hídricos; explicando que determinados graus de contaminação irão estruturar todo o planejamento para manejo e controle do sistema.

1.5. Avaliação da qualidade do sedimento

Uma das ferramentas utilizadas para a determinação da qualidade do sedimento é a utilização de valores pré-estabelecidos, associados a presença e ausência de efeitos tóxicos à biota. Entre esses Valores-Guia de Qualidade do Sedimento (VGQS), os estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente são amplamente reconhecidos por pesquisadores. Os VGQS canadenses foram desenvolvidos por meio de uma série de testes de exposição da biota a uma série de componentes tóxicos. Valores numéricos esses que protegem todas as formas de vida aquática nos quais: acima de determinada concentração o efeito tóxico é provável (PEL- Probable Effect Level), improvável quando abaixo do valor de TEL- Threshold Effect Level ou ISQG- Interim Sediment Quality Guidelines e incerto entre os valores de TEL/ISQG e PEL (Figura 3) (CCME, 1999).

Figura 3- Frequência de efeitos biológicos adversos segundo VGQS TEL/ISQG e PEL estabelecidos pelo CCME.



Fonte: Adaptado de CCME, 1999

No Brasil, os valores de ISQG e PEL são utilizados pela CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo como ferramenta para o monitoramento da qualidade dos sedimentos do estado (CETESB- série de relatórios 2000 a 2014).

1.6. Diretiva quadro da água

A Diretiva Quadro da Água (DQA), é o sistema de gestão de recursos hídricos europeu. Apresenta caráter revolucionário entre os modelos internacionais já que a qualidade da água não está atrelada aos usos, mas à qualidade ecológica ambiental (MOSS, 2008). O intuito da DQA é prevenir a deterioração e assegurar o alcance do ‘bom estado ecológico e químico’ das massas de água. Quando no ‘bom estado’ as condições químicas, físicas, hidrogeomorfológicas e biológicas possuem ligeiro desvio em relação ao corpo hídrico na ausência de impactos antrópicos (ACREEMAN & FERGUSON, 2010).

A DQA reconhece que alguns corpos de água não podem atingir o o bom estado ecológico ou químico, como é o caso dos reservatórios. O alcance do bom estado

ecológico constituiria a destruição da barragem para recuperar o fluxo natural dos rios. Nessas condições, a DQA permite identificar e designar corpos hídricos artificiais e corpos hídricos fortemente. Para esses o bom estado ecológico tem como objetivo atingir o ‘bom potencial ecológico’ e o ‘bom estado químico’ das águas superficiais (EC, 2000), ou seja, atingir o bom estado considerando os objetivos aos quais esses corpos hídricos foram criados.

A DQA também apresentou avanços por estimular a implantação da gestão com a determinação de prazos para o alcance das metas de qualidade estabelecidas. Também, pode-se ressaltar que a DQA não é permissiva a degradação e não deixa subentendido. Não estabelece critérios generalistas, mas reconhece que os padrões químicos, físicos, geológicos e biológicos não são iguais ao longo da paisagem.

Com base nas informações apresentadas, a abordagem da DQA possibilita uma melhor compreensão da ecologia dos ecossistemas aquáticos. Além disso, com a DQA o conhecimento não está mais restrito apenas a um grupo pequeno de pesquisadores, ao contrário, é aberto a técnicos, gestores e ao poder público. Logo, a DQA pode ser utilizada para aprimorar o quadro atual de gestão dos recursos hídrico no Brasil.

1.6.1. As etapas da DQA

Para a implantação da DQA a seguir serão descritos sucintamente apenas as principais etapas relacionadas à abordagem ecológica da Diretiva (para maiores detalhes ver Cardoso-Silva et al., 2011):

As etapas da DQA relacionadas à abordagem ecológica são a definição da Tipologia, estabelecimento de condições de referências, avaliação do estado ecológico, análise das pressões na bacia, monitoramento e a intercalibração.

A tipologia consiste em classificar as diferentes categorias de ecossistemas aquáticos. As categorias são rios, lagos, águas de transição e águas costeiras e dois sistemas possíveis para o estabelecimento das tipologias A e B. As classificações são baseadas nas condições geológicas e hidrológicas. O objetivo da tipologia é levantar corretamente os tipos de massas de águas e as respectivas condições de referência e assim tornar possível a comparação das classificações de estado ecológico dentro de cada categoria de ecossistema (Alves, 2002).

Para o estabelecimento das condições de referência é necessário caracterizar o corpo hídrico através dos elementos físico-químicos, hidromorfológicos e biológicos na ausência ou na presença de pequeno impacto atividades antrópicas (CIS, 2003b).

Na avaliação do estado ecológico são determinados os desvios dos elementos físico-químicos, biológicos e hidromorfológicos no tempo presente em relação às condições de referência. Assim, quanto maior o desvio em relação às condições de referência mais deteriorado encontrasse a massa de água. O estado ecológico deve ser expresso com valores numéricos, sendo que 1 a massa de água tem um excelente estado ecológico e 0 para um estado ecológico ruim, valores entre esse intervalo correspondem aos estados: bom, razoável e medíocre (CIS, 2003b).

O levantamento das pressões na bacia deverá ser realizado para avaliar o estado/potencial ecológico levando em conta que as comunidades biológicas e fatores químicos e físicos agem em respostas as pressões. Dentro deste item está inserido o presente estudo, já que serão definidas as concentrações de elementos (metais pseudo-totais e biodisponíveis e também os nutrientes fósforo e nitrogênio totais) que são introduzidos no ambiente por atividades potencialmente impactantes no entorno dos reservatórios de estudo. Essa determinação poderá avaliar as pressões que entorno propicia na qualidade do ecossistema e da biota existente.

O monitoramento proporciona a visão geral dos estados/potenciais ecológicos e químicos em cada bacia hidrográfica auxiliando nas ações protetivas e avaliando a eficácia das ações de restauração ecológico a serem desenvolvidas.

A última etapa é a intercalibração que testa e valida as ferramentas utilizadas na classificação dos estados ecológicos. Com esta etapa torna-se possível a comparação das classificações entre países diferentes. Esta ferramenta auxilia na padronização da informação e na gestão dos recursos hídricos entre países próximos ou mesmo em outros continentes.

1.7. Difração por raios x (DRX)

O DRX possibilita a análise elementar dos sólidos cristalinos, ser cristalino significa que as minúsculas partículas de matéria que constitui esse material sólido, ou seja, os átomos, estão arranjados tridimensionalmente ordenados e repetitivo. Os materiais sólidos que não tem arranjo ordenado desse tipo são considerados amorfos (sem forma) ou vítreos e por convenção não são considerados minerais (Grotzinger & Jordan, 2013).

1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS)

O MEV possibilita obter informações, através das imagens, sobre a morfologia, arranjo de partículas, agrupamento, bem como a identificação dos elementos químicos. A imagem tridimensional que pode ter um aumento de 300.000 vezes ou mais que possibilitam estudos completos das amostras com grande profundidade de campo e foco (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

Para as análises com o MEV, primeiramente, foi realizada um breve levantamento bibliográfico sobre a distribuição dos elementos químicos no planeta possibilitando a verificação elementar com as amostras de cada reservatório de estudo. Esta distribuição elementar está condicionada à alguns processos geoquímicos, como: migração, dispersão e a redistribuição (LICHT, 2001) (Tabela 1).

Tabela 1- Elementos químicos com os respectivas porcentagem média na crosta terrestre, rochas graníticas e basálticas, com base em tabelas modificadas presentes em Klein & Hurlbut, Jr.,1993, Mason 1971; Mason & Moore, 1982; SBQ (1995).

Elemento	Crosta % peso	Granito % peso	Basalto % peso	Elemento	Crosta % peso	Granito % peso	Basalto % peso
O ²⁻	46,4			Th ^{4+*}	10	17	2,2
Si ⁴⁺	28,2	32,3	24	Sm*	7,3	9,4	5,3
Al ³⁺	8,2	7,7	8,8	Gd*	7,3	9,4	5,3
Fe ^{+2,3}	5,6	2,7	8,6	Pr*	6,5	8,3	4,6
Ca ²⁺	4,1	1,6	6,7	Dy*	5,2	6,7	3,8
Na ⁺	2,4	2,8	1,9	Yb*	3	3,8	2,1
Mg ²⁺	2,3	0,16	4,5	Hf ^{4+*}	3	4	2
K ⁺	2,1	3,3	0,83	Cs ⁺ *	3	5	1
Ti ^{+3,4}	0,57	0,23	0,9	Be ^{2+*}	2,8	5	0,5
H ⁺	0,14			Er ^{3+*}	2,8	3,8	2,1
P ⁵⁺	0,11	0,07	0,14	U ^{+4,6*}	2,7	4,8	0,6
Mn ^{+2,3,4}	0,1	0,04	0,15	Br*	2,5	1,3	3,6
F ⁻	0,0625	0,0850	0,040	Sn ^{2+ e 4+*}	2	3	1
Ba ²⁺	0,0425	0,0600	0,0250	As ^{+3,5*}	1,8	1,5	2
Si ²⁺	0,0375	0,0285	0,0465	Ge ^{4+*}	1,5	1,5	1,5
S ^{2-,6+}	0,0260	0,0270	0,0250	Mo ^{+4,6*}	1,5	2	1
C ⁴⁺	0,0200	0,0300	0,0100	W ^{+6*}	1,5	2	1
Zr ⁴⁺	0,0165	0,0180	0,0150	Ho ^{+3*}	1,5	2	1
V ^{+3,4,5}	0,0135	0,0020	0,0250	Eu*	1,2	1,5	0,8
Cl ⁻	0,0130	0,0200	0,0060	Tb*	1,1	1,5	0,8
Cr ^{+3,6}	0,0100	0,0004	0,0200	Lu ^{3+*}	0,8	1,1	0,6
Rb ⁺ *	90	150	30	Tm*	0,25	0,3	0,2
Ni ^{2+*}	75	0,5	150	I ^{-, 5+*}	0,5	0,5	0,5
Zn ^{2+*}	70	40	100	Tl ^{+ e 3+*}	0,45	0,75	0,1
Ce ^{3+*}	67	87	48	Cd ^{2+*}	0,2	0,2	0,2
Cu ^{+,2+*}	55	10	100	Sb ^{+3,5*}	0,2	0,2	0,2
Y ^{+3*}	33	40	25	Bi ^{3+*}	0,17	0,18	0,15
Nd*	28	35	20	In ^{3+*}	0,1	0,1	0,1
La ^{3+*}	25	40	10	Hg ^{2+*}	0,08	0,08	0,08
Co ^{2+*}	25	1	48	Ag ⁺ *	0,07	0,04	0,08
Sc ^{3+*}	22	5	30	Se ^{2- e 6+*}	0,05	0,05	0,05
Li ⁺ *	20	30	10	Pd ²⁺	5.10 ⁻⁶		
N ^{5+*}	20	20	20	Os	4.10 ⁻⁶		
Nb ^{5+*}	20	20	20	Au ⁺	5.10 ⁻⁷		
Ga ^{3+*}	15	18	12	Pt ²⁺	5.10 ⁻⁷		
Pb*	12,5	20	5	Re ^{4+ e 7+}	1.10 ⁻⁷		

*ppm

Das rochas constituintes da crosta terrestre, 95% são ígneas e 5% sedimentares (TEIXEIRA et al., 2009); das últimas, 80% são folhelhos, 15% arenitos e 5% calcáreos (Mason, 1960; Krauskopf, 1972). Entretanto, considerando a distribuição superficial dessas rochas, os números se modificam para 75% sedimentares e 25 ígneas (TEIXEIRA et al., 2009).

As rochas são aglomerados de minerais e os minerais são classificados de acordo com seus principais ânions. Sendo assim, na Tabela 2 são apresentadas as principais classificações dos minerais e na Tabela 3 os minerais que constituem as principais rochas e por fim, na Tabela 4 os elementos metálicos e metalóides presentes nas rochas ígneas e sedimentares.

Tabela 2- Representação de algumas classes de minerais com seus principais ânions e exemplos.

Classes	Ânions definidores	Exemplo
Elementos Nativos	Nenhum: Sem íon carregado	Cobre metálico (Cu) Ouro (Au)
Óxidos e Hidróxidos	Íon de oxigênio: O ²⁻ Íon de hidroxila: OH ⁻	Hematita: Fe ₂ O ₃ Brucita: Mg[OH] ₂
Haletos	Clorestos (Cl ⁻), Fluoreto(F ⁻) Brometo (Br ⁻), iodeto (I ⁻)	Halita (NaCl)
Carbonatos	Íon carbonato(CO ₃ ²⁻)	Calcita (CaCO ₃)
Sulfatos	Íon sulfato (SO ₄ ²⁻)	Anidrita (CaSO ₄)
Silicatos	Íon silicatos (SiO ₄ ⁴⁻)	Olivina (MgSiO ₄)

Fonte: GROTZINGER, J. & JORDAN, 2013

Alguns outros grupos são os sulfetos (galena: PbS, esfalerina: ZnS, pirita: FeS₂), sulfossais (tetraedrita: Cu₁₂Sb₄S₁₃), nitratos (Salitre: KNO₃), Boratos (boráx: Na₂B₄O₇.10H₂O), fosfatos, arseniados e vanadatos: apatita (Ca₅(PO₄)₃(F, OH, Cl)) e tungstatos e molibdatos (scheelita: CaWO₄) (TEIXEIRA et al., 2009).

Tabela 3- Tipos rochosos e os principais minerais constituintes.

Rochas Ígneas	Rochas Sedimentares	Rochas Metamórficas
Quartzo*	Quartzo*	Quartzo*
Feldspato*	Argilominerais*	Feldspato*
Mica*	Feldspato*	Mica*
Piroxênio*	Calcita	Granada*
Anfibólio*	Dolomina	Piroxênio*
Olivina*	Gipsita	Estaurolina*
	Halito	Cianita*

*Indica que o mineral é um silicato Fonte: GROTZINGER, J. & JORDAN, 2013

Tabela 4- Amplitude e média dos teores de metais e metaloides das rochas ígneas e sedimentares.

	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares		
	Basálticas	Graníticas	Folhelhos e argilas	Folhelhos negros	Calcários	Arenitos
As	0,2 – 10 2,0	0,2 – 13,8 2,0	- 10	- -	0,1- 8,1 1,7	0,6 – 9,7 2,0
Cd	0,006 – 0,6 0,2	0,003 – 0,18 0,15	0- 11 1,4	<0,3 – 8,4 1,0	- 0,05	- 0,05
Cr	40 – 600 220	2 – 90 20	30 – 590 120	26 -1000 100	- 10	- 35
Co	24 – 90 50	1 – 15 5	5 – 25 20	7 – 100 10	- 0,1	- 0,3
Cu	30- 160 90	4- 30 15	18- 120 50	20- 200 70	- 4	- 2
Hg	0,002- 0,5 0,05	0,005- 0,4 0,06	0,005- 0,51 0,09	0,03- 2,8 0,04	0,01- 0,22 0,04	0,01- 0,3 0,05
Pb	2- 18 6	6- 30 18	16- 50 20	7- 150 30	- 9	<1 -31 12
Mo	0,9-7 1,5	1- 6 1,4	- 2,5	1- 300 10	- 0,4	- 0,2
Ni	45- 410 140	2- 20 8	20- 250 68	10 -500 50	- 20	- 2
Se	- 0,05	- 0,05	- 0,6	- -	- 0,08	- 0,05
Zn	48- 240 110	5 -140 40	18- 180 90	34- 1500 100	- 20	2 -41 16

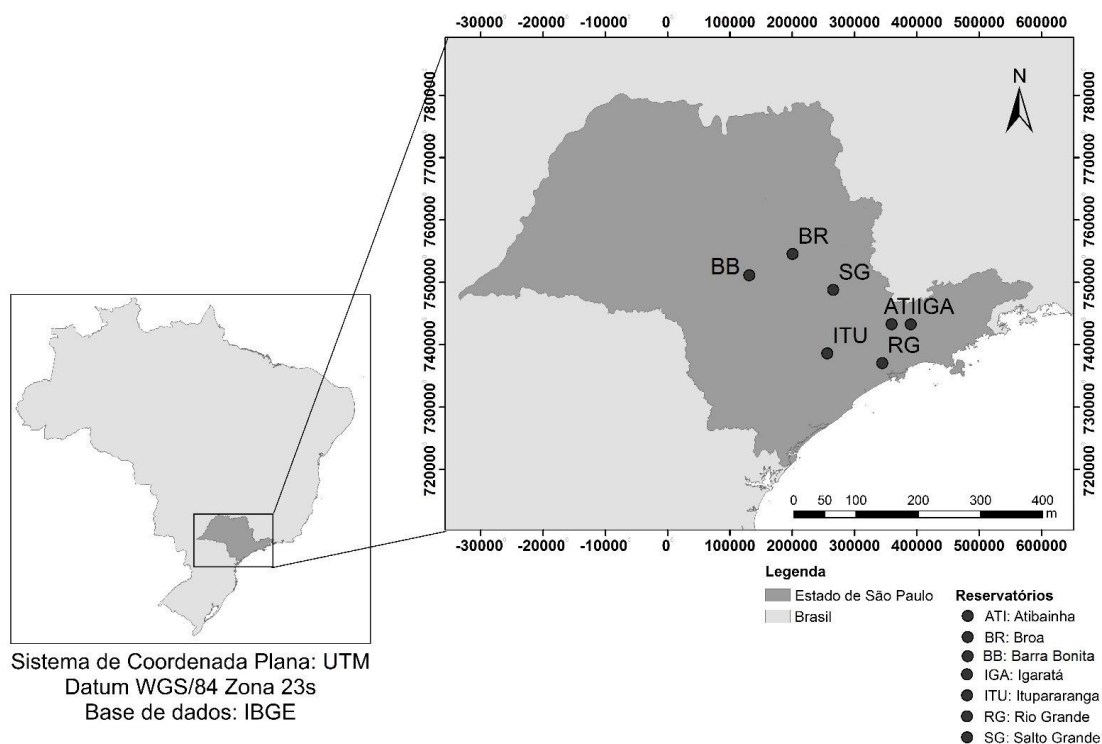
Fonte: Modificado Fleischer e Cannon apud LICHT (2001)

A importância no levantamento geológico da área está em determinar as principais fontes de óxidos de Fe, Al e Mn que podem ser derivados do intemperismo de minerais formadores de rocha, minerais-minérios ou de resíduos de atividades antrópicas. Esses óxidos, em especial o Fe e Mn, podem atuar na precipitação, oclusão ou adsorção de íons metálicos de importância ambiental. Um exemplo são os cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} , em ambientes levemente ácidos estariam na sua forma solúvel, mas quando o ambiente apresenta óxidos de Fe e Mn, esses irão precipitar os cátions de Cu e Zn e mantê-los na forma insolúvel e indisponível a biota. Alguns autores já registraram a atuação dos óxidos de Fe, Mn e Al como controladores da fixação dos metais no sedimento (CAETANO et al., 2003; FANG et al., 2005; JONGE et al. 2009).

1.9. Reservatórios de estudo

As áreas de estudo serão os reservatórios de Lobo, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Braço Rio Grande da Billings e Atibainha que estão distribuídos no estado de São Paulo (Figura 4) (Tabela 5).

Figura 4- Localização espacial dos nove reservatórios distribuídos no estado de São Paulo com as identificações por siglas na legenda.



Os reservatórios de Salto Grande, Atibainha, Braço do Rio Grande, Itupararanga, Barra Bonita e Lobo pertencem as sub-bacias da bacia do rio Tietê (Figura 5) e o reservatório Igaratá pertence a bacia do rio Paraíba do Sul (Figura 6).

Tabela 5- Unidades de gerenciamento dos recursos hídricos e bacias hidrográficas dos reservatórios de estudo.

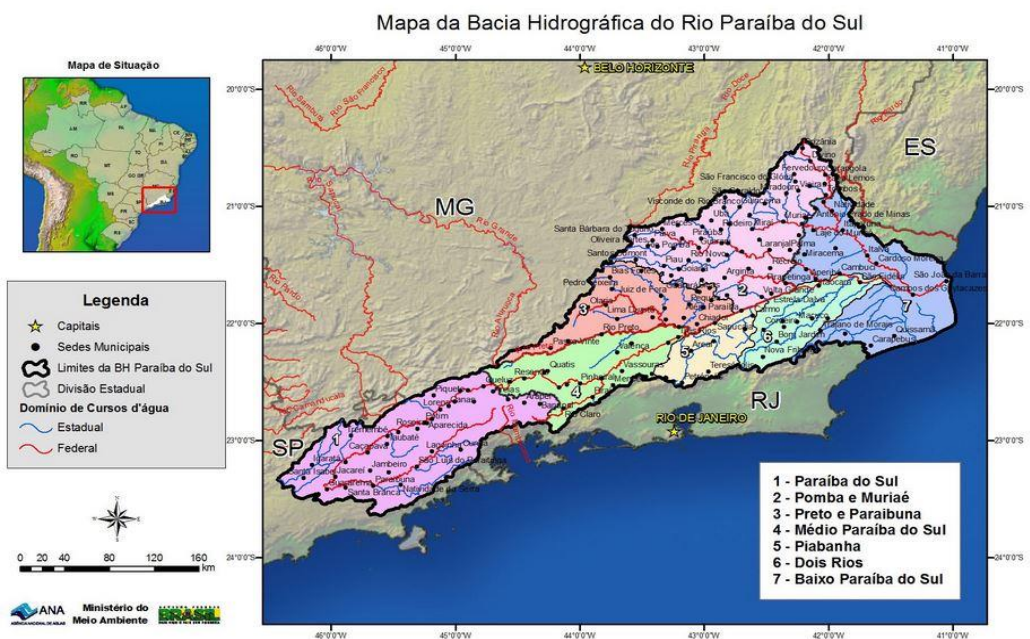
UGRHI e bacias hidrográficas	Sigla	Represa
2 Paraíba do Sul	IGA	Igaratá
5 Piracicaba/Capivari/Jundiaí	SG	Salto Grande
	ATI	Atibainha
6 Alto Tietê	RG	Billings-Braço do Rio Grande
10 Sorocaba/Médio Tietê	ITU	Itupararanga
	BB	Barra Bonita
13 Tietê/Jacaré	Br	Lobo

Figura 5- Localização espacial da bacia do rio Tietê e as respectivas sub-bacias onde estão localizados os reservatórios de estudo.



Fonte: ANA, 2016. Acessado em: http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/cobrancaearrecadacao/Cobranca_Legislacao_old.aspx

Figura 6- Localização espacial da bacia do rio Paraíba do Sul onde está localizado o reservatório de Igaratá.

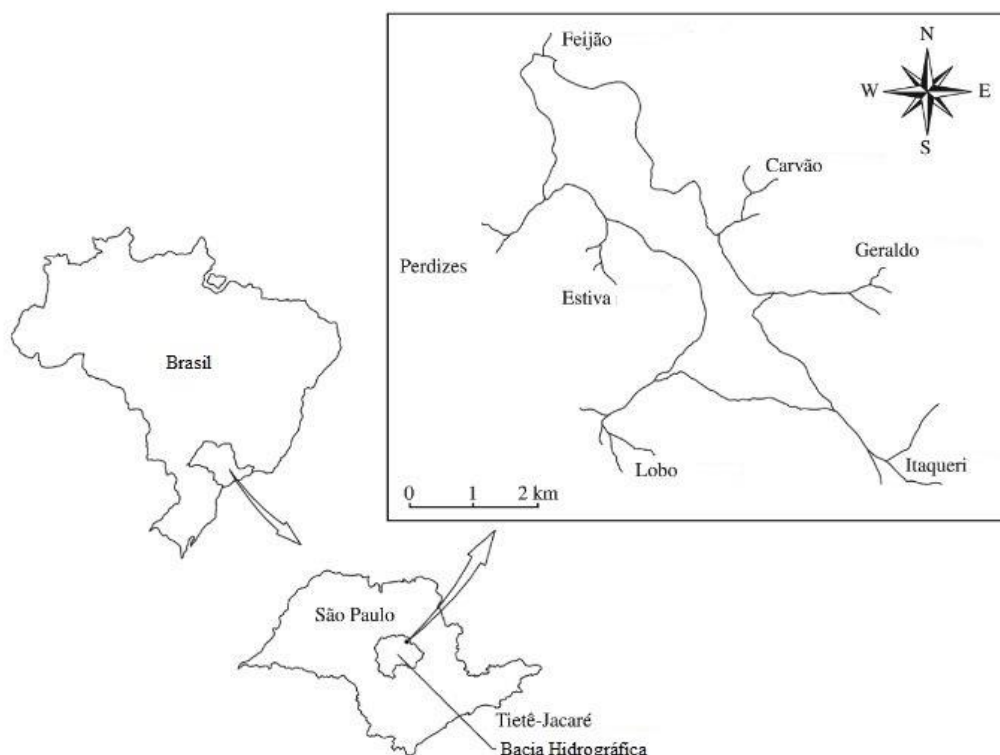


Fonte: ANA, 2016. Acessado em: http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/cobrancaearrecadacao/Cobranca_Legislacao_old.aspx

1.9.1. Reservatório Lobo (BROA)

O reservatório do Lobo está situado na região centro-oeste do estado de São Paulo na bacia Tietê/Jacaré UGRHI 13, mais especificamente na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão do Lobo entre os municípios de Itirapina e Brotas. Tem como afluentes o ribeirão do Lobo, rio Itaqueri, córrego do Geraldo, das Perdizes, do Limoeiro e da Água Branca, além também de ser tributário do rio Jacaré-Guaçu. Os corpos de água que fluem para o reservatório estão enquadrados como Classe 2. Essa região pertence à Área de Proteção Ambiental (APA) do Corumbataí-Botucatu-Tejupá (MASUTTI, 2004) (Figura 7).

Figura 7- Localização reservatório Lobo- Broa.



Fonte: Periotto & Tundisi, 2013.

A APA foi criada pelo Decreto Federal nº20.960 de 8 de junho de 1983, que tem o intuito de dar suporte as cidades de Corumbataí, Botucatu e Tejupá na preservação dos elementos significativos da fauna, flora, recursos hídricos e conjuntos paisagísticos (SÃO PAULO, 1983). Apesar da bacia do Lobo estar inserida na APA, algumas atividades potencialmente impactantes são observadas na região, podendo ser destacada os usos destinados às atividades turísticas, a pesca predatória, a construção de condomínios, o desmatamento em áreas de preservação permanente, o plantio de *Eucaliptus* e *Pinus*, a expansão do cultivo de cana-de-aúcar e de pastagens (MOTTA-JUNIOR et al., 2008; FREITAS, 2012).

O reservatório do Lobo foi construído em 1936 para a geração de energia elétrica e atualmente é gerenciado pela empresa Elektro S.A (ANGELINI JR. & PETRERE, 2000). Nas margens da represa encontram-se a Estação Ecológica de Itirapina (EEI) (FREITAS, 2012). A EEI possui uma paisagem de campos sujos, campos cerrados e campos limpos além de porções menores de cerrado sensu stricto, mata de galeria e brejos que englobam os municípios de Itirapina e Brotas. O cerrado é considerado o segundo maior bioma da América do Sul e uma das savanas tropicais mais ricas e ameaçadas do mundo (SILVA & BATES, 2002). Assim, diversos estudos vêm levantado a importância da conservação desse ecossistema (SILVA & BATES, 2002) a fim de evitar a perda da biodiversidade (MOTTA-JUNIOR et al., 2002), levando em conta que foi considerado um dos 25 hot-spots terrestres do planeta (MYERS et al., 2000).

O reservatório do Lobo é pequeno e raso, apresenta características longitudinais bem definidas e declive longitudinal mediano pouco acentuado no sentido cabeceira-barragem, onde são observadas profundidades de até 12 metros (Tabela 6) (ARGENTON, 2004).

Tabela 6- Características físicas do reservatório do Lobo- Broa.

Características físicas reservatório do Lobo- Broa
Latitude 22° 15' S
Longitude 47° 49' W
Comprimento Máximo 8,0 km
Largura Máxima 2,0 km
Largura Média 0,9 km
Profundidade Máxima 12 m
Profundidade Média 3 m
Área de Superfície 6,8 km ²
Perímetro 21 km
Volume 22 x 10 ⁶ m ³
Tempo de Residência Hidráulico 20-40 dias

Fonte: TUNDISI & MATSUMURA TUNDISI, 1995

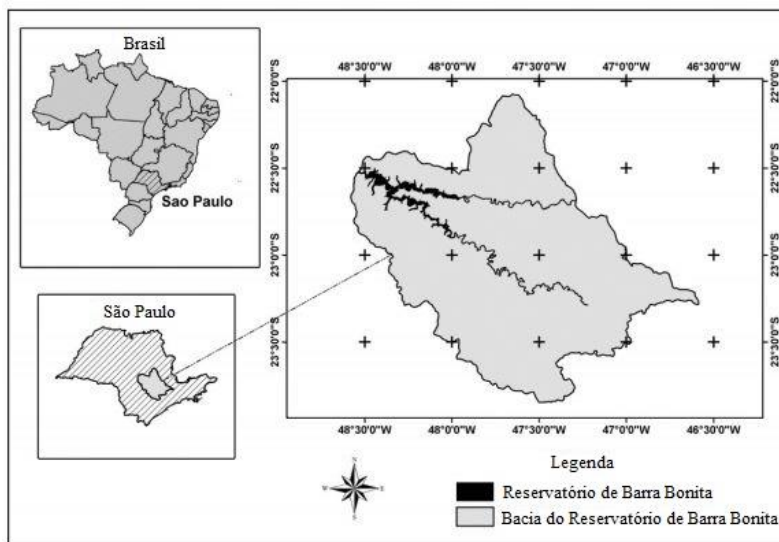
Em relação a qualidade de água, o reservatório do Broa foi descrito por Tundisi et al., (2015) como um ecossistema intensamente monitorado e estudado nos últimos 44 anos. Os autores descreveram que o reservatório possui um histórico que caracteriza um ecossistema de boa qualidade, como: baixa condutividade elétrica (10 à 20 μ S cm⁻¹), turbulência periódica da água com re-oxigenação em todo perfil da coluna de água, alta saturação do oxigênio (80 a 100%), tempo de retenção baixo (<20 dias) e uma extensa camada de macrófitas na cabeceira que impedia a alta carga de nutrientes, caracterizando um ambiente oligotrófico em todo esse período de estudo. No entanto, em julho de 2014

foi registrado uma floração de algas no reservatório de acordo com pesquisa realizada pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e então as condições se deterioraram a partir deste momento. Os autores explicam que a razão da floração de algas pode ter sido resultado no aumento de 2°C na temperatura média da água durante o inverno, a baixa precipitação do verão ou mesmo o aumento do tempo de retenção da água (<20 dias até 60 dias), a fim de manter o volume e a produção de energia. Atualmente, a condição atual da água foi determinada como eutrófica, como consequência ocorre um impacto nos usos múltiplos do reservatório.

1.9.2. Reservatório de Barra Bonita

O reservatório de Barra Bonita encontra-se na porção central do estado de São Paulo, entre os municípios de Barra Bonita e Igarapu. Pertencente a bacia do Sorocaba/Médio Tietê (UGRHI 10) na Sub- bacia do Médio Tietê Inferior (ANTONIO, 2004). O reservatório foi construído no barramento dos rios Piracicaba e Tietê em 1963, essencialmente, para a geração de energia elétrica (Figura 8) (CALIJURI et al., 2002). De acordo com Bramorski (2004) o reservatório de Barra Bonita foi o primeiro da série de reservatórios em cascata construído no rio Tietê.

Figura 8- Localização do reservatório de Barra Bonita no centro do estado de São Paulo.



Fonte: Adaptado Prado e Novo, 2015.

Calijuri et al., (2002) descreve o clima como uma transição entre clima tropical e subtropical, onde as mudanças climáticas sazonais não são significativas, exceto pelo verão (chuvoso) e inverno (seco) (Tabela 7).

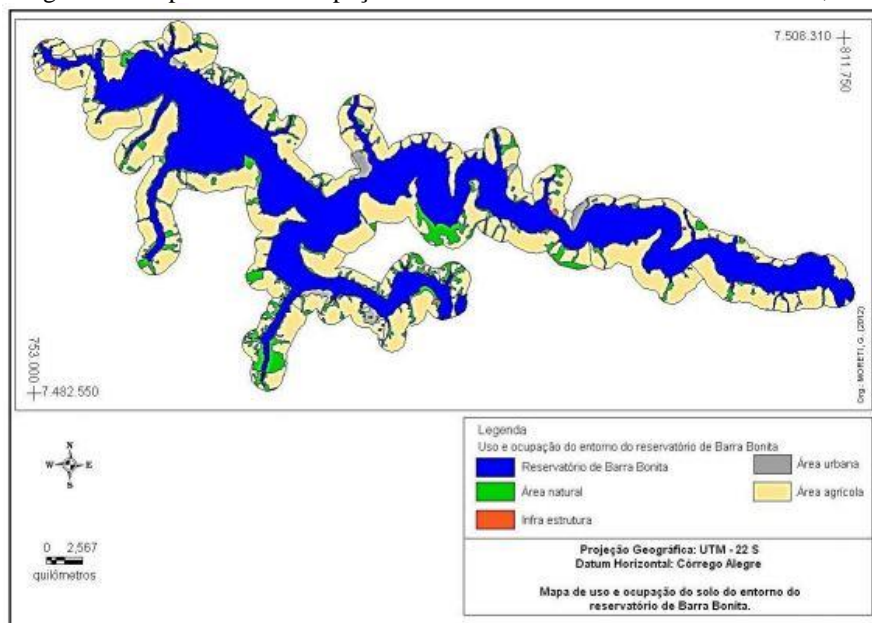
Tabela 7- Características físicas do reservatório de Barra Bonita, SP.

Características físicas reservatório de Barra Bonita
Latitude 22°29' a 22°32' Sul (barragem)
Longitude 48°29' a 48°34' Oeste (barragem)
Extensão da Barragem 480m
Área do reservatório 329,12 km ²
Volume total do reservatório 3.160x 10 ⁶ m ³
Profundidade Máxima 25m
Profundidade Média 10,2
Área inundada 324,84 km ²
Volume útil 2.600x10 ⁶ m ³
Residência média de 20 dias

Fonte: BRAMORSKI, 2004; TUNDISI et al., 2004.

O mapa de usos e ocupação do solo (Figura 9) elaborado por Buzelli & Cunha-Santino (2013), apresenta claramente as atividades predominantes. No entorno do reservatório de Barra Bonita, a intensa atividade agrícola com algumas regiões de área urbana e remanescente florestal. As autoras em estudo realizado no reservatório puderam corroborar a deterioração da qualidade de água com as atividades exercidas no entorno do corpo de água.

Figura 9- Mapa de uso e ocupação do solo do reservatório de Barra Bonita, SP.



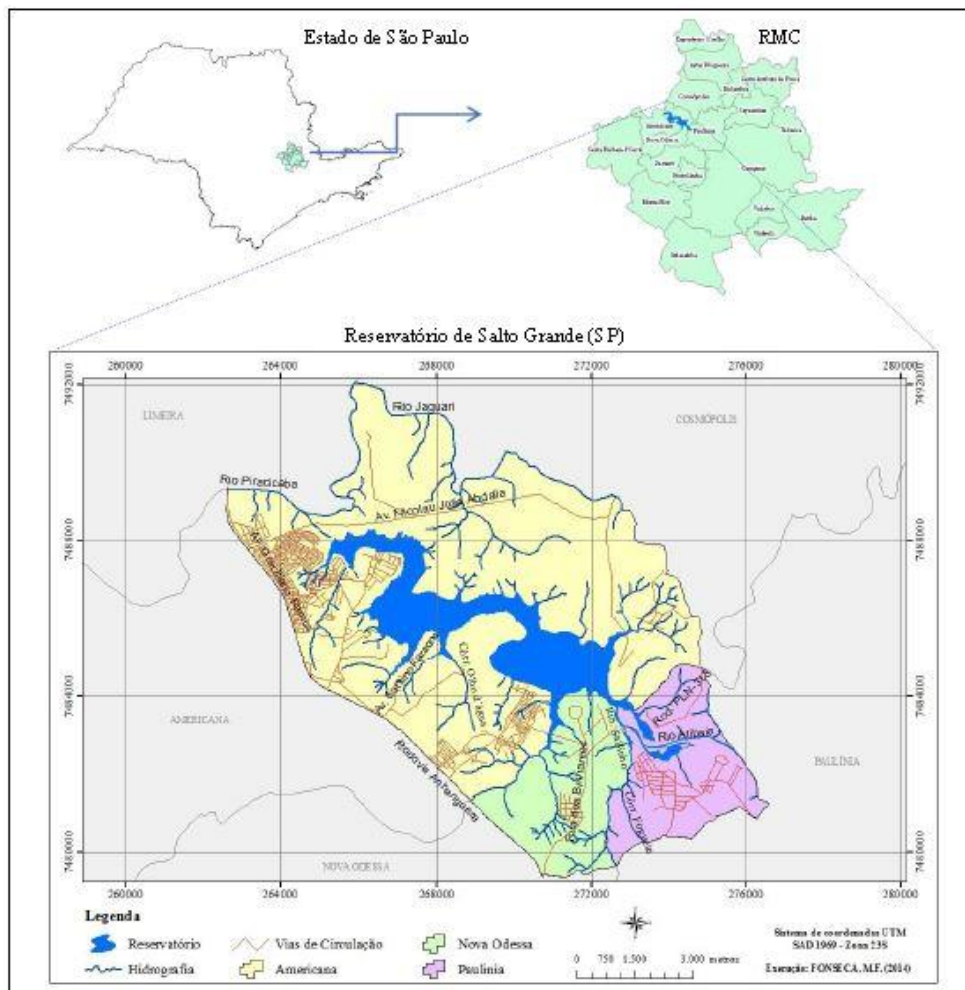
Fonte: Buzelli & Cunha-Santino (2013)

1.9.3. Reservatório de Salto Grande

O reservatório de Salto Grande está localizado nos municípios de Americana, Nova Odessa e Paulínia; cidades pertencentes a região metropolitana de Campinas (RMC) (Figura 10). Formado a partir do represamento do rio Atibaia, tem como principais

tributários o ribeirão do Saltinho e os córregos do Foguete e Olho d'água. Está inserido na UGRHI 5 pertencendo à bacia do rio Piracicaba. Desde a sua construção até os dias atuais desempenhou a função de geração de energia elétrica para a Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) (FONSECA & MATIAS, 2014).

Figura 10- Localização do reservatório de Salto Grande nas cidades de Americana, Nova Odessa e Paulínia.



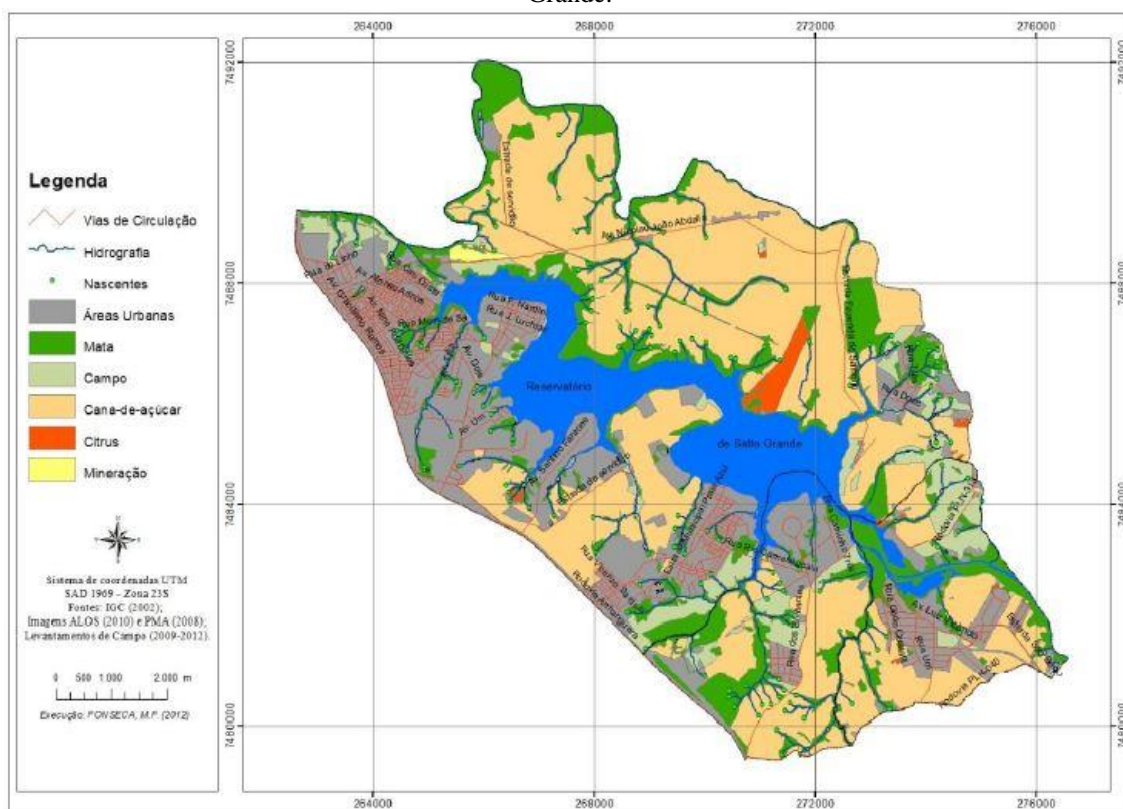
Fonte: Fonseca & Matias (2014)

Segundo a classificação climática KÖPEN, no trecho superior da bacia (micro-bacia Atibainha e Cachoeira) o reservatório possui um clima temperado brando (Cfb), isto é, sem estação seca e com verão suave. Já na região dos trechos médios e inferiores, reservatório apresenta clima temperado brando (Cwa), isto é, com inverno seco e verão quente (LEITE, 2002).

Os usos do solo no entorno do reservatório são predominantes, à margem direita existe cultura de cana de açúcar (22 km²), faixas de culturas perenes e pastagem (47km²), poucas áreas de remanescentes florestais, com capoeiras e matas secundárias (11km²) sem

a função de mata ciliar (LEITE, 2002). Na margem esquerda, áreas urbanas (8km²), áreas de pastagem e plantio (LEITE, 1998). Recentemente, Fonseca & Matias (2014) elaboraram um mapa de usos do solo do reservatório de Salto Grande. Em representação numérica dos usos, a cana de açúcar ocupou uma porção de 39,49%, a região urbana 24,19%, Mata 16, 85% e campos 6,42%; ainda foi registrado atividade de mineração 0,24% e culturas de citrus 0,85% (Figura 11).

Figura 11- Representação do mapa de usos e ocupação do solo elaborado para o reservatório de Salto Grande.



Fonte: Fonseca & Matias (2014)

Alguns dos dados físicos e estruturais do reservatório de Salto Grande foram apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Características físicas do reservatório de Salto Grande, SP.

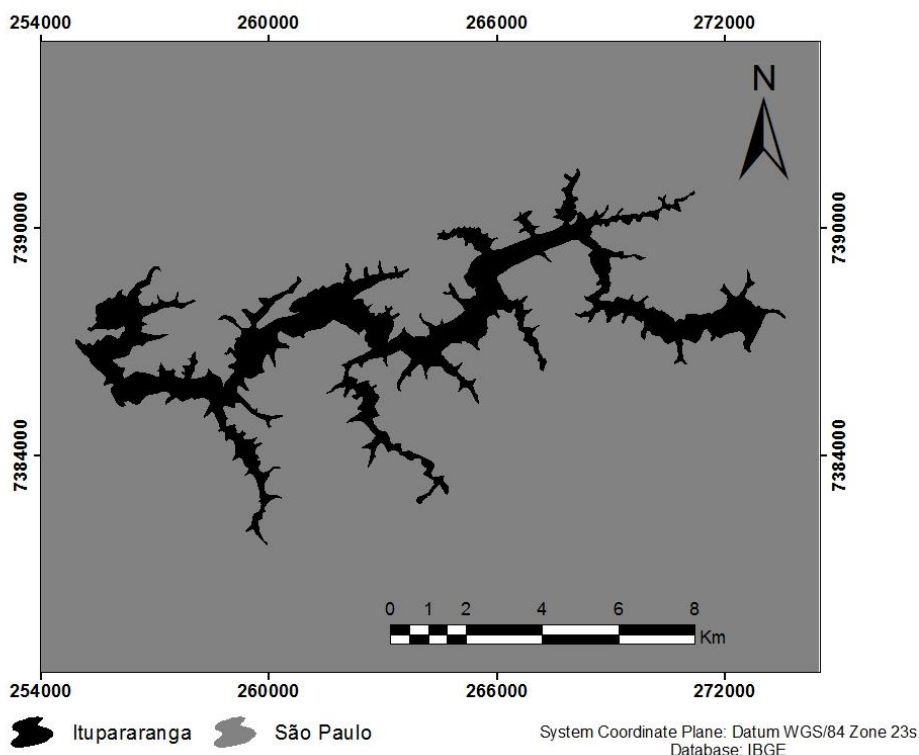
Características físicas reservatório de Salto Grande
Coordenadas 22° 44' e 47° 15'
Altitude 530m
Área do reservatório 11,5 km ²
Volume máximo do reservatório 106x10 ⁶ m ³
Profundidade Máxima 19,80m
Profundidade Média 8m
Área inundada 13,25 km ²
Volume útil x10 ⁶ m ³
Residência média de 30 dias

Fonte: Leite (1998); Leite (2002); Zanata (2002)

1.9.4. Reservatório de Itupararanga

O reservatório de Itupararanga está localizado no alto do curso do Rio Sorocaba e é considerado o maior afluente do rio Tietê na margem esquerda. A represa foi criada em 1912 no barramento dos rios Sorocabaçu, Sorocamirim e Una. A bacia de drenagem possui uma área de 929 km² que abrange os municípios de Alumínio, Cotia, Ibiúna, Mairinque, Piedade, São Roque, Vargem grande Paulista e Votorantim, onde está situada a barragem (Figura 12) (Taniwaki et al., 2013).

Figura 12- Localização do reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9- Características físicas do reservatório de Itupararanga, Bacia do Alto Tietê, São Paulo, Brasil.

Características físicas reservatório de Itupararanga
Vazão afluente média de 12,70 m ³ s ⁻¹
Vazão defluente média de 12,68 m ³ s ⁻¹
Fluxo máximo 39,12 m ³ s ⁻¹
Área da represa de 29,9 km ²
Profundidade média de 7,8 metros
Pluviosidade anual média da bacia é de 1.493 mm
Temperatura média anual da bacia 20°C
Residência média anual de 250 dias
Clima Cwb de acordo com a classificação Köppen com verão chuvoso e estiagem no inverno

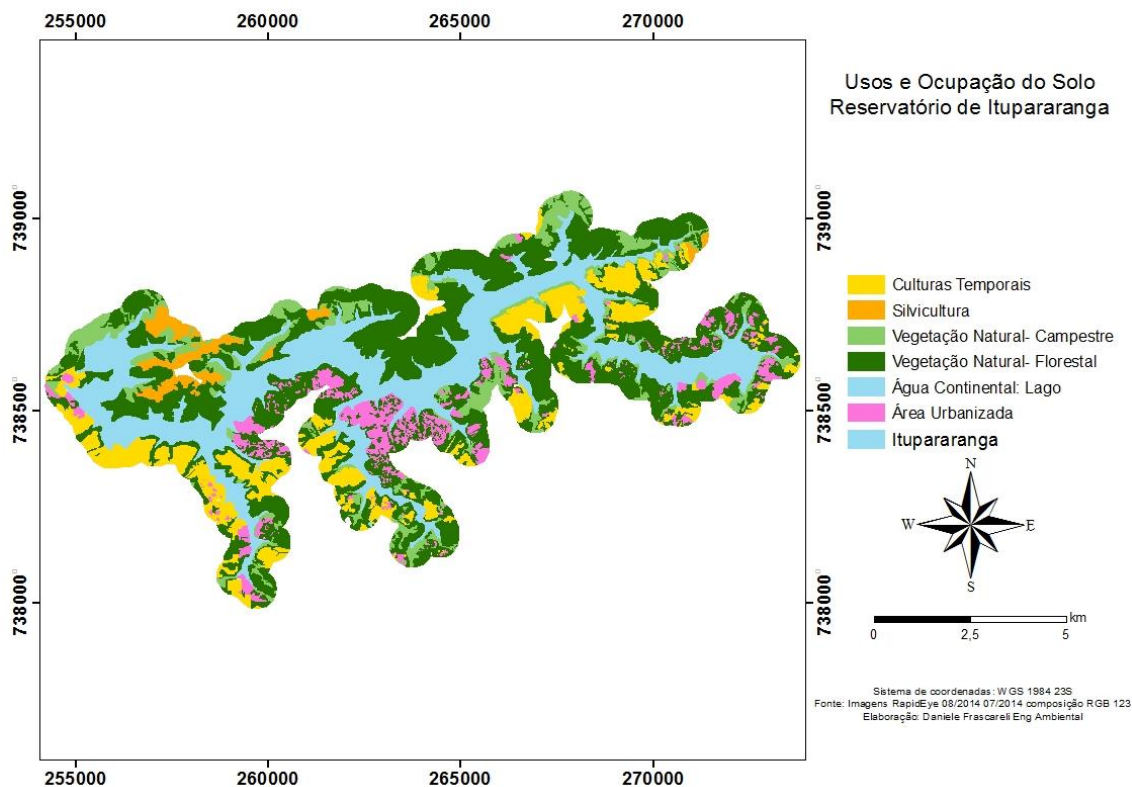
Fonte: Conceição et al., 2015; Salles et al., 2008; Giron, 2013.

Atualmente, a represa está compreendida na Área de Proteção Ambiental (APA) de Itupararanga. A APA foi criada pela Lei Estadual nº 10.100/1998 através de reivindicações do Comitê da Bacia Hidrográfica do Sorocaba e Médio Tietê, para assegurar a manutenção da qualidade das águas do manancial da represa. Porém, a APA de Itupararanga não incluía três municípios (Alumínio, Cotia e Vargem Grande Paulista) formadores da represa, o que representou um entrave para sua regulamentação, uma vez que essa situação se estendeu por um longo período que trouxe como consequência, o crescimento sem planejamento no entorno do reservatório, prejudicando o gerenciamento de suas águas. A APA de Itupararanga foi regulamentada no ano de 2003, através da Lei Estadual nº 11.579/2003 (TANIWAKI, 2012; SMA, 2013).

O reservatório de Itupararanga está inserido em área com predomínio de Mata Atlântica, havendo maior porção de áreas com mata ciliar na sua margem direita, constituindo uma região de contínua importância de remanescente florestal. Em comparação com a margem esquerda, onde ocorreu ocupação desordenada promovendo a substituição da vegetação natural por culturas de olerícolas, pastagens, condomínios, chácaras e casas de veraneio, que contribuem para a entrada de nutrientes e substâncias tóxicas no reservatório, alterando a qualidade da água (TANIWAKI, 2012).

Trabalhos recentes demonstram que o reservatório de Itupararanga apresenta somente 38% de fragmentos de vegetação nativa, e que ainda assim é um importante reduto para a fauna e flora da região (BEU et al., 2011). Taniwaki (2013) descreve o entorno do reservatório como área de desenvolvimento de algumas atividades antrópicas, tais como 2,7% área de ocupação urbana, 3,4% de solo exposto e 22,8% intensa atividade agrícola com retirada da mata ciliar. Também Frascareli et al., (2015) associaram recentemente alta influência dos usos do solo do entorno do reservatório com os impactos causados na qualidade de água. Os autores registraram que a utilização agrícola é a principal fonte de nitrogênio para o meio enquanto que os rios formadores contribuem, principalmente com cargas de fósforo. Também observaram os usos na entrada do reservatório, onde a predominância de remanescente florestal (77%) é notável, porém com tendência a diminuição em direção a barragem (47,2%). Nesse trecho as atividades antrópicas começam a atuar com maior intensidade, como: agricultura (16%), pasto (30%) e atividade urbana (6%) (Figura 13).

Figura 13- Usos e ocupação do solo reservatório de Itupararanga, Bacia do Alto Sorocaba.



Fonte: Autoria Própria.

1.9.5. Reservatório de Igaratá

O reservatório de Igaratá/Jaguari está localizado na cidade de Igaratá, no estado de São Paulo e nas coordenadas 23° 12' e 46° 08' O (ALBUQUERQUE et al., 2011) e foi construído em 1969 (ROSSETI, 2009). O município de Igaratá está inserido no Vale do Paraíba, possui área de 293 km², bioma de Mata Atlântica e o clima segundo classificação Köppen é o tropical de altitude Cwa, caracterizado por chuvas no verão e seca no inverno; as temperaturas médias do município são de 22°C, altitude de 760m (CEPAGRI, 2016). O reservatório está localizado na bacia do rio Paraíba do Sul (Figura 14). Segundo Carvalho (2007) o rio Paraíba do Sul é considerado rio federal pois atravessa três estados, são eles: Minas Gerais (MG), Rio de Janeiro (RJ) e São Paulo (SP). Nesta travessia o rio fornece diversos serviços ambientais a aproximadamente 184 municípios e aproximadamente 1,8 milhões de habitantes em SP, 2,4 milhões no RJ e 1,3 milhões em MG.

Figura 14- Localização do reservatório de Igaratá entre os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro.



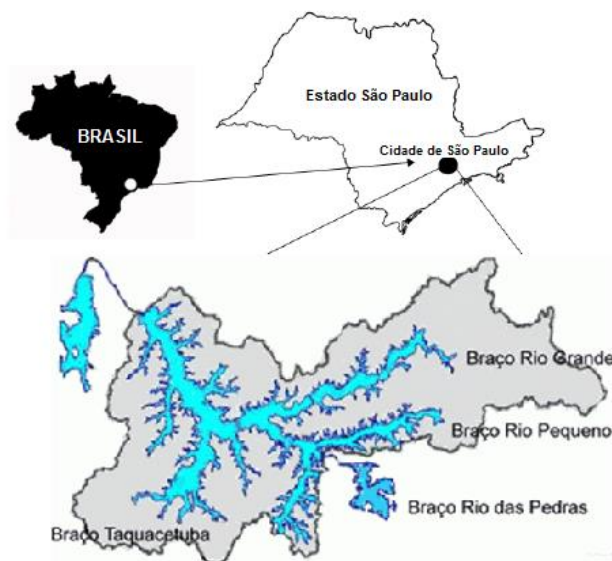
Fonte: Modificado CEIVAP (2016)

O reservatório Igaratá é considerado manancial estratégico dos estados de Minas Gerais (MG), Rio de Janeiro (RJ) e São Paulo (SP) (ARCOVERDE et al., 2011). Assim, após a crise hídrica vivenciada pelo estado de São Paulo, em janeiro de 2015 foi aprovada pela Agência Nacional de águas (ANA) o relatório técnico para a interligação dos reservatórios Igaratá com o Atibainha (um dos reservatórios pertencentes ao sistema Cantareira) (ANA, 2016). Proposta solicitada pelo então e atual governador do Estado de São Paulo, Geraldo Alkimin em prol da segurança hídrica da região de São Paulo e Campinas. A proposta terá um tempo de 18 meses de execução e custará aproximadamente 500 milhões de reais (G1 Notícias, 2014). Em outubro de 2015 o governador autorizou a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) a iniciar as obras de interligação que transportará $5,13 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (máxima de $8,5 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) de água do reservatório Igaratá/Jaguari para a Atibainha (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016).

1.9.6. Braço Rio Grande do Reservatório Billings

A represa Billings está localizada na porção sudeste da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) na coordenada $23^{\circ}47'S$, $46^{\circ}40'O$ em uma altitude de 756m e possui uma área de 560km^2 (MOSCHINI-CARLOS et al., 2009). A represa foi dividida em oito unidade, denominados braços, sendo eles: Rio Grande, Rio Pequeno, Capivari, Pedra Branca, Taquacetuba, Bororé, Cocaia e Alvarenga (NISHIMURA et al., 2010) (Figura 15). A represa Billings está inserida na Bacia do Alto Tietê, UGRHI 6- Alto Tietê.

Figura 15- Localização da represa Billings na região metropolitana de São Paulo e seus braços, em particular, o braço do Rio Grande.



Fonte: Modificado Nishimura et al., (2010); Modificado Moschini-Carlos et al., (2009)

De acordo com Wengrat & Bicudo (2011) um dos maiores problemas da represa Billings é o uso conflitante entre abastecimento e geração de energia elétrica. Desde 1940 a represa vem recebendo o esgoto da RMSP através dos rios Tietê e Pinheiros a fim de aumentar vazão para a geração de energia elétrica. A partir do ano 1958 a RMSP recebeu um adicional fornecimento de água potável através do Braço do Rio Grande e Taquacetuba que foram totalmente isolados da represa Billings em 1982 (Figura 16).

Figura 16- Famosa imagem que demonstra a separação dos reservatórios Billings (à direita) e Braço do rio Grande (à esquerda). No centro a Barragem Anchieta.



Fonte: Espaço Acessado em: 16 de jan. 2016. Disponível em
<http://www.espaco.org.br/site_mananciais/?attachment_id=148>

Em relação a qualidade ambiental do Braço rio Grande, a CETESB realiza monitoramento periódico de parâmetros ambientais de água e sedimento. De acordo com o Relatório anual de qualidade de água superficial do ano de 2014. O Braço do rio grande ultrapassou o valor de $20.000 \text{ cel.mL}^{-1}$ para concentração de células de cianobactérias, apresentou piora na qualidade de água de acordo com o índice de estado trófico (classificação Bom para Regular). Em relação aos sedimentos, o reservatório mantém o comportamento apresentado durante dez anos de monitoramento. Classificado como Péssimo devido as altas concentrações de As, Hg e Cu que sempre superaram PEL, e de Cr, Pb e Ni, sempre superiores a TEL. Ainda de acordo com o relatório, esse reservatório sempre apresentou teores elevados de cobre. Mariani (2006) quantificou o cobre em vários locais do reservatório em concentrações superior aos 3.000 mg kg^{-1} .

Tabela 10- Característica físicas do Braço do Rio Grande, bacia represa Billings, São Paulo.

Características físicas do Braço do Rio Grande- Represa Billings
Área do braço $7,2 \text{ km}^2$
Extensão do braço de 10 km
Estação de Tratamento produz $4,2 \times 10^3 \text{ L água/ hora}$
Abastece $1,2 \text{ milhões de pessoas}$
Residência média anual de 228 dias (CETESB, 2014)

Fonte: Moschini-Carlos (2010); Pompêo et al., (2015)

1.9.7. Reservatório Atibainha

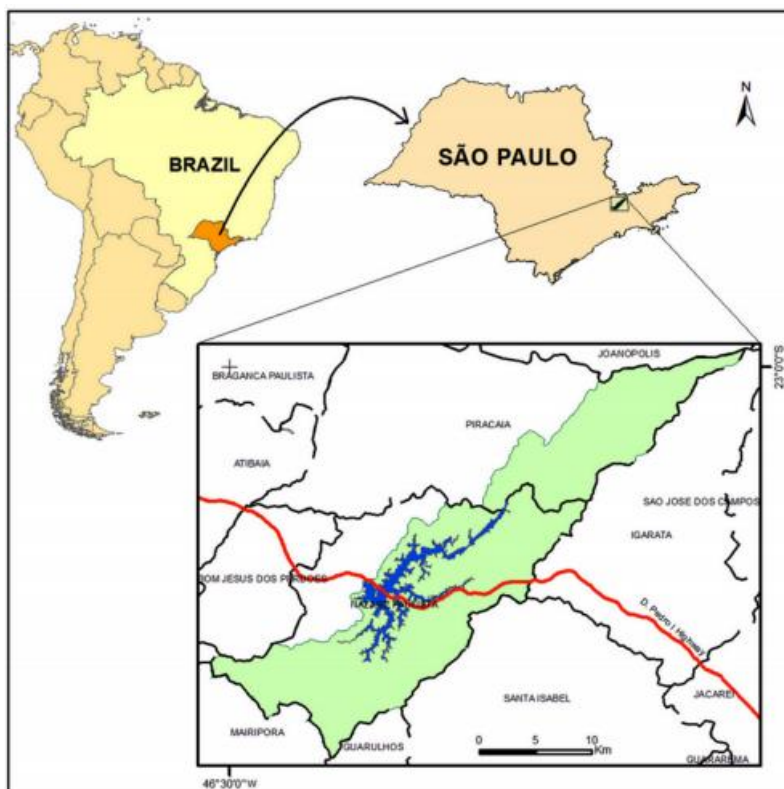
O reservatório de Atibainha é um dos quatro reservatórios que compõem o Sistema Cantareira (Figura 17), em ordem espacial é o terceiro da montante (represa Jaguari) até a jusante (represa de Águas Claras). O reservatório pertence a bacia do Rio Piracicaba e as águas correm em direção a bacia do Alto Tietê, devido à isso, existem alguns conflitos em relação a gestão dos recursos, uma vez que a bacia Piracicaba/Capivari e Jundiaí está inserida em um aglomerado urbano (região metropolitana de Campinas com 4 milhões de habitantes) com pouca infraestrutura de saneamento (DAMASCENO et al., 2014).

Figura 17- Representação Sistema Cantareira: composição espacial horizontal.



A localização do reservatório é s 22° 59'S e 23°19'S e os meridianos 46°05'W e 46°31'W entre as cidades de Nazaré Paulista e Piracicaba (Figura 18). A bacia do Atibainha possui 32,792 ha. O reservatório está inserido na APA do Sistema Cantareira e Piracicaba-Juqueri a fim de garantir o uso sustentável dos serviços ambientais que o reservatório propicia.

Figura 18- Localização do reservatório Atibainha.



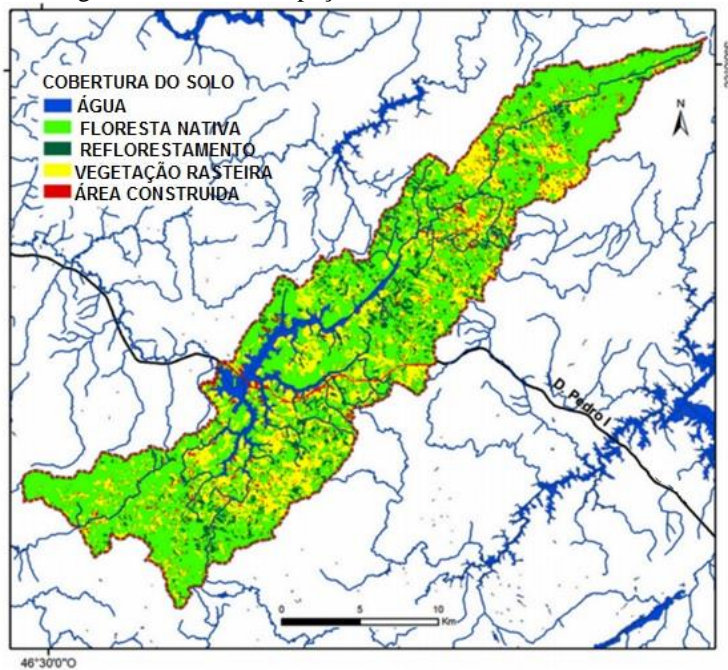
Fonte: Andrade et al., (2015)

Tabela 11- Características físicas do reservatório Atibainha.

Características físicas do reservatório Atibainha
Área do reservatório 2,0006 hectares
Extensão do braço de km
Altitude 1,150 metros
Perímetro reservatório: 173.686 metros
Residência média anual de dias (CETESB, 2014)
Temperatura anual: 20°C

Em relação aos usos do solo da bacia do rio Atibainha, Andrade et al. (2015) demonstrou através de um mapa realizado a partir de dados de 2010 que a bacia possui 56% de área reflorestada, 29% vegetação rasteira, 7% reflorestada e 3,5 de área construída, sendo que, a área construída é próxima a porcentagem de área de água do reservatório que é de 4,5% (Figura 19).

Figura 19- Usos e Ocupação de solo bacia do rio Atibainha.



Fonte: Modificado Andrade et al., (2015)

1.10. JUSTIFICATIVA

A atenuação dessas atividades industriais, urbanas e agrícolas provocam efetivamente a degradação dos ambientes aquáticos como já registrado por diversos autores (CARDOSO-SILVA et al., 2016a; LÓPEZ et al., 2016). Dentre as atividades impactantes, temos a introdução de substância inorgânicas derivadas de atividades agrícolas, industriais e até mesmo domésticas. Os metais quando adentram no ambiente aquático podem estar presentes na água, na fauna, na flora e nos sedimentos; dependendo das condições ambientais da água e das relações entre os fatores bióticos e abióticos. Cardoso-Silva et al., (2016b) em estudo no reservatório Paiva Castro-SP, determinou os metais no sedimento para posterior avaliação do histórico de contaminação utilizando geocronologia com ^{210}Pb . Os autores identificaram os maiores níveis de contaminação por metais pesados no período anterior a operação do reservatório. Também observou na camada superior altas concentrações de cobre devido à aplicação de sulfato de cobre a fim de diminuir a floração de algas.

O desenvolvimento urbano e econômico está atrelado diretamente a disponibilidade de água em quantidade de qualidade. Além disso, a qualidade de água também está correlacionada com a qualidade do sedimento devido a possibilidade de ressuspensão dos contaminantes para a coluna de água. Assim, atualmente, o monitoramento dos sedimentos torna-se indispensável para garantir a utilização destes reservatórios nas atividades de subsistência diárias. A boa qualidade do sedimento implica na manutenção da qualidade e disponibilidade de água. Para isso, os órgãos legislativos devem garantir a fiscalização destes ecossistemas de forma a intervir nas atividades potencialmente impactantes. A população também tem um papel importante exigindo a eficiência dos processos e contribuindo na conservação dos ambientes naturais.

Dessa forma esse trabalho, se justifica, pois, os reservatórios de estudo são utilizados para abastecimento público, geração de energia, dentre outras atividades socialmente essenciais. Também foram escolhidos com base em estudo realizado por Cardoso-Silva (2013) no âmbito de gestão dos recursos hídricos. A autora propôs adequação da gestão brasileira dos recursos hídricos com a gestão europeia, popularmente conhecida como diretiva quadro da água. Nesta gestão todos os ecossistemas devem apresentar a mesma qualidade ambiental indiferentemente dos usos que serão feitos

daquele ambiente. Nisso, todos os ecossistemas possuem metas de melhorias até alcançarem o bom estado ecológico e no caso de reservatórios, o bom potencial ecológico.

Dentro desses aspectos, a escolha dos reservatórios foi a partir da tipologia ou categoria elencada por Cardoso-Silva (2013). A tipologia permite que sejam corretamente estabelecidas todas as condições ambientais e que seja comparáveis as classificações do estado ecológico dentro de cada categoria de ecossistemas com características semelhantes (Alves, 2002). A tipologia selecionada nesta etapa do projeto foi a B que aplicada gerou quatro tipos distintos de represas, sendo: I, II, III e IV. Deste grupo foram selecionados sete reservatórios- supramencionados na descrição- em função da logística para realização da amostragem e foi realizada a amostragem que gerou como resultado a presente dissertação.

CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO LIMNOLÓGICA DA ÁGUA DE FUNDO NA COMPREENSÃO DA DINÂMICA DOS METAIS

Resumo: A falta de planejamento urbano, os usos e ocupações do solo indevidos com o lançamento de efluentes nos corpos hídricos são um dos principais fatores responsáveis pelo processo de eutrofização artificial e contaminação dos sedimentos superficiais por elementos metálicos. Neste contexto, o objetivo deste capítulo foi caracterizar a água de fundo dos reservatórios Rio Grande, Salto Grande, Itupararanga, Atibainha, Broa, Igaratá e Barra Bonita localizados no estado de São Paulo. Para caracterização água de fundo foi utilizada a média das duas últimas profundidades máximas de cada reservatório dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade elétrica (CE), temperatura (Temp) e potencial de oxi-redução (ORP) com uma sonda tipo Horiba nas três regiões de influência do reservatório (rio, centro e barragem). Também foi calculado com uma amostra de água da coluna integrada o Índice de Estado Trófico (IET) empregando o IET de Carlson (1977) modificado por Lamparelli (2004) para ambientes tropicais e subtropicais, utilizando-se os dados de fósforo total (PT) segundo Valderrama (1981) e clorofila-a (Cl-a) através da metodologia Wetzel & Likens, (2000). Análise estatística com as médias das duas últimas profundidades foi cluster com o algoritmo Ward e uma análise do principal componente (ACP) de correlação. Os resultados demonstraram graus de trofia variando entre hipereutrófico e eutrófico foram Salto Grande, Barra Bonita, Broa, Itupararanga e Rio Grande. Os graus de trofia entre mesotrófico e oligotrófico foram Igaratá e Atibainha. A análise de agrupamento indicou similaridade na água de fundo dos reservatórios Salto Grande e Barra Bonita e, entre os reservatórios Rio Grande, Itupararanga, Igaratá, Atibainha e Broa. As características da água indicaram um ambiente redutor cujos elementos metálicos tendem a permanecer precipitados no sedimento. Entretanto, faz-se sugestões de análises temporais para verificação da possibilidade de liberação dos metais devido a estratificação térmica e re-oxigenação da coluna de água.

2.1. Introdução

A geração de energia elétrica e o abastecimento público são as principais demandas na construção de reservatórios artificiais no Brasil (MEDEIROS et al., 2015) e também as principais causas de conflitos a respeito da utilização desses reservatórios (GALVÃO & BERMAN, 2015). Apesar dos pontos negativos acerca do assunto, como a perda da qualidade de água para a biota, alteração da biodiversidade terrestre (STRASKRABA & TUNDISI, 1999; TUNDISI et al., 2008), o fato é que o aumento da população ocasiona uma demanda constante por serviços ambientais que só podem ser supridos através da construção destes reservatórios. Alguns desses serviços foram descritos por Periotto & Tundisi (2013) como a regulação climática, gases, fluxo de água, armazenamento de água, retenção de sedimentos, recreação, turismo, comida, transporte, entre outros.

Após o barramento da água, existem aspectos estruturais importantes a serem considerados. Os reservatórios possuem tanto horizontalmente como verticalmente condições que podem lhe conferir características de rio e lago e, ainda, uma condição intermediária (THORTON, 1990). Essa compartimentalização horizontal do reservatório pode resultar na acumulação, ciclagem e exportação de materiais em suspensão (CUNHA, 2012; MEDEIROS et al., 2014), nutrientes (MEDEIROS et al., 2011) e metais (BEGHELLI et al., 2014; CARDOSO-SILVA et al., 2014).

Em relação a heterogeneidade vertical o principal fator está relacionado com a estratificação térmica (PEDRAZZI et al., 2013), seguida da estratificação química e biológica (PADIAL et al., 2009; ESTEVES, 2011). A estratificação térmica é ocasionada pela distribuição não uniforme do calor devido à diferença de temperatura que favorece a formação de camadas de diferentes densidades que impedem a mistura vertical da água (ESTEVES, 2011). Ambientes tropicais com temperatura acima de 20°C não necessitam grandes diferenças entre as camadas para que o ocorra a estratificação; variações de 1°C na coluna de água provocaram a estratificação térmica (ARCIFA & FROELICH, 1986; GIANNI et al., 1988). Tundisi (2008) descreve a estratificação térmica em reservatório tropicais como decorrente dos efeitos do vento, condições climáticas, profundidade média, relação área de superfície, bem como o tempo de residência.

Quando ocorre a introdução de contaminantes metálicos ou nutrientes nos corpos de água, estes podem ser assimilados pela biota e fauna, aderidos a partículas suspensas e depositados no fundo, sendo os sedimentos o destino final destes contaminantes.

Quando depositados nos sedimentos, esses contaminantes metálicos ou nutrientes podem ser ressuspensos na coluna de água sob determinadas condições químicas ou físicas (BELIVACQUA, 1996). Assim, mesmo que a fonte de contaminação já tenha sido extinta, os elementos contaminantes poderão estar presentes após um tempo indeterminado (MARIANI & POMPEO, 2011). Assim, as análises da coluna de água favorecerão a compreensão da dinâmica funcional dos metais nos sedimentos (Cap.III).

2.2. Materiais e Métodos

As estações estão distribuídas na parte alta dos reservatórios (Rio) - representando a zona de influência do principal rio -, outra estação na região intermediária (Centro) do reservatório e a terceira estação na zona próximo à barragem (Barragem) com exceção do reservatório Igaratá. No reservatório de Igaratá a água foi analisada nos pontos 1 localizados no rio do peixe, ponto 2- corpo central e ponto 3 abaixo da rodovia Dom Pedro. Em todas as estações foram tomadas coordenadas em GPS (UTM, Datum WGS 84), profundidade máxima dos pontos e do disco de Secchi estão dispostos na Tabela 12

Tabela 12- Dados das coletas realizadas nos reservatórios.

Reservatório	Data	Profundidade máxima	Secchi	Coordenadas UTM
Broa (Lobo)	11/06/2015	Rio: 3,2 m	Rio:0,63m	Rio: 23K 0203139; 7540974
		Centro: 6,4m	Centro: 0,62m	Centro: 23K 0201694; 754360
		Barragem: 13m	Barragem: 0,62m	Barragem: 23K 0200605; 7545526
Barra Bonita	18/06/2015	Rio: 16,4m	Rio:1,55m	Rio: 22K 0772898; 7457007
		Centro: 18,3m	Centro:2,5m	Centro: 22K 0767108; 7502593
		Barragem:22,6m	Barragem:2,9m	Barragem: 22K 0755107; 7506492
Salto Grande	25/06/2015	Rio:5,5m	Rio:1,24m	Rio: 23K 0271746; 7484625
		Centro:8,4m	Centro:1,07m	Centro: 23K 0267855; 7486087
		Barragem:11m	Barragem:1,19m	Barragem: 23K 0265792; 7487792
Itupararanga	10/09/2015	Rio:8,2m	Rio:1,23m	Rio: 23K 0267480; 7388441
		Centro:10,8m	Centro:1,61m	Centro: 23K 0262543; 73858709
		Barragem:14m	Barragem:1,39m	Barragem: 23K 0256208; 7386044
Igaratá	24/09/2015	Rio:28,6m	Rio:5,15m	Rio: 23K 0393184; 7334804
		Centro:44m	Centro:2,95m	Centro: 23K 0390254; 7432611
		Barragem:24,5m	Barragem: 2,92m	Barragem: 23K 0382917; 7436666
Braço Rio Grande	08/10/2015	Rio: 4,4m	Rio:1,2m	Rio: 23K 0349187; 7366049
		Centro:7,5m	Centro:1,52m	Centro: 23K 0349187; 7366049
		Barragem:11,71m	Barragem:2,92m	Barragem: 23K 0344353; 7370458
Atibainha	01/10/2015	Rio:8,9m	Rio:1,12m	Rio: 23K 335396; 7439484
		Centro:19,1m	Centro:1,52m	Centro: 23K 362536; 7436774
		Barragem:17m	Barragem:2,92m	Barragem: 23K 359533;7432897

➤ *Água de fundo*

Para a caracterização da água de fundo foi utilizada a média das duas últimas profundidades máximas de cada reservatório (Tabela 14); com exceção de Igaratá no ponto central que a medida foi feita à 28 metros e a real profundidade máxima na região é 44 metros. Os dados foram adquiridos por meio de amostragem utilizando uma sonda do tipo Horiba e as variáveis utilizadas foram oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade elétrica (CE), temperatura (Temp) e potencial de oxi-redução (ORP).

➤ *Índice de estado trófico*

Para análise do Índice de Estado Trófico (IET) foi empregado o IET de Carlson (1977) modificado por Lamparelli (2004) para ambientes tropicais e subtropicais, utilizando-se os dados de PT e Cl-a. A clorofila-a (Cl-a) na água foi realizada a partir da metodologia descrita por Wetzel & Likens (2000). A concentrações de fósforo (PT) foi determinada por meio da metodologia desenvolvida por Valderrama (1981).

Em reservatórios o cálculo do IET é feito a partir dos valores de fósforo e clorofila-a de uma amostra da coluna integrada expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$. Utilizando as seguintes equações:

$$\text{IET (Cl - a)} = 10 \times \left(6 - \left(\frac{(-0,7 - 0,6 \times (\text{Ln CL}))}{\text{Ln } 2} \right) \right) - 20$$

$$\text{IET (PT)} = 10 \times \left(6 - \left(\frac{(0,42 - 0,36 \times (\text{Ln PT}))}{\text{Ln } 2} \right) \right) - 20$$

$$\text{IET} = \frac{(\text{IET}(\text{CL}) + \text{IET}(\text{PT}))}{2}$$

Onde:

- CL é a concentração de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$);
- PT é a concentração de fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$);
- Ln é o logaritmo natural.

De acordo com os resultados determinados de IET, foi possível classificar a estação amostral em um grau de trofia de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13- Índice de Estado Trófico segundo Lamparelli (2004).

Grau de Trofia	Limites
Ultraoligotrófico	$IET \leq 47$
Oligotrófico	$47 < IET \leq 52$
Mesotrófico	$52 < IET \leq 59$
Eutrófico	$59 < IET \leq 63$
Supereutrófico	$63 < IET \leq 67$
Hipereutrófico	$IET > 67$

➤ *Análise estatística*

Para a análise da água do fundo foram utilizados somente as duas últimas tomadas de água do perfil de cada reservatório, ou seja, a maior profundidade da sonda e a água mais próxima do sedimento para as variáveis oxigênio dissolvido (OD), temperatura (TEMP), saturação do oxigênio dissolvido (OD%), pH, condutividade elétrica (CE).

Foi realizar uma análise de cluster com o algoritmo Ward com os dados de originais de TEMP, OD, pH, CE. Para realizar essa matriz foram utilizados os dados das variáveis supramencionadas de fundo do conjunto de reservatórios a fim de verificar a heterogeneidade espacial horizontal. Também foi realizada uma análise do principal componente (ACP) de correlação e foi determinado o arranjo dos dados afim de verificar a diferença entre os grupos.

2.3. Resultados

2.3.1. Água de Fundo

A Tabela 14 fornece os valores utilizados na análise estatística que serviram de base para a discussão dos resultados.

Tabela 14- Valores da água de fundo, média por reservatório e desvio padrão (DV).

		TEMP	OD	pH	CE
Barra Bonita	BBR	21,83	1,75	6,98	282,50
	BBC	21,97	2,15	6,68	262,00
	BBD	21,45	1,14	6,86	249,00
	Média	21,75	1,68	6,84	264,50
	DV	0,20	0,36	0,11	12,00
Broa	BrR	20,72	3,51	5,45	19,00
	BrC	20,53	1,64	5,07	21,00
	BrD	22,31	1,44	5,33	21,00
	Média	21,19	2,20	5,28	20,33
	DV	0,75	0,88	0,14	0,89
Igaratá	IGAR	19,98	2,50	6,35	27,00
	IGAC	20,24	1,63	6,09	36,00
	IGAD	19,85	0,85	6,28	70,00
	Média	20,02	1,66	6,24	44,33
	DV	0,14	0,56	0,10	17,11
Rio Grande	RGR	21,41	1,38	6,55	108,00
	RGC	20,75	0,98	6,85	107,00
	RGD	19,13	0,74	6,85	110,00
	Média	20,43	1,03	6,75	108,33
	DV	0,87	0,23	0,13	1,11
Salto Grande	SGR	20,81	2,26	6,61	413,00
	SGC	20,89	2,67	6,93	365,00
	SGD	21,16	1,97	6,77	344,00
	Média	20,95	2,30	6,77	374,00
	DV	0,14	0,25	0,11	26,00
Itupararanga	ItuR	18,61	1,56	6,03	84,00
	ItuC	18,86	2,49	6,57	81,00
	ItuD	19,04	3,05	6,74	80,00
	Média	18,84	2,37	6,45	81,67
	DV	0,15	0,54	0,28	1,56
Atibainha	ATIR	20,46	0,92	6,69	0,04
	ATIC	19,25	0,57	6,19	0,05
	ATID	19,36	0,56	6,32	0,05
	Média	19,69	0,68	6,40	0,05
	DV	0,51	0,16	0,19	0,00

2.3.2. Índice de Estado Trófico (IET)

Na Tabela 15 foram apresentadas as concentrações de clorofila e fósforo da coluna de água de cada reservatório de estudo. Essas medidas compuseram a classificação do grau de trofia para esses reservatórios.

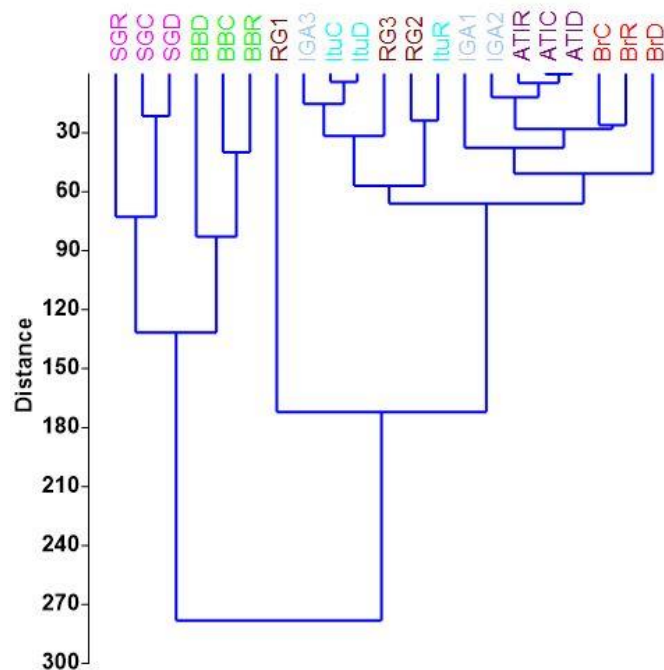
Tabela 15-Índice de Estado Trófico (IET) da coluna integrada de água por reservatório.

		Cla	PT	IET- Cla	IET- TP	IET Médio	Classificação
		µg/L	µg/L				
Salto Grande	SGR	26,73	115,30	67	71	69	Hiper
	SGC	13,75	100,19	64	70	67	Super
	SGD	19,38	69,12	65	68	67	Super
Barra Bonita	BBR	15,64	95,15	64	70	67	Super
	BBC	11,63	64,93	63	68	65	Super
	BBD	3,74	70,80	57	68	63	Eutro
Broa	BrR	26,73	28,83	67	63	65	Super
	BrC	13,75	18,75	64	60	62	Eutro
	BrD	19,38	27,99	65	62	64	Super
Itupararanga	ItuR	8,82	28,83	61	63	62	Eutro
	ItuC	5,35	13,71	59	58	59	Meso
	ItuD	9,76	14,55	62	59	60	Eutro
Atibainha	ATIR	7,64	11,19	61	57	59	Meso
	ATIC	5,51	10,36	59	56	58	Meso
	ATID	2,17	2,80	55	49	52	Oligo
Rio Grande	RGR	5,16	33,86	59	64	61	Eutro
	RGC	5,12	21,27	59	61	60	Eutro
	RGD	9,80	9,52	62	56	59	Meso
Igaratá	IGAR	0,40	6,16	46	53	50	Oligo
	IGAC	0,67	17,07	49	59	54	Meso
	IGAD	3,61	12,03	57	57	57	Meso

2.3.3. Análise estatística multivariada

Na Figura 20 foi apresentada a análise de agrupamento das variáveis limnológicas da região de fundo.

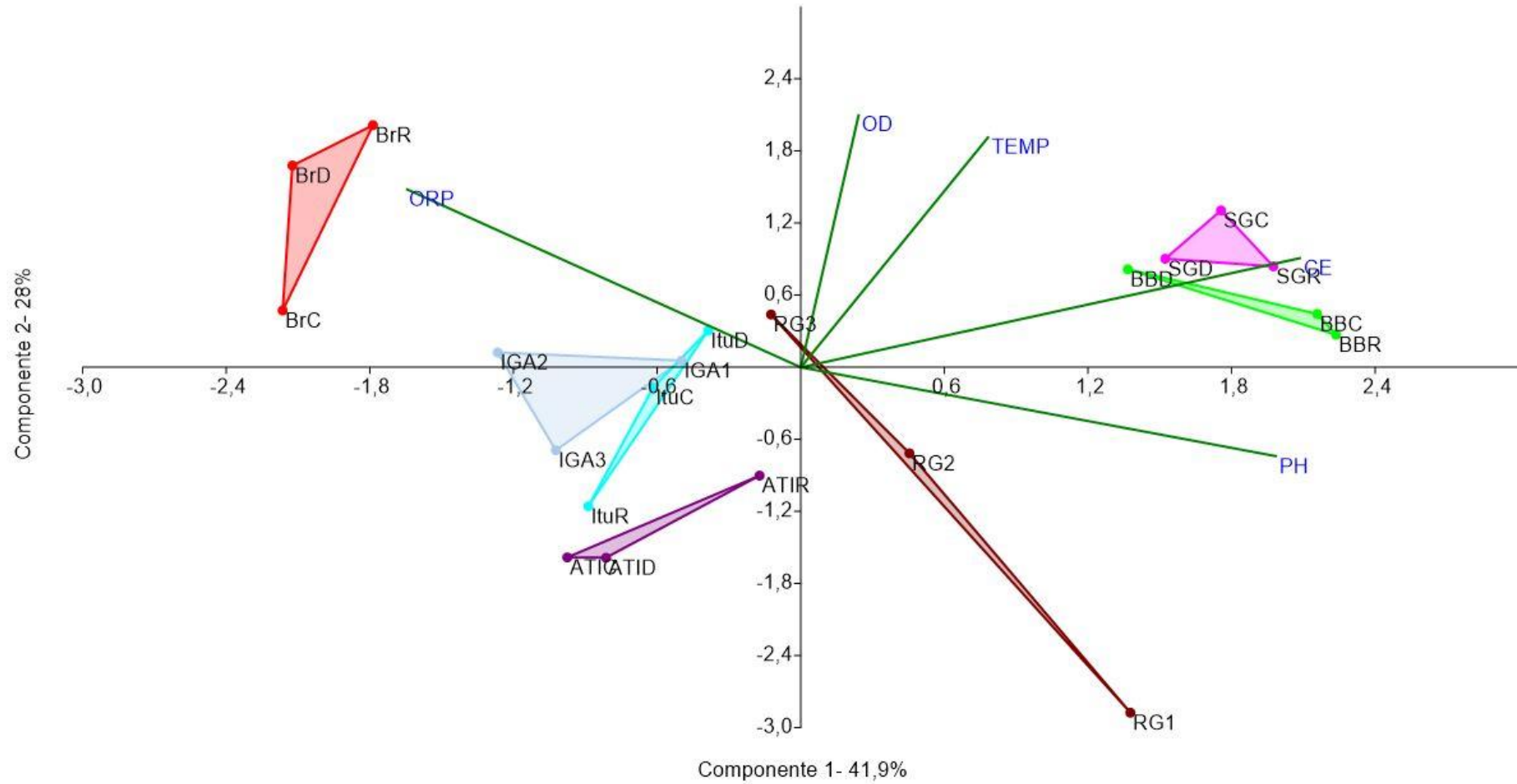
Figura 20- Análise de agrupamento com algoritmo do método Ward das variáveis limnológicas da região de fundo dos reservatórios.



Legenda: SG: Salto grande, BB: Barra bonita, RG: Rio Grande, Itu: Ituparanga, ATI: Atibainha, IGA: Igaratá e Br: Broa.

A Figura 21 apresenta a ACP realizada também com as variáveis limnológicas de fundo a fim de verificar a espacialidade dos reservatórios em função das variáveis medidas.

Figura 21- ACP das variáveis de fundo e sedimento dos reservatórios de estudo com uma matriz de correlação dos dados e análise entre os grupos retirando o efeito da sazonalidade. Eixo 1- 41,9% e eixo 2-28%



2.1. Discussão

Através da análise de agrupamento foi possível determinar grupos bem definidos entre os reservatórios de estudo. O primeiro grupo foi composto pelos reservatórios Barra Bonita, Salto Grande e Rio Grande (região de rio) (Figura 20) e o segundo grupo pelos reservatórios: Rio Grande, Igaratá, Itupararanga, Atibainha e Broa.

Os reservatórios Barra Bonita e Salto Grande apresentam maiores influências de atividades agrícolas segundo trabalhos realizados por Buzelli & Cunha-Santino, (2013) e Fonseca & Matias, (2014). Através da amostragem integrada do IET, foi possível classificar esses reservatórios com um grau de trofia variando entre eutrófico à hipereutrófico. Nestas condições, as trofias indicam um ecossistema enriquecido por fósforo, o que pode ocasionar floração algal. As atividades agrícolas exercem importante papel na entrada de nutrientes nos ecossistemas aquáticos, devido a fertilização necessária para o plantio. Como agravamento do processo, a retirada da mata ciliar que é considerada importante agente de contenção de elementos químicos ocasiona a lixiviação desses elementos para o ecossistema aquático (FRANCO E HERNANDEZ, 2009) provocando alterações no ambiente.

A análise de agrupamento também indicou a formação do grupo constituído pelos reservatórios Itupararanga e Rio Grande, nesses a coluna de água foi classificada com um grau de trofia variando de mesotrófico a eutrófico. O reservatório de Rio Grande recebe esgoto industrial e doméstico dos rios formadores que se encontram nos municípios de Rio Grande da Serra (SP) e Ribeirão Pires (SP), assim, a trofia elevada na região de entrada e centro podem ser reflexos da entrada de efluentes além das moradias irregulares distribuídas às margens do reservatório (CARDOSO-SILVA, 2014). Na região próxima à barragem, está localizada a estação de tratamento de água (ETA) e nesta região são feitas as aplicações de peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre com o propósito de controlar a biomassa algal e manter os requisitos mínimos de potabilidade (CARDOSO-SILVA, 2014), por isso, nesta região houve uma redução do grau de trofia do reservatório que variou de eutrófico na zona de rio para mesotrófico na barragem.

Em comparação com o relatório da CETESB de qualidade de água publicado em 2015, mas referente ao ano de 2014. O reservatório de Itupararanga apresentou classificação mesotrófica durante todo o ano. Enquanto o reservatório de Barra Bonita

variou entre supereutrófico e hipereutrófico. O reservatório Rio Grande indicou a classificação variou de mesotrófico a supereutrófico. Em comparação com os resultados do presente estudo, os reservatórios Itupararanga, Barra Bonita e Rio Grande apresentaram resultados diferentes dos publicados no relatório. No presente estudo, Itupararanga foi classificado como eutrófico, Barra Bonita variou entre eutrófico e supereutrófico e Rio Grande indicou entre eutrófico a mesotrófico. Levando em conta que o presente estudo foi realizado no ano de 2015. Os reservatórios Barra Bonita e Rio Grande apresentaram uma melhora na trofia, enquanto Itupararanga teve um aumento da trofia e decaimento da qualidade em comparação com este índice.

Na análise de agrupamento os reservatórios Itupararanga e Rio Grande estão em um grupo que também se assemelha com os reservatórios de Atibainha, Igaratá e Broa. Utilizando da análise ACP foi possível determinar quais variáveis influenciaram no agrupamento desses reservatórios. Sendo assim, os reservatórios Atibainha, Igaratá e Itupararanga foram agrupados devido as baixas concentrações de CE na região de fundo, ligeiramente ácidos e oxigenados. Esses reservatórios apresentam CE variando entre 27 e 84 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH entre 6,03 e 6,04 e OD variando entre 0,57 a 2,49 mg L^{-1} . O Rio Grande indica uma condição intermediária, como supramencionado as regiões destes reservatórios são tratadas de acordo com o uso que são feitas delas. Sendo a região menos impactada de acordo com o IET a região de barragem e a região de entrada sendo impactada em função do IET. Nisso, esse reservatório teve a região de entrada agrupada nos reservatórios mais impactados em função do IET, sendo eles: Barra Bonita e Sato Grande que evidentemente foi destacada na análise de agrupamento como sendo distinta das demais (Figura 20). Sendo as outras porções (centro e barragem) do reservatório indicadas como de menor impacto e agrupadas aos reservatórios cujo grau de trofia é menor.

A ACP indicou que Salto Grande, Barra Bonita e Rio Grande (zona de rio) apresentam influência das variáveis CE e pH. Esses reservatórios indicaram altos valores de CE, variando entre 107 a 413 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A condutividade elétrica quando acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ já indica um ambiente receptor de efluentes (Libânio, 2008), dado que efluentes domésticos bruto podem apresentar uma CE próxima de 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Valores de OD entre 0,74 e 2,67 mg L^{-1} , em comparação com os outros reservatórios, estes apresentaram maior oxigenação. O pH ligeiramente ácido variando entre 6,61 e 6,99. O reservatório de Salto Grande e Barra Bonita são altamente impactados devido as atividades antrópicas

existentes no entorno como agricultura e despejo de efluentes (CALIJURI et al., 2002; LEITE, 2002). O Rio Grande altamente influenciado pelas entradas de esgoto (Cardoso-Silva, 2016).

A componente 2 separa os reservatórios em relação a OD. Sendo os mais oxigenados os reservatórios Barra bonita, Salto Grande, Broa, Rio Grande (Entrada) e os com menor oxigenação Atibainha, Rio grande (centro e barragem) e Igaratá.

Em comparação com as bacias hidrográficas formadoras, os reservatórios formados pelo rio Tietê não indicaram padrão na distribuição espacial. Foi possível verificar que Rio Grande e Itupararanga indicaram condições intermediárias de acordo com as variáveis estudadas e Broa e Barra bonita indicaram condições extremas de acordo com o posicionamento da ACP (Figura 21). O reservatório de Broa foi posicionado na porção sob influência da variável ORP e Barra bonita do outro lado do gráfico sob influência das variáveis CE e pH.

A bacia do rio Piracicaba também não indicou padrões. Entretanto, sabe-se que para na formação da represa de Barra Bonita existe a junção do rio Tietê e Piracicaba. Logo, os reservatórios Barra Bonita e Salto Grande indicaram similaridade de acordo com a análise de agrupamento e a ACP. Podendo sugerir uma possível contribuição do rio Piracicaba no comprometimento da qualidade de água do rio Tietê nas porções analisadas. Silverio (2003) relatou o impacto negativo causado pelo rio Piracicaba no reservatório de Barra Bonita.

Em relação ao reservatório Igaratá, o único que pertence a bacia do Paraíba do Sul, este indicou condições próximas aos reservatórios Atibainha e Itupararanga de acordo com a ACP. Especialmente o reservatório de Igaratá também está posicionado próximo ao reservatório Atibainha. Assim, foi considerado um reservatório de condições intermediárias e com impacto reduzido em relações as variáveis e índices analisados.

2.4. Conclusão

- Os reservatórios que indicaram grau de trofia variando entre hipereutrófico e eutrófico foram Salto Grande, Barra Bonita, Broa, Itupararanga e Rio Grande. Os graus de trofia entre mesotrófico e oligotrófico foram Igaratá e Atibainha.
- A análise de agrupamento indicou similaridade na água de fundo dos reservatórios Salto Grande e Barra Bonita e, entre os reservatórios Rio Grande, Itupararanga, Igaratá, Atibainha e Broa.
- A ACP indicou que os reservatórios de Salto grande e Barra Bonita sofrem influência da CE e pH. O reservatório do Broa indicou distinção dos demais reservatórios com as maiores influências da variável ORP. Os reservatórios Itupararanga, Rio Grande, Igaratá e Atibainha indicaram condições intermediárias.

CAPITULO III: CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE RESERVATÓRIOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo: Os reservatórios são cada vez mais impactados negativamente em função do aumento das demandas por serviços e produtos. Sendo as atividades desenvolvidas no entorno capazes de alterar a ecologia ambiental e provocar danos na qualidade da água e dos sedimentos e afetar a distribuição de água no abastecimento público. Diante disso, o objetivo do capítulo foi determinar as concentrações de metais nos sedimentos superficiais de sete reservatórios distribuídos no estado de São Paulo. Para tanto, foi realizada a coleta de sedimentos em três regiões de influência os reservatórios (rio, zona de transição e barragem) de acordo com a teoria de compartimentalização. Com os sedimentos foram feitas análises granulométricas, matéria orgânica (MO), fósforo total (PT), nitrogênio total (NT), metais pseudo-totais e biodisponíveis. Para os metais pseudo-totais foi utilizado índices internacionais como o Fator de Enriquecimento (FE), Pollution Load Index (PLI) e comparado com o valor de background regional e basais para verificar o enriquecimento antrópico. Os metais biodisponíveis foi aplicado os valores guia de qualidade de sedimento (VGQS) afim de avaliar o grau de toxicidade. Através dos resultados foi possível determinar que os reservatório Barra Bonita para Zn, Cu e Ni, Rio Grande para Cu e Salto Grande para Cu e Zn apresentam concentrações de metais acima do background regional e Barra Bonita e Rio Grande dos basais. O FE indicou enriquecimento mínimo Ni, Cu e Zn em Barra Bonita e enriquecimento alto para Cu e enriquecimento mínimo para Zn e Pb no Rio Grande. O PLI indicou enriquecimento antrópicos nos reservatórios Barra Bonita, Salto Grande e Rio Grande. A análise estatística indicou heterogeneidade espacial inter e intra reservatórios. Assim, o presente estudo indicou que os reservatórios que possuem intensa concentração de metais foram os reservatórios Barra Bonita e Rio Grande e para estes faz-se sugestão de testes ecotoxicológicos.

3.1. Introdução

Os metais representam um grupo especial de contaminantes, uma vez que são estáveis e persistentes no meio ambiente por não poderem ser degradados ou destruídos (SILVA, 2013). Durante o século XX a intensa urbanização, atividades de mineração e a própria expansão industrial aumentou significativamente a quantidade de metais nos compartimentos ambientais. Muitos destes elementos estão presentes em vários materiais de consumo humano que se descartados de forma incorreta terão como destino final os ecossistemas aquáticos (TUNDISI, 2008). Como forma de exemplificação, temos as pilhas e baterias que são indispensáveis para a sociedade (SILVA et al., 2015). No entanto, a disposição incorreta não proporciona o tratamento eficiente na redução do potencial tóxico, já que, esses materiais possuem em suas composições os elementos cádmio, níquel, chumbo, mercúrio, manganês, zinco, lítio e cobre (BARRETO et al., 2015).

Outros resíduos que possuem elementos metálicos em sua composição são os resíduos da construção civil, queimadas, cemitérios, combustíveis, óleos e graxas que também podem ser carregados para os ecossistemas aquáticos causando prejuízos na disponibilidade da água em quantidade e qualidade (SILVA et al., 2016). Diversos autores descreveram sobre o carregamento desses elementos para os ecossistemas aquáticos por fontes difusas ou pontuais, destacando-se o despejo de efluentes urbanos e industriais, deposição atmosféricas e a lixiviação de áreas agrícolas (CONCEIÇÃO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2015; KAMIMURA et al., 2015; VILAVERDEGOMES et al., 2016).

Quanto ao destino final destes resíduos, após entrar em contato com a coluna de água normalmente estes contaminantes tem rápida diluição e em pouco tempo não é possível identifica-los (ESTEVES, 2011a). No entanto, é possível observar a presença destes elementos no ambiente nos sedimentos (CARDOSO SILVA, 2013) onde ficam retidos por tempo indefinido. Quando os sedimentos pertencem a locais não impactados, os metais estão associados aos silicatos e minerais primários e, portanto, apresentam baixo grau de mobilidade. Quando estes metais são introduzidos a partir de origens antrópicas a incorporação no sedimento ocorre nas fases de carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (PEREIRA et al., 2014); podendo ser facilmente ressuspensos dependendo das condições ambientais da coluna de água.

O estudo dos metais em meio aquático é particularmente importante em reservatórios. Estes corpos hídricos apresentam múltiplos usos para às sociedades humanas e apesar de sua importância são alvo da degradação da qualidade de suas águas e sedimentos. Os reservatórios são considerados ecossistemas intermediários entre rios e lagos, possuindo características intrínsecas, mas que podem variar dependendo de fatores externos que também são condições que variam de um lugar para o outro. Os fatores externos podem ser a velocidade do fluxo da água que também é dependente das retiradas de água para geração de energia ou abastecimento público, entrada de tributários carregando sólidos, sedimentação das margens, entre outros. Assim, cada reservatório possui condições próprias de movimentação da água. Predizê-las torna-se uma tarefa árdua, entretanto, a melhor forma de conduzir a gestão de reservatórios é identificando as possíveis semelhanças de fluxos e caracterizando as condições ambientais do local. Feito isso, é possível propor formas conjuntas de monitoramento e identificar a intensidade das pressões, regiões mais afetadas e possíveis origens do impacto de acordo com os usos e ocupação do solo de cada reservatório. Cardoso-Silva (2013) relata a importância da compreensão da dinâmica dos ecossistemas no aperfeiçoamento da gestão dos recursos hídricos; explicando que determinados graus de contaminação irão estruturar todo o planejamento para manejo e controle do sistema.

Sendo assim, esse trabalho teve como objetivos determinar as concentrações de metais nos reservatórios Broa (Lobo), Barra Bonita, braço do Rio Grande, Itupararanga pertencentes a bacia do rio Tietê, Salto Grande e Atibainha a bacia do rio Piracicaba e Igaratá da bacia do rio Paraíba do Sul. Identificar se ocorre a heterogeneidade espacial horizontal intra e inter reservatório.

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Metodologia

➤ *Amostragem Sedimento*

Foram realizadas coletas de sedimento superficial (0-4 cm) com dragas do tipo Lens (400 cm²) em três regiões dos reservatórios, região de influência dos rios formadores (Rio), região de transição (Centro) e região de barragem (Bar) de acordo com a teoria de compartimentalização de Thorton (1990). Os sedimentos foram coletados em frascos de plásticos previamente higienizados e levados para UNESP Sorocaba onde foram secos à

50°C em estufa de aeração. Após secos, os sedimentos foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo de vidro.

➤ *Granulometria e Matéria orgânica*

Para análise da textura do sedimento foi utilizado o método de Meguro (2000) adaptado para sedimentos. A técnica baseia-se na separação mecânica das partículas maiores que 2 mm por tamisação de partícula e sedimentação sucessiva de partículas menores que 2 mm. Para análise do material orgânico total do sedimento foi utilizado o método de ignição com inclusão da água de constituição de minerais argilosos no valor de perda de peso (Meguro, 2000).

➤ *Nutrientes*

A determinação do teor de fósforo no sedimento seguiu o método de Andersen (1976), como descrito em Pompêo & Moschini-Carlos (2003) e as absorvâncias lidas em espectrofotômetro AJX-1900 Micronal®. A avaliação dos teores de nitrogênio foi processada por meio de digestão Kjeldahl (método de digestão em ácido sulfúrico concentrado, seguido pela destilação com recolhimento em ácido bórico - APHA, 2005).

➤ *Lixiviação e determinação de metais e biodisponíveis*

Diversas são as técnicas utilizadas para a análise destes contaminantes no meio ambientes. Entre elas análise dos metais pseudo totais é bastante utilizada (LUOMA & RAIBOW, 2008). Os metais pseudo totais é uma extração que fornece os metais de menor mobilidade que são os associados a matéria orgânica, óxidos cristalinos de ferro e manganês, sulfetos e silicatos mais alterados. Somente os metais aderidos à rede cristalina não são avaliados por serem resistentes a este ataque químico (PEREIRA et al., 2014).

O mesmo sedimento seco e triturado foi preparado conforme o método 3050 B da US EPA da série SW- 846 (US EPA, 1996) para analisar os metais cobre, cádmio, cromo, níquel, chumbo, zinco, manganês e os elementos conservativos alumínio e ferro. Para os pontos com teores de acima do background foi feita a análise dos metais fracamente ligados ao sedimento pois estes correspondem à fração potencialmente biodisponível (Mozeto et al., 2014, Cardoso- Silva, 2016b) segundo orientações de DePaula & Mozeto, (2001). As

leituras dos metais foram feitas em emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES) AGILENT, Modelo 720 series.

➤ *Limite de detecção (LD)*

O limite de detecção foi calculado com base na fórmula:

$$LD = (SD \times 3 / a),$$

Onde LD é o limite de detecção, SD é o desvio padrão obtido pela leitura de dez brancos e 'a' é o coeficiente de correlação linear obtido na curva de calibração de cada metal analisado, de acordo com recomendações de ANÔNIMO (1978) (Tabela 16). Na Tabela 16 também foi identificado o limite de quantificação (LQ) do método que representa 10 vezes o valor de LD dividido por 3.

Tabela 16- Limite de detecção do presente estudo em mg L⁻¹.

	LD	LQ
Al	0,0071	0,0237
As	0,0233	0,0777
Cd	0,0007	0,0025
Cr	0,0011	0,0036
Cu	0,0018	0,0060
Fe	0,0055	0,0183
Mn	0,0005	0,0016
Ni	0,0083	0,0277
Pb	0,0260	0,0865
Zn	0,0013	0,0043

LD: Limite de detecção e LQ: Limite de quantificação.

3.2.2. Métodos de análise dos resultados

➤ *Normalização dos dados*

A normalização é um procedimento utilizado para detectar e quantificar concentrações irregulares dos metais permitindo a comparabilidade dos dados. De acordo com Hortellani et al., (2008) a normalização pode ser determinada por uma fração granulométrica; extrapolação da curva de regressão; correção com mineral inerte; determinação química da fração móvel e, comparação com elemento conservativo – como por exemplo a aplicação do Fator de Enriquecimento (EF). Os dados do presente estudo foram normalizados com base nas concentrações de alumínio médio basal por

reservatório (Tabela 17). Entre os elementos conservativos utilizados para a normalização de dados, o Al é muito difundido já que o aluminossilicatos fazem parte da fração sedimentares mais finas: silte e argila – os quais os metais estão facilmente complexados (ALOUPI & ANGELIDIS, 2001).

➤ *Estimativa da contaminação*

➤ *Comparação com os valores de referência regional*

As comparações dos dados foram realizadas com os valores determinados através da média das três últimas fatias dos testemunhos na região de barragem dos reservatórios de estudo (Tabela 17).

Tabela 17-Valores médios de referência regional para metais pseudo-totais em sedimento na bacia do rio Tietê. Unidade: mg kg⁻¹

	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al
VRBR	32,20	24,61	11,53	12,93	41,05	116,51	53773,16
VRBB	51,10	34,12	40,60	16,45	77,60	2421,52	36051,29
VRSG	51,33	42,49	21,88	20,47	83,62	143,15	43138,28
VRITU	18,64	30,88	7,15	24,53	39,80	583,65	42896,31
VRIGA	16,27	43,53	12,19	23,83	58,78	331,54	46569,91
VRRG	65,98	57,03	14,64	42,41	138,58	173,82	33563,40
VRATI	23,89	33,40	10,92	21,89	52,26	300,53	46197,9

Fonte: Cardoso-Silva & Soares-Silva dados ainda não publicados.

➤ *Valores Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)*

Foram também realizadas análises comparativas com os valores encontrados por Nascimento & Mozeto (2008) e os valores basais dos sedimentos na área de barragem. O autor realizou um levantamento dos valores de referência de alguns metais em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Tietê (VRRT) (Tabela 18). Dentre os diversos valores guia de qualidade de sedimento (VGQS) empíricos existentes, foi o utilizado os valores estabelecidos pelo CCME (1999), ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) e PEL (Probable Effect Level). Quando as concentrações dos metais se encontram abaixo de ISQG/TEL indica que a toxicidade é improvável. Já concentrações entre ISQG/TEL e PEL indicam toxicidade incerta e acima de PEL toxicidade provável.

Tabela 18- Valores médios de referência regional para metais em sedimento na bacia do rio Tietê.

Metal	VRRT	ISQG/TEL	PEL
Cd	0,22	0,6	3,5
Cu	52	35,7	197
Cr	76	37,3	90
Ni	39	18	36
Zn	90	123	315
Pb	42	35	91,5

Fonte: CCME (1999); Nascimento & Mozeto (2008).

Na Tabela 19 foi apresentado o detalhamento desenvolvido pela CETESB dos graus de toxicidade, sendo eles classificados como ótimo, bom, regular, ruim e péssimo. A fim de facilitar a visualização foi elaborada uma Tabela indicado as respectivas cores no qual cada reservatório foi enquadrado.

Tabela 19- Detalhamento TEL e PEL elaborado pela CETESB.

	ÓTIMA	BOA	REGULAR	RUIM	PÉSSIMA
Pb	< 35	≥ 35 - 63,2	> 63,2- 91,3	91,3 - 137	>137
Cu	< 35,7	35,7 – 116,4	> 116,4 - < 197,0	197,0 – 295,5	> 295,5
Cr	< 37,3	37,3 – 63,7	> 63,7 - < 90,0	90,0 – 135,0	> 135,0
Ni	< 18	18 – 27	> 27 - < 36	36 - 54	> 54
Zn	< 123	123 – 219	> 219 - < 315	315 - 473	> 473

➤ *Fator de enriquecimento (FE) e Índice de carga poluidora (PLI)*

O fator de enriquecimento é uma maneira de normalizar os dados estimar a contaminação por metais sendo calculado de acordo com a Devasa-Rey et al., (2011), demonstrado na equação:

$$FE = Me * El / Mer * Elr$$

Onde FE é o fator de enriquecimento, (Me/El) é a razão entre o metal analisado e a concentração do elemento conservativo na amostra e (Mer/Elr) o valor de referência regional do metal analisado e do elemento conservativo.

O índice de carga poluidora (PLI: Pollution Load Index), inicialmente foi criado para ambientes costeiros, porém seu uso tem sido também estendido para ambientes aquáticos. O PLI tem a função de avaliar a grau de poluição de metal pesado no sedimento (TOMLINSON et al., 1980) e é calculado segundo a equação 2:

$$PLI = Cf1 + Cf2 + Cfnn$$

Onde Cf é a relação da concentração do metal pelo valor do background da região. A tabela 20 apresenta a classificação dos índices aplicados e as respectivas informações a respeito de cada classe.

Tabela 20- Fator de enriquecimento (LOSKA, 2003) e Índice de carga poluidora (PLI) (TOMLINSON et al., 1980).

FE	Informação	PLI	Informações
<2	Depleção a enriquecimento mínimo	>1	Sem contaminação
2-5	Enriquecimento moderado	<1	Contaminação antrópica
5-20	Enriquecimento significativo		
20-40	Enriquecimento alto		
> 40	Enriquecimento muito alto		

➤ *Análises estatísticas*

Os dados foram analisados por técnicas da estatística descritiva e por técnicas estatísticas multivariadas. A matriz de dados utilizada para as análises estatísticas os metais foram normalizado com Al basal dos reservatórios e padronizados por escore z e, as variáveis NT, PT, granulometria e MO foram somente padronizadas. Os reservatórios foram padronizados com a média das três últimas camadas do sedimento basal com exceção do reservatório de Atibainha que foi utilizada a média basal determinada para o reservatório Paiva Castro (Cardoso-Silva et al., 2016) pois a média basal deste reservatório foi muito inferior à média encontrada na região e indicando contaminação por metais. Os metais no reservatório Atibainha encontram-se abaixo dos valores de background, por isso, foi tomada a decisão de utilizar a média determinada por Cardoso-Silva et al., (2016). Foi utilizada Análise do Componente Principal (ACP) com base em uma matriz de correlações (Legendre & Legendre, 1998). A ACP busca resumir o conjunto de variáveis ambientais, produzindo menos eixos ortogonais, os quais expressam parte da variabilidade contida nas variáveis originais. Quanto mais forte for a estrutura de correlação entre essas variáveis, maior será o poder de síntese das novas variáveis (eixos de ordenação ou componentes principais). Foram realizadas duas ACP: A primeira contou com as variáveis PT, NT, granulometria (silte, argila, areia), metais e matéria orgânica e todos os reservatórios. Já a segunda ACP foi realizada retirando o reservatório Rio Grande. Também foi realizada uma análise de cluster com distância Ward method e a geração do dendograma com todas as variáveis e os reservatórios. Foi

realizada uma matriz de correlação para verificar a correção entre as variáveis de estudo, foi utilizada análise de linear correlação r . Para verificar a heterogeneidade espacial entre os reservatórios foi realizada uma análise de similaridade (ANOSIM two-way) a distância usada foi a correlação. O software utilizado foi o PAST 2.7 (HAMMER et al., 2001) e o R (Oksanen et al., 2011).

3.3. Resultados

Na Tabela 21 estão representados os dados médios, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos metais (Tabela 21) e na Tabela 23 subsequente matéria orgânica (MO), fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT) nas regiões de rio, centro e barragem em todos os reservatórios de estudo.

Com exceção do As e Cd, todos os metais estiveram acima do LD indicando concentrações detectáveis pelo equipamento.

Na Tabela 22 foram apresentadas as concentrações dos metais biodisponíveis. Em vermelho estão indicados os valores acima de PEL (efeito tóxico provável) e em verde os valores acima de TEL e abaixo de PEL, indicando efeito incerto de toxicidade.

A Tabela 24 apresentada o grau de toxicidade dos reservatórios por meio das cores pré-determinadas nos materiais e métodos seguindo o critério estabelecido pela CETESB.

A tabela 25 apresenta a matriz de correlação dos dados de sedimento dos reservatórios de estudo.

A ANOSIM (two-way) indicou heterogeneidade espacial horizontal inter e intra reservatório ($p < 0,0001$).

Tabela 21- Síntese dos metais em mg kg⁻¹ que estiveram acima do limite de detecção (LD) no sedimento por região nos reservatórios de estudo.

		Al	Fe	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn
Broa	MÉDIA	35978,30	35238,97	29,52	26,42	9,29	12,68	36,86	193,10
	DP	4245,03	7674,37	1,44	4,72	0,51	1,06	6,15	23,79
	CV	11,80	21,78	4,89	17,88	5,53	8,38	16,69	12,32
Barra Bonita	MÉDIA	39950,15	60758,80	44,68	36,93	72,88	15,87	101,63	2820,08
	DP	38770,20	43302,09	43,88	36,10	71,86	13,35	100,92	2819,26
	CV	4206,66	3491,09	7,27	3,19	7,02	2,17	10,79	385,11
Salto Grande	MÉDIA	43543,32	38269,16	52,28	43,41	19,74	16,96	102,50	280,07
	DP	5690,20	5905,11	13,01	8,60	4,00	2,45	38,06	78,02
	CV	13,07	15,43	24,89	19,81	20,28	14,46	37,13	27,86
Itupararanga	MÉDIA	46164,56	50118,51	20,90	36,17	7,82	16,87	33,24	327,19
	DP	946,33	3624,11	1,51	1,67	0,95	1,01	1,28	129,44
	CV	2,05	7,23	7,21	4,61	12,13	6,00	3,86	39,56
Igaratá	MÉDIA	53922,49	57160,08	16,51	47,23	11,44	28,15	54,79	200,13
	DP	4070,49	7830,08	1,38	2,28	1,56	4,48	4,47	88,99
	CV	7,55	13,70	8,37	4,84	13,68	15,91	8,16	44,47
Atibainha	MÉDIA	45978,79	44630,59	21,79	39,46	10,72	20,61	49,37	388,01
	DP	4177,58	6541,43	4,75	5,87	1,45	2,41	11,19	254,95
	CV	9,09	14,66	21,81	14,87	13,49	11,71	22,66	65,71
Rio Grande	MÉDIA	35417,72	59821,36	2914,08	46,37	18,91	32,85	128,22	530,29
	DP	1044,34	4562,61	1704,52	2,96	3,33	4,25	26,49	249,59
	CV	2,95	7,63	58,49	6,38	17,61	12,93	20,66	47,07

Legenda: DP: Desvio Padrão e CV: Coeficiente de variação.

Tabela 22- Resultados dos metais biodisponíveis.

	Cu	Ni	Zn
BB	16,73	36,20**	64,25
SG	39,49*	4,72	90,84***
RG	1404,83**	4,80	74,44***

*Entre TEL/PEL **Acima de PEL ***Acima do VRR

Tabela 23- Síntese dos dados médios das frações granulométrica de areia grossa (AR) (gramas), areia fina (AF) (gramas), argila (gramas), silte (gramas), matéria orgânica (MO) (%) e Fósforo total (PT) (mg g⁻¹) e nitrogênio total (mg g⁻¹).

		MO	PT	NT	Argila	Silte	AF	AG
Broa	Média	28,92	1,25	5,06	1,08	7,76	1,11	0,37
	DP	0,99	0,10	1,58	0,32	1,52	1,22	0,18
	CV	3,41	7,67	31,18	29,68	19,53	109,77	48,49
Barra Bonita	Média	24,92	3,72	4,25	2,65	5,69	0,03	0,02
	DP	2,72	0,24	2,12	0,18	2,45	0,03	0,01
	CV	10,90	6,41	49,78	6,94	43,01	83,02	49,80
Salto Grande	Média	15,65	1,85	0,41	2,56	7,83	0,02	0,02
	DP	1,86	0,10	0,24	0,36	0,57	0,01	0,02
	CV	11,90	5,66	58,54	13,85	7,23	56,33	89,89
Itupararanga	Média	14,91	0,64	3,15	2,37	8,35	0,08	0,00
	DP	1,28	0,12	0,56	0,48	0,69	0,05	0,00
	CV	8,58	18,49	17,75	20,13	8,25	63,56	133,33
Igaratá	Média	14,36	1,16	1,87	3,12	6,88	0,32	0,04
	DP	1,49	0,13	0,22	0,56	0,95	0,13	0,04
	CV	10,36	11,22	11,58	17,97	13,74	42,13	110,38
Atibainha	Média	19,28	0,37	1,66	2,88	7,49	0,11	0,02
	DP	1,63	0,01	0,33	0,29	0,53	0,08	0,01
	CV	8,45	2,36	20,08	10,10	7,08	72,91	79,58
RG	Média	14,04	1,21	4,75	2,09	7,87	0,16	0,01
	DP	1,92	0,12	1,79	0,56	0,58	0,12	0,01
	CV	13,67	10,29	37,68	26,84	7,36	75,22	89,86

Tabela 24- Classificação do grau de toxicidade dos reservatório de acordo com a CETESB.

		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Broa	BrR					
	BrC					
	BrD					
Barra Bonita	BBR					
	BBD					
	BBD					
Salto Grande	SGR					
	SGC					
	SGD					
Itupararanga	ItuR					
	ItuC					
	ItuD					
Igaratá	IGAR					
	IGAC					
	IGAD					
Atibainha	ATIR					
	ATIC					
	ATID					
Rio Grande	RGR					
	RGC					
	RGD					

Legenda:



As duas principais componentes da ACP representaram 64% da variação dos dados. Nela, foram utilizadas as concentrações de metais, PT, MO e granulometria em uma média por região de amostragem de cada reservatório de estudo. No eixo 1 (38%) as variáveis que explicam a variação são o Cr, Pb, Fe, Zn e Al. Enquanto no eixo 2 (26%) as variáveis foram PT e Silte (Figura 22).

Foi também realizada uma segunda ACP retirando o reservatório Rio Grande. O rio Grande indicou muita influência na disposição dos metais, assim, retirando-o da análise propicia uma melhor visualização do comportamento dos outros reservatórios (Figura 23).

O dendograma realizado (Figura 24) apresenta a formação dos grupos entre os reservatórios e auxilia na observação da heterogeneidade espacial.

A Tabela 25 apresenta a matriz de correlação das variáveis e os valores sublinhados indicaram correlação significativa (>0.7).

Figura 22- ACP com dados médios de metais, PT, NT, MO, Profundidade (Prof) e granulometria.

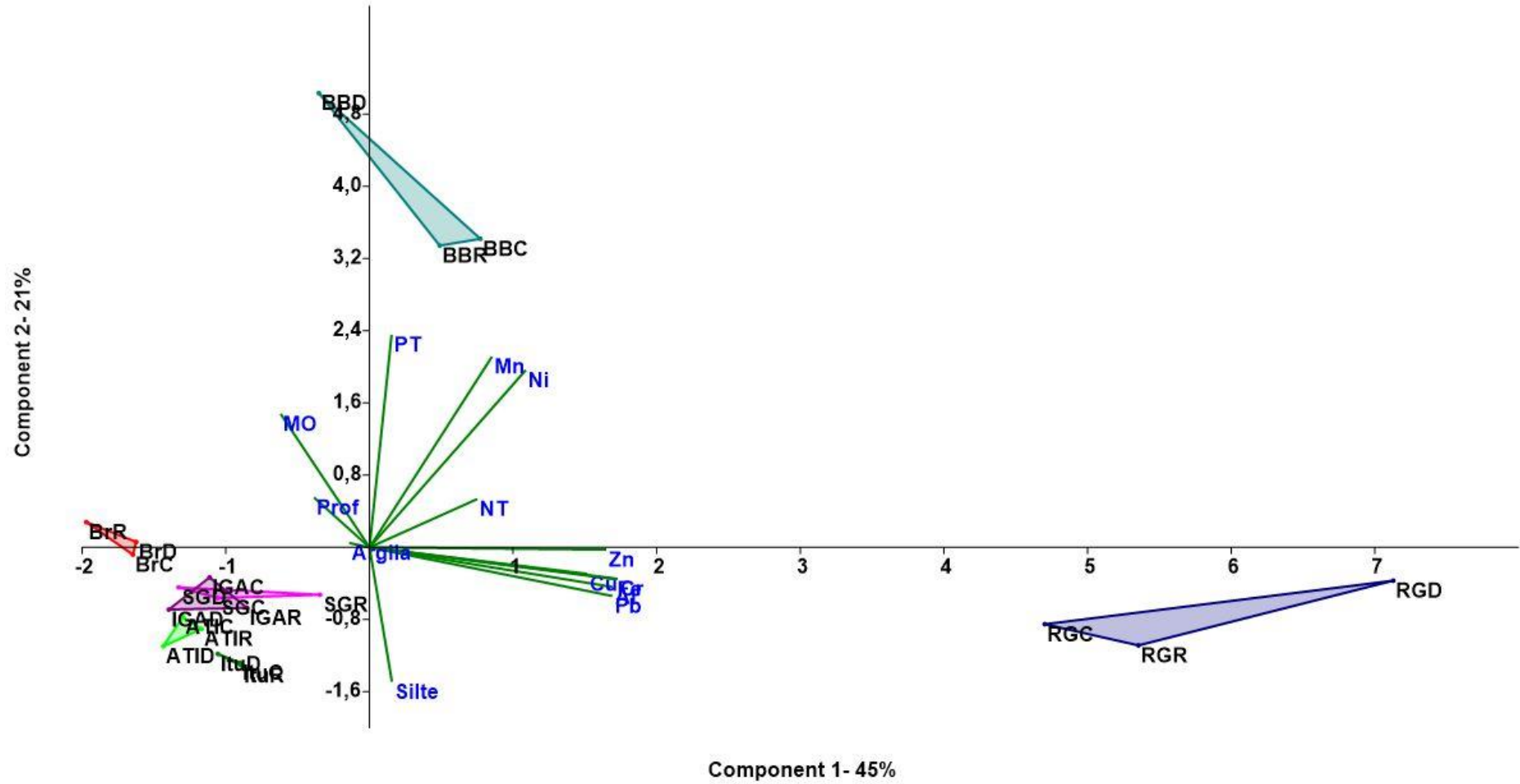


Figura 23- ACP com dados médios de metais, PT, MO e granulometria sem Rio Grande.

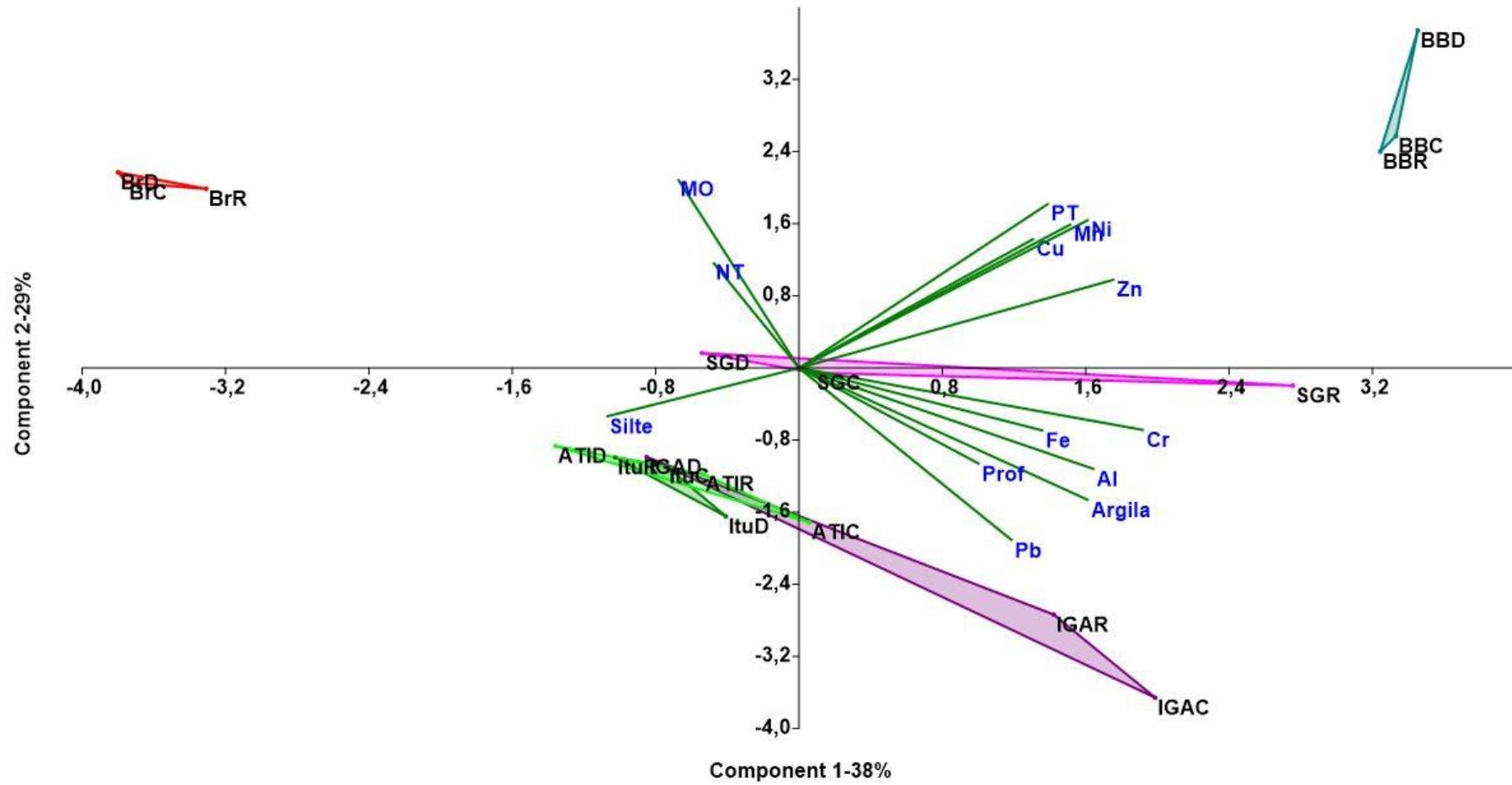


Figura 24-Dendograma com os reservatórios de estudo e as variáveis metais, granulometria, PT e MO.

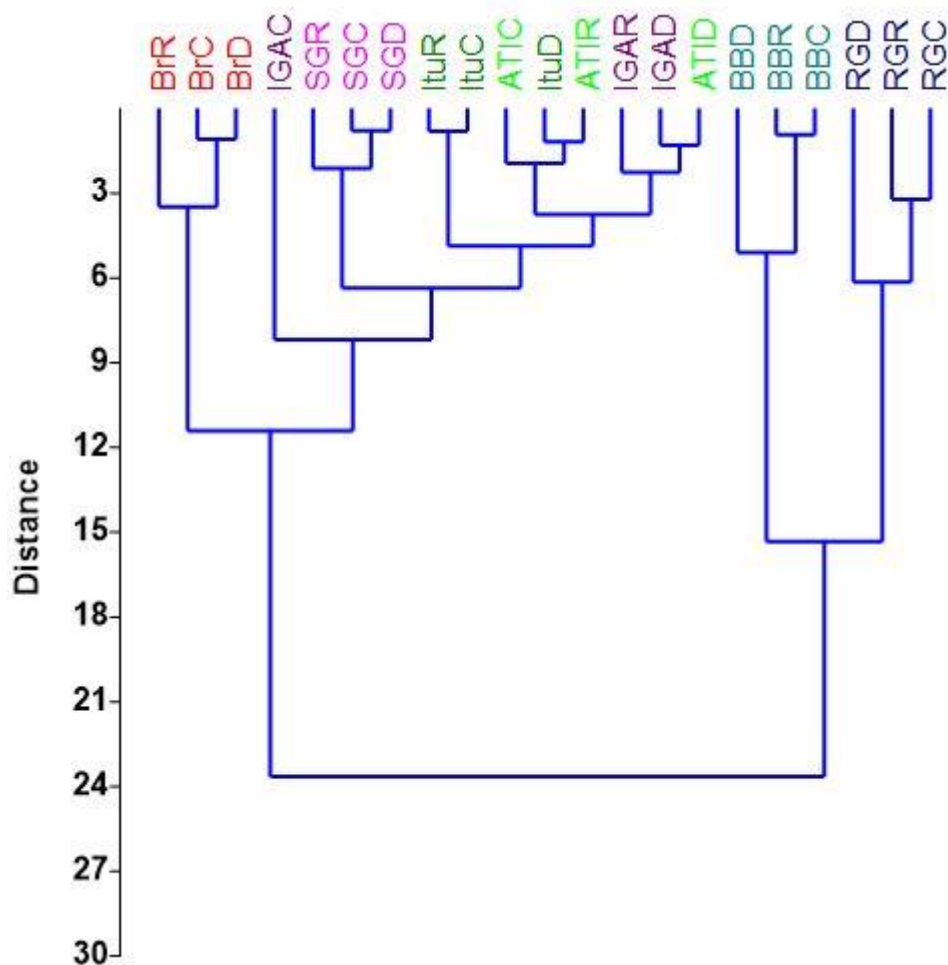


Tabela 25- Matriz de correlação com resultados dos metais, nutrientes, granulometria e profundidade,

	Al	Fe	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	MO	PT	NT	Argila	Silte
Al													
Fe	0,67												
Cu	0,39	0,33											
Cr	<u>0,92</u>	0,55	0,47										
Ni	0,63	0,45	0,67	<u>0,79</u>									
Pb	<u>0,89</u>	0,58	0,20	<u>0,89</u>	0,50								
Zn	0,68	0,46	<u>0,70</u>	<u>0,86</u>	<u>0,91</u>	0,63							
Mn	0,48	0,59	0,52	0,55	<u>0,73</u>	0,36	0,68						
MO	-0,56	-0,44	0,12	-0,52	-0,04	-0,69	-0,27	-0,05					
PT	0,02	0,04	0,61	0,14	0,54	-0,22	0,45	0,39	0,30				
NT	0,15	0,20	0,19	0,05	-0,09	0,04	-0,12	0,12	0,12	-0,05			
Argila	0,38	0,11	-0,23	0,41	0,22	0,49	0,25	0,11	-0,47	-0,15	-0,41		
Silte	-0,23	-0,09	-0,02	-0,33	-0,31	-0,29	-0,41	-0,16	0,20	-0,09	0,33	-0,69	
Prof	0,02	0,31	-0,30	-0,04	0,05	0,06	-0,13	0,00	-0,01	-0,04	-0,12	0,42	-0,21

Figura 25- Quantidade de matéria orgânica (MO) em porcentagem nos reservatórios.

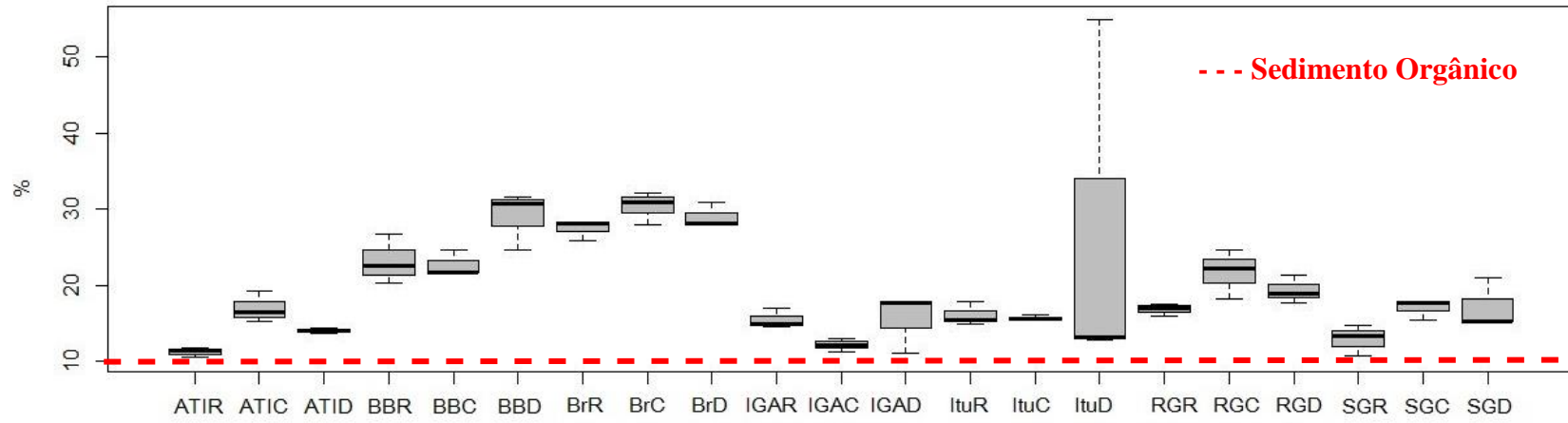


Figura 26- Quantidade de fósforo total (PT) por reservatório em mg g^{-1} .

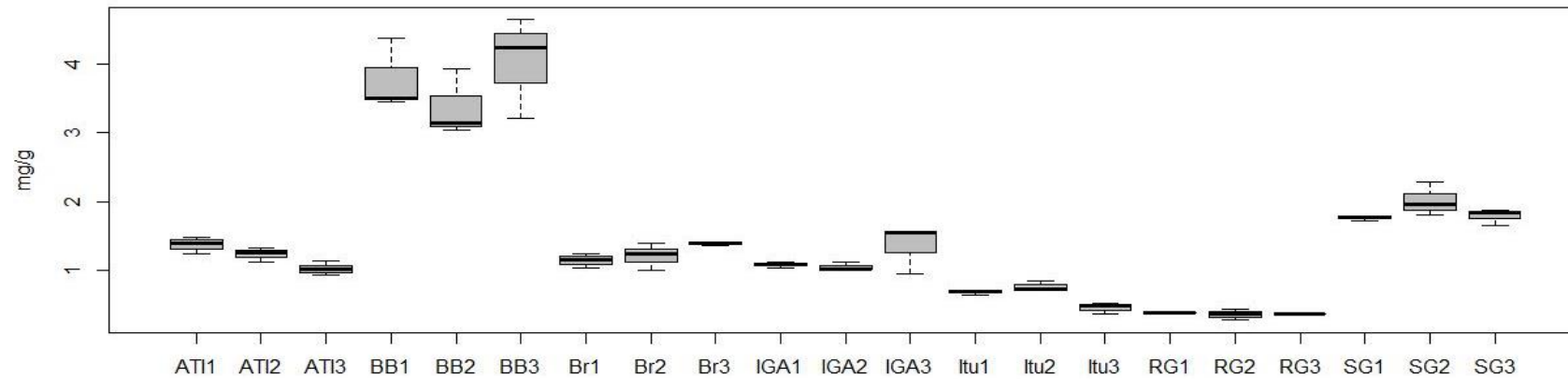


Figura 27- Quantidade de nitrogênio total (NT) por reservatório em mg g^{-1} .

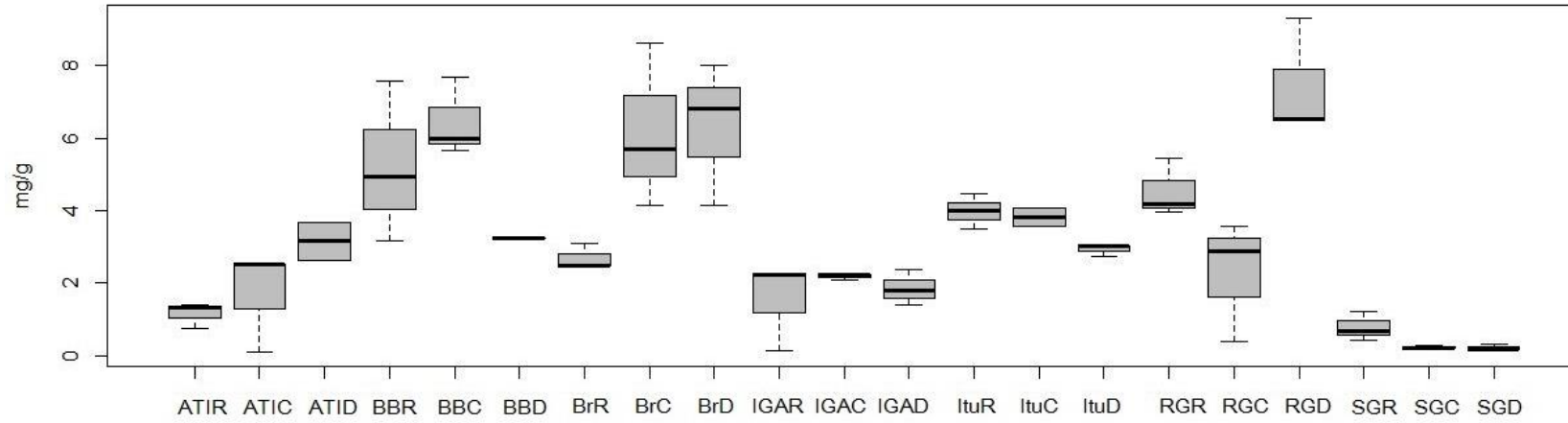


Figura 28- Distribuição da concentração de Cobre (Cu) em mg kg^{-1} nos reservatórios com exceção do Rio Grande.

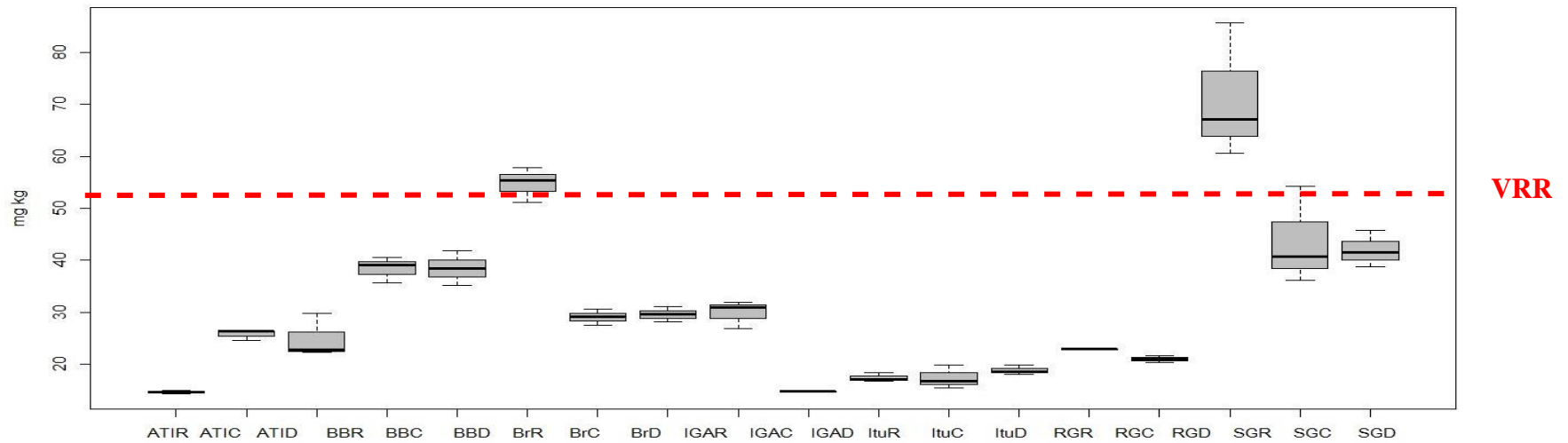


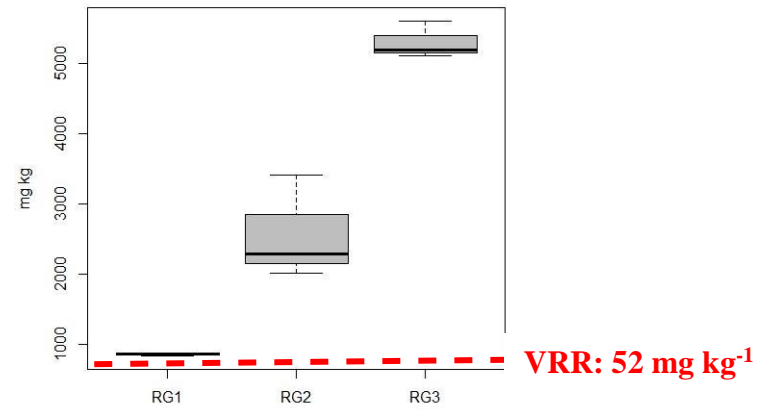
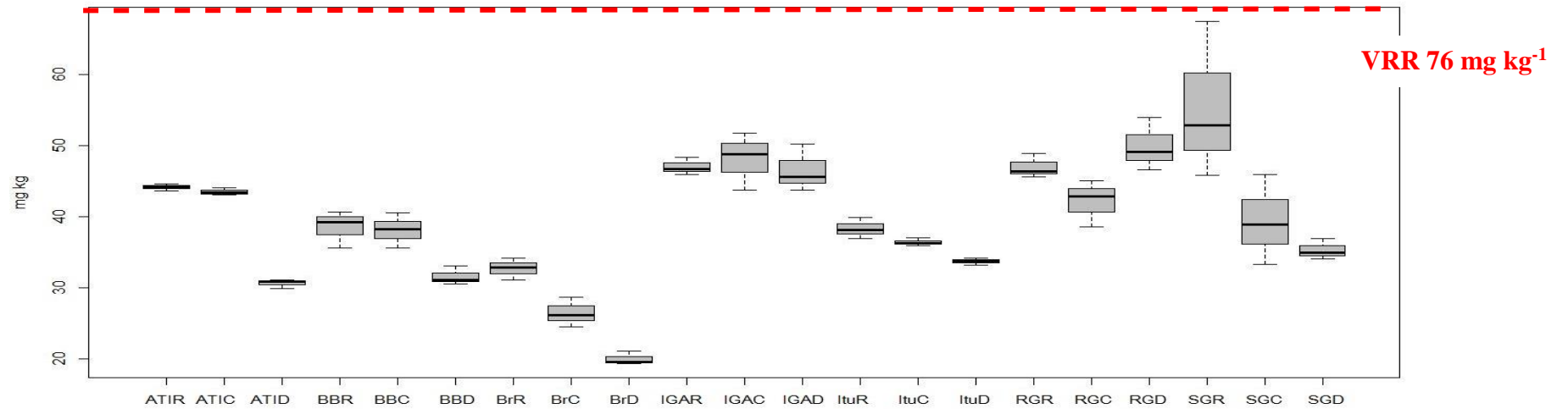
Figura 29- Concentração de Cobre (Cu) no reservatório de Rio Grande em mg kg^{-1} .Figura 30- Distribuição da concentração de Cromo em mg kg^{-1} nos reservatórios.

Figura 31- Distribuição da concentração de Níquel em mg kg^{-1} nos reservatórios.

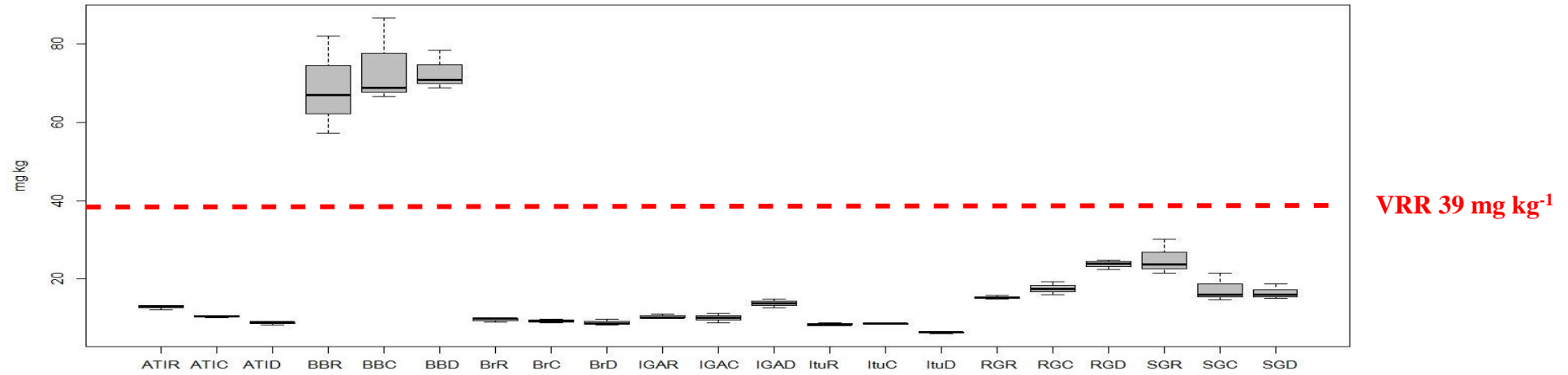


Figura 32- Distribuição da concentração de Manganês em mg kg^{-1} nos reservatórios.

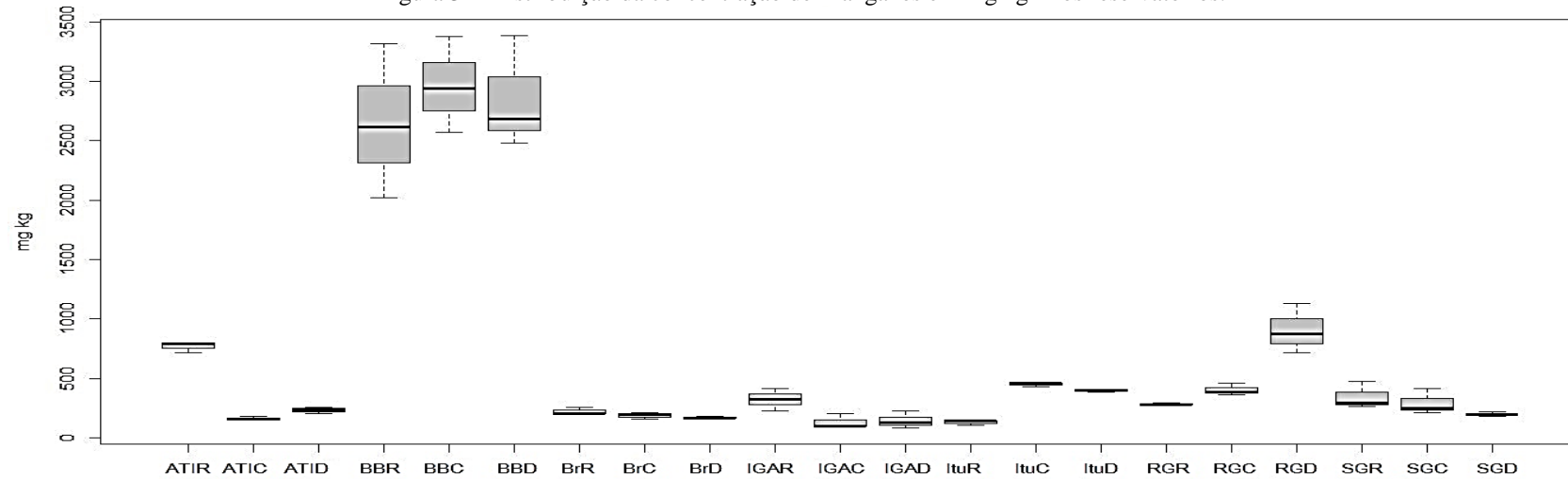


Figura 33- Distribuição da concentração de Zinco em mg kg^{-1} nos reservatórios.

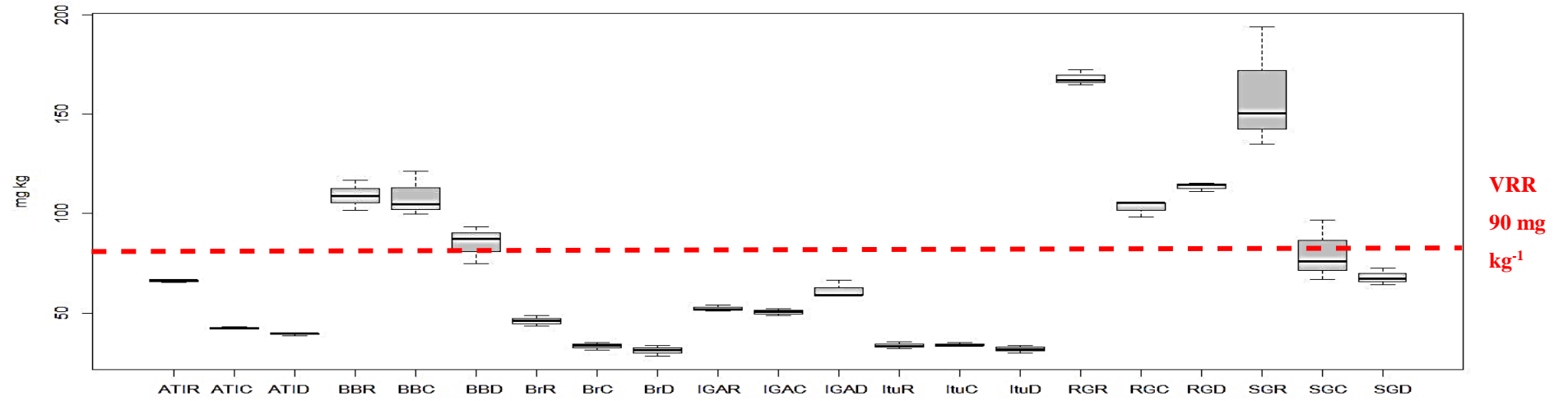


Figura 34- Distribuição da concentração de Chumbo em mg kg^{-1} nos reservatórios

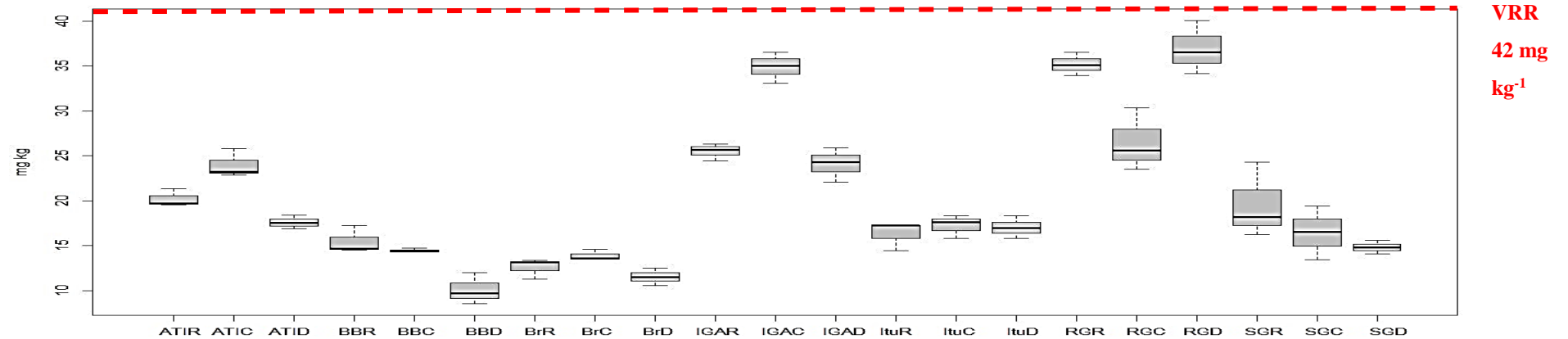


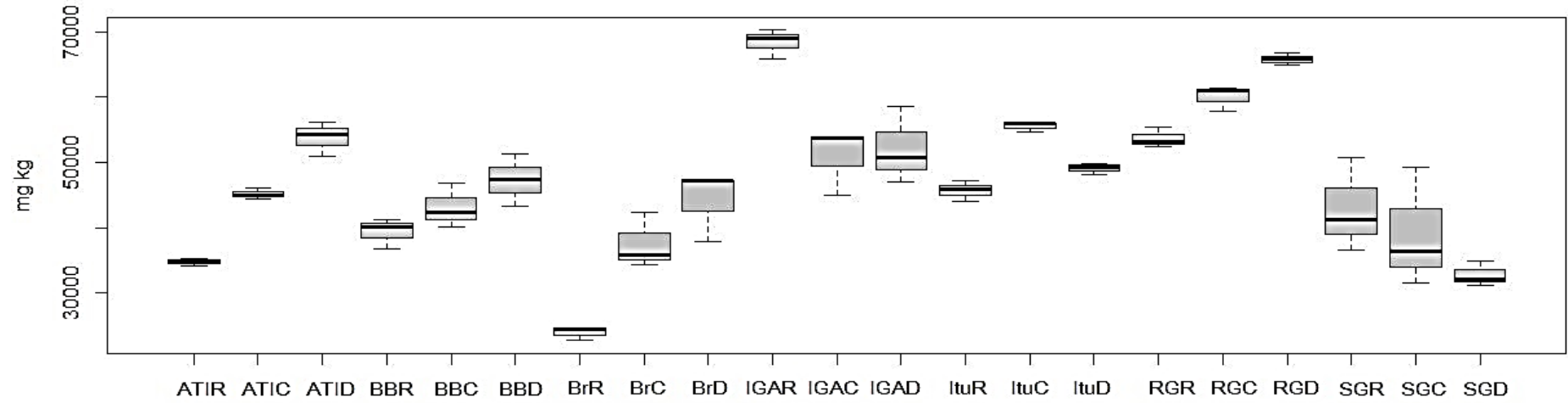
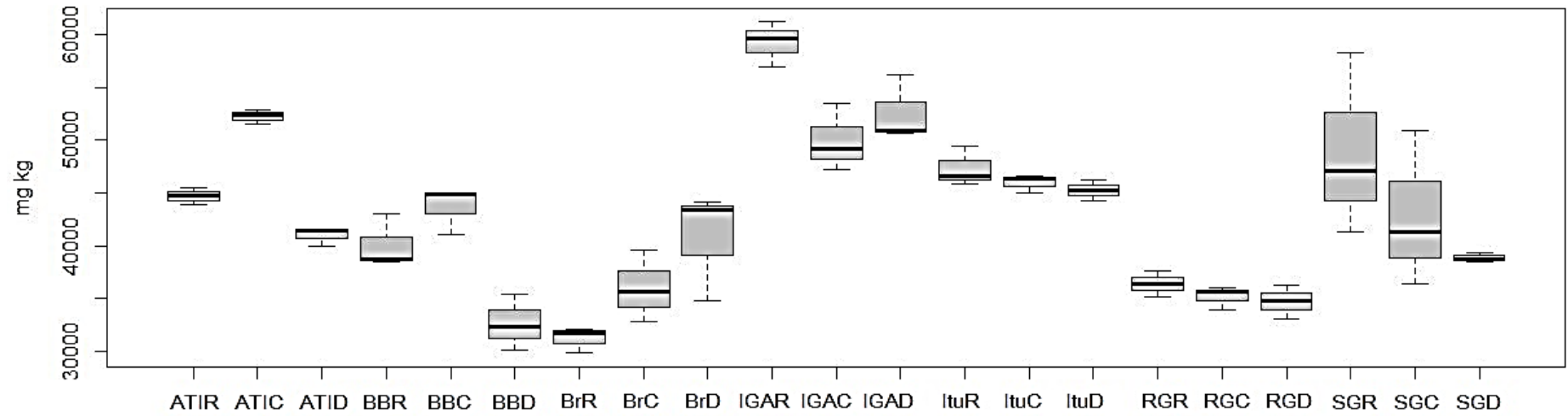
Figura 35- Distribuição da concentração de Ferro em mg kg^{-1} nos reservatóriosFigura 36- Distribuição da concentração de Alumínio em mg kg^{-1} nos reservatórios

Tabela 26- Resultado da aplicação dos índices FE e PLI.

	Reservatório	FE					PLI	
		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	
Broa	BrR	1,52	2,26	0,66	1,47	1,91	3,28	0,24
	BrC	1,34	1,58	0,56	1,40	1,20	2,41	0,13
	BrD	1,19	1,06	0,47	1,03	0,99	1,93	0,07
Barra Bonita	BBR	0,68	1,01	1,51	0,76	1,27	1,00	0,29
	BBC	0,63	0,91	1,49	0,65	1,16	1,03	0,32
	BBD	1,20	1,01	1,96	0,61	1,22	1,32	0,19
Salto Grande	SGR	1,23	1,10	0,95	0,82	1,62	2,16	2,83
	SGC	0,86	0,89	0,75	0,78	0,93	8,89	0,31
	SGD	0,92	0,88	0,79	0,78	0,87	6,64	0,13
Itupararanga	ItuR	0,90	1,08	0,90	0,58	0,76	0,21	0,00
	ItuC	1,13	1,05	0,93	0,63	0,79	0,73	0,00
	ItuD	1,05	0,99	0,71	0,63	0,75	0,66	0,00
Igaratá	IGAR	0,70	0,82	0,60	0,79	0,69	0,78	0,12
	IGAC	0,98	1,00	0,70	1,29	0,79	0,38	0,12
	IGAD	1,71	0,78	0,74	0,79	0,75	0,80	0,07
Atiabainha	ATIR	0,63	1,02	1,22	0,95	1,31	2,65	0,48
	ATIC	0,95	0,86	0,85	0,97	0,72	0,48	0,11
	ATID	1,18	0,78	0,91	0,91	0,85	0,87	0,06
Rio Grande	RGR	12,09	0,76	1,79	0,76	1,12	1,50	3,09
	RGC	37,18	0,71	2,12	0,60	0,71	2,22	6,22
	RGD	77,78	0,85	2,90	0,84	0,79	5,03	70,68

4.1. Discussão

4.1.1. Heterogeneidade Espacial

4.1.1.1. Heterogeneidade espacial intra reservatório

No presente estudo a fração silte foi crescente no sentido montante-jusante para os reservatórios do Broa, Salto grande, Rio Grande e, indicou valores decrescente no sentido montante-jusante para o reservatório de Barra Bonita. A fração argila indicou aumento no

sentido montante jusante para o reservatório de Barra Bonita e redução no sentido montante jusante para os reservatórios Salto Grande, Atibainha e Rio Grande. Estas frações granulométricas silte e argila por possuírem sítios de troca são capazes de adsorver os íons metálicos (HUERTOS & BAENA, 2008). As construções de barragens provocam alterações hidráulicas no curso de água, sendo o principal efeito a redução da velocidade da água, fazendo com que as partículas sólidas sejam depositadas na direção do escoamento. As partículas de maiores diâmetros são depositadas na entrada do reservatório e as menores irão ser depositadas nas porções mais a jusante ou permanecem em suspensão (PAIVA & PAIVA, 2003).

As argilas também apresentam grande atuação na adsorção do fosfato, principalmente aquelas que têm na sua constituição íons de ferro e alumínio. A adsorção pode ocorrer pela ligação química da carga negativa do fosfato com a positiva das bordas das argilas e pela substituição do fosfato por silicatos da argila (ESTEVES, 2011). Sendo que a adsorção da argila é maior em pH ácidos ou ligeiramente ácidos (STUMM & MORGAN, 1981). A função da argila nos ecossistemas aquáticos é considerada de suma importância na retirada dos íons fosfatados da coluna de água, colaborando na redução do grau de trofia e também na retirada dos íons metálicos pelo mesmo processo.

As variações espaciais horizontais dos nutrientes foram diferentes para cada reservatório. O NT indicou heterogeneidade espacial horizontal decrescente no sentido montante jusante para os reservatórios Barra Bonita, Itupararanga, Salto Grande e Igaratá. Assim, indicando concentrações crescentes na distribuição horizontal dos pontos para os reservatórios Broa, Atibainha e Rio Grande. Em relação ao PT, os reservatórios Broa e Igaratá indicaram concentrações crescentes enquanto Barra Bonita, Salto grande, Itupararanga e Rio Grande indicaram concentrações decrescentes no sentido montante jusante. Foi observado que os reservatórios Barra Bonita, Salto grande e Itupararanga indicaram a mesma distribuição horizontal para os nutrientes PT e NT.

Dentre outros fatores atuantes na retenção de elementos metálicos na forma insolúvel e precipitados nos sedimentos, estão as formas sulfetadas nos ambientes aquáticos. Como o presente estudo trabalhou em ambientes com diferentes graus de impacto, problemáticas socioambientais e no geral, muitos dos ambientes foram verificados com grau de trofia elevado (Cap. II). Como já foi discutido, os ambientes eutrofizados apresentam baixas concentrações de oxigênio na água e redução do pH devido à alta carga orgânica presente, favorecendo formação de formas sulfetadas no ambiente. Este fenômeno ocorre por que as bactérias que fazem a decomposição da MO utilizam o enxofre como receptor final de

elétrons. Assim as concentrações dos sulfatos na água tendem a ser a fase controladora da biodisponibilidade e toxicidade (SILVEIRO et al., 2006) e mesmo em sedimentos com moderada concentração de sulfetos, estes atuaram no sequestro dos elementos metálicos (US EPA, 2005). Apesar de não terem sido objeto de investigação no presente estudo a quantificação dos sulfatos, alguns fatores como o potencial redox negativo (BEZERRA et al., 2009), elevadas concentrações de MO, óxidos de Fe e Mn, condições oxidantes podendo ser indicativo de ambientes cujos metais na sua forma insolúvel e indisponível à biota.

Os resultados das concentrações de metais no reservatório do Broa estiveram abaixo dos valores de referência para o rio Tietê de acordo com Nascimento & Mozeto (2008). Também em relação aos valores de toxicidade, este reservatório indicou resultados abaixo de TEL indicando toxicidade improvável. Com os níveis basais do testemunho do sedimento realizado na área da barragem foi possível verificar que a média dos valores dos metais foram próximas à média dos valores basais. Portanto esses valores indicaram que o reservatório não apresenta contaminação antrópica e que os sedimentos superficiais estão com as mesmas concentrações pretéritas dos níveis basais em relação as concentrações dos íons metálicos.

Em relação aos teores de MO, os sedimentos são considerados com características orgânicas quando indica teores de MO superiores a 10% de massa seca (ESTEVES, 2011). A MO presente no reservatório do Broa indicou valores mínimos de 0,35% e valores máximos 39,15%. Em média os valores de MO foram de 28,25% representando um sedimento orgânico, corroborando com trabalho realizado por Sanches (2012). Em linhas gerais, diversos autores já registraram os altos valores de MO no reservatório Broa. Medeiros (2011) em coleta realizada no ano de 2010, registrou quantidade de MO no período chuvoso de 50% e de 80% no período seco. Essa condição pode ser explicada pelo baixo tempo de residência (20 dias em média; Tundisi et al., 2015).

Assim como o reservatório do Broa, as concentrações dos metais no reservatório de Barra bonita apresentaram valores médios em geral próximos das concentrações basais e VRRT, com exceção de Ni, Zn e Cr nas regiões de rio e Cu na região da barragem. Em relação a toxicidade o Ni indicou efeito provável de toxicidade e os metais Cu e Cr indicaram efeito de toxicidade incertos e o Zn, efeito improvável.

Estes elementos Cr, Zn e Ni estão intimamente associados a resíduos de aterros. Sisino & Moreira (1998) determinaram a influência do chorume de aterro em vários compartimentos ambientais (coluna de água, sedimento, solo, etc) e verificaram contaminação de apenas dois compartimentos no solo e nos sedimentos do Morro do Ceu, Niterói, Rio de Janeiro. Siqueira & Aprile (2013) verificaram os elementos Cr e Ni presentes

no sedimento sob fortes indícios de contaminação por chorumes de aterros bem como outros autores (Santana & Barroncas, 2007; Celere et al., 2007)

Silvério (2003) trabalhou no levantamento do impacto ambiental do reservatório de Barra Bonita através da avaliação de seus 14 tributários através de ensaios ecotoxicológicos e estudos limnológicos. Com os resultados a autora verificou que os rios Tietê e Piracicaba por serem impactados por efluentes domésticos e industriais e, apresentarem alta vazão e pouco tempo de residência representaram a principal contribuição para a contaminação do reservatório de Barra bonita. Igualmente foi verificado por Rodgher et al., (2005) a colaboração dos rios Tietê e Piracicaba na contaminação pelos metais Cr, Cd e Zn no reservatório de Barra Bonita.

Moratti et al., (2009) trabalhou na bacia do rio Tietê com os metais presentes no sedimento e apresentou preocupação pela contaminação por Cr e Zn derivados de esgoto doméstico, agrícolas e industriais. Atualmente, Smith et al., (2014) desenvolveu a análise espacial dos reservatórios da bacia do médio e baixo Tietê (Barra Bonita até Três irmãos) e através da análise dos sedimentos os autores caracterizaram o reservatório de Barra Bonita com elevadas concentrações de metais Zn e Cr, material orgânicos e nutrientes. Estes mesmos elementos causam preocupação no presente estudo que desenvolvido após alguns anos dos demais trabalhos apresentados, ainda estão persistentes no ambiente atual através da análise superficial do sedimento do reservatório de Barra Bonita.

Para o reservatório de Salto Grande foi determinada redução no sentido montante-jusante para todos os metais analisados podendo ser reflexo do efeito de sedimentação do reservatório e outros fatores ambientais como a característica de sedimento orgânico. O reservatório de Salto Grande em relação a porcentagem de MO apresentou uma média de 15,65% e valor máximo de 20,96% e mínimo de 10,62%, caracterizando também um sedimento orgânico. Em estudo realizado neste mesmo reservatório Tonissi (1999) e Leite (2002) também registraram a caracterização do sedimento como orgânico pelas altas porcentagens de MO encontrados e, além disso, também corroboraram o aumento dessa concentração na área de barragem do reservatório (sentido montante-jusante). Esse fato é explicado pelos autores pela lenta sedimentação da matéria orgânica que ocorre nesta porção do reservatório e, além disso, da contribuição da biomassa de macrófitas aquáticas.

As concentrações de metais no reservatório de Salto Grande foram próximas aos VRRT e os basais com exceção do Mn em todas as regiões e o Cu e Zn na região de entrada. As concentrações de Mn determinadas foram superiores aos valores basais. Para Cu e Zn, apesar das concentrações determinadas no presente estudo serem próximas aos valores

basais e VRRT, na região de entrada houve concentrações superiores a esses valores sugerindo contaminação desses metais nessas regiões. Em relação a toxicidade os elementos Cu, Cr e Ni, Zn na região de entrada indicaram efeito incerto de toxicidade à biota. Vale salientar que os VGQS são uma boa ferramenta quando o valor ISQG é maior que o VRR, entretanto, quando essa condição é inversa deve-se utilizar o VRR como um limiar para inferir a toxicidade. Ademais, nesta condição também se sugere testes ecotoxicológicos.

O reservatório de Itupararanga também apresentou heterogeneidade espacial para os metais Cr, Ni, Zn, Pb, Al e para a MO, PT e NT, com a diminuição desses elementos no sentido montante-jusante. Os metais Cu, Mn e Fe indicaram maiores concentrações na região de centro e de barragem. Estes elementos são considerados macro e micronutrientes e são utilizados na agricultura como fertilizantes (RAMALHO et al., 2000). As regiões central e de barragem do reservatório foram consideradas por Frascareli et al., (2015) como altamente influenciadas pelas atividades agrícolas. Portanto, as concentrações elevadas desses elementos podem ser indícios de processos erosivos e de práticas agrícolas.

Em relação aos demais metais dos sedimentos de Itupararanga todos estiveram abaixo do VRRT estabelecido por Nascimento & Mozeto (2008) e em relação aos valores basais as concentrações não indicaram discrepância, sugerindo, portanto, que a região ainda não apresenta processos de contaminação para os elementos analisados. O Cr para a região de rio indicou efeito incerto e região de centro e barragem efeito improvável. Conceição et al. (2015) verificou na bacia do Alto Sorocaba, onde está localizado o reservatório de Itupararanga; as cargas totais e dissolvidas de metais na água. Os autores observaram que os rios formadores do reservatório apresentaram altas concentrações na água dos metais potencialmente tóxicos (Mn, Zn, Pb e Ni). Destacaram a atuação do reservatório na sedimentação e precipitação desses elementos, já que, após o reservatório foram encontradas quantidades reduzidas dos elementos metálicos Mn, Zn, Pb e Ni. Somando a atuação do reservatório, foi observada a variabilidade sazonal e constatada o incremento das concentrações no período de chuvas devido as atividades antrópicas intensas atuantes no reservatório.

O reservatório de Itupararanga indicou características de sedimento orgânico (MO>10%; Esteves (2011)). A mesma condição para esse parâmetro foi registrada por Taniwaki & Smith (2011), os autores encontraram altas concentrações MO ao longo de todo o reservatório, porém, as maiores concentrações foram na região de Rio. Nesta região as altas quantidades de MO podem ser explicados pela influência dos rios formadores e a contribuição autóctone de MO (Kimmel et al., 1990) ou mesmo pela entrada de efluentes

domésticos no reservatório devido à falta de saneamento básico relatado por alguns autores (FRASCARELI et al., 2015; BEGHELLI et al., 2016).

O reservatório de Igaratá pertence a bacia do rio Paraíba do Sul e foi utilizado os valores basais da concentração dos metais no sedimento para identificar possíveis contaminações antrópicas. Sendo assim, não foi verificada ocorrência de contaminação através dos níveis basais. Mesmo com a utilização dos VRRT estipulados por Nascimento & Mozeto (2008) os sedimentos deste reservatório não indicaram contaminação. Em relação a toxicidade, os elementos Cr e Pb (centro) indicam efeito incerto. No relatório técnico da CETESB (2015) de transposição do Igaratá para o Atibainha foram feitos alguns levantamentos químicos de ambos os reservatórios no período de abril / maio / julho de 2014. Em relação as concentrações de metais nos sedimentos os elementos Ni (>18), Pb (>35) e Cr (>37,3) ultrapassaram os valores de ISQG (TEL). Comparando os dados do relatório técnico com o presente estudo, os elementos Cr e Pb corroboraram com o relatório técnico da CETESB apresentando efeito incerto de toxicidade.

Em relação a quantidade de MO, o reservatório de Igaratá possui uma quantidade média de 14,36%, considerada um sedimento orgânico (Esteves, 2011). Foi possível determinar que as regiões de Rio e Barragem apresentam maiores quantidade de MO (aproximadamente 15,47%) em relação a região de transição (12,12%). De acordo com os autores Junior-Souza (2004) e Rosseti (2009) a bacia do Paraíba do Sul teve um aumento na demanda hídrica nos últimos anos. As empresas estaduais agilizaram os processos afim de suprir essa demanda no fornecimento de água, entretanto, sem a mesma contrapartida em relação ao esgotamento sanitário. Com isso, a bacia do Paraíba do Sul teve um decaimento considerável na qualidade das águas utilizadas para o abastecimento público. Como resultado, o autor afirmou que a contaminação doméstica é considerada como a mais crítica da bacia.

O Braço do Rio Grande da Billings foi o reservatório que indicou as concentrações mais elevadas em toda a extensão horizontal do reservatório para o elemento Cu. Diversos autores reforçam que o reservatório tem intensa atividade antrópica e que, para retardar o crescimento fitoplanctônico a empresa responsável pelo abastecimento público SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), utiliza algicidas como sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio (CALEFFI, 2000; CETESB, 2008; POMPEO et al., 2015), assim, promovendo o acúmulo de Cu no sedimento. Mariani & Pompêo et al., (2014) determinou a compartimentalização do Complexo Billings e pôde determinar a distinção do braço do Rio Grande pela aplicação excessiva de sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio.

No presente estudo, o Cu indicou concentrações em média 100 vezes maiores que o VRRT, o elemento Cu indicou efeito tóxico provável em todas as regiões do reservatório e os elementos Cr, Ni, Pb e Zn indicaram toxicidade incerta.

O sedimento do reservatório Rio Grande indicou características de sedimento orgânico devido a mínima encontrada de 15,94% na região de rio e a máxima de 24,63% na região central no reservatório. Este reservatório apresenta monitoramento intenso da qualidade das águas e sedimento devido a prestação de serviços ambientais para a cidade de São Paulo. Em relação a carga orgânica, Pompêo (2015) descreve que o braço do Rio Grande antes da separação com o reservatório Billings apresentava uma melhora espacial da carga orgânica no período de chuvas, devido ao processo de diluição. Após a separação dos reservatórios com a criação da barragem sob a rodovia Anchieta o braço Rio Grande apresentou deterioração da qualidade de água devido a descarga orgânica à montante (POMPÊO, 2015).

As concentrações dos metais determinadas no reservatório de Atibainha estiveram abaixo no VRR para os elementos Cu, Cr e Ni e, acima para Pb e Zn. Em relação aos valores basais todos os metais determinados foram classificados acima da média basal. Em relação a toxicidade os elementos Cu, Pb (centro) e Zn (centro e barragem) indicaram efeito improvável e o restante das regiões e o elemento Cr indicaram efeito incerto. Em relação a MO na região central foram registradas média de 19,14% e menores valores na região de rio de 10,45% indicando um sedimento com características orgânicas. Imbimbo (2006) encontrou um padrão de distribuição da MO no reservatório com os maiores valores na região de barragem; explicando pelo processo de redução da velocidade da água no sentido montante-justante e também encontrou valores que caracterizam os sedimentos como orgânico.

No geral, somente os reservatórios Rio Grande e Barra Bonita indicaram metais acima de PEL e então, provável efeito tóxico a biota. A extração realizada para determinação dos metais pseudo totais é uma extração relativamente forte. Apesar da concentração pseudo-total, os demais reservatórios foram classificados abaixo dos valores estipulados como tóxicos. Sendo assim, possivelmente esses metais encontram-se dispostos na forma insolúvel no sedimento e indisponível a biota.

No reservatório de Rio Grande foi registrada a formação de sulfetos e sugerida que a fase controladora da disponibilidade neste reservatório seria os sulfetos (Mariani, 2006), entretanto, em ambientes com presença de oxigênio como foi o caso deste reservatório no presente estudo. Sabe-se que os sulfetos são altamente oxidados podendo liberar os metais

no ambiente, quando existe a presença de oxigênio, a fase controlada dos metais são os óxidos de Fe, Mn e Al; elementos que são constituintes naturais de solos tropicais.

A heterogeneidade espacial pode ser facilmente visualizada através das ACP e das análises descritivas de cada variável, entretanto foi realizada a ANOSIM (two-way) para reforçar a comprovação estatística ($p < 0,0001$) da existência de heterogeneidade espacial horizontal entre os reservatórios de estudo.

4.1.2. *Heterogeneidade espacial inter reservatório*

A avaliação da heterogeneidade espacial dos reservatórios pode ser considerada como uma ferramenta importante de manejo ambiental, além da determinação de padrões ecológicos ou investigação de atividades antrópicas.

Ambientes artificiais como reservatórios apresentam alto nível de heterogeneidade espacial e temporal (TUNDISI, 1996). Comumente esses reservatórios foram designados com características intermediárias entre ambientes lóticos e lênticos (Henry et al., 1998). Por essas razões a análise espacial em três pontos favorece a análise da formação de gradientes longitudinais.

Esses gradientes podem ser alterados devido as características intrínsecas de cada região e as fortes influências externas de cargas de nutrientes, carreamentos de sedimentos, morfologia, hidrologia, matéria orgânica alóctone ou autóctone (Kimmel et al., 1990), tributários, captação de água para geração de energia elétrica ou abastecimento público, pulsos sazonais e contribuição alóctone de nutrientes. Todos esses fatores podem alterar o tempo de residência da água, onde, tempos de residência baixos podem ocasionar em ambientes com características lóticas e tempos altos, características lênticas (Henry et al., 1998).

Através da ANOSIM (two-way) foi comprovada a heterogeneidade espacial horizontal dentro de cada reservatório de estudo ($p < 0,0001$). Pelo indicio de que os pontos de amostragem são distintos entre si e que cada reservatório possui variáveis específicas que tornam a distribuição espacial horizontal um fator intrínseco para cada ambiente. Formas de reduzir o impacto nesses ambientes são gerais, como: identificar os principais impactos em cada reservatório, reduzir o *input* de cargas orgânicas, reduzir os limites máximos das variáveis nas legislações ambientais, restauração de mata ciliar. De antemão, algumas particularidades podem ser destacadas como dependendo da utilização deste ambiente e por

já serem ambientes artificiais, o controle das variáveis ambientais podem ser uma ferramenta de gestão.

Belluta et al., (2016) estudaram a influência da foz da sub-bacia do córrego da Cascata na contribuição de cargas orgânicas para o reservatório de Barra Bonita. Os autores propuseram evidenciar como o controle da entrada de esgoto e consecutivamente o aumento nas concentrações das variáveis matéria orgânica, fósforo e nitrogênio poderiam auxiliar na redução da eutrofização no reservatório de Barra Bonita, já que o córrego da cascata desemboca no córrego Água Fria, o qual desagua no rio Lavapés que é um afluente importante deste reservatório. Os autores concluíram que o córrego Cascata apresenta baixa carga de nutrientes, entretanto, o córrego Água Fria indicou degradação da água o que pode acarretar no impacto na qualidade de água do reservatório de Barra Bonita.

Com o dendograma com o método Ward e as mesmas variáveis da ACP com todos os reservatórios foi indicada algumas similaridades entre os reservatórios. Foram distinguidos espacialmente os reservatórios na ordem de similaridade: Rio Grande e Barra Bonita dos demais. Essa separação pode estar correlacionada com os reservatórios cujo impacto é a concentração dos metais e os reservatórios eutrofizados.

Levando em consideração alguns fatores espaciais como as bacias de origens, rios formadores e a própria espacialidade destes reservatórios. O rio Tietê nasce em Sallesópolis a 22km do Oceano Atlântico, mas adentra o estado de São Paulo. No percurso do rio e de outros rios foram criadas barragem e o alagamento de algumas áreas deram origem aos reservatórios de estudo. Na região metropolitana de São Paulo, está situada o reservatório Rio Grande que pertence ao complexo de reservatórios da Billings na bacia do Alto Tietê. Em direção ao interior do estado está situado o rio Sorocaba que foi barrado e criado reservatório de Itupararanga que é o principal afluente a margem esquerda do rio Tietê. O reservatório de Salto Grande foi construído no barramento do rio Piracicaba na altura da cidade de Mineiros do Tietê e São Manuel desagua no rio Tietê e é barrado novamente para a formação do reservatório de Barra Bonita, já na cidade de Barra Bonita. Também no rio Piracicaba está o reservatório Atibainha. O reservatório do Broa também pertence a uma sub-bacia do rio Tietê é formado pela junção do rio Jacaré Guaçu com o rio do Lobo. Somente o reservatório Igaratá não pertence a bacia do rio Tietê, no entanto, está situado em uma bacia do Paraíba do Sul que merece extrema atenção devido à importância social e econômica.

Após a análise da distribuição espacial destes reservatórios no âmbito da espacialidade das sub-bacias hidrográficas a cluster indicou similaridade entre os reservatórios Salto Grande, Broa, Itupararanga e Igaratá que estão localizados

respectivamente na bacia Piracicaba/Capivari/Jundiaí, rio Tietê, Sorocaba Médio Tietê e Paraíba do Sul. Distinguindo dos reservatórios do Atibainha (rio Piracicaba), Barra Bonita e Rio Grande. Estes últimos reservatórios pertencentes a bacia do rio Tietê e já foram estudados e determinados por diversos autores (RODGHER et al., 2005; MARIANI & POMPEO, 2008; MOSCHINI-CARLOS et al., 2010; FRANKLIN et al., 2016) como impactados devido as atividades antrópicas, fato esse que foi corroborado no presente estudo.

Na segunda ACP, feita com a retirada do reservatório Rio Grande (RG) observou-se que o reservatório de Atibainha apresentou influência dos metais e nutrientes. Enquanto o Barra Bonita indicou influência da MO possivelmente pelo alto grau de trofia. Os outros reservatórios Itupararanga e Igaratá mantiveram a baixa influência dessas variáveis. Em relação a contaminação por metais, os reservatórios seguiram a ordem Rio Grande>Barra Bonita> Salto Grande>Igaratá=Atibainha> Itupararanga> Broa.

4.1.3. Avaliação da contaminação com o fator de enriquecimento (FE) e índice de carga poluidora (PLI) e VGQS

O reservatório de Barra Bonita foi determinado como receptor de carga poluidora de acordo com PLI. Os elementos Zn e Cu, na região de rio do reservatório Barra Bonita, estiveram acima dos valores de referência (VRR) estabelecidos por Mozeto & Nascimento (2008). Em relação à toxicidade, em Barra Bonita, os metais indicaram toxicidade incerta para Cu e Cr.

O reservatório Rio Grande foi classificado como receptor de carga poluidora de acordo com o índice PLI e, no índice FE para Cu, Zn, Pb e Cr. Este reservatório está inserido em uma mancha territorial extremamente urbanizada e impactada devido ao despejo de efluentes domésticos. Atualmente, muitos autores apresentam resultados quanto ao impacto associado a eutrofização e o manejo das águas (WENGRAT et al., 2011; CARDOS-SILVA et al, 2014). Para o controle da floração de algas decorrente do processo de eutrofização a Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) empresa responsável pelo abastecimento público da região faz aplicações periódicas de algicidas como o sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio, assim, promovendo o acúmulo de Cu no sedimento. Este reservatório foi determinado com concentrações de Cu 120 vezes maiores que a concentração referência determinada por Nascimento & Mozeto (2008) para a região da

bacia do Alto Tietê que é de 25 mg kg⁻¹ e foi determinada a partir dos VGQS toxicidade provável para o elemento Cu (Cu>PEL).

O reservatório de Salto Grande foi classificado segundo o PLI como receptor de carga poluidora. Em relação a toxicidade os elementos Cu, Cr, Ni e Zn foram classificados com toxicidade incerta. Leite (2004) realizou um comparativo entre os metais na água no reservatório de Barra Bonita e Salto Grande e classificou os reservatórios de acordo com os usos e ocupação do solo. O autor determinou que Barra Bonita apresentava maior representatividade da monocultura cana-de-açúcar e outras atividades agrícolas, enquanto, Salto Grande apresentava impactos associados a urbanização, sendo o principal impacto a descarga de efluentes. Assim, Leite (2004) concluiu que a contaminação por metais na água de Salto Grande seria totalmente influenciada pelo Polo Petroquímico de Paulínia e Barra Bonita apresentava sua contaminação pela interação dos usos do solo com o reservatório através da lixiviação de agroquímicos e fertilizantes (ESTEVEZ, 2011; FONSECA & MATIAS, 2014).

Em relação às utilizações dos VGQS, estes podem ser consideradas uma ferramenta válida nos estudos dos ecossistemas brasileiros quando o valor do ISQG/TEL for superior aos VRR, o que não foi o caso no presente estudo para os elementos Cu, Cr e Ni. Nestas condições é preciso considerar os valores de referência regionais. Este resultado mostra a necessidade de se desenvolver VGQS específicos para cada região. Os VGQS, em geral, têm sido utilizado por alguns autores, apenas como um critério orientativo para avaliação da toxicidade dos sedimentos (SARAIVA et al., 2009). Recomenda-se que nas regiões onde os valores de metais estiveram acima da referência regional e onde a toxicidade foi considerada incerta e improvável sejam feitos testes ecotoxicológicos.

Os dados evidenciaram que há contaminação por metais e há risco ecológico associado a eles especialmente nas represas de Barra Bonita e Rio Grande. Investimentos em infraestrutura de saneamento básico poderão favorecer a redução da contaminação dos recursos hídricos, em especial dos sedimentos, afetados por intensa urbanização e atividades agrícolas.

Nos reservatórios com atividades agrícolas, o aprimoramento de tecnologias que eliminem ou evitem o consumo excessivo de defensivos agrícolas também auxiliará na redução do carreamento de metais e posterior acúmulo nos sedimentos. Também nestes ecossistemas, o aumento das cargas de nitrogênio e fósforo pelo consumo de fertilizantes e despejo de esgoto, são uma ocorrência comum que tem acarretado no processo de eutrofização. A aplicação de algicidas para o controle do processo de eutrofização têm sido

uma medida paliativa que ameaça a sustentabilidade das comunidades biológicas, pois contaminam as águas e podem surtir efeito tóxicos a alguns organismos vivos.

A proteção das áreas adjacentes a estes corpos hídricos também é fundamental. Sendo assim, no Brasil, todo reservatório criado com o intuito de geração de energia elétrica ou abastecimento público através da Lei nº12.727 de 2012 deverá apresentar uma faixa denominada Área de Preservação Permanente (APP) que sua largura irá depender do licenciamento ambiental feito na área do reservatório, em suma, reservatórios em área rural deverão ter APP entre 30 e 100 metros e, em áreas urbanas fica restrito à 15 a 30 metros. O presente estudo conta com sete reservatórios dos quais quatro foram criados com o intuito de geração de energia elétrica e três destinados para o abastecimento público. Assim, esta faixa marginal apesar de reduzida poderá conduzir o manejo sustentável através da contenção de material lixiviado aos corpos de água. A gestão integrada dos recursos hídricos através da aliança dos usuários, governança pública e privada, comitês de bacia poderão conduzir a utilização sustentável destes ecossistemas.

4.1.4. Comparação CETESB (2015)

Através do relatório publicado em 2015 com dados anuais de 2014, foi possível consultar alguns resultados e realizar uma breve comparação. De acordo com a Cetesb, o reservatório de Salto Grande cujo sedimento é classificado como argiloso, a classificação foi boa mesmo tendo os elementos As, Cu, Ni e Zn acima do valor de TEL. O presente estudo demonstrou a persistência dos elementos Cu, Ni e Zn e, soma-se a esses o Cr (Tabela 24).

O reservatório de Rio Grande foi classificado como Péssimo para os elementos As, Hg e Cu acima de PEL e os elementos Cr, Pb e Ni acima de ISQG/TEL. O presente estudo também indicou concentrações de Cu acima de PEL e os elementos Cr, Ni e Pb acima de ISQG no ano de 2015.

O reservatório de Igaratá indicou concentrações acima de ISQG para As, Cr, Ni e Pb e classificado como regular segundo a CETESB (2015). Também segundo a Cetesb este reservatório não vem indicando variações nas concentrações em comparação com a amostragem realizada em 2013. No presente estudo Igaratá indicou concentrações acima de ISQG para o Cr.

O reservatório de Salto Grande indicou classificação boa no relatório da CETESB (2015), apesar de apresentar os elementos As, Cu, Cr, Ni, e Zn acima de ISQG a companhia

atribui a boa qualidade em função da característica argilosa do sedimento. O presente estudo também indicou concentrações acima de ISQG para Cu, Cr, Ni e Zn.

O reservatório Rio Grande em dez anos de análises apresenta classificação péssima em função das elevadas concentrações de As, Hg e Cu que superaram o PEL e dos elementos Cr, Pb e Ni que superaram ISQG (Cetesb, 2015). O presente estudo indicou a contaminação do Cu neste reservatório acima de PEL.

O reservatório de Barra Bonita indicou concentrações de Ni acima de PEL de acordo com a Cetesb (2015) o que corroborou com o presente estudo.

De acordo com o relatório da Cetesb (2015) o reservatório de Itupararanga indicou concentrações acima do ISQG para Cr e As. As amostragens realizadas no ano de 2015 indicaram somente o Cr acima de ISQG na entrada do reservatório.

4.2. Conclusão

- Foi verificada heterogeneidade espacial horizontal inter e intra reservatórios de acordo com a ANOSIM (two-way).
- Também foi observada similaridade de acordo com o dendograma entre os reservatórios Rio Grande, Atibainha e Barra Bonita e o outro grupo formado por Salto Grande, Broa, Igaratá e Itupararanga. O primeiro grupo são similares devido as concentrações metálicas e os demais pela influência da carga orgânica.
- De acordo com os níveis basais não foi possível verificar contaminação a partir de metais com exceção de Barra Bonita para Ni e Rio Grande para Cu.
- Foi determinada toxicidade provável de acordo com VGQS para o reservatório de Rio Grande e Barra Bonita e, toxicidade incerta para Salto Grande.
- Os índices utilizados para verificar a contaminação foram úteis para determinação dos metais, entretanto, deve-se ter cautela ao utilizados e abordar o conjunto de dados como um todo.
- O VGQS também foram úteis para verificar possíveis efeitos tóxicos nos sedimentos

CAPITULO IV: CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DIFRATOLOGRAFIA DE RAIOS X (DRX), MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Resumo- Análises de sedimentos superficiais são extremamente importantes para a manutenção de um ambiente aquático com qualidade e pode prevenir condições que indisponibilizem a continuidade de oferta dos usos múltiplos que os reservatórios proporcionam as populações. As análises analíticas convencionais são conduzidas pela abertura das amostras no processo de digestão por via úmida e posterior leitura com equipamento específico (ICP-OES, MS, Plasma, etc). Como alternativa de avanço para uma caracterização preliminar os sedimentos superficiais, foram feitas análises de Difratografia de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de Energia dispersiva (EDS) com os sedimentos superficiais. Os sedimentos superficiais coletados em sete reservatórios distribuídos no estado de São Paulo, sendo: Barra Bonita, Broa, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Atibainha e Rio Grande. Foram amostradas a área de barragem de cada reservatório por ser a área de maior influência da sedimentação de partículas. Estes sedimentos, foram secos em estufa de aeração e macerados com auxílio de almofariz e pistilo. Então, foram submetidos sem tratamento específico as técnicas de DRX, MEV/EDS para análises. Como resultados, foi verificada a presença de argilominerais nos sedimentos superficiais através do DRX e dos elementos metálicos com o MEV/EDS. O MEV/EDS também indicou uma fração orgânica com as imagens das diatomáceas para os reservatórios de Salto Grande, Broa e Barra Bonita. A fração orgânica e amorfa também foi visualizada no EDS e DRX. As análises realizadas foram úteis para uma análise preliminar e caracterização inicial dos sedimentos superficiais. Faz-se sugestão que as técnicas de preparo das amostras sejam direcionadas de acordo com o elemento ou fase que pretende-se determinar e que sirva para direcionar também as futuras análises químicas nos sedimentos superficiais.

5.1. Introdução

A contaminação de reservatórios artificiais por elementos metálicos tem despertado a atenção das agências ambientais de monitoramento bem como da comunidade científica. Os reservatórios possuem diversas utilizações na sociedade, entretanto, o principal uso é o abastecimento público e este deve permanecer funcional constantemente. Sendo qualquer perturbação neste ecossistema como alterações climáticas, poluições difusas ou pontuais, moradias irregulares, entre outras, podem gerar condições que inviabilizam os usos múltiplos e causam prejuízos nos serviços ambientais prestados por esse ecossistema.

As metodologias que identificam as possíveis contaminações nos sedimentos são tradicionais e os avanços na área costumam priorizar a minimização do tempo e recursos financeiros. Essas metodologias são baseadas abertura da amostra ambiental com diferentes extratores (HF, HNO₃, HCl, H₂O₂, etc.) para determinar em quais frações do sedimento estes elementos metálicos estão distribuídos. Para tanto, utiliza-se os equipamentos emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES) (SOUZA & WASSERMAN, 2015), emissão atômica por espectrometria de massa (ICP-MS) (Ahmed et al., 2016), espectroscopia de Absorção Atômica (FAAS) (ESCUDERO et al., 2014) e absorção atômica por forno de grafite (GFAAS) (Rosado et al., 2016) na determinação qualitativa e quantitativa dos metais.

Apesar dos avanços na área, existem outros caminhos que podem levar a resolução da questão sem exigência de tantas horas no laboratório, gasto de reagentes, produção de resíduos sólidos e líquidos e mesmo, inviabilização da técnica por inúmeros contratemplos que podem ocorrer desde a preparação até finalização dos processos (Mancuso et al., 2016).

No monitoramento dos metais, este trabalho aplica a técnica do Difratoograma de Raios X (DRX), trata-se de uma técnica não destrutiva e que pode ser aplicada diretamente em amostras de solo e sedimento sem exigência de preparações complexas. A caracterização dos materiais através do DRX possibilita a investigação da heterogeneidade atômica constituinte de um dado material. A determinação do arranjo dos átomos nas moléculas auxiliará na compreensão das suas propriedades químicas, físicas, biológicas e, ainda, a determinação das possíveis intervenções antrópicas a ambientes naturais. Essa foi uma alternativa de análise utilizada por Baggio & Horn (2010) utilizaram o DRX na caracterização mineral e então, para cada litotipo propuseram a caracterização geoquímica dos metais com o ICP-OES. Com esse mesmo propósito, a utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o sistema de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV tem mostrado eficiência. O MEV fornece imagens de alta ampliação e resolução e o auxílio

do EDS acoplado fornece uma imediata e fácil caracterização química elementar da amostra (com massa atômica maior que o Boro e presentes em concentração superior a 1%) (DUARTE et al., 2003).

Pinheiro e Singolo (2006) perceberam que além dos componentes abióticos presente no ecossistema aquático e passíveis de serem monitorados podiam utilizar também os organismos ou no caso, partes preservadas de organismos como é o caso da frústula das diatomáceas. Estas frústulas são constituídas essencialmente por sílica e são preservadas no ambiente após o óbito deste indivíduo podem atuar como forma de diagnosticar o meio através de técnicas de microscopia. Como a quantidade deste material é pequena para análises tradicionais, os autores utilizaram o MEV como um diagnóstico ambiental preliminar.

Sendo assim, a proposta do capítulo foi propor uma caracterização preliminar dos sedimentos com informações complementares a respeito dos elementos metálicos presentes bem como as informações geológicas e pedológicas dos reservatórios. Informações estas que podem contribuir na redução dos efeitos dos elementos metálicos em ecossistemas aquáticos.

5.2. Materiais e Métodos

➤ *Características Pedológica*

A distribuição dos tipos de solos que ocorre na área de barragem de cada reservatório, quanto a composição original, foi obtida de mapa de solos do Brasil compilado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), que continham as classes de classificação segundo a EMBRAPA (1999) de solo com escala 1:5 000 000 metros (IBGE, 2001).

➤ *Informações Geológicas*

Dados geológicos referentes as áreas de barragem dos reservatórios de estudo foram obtidas de mapas do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM) e com o auxílio do software ArcGIS 10.2 foram modificados para auxiliar na visualização e interpretação dos resultados.

➤ *Obtenção e preparação do sedimento*

O sedimento superficial (0-4 cm) foi coletado na região de barragem de cada reservatório. O sedimento foi seco em estufa de aeração à 60°C e macerado com auxílio do almofariz e pistilo de vidro. Ambas as amostragem (DRX e MEV) utilizaram o material preparado desta forma, somente o MEV precisou incluir a metalização com ouro e paládio.

➤ *MEV*

As análises de MEV foram feitas através do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA, com tensão de aceleração de 3 kV, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Sorocaba. Em uma mesma amostra foram analisadas três regiões diferentes escolhidas aleatoriamente e em cada região foram feitas três ampliações, sendo elas: 200, 500 e 1000 vezes. O EDS foi realizado em três regiões com as ampliações de 1000 vezes. A metalização utilizada foi com ouro e paládio. Imagens com resolução de 5120x3840 com um tempo de varredura de 80 segundos. Os tons de cinza das imagens correspondem proporcionalmente ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, assim, quanto mais claro o tom de cinza maior o peso atômico do elemento (PEREIRA et al., 2008).

➤ *DRX*

As análises por difração de raios X PANanalytical X'Pert PRO foram realizadas em temperatura ambiente no laboratório de plasmas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Câmpus Sorocaba. As amostras foram analisadas com radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Cu, voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA. O ângulo 2θ de início foi de 10° e de término foi 70° . A identificação das fases foi obtida por comparação dos difratogramas das amostras com a base de dados de PDF2 ICDD- Centro Internacional de Dados de Difração 2003 and PAN-ICSD-Base de Dados Estrutura Cristal Inorgânica PANalytical 2007 and “X'Pert HighScore Plus”, "2.2a (2.2.1)", 2006.

5.3. Resultados

5.3.1. Contexto Pedológico

Nas áreas onde estão inseridos, cada reservatório foi distinguido aos tipos de solo. No reservatório de Barra Bonita ocorre Latossolo Vermelho. Os latossolos são solos com predominância de argilominerais com avançado estágio de intemperização (CCN, 1997), material coloidal com baixa capacidade de troca de cátions e reserva de nutrientes baixa (OLIVEIRA, 2008). No geral, apresentam cores vermelhas acentuadas devido aos altos teores e a natureza de óxidos de ferro. São responsáveis pela grande produção de grãos no País, pois ocorrem geralmente em relevo plano e suave ondulado ou ondulado (EMBRAPA, 2016). Na fração de argila dos latossolos pode ser composta por caulinita, óxidos de ferro

(goethita e hematita) e óxidos de alumínio (gibbsita). Os latossolos que tem sua formação por rochas ricas em ferro, podem apresentar maghemita na fração argila e maghemita e ilmenita na fração silte e areia.

Mais especificamente o reservatório de Barra Bonita está inserido em um latossolo vermelho (LV) Eutroférico + nitossolo vermelho (NV) - eutrófico (IBGE, 2001), caracteriza um solo altamente fértil e com altos teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e muito argiloso (EMBRAPA, 2016). Segundo Oliveira (2008) apresenta alta capacidade de adsorção do fósforo e apresentam permeabilidade boa.

Na região onde está localizado o reservatório do Broa ocorrem solos do tipo Neossolo Quartzarênicos (RQ) mais especificamente RQ- Órtico + latossolo vermelho-amarelo (LVA) - Distrófico (IBGE, 2001). Este solo, de acordo com a Embrapa, apresenta textura arenosa ao longo do perfil e cor amarelada. Devido a essas características, os solos apresentam baixo teor orgânico, de micronutrientes, fósforo e a lixiviação do nitrato é alta. São solos muito susceptíveis ao processo erosivo (CORVALEN & GARCIA, 2011), ausência de silte e baixa quantidade de argila (>15%) (EMBRAPA- Bioma Cerrado, 2016). O LVA-Distrófico agrega condições porosas e baixa fertilidade, com isso, sendo necessária adubação fosfatada (EMBRAPA, 2016).

Nas imediações do reservatório de Salto Grande tem-se solos do tipo Latossolo vermelho, mais especificamente LVA Distrófico + LV Distrófico + RQ Órtico (IBGE, 2001).

Na área do reservatório Ituparanga aparece solos do tipo Argissolo vermelho-amarelo (PVA) mais especificamente PVA Distrófico + Cambissolos Háplicos (CX) Tb Distrófico (IBGE, 2001). Os argissolos vermelho-amarelos indicam presença de argila, coloração vermelho- amarela pela mistura dos óxidos de ferro hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH); que são minerais mais resistentes (OLIVEIRA, 2008). Naturalmente são solos com baixa fertilidade, características ácidas e argilas com baixa atividade (Tb). O Cambissolos Háplicos (CX) apresentam fertilidade variável, relevo com declives acentuados e ocorrência de pedras na massa do solo, também apresentam argila de atividade baixa (Tb), altos teores de ferro (EMBRAPA, 2016). O Cambissolo Háplico também foi encontrado no reservatório Rio Grande, especificamente, Cambissolo Háplicos Tb distrófico (CX 1).

Os reservatórios Atibainha e Igaratá em região com os mesmos tipos de solos, sendo o Argissolo vermelho-amarelo (PVA) distrófico + PV Eutrófico + LVA Distrófico (IBGE, 2001). Não é considerada uma regra, entretanto, segundo Oliveira (2008) os argissolos vermelhos amarelos que possuem textura argilosa podem, por serem originados de rochas básicas ou ricas e minerais ferromagnesianos, apresentar teores em micronutrientes

superiores aos argissolos de outras colorações. Também os argissolos distróficos podem apresentar toxicidade por alumínio (OLIVEIRA, 2008).

5.3.2. DRX, MEV, EDS e o contexto da litoestratigrafia

Como informação adicional sobre o contexto geológico, através da base de dados do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM) foram elaboradas as Figuras 37 e 38 com as informações das formações rochosas dos reservatórios de estudo.

Figura 37- Informações da formação rochosa dos reservatórios Barra Bonita, Broa e Salto Grande.

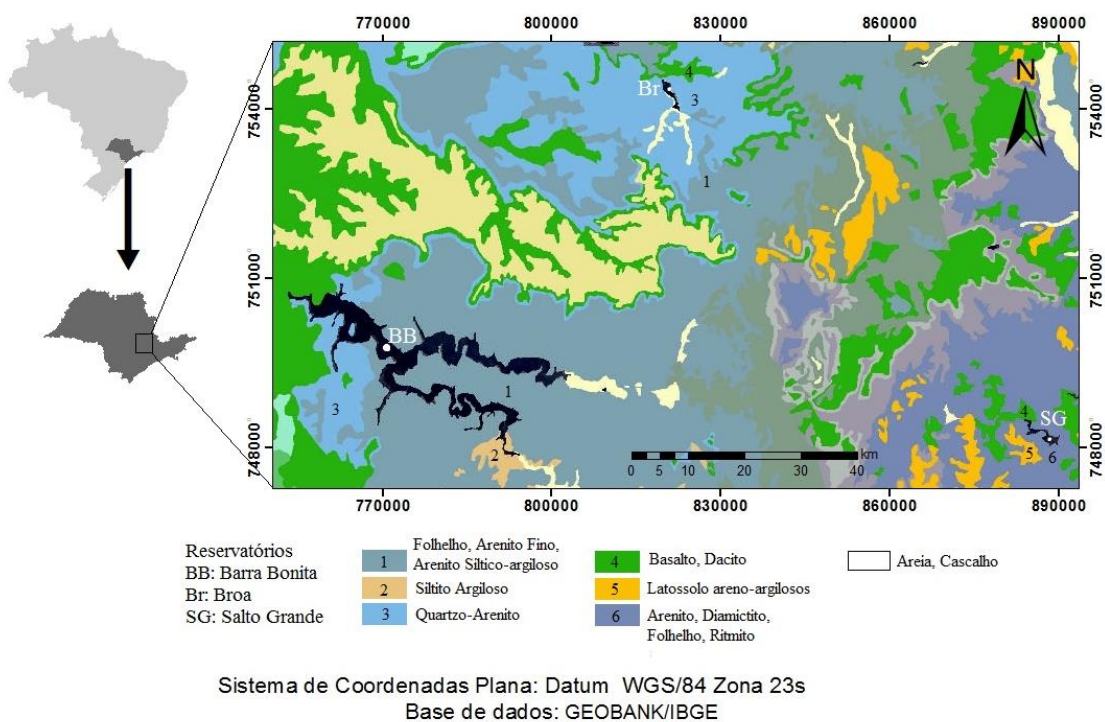
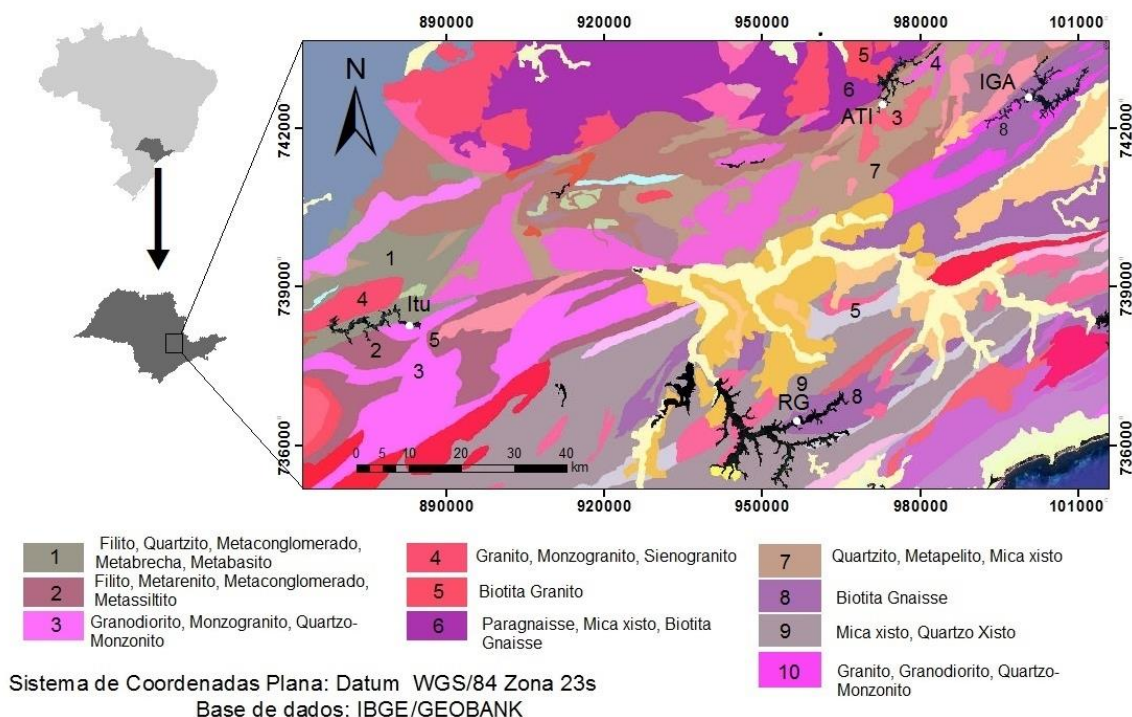


Figura 38- Informações da formação rochosa dos reservatórios Igaratá, Atibainha, Itupararanga e Rio Grande.



O reservatório Broa indicou a formação de Quartzo-Arenito, Basalto e Dacito. Alguns autores descreveram que as rochas formadoras do reservatório do Broa como da formação Serra Geral (arenito, basalto, intertrap e diabásio) e sedimento halocênicos (areias, cascalhos e argilas), materiais provenientes do desgaste da formação Botucatu-Pirambóia e do Grupo Bauru (CALIJURI, 1988 apud DELELLO, 2013; QUEIROZ, 2000 apud DELELLO, 2013).

O reservatório de Barra Bonita foi determinado com solo constituído de basalto, dacito (bem subordinado), quartzo-Arenito, folhelho, arenito fino, arenito síltico-argiloso. De acordo com o Banco de Dados da Unesp de Rio Claro, o basalto é uma rocha de natureza básica composta basicamente por plagioclásio e piroxênio e o dacito é uma rocha magmática intermediária efusiva composta essencialmente por plagioclásio, quartzo ortoclásio e uma quantidade menor de biotita, anfibólio e piroxênio; e alguns minerais acessórios como apatita, magnetita, ilmenita (UNESP, 2016).

O reservatório de Salto Grande apresenta rochas sedimentares contendo arenitos finos e grosseiros, diamictito, folhelho e ritmito. São resultantes de condições diversas de transporte e deposição como glaciais, canais fluviais, marinhos e lacustres; sendo a composição de sedimentos clásticos podendo ocorrer localmente camadas de carvão e calcário na formação (LEITE, 2002; GEOBANK, 2016).

O reservatório de Itupararanga indicou o domínio São Roque que apresenta baixo grau metamórfico e complexos granitoides associados, tais como os granitos São Francisco (sienogranitos e monzogranitos) e São Roque (dioritos e granodioritos). O domínio Embu predomina paragnaisse e migmatito, ocorrendo a presença dos granitos Ibiúna (monzogranitos e sienogranitos) e Caucaia (monzogranitos e sienogranitos). Os sedimentos recentes depositados no fundo do vale são constituídos principalmente por areias e argilas, subordinadamente cascalho e turfas (GODOY, 1989; PEDRAZZI, 2009).

No reservatório de Igaratá foi determinada rochas gnáissicas de origem magmática e/ou sedimentar de médio grau metamórfico e rochas graníticas desenvolvidas durante evento tectono/metamórfico, de acordo com o Plano Municipal de Saneamento Igaratá. Os litotipos apresentados são biotita gnaisse, gnaisse quartzoso, rocha calciossilicática, biotita xisto e milonito e os litotipos granito, quartzo monzonito e granodiorito.

Na região do braço do Rio Grande ocorrem as biotita gnaisse, gnaisse quartzoso, rocha calciossilicática, biotita xisto e milonito. Análises de DRX feitas pela IPT (2005) indicaram, no produto de alteração, a presença de caulinita, vermiculita, illita, gibbsita e goethita (MARIANI, 2006).

A bacia do reservatório Atibainha é cortada pela falha Jundiuvira que separa as faixas litológicas de xistos e filitos, gnaisse e granitos (EMBRAPA, 2011).

Estes resultados foram resumidos a partir do mapa das figuras 37 e 38. Na caracterização foi obtido os resultados do EDS que indicaram a presença dos elementos nas amostras dos reservatórios de acordo com a Tabela 27.

Tabela 27- Resultados das análises de EDS nos reservatórios de estudo. O EDS foi aplicado em um ponto específico para cada amostra na amplitude de 100 vezes.

Reservatórios	Barra	Broa	Salto	Itupararanga	Igaratá	Rio	Atibainha
Elementos	Bonita	Grande				Grande	
Carbono	X	X	X	X	X	X	X
Oxigênio	X	X	X	X	X	X	X
Ferro	X	X	X	X	X	X	X
Alumínio	X	X	X	X	X	X	X
Silício	X	X	X	X	X	X	X
Cromo	X	X	X	X	X	X	X
Manganês	X	X	X	X	X	X	X

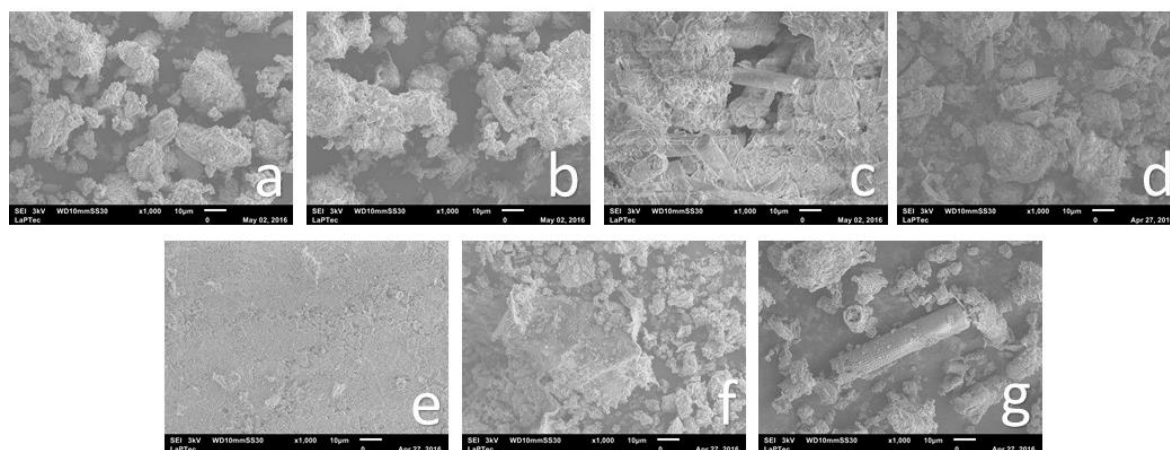
Com as análises do DRX dos reservatórios foi determinada as fases que estes elementos estavam arranjados de acordo com a tabela 28.

Tabela 28- Resultados da análise de DRX na amostra de sedimentos dos reservatórios de estudo.

Reservatórios	Barra	Broa	Salto	Itupararanga	Igaratá	Rio	Atibainha
Elementos	Bonita		Grande			Grande	
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X
Opala		X	X	X			
Vegetal/Animal							
Hematita	X	X					X
Gibbsita	X						
Goethita		X					
Illita							X
Caulinita	X	X	X	X	X	X	X

As imagens feitas no MEV indicaram tons de cinza homogêneos nas imagens realizadas inter reservatórios, assim, foi apresentada a Figura 39 para representar a distribuição completa dos constituintes deste compartimento. Vale salientar nas imagens a fração biológica identificada nos reservatórios Broa, Barra Bonita, Itupararanga e Salto Grande.

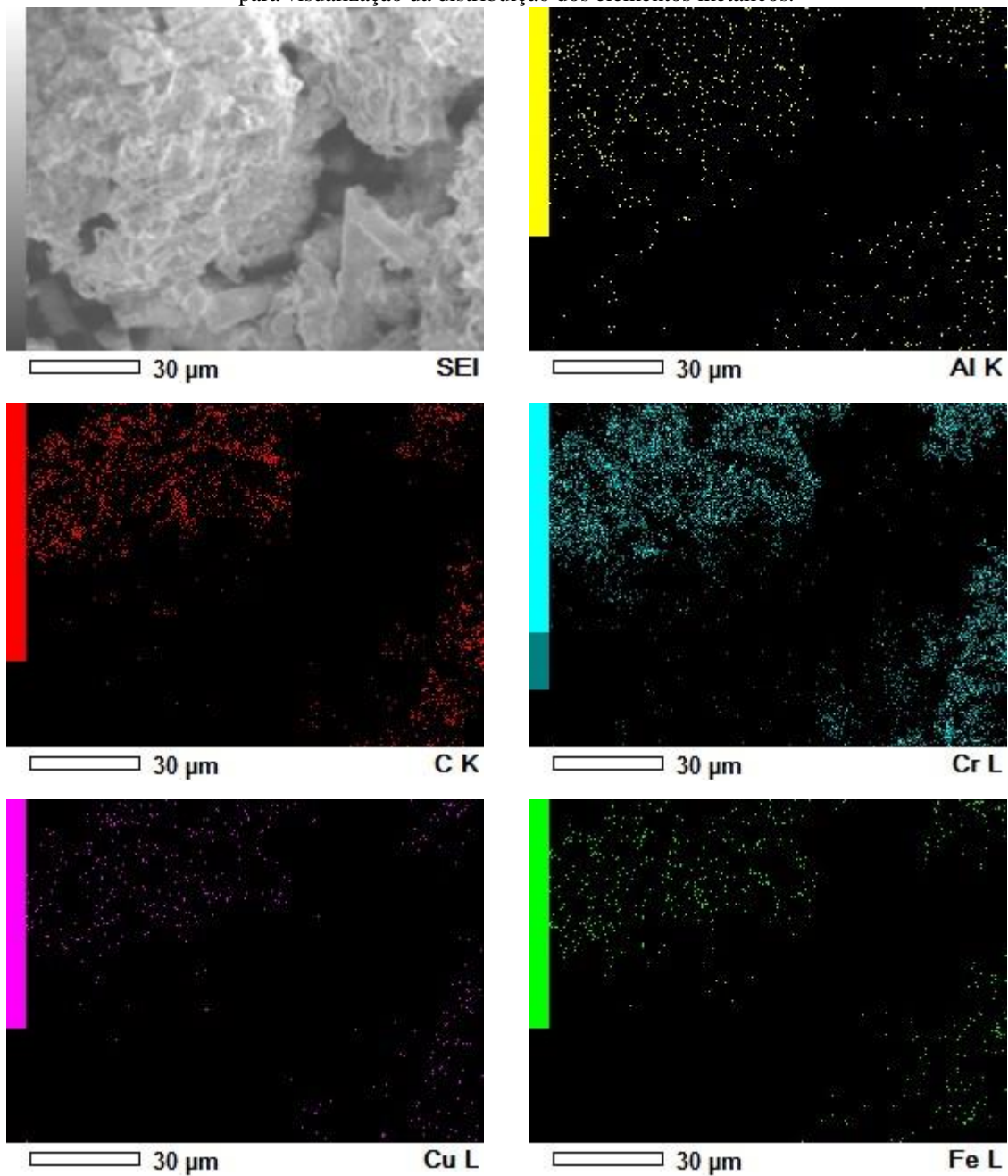
Figura 39- Imagem feitas no MEV com aumento de 1000x no primeiro ponto de análise de cada reservatório para visualizaçãoda fração vegetal nos reservatório Broa(c), Itupararanga (f) e Salto Grande (g).

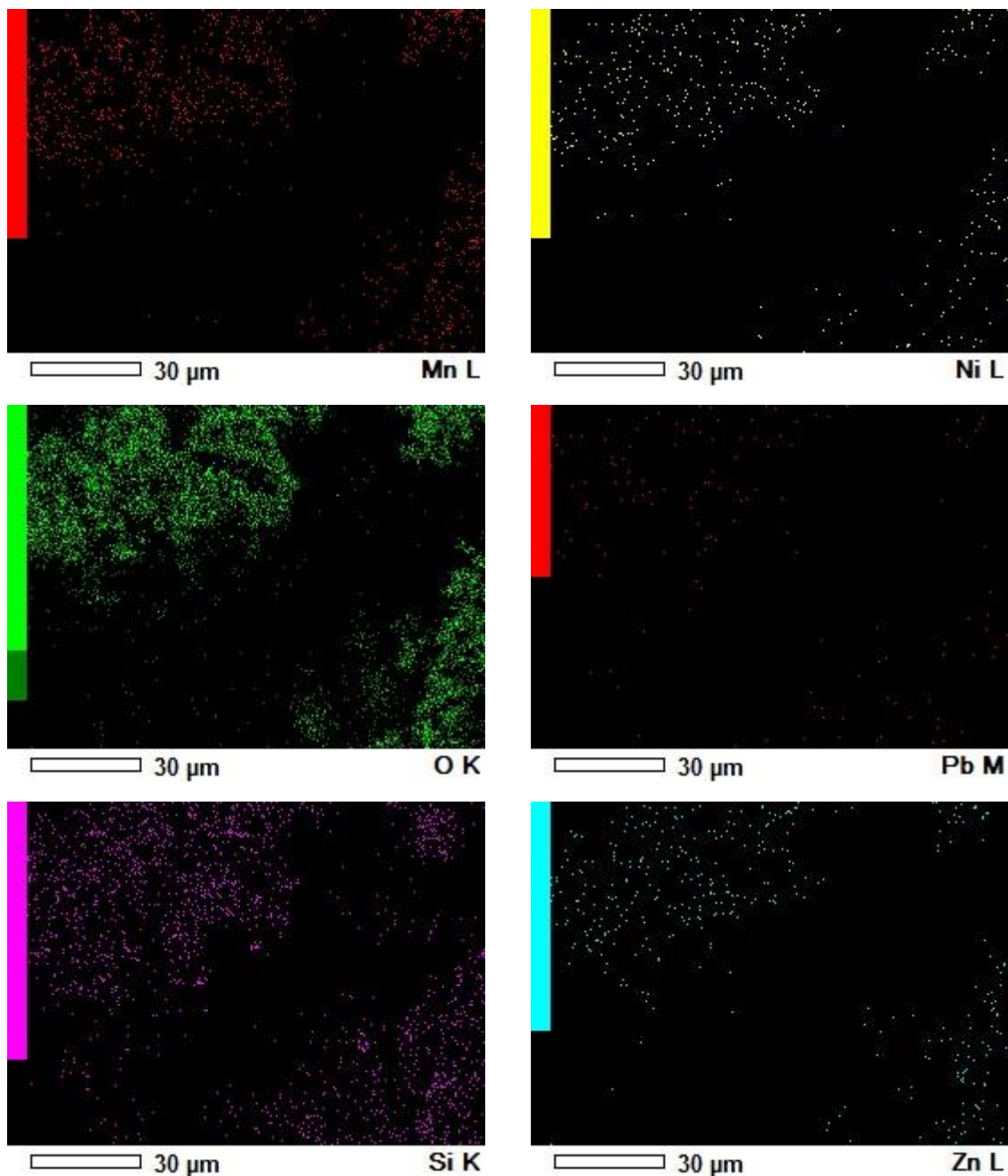


Legenda: a- IGA; b- ATI; c-Br; d- BB; e- RG; f- ITU; g- SG.

Também foi apresentada a Figura 40 que indicou a heterogeneidade espacial elementar no reservatório do Broa. A Figura 40 demonstra a distribuição dos grãos de sedimentos na superfície da lamina e também um fração orgânica.

Figura 40- Análise do EDS pontual de sedimento superficial no reservatório do Broa com aumento de 1000x para visualização da distribuição dos elementos metálicos.





5.4. Discussão

Os sedimentos que precipitam nas regiões de barragens resultam de arrastes por água e ar de materiais presentes na superfície terrestre (solo e matéria orgânica), bem como precipitação de material autóctone (matéria orgânica e mais raramente material inorgânico de solução). Os solos são constituídos por argilas (caulinita, illita, esmectitas, etc), quartzo, gibbsita, óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goethita, limonita, maghemita). Como acessórios, tem-se ilmenita, zircão, rutilo, turmalina, estauroлита, magnetita, etc

(MADUREIRA et.al., 2000). A composição química formada por esta assembleia mineral reflete a composição da crosta terrestre, que possui como elementos principais O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, Mn e H.

Assim, a presença dos elementos Fe, Si, O, Al e Mn determinados por meio do EDS podem sugerir ser parte dos constituintes naturais do sedimento por corroborar com o registro da literatura. O carbono determinado está presente na porção orgânica do sedimento e além do carbono, podem aparecer associados os elementos K, P, S, N, Na, Mg, Ca, Si, Zn, entre outros.

Com o DRX foi possível determinar a presença dos óxidos de ferro e óxido de silício em todos os reservatórios de estudo. Os óxidos de silício estão presentes em 73% em peso das rochas graníticas e 50% nos basaltos e os óxidos de ferro apresentam maiores concentrações nas rochas basálticas (9%) do que nas graníticas (1,9%) (MADUREIRA et al.,2009). O óxido de silício constitui o mineral quartzo e seus polimorfos, bem como a calcedônia e opala de origem inorgânica e orgânica e é constituinte essencial de todos os minerais silicáticos, que estão presente em grandes proporções nas rochas metamórficas, sedimentares e ígneas. Os óxidos de Fe e Al estão presentes na composição de sedimentos e solos com avançado grau de intemperismo, sendo que estes elementos também ocorre constituindo os silicatos e podem formar óxidos de origem magmática, metamórfica ou diagenética (magnetita, hematita, coríndon, ilmenita). A presença dos óxidos de Fe e de Al podem representar a porção de minerais presentes na argila, os argilominerais, e a predominância das frações argilosas (VICENTE & SOUZA FILHO, 2010), como já foi apresentada no presente estudo como sendo a fração predominante nos sedimentos dos reservatórios (Cap.VI).

Vicente & Souza Filho (2010) utilizaram da técnica do DRX para verificar a fração granulométrica predominante e determinação a susceptibilidade ao processo erosivo de um determinado ecossistema devido ao processo de arenização. Os autores concluíram que locais cujas quartzo compunha a principal fração dos solos arenosos em relação a quantidade de argilominerais correspondiam a solos eminentemente arenosos, vegetação escassa, drenagem excessiva, maiores perdas de nutrientes e maior tendência erosiva.

Também a presença de Si (SiO_2) pode ser indicativo de constituintes das carapaças de diatomáceas e de espículas vegetais (fitólitos). O material diatomáceo encontrado principalmente no reservatório do Broa, Barra Bonita e Salto Grande determinado no presente estudo também foi determinado na região de Campos dos Goytacazes (RJ), quimicamente constituído por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 por Souza et al., (2003). Do ponto de

vista mineralógico esse material é constituído principalmente por uma parte amorfa e pelas fases caulinita e quartzo como impurezas.

A morfologia das diatomáceas com a frústula apresentando formato tubular e orifícios retangulares, como um arranjo tipo colmeia, os quais designam grande potencial filtrante desses materiais. Os cristais de caulinita geralmente estão alojados dentro desses orifícios (SOUZA et al., 2003). A morte das diatomáceas promove a quebra ou dissolução quimicamente da carapaça, podendo enriquecer o sedimento com sílica e a mesma, participar dos processos cíclicos da sílica do ambiente (SOUZA et al., 2003).

Em relação aos metais, no geral os reservatórios indicaram através no EDS os elementos Cu, Ni, Zn e Pb em concentrações menores que 1% de massa e Fe, Mn e Cr em altas concentrações. Comparando com os resultados observados no capítulo VI, todos os elementos que o EDS indicou também foram verificados na digestão dos metais pseudo-totais com exceção dos elementos Ni e Cu para os reservatórios Salto Grande, Itupararanga e Igaratá e o Zn para o reservatório do Rio Grande. Nesses reservatórios, através dos pseudo-totais, foi possível determinar concentrações acima das concentrações basais, mas esses elementos não foram determinados através do EDS.

Mesmo os reservatórios que indicaram concentrações bem acima da legislação e das condições de referências, estes elementos não foram detectados no EDS com a mesma intensidade. O Rio Grande ilustra bem esse cenário, com concentrações de Cu 100 vezes maiores que a condição de referencial regional e não detectada a presença do Cu no EDS. Entretanto, sabe-se que os metais identificados no MEV/EDS fazem parte da estrutura cristalina do mineral, logo pertencem a uma fase que não foi alcançada com a análise dos pseudo-totais. Esses metais foram cristalizados na formação geológica de cada ambiente estudado (BAIZE & STERCKEMAN, 2001), com o intemperismo pode ocorrer o enriquecimento destes elementos no ambiente (HORCKMANS et al., 2005). No entanto, o enriquecimento natural ocorre em menor velocidade do que o enriquecimento de origem antropogênica (CAMPOS et al., 2010). Este enriquecimento antrópico foi indicado no Cap. VI pelo cálculo do fator de enriquecimento (FE), assim, além da própria composição mineralógica dos sedimentos, estes apresentam uma carga antrópica de metais.

Alguns fatores geológicos, pedológicos e mineralógicos levantados indicam a capacidade do sedimento do reservatório em manter esse metal indisponível na coluna de água, sendo a presença das frações de argila e os argilominerais determinados pelos óxidos de Fe e Mn verificados no DRX, a matéria orgânica determinada no EDS. Estas propriedades podem proporcionar condições favoráveis a sedimento com grau de impacto por metais

significativo por manter os metais precipitados no sedimento. Entretanto, ações que interrompam as fontes de impacto poderão assegurar a manutenção dos usos múltiplos que esse ecossistema propicia a região onde está inserido. O EDS apesar das vantagens, esta metodologia possui algumas limitações que podem mascarar a caracterização por ser uma análise pontual. Para isso, deve-se preparar os sedimentos de acordo com as informações que se pretende obter. Principalmente, para os casos dos argilominerais, cujas estruturas tetraédricas ou octaédricas com átomos de oxigênio e hidroxilas ao redor de pequenos cátions. Os argilominerais são arranjados em folhas empilhadas e a possibilidade de várias sequencias regulares e irregulares diferem nos tipos, como: caulinita, illita, montmorilonita, clorita, vermiculita, interestratificados e paligorskita/sepiolita.

Para o DRX, a visualização das argilas cauliniticas devem ser adicionadas água a matéria prima, formando uma suspensão. Para as argilas iliniticas podem ser preparado de três odos: 1) adição de água a matéria prima e formar suspensão; 2) calcinação da matéria prima para a transformação da fração argilosas e 3) tratamento com etilenoglicol. O etilenoglicol expande as camadas argilosas e no caso da matéria-prima apresentar fases do argilomineral montmorilonita, que mascara os picos da illita, os picos seriam deslocados, devido ao inchamento das camadas, o que não acontece na illita, possibilitando então a identificação dessas duas fases (DELAVI, 2011). Também a 4) submeter a fração fina a queima de 400 e 500° para confirmar a presença de algumas fases minerais (MONTIBELLER, 2015).

Outra alternativa como análises complementares que tenham o mesmo propósito podem auxiliar, como é o caso do fluorescência de raio (EDRXF). Mancuso et al., (2016) caracterizaram as propriedades químicas e quantificando as espécies inorgânicas dos sedimentos de fundo do Lajeado Pardo, localizado no rio Grande do Sul. Os autores utilizaram a técnica EDRXF como alternativa rápida, não destrutiva, baixo custo, baixo consumo de vidrarias e reagentes além da quase inexistência de geração de resíduos.

Estas técnicas já são difundidas em algumas áreas do conhecimentos, como a geologia. Entretanto, para que a técnica seja posta em rotina no campus de Sorocaba serão necessários estudos mais aprofundados. Além da própria base de dados do DRX utilizada no presente estudo ter sido um limitante no desenvolvimento do capítulo. O DRX deste campus segue em rotina com uma base de dados destinada para materiais em geral e o presente estudo obteve resultados conflitante em função da base de dados. A participação de um especialista foi fundamental para a resolução de algumas questões. Sendo assim, a prática tem potencial para ser implementada desde que siga sendo aperfeiçoada.

As análises realizadas além de caráter preliminar podem ser um norteador para direcionar as futuras análises de caracterização química e microscópica. Mostraram-se eficiente, de baixo custo, minimização de erros e geração de resíduos.

5.5. Conclusão

- As análises feitas com o DRX, MEV e EDS demonstraram ser uma ferramenta útil para uma caracterização preliminar dos sedimentos superficiais de reservatórios.
- Na condução dos resultados do DRX, faz-se sugestão de uma separação mecânica das frações granulométricas do sedimento e posterior preparação das frações finas com etilenoglicol para melhor visualização dos picos de argilominerais.
- Também para futuros trabalhos de materiais geológicos seria interessante incluir a observação com o auxílio de lupa (estereomicroscópio) e microscópio petrográfico para observar melhor o material e direcionar as futuras análises, em especial, de microscopia eletrônica e químicas.
- Através das análises do MEV/EDS foi verificada a ocorrência de elementos metálicos e a presença do carbono orgânico em forma de matéria orgânica.
- O DRX indicou a presença dos argilominerais que assim como a matéria orgânica atuam como agentes complexantes de elementos metálicos no sedimento superficiais.
- O EDS também atuou positivamente na determinação da composição das frações orgânicas do sedimento superficial com a indicação das diatomáceas presentes.

CAPITULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A atenuação das atividades de cunho antrópico provocam efetivamente a degradação dos ambientes aquáticos como já registrado por diversos autores (CARDOSO-SILVA et al., 2016a; LÓPEZ et al., 2016). Dentre as atividades impactantes, temos a introdução de substância inorgânicas derivadas de atividades agrícolas, industriais e até mesmo domésticas. O presente estudo identificou a presença de metais em concentrações preocupantes nos reservatórios de Barra Bonita, Rio Grande e Salto Grande. Também foi identificada biodisponibilidade de alguns metais nos reservatórios de Barra Bonita e Rio Grande. Corroborando com a utilização de índices internacionalmente utilizados (PLI, FE, TEL/PEL), valores guia regionais.

Com desenvolvimento urbano e econômico este cenário não tende a melhorar, pelo contrário, as perspectivas são que aumentem as concentrações destes elementos metálicos nos ambientes e causem um desequilíbrio na dinâmica do ecossistema.

Os reservatórios artificiais são utilizados essencialmente para o abastecimento público e esta atividade deve ser contínua. Assim, atualmente, o monitoramento dos sedimentos torna-se indispensável para garantir a utilização destes reservatórios nas atividades de subsistência diárias. A boa qualidade do sedimento implica na manutenção da qualidade e disponibilidade de água. Para isso, os órgãos legislativos devem garantir a fiscalização destes ecossistemas de forma a intervir nas atividades potencialmente impactantes. A população também tem um papel importante exigindo a eficiência dos processos e contribuindo na conservação dos ambientes naturais.

As análises da água de fundo indicaram um ambiente cujos elementos metálicos permanecem na forma insolúvel, bem como, a análise com o DRX, MEV/EDS também indicaram a presença de argilominerais que são agentes importantes na complexação dos metais, assim como a matéria orgânica que também foi verificada nas análises. As condições pontuais verificadas neste trabalho são o início da avaliação das pressões urbanas em ecossistemas aquáticos de extrema importância social e econômica.

Após identificar as pressões nesses ambientes, a DQA, sugeriria metas de melhorias da qualidade. No Brasil, seguimos propondo que os municípios e industriais tratem seus esgotamento sanitários e manteremos a fiscalização ativas nestes locais.

Buscar alternativas analíticas para análises convencionais, faz-se uma tarefa árdua e disciplinar do pesquisador. Com a formação em engenharia ambiental, cujas bases são

inovação e meio ambiente, torna-se obrigação propor formas de aperfeiçoar técnicas com as teorias dos 4R (Reduzir, reutilizar, reciclar e repensar). Além dos inúmeros benefícios das reduções de etapas feitas no laboratório, como principal, temos a redução dos erros.

Finalmente, a caracterização destes ecossistemas possibilitaram uma visão holística da condição atual dos reservatórios artificiais. Vale ressaltar que trata-se de ambientes que, comprovadamente, são distintos e apresentam características intrínsecas. Sendo assim, sugere-se o monitoramento periódico e práticas sustentáveis comecem a prevalecer nos entornos dos reservatório.

7. REFERÊNCIAS

- ACREEMAN, M.C. & FERGUSON, J.D. Environmental flows and the European Water Framework Directive. **Freshwater Biology**, v. 55, p 32–48, 2010.
- Agência Nacional de Águas (ANA). Interligação Jaguari-Atibainha é viável, conclui grupo técnico. Acessado em: 18 de janeiro de 2016. Disponível em: <
http://www2.ana.gov.br/Paginas/imprensa/noticia.aspx?id_noticia=12641>
- AGOSTINHO, AA., PELICICE, FM. and GOMES, LC. 2008. Dams and the fish fauna of the neotropical region: impacts and management related to diversity and fisheries. *Braz. J. Biol. = Rev. Bras. Biol.*, vol. 68, no. 4 suppl.
- AHMED, M; CHIN, Y.H; GUO, X; ZHAO, X. M. Microwave assisted digestion followed by ICP-MS for determination of trace metals in atmospheric and lake ecosystem , J. Environ. Sci. (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.06.014>
- AKPOR, O. B.; OHIOBOR, G. O.; OLAOLU, T. D. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. **Advances in Bioscience and Bioengineering**. v.2(4), p.37-43, 2014.
- ALBUQUERQUE, R.W. GIANNOTTI, M.; JARDINI, M.G.M.; SILVA, L.R.; QUINTANILHA, J.A. Metodologia de classificação em imagens de satélite de diferentes sensores e com uma única composição colorida para identificação de mudanças de uso do solo. Anais XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, Curitiba, PR, Brasil, 30 de abril a 05 de maio de 2011, INPE p.6858.
- ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution, 2 ed. Ed. Chapman & Hall, New York.
- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M. O.; Geochemistry of natural or antropogenic metals in coastal sediments of the island of Lesvos,Aegean Sea. Environ. Pollut. 2001, 113, 211
- ALVES, M.H; BERNARDO, J.M.; FIGUEIREDO, H.D.; MARTINS, J. P.; PÁDUA, J.; PINTO, P. & RAFAEL, M.T. Directiva-Quadro da Água: Tipologias de rios segundo o sistema A e o sistema B em Portugal. **Actas del III Congreso Ibérico sobre Gestión y Planification del Agua. La Directiva-Marco da Água: realidades y futuros**. Sevilha, 13 a 17 de Novembro. p.347-354, 2002.
- ANGELINI. R., JR PETRERE, M. A model for the plankton system of the Broa reservoir, São Carlos, Brazil. Ecological Modelling v.126, p.131–137, 2000.
- ANTONIO, R.M. Potencial de heterotrofia do reservatório de Barra Bonita (SP) com ênfase na decomposição de polissacarídeos extracelulares de espécies fitoplanctônicas. São Carlos, 2004. Tese (Doutorado)- Universidade federal de São Carlos.
- APHA, American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. Whashington: American Public Health Association, 2002.
- ARCIFA, M. S. ; FROEHLICH, C. G. . Padrões de circulação vertical em dez reservatórios do Estado de São Paulo.. *Ciência e Cultura (SBPC)*, v. 38, n. 4, p. 684-693, 1986.
- ARCOVERDE, G. F. B. ; ALMEIDA, CLÁUDIA MARIA DE ; XIMENES, ARIMATEA DE CARVALHO ; MAEDA, EDUARDO EIJI ; ARAÚJO, LUCIANA SPINELLI DE . Identificação de áreas prioritárias para recuperação florestal com o uso de rede neural de mapas auto-organizáveis. *Boletim de Ciências Geodésicas (Online)* , v. 17, p. 379-400, 2011.
- ARGENTON, E. C. (2004). “Limnologia, balneabilidade e impactos ambientais: uma análise temporal e espacial na represa do Lobo (Broa), Itirapina/ Brotas – SP”.

- Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. São Carlos.
- ARNASON, J. G. & FLETCHER, B. A.. A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. **Environmental Pollution** v. 123, p. 383–391, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**, Ed. Bookman, 4ed, p.763-765. Porto alegre, 2011.
- BAIZE, D., STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the total Environment*, v. 264, p.127– 139. 2001.
- BAGGIO, H., & HORN, A. H. (2010). Teores totais e distribuição dos metais pesados Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos sedimentos de corrente e fundo do rio do Formoso–MG. *Geografias (UFMG)*, 6(1), 107-117.
- BARRETO, N.F.; TIMÓTEO, A.S.; PINHO, Y.K.R DE.; BARRETO, R.V.C, MOREIRA, A.S.N. Forma de descarte de pilhas e baterias de celulares usadas por moradores do município de Campos dos Goytacazes e consciência ambiental quanto ao descarte adequado. *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ*, v.9 n.1, p. 195-205, 2015.
- BARTOLI, G.; PAPA, S.; SAGNELLA, E.; FIORETTO, A. Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physical-chemical characteristics. **Journal of Environmental Management**, v.95, p.S9-S14, 2012.
- BATISTA, A.P.S.; ROMÃO, L.P.C.; ARGUELHOA, M.L.P.M.; GARCIA, C.A.B; ALVES, J.P.H; PASSOS, E.A; ROSA, A.H. Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials**. V.163, p. 517–523, 2009.
- BEGHELLI, F. G. DE S. ; FRASCARELI, D. ; POMPÊO, M. L. M. ; MOSCHINI-CARLOS, V. Trophic State Evolution over 15 Years in a Tropical Reservoir with Low Nitrogen Concentrations and Cyanobacteria Predominance. *Water, Air and Soil Pollution (Dordrecht. Online)*, v. 227, p. 1-15, 2016.
- BEGHELLI, F. G. de S.; SANTOS, A.C. A. dos; URSO-GUIMARAES, M. V.;CALIJURI, M.do C.. Heterogeneidade espacial e temporal de reservatório subtropical e seus efeitos sobre a comunidade de macroinvertebrados bentônicos. *Acta Limnol. Bras.* [online]. 2014, vol.26, n.3, pp. 306-317. ISSN 2179-975X. <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X2014000300010>.
- BELLUTA, IVALDE; JESUS, SILVIO ALEXANDRE DE ; VIEIRA, MÁRCIO PIEDADE ; CORRÊA, NELITA MARIA ; RALL, VERA LÚCIA MORES ; VALENTE, JOSÉ PEDRO SERRA . Water Quality, Organic Loading and Nutrient Loading in the Mouth of Cascata Brook: The Subbasin contribution to Barra Bonita Reservoir (Tietê River - São Paulo (Brazil)). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 9, p. 305-318, 2016.
- BEM, C.C., BRAGA, M.C.B., AZEVEDO, J.C.R. Avaliação do estado trófico de um lago urbano raso. **REGA**. v.10, p.41-50, 2013
- BEVILACQUA, J.E. ILVA, I.S.; LICHTIG, J. MASINI, J.C. . Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009 . Acessado em: 30 Jan. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100005&lng=en&nrm=iso>
- BIANCHI, S. R.; AMAIS, R. S.; PEREIRA, C. D.; SALAZAR, R. F. S.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Evaluation of a Collision-Reaction Interface (CRI) for Carbon Effect Correction on Chromium Determination in Environmental Samples by

- ICP-MS. *Analytical Letters*, v. 45, n. 18, p. 2845-2855, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2012.702176>
- BOTERO, W. G. et al. **Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático.** *Quím. Nova* [online]. v.37, n.6, p. 943-949, 2014.
- BRAMORSKI, L. Avaliação da qualidade do sedimento dos rios Tiête e Piracicaba no compartimento de entrada do reservatório de Barra Bonita, SP. São Carlos, 2004. Dissertação (Mestrado)- Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BRASIL, LEI Nº 12.727, DE 17 DE OUTUBRO DE 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm > Acessado em: 28 jan. 2015.
- BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Relatório ANEEL 2012. Brasília, DF, 2013. 92 p. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/downloads/livros/Relatorio_Aneel_2012.pdf> Acessado em: 28 jan. 2015.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 357. **Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional.** Brasília (DF): Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 17 de março de 2005.
- BUENO, GW., MARENGONI, NG., GONÇALVES-JÚNIOR, AC., BOSCOLO, W.R. & TEIXEIRA, RA. 2008. Estado trófico e bioacumulação do fósforo total no cultivo de peixes em tanques-rede na área aquícola do reservatório de Itaipu. *Acta Sci. Biol. Sci.*, v. 30, no. 3, p. 237-243.
- BULUT, V.N.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SENTURK, H.B.; SOYLAK, M.; ELCI, L. & TUFEKCI, M. A multi-element solid- phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD- 2000. **Journal of Hazardous Materials**, v.146, p.155–163, 2007.
- BURTON, G.A. et al. Field validation of sediment zinc toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, p.541-553. 2005.
- BUZELLI, G. M.; CUNHA-SANTINO, M. B. Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita (SP). *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 186-205, 2013.
- CAETANO, M.; MADUREIRA, M.; VALE, C. Metal remobilization during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air, and Soil pollu.* v.143,p.23–40. 2003.
- CALEFFI, S. Impacto do Uso de Sulfato de Cobre sobre o Zooplâncton na Represa Guarapiranga. In: ESPÍNDOLA, E. L. G.; PASCHOAL, C. M. R. B.; ROCHA, O.; BOHRER, M. B. C.; OLIVEIRA NETO, A. L. (Eds.). *Ecotoxicologia: perspectivas para o Século XXI*. São Carlos: RiMa, 2000.
- CALIJURI, M. do C. DOS SANTOS, A.C.A. JATI, S. Temporal changes in phytoplankton community structure in a tropical and eutrophic reservoir (Barra Bonita, SP, Brazil). **Journal of Plankton Research**. Pag. 617-634, 2002.
- CALLENDER, E. Heavy metals in the environment- historical trends. In: Lollar, B. S. **Treatise on geochemistry- Environmental Geochemistry**. Espanhã: Elsevier Pergamon. V.9, p.67-105, 2004.
- CAMPOS, M.C.C. Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. *Ambiência Guarapuava* (PR) v.6 n.3 p.547 – 565.
- CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomassa microbiana. **Revista Latinoamericana de Microbiología**. V.42, p.131-143, 2000.

- CARDOSO SILVA, S. **Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro Mairiporã- São Paulo): histórico por meio da geocronologia do ^{210}Pb , biodisponibilidade e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos.** 166p. Tese (Doutorado) - Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia, 2013.
- CARDOSO-SILVA, S. NISHIMURA, P. Y.; PADIAL, P. R.; MARIANI, C. F.; MOSCHINI-CARLOS, V.; POMPEO, M. L. M. Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings. **Bioikos**, Campinas, v. 28, p.31-43, 2014.
- CARDOSO-SILVA, S.; FERREIRA, P. A. L. ; MOSCHINI-CARLOS, V. ; FIGUEIRA, R. C. L. ; POMPEO, M. L. M. . Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). *Environmental Earth Sciences (Print)*, v. 75, p. 1-16, 2016b.
- CARDOSO-SILVA, S.; SILVA, D. C. V. R. ; LAGE, F. ; ROSA, A. H. ; MOSCHINI-CARLOS, V. ; POMPEO, M. L. M. . 'METALS IN SEDIMENTS: BIOAVAILABILITY AND TOXICITY IN A TROPICAL RESERVOIR USED FOR PUBLIC WATER SUPPLY'. *Environmental Monitoring and Assessment (Dordrecht. Online)*, 2016a.
- CARDOSO-SILVA, Sheila; FERREIRA, Teresa and POMPEO, Marcelo Luiz Martins. Diretiva Quadro D'Água: uma revisão crítica e a possibilidade de aplicação ao Brasil. **Ambient. soc.** [online]. 2013, vol.16, n.1, pp. 39-58. ISSN 1809-4422.
- CARVALHO, A. M. et al. Programa de sensibilização da sociedade civil sobre o uso e preservação de águas do Rio Paraíba do Sul no município de Campos dos Goytacazes/RJ. *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego*, v.1 n.2, p. 55-63, 2007.
- CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J.. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* [online]. 2001, vol.25, n.2, pp.509-514. ISSN 0100-0683. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832001000200026>.
- CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME EPC-98E). 35 p.
- CEIVAP. Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Dados gerais. Acessado em: 18 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/geoambientais.php>>
- CELERE, Marina Smidt et al . Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro , v. 23, n. 4, p. 939-947, Apr. 2007 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2007000400021&lng=en&nrm=iso>. access on 18 Mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X2007000400021>.
- CEPAGRI. Clima dos Municípios Paulistas. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outrasinformacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 18 de janeiro 2016.
- CHAPMAN, P. M; WANG, F.; ADAMS, W. J.& GREEN A. Appropriate Applications of Sediment Quality Values for Metals and Metalloids. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 22, 1999 : 3937-3941
- CHAPMAN, P. M; WANG, F.; ADAMS, W. J.& GREEN A. Appropriate Applications of Sediment Quality Values for Metals and Metalloids. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 22, 1999 : 3937-3941

- CIS- Common Implementation Strategy For The Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document N° 7. **Monitoring under the Water Framework Directive**. p.153, 2003a.
- CIS- Common Implementation Strategy For The Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document N° 10. **River and Lakes Guidance on Typology, Reference Conditions and Classification Systems**. P.94, 2003b.
- CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S.; GODOY, L. H.; FERNANDES, A. M.; PEDRAZZI, F. J. M. Influência sazonal no transporte específico de metais totais e dissolvidos nas águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba (SP). **Geochimica Brasiliensis**. 2015.
- CORDOVIL, Mirela Cristina de Oliveira et al. **Análise espacial e quimiométrica da distribuição de espécies metálicas em solos alagáveis e não alagáveis da Bacia do Médio Rio Negro, Amazônia**. Quím. Nova [online]. v.37, n.5, p.770-775, 2014.
- CORVALAN, Susana Belén; GARCIA, Gilberto José. AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA APA CORUMBATAI SEGUNDO CRITÉRIOS DE ERODIBILIDADE DO SOLO E COBERTURA VEGETAL. Geociênc. (São Paulo), São Paulo, v. 30, n. 2, 2011 . Disponível em <http://ppegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-90822011000200010&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 23 maio 2016.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil: GEOBANK. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geobank.website.inicial?p_webmap=N> Acessado em: 24 de maio de 2016.
- CUNHA, D. G. F. et al. **Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005–2009)**. São Carlos: Scielo, v.18, 2013.
- CUNHA, D. G. F.; BOTTINO, F.; CALIJURI, M do C. Land use influence on eutrophication-related water variables: case study of tropical rivers with different degrees of anthropogenic interference.. São Carlos: Acta Limnologica Brasiliensis, p.10, 2010. Disponível em: <<http://www.ablimno.org.br/doi/10.4322/actalb.02201005.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2015.
- CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.
- DAMASCENO, A.F., SANTOS, A.C.A., COSTA, A.F., BHERING, B.G., ARRUDA, E.M., CAMARGO, F., MYLONAS, G.F., FRANCA, G.C., FERNANDES, M.G., SOUZA, S.R. Observatório do Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Sorocaba e Médio Tietê: um Projeto de Extensão Desenvolvido na UFSCar, Campus Sorocaba. Rev. Cult. e Ext. USP, São Paulo, n. 12, p.109-123, nov. 2014.
- DE JONGE, M.; DREESEN, F.; PAEPE, J.; BLUST, R. & BERVOETS, L. Do Acid Volatile Sulfides(AVS) Influence the Accumulation of Sediment-Bound Metals to Benthic Invertebrates under NaturalField Conditions? Environ. Sci. Technol. v.43, p. 4510-4516. 2009.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qPyfKsSP8fUC&oi=fnd&pg=PA6&dq=microscopia+eletronica+de+varredura&ots=PRaL9jiFUK&sig=SuJZ_coFBRA_dv7sai_2A9OWfh4#v=onepage&q=microscopia+eletronica+de+varredura&f=false>. Acesso em: 22 jan. 2016.

- DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). *Environ Monit Assess.*, 179, p. 371–388. 2011
- DO CARMO, M.S.; BOAVENTURA G.R.; ANGÉLICA, R.S. (2003) Estudo Geoquímico de Sedimentos de Corrente da Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF. *Geochim. Brasil.* 17(2):106-120.
- DUARTE LC, JUCHEN PL, PULZ GM, BRUM TM, CHODUR N, LICCARDO A. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências.* 2003;30(2):3-15.
- EC- European Commission. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 **Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy**. Official Journal 22 December 2000 L 327/1. European Commission, Brussels. 2000
- ECKENFELDER JR.; W. W. *Industrial Water Pollution Control* 1989, McGraw-Hill, 2ed., 400p
- EDERBORN, H.M. Rapid detection of bioavailable heavy metals in sediment porewaters using acid-volatile sulfide gel probes. *Environ Geol*, v.47, p.660–669, 2005.
- EMBRAPA – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Serviço de Produção de Informação, 412 p., 1999.
- _____, Bioma Cerrado. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_2_10112005101955.html> Acessado em: 23 de maio de 2016.
- _____, Cambissolos Háplicos. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn1sf65m02wx5ok0liq1mqzx3jrec.html. Acessado em: 23 de maio de 2016.
- _____, Latossolo Vermelho- Amarelo. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_mata_sul_pernambucana/arvore/CONT000gt7eon7k02wx7ha087apz2axe8nfr.html. Acessado em: 23 de maio de 2016.
- _____, Latossolo Vermelho. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html. Acessado em: 23 de maio de 2016.
- _____, Neolossolo Quartzarênicos. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn230xho02wx5ok0liq1mqarta66.html. Acessado em: 23 de maio de 2016.
- _____, Zoneamento das sub-bacias hidrográficas do Sistema Cantareira utilizando SIG e 2011.
- ESCUADERO, L.A.; BLANCHET, A.J.SOMBRA, L.L.; SALONIA, J.A. GASQUEZ, J.A. Determination of the total and extractable fraction of Ni in lake sediments and natural waters of San Luis (Argentina) by FAAS using a simple solid phase extraction system. *Microchemical Journal* 116 (2014) p.92–97
- ESTEVES, F.A. **Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 3ed. P.323-324, 2011b.
- ESTEVES, F.A. **Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência. 3ed. P.347, 2011a.
- FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; MOZETO, A. A.& FADINI, P. S. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p.1618-1628, 2011.
- FANG, T.; LI, X. & ZHANG, G. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 61, p. 420–431, 2005.

- FERRAZ, A. V. & POGGIANI, F. Biomassa, nutrientes e metais pesados em raízes de eucaliptos adubados com diferentes lodos de esgoto. *Cerne*, Lavras, v. 20, n. 2, p. 311-320, 2014.
- FIGUEIRA, R. C. L. 2000. **Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil**. Tese (doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.
- FONSECA, M.F. MATIAS, L.F. ANÁLISE DO USO DA TERRA E DO COMPONENTE CLINOGRÁFICO POR MEIO DE GEOPROCESSAMENTO: O ENTORNO DO RESERVATÓRIO DE SALTO GRANDE – SP. *Bol. geogr.*, Maringá, v. 32, n. 3, p. 48-60, set.-dez., 2014.
- FRANCO, R. A. M.; HERNANDEZ, F. B. T. Qualidade da água para irrigação na microbacia do Coqueiro, Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 6, p. 772–780, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662009000600016>
- FRASCARELI, D.; BEGHELLI, BEGHELLI, F. G. DE S.; DA SILVA, S.C.; MOSCHINI-CARLOS, V. Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Itupararanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. *Revista Ambiente & Água*, v. 10, p. 771-781, 2015.
- FREITAS, L.D. Heterogeneidade espacial e temporal do zooplâncton em sistemas lóticos e lênticos da bacia hidrográfica do Lobo (Itirapina, Brotas – SP). Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**. V.92, p.407–418, 2011.
- FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. da. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6b, p. 1081-1085, Dec. 2002 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700007&lng=en&nrm=iso>. access on 15 Feb. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000700007>.
- G1 São Paulo. Alckmin diz que ligação do Cantareira com Paraíba pode levar 18 meses. Acessado em: 18 de janeiro de 2016. Disponível em: <http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2014/03/alckmin-diz-que-ligacao-do-cantareira-com-paraiba-pode-levar-18-meses.html>
- G1 São Paulo. Ilha de vegetação flutua em represa e assusta moradores de Itirapina, SP. Acessado em: 03 de fevereiro de 2016. Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2016/01/ilha-de-vegetacao-flutua-em-represa-e-assusta-moradores-de-itirapina-sp.html>
- GALVAO, J.;BERMANN, C. Crise hídrica e energia: conflitos no uso múltiplo das águas. *Estud. av.* [online]. 2015, vol.29, n.84, pp. 43-68. ISSN 1806-9592. **Geochimica Brasiliensis** v.29(1). p.35-44, 2015
- GIANNI, A.; PINTO-COELHO, R.M.; OLIVEIRA, S.J.M.; PELLI, A. Ciclo sazonal de parâmetros físicos-químicos da água e a distribuição horizontal de nitrogênio e fósforo no reservatório da Pampulha (Belo Horizonte, MG, Brasil). *Ciências e Cultura*. V.40, p.69-77. 1988.
- GIRON, A. K.S. Variação Sazonal e migração vertical da comunidade zooplantônica (exceto Rotífera) no reservatório de Itupararanga, Votorantim, São Paulo. Dissertação (mestrado) Ufscar Sorocaba, p.115, 2013.
- GONÇALVES JR, A. C.; POZZA, P. C.; NACKE, H.; LAZZERI, D. B.; SELZLEIN, C.; CASTILHA, L. D. Homogeneização e níveis de metais em dejetos provenientes da

- bovinocultura de leite. *Acta Scientiarum Technology*, v. 29, p. 213-217, 2007.
<http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v29i2.712>
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Governo assina autorização para obra de interligação Jaguari-Atibainha. Acessado em: 18 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.saopaulo.sp.gov.br/spnoticias/lenoticia2.php?id=242732>>
- GROTZINGER, J. & JORDAN, T. H., 2013. Para Entender a Terra. Tradução Rualdo Menegat, 6 ed. – Porto Alegre: bookman, 656 p.: il.
- HAMMER, O. & HARPER, D.A.T. 2006. *Paleontological Data Analysis*. Blackwell.
- HENRY, R., NUNES, M. A., MITSUKA, P. M., LIMA, N., & CASANOVA, S. M. C. (1998). Variação espacial e temporal da produtividade primária pelo fitoplâncton na represa de Jurumirim (rio Paranapanema, SP). *Revista Brasileira de Biologia*, 58, 571-590.
- HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, Amsterdam, v.59, n.3, p.279–304, 2005.
- HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D.M.S.; SOUZA, E.C.P.M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário santos – São Vicente. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 10-19, 2008.
- HUERTOS, E. G. & BAENA, A. R. **Contaminación de suelos por metales pesados. Revista de la sociedade espanola de mineralogia**, v.10, p. 48-60, 2008.
- IAEA- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY- **Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and traces elements**. 2003 (IAEA-TECDOC-1360).
- imagens orbitais: o caso da bacia do Reservatório Atibainha. Acessado em: 03 de agosto de 2016. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/57238/1/017-11.pdf> >
- in Metal-Polluted Sediments from Lake Taihu, China. **Arch Environ Contam Toxicol**, v.60, p.565–575.
- JIHONG, B.; HUIHUI, C.; YIPING, X.; JINMIAO, Z.; ZIJIAN, W. Ecological Risk of Interstitial Water Heavy Metals and Toxicity Characterization of Surface Sediments in Branches of Liaohe River. **Asian Journal of Ecotoxicology**. v.9 ed.1,p.24-34, 2014.
- JUNIOR-SOUZA. D.I.D. A DEGRADAÇÃO DA BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL. *ENGEVISTA*, v. 6, n. 3, p. 99-105, 2004.
- KABATA-PENDIAS A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, FL: CRC Press; 2011.
- KAMIMURA, C.T., OLIVEIRA, R., QUINTANILHA, S.C., LIMA, E.S., FERREIRA, R.M., NERY, V.L.H. Possibilidades de reuso de efluentes gerados na suinocultura visando à economia de água e fertilizantes químicos. *Atas de Saúde Ambiental - ASA* (São Paulo, Online), Vol.3 N.2, p. 74-79, Ago. 2015. ISSN: 2357-7614
- KIMMEL, B.L.; LIND, O.T. & PAULSON, L.J. Reservoir primary production. p. 133-194, In: THORTON, K.W.; KIMMEL, B.L. & PAYNE, F.E. (Eds), **Reservoir limnology: ecological perspectives**, Wiley Interscience, 1990.
- KIMMEL, B.L.; LIND, O.T. & PAULSON, L.J. Reservoir primary production. p. 133-194, In: THORTON, K.W.; KIMMEL, B.L. & PAYNE, F.E. (Eds), *Reservoir limnology: ecological perspectives*, Wiley Interscience, 1990.
- KÖPPEN, W. **Climatologia**. México: Fondo de Cultura Económica, 1948. 478 p.
- KOROLEFF, M. Determination of nutrients. In: Grasshoff, K. (ed). *Methods of sea water analysis*. Verlag Chemie Weinhein, p. 117-181, 1976.
- KRAUSKOPF, K.B. Introdução à geoquímica. São Paulo : Ed. Polígono : Ed. USP, 1972.

- LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento.** 238f. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) – Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, São Paulo, 2004.
- LEGENDRE, P. & LEGENDRE, L. *Numerical Ecology.* Amsterdam: Elsevier Science. P.853, 1998.
- LEITE, M. A. ; ESPINDOLA, E. L. G. ; DORNFELD, C. B. . Quantificação de metais na água do Reservatório de Salto Grande (Americana - SP). In: Espindola, E.L.G.; Leite, M.A.; Dornfeld, C.B.. (Org.). Reservatório de Salto Grande (Americana-SP): caracterização, impactos e propostas de manejo. São Carlos - SP: Rima Editora, 2004, v. , p. 55-70.
- LEITE, M.A. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e concentrações de metais na água, plancton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana-SP. São Carlos, 2002. 199p. Tese (doutorado)- Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LEITE, M.A. Variação temporal e espacial da taxa de sedimentação Reservatório de Salto Grande (Americana-SP) e a influência sobre as características limnológicas do sistema. São Carlos, 1998. 170p. Dissertação (mestrado)- Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LEITE, MA. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentrações de metais na água, plancton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana-SP. São Carlos, 2002.199p. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo.
- LÓPEZ, PILAR ; LÓPEZ-TARAZÓN, JOSÉ A. ; CASAS-RUIZ, JOAN P. ; POMPEO, MARCELO ; ORDOÑEZ, JAIME ; MUÑOZ, ISABEL . Sediment size distribution and composition in a reservoir affected by severe water level fluctuations. *Science of the Total Environment*, v. 540, p. 158-167, 2016.
- LOSKA, K.; WIECHUA, D.; BARSKA, B.; CEBULA, E. & CHOJNECKA, A. P. J. *Environ. Studies*, v. 12, p. 187–192. 2003.
- LUOMA, S. N. & RAINBOW, P. S. **Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and lateral management.** Cambridge: Cambridge University. P.573, 2008.
- MACÊDO, L. S.; MORRIL, W. B. B. Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: revisão da literatura. *Tecnologia & Ciência Agropecuária*, v. 2, p. 2-38, 2008.
- MADUREIRA, J.B., ATENCIO, D. MCREATH, I. Minerais e Rochas: Constituintes da Terra Sólida. In: TEIXEIRA et al., *Decifrando a Terra.* São Paulo: Oficina de Textos, 2000.
- MAIER, M. H. Limnologia de reservatórios do sudeste do Estado de São Paulo, Brasil II. Circulação e estratificação da água. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 1, n. 12, p. 11-43, 1985. Acessado em: 03 de fevereiro de 2016. Disponível em: <http://www.pesca.sp.gov.br/sumario_12_1.htm>
- MARIANI C.F. & POMPÊO M. 2008. Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment, Rio Grande Reservoir, Brazil. ***Journal of Soils and Sediments***, 8:284-288.
- MASON, B. *Principios de geoquímica.* Barcelona : Ed. Omega, 1960.
- MASUTTI, M.B. Distribuição e efeitos de cromo e cobre em ecossistemas aquáticos: uma análise laboratorial e “In Situ” (experimentos em micro e mesocosmos)/Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
- MEDEIROS P.R.P., SANTOS M.M., CAVALCANTE G.H., MAGALHÃES, E.M.M. Comportamento da turbidez e material em suspensão, em um rio com vazão regularizada por sistema de barragens em cascata: Rio São Francisco (NE, Brasil).

- MEDEIROS P.R.P., SANTOS M.M., CAVALCANTE G.H., SOUZA W.F.L., SILVA W.F. 2014. Características ambientais do Baixo São Francisco (AL/SE): efeitos de barragens no transporte de materiais na interface continente-oceano. *Geochimica Brasiliensis*, **28**(1):65-78.
- MEDEIROS, G.R. Desenvolvimento e distribuição de espécies de macrófitas aquáticas em áreas alagadas da represa do Lobo-Broa (UHE Carlos Botelho) em função ao estado trófico. Dissertação (Mestrado) Programa de pós graduação universidade federal de São Carlos, 98f, 2011.
- MEGURO, M. **Métodos em Ecologia**. São Paulo. Apostila de Metodologias para a disciplina BIE - 321 Ecologia Vegetal - Instituto de Biociências, USP, p. 117, 2000.
- MENDÉZ-FERNÁNDES. L.; DE JONGE, M.; BERVOETS, L. Influences of sediment geochemistry on metal accumulation rates and toxicity in the aquatic oligochaete *Tubifex tubifex*. **Aquatic Toxicology**, v.157 p.109–119, 2014.
- MME. Ministério de Minas e Energia. SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E MORTATTI, Jefferson; HISSLER, Christophe e PROBST, Jean-Luc. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do Rio Tietê. Geol. USP, Sér. cient. [online]. 2010, vol.10, n.2 [citado 2016-02-10], pp. 3-11 . Disponível em: <http://papegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-874X2010000200001&lng=pt&nrm=iso>. ISSN 1519-874X. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X2010000200001>.
- MOSCHINI-CARLOS, V. PEDRAZZI, F.J.M. CONCEICAO, F.T. POMPEO, M. Qualidade da água do reservatório de Itupararanga (Bacia do Alto Sorocaba - SP) gradiente espacial vertical. Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, 23 a 28 de Setembro de 2007, Caxambu – MG.
- MOSCHINI-CARLOS, V., BORTOLI, S., PINTO, E., NISHIMURA, P.Y., FREITAS, L.G., POMPÊO, M.L.M. and DORR, F. 2009. Cyanobacteria and Cyanotoxin in the Billings Reservoir (São Paulo, SP, Brazil). **Limnética**, vol. 28, p. 273-282.
- MOSCHINI-CARLOS, Viviane; POMPEO, Marcelo Luiz Martins; LOBO, Felipe de Lucia and MEIRELLES, Sergio Tadeu. **Impact of coal mining on water quality of three artificial lakes in Morozini River Basin (Treviso, Santa Catarina State, Brazil)**. Acta Limnol. Bras. [online]. v.23, n.3, p. 271-281, 2011.
- MOTTA-JUNIOR, J.C., GRANZINOLLI, M.A.M. & DEVELEY, P.F. 2008. Birds of the Estação Ecológica de Itirapina, State of São Paulo, Brazil. **Biota Neotrop**. vol. 8, no. 3, Jul./Set. 2008.
- MUDROCH. A; MACKNIGHT, S.D- **Handbook Of Techniques For Aquatic Sediments Sampling**- CRC, U.S., 2ed,1991.
- MYERS, N., MITTERMEIER, R.A., MITTERMEIER, C.G., DA FONSECA, G.A.B., KENT, J. 2000. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* 403:853-858.
- NASCIMENTO, M.R.L., MOZETO, A.A. 2008. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tiete River basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v.17,n.3, p.269 -278. <http://dx.doi.org/10.1080/15320380802006996>
- NAVARRO, E.; BACARDIT, M.; CAPUTO, L.; PALAU, T. & Armengol, J. Limnological characterization and flow patterns of a three-coupled reservoir system and their influence on *Dreissena polymorpha* populations and settlement during the stratification period, *Lake and Reservoir Management*, v.22(4), p.293-302, 2006.
- NISHIMURA, P.Y.; MOSCHINI-CARLOS, V. POMPÊO, M. A represa Billings e as captações de água bruta. II Congresso Estadual de Comitês de Bacias Hidrográficas (2010). Acessado em: 16 de jan. 2016. Disponível em:<

- http://www.ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=163&Itemid=462>
- NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A. NORDBERG, M. FRIBERG, L.T. (Ed.) Handbook on the toxicology of metals. 3. Ed. Amsteden: Elsevier, 2007. 995p.
- OKSANEN, J.F. GUILLAUME BLANCHET, ROELAND KINDT, PIERRE LEGENDRE, R. B. O'HARA, GAVIN L. SIMPSON, PETER SOLYMOS, M. HENRY H. STEVENS AND HELENE WAGNER (2011). vegan: Community Ecology Package. R package version 1.17-6. <http://CRAN.R->
- PÁDUA, J. (coord.) Manual para a Avaliação da Qualidade Biológica da Água em Lagos e Albufeiras segundo a DQA - Protocolo de Amostragem e análise para o Fitoplâncton. INAG, I.P. p. 67, 2009.
- PEDRAZZI, F.J.M.; CONCEIÇÃO, F.T.; SARDINHA, D.S.; MOSCHINI-CARLOS, V.; POMPEO, M. Spatial and Temporal Quality of Water in the Itupararanga Reservoir, Alto Sorocaba Basin (SP), Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v.5, p.64-71, 2013.
- PEREIRA, J.C. et al. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. Quím. Nova [online]. 2007, vol.30, n.5, pp. 1249-1255. ISSN 1678-7064.
- PEREIRA, R.M. Minerais de metais e elementos raros associados ao Granito Desemborque, São Paulo.
- PERIOTTO, NA., TUNDISI, JG. Ecosystem Services of UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa): a new approach for management and planning of dams multiple-uses. **Braz. J. Biol.**, vol. 73, no. 3, p. 471-482, 2013.
- PINHEIRO, Cyntia Helena Ravena e SIGOLO, Joel Barbujianni. Metais pesados e a dinâmica lacustre no Parque Ecológico do Tietê - Centro de Lazer Engenheiro Goulart - RMSP. Geol. USP, Sér. cient. [online]. 2006, vol.6, n.1, pp. 29-39. ISSN 1519-874X.
- PLANO DE SANEAMENTO IGARATÁ. Disponível em: http://www.saneamento.sp.gov.br/PMS/UGRHI02/PMS_IGARATA.pdf Acesado em: 03 de agosto de 2016.
- POMPÊO, M. & MOSCHINI-CARLOS, **Macrófitas aquáticas e perifíton- aspectos ecológicos e metodológicos**. São Carlos, Rima. P.134p, 2003.
- POMPÊO, M. Monitoramento e manejo de Macrófitas aquáticas. **Oecol. Bras.** v.12(3). p.406-424, 2008.
- POMPÊO, M.L.M.; PADIAL, P.R.; MARIANI, C.F.; CARDOSO-SILVA, S.; MOSCHINI-CARLOS, V.; SILVA, D.C.V.R.; PAIVA, T.C.B.; BRANDIMARTE, A.L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis** v.27, p.104-119, 2013.
- PRADO, R.B., NOVO, E.M.L.M. Modeling pollution potential input from the drainage basin into Barra Bonita reservoir, São Paulo – **Brazil. Braz. J. Biol.**, 2015, vol. 75, no. 2, p. 314-323, 2015. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/bjb/v75n2/1519-6984-bjb-75-2-314.pdf>> Acessado em: 20 de agosto de 2015.
- PRICA, M.; DALMACIJA, B.; RONCEVIC, S.; KRCCMAR, D.& BECELIC; M. A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the total environment*, v. 389, p. 235 – 244. 2008.
- PRICA, M.; DALMACIJA, B.; RONCEVIC, S.; KRCCMAR, D.& BECELIC; M. A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the total environment*, v. 389, p. 235 – 244. 2008.

project.org/package=vegan

- QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. Tese (doutorado)- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RAMALHO, JAIR FELIPE GARCIA PEREIRA; AMARAL SOBRINHO, NELSON MOURA BRASIL DO; VELLOSO, ARY CARLOS XAVIER. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, July 2000. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2000000700002&lng=en&nrm=iso>. access on 14 Apr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2000000700002>.
- RIBEIRO, G. M.; MAIA, C. E; MEDEIROS, J. F. de. Uso da regressão linear para estimativa da relação entre a condutividade elétrica e a composição iônica da água de irrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.9, p.15-22,2005.
- RODGHER, S. et al. Limnological and ecotoxicological studies in the cascade of reservoirs in the Tietê river (São Paulo, Brazil). *Braz. J. Biol.* [online]. 2005, vol.65, n.4, pp. 697-710. ISSN 1678-4375.
- ROSADO, D.; USEROA, J; MORILLO, J. Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere* 153 (2016) p.10-17.
- ROVEDA, L.F.; CUQUEL, F.L.; MOTTA, A. C. V.; MELO, v.de F. **Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta**. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* [online]. vol.18, n.8, p. 819-825, 2014.
- SALAZAR, R. F. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; IZÁRIO FILHO, H. J. Evaluation of sample preparation methods and optimization of nickel determination in vegetable tissues. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, n. 1, p. 241-248, 2011a. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000100022>
- SALLES, M.H.D; CONCEIÇÃO, F. D; ANGELUCCI, V. A; PEDRAZZI, F. J. M; CARRA, T.A; MONTEIRO, G.F; SARDINHA, D. S; NAVARRO, G.R.B; Avaliação simplificada de impactos ambientais na bacia do Alto Sorocaba (SP). **Revista de Estudos Ambientais**, v.10, n.1, p. 6-10, 2008.
- SANCHES, A.L. Análise de risco ecológico para o diagnóstico de impactos ambientais em ecossistemas aquáticos continentais tropicais. Dissertação (Mestrado) – Ecologia de engenharia de São Carlos, USP, São carlos, Brasil.
- SANTANA, Genilson Pereira; BARRONCAS, Priscila de Souza Rosa. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM). *Acta Amaz.*, Manaus, v. 37, n. 1, p. 111-118, 2007. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0044-59672007000100013&lng=en&nrm=iso>. access on 18 Mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672007000100013>.
- SANTOS, I.C.DE A.S.; MONTEIRO, L.P.C. MAINIER. F.B. Tratamento de efluentes aquosos contendo Cádmio, Chumbo e Cobre, a partir da técnica de eletrodeposição. *Revista Augustus*. v. 20, n. 40 (2015).
- SANTOS, ISAAC R.; SILVA-FILHO, E. V.; SCHAEFER, C. E.G.R.; ALBUQUERQUE-FILHO, M. R. & CAMPOS, L S. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin* 50 (2005) 185–194.
- SANTOS, M.L.S.; BORDALO, A.O.; PEREIRA, J.A.R.; CHIRA, P.C.; ALVES, I.C.C.; SODRÉ, S.S.V. Influência da expansão urbana na qualidade da água em reservatório da região Amazônica (Belém, Pará). **Bol. Téc. Cient. Cepnor**, v. 13, n. 1, p: 15 - 22, 2013.

- SÃO PAULO. 1983. Decreto Estadual N. 20.960, de 8 de junho de 1983, que cria a Área de Proteção Ambiental Corumbataí-Botucatu-Tejupá. Imesp, Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo.
- SARAIVA, V. K., NASCIMENTO, M. R. L., PALMIERI, H. E. L., & JACOMINO, V. M. F. (2009). Avaliação da qualidade de sedimentos-estudo de caso: sub-bacia do ribeirão Espírito Santo, afluente do rio São Francisco. *Química Nova*, 32(8), 2009.
- SAVOSKIN, M. V.; YAROSHENKO, A. P.; WHYMAN, G. E.; MYSYK, R. D. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 67, Issue 5-6, p. 1127-1131.
- SCHIAVON, M. A.; REDONDO, S. U. A.; YOSHIDA, I. V. P.. Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto. *Cerâmica*, São Paulo , v. 53, n. 326, p. 212-217, June 2007 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132007000200017&lng=en&nrm=iso>. access on 23 May 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132007000200017>.
- SHAFIE, N. A.; ARIS, A. Z.; ZAKARIA, M. P.; HARIS, H.; LIM, W.Y. & ISA, N. M. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 48, p.182–190, 2013.
- SIGG, L.; BEHRA, R. Speciation and bioavailability of trace metals in freshwater environments. In: A.S. Sigel, H.; Sigel, R.; (Ed). *Metal ions biological systems*. Taylor&Francis Group, v.44, p.47-73, 2005.
- SILVA, J.M.C. & BATES, J.M. Biogeographic patterns and conservation in the South American Cerrado: a tropical savanna hotspot. **BioScience**. Vol.52(3), p. 225-233, 2002.
- SILVA, M.L. S.; VITTI, G.C.; TREVIZAM, A.R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.42, n.4, p.527-535, 2007.
- SILVA, V.; PEREIRA, J.L.; GONÇALVES, F.; KEIZER, I.J.; ABRANTES, N. Efeitos dos fogos florestais nos sistemas aquáticos. *CAPTAR*, v.6(2): p.68-77, 2016.
- SILVÉRIO, P. F. 2003. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos – USP.
- SIQUEIRA, G.W. APRILE, F. Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém – PA. vol. 43(1), p.51 – 62, 2013.
- SISINNO, Cristina L. S.; MOREIRA, Josino Costa. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro , v. 12, n. 4, p. 515-523, Dec. 1996 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X1996000400010&lng=en&nrm=iso>. access on 18 Mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X1996000400010>.
- SMITH, Welber Senteio; ESPINDOLA, Evaldo Luis Gaeta; ROCHA, Odete. Environmental gradient in reservoirs of the medium and low Tietê River: limnological differences through the habitat sequence. *Acta Limnol. Bras.*, Rio Claro , v. 26, n. 1, p. 73-88, Mar. 2014 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2179-975X2014000100009&lng=en&nrm=iso>. access on 11 Apr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X2014000100009>.

- SNAPE, I.; SCOLLER, R.C.; STARK, S.C.; STARK, J.; RIDDLE M.J. & GORE, D.B. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere* 57 (2004) 491–504.
- SODRÉ, F.F.; COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C, LENZI, E. Variações na Biodisponibilidade do Cobre em Solo Tratado com lodo de Esgoto Enriquecido com o Metal. *Revista Virtual de Química*, V. 6, N. 5, 2014.
- SOUZA, V.A.; WASSERMAN, J.C. Distribution of heavy metals in sediments of a tropical reservoir in Brazil: Sources and fate. *Journal of South American Earth Sciences* 63 (2015) p.208-216.
- STRASKRABA, M. and TUNDISI, J.G. 1999. Guidelines for lake management. Reservoir water quality management. São Carlos/SP, Brazil: ILEC, UNEP, vol. 9, 238 p.
- SUNDARAY, S.K.; NAYAK, B.B.; LIN, S.; BHATTA, D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. **J. Hazard. Mater.**, v.186 p. 1837–1846, 2011.
- TANIWAKI, R. H.; ROSA, A. H.; CALIJURI, M. do C.; MOSCHINI-CARLOS, V. Variação Espacial e da biomassa fitoplânctônica no reservatório de Itupararanga (São Paulo, Brasil). *HOLOS Environment*, v.11, p.170, 2011.
- TANIWAKI, R. H.; ROSA, A. H.; LIMA, R.; MARUYAMA, C. R.; SECCHIN, L. F.; CALIJURI, M. do C.; MOSCHINI-CARLOS, V. A influência do uso e ocupação do solo na qualidade e genotoxicidade da água no reservatório de itupararanga, São Paulo, Brasil. 3. ed. Piracicaba: **Interciência**, p.6, 2013.
- TEIXEIRA, TOLEDO, FAIRCHILD e TAIOLI - Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.
- THORTON, K. W.; KIMMEL, B. L.; PAYNE, F. E. Perspectives on Reservoir Limnology. In: THORTON, K. W.; KIMMEL, B. L.; PAYNE, F. E. (Eds.). *Reservoir limnology: ecological perspectives*. New York: Wiley-Interscience, 1990.
- TOMLINSON, D. L., WILSON, J. G., HARRIS, C. R., & JEFFREY, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1), 566.
- TONISSI, F.B. Avaliação ecotoxicológica do reservatório de Salto Grande, Americana (SP), como subsídeo para análise da qualidade ambiental do sistema. Dissertação (mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo. 1999.
- TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM. Acessado em: 13 de junho de 2016. Disponível em:
<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf/e5341ed6-cc72-47f1-b3a4-eca894a2cb80>
- TUNDISI, J. G., Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Revista Estudos Avançados**, 2008.
- TUNDISI, J.G. Represa do paraná superior: Limnologia e bases científicas para o gerenciamento. Conferencia de Limnologia, La Plata, 1993. Acessado em: 30 de janeiro de 2016. Disponível em: < http://produccionbovina.com.ar/libros_on_line/28-Limnologia-1993.pdf#page=36>
- TUNDISI, J.G., MATSUMURA-TUNDISI, T., TUNDISI, J.E.M., BLANCO, F.P., A.B.E, D.S., CONTRI CAMPANELLI, L., SIDAGIS GALLI, G., SILVA, V.T., & LIMA, C.P.P. A bloom of cyanobacteria (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa) reservoir: a consequence of global change?. *Braz. J. Biol.*, São Carlos, v. 75, n. 2, p. 507-508, Acessado em: 18 de jan. de 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-69842015000200040&lng=en&nrm=iso>.

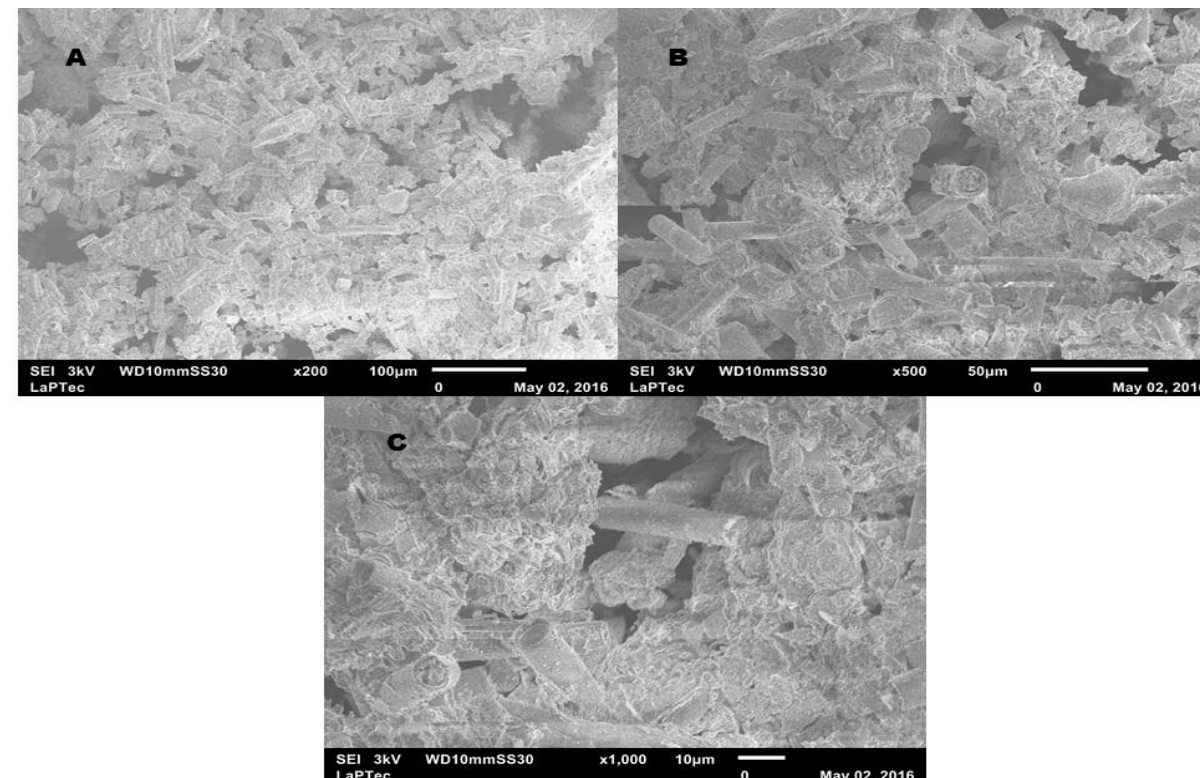
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ARANTES JUNIOR, J.D.; TUNDISI, J.E.M.; MANZINI, N.F.; DUCROT, R. The response of Carlos Botelho (lobo-Broa) reservoir to the passage of cold fronts as reflected by physical, chemical and biological variables. **Braz. J. Biol.**, v.64, n.1, p.177-186, 2004.
- TUNDISI, J.G.*; MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNDISI, JEM. Reservoirs and human well being: new challenges for evaluating impacts and benefits in the neotropics. **Braz. J. Biol.** vol.68 no.4 suppl.0 São Carlos Nov. 2008
- UNESP. Banco de dados: Arenito. Disponível em: <
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/arenitos.html>>. Acessado em: 24 de maio de 2016.
- UNESP. Banco de dados: Biotita. Disponível em: <
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/biotita.html>>. Acessado em: 24 de maio de 2016.
- UNESP. Banco de dados: Dacito. Disponível em: <
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/dacito.html>>. Acessado em: 24 de maio de 2016.
- UNESP. Banco de dados: Folhelho. Disponível em: <
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/folhelho.html>>. Acessado em: 24 de maio de 2016.
- UNESP. Banco de dados: Quartzo. Disponível em: <
<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/quartzo.html>>. Acessado em: 24 de maio de 2016.
- US EPA United States Environmental Protection Agency. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. December.
- US EPA United States Environmental Protection Agency. National recommended water quality criteria correction EPA 822-2-99-001. Washington DC. 25pp, 1999.
- US EPA, United States Environmental Protection Agency. **Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc.** Office of Research and Development. Washington, D. C.: January, 2005 (EPA-600-R-02-011).121 p. VALDERRAMA, J.C. The simultaneous analysis of total nitrogen and phosphorus in natural waters. *Mar. Chem.*, v.10, p.109-122, 1981.
- VELIMIROVIC, B.; PRICA, M.D.; DALMACIJA, B.D.; RONCEVIC, S. D.; ALMACIJA, M. B.; BECELIC, M. D. & TRICKOVIC, J. S. Characterisation, Availability, and Risk Assessment of the Metals in Sediment after Aging Milica. *Water Air Soil Pollut*, v. 214, p. 219–229. 2011.
- VELIMIROVIC, B.; PRICA, M.D.; DALMACIJA, B.D.; RONCEVIC, S. D.; ALMACIJA, M. B.; BECELIC, M. D. & TRICKOVIC, J. S. Characterisation, Availability, and Risk Assessment of the Metals in Sediment after Aging Milica. *Water Air Soil Pollut*, v. 214, p. 219–229. 2011.
- VICENTE, Luiz Eduardo and SOUZA FILHO, Carlos Roberto de. Detecção de quartzo e argilominerais para o monitoramento de degradação de terras a partir de dados do infravermelho termal do sensor aster. *Rev. Bras. Geof.* [online]. 2010, vol.28, n.2 [cited 2016-05-30], pp.229-247. Available from:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-261X2010000200008&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0102-261X.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0102-261X2010000200008>.
- VILAVERDEGOMES, B.C., KUMMER, G., PEREIRA, M. M. DA S. M., IZÁRIO FILHO, H. J., SALAZAR, R. F. DOS S., & VASCONCELLOS, N. J. S. de. (2016).

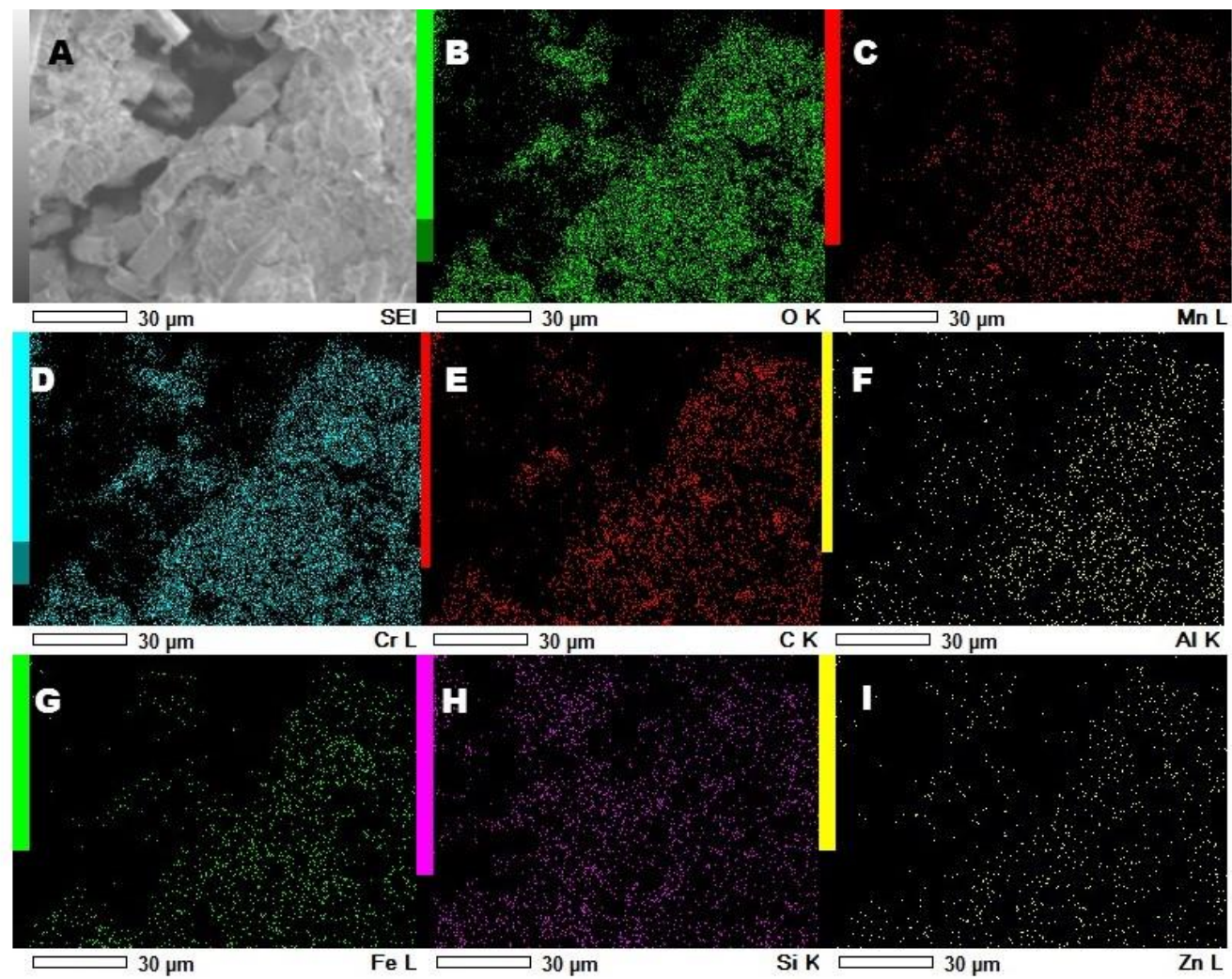
- Potencial toxicológico de metais presentes em solos de cemitérios de Santa Maria - RS. *Revista Ambiente & Água*, 11(1), 145-155. <https://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1723>
- WENGRAT, Simone; BICUDO, Denise de Campos. Spatial evaluation of water quality in an urban reservoir (Billings Complex, southeastern Brazil). *Acta Limnol. Bras.*, Rio Claro, v. 23, n. 2, p. 200-216, June 2011. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2179-975X2011000200010&lng=en&nrm=iso>. access on 16 Sept. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X2011000200010>.
- WETZEL, R. G. & G. E. LIKENS, 1991. *Limnological analyses*, 20 ed. Springer-Verlag.
- WETZEL, R.G. & Likens, G.E. *Limnological analyses*. New York: Springer –Verlage. P.391, 1991.
- YABE, Maria Josefa Santos; OLIVEIRA, Elisabeth de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 551-556, Oct. 1998. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000500003&lng=en&nrm=iso>. access on 18 Mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000500003>
- YIN, H. & FAN, C. Dynamics of Reactive Sulfide and its Control on Metal Bioavailability and Toxicity
- ZANATA, L. H. and ESPINDOLA, E. L. G.. Longitudinal processes in Salto Grande reservoir (Americana, SP, Brazil) and its influence in the formation of compartment system. **Braz. J. Biol. [online]**. 2002, vol.62, n.2, pp. 347-361. ISSN 1678-4375.

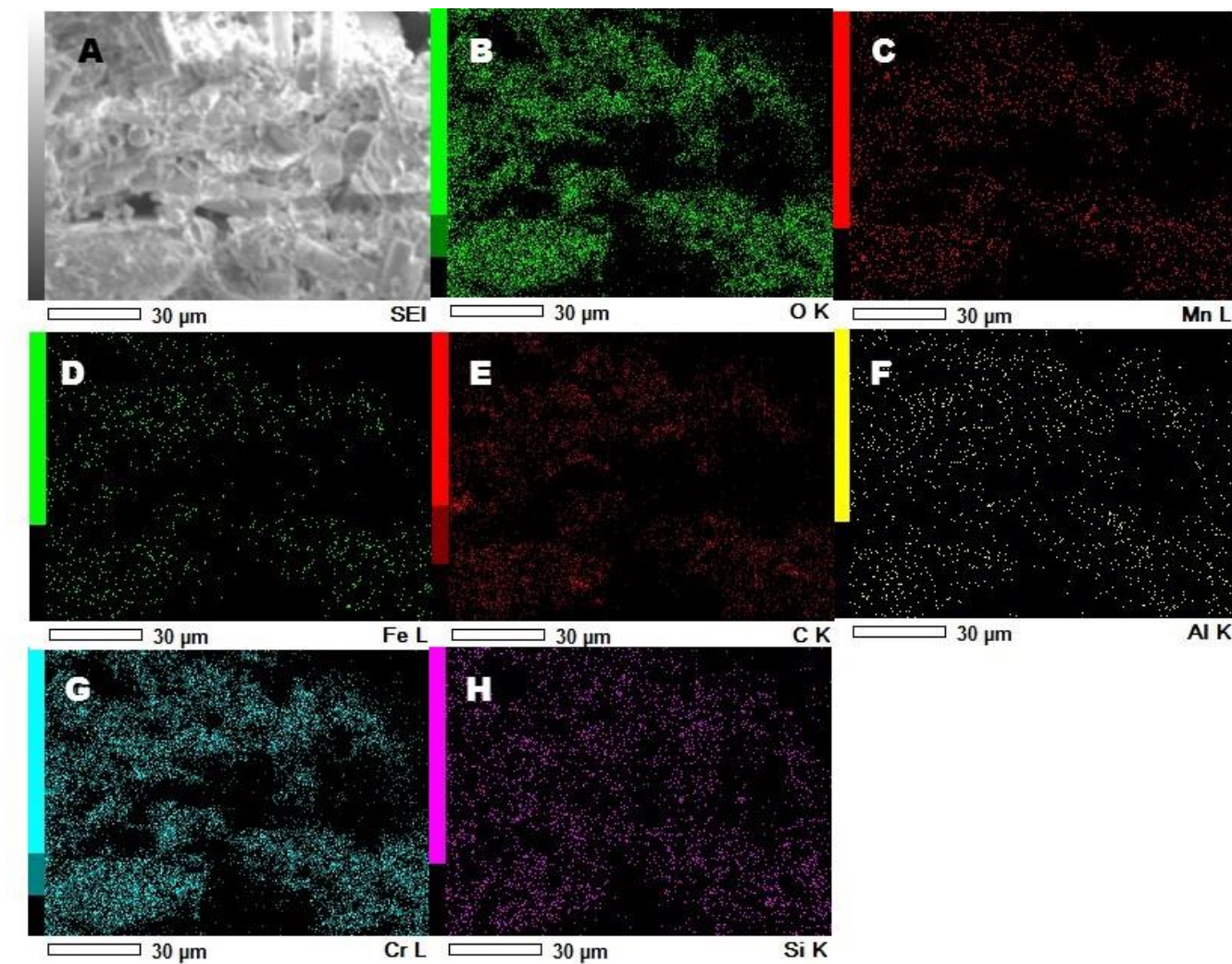
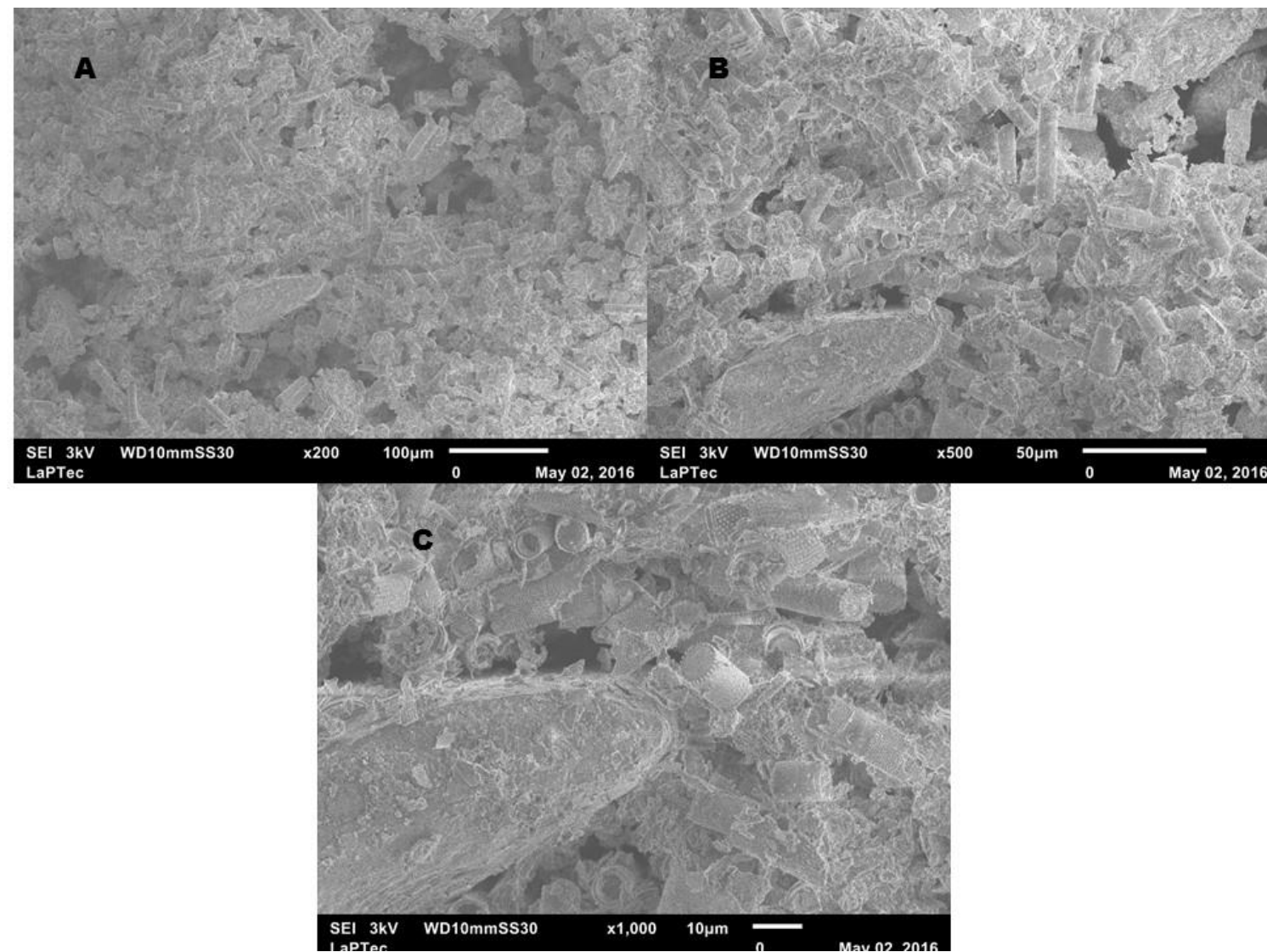
Apêndices

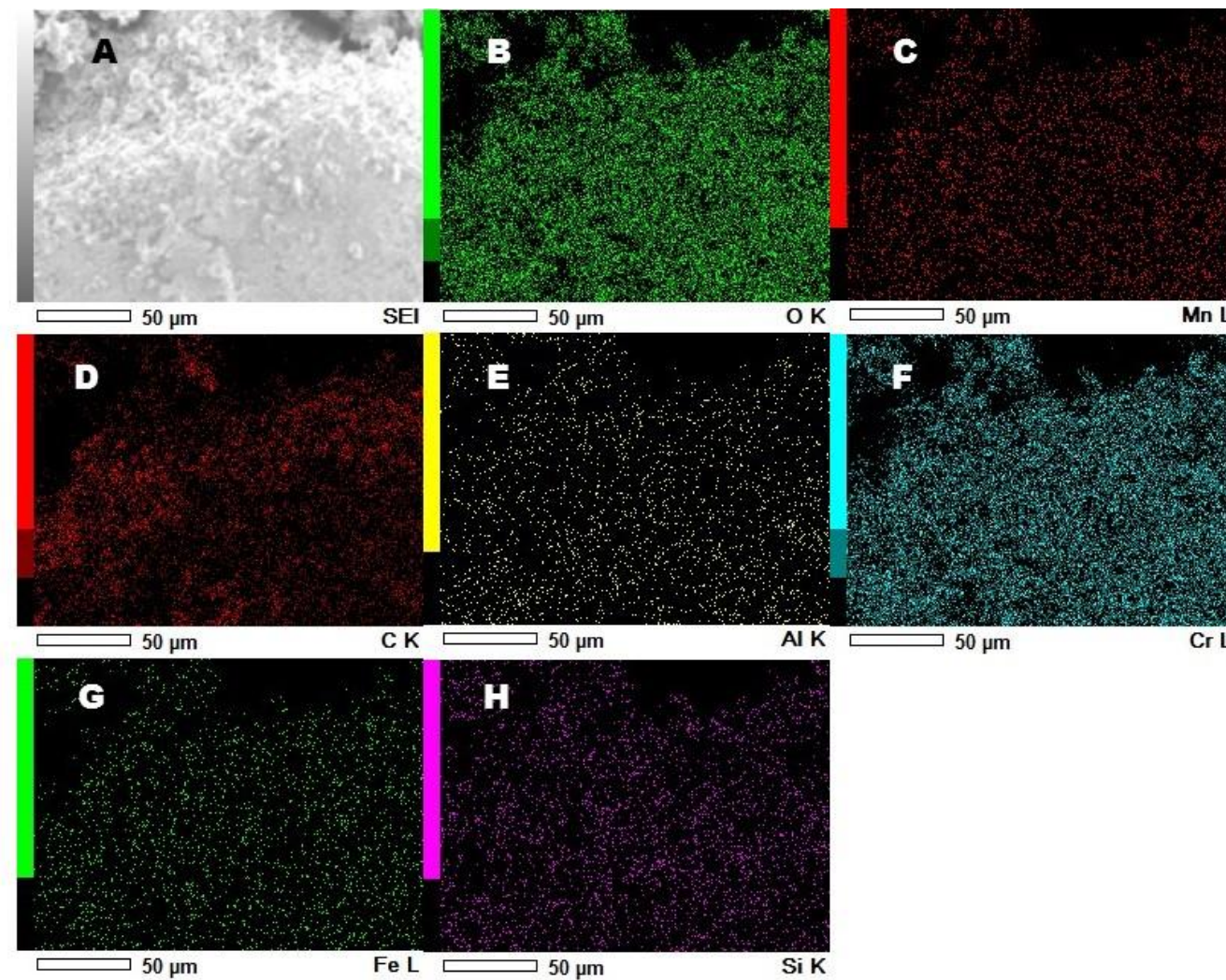
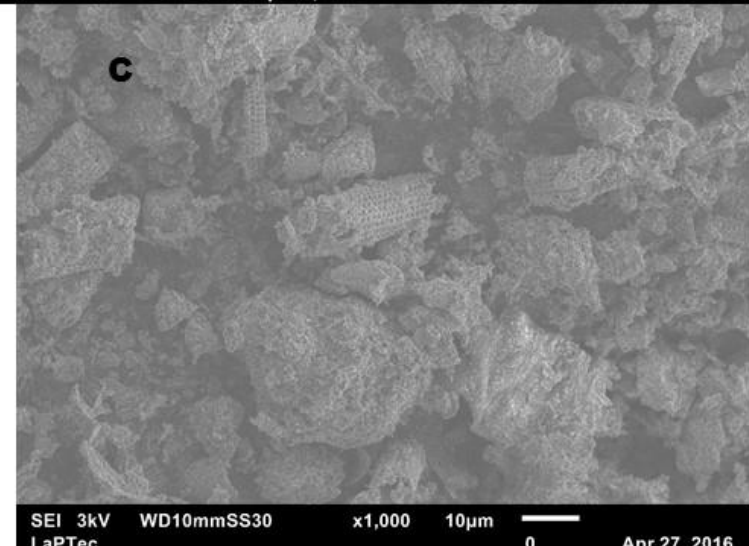
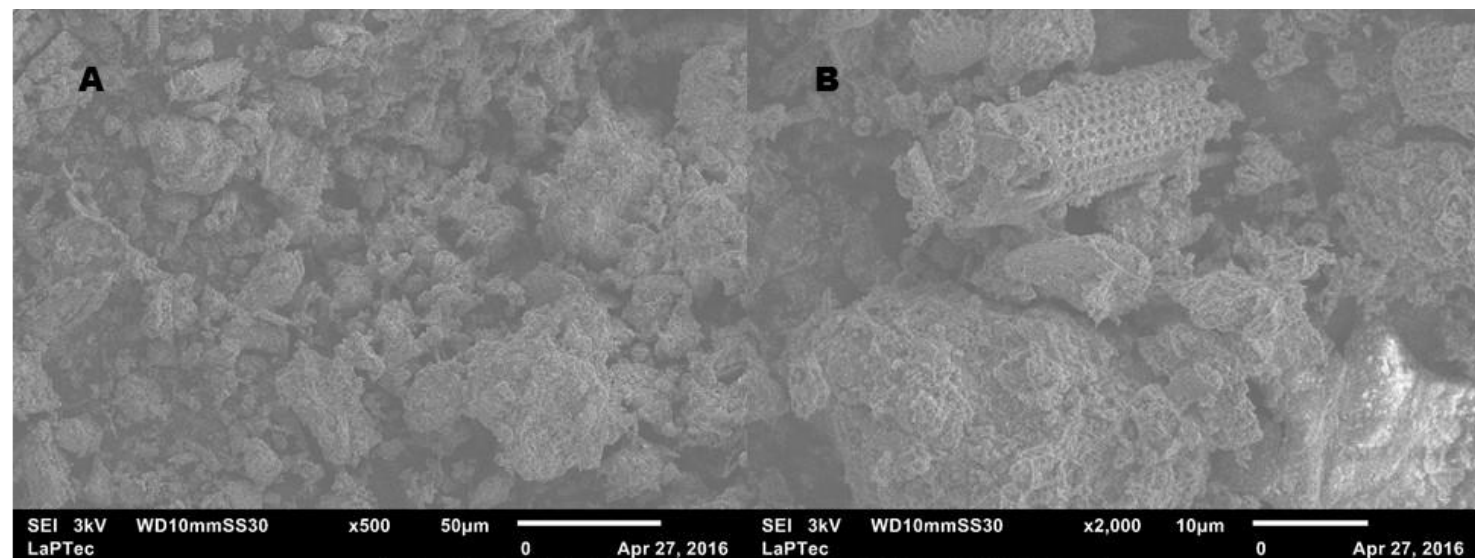
Apêndice 1. Imagens de microscopia de varreduras das regiões que não foram apresentadas na obra, entretanto, foram realizadas e citadas no texto. Possuem a mesma metodologia descrita em materiais e métodos do Capítulo IV.

Região 1. Reservatório Broa

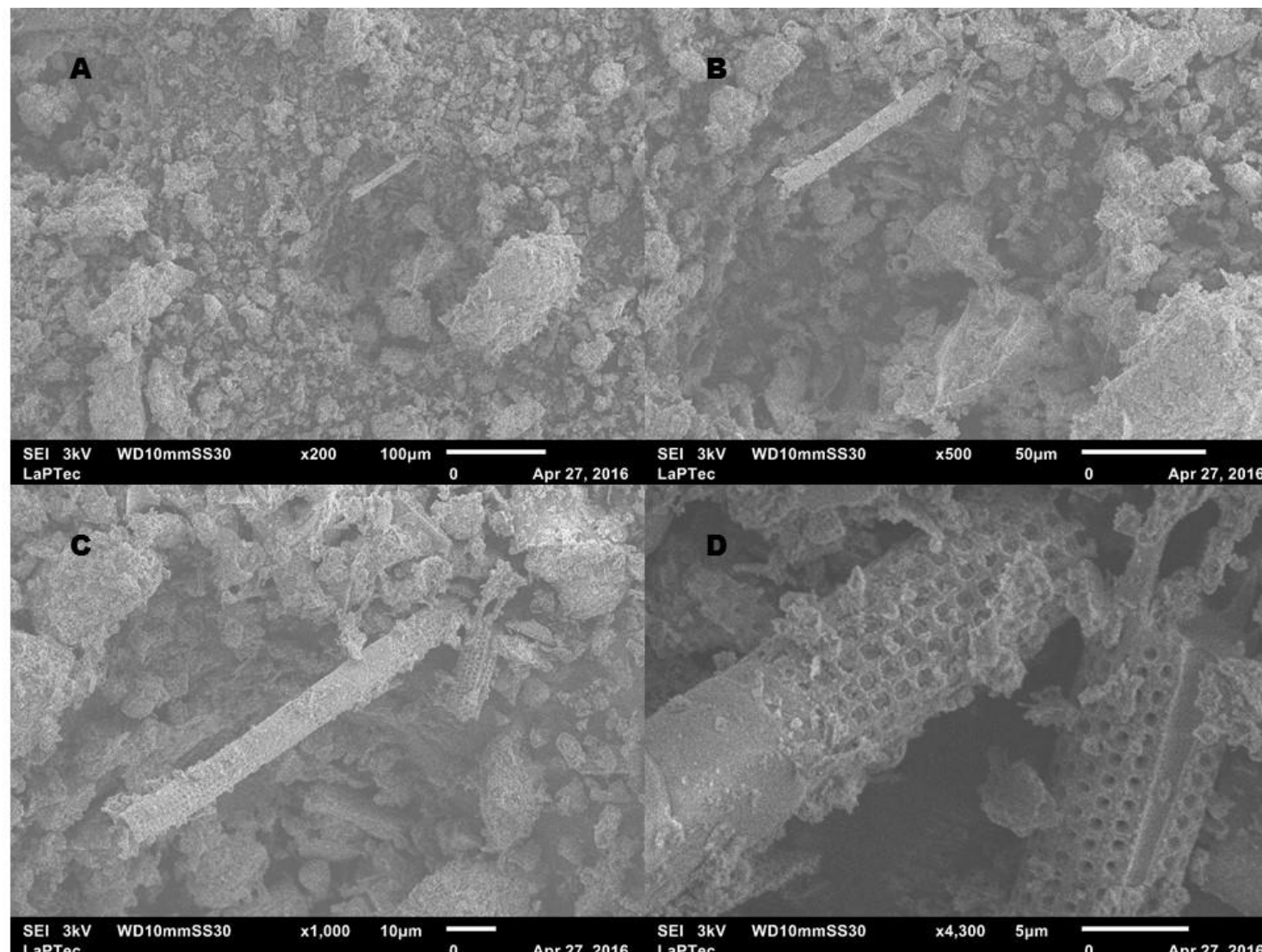




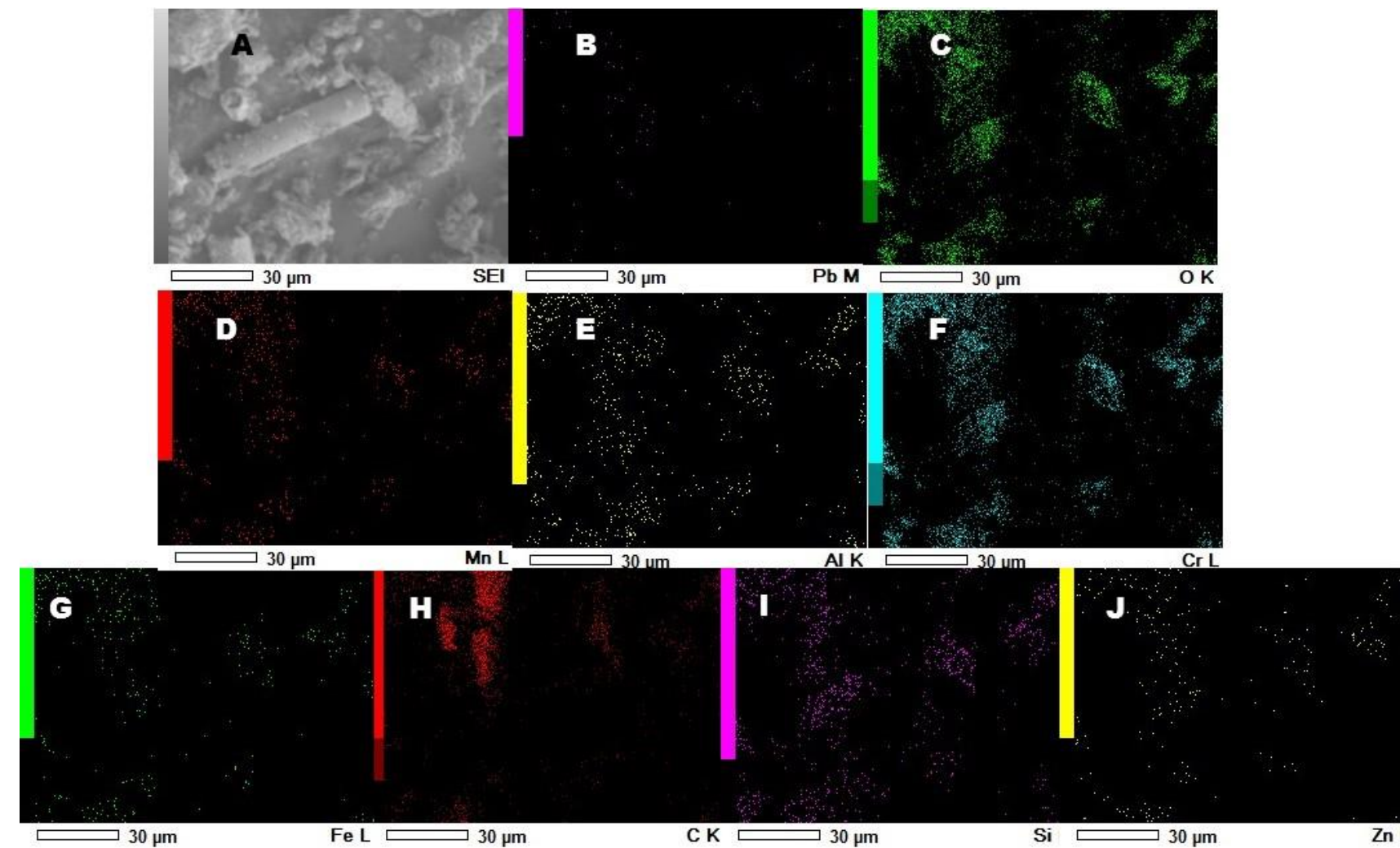
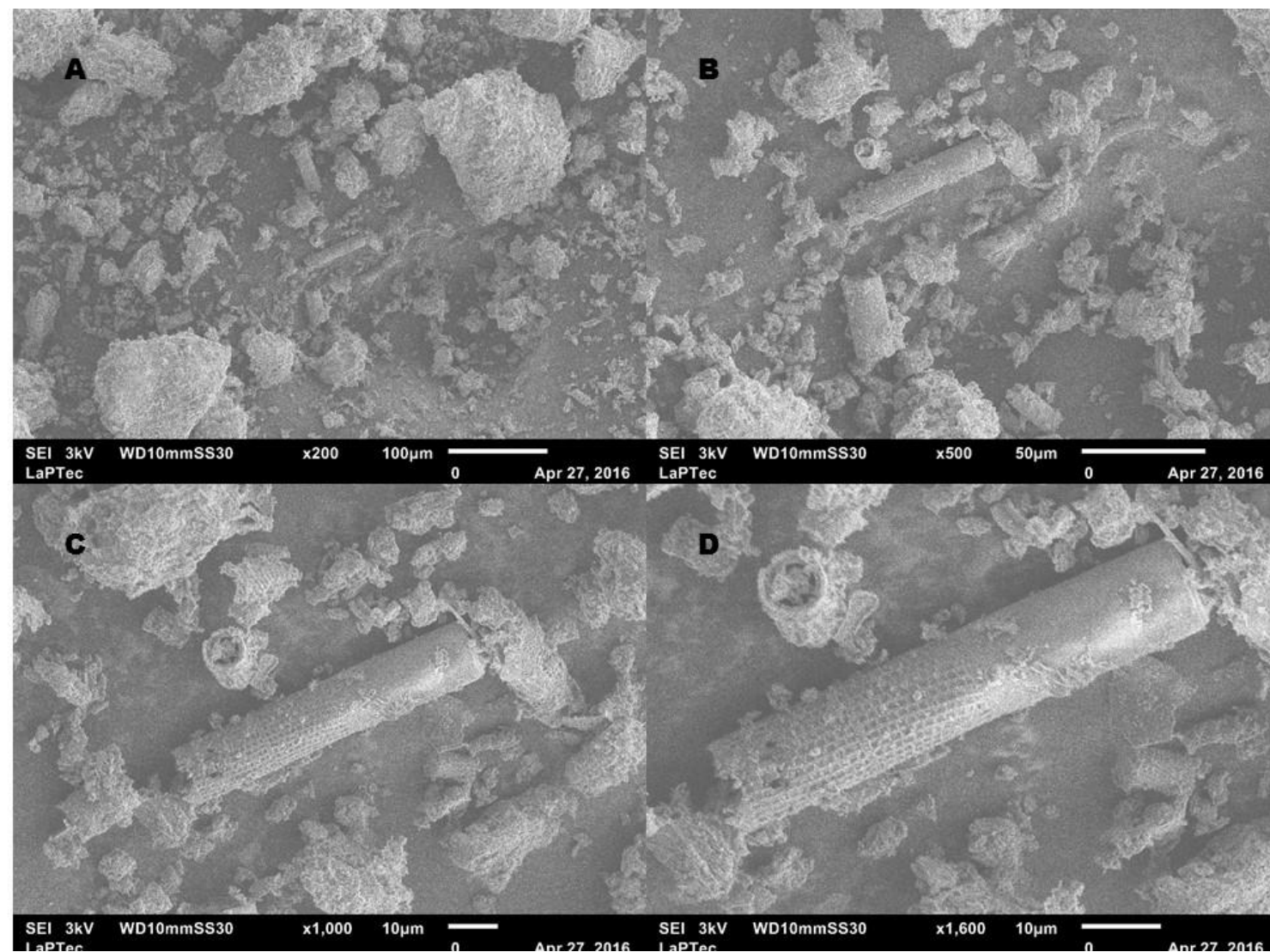




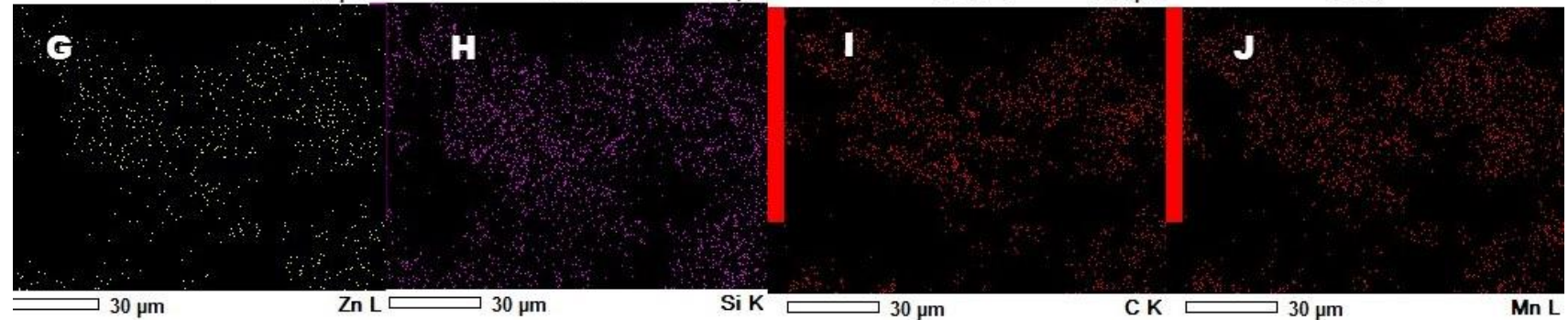
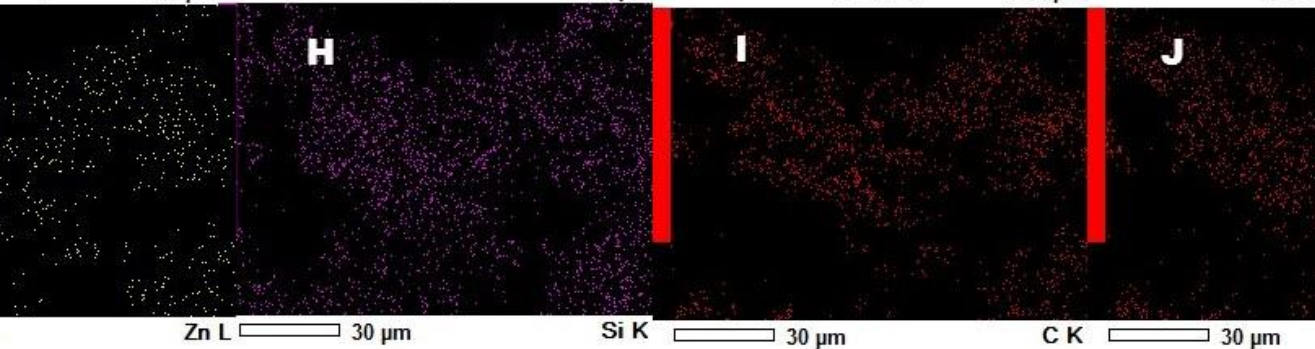
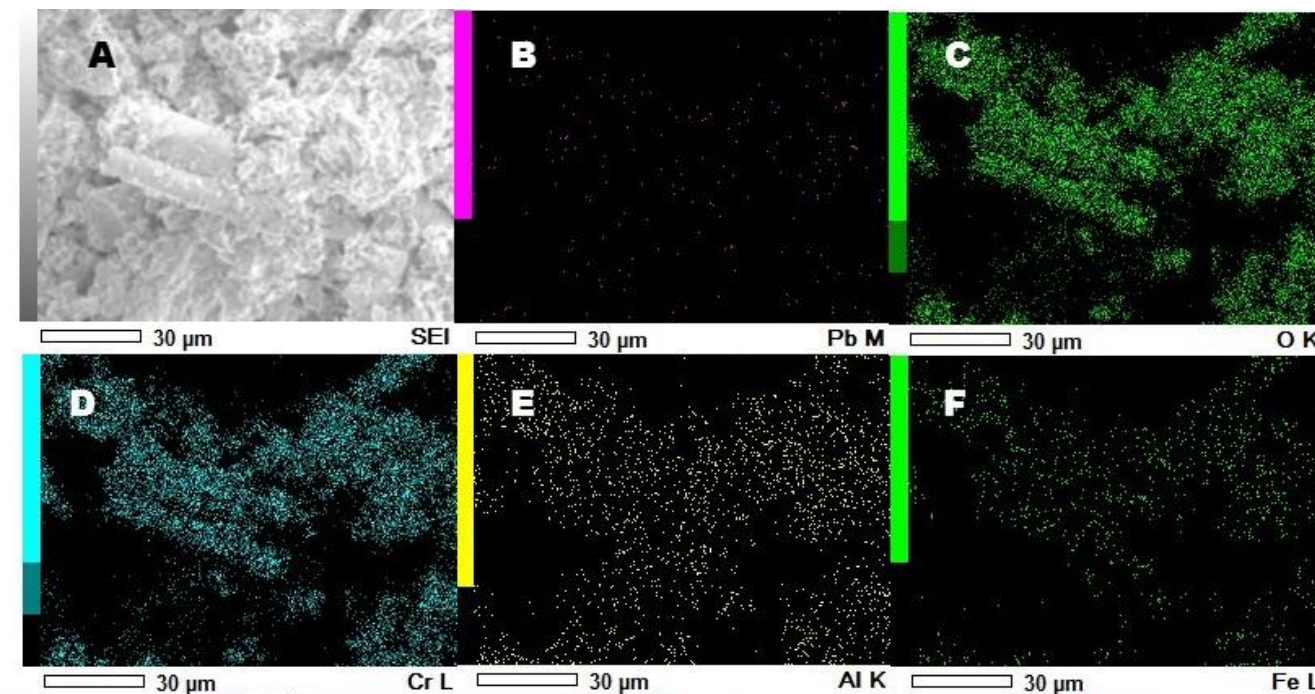
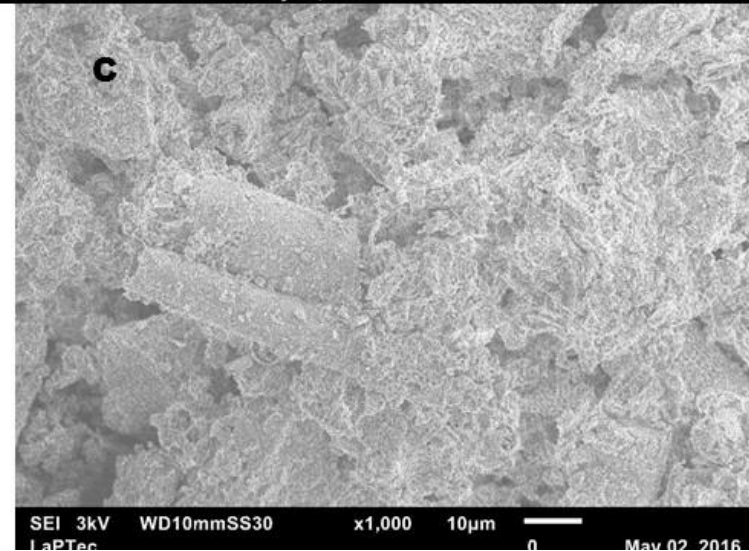
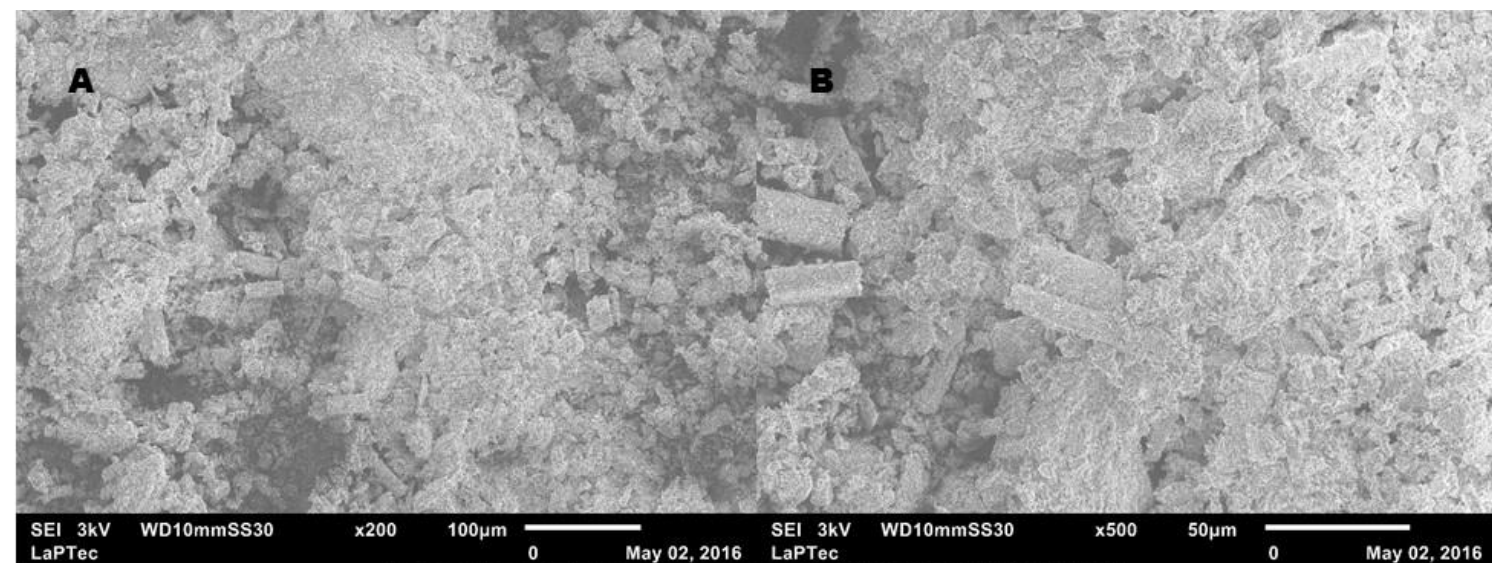
Região 1. Barra Bonita



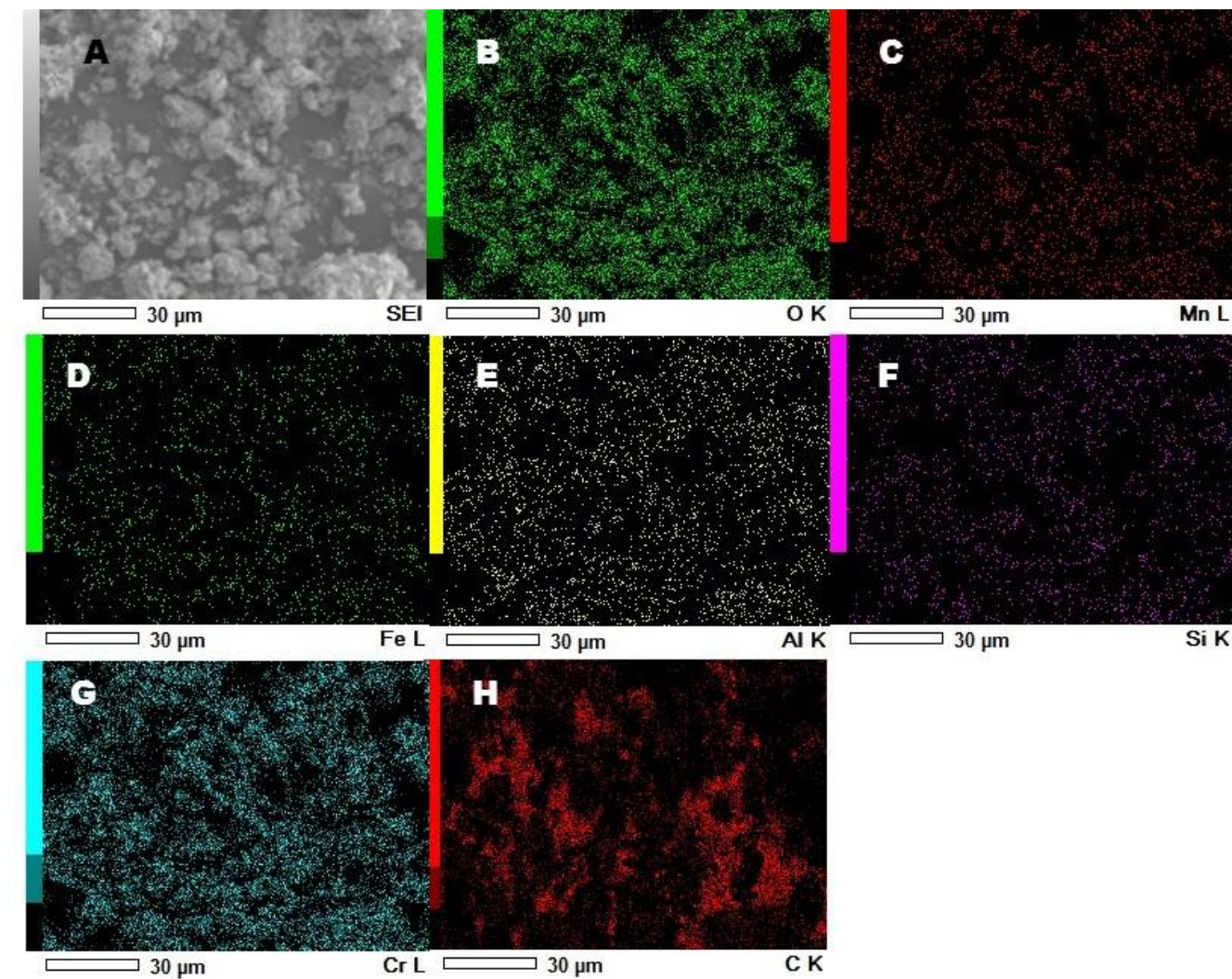
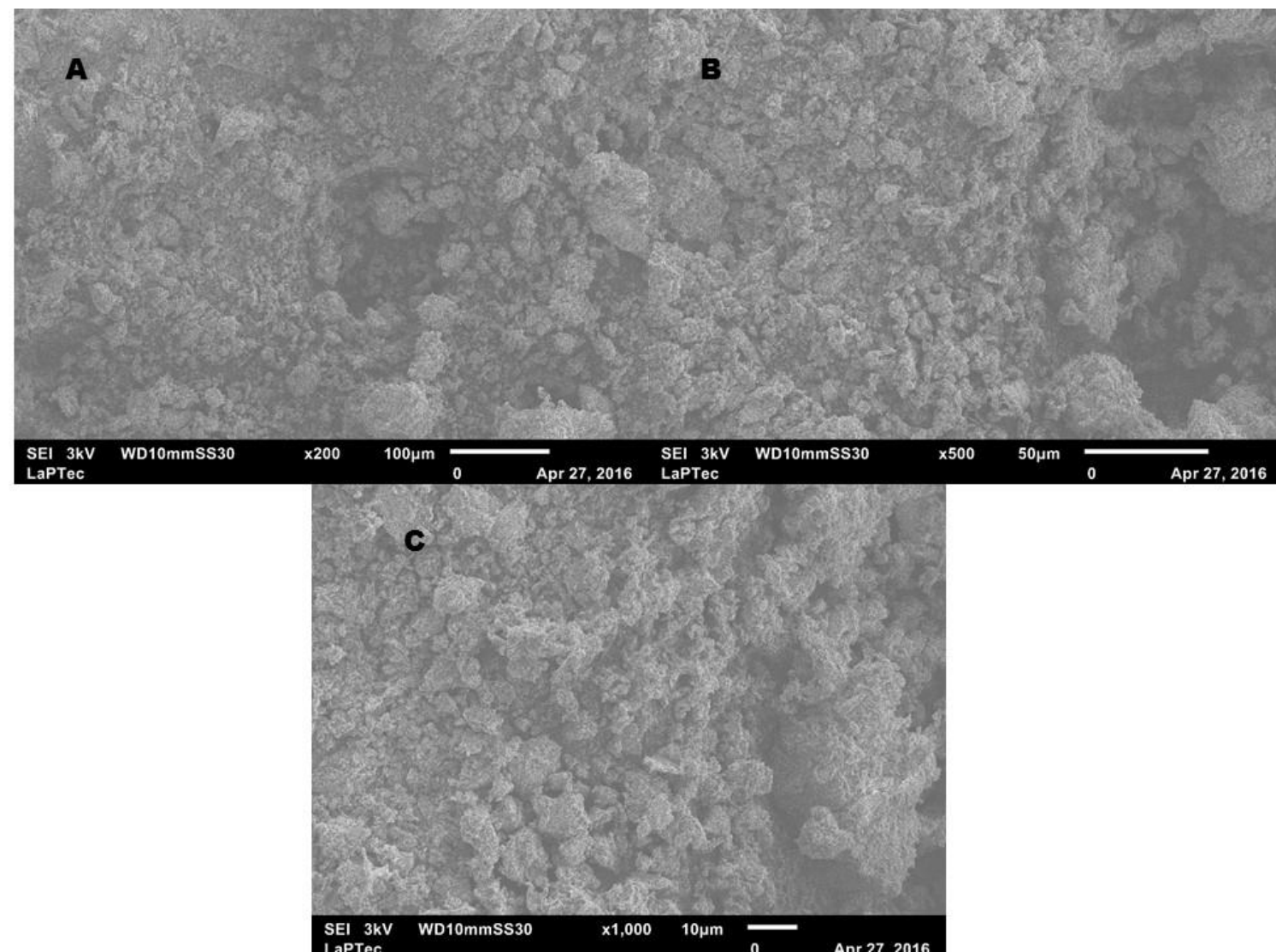
Região 1. Barra Bonita.

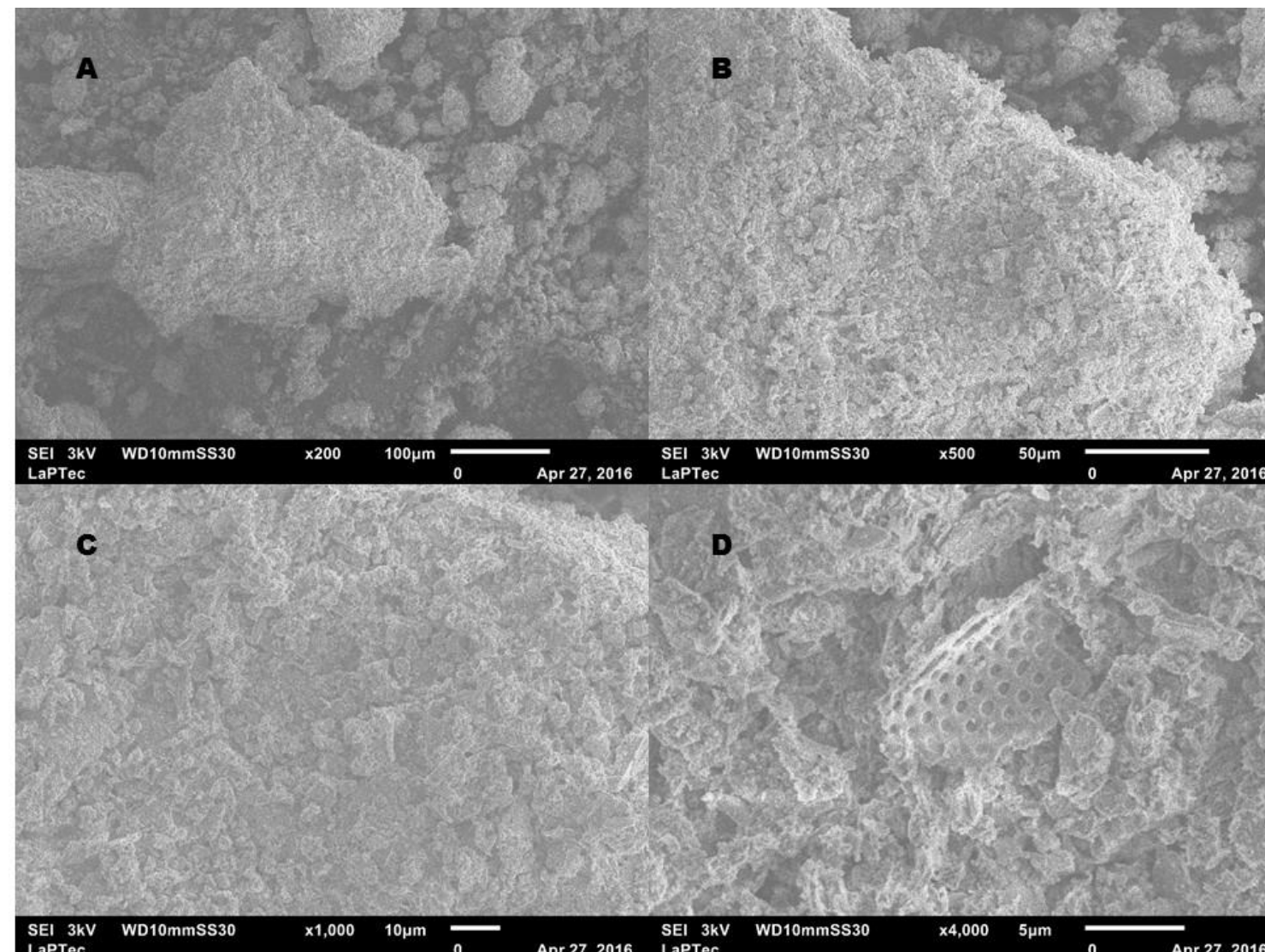


Região 1. Salto Grande.

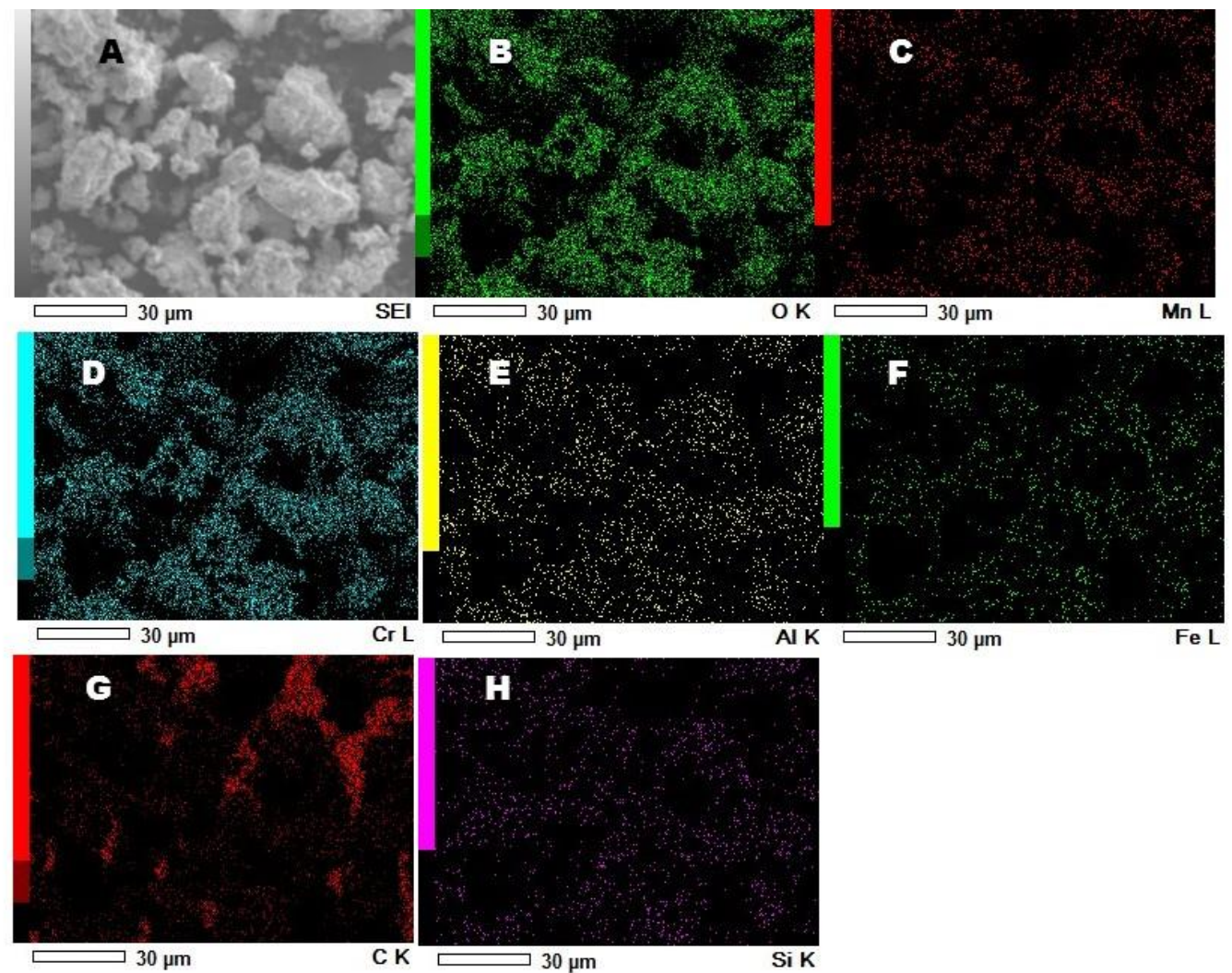
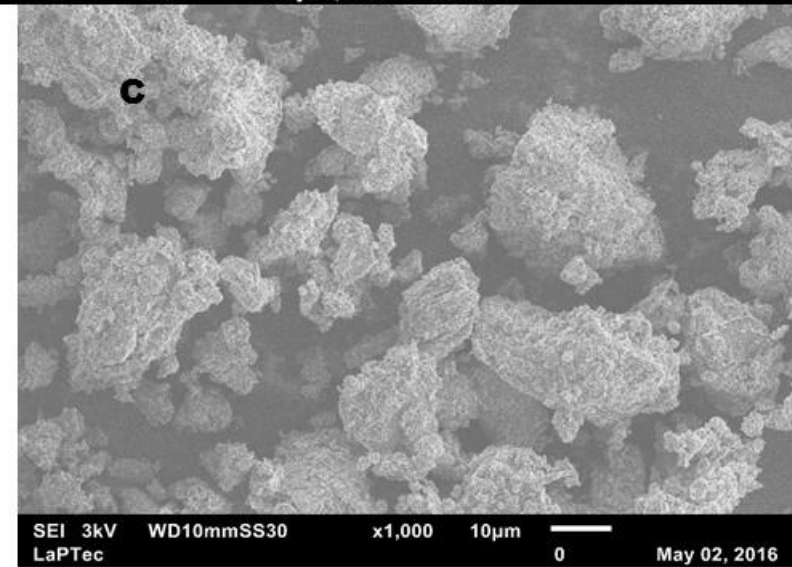
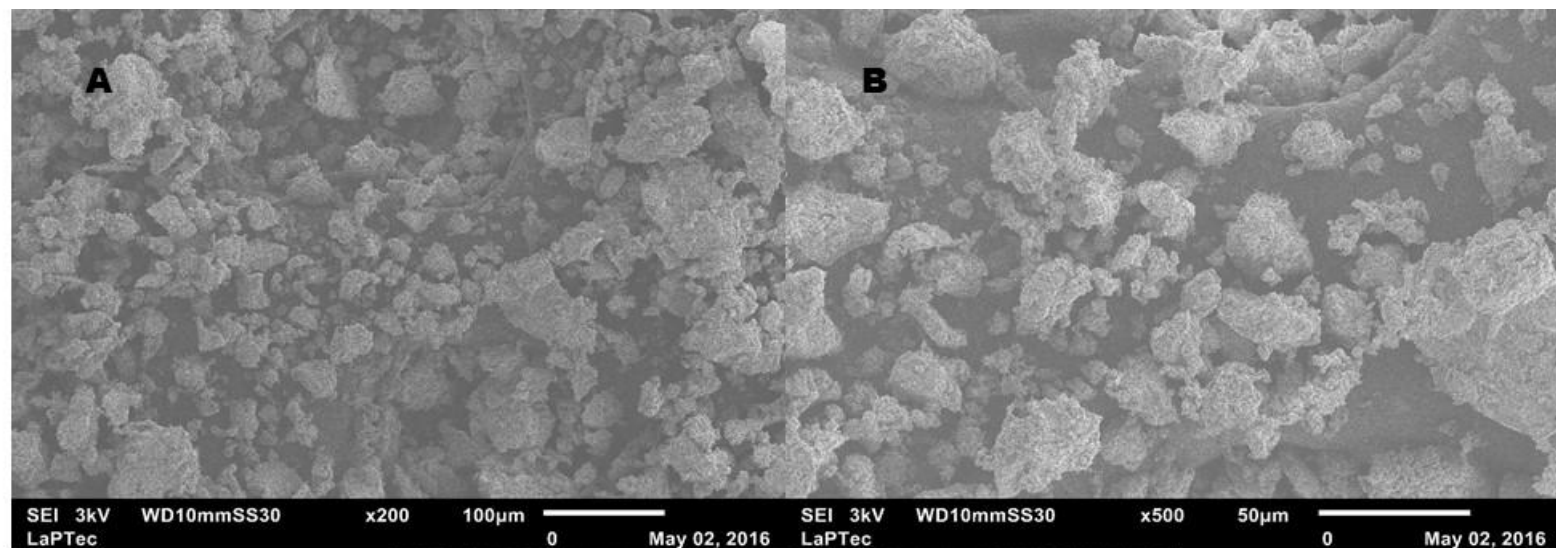


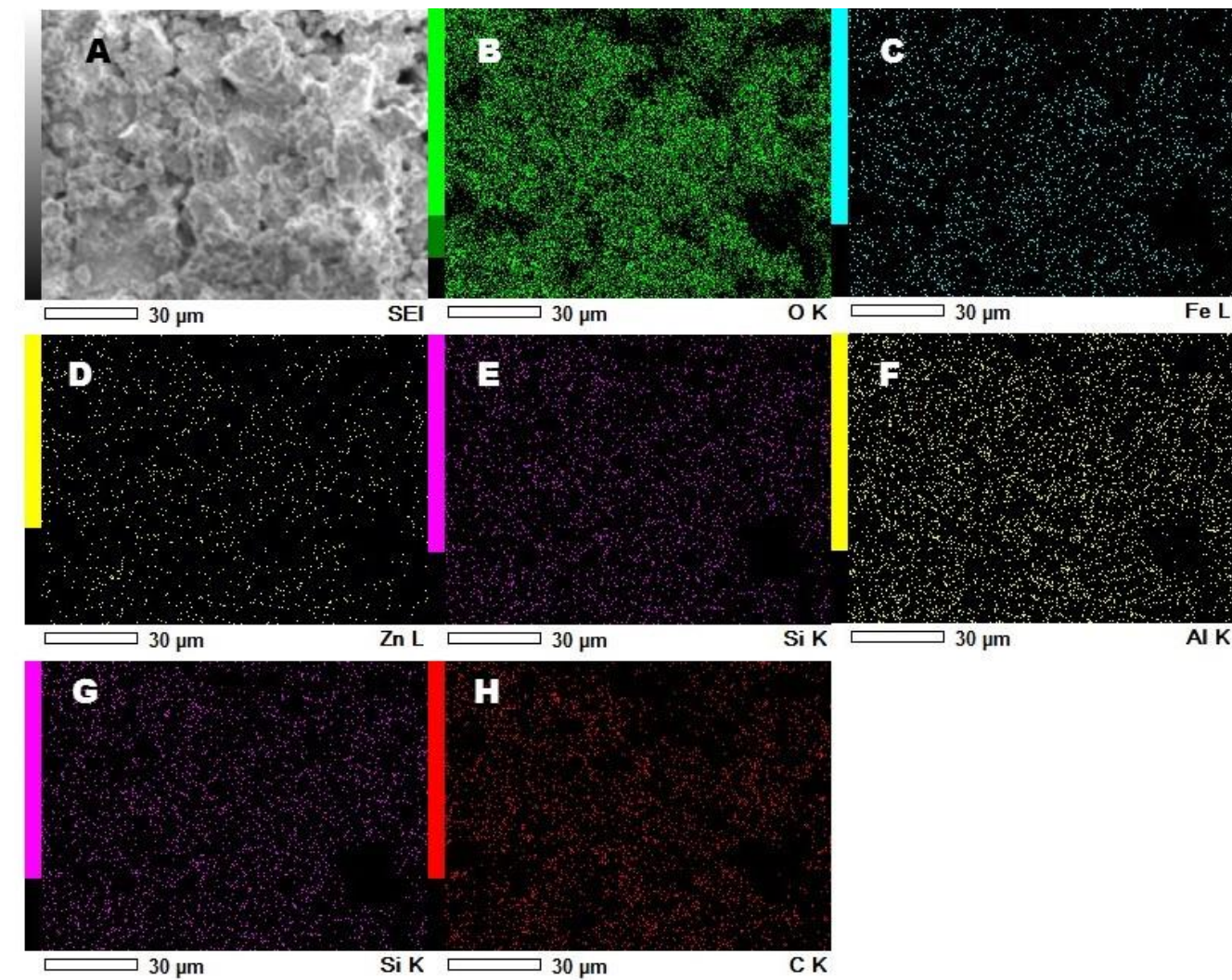
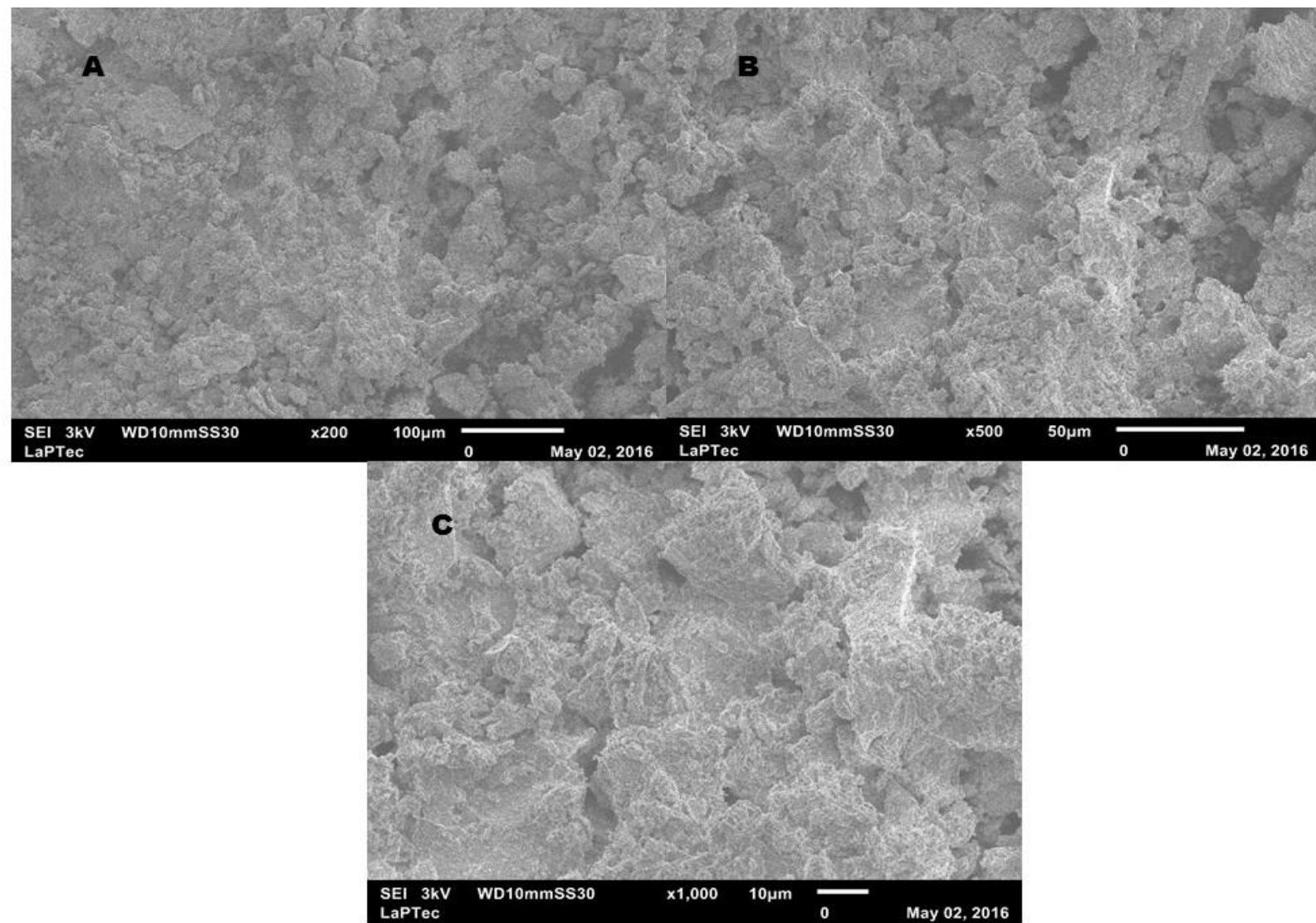
Região 3. Salto Grande

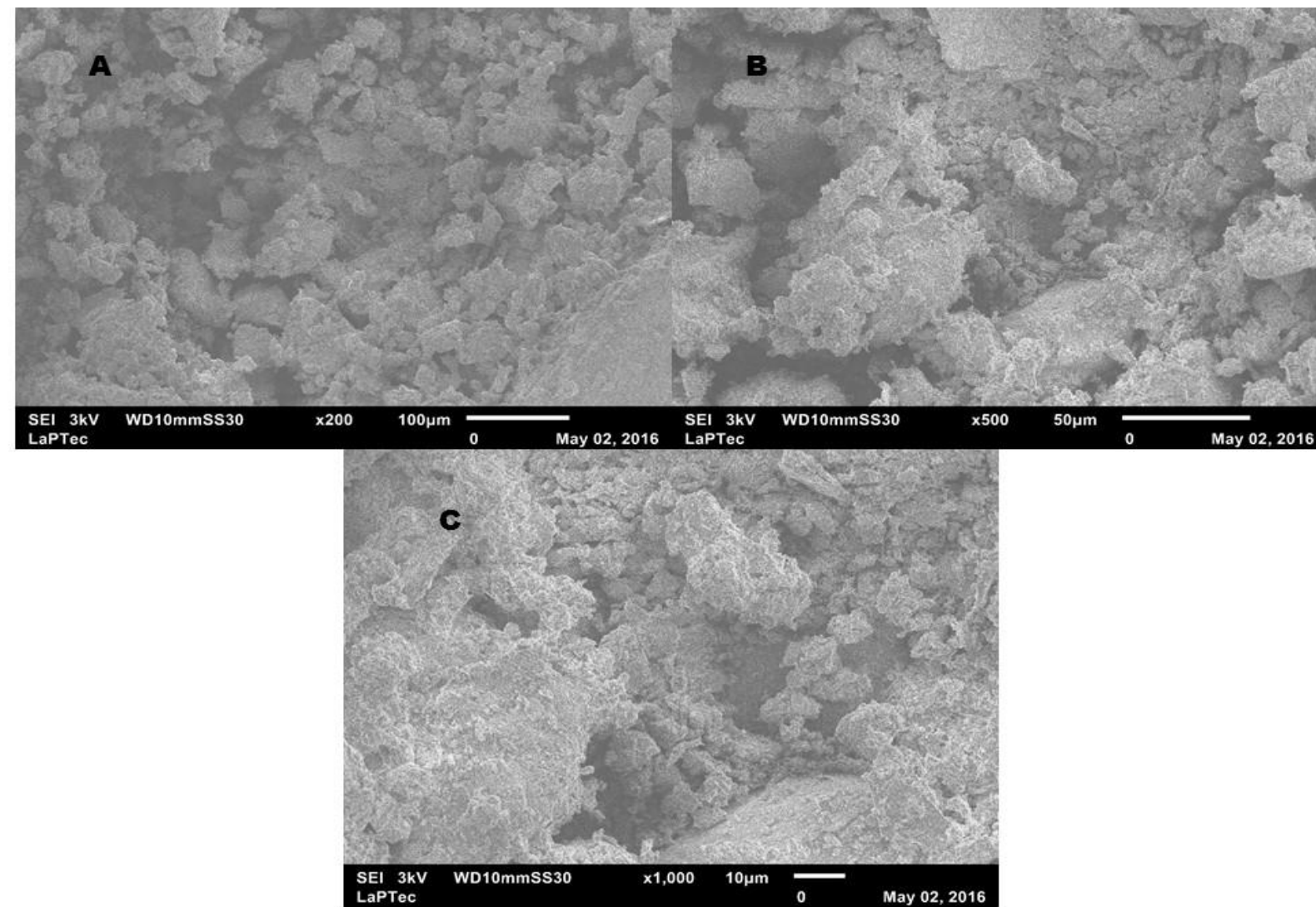




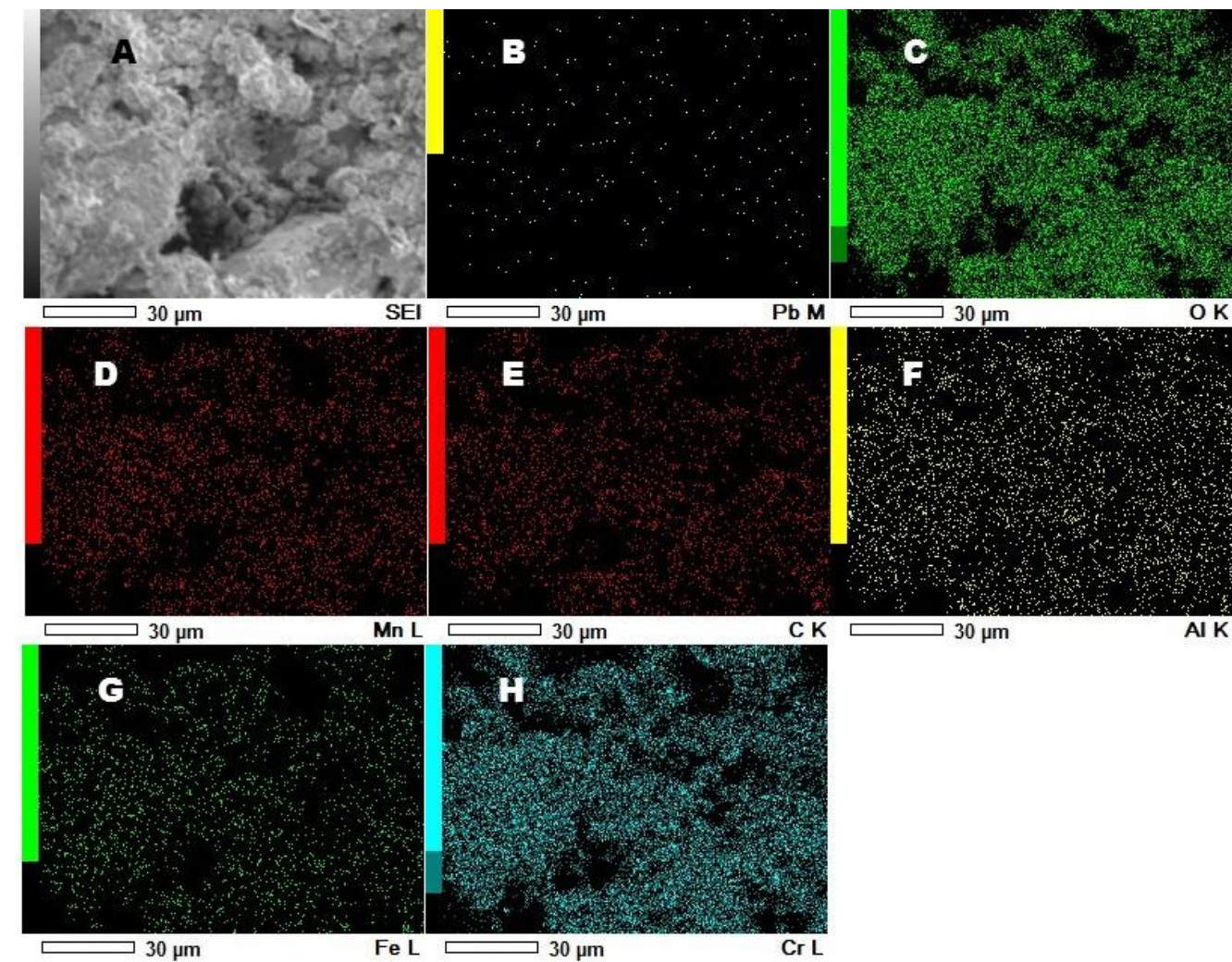
Região 2. Itupararanga



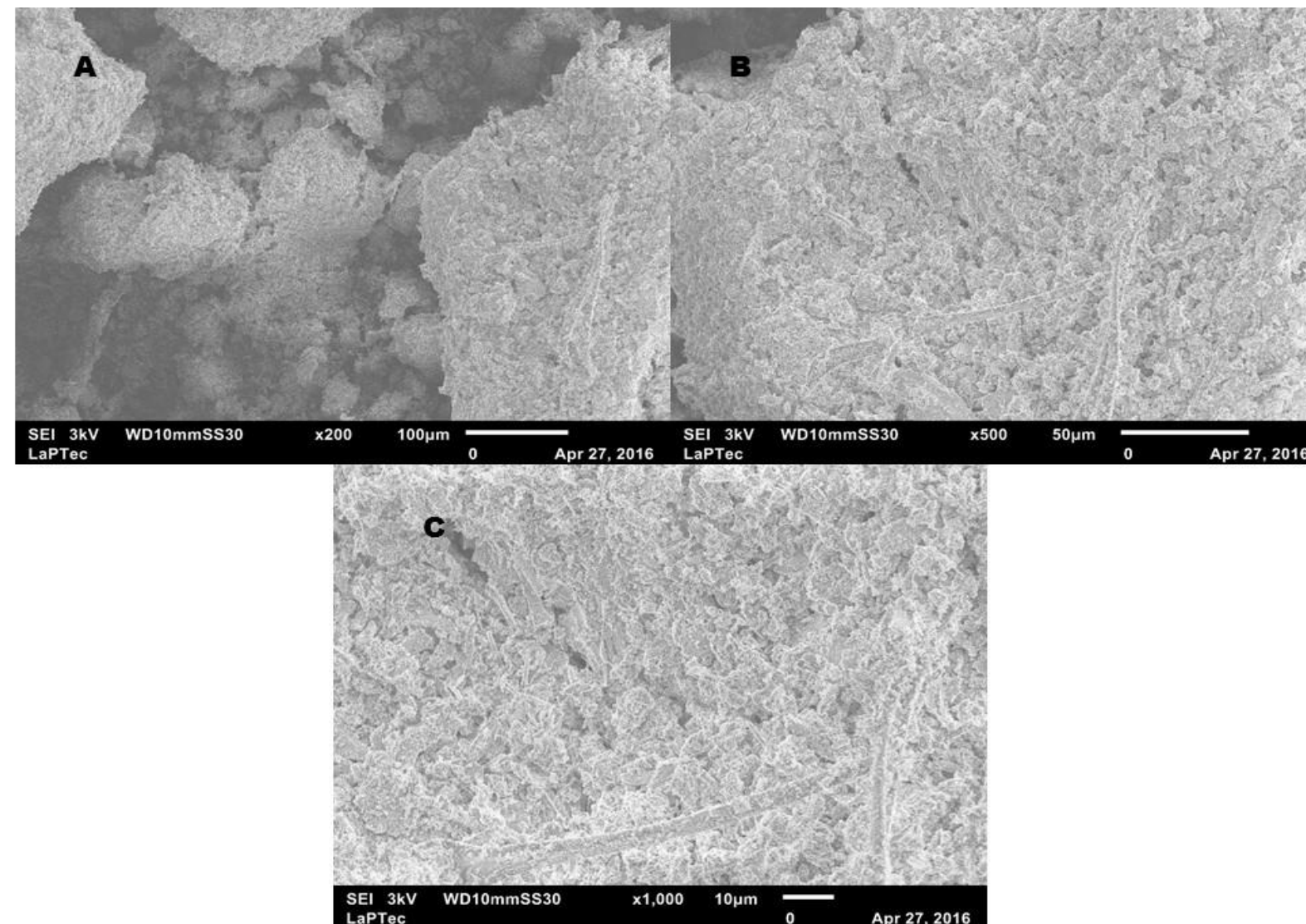




Região 3. Igaratá



Região 2. Região



1.Rio Grande

