

DANIELE FRASCARELI

**HETEROGENEIDADE ESPACIAL E INFLUÊNCIA DO USO E
OCUPAÇÃO DO SOLO NAS CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO
SUPERFICIAL E ÁGUA INTERSTICIAL NO RESERVATÓRIO DE
ITUPARARANGA-SP**

Sorocaba
2021

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

DANIELE FRASCARELI

**HETEROGENEIDADE ESPACIAL E INFLUÊNCIA DO USO E
OCUPAÇÃO DO SOLO NAS CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO
SUPERFICIAL E ÁGUA INTERSTICIAL NO RESERVATÓRIO DE
ITUPARARANGA-SP**

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

Orientador: Prof. Dr. André Henrique
Rosa

Coorientador: Prof. Dra. Viviane Moschini
Carlos

Sorocaba
2021

F841h

Frascareli, Daniele

HETEROGENEIDADE ESPACIAL E INFLUÊNCIA DO USO E OCUPAÇÃO
DO SOLO NAS CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL E
ÁGUA INTERSTICIAL NO RESERVATÓRIO DE ITUPARARANGA-SP /

Daniele Frascareli. -- Sorocaba, 2021

115 p. : tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de
Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: André Henrique Rosa

Coorientadora: Viviane Moschini-Carlos

1. Ecologia de água doce. 2. Sedimentos lacustres. 3. Utilização da terra. 4.
Química do solo. 5. Ecologia lacustre. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e
Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: HETEROGENEIDADE ESPACIAL E INFLUÊNCIA DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NAS CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL E ÁGUA INTERSTICIAL NO RESERVATÓRIO DE ITUPARARANGA-SP

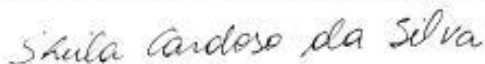
AUTORA: DANIELE FRASCARELI

ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

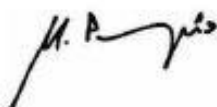
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia, Câmpus de Sorocaba, Unesp



Dr.ª SHEILA CARDOSO DA SILVA (Participação Virtual)
Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais / Universidade Federal do Acre (UFAC)



Prof. Dr. MARCELO LUIZ MARTINS POMPÊO (Participação Virtual)
Departamento de Ecologia / Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo (USP)



Prof. Dr. WELBER SENTEIO SMITH (Participação Virtual)
Instituto de Ciências da Saúde - ICS / Universidade Paulista - UNIP



Prof. Dr. KURT FRIESE (Participação Virtual)
Department Lake Research / Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ

Sorocaba, 16 de junho de 2021

À Pedro, meu filho.

Agradecimentos

Agradeço a todos que de maneira direta e indiretamente contribuíram para a realização desta obra.

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. André Henrique Rosa que aceitou me orientar nesse período e foi uma pessoa que não hesitou para abrir sempre os caminhos, me levando sempre para frente, eu agradeço muito pela compreensão, pela paciência, pela amizade. Desculpe qualquer coisa. Deus o abençoe.

Agradeço a Profa. Dra. Viviane Moschini Carlos pela co-orientação, em cada etapa me tornando melhor limnóloga graças a sua contribuição. Obrigada.

Ao meu supervisor Prof. Dr. Kurt Friese por todo aprendizado compartilhado, pela paciência e pelas oportunidades.

Agradeço aos colegas, foram tantos que saíram na chuva e sol, carregaram galões de 20L de água nas costas, mas tenho que citar com muito carinho, minha companheira Darllene que esteve em todas as coletas, Cláudia que auxiliou em tantas outras e também, Minéia, Santiago, Ignácio, Carol de Faria, Diego Bochichi, Tiago Melo, Erik, João, Vanessa, Marina Madid, Leila&esposo, dentre outros.

Agradeço novamente à amiga Darllene Silveira, foi uma jornada muito especial para nós duas e fico feliz em ver o resultado super positivo deste período, muito obrigada.

Agradeço à Sheila e Juliana, pelo apoio e suporte, pessoal e profissional.

Agradeço ao grupo de Química Analítica Ambiental da Unesp de Sorocaba.

Agradeço as técnicas do laboratório da Unesp, Letícia, Suzan e Sandra por sempre estarem de prontidão para ajudar.

Thanks to friends that I did in Germany, specially to Dr.Tallent Dadi, Julia Pasqualini, Giacomo, Alex & Irene Bartolini, Soumick and Max. 4ever.

Thanks to Michael Herzog my favorite office mate.

Aos amigos, Simone & Marcos e Luana & Matheus pela amizade e apoio nesses anos.

Agradeço a Dom e Noah que fizeram meus dias mais alegres com um sorriso lindo sempre estampado no rostinho.

Agradeço a minha família, mãe & Chico, minha avó Deolinda, minha irmã Giu e cunhado Netinho e as minhas lindas e amadas sobrinhas, Marina e Manuela. Sem vocês o doutorado seria apenas um sonho, o meu muitíssimo obrigada.

Agradeço ao meu barqueiro Marcelo Zambardini pelo auxiliou nas coletas.

Agradeço à Guarda Civil de Ibiuna (GCM) pelo apoio em todas as coletas, em especial, Subcomandante Sr. Apollo Rolim e ao GCM Sr. Osley José dos Santos.

Agradeço aos funcionários da Unesp-Sorocaba e Parque Tecnológico de Sorocaba que a realização deste trabalho.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo nº2016/15397-1

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) no programa CAPES-PROBRAL pela concessão da bolsa de doutorado sanduiche no Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ por um ano (2018-2019) (Processo - 88887.165060/2018-00).

Com o coração cheio, agradeço ao meu esposo Diego por mais uma vez me apoiar e se fazer presente nessa jornada, você foi/é essencial, Deus o abençoe. Obrigada por tudo.

Por fim, dedico ao meu filho Pedro esta obra e todas as minhas conquistas futuras, pois foi por ele todos os esforços despendidos. Saiba que tudo isso é seu, sempre foi só seu, meu filho amado.

RESUMO

Os sedimentos de fundos de reservatórios retêm compostos naturais e antrópicos da coluna de água, e, assim, registram os processos da área onde está situado. Mas também, podem atuar como fontes de contaminação por remobilização de metais e nutrientes, provocando mudanças nas condições químicas na coluna d'água. Portanto, os sedimentos de reservatórios podem ser usados como bons indicadores de poluição derivados de fontes difusas, especialmente se uma visão histórica de contaminação nos ecossistemas aquáticos é levada em conta. Assim sendo, o objetivo desta tese foi determinar a geoquímica temporal e espacial de ânions e cátions e, nutrientes nos sedimentos do reservatório de Itupararanga-SP. Para isso, foram coletadas amostras de sedimento superficiais, testemunhos sedimentares distribuídos na extensão horizontal do reservatório (entrada até a barragem). Dos sedimentos foram extraídas e analisadas as águas intersticiais. Com o intuito de estabelecer a influência dos usos e ocupações no entorno do reservatório, foram coletadas também amostras de solo. Nos sedimentos e solo foram analisados os elementos traços e principais através de fluorescência de raios-X (XRF), peso seco (DW), material orgânico por perda por ignição (LOI) e porosidade. Entre os nutrientes, fósforo total (PT) foi analisado fotometricamente enquanto o carbono total orgânico (TC), nitrogênio total (TN) e sulfato total (TS) foram determinados (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) com analisador CNS (Dimatoc 2000). A distribuição do tamanho das partículas foi obtida por difração a laser. Na água intersticial os ânions e cátions dissolvidos foram medidos através de cromatografia e os metais traços por espectrometria de emissão óptica atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O fósforo reativo solúvel (SRP), NO_3^- e NH_4^+ foram analisados por espectrofotometria. A determinação da influência do uso e ocupação nas características físicas e químicas dos sedimentos superficiais indicou heterogeneidades espaciais horizontais que foram atribuídas principalmente à areia (>26,7%), Si (568,8 g kg⁻¹) e Cr (336 mg kg⁻¹) em S1 (zona de entrada). Além disso, as partículas finas de lodo e argila lixiviadas das atividades agrícolas foram enriquecidas com OM, TP, TN, TC, As e Cr. Estes tipos de sedimentos foram depositados nas zonas de transição e lacustres. Além disso, os solos urbanos funcionavam como fonte de areia e fósforo para os sedimentos. Em relação aos testemunhos sedimentar, somente o As e Cr indicaram uma possível contaminação antrópica no ponto 5 (próximo a barragem e área exclusivamente agrícola). Também no ponto 5 foi verificada liberação de fósforo do sedimento para a coluna de água, explicada pela degradação de matéria orgânica por vias oxidadas. O reservatório de Itupararanga tem chamado atenção em relação à disponibilidade de água em quantidade e qualidade, exatamente por esse motivo, este estudo apontou que a utilização do entorno por atividades agrícolas e urbanas tem acarretado na redução da qualidade dos sedimento. Não obstante, os sedimentos indicaram atuar como fonte de contaminação o que é preocupante para a continuidade da utilização deste ambiente.

Palavras-chave: fingerprinting, qualidade ambiental, ecossistema aquático

ABSTRACT

Reservoir bottom sediments retain natural and anthropic compounds from the water column, and thus record the processes of the area where it is located. But they can also act as sources of contamination by remobilization of metals and nutrients, causing changes in the chemical conditions in the water column. Therefore, reservoir sediments can be used as good indicators of pollution derived from diffuse sources. Therefore, the objective of this thesis was to determine the temporal and spatial geochemistry of anions and cations, and nutrients in sediments from Itupararanga-SP reservoir. For this, surface sediment samples were collected in the horizontal extension of the reservoir (entrance to the dam). Interstitial waters were extracted from the sediments and analyzed. In order to establish the influence of land uses on the surroundings of the reservoir, soil samples were collected. The sediments and soil were analyzed for trace and major elements by X-ray fluorescence (XRF), dry weight (DW), organic material by loss on ignition (LOI), porosity. Of the nutrients, total phosphorus (PT) was analyzed photometrically while total organic carbon (TC), total nitrogen (TN) and total sulfate (TS) were determined (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) with a CNS analyzer (Dimatoc 2000). The particle size distribution was obtained by laser diffraction. In the interstitial water the dissolved anions and cations were measured by chromatography and the trace metals by inductively coupled plasma atomic optical emission spectrometry (ICP-OAES). Soluble reactive phosphorus (SRP), NO_3^- and NH_4^+ were analyzed according to Murphy & Riley (1962) by acc spectrophotometry Herzsprung et al. (1998). Determination of the influence of use and occupation on physicochemical characteristics of surface sediments indicated horizontal spatial heterogeneities that were mainly attributed to sand (>26.7%), Si (568.8 g kg^{-1}) and Cr (336 mg kg^{-1}) in S1 (input zone). In addition, fine particles of silt and clay leached from agricultural activities were enriched with OM, TP, TN, TC, As, and Cr. These types of sediments were deposited in the transition and lake zones. In addition, urban soils acted as a source of sand and phosphorus for the sediments. Regarding the sediment samples, only As and Cr indicated possible anthropic contamination at point 5 (near the dam and exclusively agricultural area). Also at point 5 was verified a release of phosphorus from the sediment to the water column, explained by the degradation of organic matter by oxide pathways. The Itupararanga reservoir has called attention in relation to the availability of water in quantity and quality, exactly for this reason, this study pointed out that the use of the surroundings by agricultural and urban activities has caused a reduction in the quality of the sediments. Nevertheless, the sediments indicated that they act as a source of contamination, which is worrying for the continued use of this environment.

Key-words: fingerprinting, environmental quality, aquatic ecosystem.

Listas de Figuras

<i>Figura 2.1- Localização do reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.2- Locais de amostragem do solo e sedimento no reservatório de Itupararanga e classificação do uso do solo. P1: Área urbana, P2: Cobertura florestal misturada com uma área urbana, P3: Grama / agricultura, P4: Floresta, P5: Cobertura florestal misturada com culturas, P6: pastagem e agricultura, P7: Agricultura e P8: Silvicultura. S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7: locais de amostragem de sedimentos de superfície.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.3- Cluster com dados de solo e uso e ocupação.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.4- Boxplot das variáveis selecionadas no teste de Kruskal-Wallis.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.5- Análise discriminante multivariada com as variáveis selecionadas pelos teste de KW e DFA com potencial discriminante.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.6- Análise do principal componente somente com as variáveis com potencial discriminante determinados pelos testes de Kruskal-W e DFA e os pontos de sedimento (mix.sample).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 2.7- Resultado da contribuição relativa de cada fonte para as amostras de sedimento superficiais.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2.8- Granulometria do solo (P1-P8) e sedimento (S1-S7).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.9- DW e LOI do solo de acordo com o uso do solo.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.10- Proporção de minerais, orgânicos, metais traços e Al+Fe+Mg no uso do solo amostras a) solo e b) sedimentos superficiais. Figura a) indicam resultados de concentração em amostras de solo e indica que a agricultura e silvicultura tiveram com altos valores orgânico e de Al, Fe, Mg do que em relação ao solo urbano e florestal. O material mineral foi elevado no solo urbano e os metais traço apresentaram altas concentrações em amostras de floresta e de agriculturas. Figura b) indicam amostras de sedimento onde S1 apresentou os menores teores de Al, Mg e Fe e alto conteúdo orgânico. S1 apresentou também alta concentração de minerais, enquanto, enquanto S6 de metais traços. Dados padronizados por score-z</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.11- Quantidade de fósforo, cálcio, potássio, manganês em cada solo utilizado.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 2.12- Análise de correlação entre Al e Fe com concentração de sílica no solo e sedimentos.</i>	<i>47</i>

<i>Figura 2.13- Concentração de nutrientes em sedimentos superficiais de acordo com a distância da principal área de entrada (km).....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 2.14- Correlação linear de Al, Si, TOC com distância entre entrada e área da barragem.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2.15- Concentração de ferro (Fe^{2+}) e sulfato (SO_4^{2-}) e fósforo reativo solúvel (SRP) na água intersticial. Note a diferença nas unidades de SRP é expressa em $\mu\text{g L}^{-1}$.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.1- Reservatório de Itupararanga e a rede fluvial da região com as cidades que englobam o reservatório no estado de São Paulo. Fonte: Autoria Própria....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.2- pH e ORP determinado na água intersticial e na água de fundo.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.3- Concentração de íons na PW dos testemunhos sedimentares.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.4 - Concentração de íons na PW dos testemunhos sedimentares.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.5- Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de SO_4^{2-}, Fe e SRP em PW dos cores 2, 4 e 5.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.6 - Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de Fe, SO_4^{2-} e SRP na água intersticial do testemunho sedimentar 5.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.7 - Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de SRP, Fe e SO_4^{2-} e variação do ORP em PW e TP em sedimentos do core 2.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.8 -Fração molar de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre nas relações PW dos testemunhos sedimentares 1, 2, 4, 5, e 7</i>	<i>72</i>
<i>Figura 3.9 - Extração sequencial de fósforo no core sedimentar 5.</i>	<i>74</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1- Valores de referência determinados no testemunho sedimentar da área de barragem por Cardoso-Silva et al.2021 para cálculo de índices de contaminação.</i>	32
<i>Tabela 2.2- Classificações do índice de enriquecimento (EF) (Sutherland, 2000) e do índice de risco ecológico (RI) (Håkanson 1980).</i>	32
<i>Tabela 2.3- Tabela de correlações lineares com as variáveis determinadas na Kruskal-W.</i>	34
<i>Tabela 2.4- Distância Mahalanobis entre as fontes.</i>	36
<i>Tabela 2.5- Valores da distância de Mahalanobis entre as amostras e os centroides dos grupos de fontes.</i>	37
<i>Tabela 2.6- Conjunto de dados de sedimentos superficiais e solos de uso do solo. Legenda: SD: Desvio padrão; DW: Peso seco, LOI: Perda por Ignição, TS: Enxofre total, TC: Carbono total; TN: Nitrogênio total, TP: Fósforo total, C:N: Relação carbono/nitrogênio e C:P: carbono/fósforo.</i>	41
<i>Tabela 2.7- Conjunto de dados de sedimentos e metais de uso do solo. Unidades: mg kg⁻¹. Legenda: M: Média aritmética, SD: Desvio padrão.</i>	44
<i>Tabela 2.8- Resumo dos resultados da análise fingerprinting e descritiva dos principais parâmetros que contribuem na análise espacial.</i>	48
<i>Tabela 2.9- Rastreamento de metais no solo e sedimentos e valores limites definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 454/2012 para sedimentos** e CONAMA 420/2009 solo*. Unidade: mg kg⁻¹.</i>	51
<i>Tabela 2.10- Resultados do Fator de Enriquecimento (EF) e Risco Ecológico (RI)</i>	51
<i>Tabela 3.1- Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de sedimento superficial no reservatório de Itupararanga.</i>	60
<i>Tabela 3.2- Média da granulometria, porosidade, valor máximo e mínimo de fósforo total (TP), carbono total (TC) e concentração de nitrogênio total (TN).</i>	63
<i>Tabela 3.3- Valores médios, mínimos e máximos de concentração de metais vestigiais (mgkg⁻¹).</i>	64
<i>Tabela 3.4- Tabela de correlação Linear Pearson entre Eh e nutrientes e cátions no PW. Correlações lineares positivas (>0,30) foram destacadas em negrito. NA corresponde a valores-limite de detecção não disponíveis ou abaixo deles.</i>	71

<i>Tabela 3.5 - Fluxos bidimensionais de DIC, DOC, NH⁴⁺, Fe, Mn e SRP no SWI (em mmol L⁻¹ m⁻² d⁻¹). Valores negativos: liberação para água do reservatório Valores positivos: retenção para sedimento.</i>	73
<i>Tabela 3.6 - Média, desvio padrão e variação coeficiente da extração seqüencial de P.</i>	74
<i>Tabela 4.1 Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de sedimento superficial.</i>	105
<i>Tabela 4.2-Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de solo no reservatório de Itupararanga.</i>	106
<i>Tabela 4.3- Conjunto de dados com resultado de carbono e nutrientes para os sedimentos (SS1-SS7).</i>	107
<i>Tabela 4.4- Conjunto de dados com oxi(hidr)-óxidos de metais nos sedimentos.</i>	107
<i>Tabela 4.5- Conjunto de dados com concentração de metais traços nos sedimentos superficiais.</i>	108
<i>Tabela 4.6- Conjunto de dados com parâmetros químicos da água intersticial.</i>	109
<i>Tabela 4.7- Metais traço água intersticial.</i>	110
<i>Tabela 4.8- Conjunto de dados com os parâmetros analisados nas amostras de solo.</i>	111
<i>Tabela 4.9- Conjunto de dados com oxi(hidr)-óxidos de metais nas amostras de solo.</i>	113

Sumário

APRESENTAÇÃO	16
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	18
CAPÍTULO 2 - ABORDAGEM ESTATÍSTICA DE IMPRESSÕES DIGITAIS PARA RASTREAR FONTES DE CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE RESERVATÓRIOS SUBTROPICAIS COM ALTA VARIABILIDADE DE TIPOS DE USO DO SOLO	21
2.1. INTRODUÇÃO	21
2.2. OBJETIVOS	23
2.3. ÁREA DE ESTUDO	23
2.3.1. Pedologia	25
2.3.2. Uso e ocupação do solo	25
2.4. AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS E SOLOS	25
2.5. MAPA DE USOS E OCUPAÇÃO DE SOLO	26
2.6. ANÁLISE LABORATORIAIS	26
2.7. ANÁLISE DOS DADOS PELO MÉTODO DE FINGERPRINTING	27
2.8. CONTAMINAÇÃO POR METAL: AVALIAÇÃO USANDO VALORES DE BACKGROUND, FATORES DE ENRIQUECIMENTO (EF) E ABORDAGEM DE RISCO ECOLÓGICO (RI)	31
2.9. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
2.9.1. Resultados de fontes de sedimentos pela análise de Fingerprinting ..	33
2.9.2. Uso do solo como uma fonte de contaminação em sedimentos superficiais	38
2.9.3. Avaliação da poluição de sedimentos	48
2.10. CONCLUSÕES	54
CAPÍTULO 3 – FLUXO BENTÔNICO EM UM RESERVATÓRIO SUBTROPICAL ESTIMADOS PELO CÁLCULO DA ESTIMATIVA DIFUSIONAL NA ÁGUA INTERSTICIAL	56
3.1. INTRODUÇÃO	56
3.2. ÁREAS DE ESTUDO	59
3.3. MÉTODOS	60
3.3.1. Estimativa do fluxo difusional	61
3.4. RESULTADOS	62

3.4.1. CARACTERÍSTICAS DOS SEDIMENTOS E DA ÁGUA DO INTERSTÍCIO.....	62
3.5. DISCUSSÃO.....	75
3.5.2. Liberação de fósforo.....	76
3.5.3. Extração sequencial do fósforo no testemunho sedimentar	78
3.5.4. Concentração de fósforo (SRP) por unidade de área.....	78
3.6. CONCLUSÃO	79
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES	80
4.2. REFERÊNCIAS	82
4.3. APÊNDICES	101
4.3.1. Currículo.....	101

APRESENTAÇÃO

Pesquisas científicas têm destacado a possibilidade de substâncias orgânicas e inorgânicas atuarem como agentes nocivos nos ambientes aquáticos devido a ressuspensão dos sedimentos. Nesse sentido, a presença em excesso de metais potencialmente tóxicos, nutrientes (principalmente P e N) e carbono nos sedimentos podem ser bons indicadores de atividades de cunho antrópico; merecendo destaque na investigação sobre as origens e comportamento destes elementos. Tal avaliação deve consistir na caracterização dos sedimentos, sendo que as concentrações encontradas devem ser inferiores à 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 “Qualidade dos sedimentos em reservatórios utilizados para o abastecimento público” de modo a responder as seguintes questões: há conexão entre sedimentos superficiais e uso e ocupação do solo? (Capítulo 2) e 2) Os sedimentos presentes neste reservatório podem atuar como fontes de composto para as águas superficiais? (Capítulo 3).

Esta tese está organizada em quatro capítulos como descrito a seguir:

Capítulo 1: O objetivo foi introduzir aspectos importantes e atuais a respeito da problemática envolvendo recursos hídricos, em particular os reservatórios artificiais e também, como os estudos dos sedimentos podem auxiliar nas medidas protetivas ecossistêmicas. Por fim, introduzir brevemente o ambiente de estudo que foi exemplo neste trabalho de reservatório artificial em ambiente sub-tropical.

Capítulo 2: O objetivo deste estudo foi investigar os efeitos do uso da terra e da compartimentação na geoquímica de sedimentos superficiais do reservatório Itupararanga, Brasil, utilizando a abordagem de impressão digital (fingerprinting). Os objetivos específicos deste capítulo foram: (a) avaliar a heterogeneidade espacial dos sedimentos superficiais em relação aos usos da bacia hidrográfica; b)

fornecer através do fingerprinting uma conexão entre o uso da terra e a qualidade do sedimento e por fim, c) determinar quais parâmetros foram associados à fontes poluidoras de sedimentos superficiais.

Capítulo 3: O objetivo deste estudo foi caracterizar a hidrogeoquímica da água intersticial presente nos testemunhos sedimentares distribuídos na extensão horizontal do reservatório de Itupararanga. As águas intersticiais foram caracterizadas quanto ao conteúdo inorgânico e orgânico, também foram aplicados alguns cálculos para determinar fontes de íons na água. Além disso, foi calculado o fluxo de íons na interface sedimento-água de fundo da coluna de água e discutido a liberação ou retenção dos mesmos no sedimento.

Capítulo 4: Este capítulo buscou sumarizar todos os resultados obtidos no presente estudo, respondendo às perguntas iniciais. Também ressaltou qual foi a contribuição do presente estudo na temática proposta.

Capítulo 1 – Introdução Geral

No Brasil, 90% da geração de energia elétrica é essencialmente proveniente de hidrelétricas (CARVALHO; FILIZOLA JUNIOR; SANTOS; LIMA, 2000), logo, temos uma vasta quantidade de reservatórios artificiais para suprir a demanda energética e ainda, há diversos projetos de instalações futuras. Com o aumento da urbanização, estes ecossistemas aquáticos artificiais tornaram-se extremamente importantes nas economias locais e passaram a ser utilizados não somente para a geração de energia mas também, para atividades agrícolas, turísticas, imobiliárias e até mesmo o uso mais nobre da água, o abastecimento público. Historicamente, a deterioração da qualidade ambiental de águas e sedimentos de reservatórios artificiais foram diretamente relacionadas com as atividades agrícolas e urbanas no entorno desses ambientes (TITTEL; HÜLS; KOSCHORRECK, 2019).

As substâncias provenientes de áreas agrícolas e urbanas que são lixiviadas para as águas superficiais dos reservatórios artificiais e logo em seguida, são depositadas nos sedimentos onde podem permanecer por décadas (CHIU; JONES; RUSAK; LIN *et al.*, 2020; KELLNER; HUBBART, 2019; LI; BROWN; CROWE; KATSEV, 2018). Neste sentido, os sedimentos de reservatórios e lagos podem ser considerados como um arquivo, retendo componentes da coluna de água e guardando informações dos processos atuantes no entorno deste ambiente. No entanto, nos últimos anos foi verificada também a atuação dos sedimentos na remobilização de compostos como carbono, metais e nutrientes (CARDOSO-SILVA; FERREIRA; FIGUEIRA; DA SILVA *et al.*, 2018; DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZAE; CARDOSO-SILVA; FRASCARELI; POMPÊO *et al.*, 2020; HE; MEN; YANG; LI *et al.*, 2017; SOJKA; JASKUŁA; SIEPAK, 2018); com isso, os sedimentos passam a ser considerados também uma fonte potencial de poluição para a coluna de água (OUYANG; HAO; WANG; XU *et al.*, 2019).

No monitoramento ambiental, o estudo dos sedimentos é considerado uma importante ferramenta no estabelecimento das mudanças históricas ambientais aquáticas, sendo capazes de cobrir lacunas de longo prazo de monitoramento com eficiência. Em reservatórios artificiais alguns pontos importantes devem ser levados em conta como perturbações pela flutuação do nível da água, alterações no tempo de residência, entre outras características que podem dificultar a caracterização da reconstrução ambiental (LOKEN; CRAWFORD; DORNBLASER; STRIEGL *et al.*, 2018; MAGILLIGAN; NISLOW; KYNARD; HACKMAN, 2016). Tendo em mente esses fatores, as vantagens da determinação das condições pretéritas com o estabelecimento dos valores referências regionais (backgrounds- concentrações ambientais antes da intervenção humana) (BENNION; BATTARBEE, 2007) fornecem uma avaliação completa e integrada que irá auxiliar na implantação de procedimentos de remediação ambiental, além de fornecer subsídios para atualizações de legislações ambientais.

Como as barragens tendem a mudar a dinâmica do fluxo de água, toda a geoquímica ambiental também é alterada (MAAVARA; PARSONS; RIDENOUR; STOJANOVIC *et al.*, 2015; QIN; LEI; LEI; LIU *et al.*, 2020; SHI; ZHANG; WANG; FU, 2019; TANG; CAO, 2019; WEI; YANG; CUI; LI *et al.*, 2009). A dinâmica destes ecossistemas, mesmo que a princípio parta de características artificiais, ainda sim apresentam padrões temporais e sazonais (FRASCARELI; CARDOSO-SILVA; MIZAEI; ROSA *et al.*, 2018). Uma análise integrada e levando em consideração a conectividade entre a composição da bacia de drenagem e os compartimentos ambientais (água, solo, material particulado, sedimento, etc.) (KELLNER; HUBBART, 2018; 2019) podem auxiliar na elaboração de medidas eficientes para mitigação dos impactos na qualidade ambiental do ecossistema e favorecer a longevidade dos seus usos múltiplos. Além de estabelecer o entendimento a respeito da ecologia de reservatórios artificiais, dadas a complexidade, vários componentes e sub-sistemas que variam em tempo e espaço (NOGUEIRA; POMARI, 2018; TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2003).

O reservatório de Itupararanga está localizado na parte alta da bacia do rio Sorocaba, no estado de São Paulo, Brasil. Foi construído em 1912 para geração de energia hidrelétrica e atualmente é usado para abastecimento de água potável para aproximadamente um milhão de pessoas, para fins agrícolas e recreativos (CUNHA; CALIJURI, 2011; DE MORAES PEDRAZZI; DA CONCEIÇÃO; DE SOUZA SARDINHA; MOSCHINI-CARLOS et al., 2013; RIBEIRO; BIAGIONI; SMITH, 2014). O reservatório tem uma profundidade máxima de 21 m, profundidade média de 7,8 m e o seu canal principal tem 26 km de comprimento. O tempo de residência varia entre 95 e 270 dias e o reservatório tem um volume máximo de armazenamento de 286 milhões de m³ (Tabela 2.1) (FRASCARELI; CARDOSO-SILVA; MIZAEL; ROSA et al., 2018; RIBEIRO; BIAGIONI; SMITH, 2014). O reservatório é alimentado pelos rios Sorocabaçu, Sorocamirim e Una como os principais afluentes e numerosos pequenos riachos (por exemplo, Paruru, Ressaca e Campo Verde) (SMITH; PETRERE, 2008).

Diante do exposto, o presente estudo propõe uma análise detalhada e integrada a respeito da qualidade ambiental do reservatório de Itupararanga com base nos estudos geoquímicos de seus sedimentos. O objetivo central é avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos quanto aos compostos depositados. Algumas perguntas levantadas para este trabalho foram: 1) há conexão entre sedimentos superficiais e uso e ocupação do solo? (Capítulo 2) e 2) Os sedimentos presentes neste reservatório podem atuar como fontes de composto para as águas superficiais? (Capítulo 3).

Capítulo 2 - Abordagem estatística de impressões digitais para rastrear fontes de contaminação dos sedimentos de reservatórios subtropicais com alta variabilidade de tipos de uso do solo

2.1. Introdução

A poluição difusa de sistemas de água doce relaciona-se frequentemente às entradas antropogênicas na bacia de drenagem. É geralmente associada ao uso do solo com atividades agrícolas, deposição atmosférica e escoamento de chuvas (classificadas como fontes não-pontuais). Os nutrientes utilizados nas atividades agrícolas, por exemplo, podem ser mobilizados através da precipitação para ecossistemas aquáticos como lagos, reservatórios e rios, podendo assim contribuir para a eutrofização de aquáticos superficiais. Por outro lado, as florestas e as zonas úmidas podem reduzir as cargas de nutrientes e partículas que chegariam no corpo d'água (KRÖGER; HOLLAND; MOORE; COOPER, 2007; MOCKLER; DEAKIN; ARCHBOLD; GILL *et al.*, 2017; OUYANG; HAO; WANG; XU *et al.*, 2019). Sendo assim, a identificação e caracterização das fontes de contaminação em ecossistemas aquáticos continua a ser um desafio devido à complexidade das bacias com uma variedade e tipos de uso do solo (OUYANG; HAO; WANG; XU *et al.*, 2019).

Como um arquivo, sedimentos de fundos de lagos e reservatórios retém compostos naturais e antrópicos da coluna de água, e, assim, registram os processos da área onde está situado. Mas também, podem atuar como fontes de contaminação por remobilização de metais e nutrientes e podem provocar mudanças nas condições químicas na coluna d'água (CARDOSO-SILVA; FERREIRA; FIGUEIRA; DA SILVA *et al.*, 2018; DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZIAEL; CARDOSO-SILVA; FRASCARELI; POMPÊO *et al.*, 2020; HE; MEN; YANG; LI *et al.*, 2017; SOJKA; JASKUŁA; SIEPAK, 2018). Portanto, os sedimentos de reservatórios e lagos podem ser usados como bons indicadores de poluição derivados de fontes difusas e pontuais, especialmente se uma visão histórica de contaminação nos ecossistemas aquáticos é levada em conta (OUYANG; HAO; WANG; XU *et al.*, 2019).

As áreas tropicais e subtropicais caracterizam-se por altas taxas de chuvas que aumentam a quantidade de sedimentos produzidos e transportados para os sistemas aquáticos. Este processo é reforçado pela cultura agroalimentar, que aumenta a erosão, reduz a fertilidade do solo e a disponibilidade hídrica (ALMAGRO; OLIVEIRA; NEARING; HAGEMANN, 2017; ROUSSEAU; RODDAZ; MOQUET; HANDT DELGADO *et al.*, 2019). Com isso, o monitoramento da qualidade ambiental é importante para a gestão e a segurança desses ambientes artificiais e vem sendo o foco de vários estudos (CHEN; MO; KUO; SU *et al.*, 2018; PEARCE; CHAMBERS; HASENMUELLER, 2017; WANG; ZHANG; ZHAO; CAI, 2018; YANG; CHENG; XU; LIU *et al.*, 2018) principalmente porque o processo erosivo nesses ambientes podem reduzir o tempo de vida útil com a redução da capacidade de armazenamento (RAHMANI; KASTENS; DENOYELLES; JAKUBAUSKAS *et al.*, 2018).

Estudos de monitoramento podem auxiliar na compreensão sobre as interações entre as atividades do entorno dos reservatórios com a qualidade ambiental. Estudos recentes mostraram vantagens de integrar as análises de solo e água (Silva *et al.*, 2015), investigações de solos e materiais suspensos (Stutter *et al.*, 2009) e solo e determinações de sedimentos particulados (Tiecher *et al.*, 2019). Esses trabalhos utilizam-se da abordagem denominada *fingerprinting* como uma ferramenta para discriminar as fontes de poluição. A maioria destes estudos concentra-se em áreas de drenagem (Didone *et al.*, 2014, polia *et al.*, 2017, Tiecher *et al.*, 2019), rios (Patault *et al.*, 2019), córregos, águas subterrâneas (Long *et al.*, 2018) e estuários (Padalkar *et al.*, 2019). No entanto, apenas poucas investigações foram feitas em reservatórios tropicais e subtropicais (de Silva *et al.*, 2018; Abril *et al.*, 2018).

O método *fingerprinting* ajuda a determinar fontes no sedimento usando a tecnologia de traçadores naturais que podem ser combinados aos dados de coleta de campo, análises de laboratório e técnicas de modelagem estatística (DAVIS; FOX, 2009; HADDADCHI; RYDER; EVRARD; OLLEY, 2013; KOITER; OWENS; PETTICREW; LOBB, 2013; OWENS; XU, 2011; WALLING, 2013). Geralmente o método *fingerprinting* emprega uma combinação de traçadores naturais originais (chamados de *fingerprint* que em português significa impressões digitais) coletados em áreas que podem atuar como fontes (ex. Tipos de usos e ocupações do solo). Os traçadores podem incluir propriedades físicas (ex. cor, granulometria, dimensão

fractal) e biogeoquímicas (por exemplo, mineralogia, química elementar, nutrientes, radionuclídeos), conforme apresentado em detalhe por Davis & Fox (2009). Geralmente, testes não paramétricos, como o teste H de Kruskal-Wallis ou o teste U de Mann-Whitney, são empregados para identificar propriedades físico-químicas que podem ser usadas como traçadores da fonte de uso do solo. No entanto, de acordo com Owens e Xu (2011) tais estudos estatísticos de *fingerprinting* precisam adotar abordagens que assumem: i) conexões diretas entre a fonte do sedimento e locais de amostragem e ii) comportamento conservativo dos traçadores aplicados.

2.2. Objetivos

O objetivo deste estudo foi investigar os efeitos do uso do solo e da compartimentação na geoquímica de sedimentos de um reservatório subtropical (Reservatório Itupararanga, Brasil), utilizando a abordagem de impressão digital. Os objetivos específicos foram:

- (i) avaliar se os solos e sedimentos da superfície variam espacialmente de acordo com o uso da bacia hidrográfica;
- (ii) fornece uma ligação entre o uso do solo e a qualidade ambiental do sedimento;
- (iii) determinar quais parâmetros foram associados à fonte de sedimentos superficiais.

Para atingir esses objetivos, este estudo examinou a variação espacial no solo de diferentes classes de uso e a qualidade do sedimento superficial de acordo com índices internacionais e utilizou técnicas multivariadas para verificar quais parâmetros de uso do solo estavam relacionados à qualidade do sedimento superficial. Esta investigação pode contribuir para a crescente área de pesquisa de impressões digitais, explorando observações de dados de solo e sedimentos superficiais em um uso misto do solo presente no reservatório subtropical Itupararanga.

2.3. Área de estudo

O Reservatório Itupararanga é um reservatório polivalente situado na zona subtropical (entre 23.6209 ° e 23.6188 ° S e 47.3235 ° e 47.2741 ° W) no estado de São Paulo (SP), Brasil. Está aproximadamente a 919 m acima do nível do mar e

possui declives que variam de 0 a 53% (SIMONETTI; DA CUNHA; ROSA, 2019) (Fig. 2.1). O Reservatório de Itupararanga tem uma profundidade máxima de 21 m e uma profundidade média de 7,8 m. Seu comprimento do canal é de 26 km. O reservatório tem um volume máximo de armazenamento de 286 milhões de m³ e uma área média de superfície de 25 km². Seu tempo de residência da água varia entre 95 a 270 dias. A precipitação média no reservatório de 2015 a 2017 foi de $7,2 \pm 14,8$ mm m⁻² e $3,2 \pm 11,4$ mm m⁻² nas estações úmidas e secas, respectivamente. Como os dados são listados por dias, a variação é alta e mostra grandes desvios padrão. As temperaturas do ar variam de 30 a 18°C na estação chuvosa (outubro a março) e de 24 a 14°C na estação seca (abril a setembro) (CBA-Itupararanga, <http://www.aluminiocba.com.br/>, acessado em 2019).

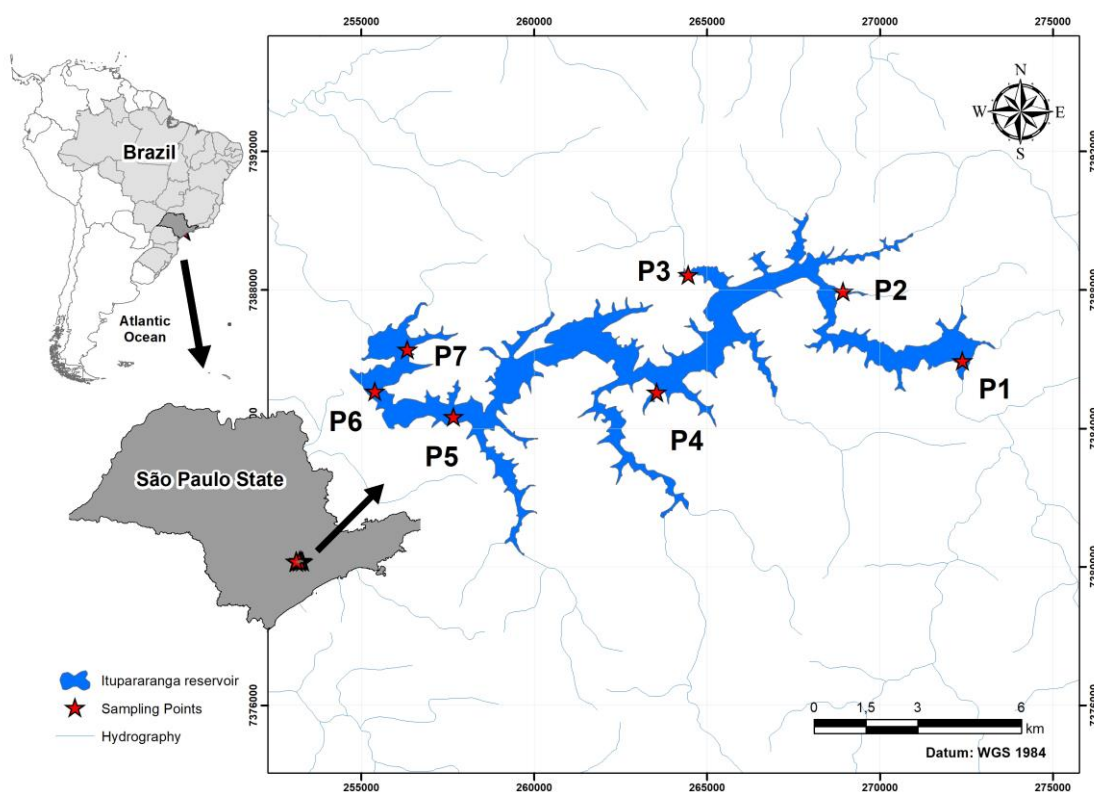


Figura 2.1- Localização do reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil.

De acordo com a classificação de Köppen (KOTTEK; GRIESER; BECK; RUDOLF *et al.*, 2006), o clima da bacia é subtropical e típico de uma região subtropical das terras altas. É caracterizada por uma estação chuvosa (geralmente entre outubro e março) e uma estação seca (entre abril e setembro).

2.3.1. Pedologia

De acordo com a classificação dos solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), as principais classes na área de captação do reservatório são solos argilosos vermelho-amarelos distróficos e cambissolo Tb (código PVAd9). As principais características do argisolo vermelho-amarelo são a presença de argilas e hematitas (Fe_2O_3) e goetita (FeOOH). A classe Cambissolo ocorre em morros e caracteriza-se por fertilidade variável e presença de argilas com baixa atividade catiônica (SOLOS, 1997).

2.3.2. Uso e ocupação do solo

A classificação do uso do solo na Figura 2.2 inclui a cobertura florestal que é predominante na parte norte do reservatório. No entanto, grandes áreas da bacia hidrográfica também são utilizadas para culturas agrícolas sazonais e silvicultura ao sul do reservatório. Silvicultura são áreas para a produção de madeira. Essas culturas sazonais foram identificadas como repolho, beterraba, cenoura, milho, soja e painço com prática de rotação regular de culturas adaptadas (Figura 2.2).

2.4. Amostragem de sedimentos e solos

As amostras de sedimentos foram coletadas com uma draga tipo Lens (400 cm²) em dezembro de 2016 em sete locais de amostragem (S1 a S7, Fig. 2.1). Os sedimentos foram analisados em laboratório quanto à porosidade (PW), peso seco (DW), matéria orgânica (MO como perda de ignição-LOI) e distribuição do tamanho de partículas. Este último foi obtido por difração a laser (CILAS 1190d; Qunatachrome).

Os solos foram coletados em junho de 2018 em duas profundidades (0 - 20 cm e 20 - 50 cm $\pm$ 1,5 cm) em oito pontos ao redor do reservatório (P1 a P8) e representam diferentes classes de uso da terra no entorno do reservatório de Itupararanga. Esses locais de amostragem foram escolhidos por inspeção visual para que as amostragens cobrissem todos os tipos de usos da terra ao redor do reservatório. A coleta dessas amostras de solo foi realizada com uma broca. As

amostras de solo foram posteriormente armazenadas em sacos plásticos. Cada um desses pontos de amostragem ficava a 20 m de distância da margem de água.

2.5. Mapa de usos e ocupação de solo

O mapa de usos e ocupação de solos foi gerado a partir de imagens RapidEye com resolução espacial de 5 metros das datas 08/2014 e 07/2014. Foram utilizadas três imagens cedidas pelo Ministério de Meio Ambiente (MMA) através do Laboratório de Geoprocessamento e Modelagem Matemática Ambiental da Unesp de Sorocaba.

O mapa de uso e ocupação do solo foi utilizada uma imagem de composição natural (RGB 123) e sistema de coordenadas WGS 1984 23S. *A posteriori*, as imagens foram agrupadas com a ferramenta Mosaico do ArcGis e a classificação dos usos e ocupação do solo foi feita utilizando uma metodologia supervisionada em um buffer de 500 metros da margem do reservatório. As classificações de solos utilizadas seguem orientação do Manual Técnico de uso da Terra do IBGE (2013).

2.6. Análise Laboratoriais

A geoquímica dos elementos principais e traços em sedimentos e solo foram determinadas por fluorescência de raios-X (XRF), como descrito em Morgenstern et al. (2001, 2004). As amostras solo foram secas a 60 °C até peso constante. Uma alíquota foi utilizada para determinar DW, LOI e outra alíquota foi peneirada para separar a fração menor que 2 mm. Estas porções peneiradas foram analisadas quanto aos elementos principais e vestigiais por fluorescência de raios-X (XRF) como descrito acima. A precisão relativa da repetibilidade das medições foi melhor que 3% para os elementos traços e melhor que 1% para os principais componentes. O fósforo total (TP) foi analisado fotometricamente (Skalar, Holanda) após digestão quente com HCl (método padrão alemão DIN 38414). O carbono orgânico total (TOC), o nitrogênio total (TN) e o sulfato total (TS) foram quantificados usando um analisador CNS (DIMATOC 2000, DIMATEC Analysentechnik GmbH, Alemanha); a reprodutibilidade e a precisão foram superiores a 3%. O carbono orgânico total (TOC) e o nitrogênio total (TN) foram quantificados usando um analisador de CN (DIMATOC 2000, DIMATEC Analysentechnik GmbH, Alemanha). O fósforo total

(TP) foi determinado por oxidação úmida e subsequente espectrofotometria por Murphy & Riley (1962). A água intersticial do sedimento foi extraída por centrifugação (4 °C, 10 min, 4000 rpm) e filtrada através de filtros de seringa de 0,20 µm de tamanho de poro.

Os ânions e cátions dissolvidos (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) foram medidos usando um sistema cromatográfico de íons Dionex ICS-300. O mesmo instrumento foi utilizado para nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+). Os cátions dissolvidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e os metais vestigiais (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) foram determinados por espectrometria de emissão óptica atômica por plasma acoplada indutivamente (ICP-OAES) em um Instrumento Optima 7300DV PerkinElmer. TP e TS foram analisados por um DIMATOC 2000 (DIMATEC Analysentechnik GmbH, Alemanha). O fósforo reativo solúvel (SRP), NO_3 e NH_4^+ foram analisados de acordo com Murphy & Riley (1962) por espectrofotometria acc. Herzprung et al. (1998).

A distribuição do tamanho das partículas foi obtida por difração a laser (CILAS 1190d; Qunatachrome). As composições químicas foram expressas em Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , P_2O_5 , SO_4 , K_2O , CaO , TiO_2 , nutrientes principais (TP, TN, TS), carbono (TC) e tamanho de grão. O pH do solo foi medido em água deionizada com uma proporção de 5 g de solo para 25 mL de água deionizada de acordo com um método após Page et al. (1982). A reprodutibilidade e precisão de todos os métodos foram melhores que 5%.

2.7. Análise dos dados pelo método de *fingerprinting*

Primeiramente, os dados do solo foram agrupados em diferentes classes de uso do solo (agrícola, grama, pastagem, silvicultura, urbana e floresta, Figura 2.2). Para discriminar o uso do solo, semelhanças entre os dados químicos do solo foram analisadas por distância de correlação cluster (Figura 2.3). Os dados do aglomerado de solo indicaram semelhanças entre os seguintes tipos de uso do solo: floresta e floresta/culturas (P4 e P5), culturas e silvicultura (P3, P6, P7 e P8) e urbanos (P1 e P2). Os pontos P2, P3, P5 e P6 podem ser interpretados como classes mistas de uso do solo e reclassificados de acordo com os tipos dominantes de uso do solo. Por exemplo, o P2 está localizado em uma área privada com casas veraneio e pertence à área urbana da classe, no entanto, possui fragmentos florestais e através da cluster foi reclassificado e definido como área urbana (Fig.

2.3). Após essa análise, esses locais de amostragem foram reclassificados de acordo com o uso dominante da terra (urbano/agrícola/floresta).

A categoria uso e ocupação foi testada usando o teste de variação não paramétrica Kruskal-Wallis H (KW-H) para avaliar quais parâmetros são capazes de discriminar entre diferentes fontes de sedimento. Além disso, variáveis com potencial de discriminação foram selecionadas e utilizadas em outros testes. Os testes KW-H foram realizados com 95% do nível de confiança ($p=0,05$). Em seguida, foi formulada uma hipótese nula ($p < 0,001$) que assumiu que as fontes pertencem à mesma população. O teste KW-H para uso do solo (floresta, urbano, agrícola) indica que essas classes são significativamente diferentes umas das outras ($p < 0,05$).

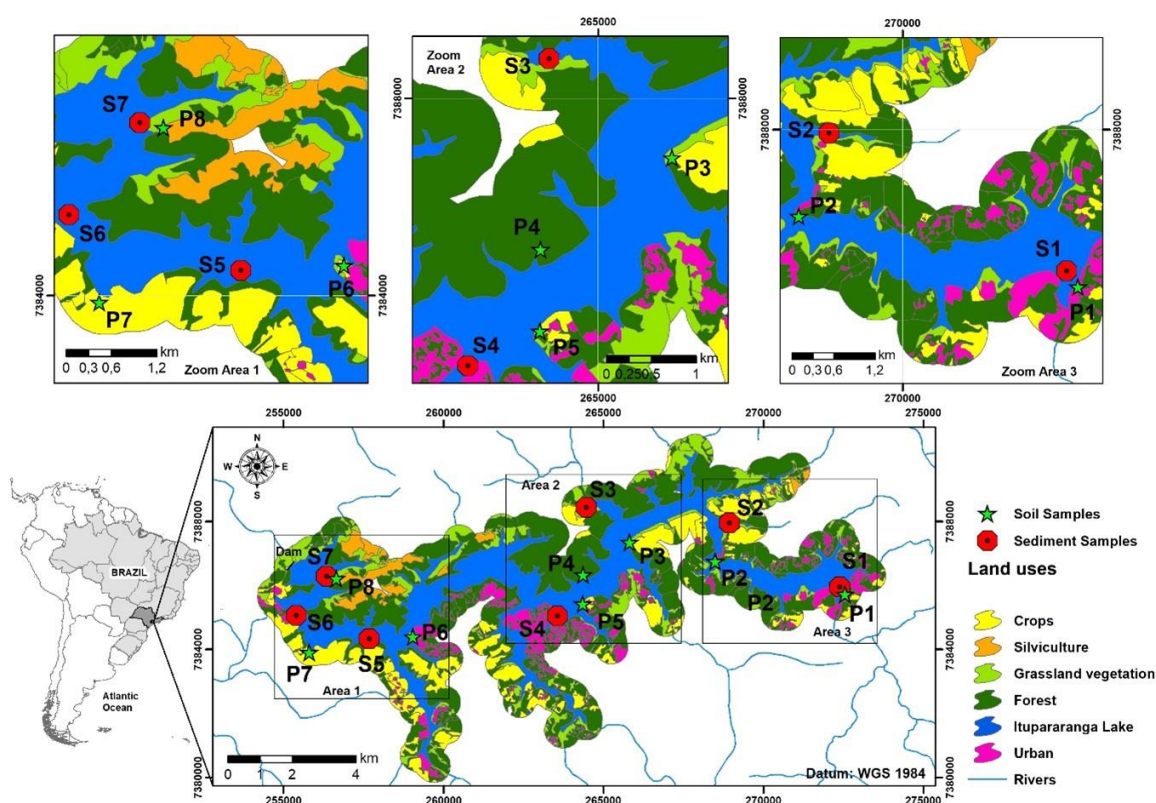


Figura 2.2- Locais de amostragem do solo e sedimento no reservatório de Itapararanga e classificação do uso do solo. P1: Área urbana, P2: Cobertura florestal misturada com uma área urbana, P3: Grama / agricultura, P4: Floresta, P5: Cobertura florestal misturada com culturas, P6: pastagem e agricultura, P7: Agricultura e P8: Silvicultura. S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7: locais de amostragem de sedimentos de superfície.

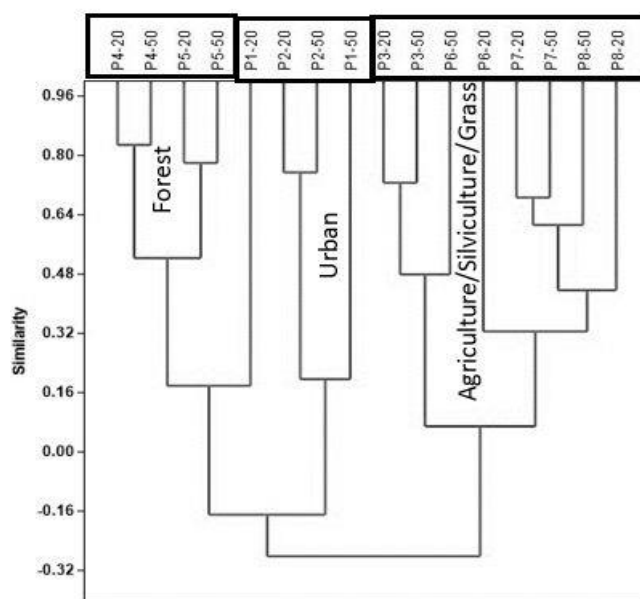


Figura 2.3- Cluster com dados de solo e uso e ocupação.

Como etapa subsequente do método fingerprinting, tem-se a análise de função discriminante multivariada, que determina o conjunto mínimo que proporciona a melhor discriminação entre as fontes. A função discriminante utilizada foi a minimização de Wilk's Lambda (Eq. 2.1) que determinou o número mínimo de variáveis que maximiza a discriminação das fontes.

$$\Lambda = \frac{|SS_{erro}|}{|SS_{erro} + SS_{trat}|} \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde: $|SS_{erro}|$ é a matriz da soma dos quadrados do erro e $|SS_{erro} + SS_{trat}|$ é a matriz da soma dos quadrados totais. Quando Λ é próximo de 1 não existe a capacidade discriminante (as fontes são consideradas iguais) e quando os valores são próximos de zero, a maior parte da variabilidade total pode ser atribuída à diferença entre os grupos (MACEDO NETO, 2017). Enquanto que o valor de Lambda Parcial fornece a significância isolada para cada variável (MACEDO NETO, 2017; MINELLA, 2007).

Também é possível calcular as incertezas associadas à capacidade de diferenciação entre as fontes, nesta etapa é possível determinar a porcentagem de amostras corretamente classificadas, variabilidade dentro de cada grupo através da determinação da distância de Mahalanobis (Eq. 2.2). De acordo com equação a seguir:

$$d_{sj}^2 = \left(\vec{x}_{sj} - \vec{x}_s \right)^T (S_{comb}^{-1}) \left(\vec{x}_{sj} - \vec{x}_s \right) \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde d_{sj} é a distância entre uma amostra qualquer j coletada na fonte “s” e o centroide do grupo (fonte); $\vec{x}_s$ é vetor coluna que representa o centroide da fonte “s”; $\vec{x}_{sj}$ é o vetor coluna com os valores de uma amostra obtida na fonte “s” e S_{comb} é a matriz variância-covariância das variáveis químicas combinadas para os grupos (fontes).

Por fim, a Eq. 2.3 baseada no modelo linear proposto por (YU; OLDFIELD, 1989) consiste na determinação matemática da contribuição relativa de cada fonte através de um modelo de mistura multivariado. Os resultados descrevem a relação entre as proporções das fontes e os parâmetros da mistura de sedimentos.

$$y_i = \sum a_{is} P_s \quad \text{Equação 2.3}$$

Sendo y_i o valor do traçador “i” obtido nos sedimentos enquanto a_{is} a concentração do traçador “i” a fonte “s” e P_s a contribuição relativa da fonte “s”, que podem ser apresentadas como um conjunto de funções lineares de m variáveis e n fontes. Ainda, o modelo linear da Eq.2.3 trata que os sedimentos são uma mistura das fontes e que a comparação da concentração dos elementos das fontes com os elementos do sedimento pode definir a contribuição de cada fonte. A solução é encontrada por meio de um processo iterativo que objetiva minimizar o valor de R (fmincon)(Eq.2.4) determinado por (WALLING; WOODWARD, 1995). Neste processo, os valores de P ficam sujeitos a três restrições que são serem maiores ou iguais a zero e serem menores ou iguais a 1 (um) (Eq. 2.5) e por fim, a soma dos P_s deve ser igual a 1(Eq. 2.6).

$$R = \sum_{i=1}^m \left\{ \frac{C_i - (\sum_{s=1}^n P_s C_{si} Z_s)^2}{C_i} \right\} \quad \text{Equação 2.4}$$

$$0 \leq P_s \leq 1 \quad \text{Equação 2.5}$$

$$\sum_{s=1}^g P_s = 1 \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde:

C_i = concentração do traçador “i” na amostra de sedimentos;

P_s = proporção de contribuição da fonte “s”;

C_{si} = valor médio do traçador “i” obtido na fonte “s”;

Z_s = fator de correção da granulometria para a fonte “s”

A manipulação dos dados foi feita através do software RStudio versão 1.2.5033, software Past 2.7 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001) e Excel package do Windows. Também foi utilizada para elaboração do Fingerprinting o pacote FingerPro com algumas adaptações (LIZAGA; LATORRE; GASPAR; NAVAS, 2019).

2.8. Contaminação por metal: avaliação usando valores de background, fatores de enriquecimento (EF) e abordagem de risco ecológico (RI)

Os dados de metais nos sedimentos foram comparados aos valores de referência que foram determinados a partir das três últimas fatias do testemunho de sedimentos da área da barragem demonstrados na Tabela 2.1. Isso ajudou a avaliar o nível de contaminação do metal em relação a uma condição prístina. Posteriormente, o fator de enriquecimento (EF) e o índice de risco ecológico (RI) foram calculados. Os valores de background foram determinados a partir da média das três últimas fatias dos testemunhos sedimentares na área de barragem (Cardoso-Silva et al. 2021).

O EF para cada metal analisado foi calculado da seguinte forma:

$$EF = \frac{\left(\frac{Me}{El}\right)}{\left(\frac{Mer}{Elr}\right)} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde Me/El é a razão entre as concentrações do metal analisado e o elemento conservador na amostra, e Mer/Elr é a proporção do valor de fundo para que o metal seja analisado e o elemento conservador. O alumínio foi usado como um elemento conservador, uma vez que os aluminossilicatos fazem parte da composição de frações finamente granuladas (<63 µm- silte e argila).

O RI foi calculado de acordo com Håkanson (1980):

$$\frac{Ei=(T \times Ci)}{C0} \quad \text{Equação 2.8}$$

$$RI = \sum_{i=1}^n Ei \quad \text{Equação 2.9}$$

onde O Ei é o risco ecológico para um determinado contaminante e Ti é o fator de resposta tóxica para metais (Cd: 30; Cr: 2; Pb:5; Ni: 5; As:10; Zn: 1) (HAKANSON, 1980). O termo Ci é o conteúdo metálico no sedimento, e C_0 é o valor de fundo.

As categorias de classificação do RI estão listadas na Tabela 2.2 (HAKANSON, 1980).

Tabela 2.1- Valores de referência determinados no testemunho sedimentar da área de barragem por Cardoso-Silva et al.2021 para cálculo de índices de contaminação.

Metals	Units	Concentrations
Fe*	g kg ⁻¹	61.0 ± 11.0
Al*		43.5 ± 2.1
Mn	mg kg ⁻¹	583.9 ± 131.6
Cr		32.7 ± 1.7
Ni		8.7 ± 0.6
Cu		19.2 ± 0.9
Zn		40.8 ± 4.4
As		3.0 ± 0.9
Pb		25.8 ± 2.1

Tabela 2.2- Classificações do índice de enriquecimento (EF) (Sutherland, 2000) e do índice de risco ecológico (RI) (Håkanson 1980).

Valores do EF	Enriquecimento	Valores do RI	Intensidade ecológica de risco
E 2	Ausente	E 150	Baixo
2 ≤ EF < 5	Moderado	150 ≤ RI < 300	Moderado
5 ≤ EF < 20	Considerável	300 ≤ RI < 600	Considerável
20 ≤ EF < 40	Alto	>600 >600	Muito alto
> 40	Muito alto		

2.9. Resultados e discussão

2.9.1. Resultados de fontes de sedimentos pela análise de Fingerprinting

Os resultados de todas as amostras (solo, sedimentos e água intersticial dos sedimentos) são apresentados em detalhes nos apêndices deste Capítulo. O teste H de Kruskal-Wallis revelou que dos 28 elementos químicos analisados, 9 possuem capacidade de discriminar fontes por se distinguirem entre os compartimentos. Para o presente caso o $H_{\text{crítico}}=5,99$, 5% de nível de significância e 2 graus de liberdade. As variáveis com capacidade discriminante foram: Silt, LOI, TOC, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O e Pb. Abaixo as figuras com o gráfico boxplot das variáveis selecionadas nesta etapa (Fig.2.4). Destas variáveis é possível observar usos e ocupações onde as concentrações foram bem definidas (diferentes) das demais, um exemplo, MgO cujo uso do solo Forest teve altas concentrações em relação aos usos agricultura, urbano e do próprio sedimento (mix.samples).

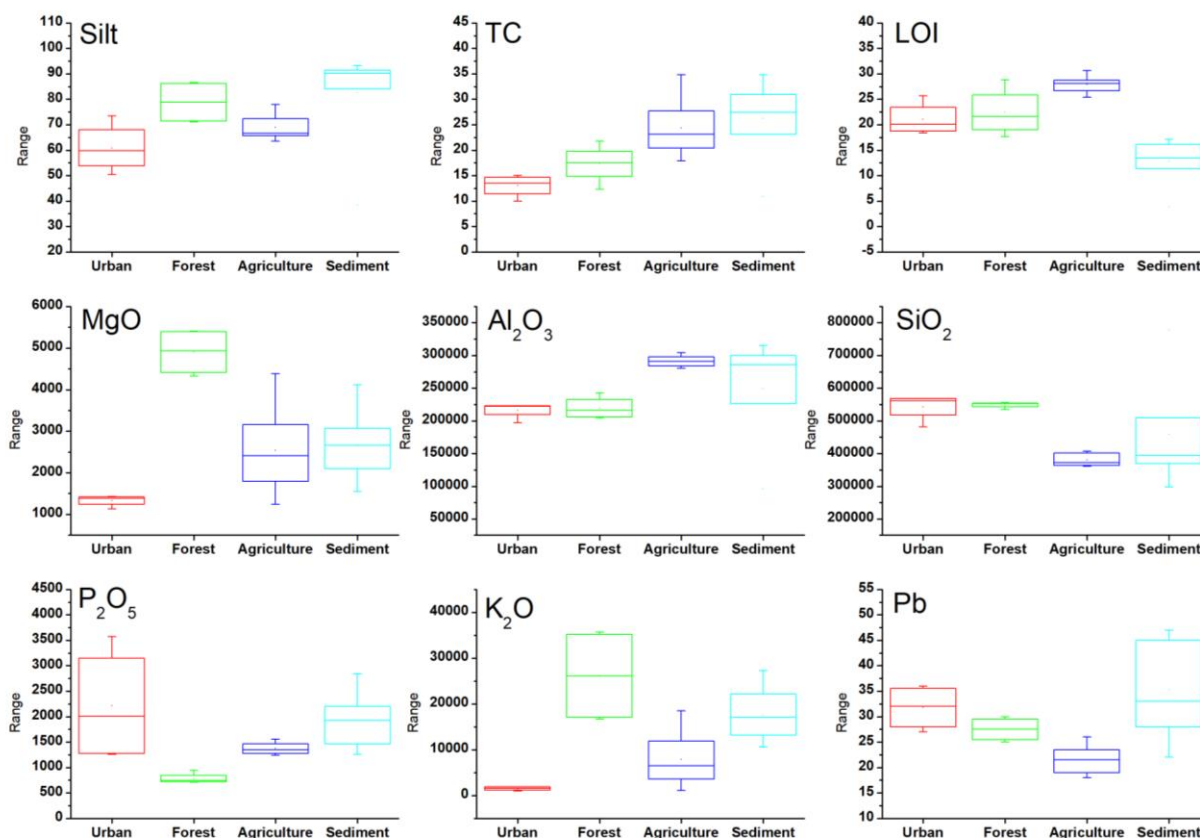


Figura 2.4- Boxplot das variáveis selecionadas no teste de Kruskal-Wallis.

Tabela 2.3- Tabela de correlações lineares com as variáveis determinadas na Kruskal-W.

	Silt	LOI	TC	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O
Silt								
LOI	-0,09							
TC	<u>0,59</u>	0,12						
MgO	<u>0,50</u>	0,11	0,044					
Al ₂ O ₃	0,42	<u>0,51</u>	<u>0,68</u>	0,00				
SiO ₂	-0,44	-0,49	<u>-0,72</u>	0,00	<u>-0,97</u>			
P ₂ O ₅	0,07	-0,14	0,14	-0,43	0,15	-0,29		
K ₂ O	0,46	-0,29	0,04	<u>0,85</u>	-0,26	0,22	-0,31	
Pb	<u>0,54</u>	<u>-0,51</u>	0,18	-0,01	-0,03	0,06	0,24	0,13

A seleção do melhor conjunto de traçadores foi feita pela minimização de Wilk's Lambda. Nesta etapa foram selecionados 4 traçadores, sendo eles: MgO, SiO₂, P₂O₅ e Pb. Com as variáveis selecionadas nessa etapa foram realizados gráficos de boxplot, da função discriminante e uma análise do principal componente com a junção dos dados de sedimento superficial. Este conjunto selecionado simplifica todas as correlações observadas entre as variáveis determinadas pelo teste de Kruskal-W, logo, a análise dos resultados tem que levar em conta que as variáveis que foram excluídas tiveram correlações com essas selecionadas pelo teste DFA. Por exemplo, MgO foi uma variável determinada no conjunto do teste DFA, o MgO teve alta correlação positiva (>0.7) com K₂O e também com o Silte (>0.5). Logo, o K₂O e Silte não são variáveis que agregariam uma relação diferente no conjunto determinado pelo teste DFA (MgO, SiO₂, P₂O₅ e Pb) e por isso foram excluídos deste conjunto. Entretanto, vale ressaltar que na análise e discussão dos resultados, essas variáveis determinadas pelo teste de Kruskal-W são de suma importância na avaliação das misturas de sedimento, já que, foram suprimidas na DFA mas ainda pertencem ao grupo de discriminantes.

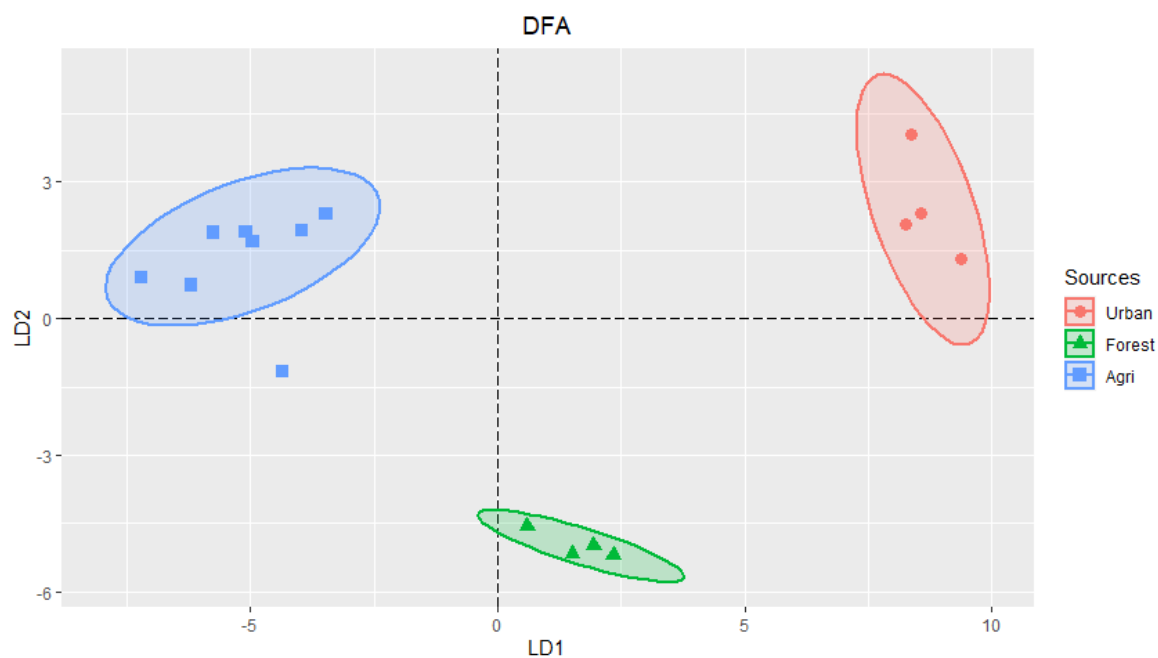


Figura 2.5- Análise discriminante multivariada com as variáveis seleccionadas pelos teste de KW e DFA com potencial discriminante.

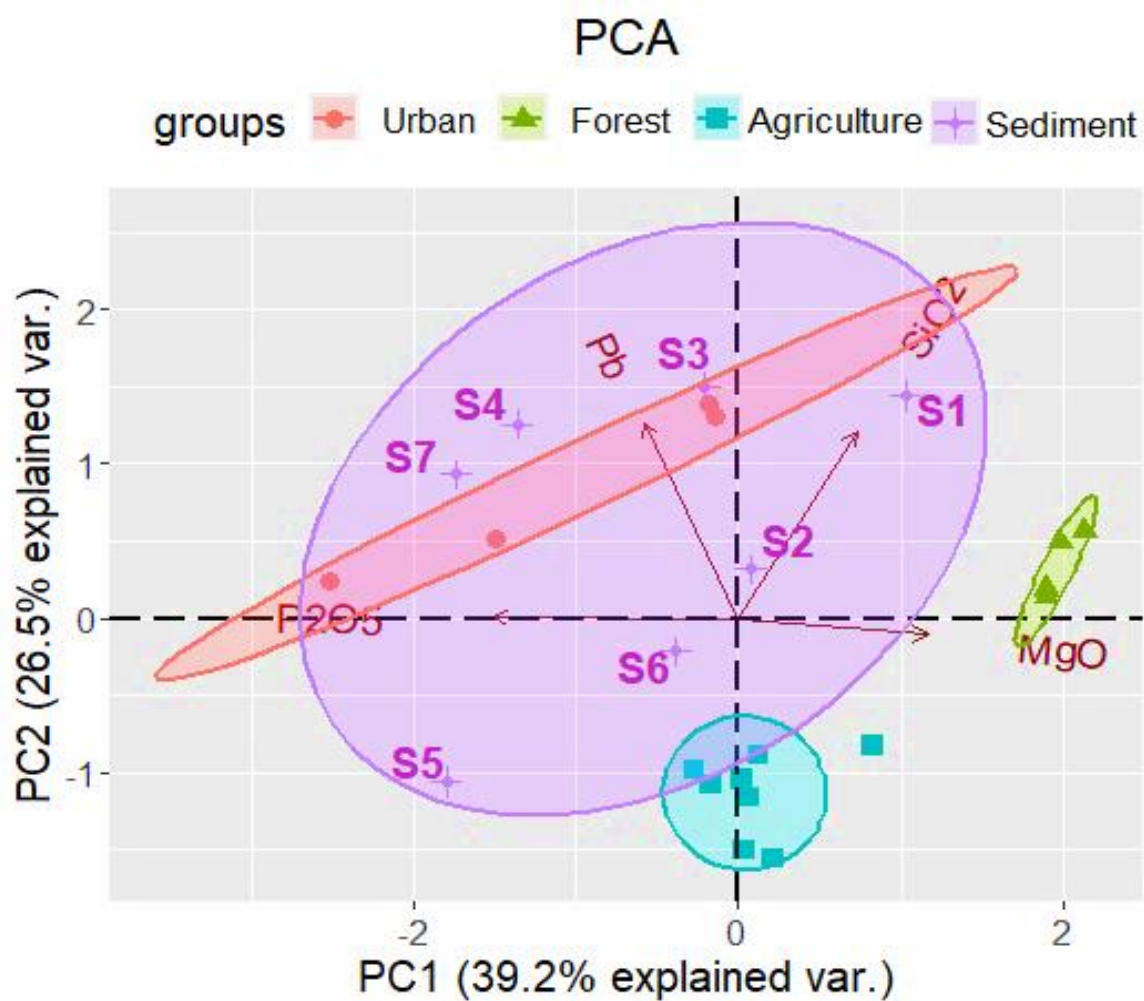


Figura 2.6- Análise do principal componente somente com as variáveis com potencial discriminante determinados pelos testes de Kruskal-W e DFA e os pontos de sedimento (mix.sample).

Das incertezas associadas a capacidade de discriminação entre as fontes, o cálculo da Distância de Mahalanobis forneceu os resultados quanto a classificação correta das fontes. De acordo com a Tabela 2.4, relacionando as fontes Urban com a Forest e Urban com Agriculture encontram-se distâncias maiores entre si do que relacionando Agriculture e Forest. Isto não significa que esta última formação indica que amostras são iguais, mas sim, que são menos diferentes entre si. Esta análise indicou que a formação Urban apresenta a maior distinção entre as demais fontes. Analisando as amostras e os grupos de fontes (Tabela 2.5), nota-se que, por exemplo, a amostra 1, que pertence ao grupo Urban, possui a distância do centroide em relação a este grupo de 7.4, valor menor que a distância em relação aos centroides dos outros grupos (71.2 e 46.0). Portanto, esta amostra está corretamente classificada como pertencente ao grupo Urban. Com exceção do ponto 16, todas as amostras foram devidamente classificadas como pertencente aos grupos de origem.

Tabela 2.4- Distância Mahalanobis entre as fontes.

	Forest	Agri
Urban	144.5	90.6
Agri	53.1	-

Tabela 2.5- Valores da distância de Mahalanobis entre as amostras e os centroides dos grupos de fontes.

Amostras	Grupos	Urban	Forest	Agri
1	Urban	7.4	71.2	46.0
2		7.3	71.0	41.6
3		38.2	300.9	200.5
4		3.2	135.0	74.5
5	Forest	38.7	0.1	64.3
6		44.6	0.1	62.8
7		18.4	0.1	19.0
8		22.2	0.0	18.2
9	Agri	16.5	27.7	0.0
10		26.0	43.5	0.0
11		29.4	52.9	0.1
12		43.5	63.3	0.1
13		31.5	105.7	1.6
14		38.2	111.5	1.9
15		19.7	15.3	1.4
16*		26.7	4.8	6.7

A estimativa de contribuição de cada fonte (Urban, Agriculture e Forest) foi calculada para todos os pontos de amostragem de sedimento superficial e indicou que, com exceção dos pontos S2, S5 e S6, o restante dos pontos de amostragem recebem maior contribuição de sedimentos de fontes urbanas. Os pontos S1, S3, S4 e S7 indicaram relativamente a mesma ordem de contribuição de sedimentos, sendo que a composição foi da contribuição Urban, seguida pela Forest em então, a fonte Agricultura. Vale indicar que os pontos S2, S3 e S6 indicaram sobreposição das fontes urban e forest o que dificultaria a identificação da origem. A fonte agricultura indicou relativamente baixa contribuição nos sedimentos, por indicar proporções baixas (value), e foi uma fonte bem distintas dos outros grupos, isto é, há uma separação de picos bem definida, com exceção do ponto S5 onde a contribuição da agriculture e urban não pode ser bem diferenciada. Entretanto,

neste ponto foi possível determinar que houve uma alta contribuição de ambas as fontes (urban e agricultura) na composição dos sedimentos. Todos os valores de RME eram inferiores a 2%, indicando que o modelo de impressão digital é adequado para identificar fontes.

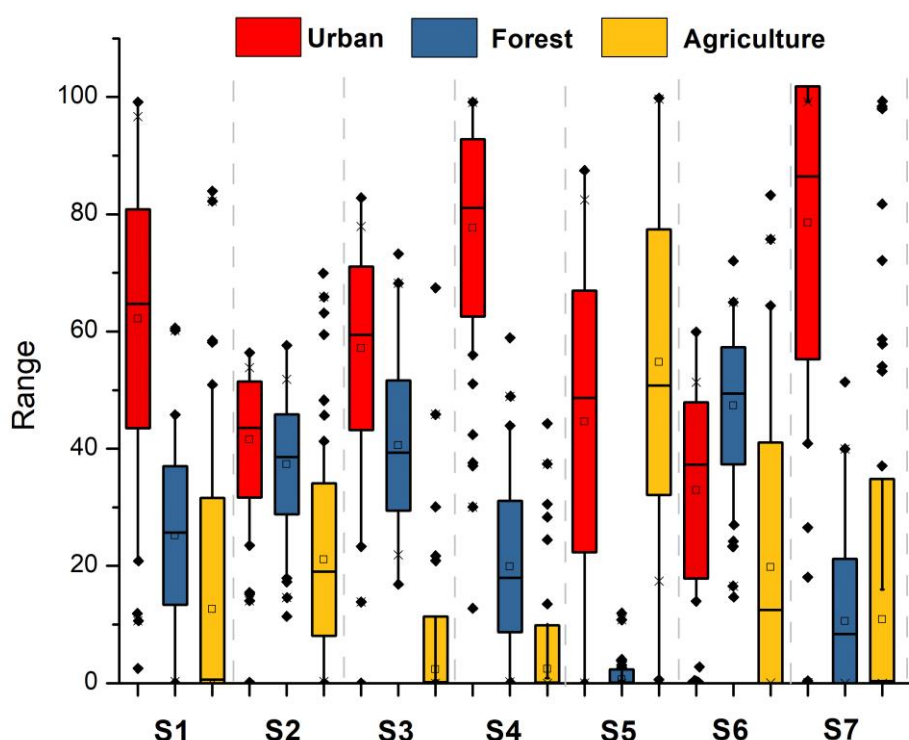


Figura 2.7- Resultado da contribuição relativa de cada fonte para as amostras de sedimento superficiais.

2.9.2. Uso do solo como uma fonte de contaminação em sedimentos superficiais

Na PCA realizado no conjunto de dados de sedimentos e uso e ocupação, os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2) explicaram mais de 65.7% da variação total de dados (Fig. 2.6). PC1 foi responsável por 39.2% de variação e indicou uma distribuição espacialmente heterogênea de sedimentos. Isso é confirmado principalmente pela alta espacialidade e variabilidade dos pontos. Os pontos de amostragem foram divididos principalmente acima da PC1, para estes pontos S1, S2, S3, S6 e S7 foi verificada altos rankings para SiO_2 (0.71) e Pb (0.74)

na PC2. Enquanto os pontos na porção inferior do gráfico (abaixo da PC1), S5 e S4 indicaram pouca influência das variáveis SiO_2 e Pb. Note-se que as áreas urbanas influenciaram os pontos que estiveram acima da PC1 enquanto os pontos na porção inferior tiveram relação maior com a agricultura. As áreas urbanas foram bem definidas pela ausência de MgO e K_2O . As áreas agrícolas indicaram altas concentrações de P_2O_5 e também material orgânico (LOI); características essas visualizada na distribuição da PCA e também na tabela de correlação (Tabela 2.3).

Todas as amostras de solo apresentaram uma fração fina predominante de $<63 \mu\text{m}$, as áreas florestais apresentaram o maior teor de silte (78,8%) enquanto o solo urbano apresentou o menor teor de argila (12,5%). O teor de areia com tamanhos de grãos de $>63 \mu\text{m}$ foi maior em áreas urbanas e agrícolas e atingiu valores máximos de 26,7% e 19,8% (Figura 2.8). O conteúdo de água (DW) foi maior em solos florestais com valores de até 22,8%, seguido pelos solos de silvicultura e áreas agrícolas que atingiram até 22,0% (Figura 2.7). Os valores do LOI foram sempre superiores a 21% e indicaram maior composição orgânica das amostras de solo quando comparados aos sedimentos (Figura 2.9). Especificamente a quantidade de matéria orgânica em solo agrícola apresentaram maiores proporções C:N e C:P de até 15,6 e 886,8. Para comparação, os sedimentos do reservatório apresentaram C:N e C:P mais baixos que atingiram valores máximos de 11,5 e 101,4 (Tabela 2.6).

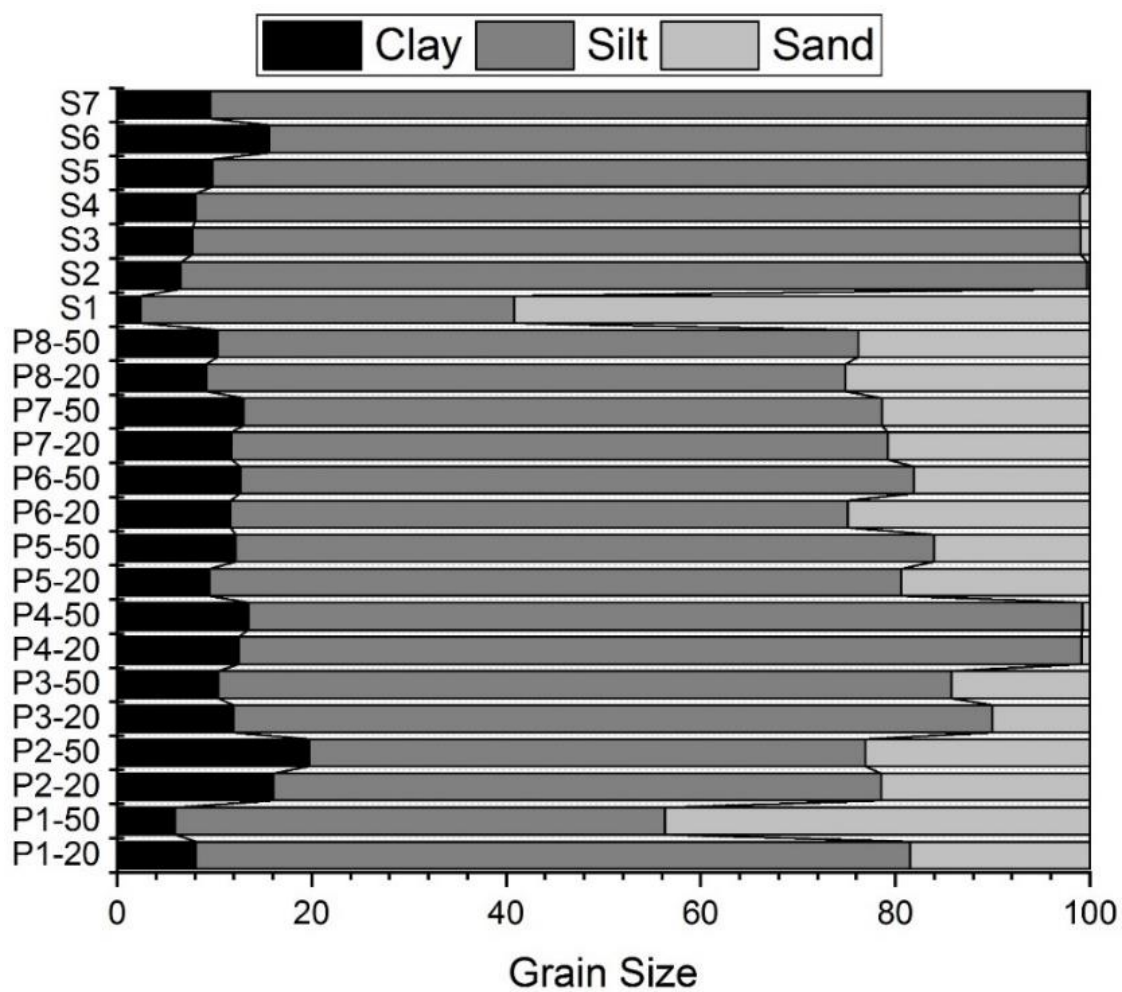


Figura 2.8- Granulometria do solo (P1-P8) e sedimento (S1-S7)

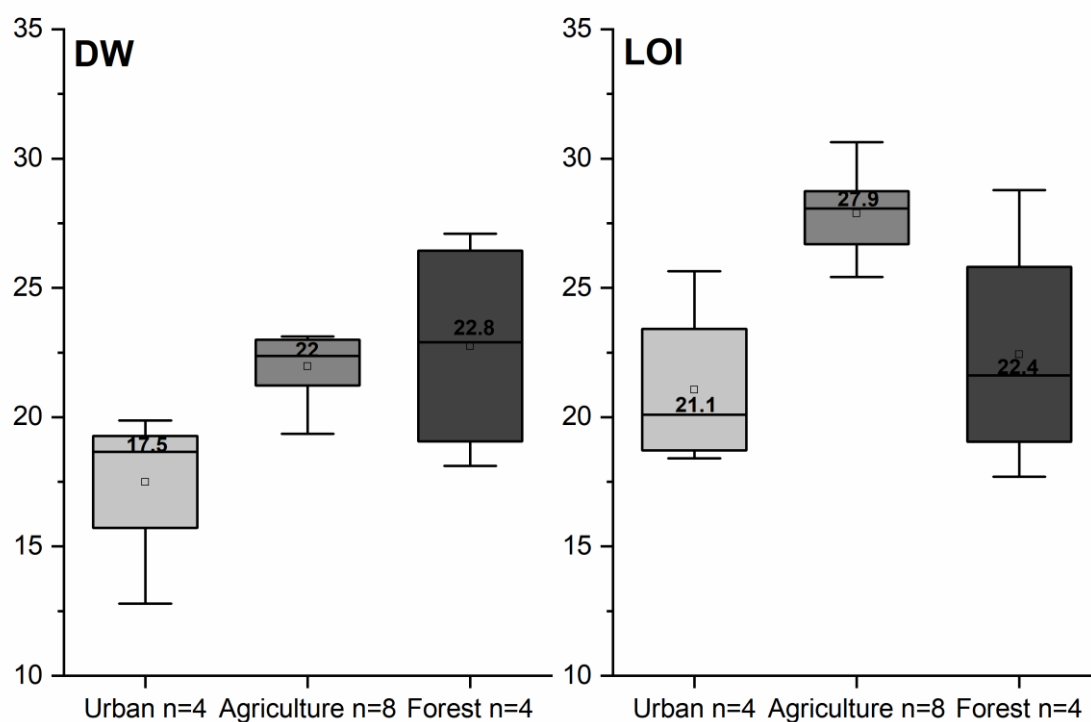


Figura 2.9- DW e LOI do solo de acordo com o uso do solo.

Tabela 2.6- Conjunto de dados de sedimentos superficiais e solos de uso do solo.
 Legenda: SD: Desvio padrão; DW: Peso seco, LOI: Perda por Ignição, TS: Enxofre total,
 TC: Carbono total; TN: Nitrogênio total, TP: Fósforo total, C:N: Relação
 carbono/nitrogênio e C:P: carbono/fósforo.

Local de amostragem		ARGILA	SILTE	AREIA	DW	LOI	TS	TC	TN	TP	C:N	C: P
Unidades		%	%	%	%	%	g kg ⁻¹					
Sedimento	MÉDIA	8.5	82.6	8.9	32.1	12.8	1.4	26.3	3.1	0.7	9.9	101.4
	SD	3.7	18.2	20.5	12.2	4.2	0.3	7.2	0.9	0.1	0.8	20.0
Urbano-Solo	MÉDIA	12.5	60.8	26.7	17.5	21.1	0.5	13	1.4	0.4	11.3	140.1
	SD	5.6	8.4	9.9	2.8	2.8	0.3	1.9	0.3	0.3	2.2	92.2
Floresta-Solo	MÉDIA	11.9	78.8	9.3	22.8	22.4	0.5	17.3	1.9	0.2	10.8	189.8
	SD	1.5	7.4	8.5	3.8	4.1	0	3.4	0.4	0	0.4	16.2
Agricultura-Solo	MÉDIA	11.4	68.8	19.8	22	27.9	0.6	24.4	1.8	0.1	15.6	886.8
	SD	1.2	4.8	5	1.3	1.6	0	5.2	0.3	0.1	1.8	646.8

As áreas florestais e urbanas apresentaram valores de Al, Fe e Mg inferiores a 30% da composição total dos solos, enquanto os solos agrícolas apresentaram valores entre 30-40% para esses parâmetros (Figura 2.10). As áreas florestais também apresentaram alto teor de K₂O e MgO. Esta relação entre MgO e áreas florestais também foi observada na distribuição da PCA e na Tabela de correlação (correlação entre K₂O e MgO). As áreas agrícolas apresentaram o maior valor do CaO, chegando até 870,9 mg kg⁻¹. Por fim, as áreas urbanas apresentaram os níveis mais altos de P₂O₅, com valores de até 2211,2 mg kg⁻¹ (Tabela 2.7).

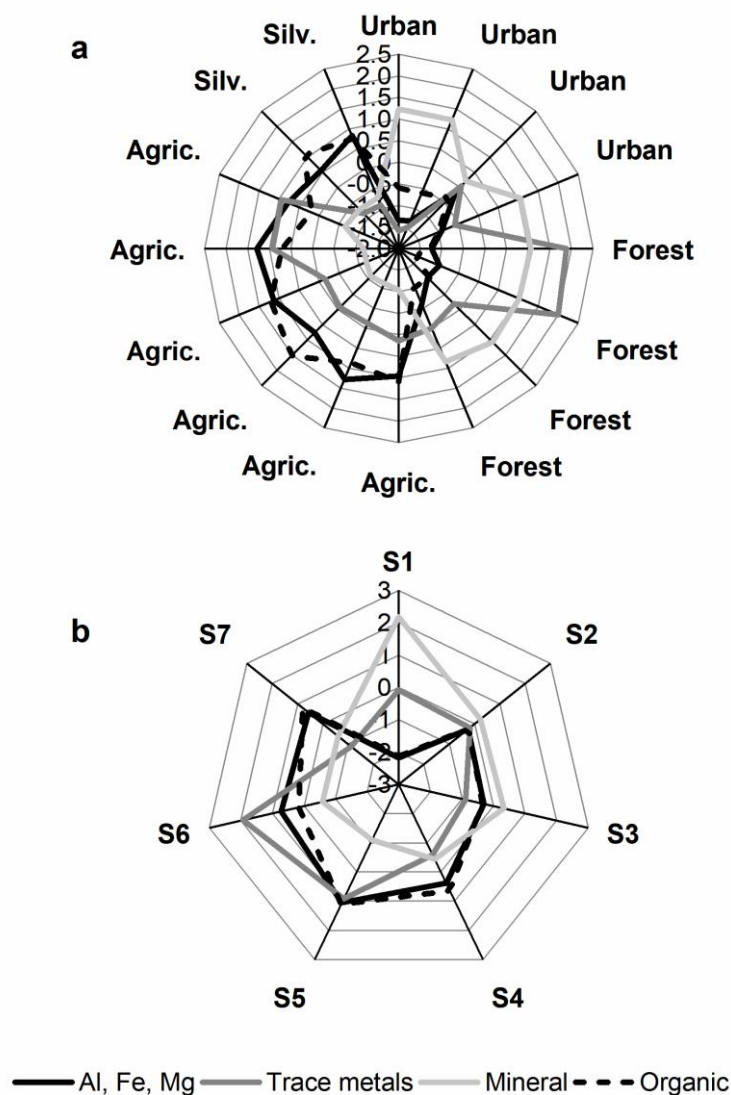


Figura 2.10- Proporção de minerais, orgânicos, metais traços e Al+Fe+Mg no uso do solo amostras a) solo e b) sedimentos superficiais. Figura a) indicam resultados de concentração em amostras de solo e indica que a agricultura e silvicultura tiveram com altos valores orgânico e de Al, Fe, Mg do que em relação ao solo urbano e florestal. O material mineral foi elevado no solo urbano e os metais traço apresentaram altas concentrações em amostras de floresta e de agriculturas. Figura b) indicam amostras de sedimento onde S1 apresentou os menores teores de Al, Mg e Fe e alto conteúdo orgânico. S1 apresentou também alta concentração de minerais, enquanto, enquanto S6 de metais traços. Dados padronizados por score-z

Tabela 2.7- Conjunto de dados de sedimentos e metais de uso do solo. Unidades: mg kg⁻¹. Legenda: M: Média aritmética, SD: Desvio padrão.

Local de amostragem		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₄	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO
Sedimento	M	85659.0	249275.1	858.9	459558.0	2652.8	1921.5	3986.2	17520.0	1417.0	11273.3	488.8
	SD	25623.5	70217.4	473.0	146929.4	747.8	486.5	988.2	5261.2	246.5	2351.7	128.5
Urbana Solo	M	77266.5	216011.9	542851.5	< 300	1013.5	2211.2	< 300	1511.8	494.3	15662.5	274.8
	SD	26542.8	11147.7	36121.8	< 300	515.8	986.2	< 301	405.0	204.8	6174.6	167.3
Floresta Solo	M	67964.3	219364.8	548557.2	1177.3	4899.4	784.8	< 302	26133.8	300.8	10729.4	181.4
	SD	6510.4	15097.6	8231.2	241.5	492.7	90.8	< 303	9052.7	49.0	1071.5	9.9
Agricultura Solo	M	96744.9	291054.8	380362.3	1383.9	2543.0	1372.0	992.7	7906.7	870.9	17914.3	187.1
	SD	10344.0	7957.2	18202.6	651.7	991.9	110.7	59.9	6078.5	477.7	1410.5	64.2

Altas concentrações de amostras de CaO nas amostras de solo agrícola podem ser explicadas pela prática de calagem, que é a adição de CaCO_3 , a fim de neutralizar a acidez dos solos tropicais (PÖTTKER; BEN, 1998). Os valores baixos à ausentes do CaO nas áreas florestais podem ser considerados como níveis de background naturais que podem servir como uma indicação indireta de que tais ações de calagem estão ocorrendo nos outros usos e ocupações. A aplicação do CaCO_3 enriquece o solo com Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} (BRAGA; VALE; MUNIZ, 1995; PAVAN, 1986). Isso explica concentrações elevadas de SO_4^{2-} , K_2O e CaO em solos agrícolas. Concentrações elevadas de K_2O na camada mais profunda de solos florestais podem estar relacionadas à ciclagem de nutrientes e à mobilidade descendente de K_2O (PAVAN, 1986). Esses resultados explicam também as altas concentrações de Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} nos sedimentos e aumento no sentido das áreas de transição para lacustrina. A predominância das frações finas nestes usos do solo e sua reconhecida afinidade por cátions pode estar indicando o enriquecimento destes cátions nos sedimentos. Observações semelhantes foram feitas por (LAL, 2003) e (LIU; DIAO; XU; XIE, 2019).

As áreas urbanas tiveram as concentrações mais elevadas de P_2O_5 e igualmente os índices os mais elevados das argilas (Figura 2.11). Ambos os parâmetros foram até duas vezes maiores quando comparados às áreas agrícolas e florestais. Na amostra de sedimentos fluviais (S1), o conteúdo de P foi menor devido a maiores quantidades de areia. No entanto, os níveis de P, argila e silte aumentaram do local de amostragem S2 em direção à barragem no reservatório. Estes resultados sugerem que as atividades urbanas e a prática agrícola e adição de fertilizantes sem controle podem conduzir à contaminação do solo e então a um carregamento de sedimentos contaminados organicamente ao reservatório. Dentre as maiores contribuições observadas por cada fonte (Fig. 2.7), a fonte urbana indicou maior influência nos pontos de transição e barragem (S4 até S7). Estes resultados estão de acordo com os encontrados por (DA SILVA; MANFRE; URBAN; SILVA *et al.*, 2015).

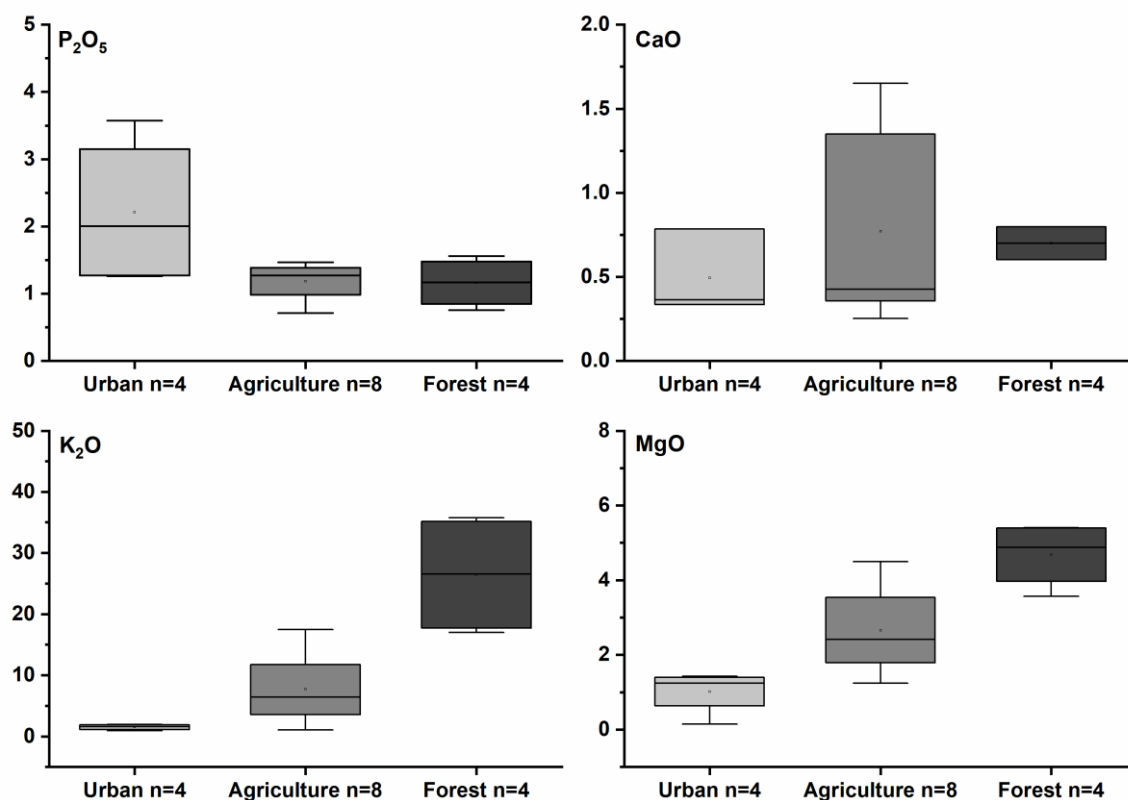


Figura 2.11- Quantidade de fósforo, cálcio, potássio, manganês em cada solo utilizado.

Correlações negativas entre Al_2O_3 e SiO_2 podem ser explicadas pelo intemperismo de solos tropicais, onde o conteúdo da sílica e K_2O e MgO são lixiviados mais intensamente do que seus homólogos menos solúveis Al_2O_3 e Fe_2O_3 (SANTOS; VARAJÃO; YVON, 2006) (Figura 2.12).

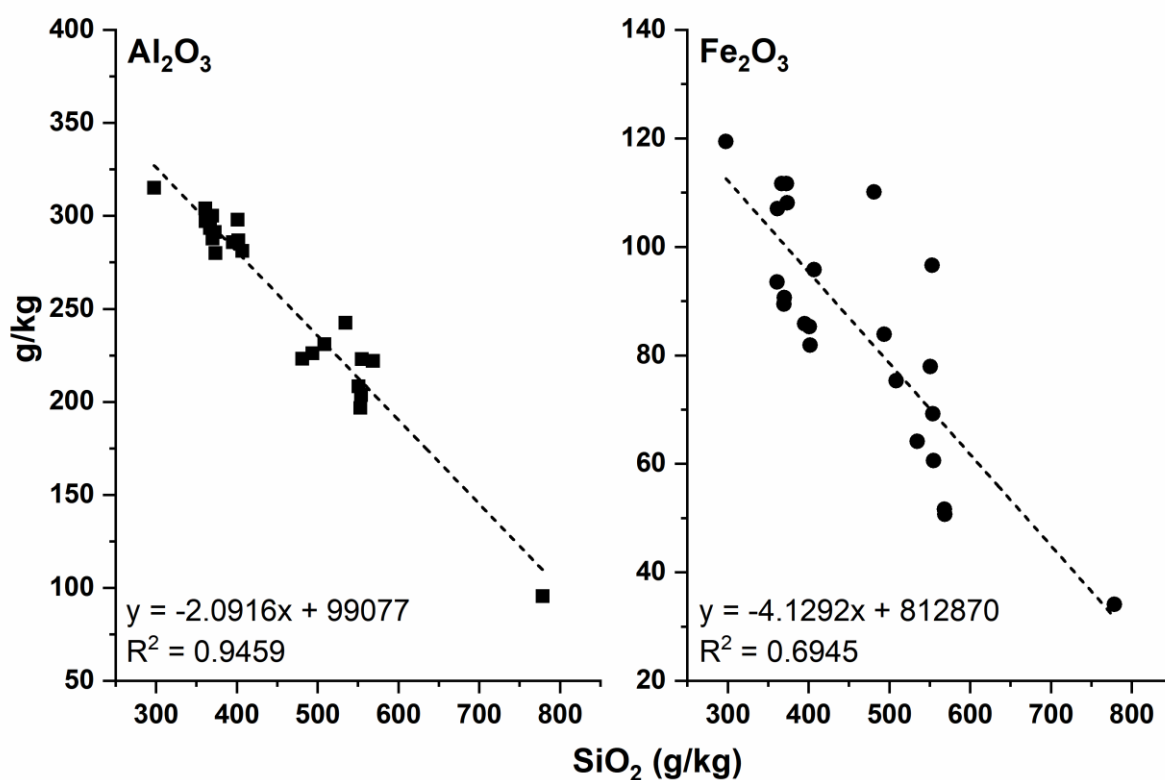


Figura 2.12- Análise de correlação entre Al e Fe com concentração de sílica no solo e sedimentos.

A análise Fingerprinting com o auxílio da análise descritiva pôde indicar o enriquecimento da área riverina com areia, P, Cr proveniente de atividades urbanas e agrícolas. TC, Al, TS, Silt, Pb na área lacustre proveniente de atividades de agricultura e K_2O e MgO na área de transição do solo proveniente das áreas florestais. Um resumo dos parâmetros que contribuíram para a espacialidade no reservatório é apresentado abaixo (Tabela 2.8).

Tabela 2.8- Resumo dos resultados da análise fingerprinting e descritiva dos principais parâmetros que contribuem na análise espacial.

Compartimento	Lacustre	Transição	Fluvial
Uso da terra	Agricultura, Silvicultura, Urbano	Agricultura, Floresta	Agricultura, Urbana
Sedimento do ponto de amostragem	S5, S6, S7	S3, S4	S1, S2
Solo do ponto de amostragem	P6, P7, P8	P4, P5	P1, P2, P3
Contribuição			
Alto teor	GS (argila), Al, TN, TC, TS, TP, As, Ti	GS (argila), Ti, Al, TS, TC, K, Mg	GS (areia), P, Si, Ni, Cr, Co
Baixo teor	Si	GS (Silt), Pb GS (Silt), Pb	TC, LOI, TP, TN

2.9.3. Avaliação da poluição de sedimentos

Embora a área fluvial (principalmente S1) do Reservatório de Itupararanga tenha um registro de contaminação orgânica (FRASCARELI; BEGHELLI; SILVA; CARLOS, 2015; MELO; GONTIJO; FRASCARELI; SIMONETTI *et al.*, 2019), esta investigação encontrou baixas concentrações em seus sedimentos superficiais para TC (10,9 g kg⁻¹), LOI (3,9%), TP (0,5 g kg⁻¹) e TN (1,1 g kg⁻¹) quando comparado aos locais de amostragem de áreas de transição e lacustre do reservatório (pontos de amostragem S4 à S7). Esses valores comparativamente baixos foram atribuídos a uma alta proporção de areia no S1. A fração fina (<63 µm) nos sedimentos foi predominante em outras amostras (S2, S3, S4, S5, S6 e S7). A presença de minerais de argila na composição de sedimentos foi indicada pelo alto teor de Al, Fe e Mg até 30% e a predominância de fração fina (LANDAJÓ; ARANA; DE DIEGO;

ETXEBARRIA *et al.*, 2004) (Figura 2.8) que também mostraram tendências crescentes em direção da barragem. Juntamente com o padrão observado para a argila, as análises espaciais de amostras de sedimentos indicaram aumentos dos seguintes parâmetros ao longo do comprimento do reservatório em direção à barragem: TP ($r^2=0,62$), TS ($r^2=0,51$), TN ($r^2=0,51$), LOI ($r^2=0,68$), P_2O_5 ($r^2=0,59$) (Figura 2.13).

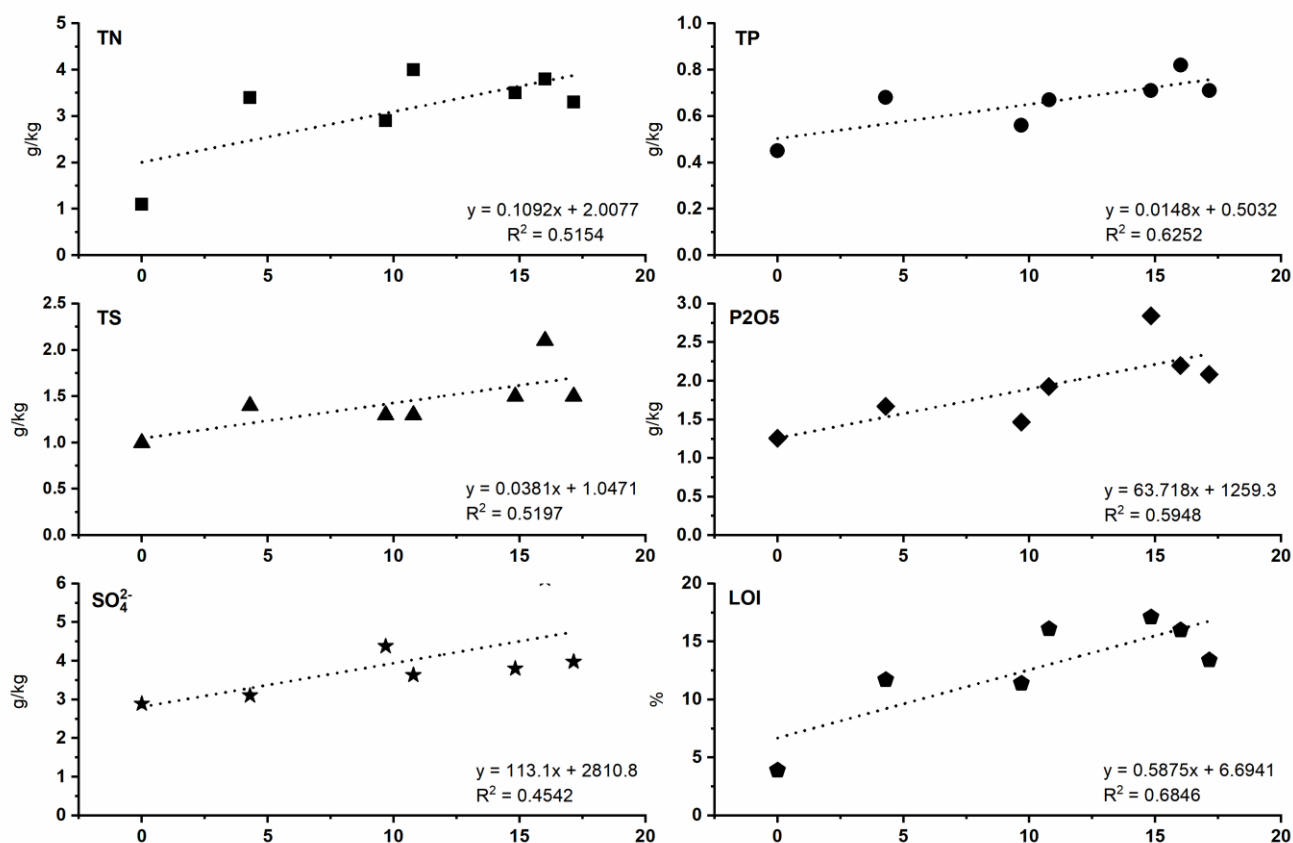


Figura 2.13- Concentração de nutrientes em sedimentos superficiais de acordo com a distância da principal área de entrada (km)

O conteúdo do TOC em sedimentos apresentou principalmente altas correlações com TN, TP, argila e silte ($r^2=0,96$, $0,68$, $0,30$ e $0,77$, respectivamente). A maior correlação entre TOC e TN do que TOC e TP também pode indicar limitação de nitrogênio que pode ser causada por processos de denitrificação (GASCÓN; BOIX; SALA; QUINTANA; LEVINE; SCHINDLER, 1992). Considerando a afinidade entre minerais de argila e matéria orgânica (CARDOSO-SILVA; FERREIRA; FIGUEIRA; DA SILVA *et al.*, 2018), nossos resultados mostram que o

aumento de compostos orgânicos na área lacustrina está relacionado ao assentamento de partículas finas ricas em compostos orgânicos.

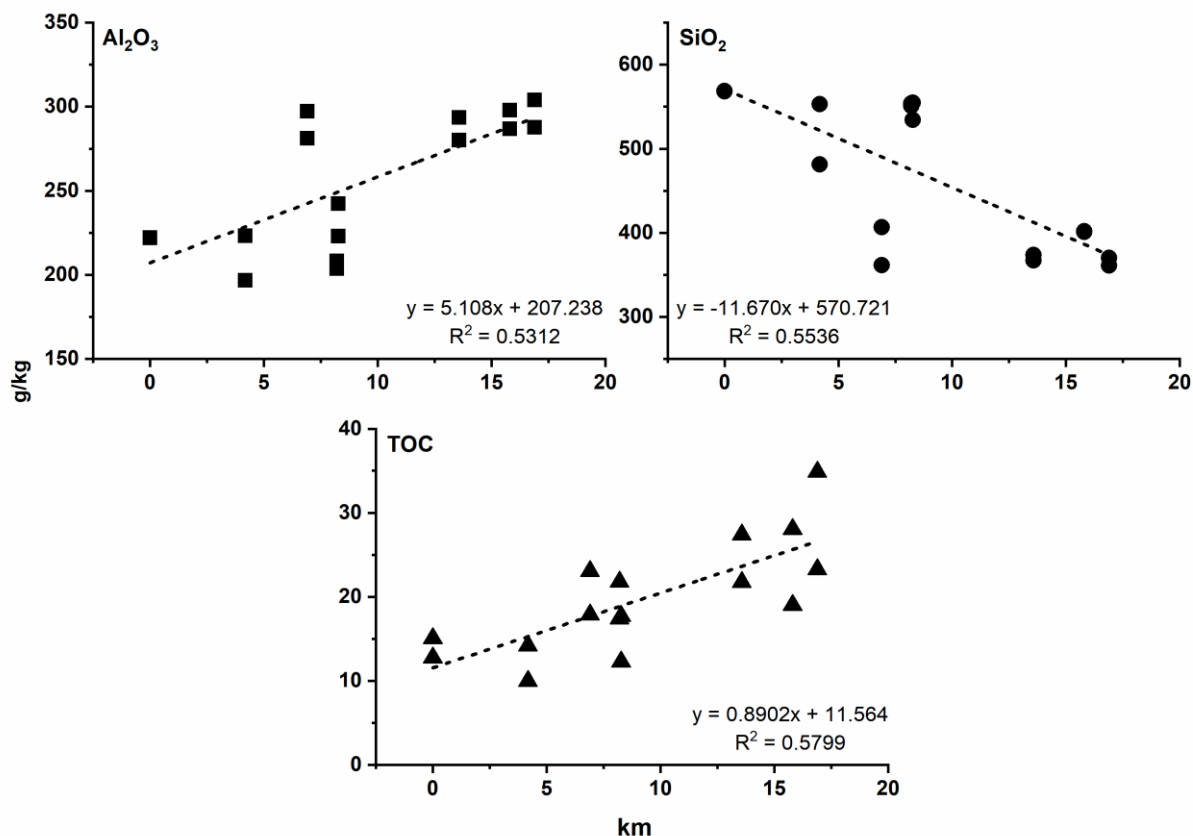


Figura 2.14- Correlação linear de Al, Si, TOC com distância entre entrada e área da barragem.

As concentrações de metais detectadas nos sedimentos foram moderadas em S5 e baixas nos outros pontos de amostragem. Foram encontrados valores de até 336 mg kg⁻¹ para Cr, respectivamente no local do reservatório em S1. Máximo Como valores de 36 e 25 mg kg⁻¹ foram encontrados nos locais S5 e S6, respectivamente. Os valores de Cr em S1 são muito mais altos do que outros reservatórios tropicais no Brasil. Pompêo et al. (2013), por exemplo, relataram $59,6 \pm 50,8$ mg kg⁻¹ em sedimentos do reservatório Guarapiranga. No reservatório do Rio Grande, Mariani e Pompêo (2008) encontraram $56,7 \pm 27,0$ mg kg⁻¹ de Cr. De acordo com o Fator de Enriquecimento (EF), foi indicado um enriquecimento moderado de As (S5 e S6) e um enriquecimento considerável de Cr em S1 (Tabela 3). Valores para Cr e As foram superiores aos valores de referência estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente Brasileiro (CONAMA 2012) e os valores de fundo estabelecidos no reservatório de Itupararanga por Cardoso-Silva et al.

(2021). Com exceção de Ni, Cu, Zn, As e Pb em S1, todos os metais analisados estavam acima dos valores de fundo (Cardoso-Silva et al., 2021).

Tabela 2.9- Rastreamento de metais no solo e sedimentos e valores limites definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 454/2012 para sedimentos** e CONAMA 420/2009 solo*. Unidade: mg kg⁻¹

Pontos de amostragem		Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr
Sedimento superficial	MÉDIA	20.4	31.4	55.6	<u>15.0</u>	35.3	<u>112.9</u>
	SD	4.2	12.8	8.6	<u>11.7</u>	8.8	<u>93.3</u>
Urbano-Solo	MÉDIA	21.8	17.8	37.5	6.5	31.8	<u>63.0</u>
	SD	4.9	4.5	6.5	0.5	3.8	<u>16.6</u>
Floresta-Solo	MÉDIA	15.3	24.5	41.5	<u>13.0</u>	27.5	<u>76.8</u>
	SD	1.5	1.1	8.0	<u>5.0</u>	2.1	<u>15.9</u>
Agricultura-Solo	MÉDIA	16.3	22.4	36.3	<u>30.3</u>	21.5	<u>100.6</u>
	SD	4.0	7.8	10.2	<u>10.0</u>	2.6	<u>23.5</u>
CONAMA 454/2012**		35.9	197	315	17	91.3	90
CONAMA 420/2009*		30	60	300	15	72	75

Tabela 2.10- Resultados do Fator de Enriquecimento (EF) e Risco Ecológico (RI)

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	RI	PLI
	EF							
S1	<u>12.3</u>	1.7	0.4	1.1	<LD	1.02	34.6	1.3
S2	1.3	1.6	1.0	0.7	1.7	0.59	70.4	<u>2.1</u>
S3	0.9	1.1	0.7	0.6	0.7	0.81	43.7	1.6
S4	0.7	0.9	0.7	0.7	0.5	0.73	47.1	1.7
S5	1.2	0.9	1.0	0.5	<u>4.4</u>	0.39	<u>159.4</u>	<u>2.7</u>
S6	1.2	1.0	0.8	0.5	<u>3.3</u>	0.50	119.3	<u>2.4</u>
S7	0.6	0.8	0.5	0.5	1.4	0.66	67.5	1.9

Assim como observado para compostos orgânicos, o transporte de partículas finas foi também observado para Cr e As na área fluvial (S1, S2) e área lacustre (S5 e S6) e foram atribuídos ao uso agrícola da terra. Cr teve concentrações alarmantes de 336 mg kg⁻¹ particularmente no ponto de amostragem S1 e ultrapassou as diretrizes das autoridades brasileiras e além de outras diretrizes, como as estabelecidas pela Agência Ambiental Canadense com

limite de 90 mg kg^{-1} . A hipótese de transporte desta partícula fina enriquecida com metais é apoiada pelo estudo de (KELLNER; HUBBART, 2019), que também observou o aumento das proporções de sedimentos finos (ou seja, $<63\mu\text{m}$) provavelmente indicam uma maior contribuição de fontes de terrestres para sedimentos suspensos.

A preocupação com os metais nos sedimentos é a transformação em formas solúveis e liberação em água intersticial e então, ressuspensão na água de coluna (LIU; DIAO; XU; XIE, 2019). Na área fluvial, Cr apareceu em concentrações de 1,3 e $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$, para os locais de amostragem S1 e S2, respectivamente. Para os valores de Pb foram de 1,3 e $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$, para os mesmos locais. Cu teve concentrações de 0,8 e $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para os locais de amostragem S1 e S2 e Zn ocorreram apenas no local S7 com uma concentração de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2.7 e 2.8).

A origem da formação de sedimentos poderia ajudar a identificar adequadamente as influências externas. A relação C:N dos sedimentos do reservatório indicaram contribuições de material alóctone na zona fluvial (S1) e um aumento da contribuição autóctone para a zona lacustre. Tais tendências foram observadas também em outros estudos (MEYERS, 1994). Além disso, estudos anteriores de isótopos em sedimentos suspensos da Amazônia apresentaram proporções da razão C:N semelhantes com valores $\delta^{13}\text{C}$ que variaram entre -24,7 a -29,5 ‰. Estes foram atribuídos à lixiviação de material orgânico de áreas terrestres (AMORIM; MOREIRA-TURCQ; TURCQ; CORDEIRO, 2009). De acordo com esses autores, essa origem confirma que os sedimentos são muitas vezes uma mistura complexa de uma variedade de diferentes fontes. A matéria orgânica dos sedimentos neste trabalho apresentou valores $\delta^{13}\text{C}$ entre -26,45 (S1) e -27,14 ‰ (S7) (dados não publicados). Juntamente com os resultados C: N isso indica que a matéria orgânica sedimentar é principalmente de origem terrestre. Em última análise, portanto, decorre do solo e folhas (FINLAY; KENDALL, 2007). Estes resultados são plausíveis porque a matéria orgânica da origem terrestre é frequentemente recalcitrante e mais velha. Por isso, precisa de mais energia para degradação quando comparado à matéria orgânica derivada do fitoplâncton (BARTH; MADER; NENNING; VAN GELDERN *et al.*, 2017; BURDIGE, 2007).

Embora as proporções C:N e C:P indicassem OM refratário, a mineralização em ambientes subtropicais pode ser assumida como rápida devido às altas

temperaturas médias (JENSEN; ANDERSEN, 1992). As temperaturas tropicais também diminuem o O_2 dissolvido na água e podem favorecer a ausência de oxigênio levando o ambiente as condições anóxicas nos sedimentos. A concentração de SO_4^{2-} foi predominante em todos os pontos, com exceção de S2 (Figura 2.14). Nossos resultados mostraram tendências espaciais similares de concentrações de SO_4^{2-} e de Fe. Isso pode sugerir a dissolução de sulfetos de ferro (FeS) com oxidação subsequente a sulfatos.

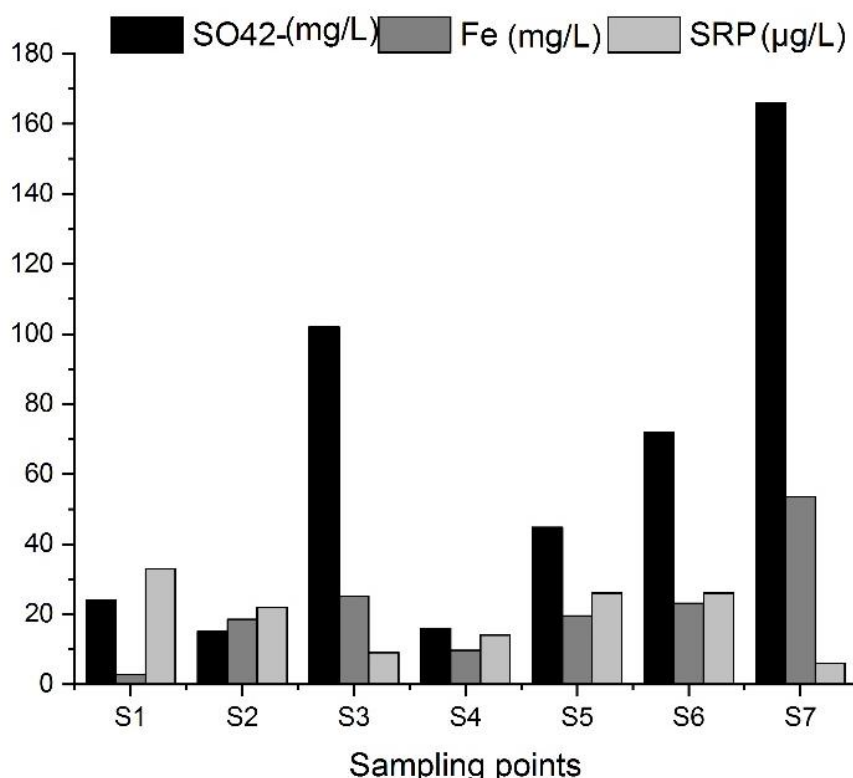


Figura 2.15- Concentração de ferro (Fe^{2+}) e sulfato (SO_4^{2-}) e fósforo reativo solúvel (SRP) na água intersticial. Note a diferença nas unidades de SRP é expressa em μ g L^{-1} .

Sulfatos podem estimular a formação e precipitação de compostos insolúveis de sulfeto de Fe e, portanto, também pode reduzir a ligação de óxidos de ferro fosfato (CARACO; COLE; LIKENS, 1989; KLEEGERG, 1997; NÜRNBERG, 1996). Isto pode por sua vez favorecer liberações de P na coluna da água (MURRAY, 1995). No entanto, observamos pontos de amostragem com altas concentrações de SO_4^{2-} e Fe (II), e baixa concentração de SRP. Uma interpretação para isso é que Fe (II) e SO_4^{2-} em águas intersticiais podem ser responsáveis pela captura de P formando os óxidos/hidróxidos de Fe (III). Por exemplo, o S7 apresentou alta concentração de Fe ($53,5 \text{ mg L}^{-1}$) e SO_4^{2-} (166 mg L^{-1}) e uma baixa concentração associada de SRP com um valor de $33 \mu\text{g L}^{-1}$.

As águas intersticiais apresentaram alto teor de Fe, Mn, SO_4^{2-} nas áreas de transição e lacustre (S5-S7). A concentração de Fe nas águas intersticiais teve uma média de $21,7 \pm 16,1 \text{ mg L}^{-1}$. O menor valor observado de Fe foi encontrado em S1 com $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ e o mais alto foi encontrado em S7 com um valor de $53,5 \text{ mg L}^{-1}$. A mesma tendência foi encontrada para Mn, no entanto, em concentrações mais baixas que variaram entre $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ (S4) e $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ (S7).

Vários autores encontraram contribuições notáveis de nutrientes das águas residuais domésticas e os marcaram como causas de eutrofização do reservatório de Itupararanga (BEGHELLI, 2016; FRASCARELI; BEGHELLI; SILVA; CARLOS, 2015; FRASCARELI; CARDOSO-SILVA; DE OLIVEIRA SOARES-SILVA MIZAE; ROSA *et al.*, 2018; MELO; GONTIJO; FRASCARELI; SIMONETTI *et al.*, 2019; PEDRAZZI; CONCEIÇÃO; SARDINHA; MOSCHINI-CARLOS *et al.*, 2013). Apesar desses achados, este trabalho também identificou que os sedimentos do reservatório podem ser uma fonte de liberação P. No entanto, mais estudos são necessários para melhor compreender essas contribuições P.

2.10. Conclusões

Esta pesquisa foi capaz de determinar as relações entre o uso do solo e a geoquímica dos sedimentos usando abordagens estatísticas que relacionam compartimentos entre si. A maior proporção de areia, Si e Cr na área fluvial quando comparada com a zona lacustre refletindo a heterogeneidade espacial dentro do reservatório. Embora a expectativa de que o afluente principal mobilizasse as partículas maiores ($>63\mu\text{m}$) ao reservatório, este estudo demonstrou que as partículas da areia foram derivadas principalmente das áreas urbanas. Além disso, as áreas de transição e lacustre apresentaram maiores proporções de partículas finas (silte e argila), compostos orgânicos (TP, TN, TC) e elementos (As, Al).

Os resultados de As e Cr estavam acima dos limites definidos pela legislação brasileira e pelas diretrizes Canadenses. Observando os resultados do fator de enriquecimento, o enriquecimento foi moderado para As (S5 e S6) e Co (S1) e considerável para Cr em S1. Os níveis de metais nas áreas fluvial (S2) e lacustre (S5 e S6) indicaram processos de lixiviação de material contaminado que provavelmente deriva de solos agrícolas (P3, P6 e P7).

A análise estatística fingerprinting indicou claramente o enriquecimento da área fluvial com areia, P, Cr de atividades urbanas e agrícolas. TC, Al, TS, Al, Silt, Pb na área de lacustre da agrícola e K₂O e MgO em área de transição do solo florestal. Este trabalho também possibilitou reduzir o número de parâmetros de amostragem de solo/sedimento sem perder a qualidade da caracterização do meio ambiente (26 parâmetros para 4).

Esta pesquisa é uma contribuição importante para a geoquímica de sedimentos desenvolvida em reservatórios e que até agora é dificilmente explorada em sistemas subtropicais. Dado o número crescente de corpos d'água afetados pela urbanização e processos agrícolas, acreditamos que os resultados deste trabalho também possam ser úteis para ajudar na recuperação e gestão de reservatórios. A abordagem estatística de impressão digital é uma ferramenta valiosa para monitorar ecossistemas aquáticos.

Capítulo 3 – Fluxo bentônico em um reservatório subtropical estimados pelo cálculo da estimativa difusional na água intersticial

3.1. Introdução

A interface sedimento-água (SWI) também conhecida como zona bentônica é um importante compartimento nos ecossistemas aquáticos responsável pela remoção, transformações e ciclagem de elementos como o carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), ferro (Fe) e manganês (Mn) (Santschi, Höhener et al. 1990, Cross, Benstead et al. 2005, Bloesch 2009, Zhang, Wang et al. 2014, Kalnejais, Martin et al. 2015). É uma fronteira entre água e sedimentos onde ocorre uma decomposição intensa de matéria orgânica (OM) por bactérias. Os gradientes em densidade, composição da solução, pH, potencial redox e atividade biológica nesta região são íngremes e os compostos químicos podem ser reciclados várias vezes antes de serem enterrados (Santschi et al.1990).

A água intersticial (PW) é o meio onde serão efetuadas as trocas entre o conteúdo dissolvido e o conteúdo de partículas a partir do SWI. As forças que impulsionam esta passagem podem ser causadas por gradientes de pressão que podem ser estimulados por vários mecanismos cujos intervalos variam espacial e temporalmente tais como intensidade da luz, temperatura, bioturbulência, transporte, fluxo e ventos (movimento da água) (Frogner-Kockum, Göransson et al. 2016, He, Men et al. 2017, Bastakoti, Robertson et al. 2018). A estimativa do fluxo de metal e nutrientes no SWI é significativamente importante para avaliar o ciclo biogeoquímico dos elementos, o ambiente sedimentar, a qualidade da água e a qualidade dos ecossistemas (Ni, Zhang et al. 2017). Entre os processos que afetam este fluxo estão a bioturbação, a dessorção, o avanço de PW e a ressuspensão de partículas (Santschi et al.1990).

O P é um importante nutriente limitante em reservatórios de água doce. O carregamento deste elemento nestes sistemas pode derivar tanto de fontes externas (por exemplo, rios e escoamento) como internas (a partir de sedimentos via SWI). O papel da carga interna é maior nos reservatórios de níveis tróficos mais elevados, onde P pode ser libertado dos sedimentos em certas condições,

excedendo a quantidade sedimentada originada por cargas externas. Estas condições podem envolver, por exemplo, a liberação anaeróbica e aeróbica de P, aumento do pH e da temperatura (Perkins e Underwood 2001).

O P libertado pelos sedimentos (normalmente como fósforo reativo solúvel - SRP) é normalmente biodisponível, tornando-se mais importante do que as entradas externas (Peters 1981, Nürnberg e Peters 1984, Nuernberg 1985, Burger, Hamilton et al. 2007). Tradicionalmente, o SRP liberado das PW tem sido associado a ambientes anóxicos (Hüpfer e Lewandowski, 2008). Esta suposição baseia-se no trabalho de Einsele (1936) e Mortimer (1941) que atribuíram a retenção de P em sedimentos óxicos à hidróxidos de ferro na SWI. Em condições anóxicas, a "influência adsorvente dos complexos férricos oxidados é destruída" e o P adsorvido é libertado juntamente com Fe. As altas temperaturas típicas de ambientes subtropicais associadas a altas taxas de mineralização aeróbia OM aceleram este processo de consumo de oxigénio (O) e libertação de P (Kleeberg e Dudel 1997, Spears, Carvalho et al. 2006, da Silva, Hennemann et al. 2020). Contudo, mecanismos alternativos de libertação como a dissolução do P ligado ao cálcio, a decomposição do P orgânico sob ambas as condições, aeróbica e anaeróbica, a mineralização da OM por actividade bacteriana são frequentemente mais importantes do que o ciclo Fe acoplado ao P redox (Caraco, Cole et al. 1989, Hupfer e Lewandowski 2008). Portanto, o modelo clássico de libertação anóxica de P dos sedimentos estabelecido por Eisenle (1936) e Mortimer (1942) deve ser utilizado com cautela e outros processos e mecanismos devem ser considerados a fim de melhor compreender a dinâmica de P.

A libertação de P da SWI tem sido o foco de vários estudos em todo o mundo porque está relacionada com a floração de algas potencialmente tóxicas (Chen, Ding et al. 2018, Chen, Wang et al. 2019). Os movimentos verticais de P são particularmente importantes e podem ser medidos pela equação da lei de Fick. Os estudos que aplicam a lei de Fick à SWI em ambientes subtropicais estão limitados a estuários (Zhao, Wang et al. 2021), lagos (Chiu, Jones et al. 2020), baías de vales afogados (Zhang, Ni et al. 2020), e lagoas costeiras (Pratihary, Naqvi et al. 2009). Os reservatórios subtropicais brasileiros têm poucos estudos envolvendo PW e ainda menos estimando o fluxo e quantificando a libertação ou retenção de P dos

sedimentos do fundo por unidade de área usando a lei de Fick. Devido a isto, as investigações que apresentam dados da qualidade da PW podem promover o enriquecimento da base de dados de monitoramento ambiental (Mozeto, Silvério et al. 2001, Soares e Mozeto 2006, Benassi, de Jesus et al. 2021, Pierangeli, Domingues et al. 2021).

Cargas elevadas de P são libertadas diariamente nos ecossistemas aquáticos através de esgotos não tratados causando um aumento na sua produtividade primária (Tundisi, Matsumura-Tundisi et al. 2004, de Saneamento 2007), especialmente nos países em desenvolvimento que se encontram em zonas tropicais e subtropicais. Dodds et al. (2009) afirmam que esta é uma tendência global e que a utilização de fertilizantes - um produto estreitamente correlacionado com o aumento do estado trófico aquático - está a aumentar para satisfazer a demanda de alimentos e produtividade das culturas, intensificando consequentemente a eutrofização que pode levar ao aumento da importância da carga interna de P. Isto destaca a importância de estudar as contribuições internas de P para reservatórios artificiais em áreas tropicais e subtropicais onde ainda falta informação sobre os fluxos de P na SWI (Chalar e Tundisi 2001, Gin e Gopalakrishnan 2010, Han, Lu et al. 2014).

Nesta investigação, o reservatório Itupararanga localizado no Brasil foi utilizado como modelo de reservatório subtropical para estudar os fluxos de P devido aos registos do seu crescente nível trópico e das florescências de cianobactérias potencialmente tóxicas. Nesta investigação identificamos a colaboração interna por unidade de área na libertação ou aprisionamento de P e propomos uma análise da água intersticial e alguns parâmetros sedimentares a fim de: i) investigar a concentração e distribuição de nutrientes (P) e metais na PW sedimentar; ii) avaliar os fluxos bentônicos de nutrientes e metais. Este reservatório possui trabalhos realizados centrados na dinâmica dos nutrientes na água (Frascareli, Cardoso-Silva et al. 2018, Simonetti, Frascareli et al. 2019) ou nos sedimentos (Melo, Gontijo et al. 2019). Contudo, até o momento não há estudos que avaliaram a dinâmica dos nutrientes, especialmente P, nos sedimentos e fluxo bentônico de uma forma integrada.

3.2. Áreas de estudo

O reservatório de Itupararanga está localizado na parte alta da bacia do rio Sorocaba, no estado de São Paulo, Brasil (Figura 3.1). Foi construído em 1912 para geração de energia hidrelétrica e atualmente é usado para abastecimento de água potável para aproximadamente um milhão de pessoas, para fins agrícolas e recreativos (CUNHA; CALIJURI, 2011; PEDRAZZI et al., 2013; RIBEIRO et al., 2014). O reservatório tem uma profundidade máxima de 21 m, profundidade média de 7,8 m e o seu canal principal tem 26 km de comprimento. O tempo de residência varia entre 95 e 270 dias e o reservatório tem um volume máximo de armazenamento de 286 milhões de m³ (Tabela 3.1) (FRASCARELI et al., 2018; RIBEIRO et al., 2014). O reservatório é alimentado pelos rios Sorocabaçu, Sorocamirim e Una como os principais afluentes e numerosos pequenos riachos (por exemplo, Paruru, Ressaca e Campo Verde) (SMITH; PETRERE, 2008).

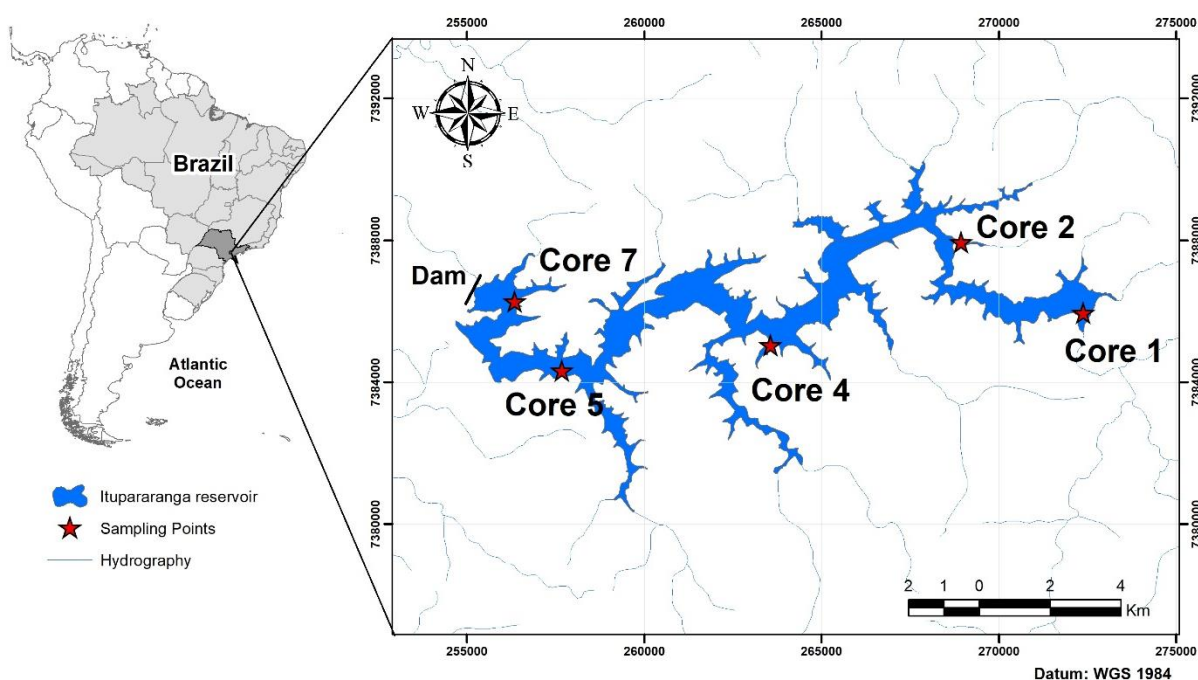


Figura 3.1- Reservatório de Itupararanga e a rede fluvial da região com as cidades que englobam o reservatório no estado de São Paulo. Fonte: Autoria Própria

Cinco locais de amostragem (Core 1 à Core 7, Figura 3.1) foram usados neste trabalho com base em estudos anteriores realizados no Reservatório de Itupararanga (ROSA; SILVA; MELO; MOSCHINI et al., 2015). Os critérios de seleção foram uso da terra, compartimentalização horizontal e influência de efluentes (SMITH; PETRERE, 2008; THORNTON, 1990; THRELKELD, 1990). A

Tabela 3.1 descreve a localização espacial baseadas em coordenadas UTM - WGS84 zona 23S e as características de cada local:

Tabela 3.1- Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de sedimento superficial no reservatório de Itupararanga.

Ponto	Lat.	Long.	Descrição
Core 1	7385956	272381	Área ribeirinha* / próximo à foz do influxo principal / maior turbulência
Core 2	7387956	268931	Área ribeirinha / perto de áreas florestais e agrícolas
Core 4	7385045	263553	Área de transição / perto da área de pastagem e pequenas entradas
Core 5	7384336	257669	Área lacustre / perto de uma área de grama
Core 7	7386285	256335	Área Lacustre / local próximo à barragem

3.3. Métodos

Foram coletados testemunhos de sedimentares não perturbados de 30-40 cm em cinco pontos (Core 1, Core 2, Core 4, Core 5 e Core 7) com um amostrador modificado Kajak (Bachmann et al., 2001). Os cores 1 e 7 foram coletados no outono de 2017; cores 4 e 5 na primavera de 2016 e 2018, respectivamente e; core 2 no verão de 2018. Os sedimentos foram cortados em campo a cada 1 cm até os 6 cm e, posteriormente foram fatiados em intervalos de 2 cm. Em cada fatia foram medidos in situ os valores de temperatura, ORP e pH com eletrodos específicos (WTW, Germany). O material foi armazenado em tubos cônicos e em laboratório a água intersticial foi extraída por centrifugação (4°C, 10 min, 4000 rpm) e filtrada usando filtros de seringa de 0,20 µm de tamanho de poro.

Os cátions dissolvidos (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) e os metais vestigiais (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) foram determinados por espectrometria de emissão óptica atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OAES). Instrumento Optima

7300DV PerkinElmer. Carbono orgânico e inorgânico dissolvido (DOC, DIC) foram analisados por um analisador de carbono (DIMATOC 2000; DIMATEC Analysentechnik GmbH, Alemanha). O fósforo reativo solúvel (SRP), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) foram analisados de acordo com Murphy & Riley (1962) por espectrofotometria acc. (HERZSPRUNG; FRIESE; PACKROFF; SCHIMMELE *et al.*, 1998).

As fatias de sedimentos foram analisadas em laboratório quanto à porosidade (PW), peso seco (DW), matéria orgânica (OM perda por ignição-LOI) e distribuição do tamanho de partículas por difração a laser (CILAS 1190d; Qunatachrome). A geoquímica dos elementos principais e vestigiais foi determinada por fluorescência de raios-X (XRF), como descrito em (MORGENSTERN; BRÜGGEMANN; WENNRICH, 2004; MORGENSTERN; FRIESE; WENDT-POTTHOFF; WENNRICH, 2001). O carbono orgânico total (TOC) e o nitrogênio total (TN) foram quantificados usando o analisador de CN (vario EL cube; Elementar Analysensysteme Hanau). O fósforo total (TP) foi determinado por oxidação úmida e subsequente espectrofotometria por (MURPHY; RILEY, 1962). A extração sequencial do P foi realizada utilizando um método modificado por Psenner *et al.* 1984 e Hupfer *et al.* 2004, que separa as seguintes frações de P: 1) NH_4Cl - Fósforo presente na água intersticial; 2) BD- Fosfatos solúveis em condições redutoras de fosfatos (Fe-hidróxidos e Mn-ligados); 3) NaOH -SRP- Fosfatos ligados a superfícies de óxidos metálicos (eg. Al , Fe ,...); 4) NaOH NRP- Fósforo em microrganismos e detritos-P e substância húmica; 5) HCl - TP Frações de carbonato e P-apatítico e 6) P-Fósforo orgânico refratário residual. A reprodutibilidade e exatidão de todos os métodos foi superior a 5%.

3.3.1. Estimativa do fluxo difusional

O fluxo difusional vertical de nutrientes dissolvidos e alguns elementos na interface sedimento-água podem ser calculados a partir de gradientes dissolvidos em água de poros ($\Delta C / \Delta x$) $x = 0$ de acordo com a lei de Fick em uma dimensão (DE VITTOR; FAGANELI; EMILI; COVELLI *et al.*, 2012) representada por Eq (1) abaixo:

$$F = - \left(\frac{\phi D_s}{\theta} \right) \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right)$$

Onde F é o fluxo difusivo da espécie ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), ϕ é porosidade, θ é tortuosidade, C é a concentração na profundidade x e D_s é o coeficiente de difusão na água dos interstício ($\text{mmol cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$). O coeficiente de difusão (D_s) foi estimado a partir da relação empírica $D_s = D_o / F\phi$ e $F = \theta^{-3}$ (Ullman & Aller, 1982), onde D_o é o coeficiente de difusão na diluição infinita definida por Burdige et al., 1992 e corrigida por Relação Stokes-Einstein (CHEN; KIM; JUNG; HYUN *et al.*, 2017; YUAN-HUI; GREGORY, 1974).

3.3.2. Aqion

Aqion é um software livre que calcula as interações hidroquímicas (<https://www.aqion.de/>). O presente estudo utilizou Aqion (versão 7.3.5) para determinar o carbonato de calcita em um sistema aberto de CO_2 e equilibrar com fases minerais. Aqion utiliza o conhecido software PhreeqC do United States Geological Survey (U.S.G.S.) como um solucionador numérico interno.

3.4. Resultados

3.4.1. Características dos sedimentos e da água do interstício

Os sedimentos foram compostos principalmente por silte e argila em todos os locais de amostragem (a média de argila, silte e areia no core 1 foi de 10,5, 27,7 e 6,5%, respectivamente; o core 2 foi de 7,7, 29,3 e 4,3%, respectivamente; o core 4 foi de 7,9, 30,4 e 1,0%, respectivamente; o core 5 foi de 9,7, 27,4 e 8,0%, respectivamente e o core 7 foi de 11,0%, 26,1% e 10,7%, respectivamente). A porosidade variou entre 0,8 e 0,9 em todos os locais de amostragem. Foram detectados níveis elevados de carbono total (TC) em todos os locais de sedimentação com valores acima de 30 mg g^{-1} . O valor mais elevado de TC foi detectado na entrada (core 1) do reservatório. TC e N tiveram uma tendência de aumento ao longo do tempo (sentido base topo do testemunho). Valores acima de $4,8 \text{ mg N g}^{-1}$ foram observados e indicaram contaminação dos sedimentos de acordo com as diretrizes canadenses de qualidade dos sedimentos (Conselho Canadense de Ministros do meio Ambiente, 2002) e a atual legislação local (Conselho Nacional Brasileiro do meio Ambiente, CONAMA, resolução 454/2012). Em contrapartida, P apresentou valores constantes e baixo coeficiente de variação

ao longo do tempo (Tabela 3.2). Além disso, não foi observada qualquer contaminação segundo o CCME e CONAMA 454/2012 para P em sedimentos (valores inferiores a 2 mg g⁻¹). Os metais, Cr, Ni e Pb apresentaram efeitos tóxicos incertos para biota (> nível de efeito limiar, TEL, CCME, 1999). No Core 5, o Cr excedeu o nível de efeito provável (PEL) e os efeitos tóxicos adversos são prováveis de ocorrer (Tabela 4.3).

Tabela 3.2- Média da granulometria, porosidade, valor máximo e mínimo de fósforo total (TP), carbono total (TC) e concentração de nitrogênio total (TN)

	Argila	Silte	Areia	Porosidade	P (min - max)	TC (min - max)	N (min - max)
	Média %				Média (min - max) g kg ⁻¹		
Core 1	10.5	27.7	6.5	0.9	1.4 (1.3 - 1.5)	43.4 (36.1 - 49.2)	4.1 (3.3 - 5.1)
Core 2	7.7	29.3	4.3	0.9	1.2 (0.9 - 1.3)	40.0 (34.3 - 47.3)	4.8 (4.1 - 6.7)
Core 4	7.9	30.4	0.8	0.9	0.7 (0.6 - 0.8)	41.4 (23.9 - 90.1)	5.3 (2.5 - 7.2)
Core 5	9.7	27.4	8.0	0.9	0.9 (0.7 - 1.2)	31.6 (26.5 - 42.2)	4.1 (3.2 - 6.1)
Core 7	11.0	26.1	10.7	0.9	0.4 (0.3 - 0.6)	34.7 (21.4 - 66.7)	3.9 (2.4 - 7.1)
Valores orientadores*					2		4.8

* Canadian Sediment Quality Guidelines (CCME—Canadian Council of Ministers of the Environment 2002) and current local legislation (CONAMA n° 454/2012)

Tabela 3.3- Valores médios, mínimos e máximos de concentração de metais vestigiais (mgkg⁻¹).

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
	Média (min – max concentrações)						
	mg kg ⁻¹						
Core 1	67.7 (63 - 75)	18.8 (13 - 26)	30 (28 - 34)	22.9 (20 - 25)	95.2 (92 - 98)	2.5 (2 - 3)	44.9 (41 - 49)
Core 2	77.5 (74 - 80)	19.7 (14 - 28)	28.4 (25 - 31)	32.3 (29 - 35)	63.5 (55 - 71)	9.8 (8 - 11)	37.0 (31 - 41)
Core 4	69.8 (66 - 74)	20.9 (14 - 35)	26.9 (24 - 32)	32.3 (26 - 36)	67.2 (55 - 77)	6.6 (4 - 9)	41.9 (35 - 50)
Core 5	87.5 (75 - 106)	17.7 (13 - 30)	24.3 (21 - 28)	35 (28 - 46)	59.5 (49 - 66)	20 (10 -31)	37.3 (27 - 49)
Core 7	52.0 (46 - 60)	17.2 (13 - 29)	21.1 (18 - 26)	25.6 (23 - 31)	61.1 (53 - 69)	9.4 (6 - 15)	51.7 (37 - 62)
TEL/PEL*	37.3/90		18/36	35.7/197	123/315		35/91.3

*Canadian Sediment Quality Guidelines (CCME—Canadian Council of Ministers of the Environment 2002) and current local legislation (CONAMA n° 454/2012)

O PW apresentou valores de pH mais neutros ($\text{pH } 7,0 \pm 0,2$) que a água da interface água sedimento, que tinha valores ligeiramente ácidos ($\text{pH } 6,8 \pm 0,83$) na maioria dos cores sedimentares. Entretanto, o ORP apresentou diferenças maiores entre a PW e a água de fundo. Os valores de PW eram menores (46 ± 30 mV) que os da interface água sedimento (387 ± 68 mV), indicando um ambiente com tendências menos oxidativas. O ORP variava entre 27 ± 12 mV (Core 2) e 85 ± 7 mV (Core 4) nos cores sedimentares. Apesar desta variação do ORP, o pH não se alterou significativamente com um coeficiente de variação inferior a 3%. A distribuição do pH e do ORP no PW e na água de fundo é mostrada na Figura 3.2.

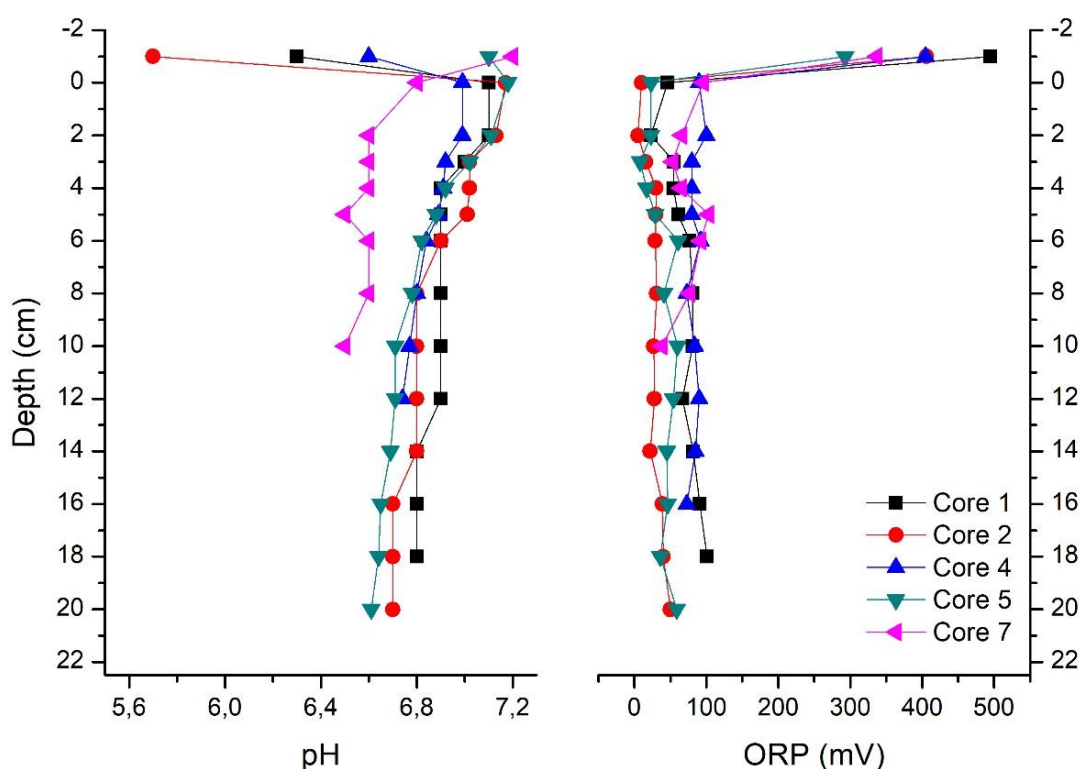


Figura 3.2- pH e ORP determinado na água intersticial e na água de fundo.

Um aumento de SRP , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e DIC na PW foi registrado da base para o topo do testemunho sedimentar. O mesmo foi observado para Fe e Mn. Altas concentrações destes metais foram detectadas em profundidades de 0 a 8 cm, indicando a presença de uma camada subtóxica (Froelich et al., 1978). Nas camadas abaixo de 8 cm, houve uma redução da concentração destes íons (Fig. 3.3 e 3.4), sugerindo um aumento de suas formas particuladas. A diminuição da

concentração pode ser atribuída, por exemplo, à aderência dos íons à matéria orgânica, formas de enxofre ou nos grãos sedimentares (MURRAY; TIPPING, LEE). Os testemunhos 4 e 7 tinham concentrações menores de Fe e Mn na PW e valores de ORP mais altos.

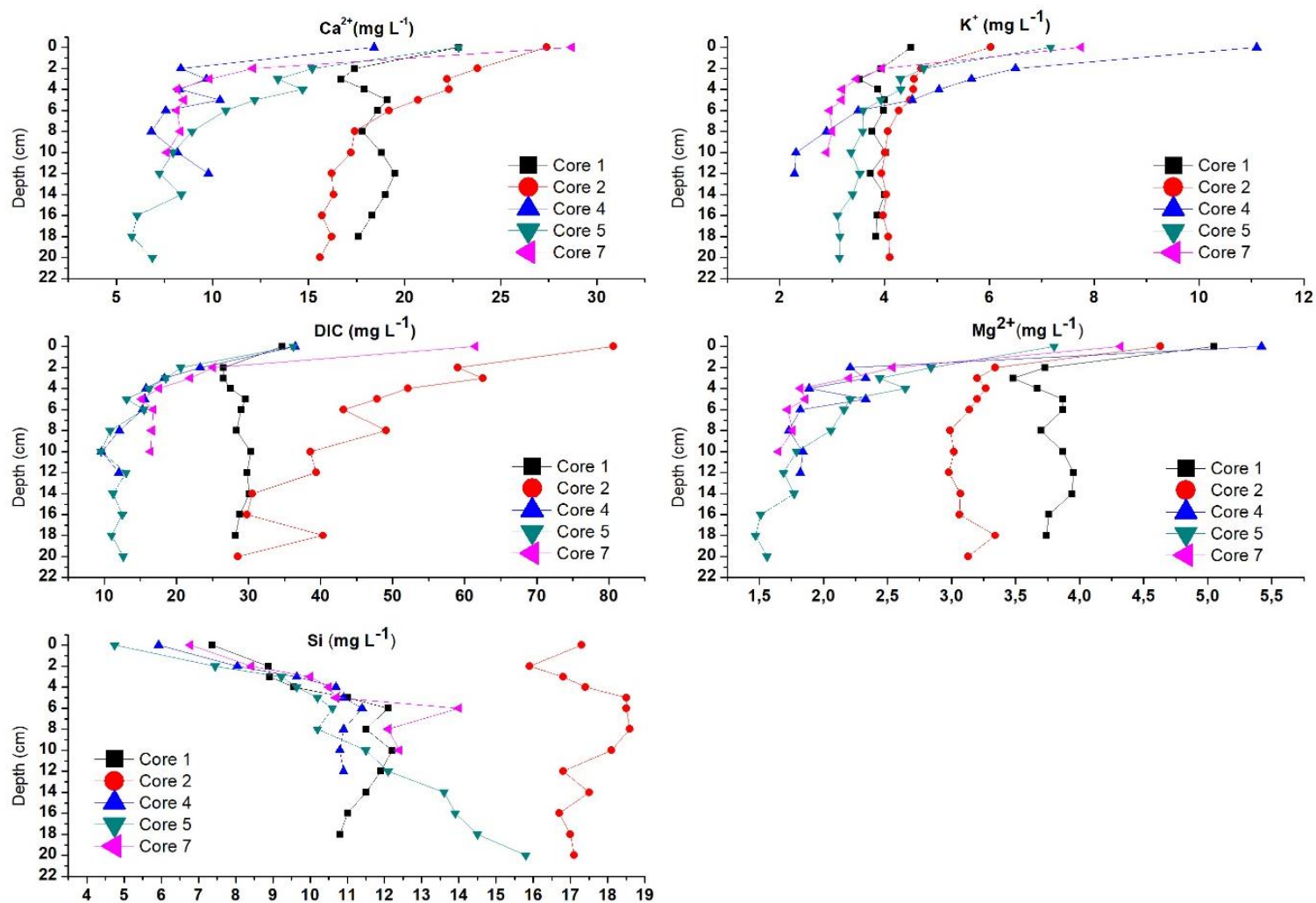


Figura 3.3- Concentração de íons na PW dos testemunhos sedimentares.

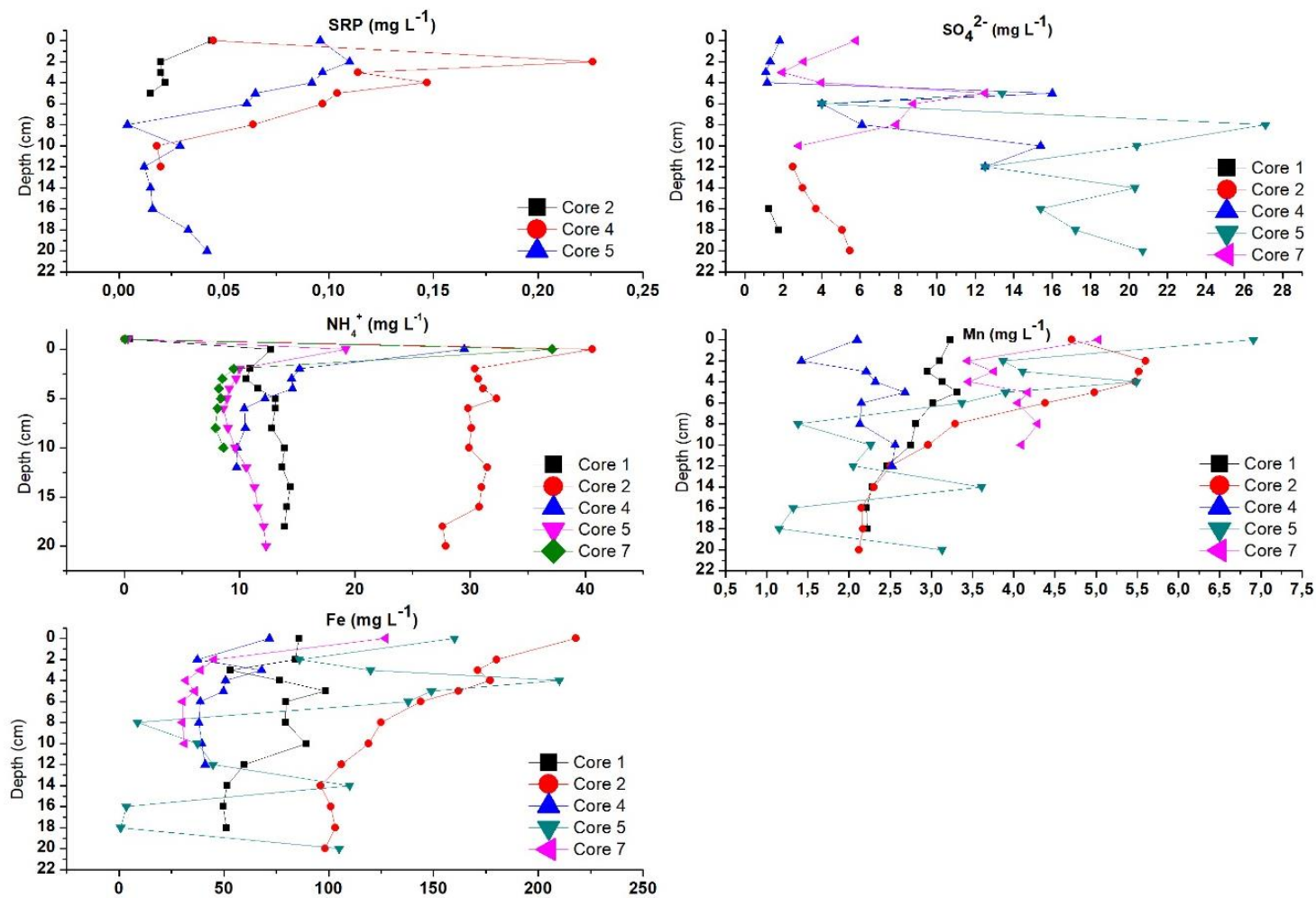


Figura 3.4 - Concentração de íons na PW dos testemunhos sedimentares.

A ausência ou redução de SO_4^{2-} foi observada simultaneamente a um aumento de Fe e P na PW (Figura 3.5, cf. setas 1, 2 e 3) nos testemunhos sedimentares 2, 4 e 5.

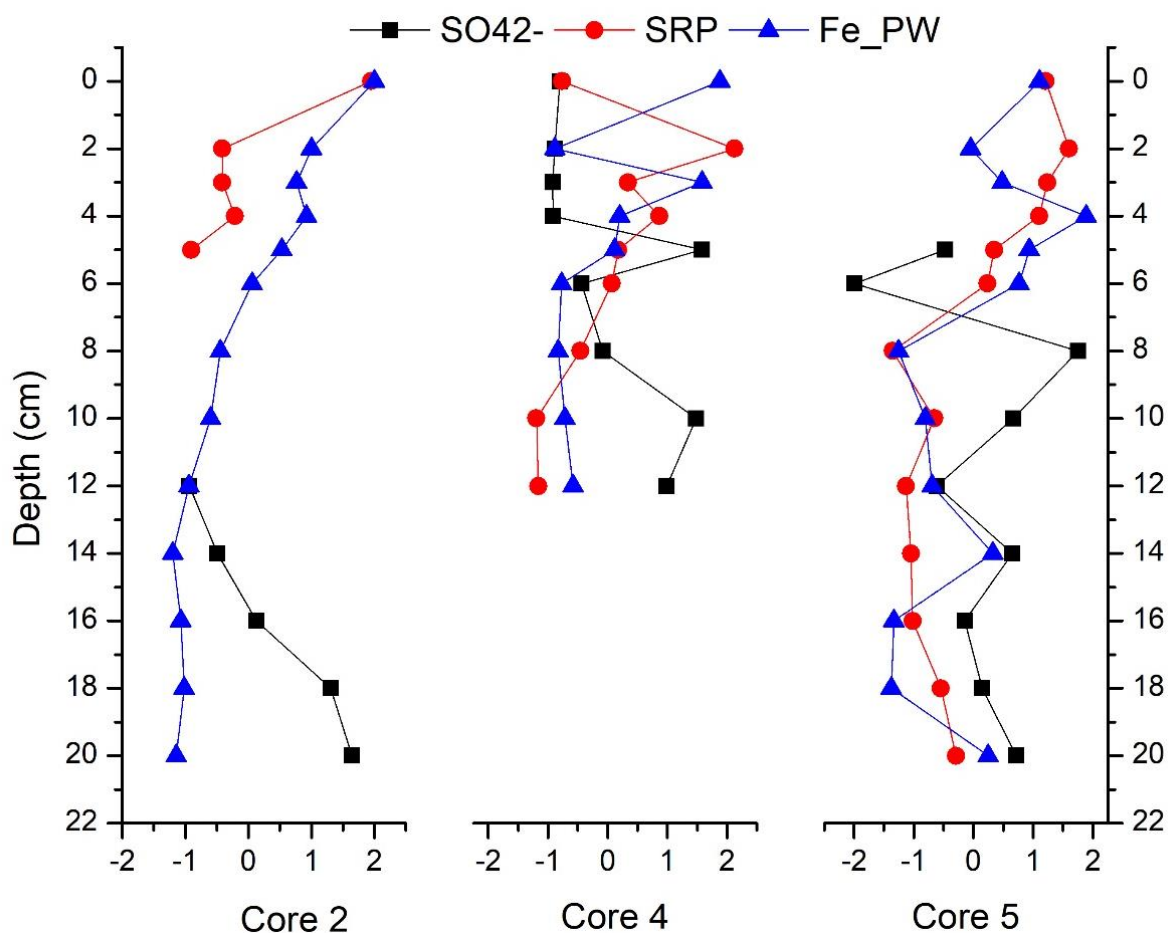


Figura 3.5- Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de SO_4^{2-} , Fe e SRP em PW dos cores 2, 4 e 5.

No sedimento superficial (0-5 cm - linha tracejada - Figura 3.6) do core 5, a diminuição de SO_4^{2-} e o aumento de Fe e SRP na água intersticial estavam provavelmente relacionados com a redução de ORP envolvida no processo.

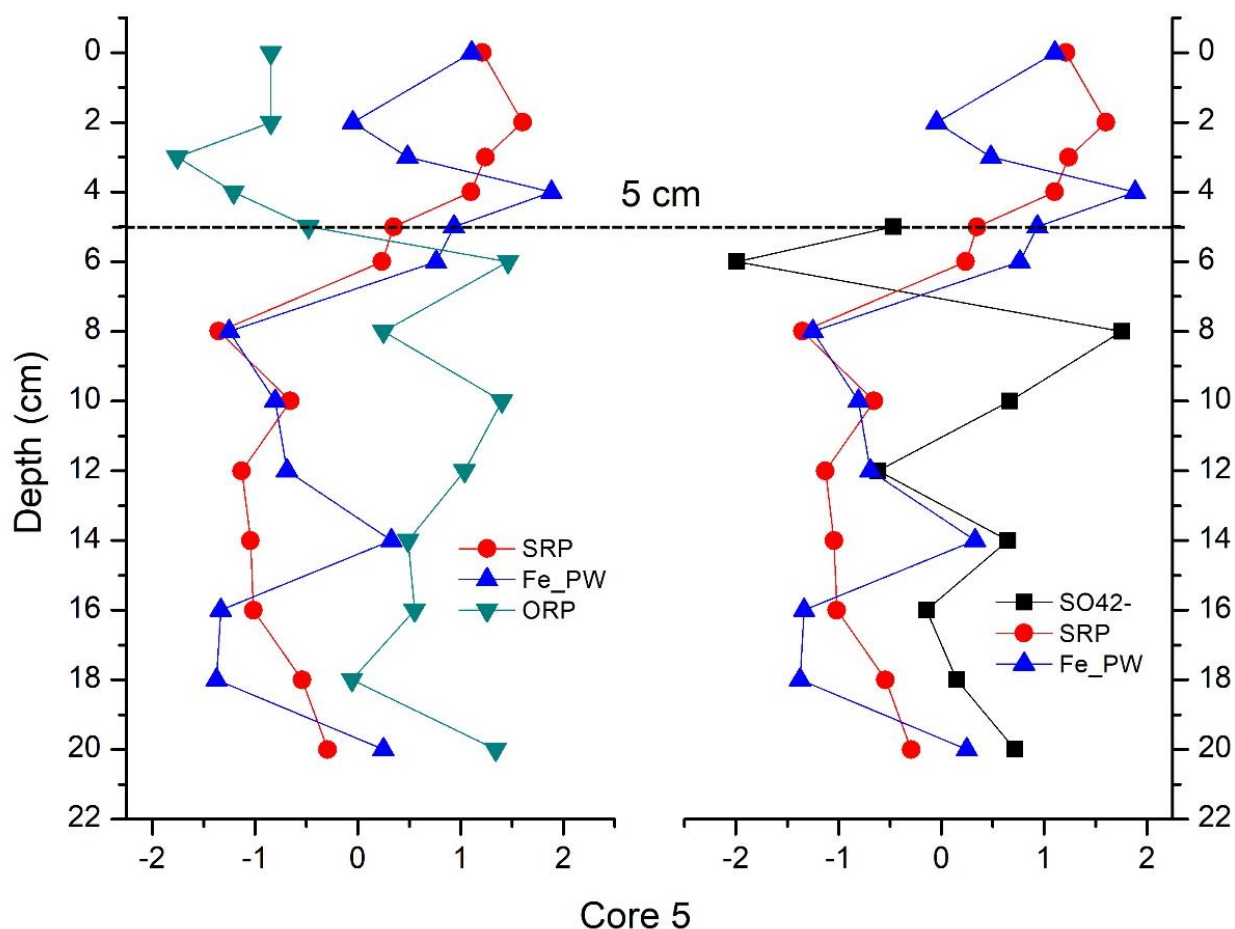


Figura 3.6 - Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de Fe, SO_4^{2-} e SRP na água intersticial do testemunho sedimentar 5.

Duas variações nos valores de ORP foram registradas no Core 2, a primeira em profundidade de 5 cm, onde foi observada uma redução de ORP (30 a 5 mV) com o aparecimento de espécies de fosfatos e ferrosos na PW (Figura 3.7a). Além disso, ocorreu a redução de Fe na porção sólida do sedimento (Figura 3.7b). A segunda variação de ORP ocorreu na camada de 14 a 20 cm, onde registramos a redução total da SO_4^{2-} com o um aumento das concentrações de Fe, DIC, DOC, NH_4^+ na PW (Figura 3.7- b e c) (Tabela 3.4).

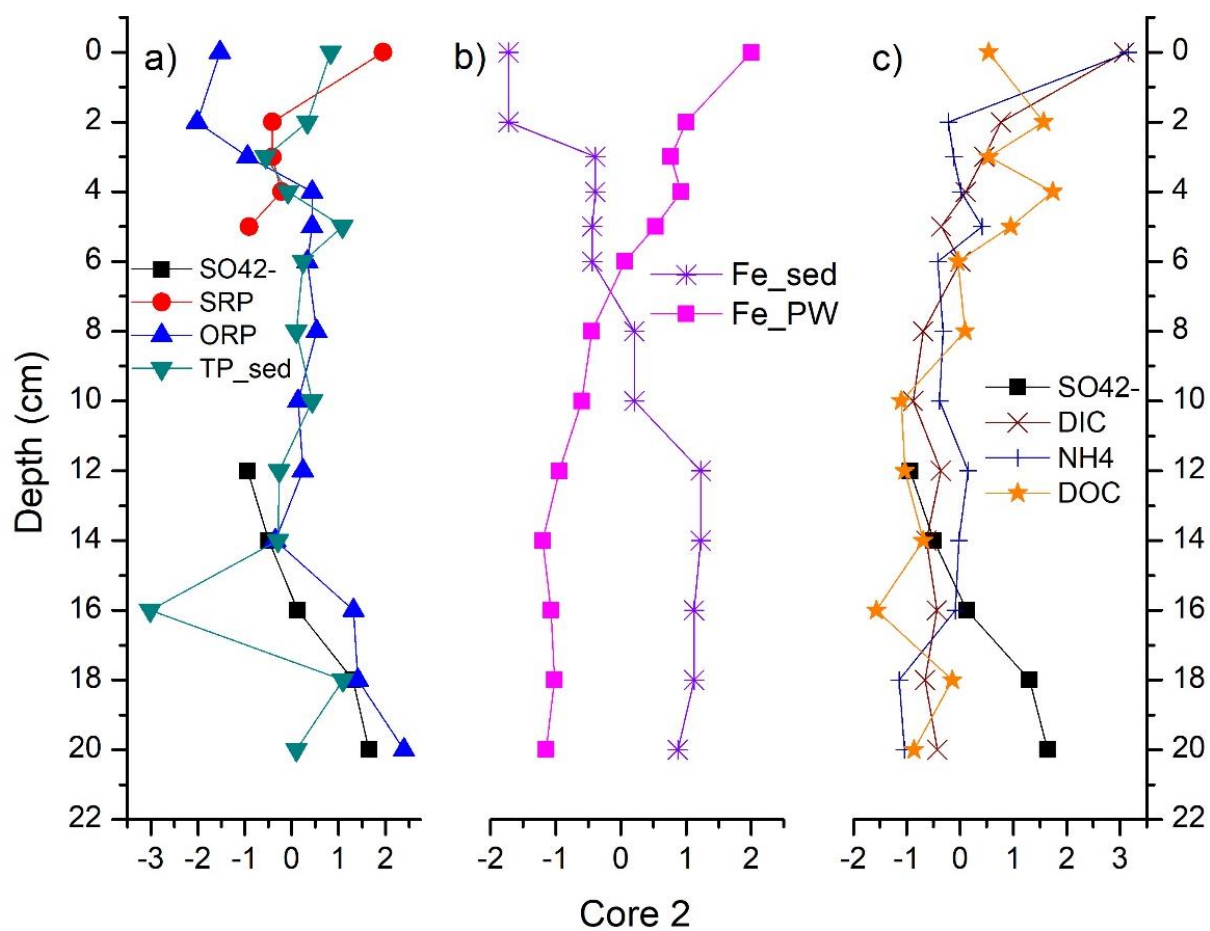


Figura 3.7 - Concentrações normalizadas pelo método z-score (eixo x) de SRP, Fe e SO_4^{2-} e variação do ORP em PW e TP em sedimentos do core 2.

Tabela 3.4- Tabela de correlação Linear Pearson entre Eh e nutrientes e cátions no PW. Correlações lineares positivas (>0,30) foram destacadas em negrito. NA corresponde a valores-limite de detecção não disponíveis ou abaixo deles.

	Eh				
	Core 1	Core 2	Core 4	Core 5	Core 7
DOC	0.66	-0.52	0.53	-0.30	0.36
DIC	0.05	-0.75	0.47	-0.51	0.32
NH4-N	0.78	-0.58	0.40	-0.13	0.39
Cl-	0.18	-0.29	-0.12	-0.38	-0.20
Si	0.70	0.25	-0.58	0.61	-0.14
Ca2+	-0.14	0.25	0.26	-0.66	0.38
Mg2+	-0.22	-0.47	0.35	-0.64	0.34
Na+	0.29	-0.67	0.20	-0.58	0.29
K+	-0.20	-0.63	0.50	-0.58	0.37
Mn	-0.74			-0.56	0.50
Fe	-0.47	-0.71	0.07		0.38

No que se refere à relação C:N, somente o Core 5 apresentou valores abaixo de 10. Outros pontos de amostragem apresentaram valores entre 10 e 15 (Figura 3.8). Os valores das relações C:N, C:P e C:S para os Cores 4 e 7 apresentaram as mesmas flutuações em ziguezague, sugerindo variação na concentração de nutrientes. O C:P teve picos de até 313 para o core 4 e de até 429 para o core 7.

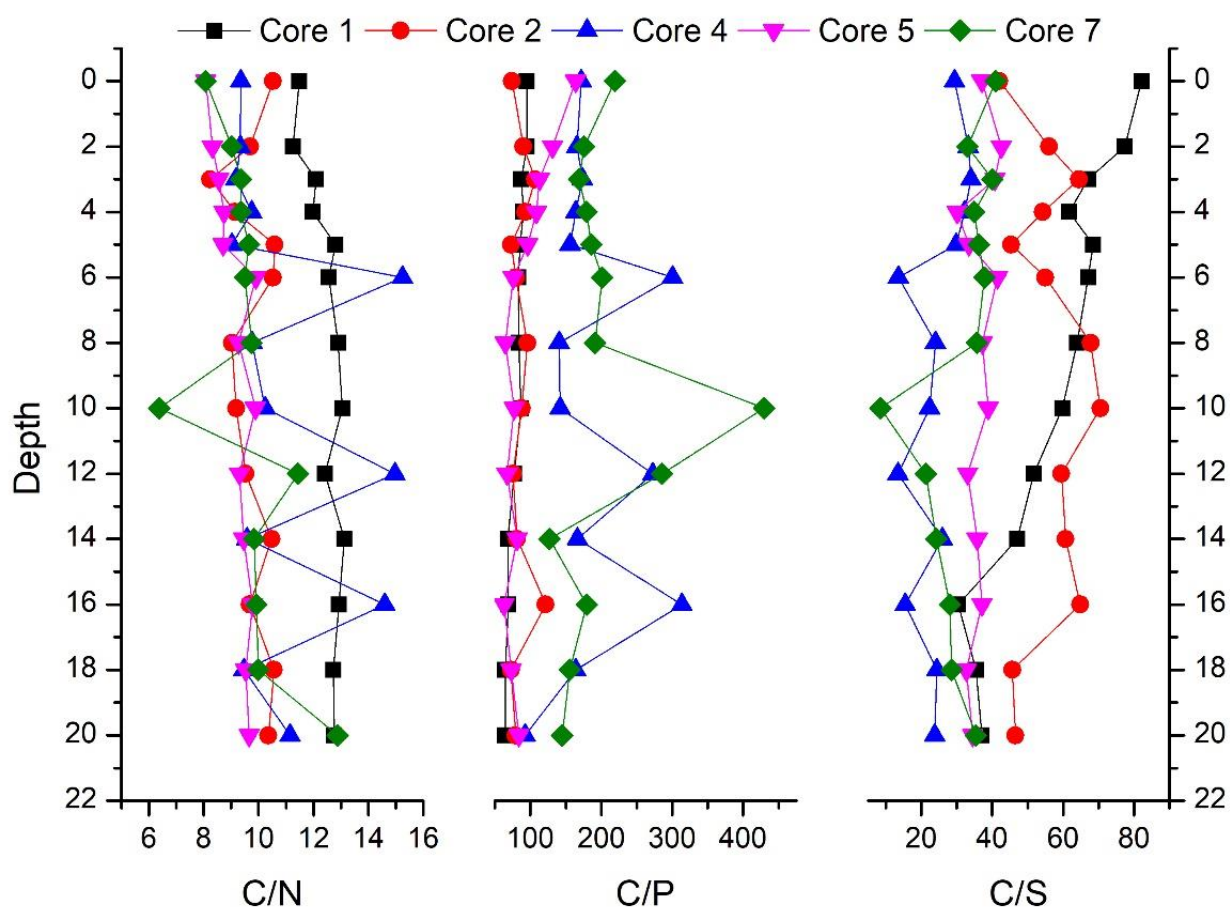


Figura 3.8 -Fração molar de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre nas relações PW dos testemunhos sedimentares 1, 2, 4, 5, e 7

3.4.2. Fluxo de difusão em água sedimentária de interface

De acordo com os cálculos de fluxo bidimensional (Tabela 3.5), o P estava sendo liberado para a coluna de água no Core 5 e retido no Core 2. Em relação aos metais, o cálculo do fluxo indicava liberação de Fe, Mn, Zn e Cr do sedimento para a água de fundo (valores negativos). Os resultados de NH_4^+ (Core 7) e DIC (Core 5) indicaram retenção no sedimento (valores positivos).

Tabela 3.5 - Fluxos bidimensionais de DIC, DOC, NH_4^+ , Fe, Mn e SRP no SWI (em $\text{mmol L}^{-1} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Valores negativos: liberação para água do reservatório Valores positivos: retenção para sedimento.

	Core 1	Core 2	Core 4	Core 5	Core 7
Unit	$\text{mmol L}^{-1} \text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$				
DIC	-11.33	-35.88	-14.07	6.42	-24.60
DOC	-0.44	-1.32	-11.32	-0.03	-2.19
NH_4^+	-12.19	-39.68	-28.83	-18.82	36.43
SRP	NA	2.42	NA	-0.02	NA
Fe	-9.98	-24.93	-8.19	-18.71	-14.61
Mn	-0.36	-0.52	-0.23	-0.79	-0.56

A fim de compreender o potencial do sedimento para liberar P observado no Core 5, foi realizada uma extração sequencial de P, que é considerado o fator mais importante para explicar a mobilidade do fósforo nos sedimentos (Min, Jiang et al. 2014, Kwak, Jeon et al. 2018). As frações predominantes determinadas nos sedimentos foram NaOH-NRP (56%) > NH_4Cl (26%) > BD-P (10%) > P-rest (4%) > NaOH-SRP(3%) (Figura 3.9) (Tabela 3.6). De acordo com Cardoso-Silva et al., (2021), a taxa de sedimentação da Itupararanga na área lântica é de $0,55 \text{ cm ano}^{-1}$. Portanto, o presente estudo conseguiu alcançar, em média, os anos entre 1978 sobre a base do testemunho sedimentar até o ano de coleta na superfície em 2018.

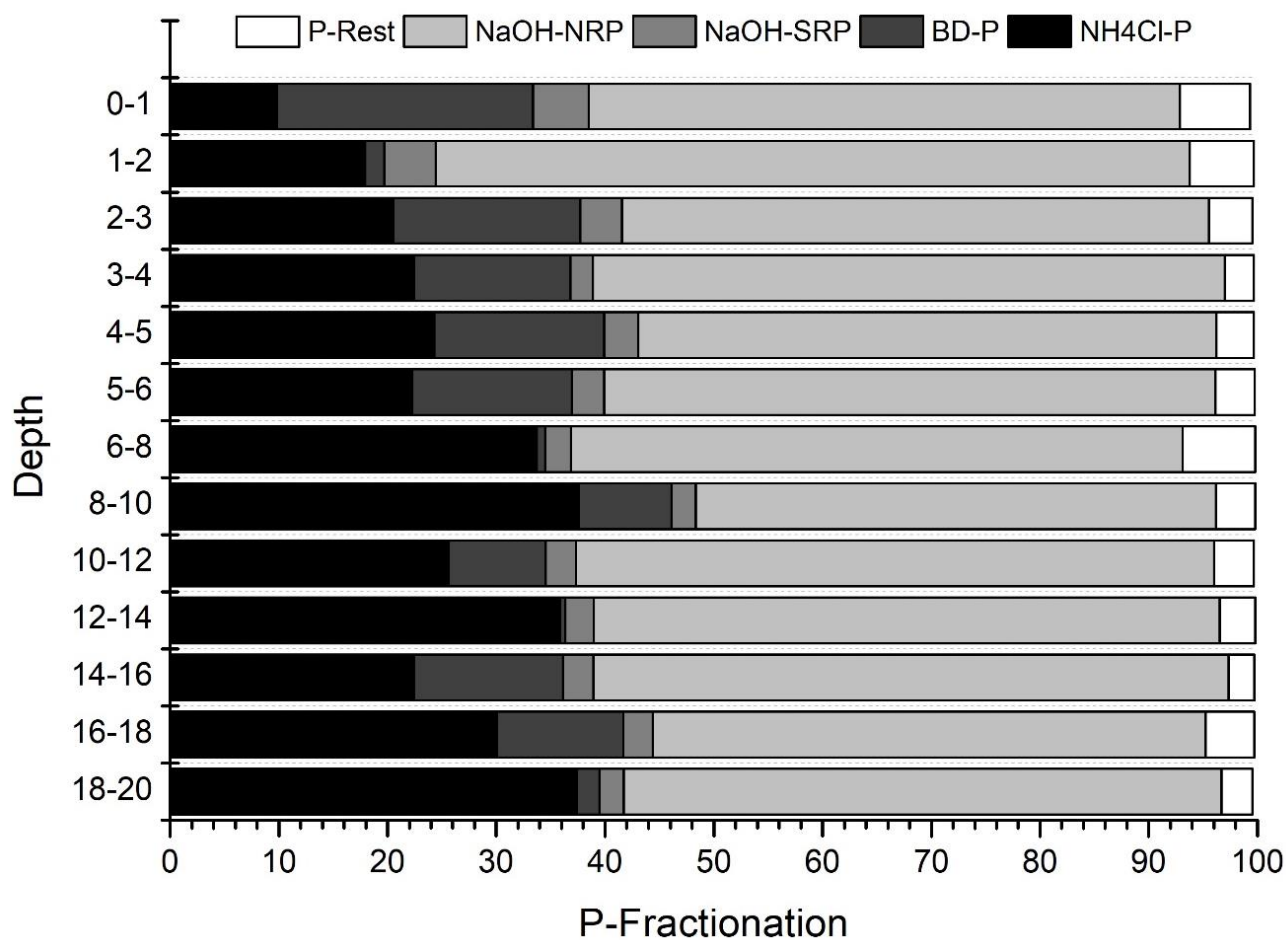


Figura 3.9 - Extração sequencial de fósforo no core sedimentar 5.

Tabela 3.6 - Média, desvio padrão e variação coeficiente da extração sequencial de P.

	NH4Cl-P	BD-P	NaOH-P	NaOH-SRP	NaOH-NRP	HCL-P	P-Rest
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Average	26.16	10.25	59.18	3.05	56.14	0.34	4.07
SD	8.03	6.98	5.28	0.92	4.86	0.12	1.36
CV	30.71	68.14	8.92	30.26	8.65	36.43	33.29

3.5. Discussão

3.5.1. Geoquímica da PW

As maiores concentrações de DIC e elementos como Mg, Mn, Ca, K, Mn e Si na PW e os baixos valores de ORP nos cores 2 e 5 nas camadas superficiais podem estar associados a: 1) uma maior dissolução de minerais carbonatados como a calcita e a dolomita; 2) troca catiônica e envelhecimento do alumínio; 3) hidróxidos de ferro e de óxido de silicato (Smolders, Moonen et al. 2006). Apesar das maiores concentrações observadas para alguns metais, somente Cu apresentou efeito tóxico potencial para biota com valores ($0,0112 \text{ mg L}^{-1}$ no core 4) acima dos limites estabelecidos pela legislação local atual (CONAMA 357/05) para águas superficiais ($0,009 \text{ mg Cu L}^{-1}$). Entretanto, a presença de Cu na água de fundo não foi observada.

Altos níveis de metais e nutrientes já foram documentados em sedimentos do reservatório de Itupararanga. Beghelli et al., (2015) mostraram organismos potencialmente tóxicos como cianobactérias crescendo no reservatório de Itupararanga e o associaram à presença de nitrogênio. Atualmente, as altas concentrações de N detectadas neste estudo nos sedimentos podem estimular o aparecimento destes organismos nocivos pela possibilidade de ressuspensão na coluna de água desse composto presente nos sedimentos.

Frascareli et al., (em revisão) observaram altas concentrações de Cr em sedimentos superficiais, associadas a atividades agrícolas na bacia hidrográfica. A liberação de metais e nutrientes presos em sedimentos na coluna d'água pode ocorrer por vários fatores já mencionados. Estas mudanças ocorrem principalmente por movimentos verticais da coluna d'água (Lewis, 2000). Como relatado por Melo et al., 2020, o reservatório Itupararanga apresenta estratificação na coluna d'água durante a estação mais quente (novembro a março) e é totalmente misturado na estação mais fria (julho a agosto). Portanto, as variações de ORP visualizadas nas amostras sedimentares, especialmente nos cores 2 e 5, são o resultado de períodos de estratificação de oxigênio e mistura vertical da coluna d'água que podem levar à liberação de compostos aprisionados no sedimento.

3.5.2. Liberação de fósforo

Embora essencial ao crescimento do fitoplâncton, o excesso de P (SRP) pode causar florações de algas potencialmente prejudiciais, como as causadas pelas cianobactérias (de Souza Beghelli, Frascareli et al. 2016). Altas concentrações de SRP foram observadas na água intersticial nos Cores 2, 4 e 5. Maassen et al., (2005) determinaram que as concentrações de SRP encontradas na água intersticial dos sedimentos é um bom indicador do estado trófico das águas superficiais dos reservatórios. De fato, estudos paleolimnológicos em núcleos sedimentares indicam que a produção orgânica aquática contribui para o enriquecimento orgânico dos sedimentos (de Oliveira Soares Silva Mizael, Cardoso-Silva et al. 2020). Entretanto, o SRP não foi detectado na PW no ponto de amostragem 1 que está localizado na área mais eutrófica do reservatório (Melo, Gontijo et al. 2019). Os resultados dos locais 2, 4 e 5 estão de acordo com as observações de Maassen et al., (2005).

A ausência de SRP na água PW do core 1 em contraste com as observações de Massen et al. (2005) abre a oportunidade de explorar como a heterogeneidade espacial presente nos reservatórios tropicais pode influenciar a dinâmica sedimentar do P (Thornton 1990). A entrada do reservatório Itupararanga é o local mais raso e tem a menor incidência de luz (Melo, Gontijo et al. 2019). Isto porque tem maior velocidade de fluxo que pode ser confirmada pela presença de alto teor de partículas em suspensão (Melo et al., 2020). Burger et al., (2007) não encontraram diferença nas liberações de SRP e NH_4^+ entre as câmaras bentônicas expostas à luz e à escuridão, sugerindo que a produtividade primária na interface água-sedimentos pode não ter uma influência importante nos fluxos de nutrientes em regiões rasas. Os autores explicam que o transporte convectivo e a perturbação dos sedimentos não permitem um acúmulo significativo de material perifítico (Dodds 2003, Burger 2006, Burger, Hamilton et al. 2007).

Uma possível explicação para a ausência do SRP no Core 1 pode ser sua precipitação com material inorgânico. Altas concentrações de Ca^{2+} ($>15 \text{ mg L}^{-1}$) por exemplo, favorecem a precipitação e deposição de P com calcita nos sedimentos (Kleineer, 1988; Nunberg, 1998, Wetzel, 1983 e Kalf, 2002). A supersaturação de calcita (CaCO_3) foi confirmada pela Aqion no Core 1. Além disso, as mudanças sazonais no pH da coluna de água podem ser responsáveis pela dissolução ou

precipitação de P envolvendo compostos de Ca e Fe. Embora nenhuma medida de mudanças no pH da água tenha sido realizada durante o período estudado, o pH da água do fundo manteve valores ligeiramente ácidos ($\text{pH } 6,8 \pm 0,83$) na maioria dos testemunhos sedimentares.

Na PW, foi observada uma relação entre redução ou ausência de SO_4^{2-} como houve um aumento nas concentrações de Fe e P (Fig. 3, 4 e 5). De fato, o aumento do SRP pode ser derivado da liberação das fases de oxi (hidro) dróxido de Fe na PW (Froehlich, Arcifa-Zago et al. 1978, Li, Sheng et al. 2016). Como o nitrato não foi encontrado em nenhum dos locais estudados, provavelmente foi completamente consumido pelos processos de respiração microbiana (Konovalov, Luther Iii et al. 2007). Apesar das taxas de liberação de SRP serem geralmente muito mais altas durante a anoxia da coluna (Nowlin 2005), há evidências de altas taxas de liberação sob condições aeróbicas em incubações de testemunhos sedimentares (Burger et al., 2007; Krivtsov et al., 2001). Os autores explicam que a rápida decomposição utiliza oxigênio e nitrato criando uma condição redutora localizada que leva à dessorção de P de complexos metálicos (Kleeberg & Kozerski, 1997; Krivtsov et al., 2001). Além de Froehlich et al., a presente investigação poderia eliminar a possibilidade de liberação de fosfato por diagênese anóxica e indicar a mineralização de OM através de vias óxicas.

A oxidação do OM pela atividade microbiana pode ser afetada pela qualidade do OM (lábil versus refratário), a quantidade de material sedimentado e a estabilidade da coluna de água (Quaresma e Lião 1994). Com relação à qualidade do OM, a redução das proporções de C: nutrientes reflete o aumento da atividade microbiana e potencialmente aumentando a qualidade da matéria orgânica como alimento para os consumidores bentônicos (Ward e Cummins 1979, Kirkby, Kirkegaard et al. 2011). De acordo com os resultados da relação C:N, apenas o Core 5 indicava material de origem autóctone (inferior a 10). Outros testemunhos apresentaram valores que sugerem uma mistura de fontes autóctones e alóctones (Meyers 1994). As razões C:N e C:P juntas indicam muitos tipos de organismos vivos com alta variedade (Cross, Benstead et al. 2005) que podem estar associados à adsorção e mineralização de nutrientes durante a decomposição de OM e/ou tipos e quantidade de organismos não vivos em OM e/ou, processos fisiológicos dos organismos que residem no sedimento e/ou, sazonalidade devido a flutuações no

nível da água e, finalmente, estado trófico (Wetzel 2001, Frost e Elser 2002, Cross, Benstead et al. 2005, Ágoston-Szabó e Dinka 2006).

3.5.3. Extração sequencial do fósforo no testemunho sedimentar

As frações NaOH-NRP (56%) > NH₄Cl (26%) > BD-P (10%) > (4%) P-rest > NaOH-SRP (3%) foram predominantes no sedimento. Os resultados do fracionamento de P indicaram que a concentração de P nos sedimentos foi aderida a microorganismos e detritos, P ligado a materiais húmicos (NaOH-NRP) seguido de fosfato na água intersticial (NH₄Cl). Ambas as frações predominantes confirmam que a liberação de P está sendo controlada no core 5 pela degradação do material orgânico lábil. Juntamente com o C:N, os resultados reafirmam que o OM sedimentar é na sua maioria de origem autóctone (Finlay e Kendall 2007). Variações nas concentrações de BD-P demonstraram que a re-oxigenação pela circulação da água está afetando a liberação de P na SWI.

3.5.4. Concentração de fósforo (SRP) por unidade de área

A contribuição de 2,42 mmol m⁻² SRP dia⁻¹ que corresponde a 74,83 mg m⁻² SRP dia⁻¹ no Core 2 poderia ser considerada uma concentração substancial para promover efeitos nocivos sobre a qualidade da água de superfície. Esta concentração classificaria os reservatórios como eutróficos (P entre 52 a 120 mg L⁻¹) de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (DE SANEAMENTO, 2007). Embora a concentração encontrada no Core 2 seja de aprisionamento, a direção oposta poderia ocorrer, resultando na liberação de P do sedimento. Este fenômeno pode levar a um aumento do processo de eutrofização neste reservatório meso-eutrófico devido à atividade de fluxo de sedimentos.

3.6. Conclusão

A caracterização da PW do Reservatório Itupararanga foi útil para compreender a dinâmica dos íons P e metais entre a coluna de água e os sedimentos. Observamos comportamentos diferentes em diferentes áreas do reservatório: enquanto regiões com altos níveis tróficos apresentaram liberação de SRP (core 5) dos sedimentos, as áreas de entrada (core 2) tenderam a reter SRP. Sugerimos que a liberação de SRP na água intersticial foi causada pela mineralização do OM por vias óxicas. Além disso, a sazonalidade temporal foi um fator que influenciou a liberação de SRP na coluna de água através da oxigenação/deoxigenação que induziu as reações de liberação de P aderido aos óxi-hidróxidos de Fe.

Entre os métodos utilizados neste estudo, o fluxo bidimensional ajudou a entender a importância de como os sedimentos podem atuar como importantes fontes de poluição para o ambiente aquático e como este compartimento deve ser monitorado para evitar danos aos múltiplos usos destes ecossistemas. Além disso, a extração sequencial foi uma ferramenta para compreender a dinâmica estrutural de sua liberação nas águas. Portanto, sugerimos que ambos os métodos sejam aplicados para entender melhor a dinâmica do P em reservatórios.

Finalmente, este estudo mostrou a importância de investigar a água intersticial dos sedimentos e ampliou uma discussão em ambientes subtropical sobre a liberação e contribuição dos sedimentos na geoquímica do P nos ecossistemas aquáticos. Sugerimos que as entradas de P precisam ser reduzidas e/ou devem ser extintas para evitar impactos mais negativos na qualidade da água. Caso contrário, a qualidade da água do reservatório multiuso será comprometida.

Capítulo 4 - Conclusões

Com base nos achados do presente trabalho foi possível determinar a importância de estudar os sedimentos de reservatórios artificiais. Os sedimentos do reservatório de Itupararanga indicaram heterogeneidade espacial quanto a concentrações de nutrientes e metais nos sedimentos superficiais. Na entrada do reservatório foi observada altas concentrações de arsênio, cromo e sílica pela influência do rio formador e áreas urbanas, com valores de As e Cr acima da legislação vigente. Nas áreas de transição e lacustrina apresentaram maiores proporções de partículas finas (silte e argila), compostos orgânicos (TP, TN, TC) e elementos (As, Al).

O presente estudo conseguiu observar uma relação entre o uso e ocupação e a características dos sedimentos, atribuindo as entradas de cromo e sílica na região lítica devido as atividades urbanas e as entradas orgânicas na região de transição e lacustrina proveniente principalmente das atividades agrícolas.

A caracterização da água intersticial do Reservatório Itupararanga direcionou os resultados para compreender a dinâmica dos íons P e metais entre a coluna de água e os sedimentos. Foi possível determinar que o reservatório de Itupararanga nos períodos de estudo apresentou liberação de SRP (core 5) dos sedimentos, as áreas de entrada (core 2) tenderam a reter SRP. Sugerimos que a liberação de SRP na água intersticial foi causada pela mineralização do OM por vias óxicas da matéria orgânica lábil. Além disso, a sazonalidade foi um fator que influenciou a liberação de SRP na coluna de água através da oxigenação/deoxigenação que induziu as reações de liberação de P aderido aos óxi-hidróxidos de Fe.

Este trabalho é uma contribuição importante para a geoquímica de sedimentos desenvolvida em reservatórios artificiais em regiões subtropicais. Dado o número crescente de corpos d'água pela demanda de energia e abastecimento público esses reservatórios devem ser monitorados para estabelecer melhores ações de manejo. Principalmente pelo fato destes ambientes apresentarem também um número crescente de trabalhos que correlacionam a deterioração da qualidade de água devido a urbanização e processos agrícolas, acreditamos que os resultados deste trabalho podem ser úteis na tomada de decisão. Por fim, de

nada vale grandes quantidades de água se a mesma não apresenta qualidade suficiente para ser utilizada, uma vez que tratamento de água no Brasil pode ser extremamente caro de acordo com o poluente encontrado. A melhor alternativa é tratar os ecossistemas aquáticos com uma abordagem sustentável, para então, garantir água para esta e a próxima geração de uma maneira igualitária, assim como preconiza a Constituição Brasileira (Art. 225).

4.2. Referências

ABE, D. S.; ADAMS, D. D.; GALLI, C. V. S.; SIKAR, E. *et al.* Sediment greenhouse gases (methane and carbon dioxide) in the Lobo-Broa Reservoir, São Paulo State, Brazil: Concentrations and diffuse emission fluxes for carbon budget considerations. **Lakes & Reservoirs: Science, Policy and Management for Sustainable Use**, 10, n. 4, p. 201-209, 2005/12/01 2005.

ABE, D. S.; SIDAGIS-GALLI, C.; TUNDISI, J. G. Emissões de gases de efeito estufa em reservatórios de hidrelétricas. **Diretrizes para o Gerenciamento de lagos: Gerenciamento da qualidade da água de represas**, p. 249-272, 2008.

ADAMS, D. D. Diffuse Flux of Greenhouse Gases — Methane and Carbon Dioxide — at the Sediment-Water Interface of Some Lakes and Reservoirs of the World. *In*: TREMBLAY, A.; VARFALVY, L., *et al* (Ed.). **Greenhouse Gas Emissions — Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005a. p. 129-153.

ADAMS, D. D. Theoretical diffuse flux of greenhouse gases (CH₄ and CO₂) at the sediment-water interface of some lakes and reservoirs worldwide as related to their trophic conditions. **SIL Proceedings, 1922-2010**, 29, n. 2, p. 583-586, 2005/09/01 2005b.

ALMAGRO, A.; OLIVEIRA, P. T. S.; NEARING, M. A.; HAGEMANN, S. Projected climate change impacts in rainfall erosivity over Brazil. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 8130, 2017/08/15 2017.

AMORIM, M. A.; MOREIRA-TURCQ, P. F.; TURCQ, B. J.; CORDEIRO, R. C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazonica**, 39, n. 1, p. 165-171, 2009.

ARCIFA, M. S.; FROELICH, C. O. Padrões de circulação vertical em dez reservatórios do Estado de São Paulo. **Ciência e Cultura**, 38, n. 4, p. 684-693, 1986.

ATKINSON, C. A.; JOLLEY, D. F.; SIMPSON, S. L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. **Chemosphere**, 69, n. 9, p. 1428-1437, 2007/11/01/ 2007.

BARTH, J. A. C.; MADER, M.; NENNING, F.; VAN GELDERN, R. *et al.* Stable isotope mass balances versus concentration differences of dissolved inorganic carbon—implications for tracing carbon turnover in reservoirs. **Isotopes in environmental and health studies**, 53, n. 4, p. 413-426, 2017.

BASTAKOTI, U.; ROBERTSON, J.; ALFARO, A. C. Spatial variation of heavy metals in sediments within a temperate mangrove ecosystem in northern New Zealand. **Marine Pollution Bulletin**, 135, p. 790-800, 2018/10/01/ 2018.

BEAULIEU, J. J.; DELSANTO, T.; DOWNING, J. A. Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. **Nature communications**, 10, n. 1, p. 1-5, 2019.

BEGHELLI, F. G. D. S. Trophic State Evolution over 15 Years in a Tropical Reservoir with Low Nitrogen Concentrations and Cyanobacteria Predominance. FRASCARELI, D. 2016.

BENNION, H.; BATTARBEE, R. The European Union water framework directive: opportunities for palaeolimnology. **Journal of Paleolimnology**, 38, n. 2, p. 285-295, 2007.

BORGES, E. C. L.; MOZETO, A. A.; NEVES, E. F. A.; BORGES NETO, W. *et al.* Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do Rio Tietê/Brasil. **Química Nova**, 30, n. 7, p. 1505-1511, 2007.

BRAGA, F. D. A.; VALE, F. R.; MUNIZ, J. A. Movimentação de nutrientes no solo, crescimento e nutrição mineral do eucalipto, em função de doses de gesso e níveis de irrigação. **Bras. Ci. Solo**, 19, p. 69-77, 1995.

BRASIL. Resolução No 357, de 17 de março de 2005. **CONAMA**, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, pp.

BURDIGE, D. J. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? **Chemical reviews**, 107, n. 2, p. 467-485, 2007.

CARACO, N. F.; COLE, J. J.; LIKENS, G. E. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. **Nature**, 341, n. 6240, p. 316, 1989.

CARDOSO-SILVA, S.; FERREIRA, P. A. D. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; DA SILVA, D. C. V. R. *et al.* Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the sediments of a tropical reservoir. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, n. 31, p. 31776-31789, 2018/11/01 2018.

CARDOSO-SILVA, S.; MEIRELLES, S. T.; FRASCARELI, D.; LÓPEZ-DOVAL, J. C. *et al.* Metals in superficial sediments of a cascade multisystem reservoir: contamination and potential ecological risk. **Environmental Earth Sciences**, 76, n. 22, p. 756, 2017.

CARVALHO, N. D. O.; FILIZOLA JUNIOR, N. P.; SANTOS, P. M. C. D.; LIMA, J. **Guia de avaliação de assoreamento de reservatórios**. Agência Nacional de Energia Elétrica. Superintendência de Estudos e ..., 2000.

CASALI, S. P.; SANTOS, A. C. A. D.; FALCO, P. B. D.; CALIJURI, M. D. C. Influence of environmental variables on saxitoxin yields by *Cylindrospermopsis*

raciborskii in a mesotrophic subtropical reservoir. **Journal of Water and Health**, 15, n. 4, p. 509-518, 2017.

CHEN, M.; DING, S.; CHEN, X.; SUN, Q. *et al.* Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments. **Water research**, 133, p. 153-164, 2018.

CHEN, M.; KIM, S.-H.; JUNG, H.-J.; HYUN, J.-H. *et al.* Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: Production, benthic flux, and environmental implications. **Water research**, 121, p. 150-161, 2017.

CHEN, N.; MO, Q.; KUO, Y.-M.; SU, Y. *et al.* Hydrochemical controls on reservoir nutrient and phytoplankton dynamics under storms. **Science of The Total Environment**, 619-620, p. 301-310, 2018/04/01/ 2018.

CHEN, X.; WANG, J.; CUKROV, N.; DU, J. Porewater-derived nutrient fluxes in a coastal aquifer (Shengsi Island, China) and its implication. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 218, p. 204-211, 2019/03/05/ 2019.

CHIU, C.-Y.; JONES, J. R.; RUSAK, J. A.; LIN, H.-C. *et al.* Terrestrial loads of dissolved organic matter drive inter-annual carbon flux in subtropical lakes during times of drought. **Science of the Total Environment**, 717, p. 137052, 2020.

CROSS, W. F.; BENSTEAD, J. P.; FROST, P. C.; THOMAS, S. A. Ecological stoichiometry in freshwater benthic systems: recent progress and perspectives. **Freshwater Biology**, 50, n. 11, p. 1895-1912, 2005/11/01 2005.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. D. C. Limiting factors for phytoplankton growth in subtropical reservoirs: the effect of light and nutrient availability in different longitudinal compartments. **Lake and Reservoir Management**, 27, n. 2, p. 162-172, 2011/06/01 2011.

DA SILVA, A. M.; MANFRE, L. A.; URBAN, R. C.; SILVA, V. H. O. *et al.* Organic farm does not improve neither soil, or water quality in rural watersheds from southeastern Brazil. **Ecological indicators**, 48, p. 132-146, 2015.

DAVIS, C. M.; FOX, J. F. Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution. **Journal of Environmental Engineering**, 135, n. 7, p. 490-504, 2009.

DE MORAES PEDRAZZI, F. J.; DA CONCEIÇÃO, F. T.; DE SOUZA SARDINHA, D.; MOSCHINI-CARLOS, V. *et al.* Spatial and temporal quality of water in the Itupararanga Reservoir, Alto Sorocaba Basin (SP), Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, 5, n. 1, p. 64, 2013.

DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZAE, J.; CARDOSO-SILVA, S.; FRASCARELI, D.; POMPÊO, M. L. M. *et al.* Ecosystem history of a tropical reservoir revealed by metals, nutrients and photosynthetic pigments preserved in sediments. **CATENA**, 184, p. 104242, 2020/01/01/ 2020.

DE SANEAMENTO, C. C. D. T. Ambiental. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo–Série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo–Secretaria de Meio Ambiente 2007.

DE SOUZA BEGHELLI, F. G.; 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, & Soil Pollution**, 227, n. 3, p. 95, 2016a.

DE SOUZA BEGHELLI, F. G.; 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, & Soil Pollution**, 227, n. 3, p. 95, March 01 2016b. journal article.

DE VITTOR, C.; FAGANELI, J.; EMILI, A.; COVELLI, S. *et al.* Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic

Sea, Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 113, p. 57-70, 2012/11/10/ 2012.

DEEMER, B. R.; HARRISON, J. A.; LI, S.; BEAULIEU, J. J. *et al.* Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: a new global synthesis. **BioScience**, 66, n. 11, p. 949-964, 2016.

DELAUNE, R. D.; REDDY, K. R. Redox potential. 2005.

FINLAY, J. C.; KENDALL, C. Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. **Stable isotopes in ecology and environmental science**, 2, p. 283-333, 2007.

FRASCARELI, D. Distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais de reservatórios do estado de São Paulo. 2016.

FRASCARELI, D.; BEGHELLI, F. G. D. S.; SILVA, S. C. D.; CARLOS, V. M. 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**, 10, p. 770-781, 2015.

FRASCARELI, D.; CARDOSO-SILVA, S.; DE OLIVEIRA SOARES-SILVA MIZAEL, J.; ROSA, A. H. *et al.* Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs, Brazil. **Environ Monit Assess**, 190, n. 4, p. 199, Mar 8 2018.

FRASCARELI, D.; CARDOSO-SILVA, S.; MIZAEL, J. D. O. S.-S.; ROSA, A. H. *et al.* Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs, Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, 190, n. 4, p. 199, 2018.

FROEHLICH, C. G.; ARCIFA-ZAGO, M. S.; DE CARVALHO, M. A. J. Temperature and oxygen stratification in Americana Reservoir, State of São Paulo, Brazil: With 11 figures and 2 tables in the text. **Internationale Vereinigung**

für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen, 20, n. 3, p. 1710-1719, 1978.

FROGNER-KOCKUM, P.; GÖRANSSON, P.; ÅSLUND, H.; LÄNDELL, M. *et al.* Metal contaminant fluxes across the sediment water interface. **Marine pollution bulletin**, 111, n. 1-2, p. 321-329, 2016.

FROST, P. C.; ELSEER, J. J. Effects of light and nutrients on the net accumulation and elemental composition of epilithon in boreal lakes. **Freshwater Biology**, 47, n. 2, p. 173-183, 2002/02/09 2002.

GASCÓN, S.; BOIX, D.; SALA, J.; QUINTANA, X. D., **Organic carbon and nutrient (P, N) concentrations of water and sediment in several aquatic environment types of a Mediterranean coastal wetland (Empordà Wetlands, NE Iberian Peninsula)**. EDP Sciences. 221-231.

GONÇALVES, W. F. O.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W.; NIZOLI, E. C. *et al.* Geochemistry of intertidal sediment pore waters from the industrialized Santos-Cubatão Estuarine System, SE Brazil. **Anais da academia brasileira de ciências**, 84, n. 2, p. 427-442, 2012.

GRUNTH, N. L.; ASKAER, L.; ELBERLING, B. Oxygen depletion and phosphorus release following flooding of a cultivated wetland area in Denmark. **Geografisk Tidsskrift-Danish Journal of Geography**, 108, n. 2, p. 17-25, 2008.

HADDADCHI, A.; RYDER, D. S.; EVRARD, O.; OLLEY, J. Sediment fingerprinting in fluvial systems: review of tracers, sediment sources and mixing models. **International Journal of Sediment Research**, 28, n. 4, p. 560-578, 2013.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water research**, 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HAMMER, O.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: Paleontological Statistic software package for education and data analysis. **Paleontologia Eletrônica**, 4, n. 1, p. 1-9, 2001.

HE, Y.; MEN, B.; YANG, X.; LI, Y. *et al.* Investigation of heavy metals release from sediment with bioturbation/bioirrigation. **Chemosphere**, 184, p. 235-243, 2017/10/01/ 2017.

HEM, J. D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. **Geological Society of America Bulletin**, 83, n. 2, p. 443-450, 1972.

HERZSPRUNG, P.; FRIESE, K.; PACKROFF, G.; SCHIMMELE, M. *et al.* Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, 26, n. 5, p. 253-262, 1998.

HOLLOWAY, C. J.; SANTOS, I. R.; TAIT, D. R.; SANDERS, C. J. *et al.* Manganese and iron release from mangrove porewaters: a significant component of oceanic budgets? **Marine Chemistry**, 184, p. 43-52, 2016.

HOUSE, W. A.; DENISON, F. H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments. **Water Research**, 34, n. 4, p. 1187-1200, 2000/03/01/ 2000.

JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. O. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. **Limnology and Oceanography**, 37, n. 3, p. 577-589, 1992.

KELLNER, E.; HUBBART, J. A. Spatiotemporal variability of suspended sediment particle size in a mixed-land-use watershed. **Science of the Total Environment**, 615, p. 1164-1175, 2018.

KELLNER, E.; HUBBART, J. A. Flow class analyses of suspended sediment concentration and particle size in a mixed-land-use watershed. **Science of the total environment**, 648, p. 973-983, 2019.

KIRKBY, C. A.; KIRKEGAARD, J. A.; RICHARDSON, A. E.; WADE, L. J. *et al.* Stable soil organic matter: a comparison of C: N: P: S ratios in Australian and other world soils. **Geoderma**, 163, n. 3-4, p. 197-208, 2011.

KLEEBERG, A. Interactions between benthic phosphorus release and sulfur cycling in Lake Scharmützelsee (Germany). **Water, Air, and Soil Pollution**, 99, n. 1-4, p. 391-399, 1997.

KOITER, A. J.; OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; LOBB, D. A. The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. **Earth-Science Reviews**, 125, p. 24-42, 2013.

KONOVALOV, S. K.; LUTHER III, G. W.; YÜCEL, M. Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments. **Chemical Geology**, 245, n. 3-4, p. 254-274, 2007.

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B. *et al.* World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, 15, n. 3, p. 259-263, 2006.

KRAAL, P.; BURTON, E. D.; ROSE, A. L.; KOCAR, B. D. *et al.* Sedimentary iron–phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. **Chemical Geology**, 392, p. 19-31, 2015/01/21/ 2015.

KRÖGER, R.; HOLLAND, M. M.; MOORE, M. T.; COOPER, C. M. Plant senescence: A mechanism for nutrient release in temperate agricultural wetlands. **Environmental Pollution**, 146, n. 1, p. 114-119, 2007/03/01/ 2007.

KWAK, D.-H.; JEON, Y.-T.; DUCK HUR, Y. Phosphorus fractionation and release characteristics of sediment in the Saemangeum Reservoir for seasonal change. **International Journal of Sediment Research**, 33, n. 3, p. 250-261, 2018/09/01/ 2018.

LAL, R. Soil erosion and the global carbon budget. **Environment international**, 29, n. 4, p. 437-450, 2003.

LANDAJO, A.; ARANA, G.; DE DIEGO, A.; ETXEBARRIA, N. *et al.* Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES. **Chemosphere**, 56, n. 11, p. 1033-1041, 2004.

LARS, J. T.; DEPARTMENT OF ECOLOGY AND EVOLUTION, U. U. U. S.; JOHN, A. D.; DEPARTMENT OF ECOLOGY, E. A. O. B. I. S. U. A. I. *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. **Limnology and Oceanography**, 54, n. 6part2, p. 2298-2314, 2020.

LENT, R. M.; LYONS, W. B. Porewater geochemistry and solute flux from bottom sediments, Devils Lake, North Dakota. **International Journal of Salt Lake Research**, 3, n. 2, p. 113-135, 1994.

LEVINE, S. N.; SCHINDLER, D. W. Modification of the N: P ratio in lakes by in situ processes. **Limnology and Oceanography**, 37, n. 5, p. 917-935, 1992.

LI, J.; BROWN, E. T.; CROWE, S. A.; KATSEV, S. Sediment geochemistry and contributions to carbon and nutrient cycling in a deep meromictic tropical lake: Lake Malawi (East Africa). **Journal of Great Lakes Research**, 44, n. 6, p. 1221-1234, 2018.

LI, Z.; SHENG, Y.; YANG, J.; BURTON, E. D. Phosphorus release from coastal sediments: impacts of the oxidation-reduction potential and sulfide. **Marine pollution bulletin**, 113, n. 1-2, p. 176-181, 2016.

LIU, J.-J.; DIAO, Z.-H.; XU, X.-R.; XIE, Q. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. **Science of The Total Environment**, 666, p. 894-901, 2019.

LIZAGA, I.; LATORRE, B.; GASPAR, L.; NAVAS, A. fingerPro: An R package for sediment source tracing. 2019.

LOKEN, L. C.; CRAWFORD, J. T.; DORNBLASER, M. M.; STRIEGL, R. G. *et al.* Limited nitrate retention capacity in the Upper Mississippi River. **Environmental Research Letters**, 13, n. 7, p. 074030, 2018/07/01 2018.

MAASSEN, S.; BALLA, D. Impact of hydrodynamics (ex-and infiltration) on the microbially controlled phosphorus mobility in running water sediments of a cultivated northeast German wetland. **Ecological Engineering**, 36, n. 9, p. 1146-1155, 2010.

MAASSEN, S.; UHLMANN, D.; RÖSKE, I. Sediment and pore water composition as a basis for the trophic evaluation of standing waters. **Hydrobiologia**, 543, n. 1, p. 55-70, 2005.

MAAVARA, T.; PARSONS, C. T.; RIDENOUR, C.; STOJANOVIC, S. *et al.* Global phosphorus retention by river damming. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 112, n. 51, p. 15603-15608, 2015.

MACEDO NETO, D. Geoquímica e fingerprinting de sedimentos em rio influenciado pela urbanização: um estudo por regiões aplicado à bacia do Rio Barigui. 2017.

MAGILLIGAN, F. J.; NISLOW, K. H.; KYNARD, B. E.; HACKMAN, A. M. Immediate changes in stream channel geomorphology, aquatic habitat, and fish assemblages following dam removal in a small upland catchment. **Geomorphology**, 252, p. 158-170, 2016.

MASUTTI, M. B. Distribuição e efeitos de cromo e cobre em ecossistemas aquáticos: uma análise laboratorial e in situ (experimentos em micro e mesocosmos). 2004.

MELO, D. S.; GONTIJO, E. S. J.; FRASCARELI, D.; SIMONETTI, V. C. *et al.* Self-Organizing Maps for Evaluation of Biogeochemical Processes and Temporal Variations in Water Quality of Subtropical Reservoirs. **Water Resources Research**, n/a, n. n/a, 2019/11/22 2019.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical geology**, 114, n. 3-4, p. 289-302, 1994.

MIN, C.; JIANG, T.; QI, Y.-Z.; DONG, H.-P. *et al.* Phosphorus forms and distribution in Zhejiang coastal sediment in the East China Sea. **International Journal of Sediment Research**, 29, n. 2, p. 278-284, 2014.

MINELLA, J. P. G. Utilização de técnicas hidrossedimentométricas combinadas com a identificação de fontes de sedimentos para avaliar o efeito do uso e do manejo do solo nos recursos hídricos de uma bacia hidrográfica rural no Rio Grande do Sul. 2007.

MOCKLER, E. M.; DEAKIN, J.; ARCHBOLD, M.; GILL, L. *et al.* Sources of nitrogen and phosphorus emissions to Irish rivers and coastal waters: Estimates from a nutrient load apportionment framework. **Science of The Total Environment**, 601-602, p. 326-339, 2017/12/01/ 2017.

MORGENSTERN, P.; BRÜGGEMANN, L.; WENNRICH, R. Validation of an X-ray methodology with environmental concern. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 59, n. 2, p. 185-197, 2004.

MORGENSTERN, P.; FRIESE, K.; WENDT-POTTHOFF, K.; WENNRICH, R. Bulk chemistry analysis of sediments from acid mine lakes by means of wavelength dispersive X-ray fluorescence. **Mine Water and the Environment**, 20, n. 3, p. 105-113, 2001.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. C. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment–water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **Science of the total environment**, 266, n. 1-3, p. 135-142, 2001.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, 27, p. 31-36, 1962.

MURRAY, T. E. The correlation between iron sulfide precipitation and hypolimnetic phosphorus accumulation during one summer in a softwater lake. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 52, n. 6, p. 1190-1194, 1995.

NI, Z.; ZHANG, L.; YU, S.; JIANG, Z. *et al.* The porewater nutrient and heavy metal characteristics in sediment cores and their benthic fluxes in Daya Bay, South China. **Marine pollution bulletin**, 124, n. 1, p. 547-554, 2017.

NOGUEIRA, M. G.; POMARI, J. Limnological Patterns in a Large Subtropical Reservoir Cascade. *In*: **Limnology-Some New Aspects of Inland Water Ecology**: IntechOpen, 2018.

NÜRNBERG, G. K. Comment: Phosphorus budgets and stoichiometry during the open-water season in two unmanipulated lakes in the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 53, n. 6, p. 1469-1471, 1996.

OLANOW, C. W. Manganese-induced parkinsonism and Parkinson's disease. **Annals of the New York Academy of Sciences**, 1012, n. 1, p. 209-223, 2004.

OUYANG, W.; HAO, X.; WANG, L.; XU, Y. *et al.* Watershed diffuse pollution dynamics and response to land development assessment with riverine sediments. **Science of The Total Environment**, 659, p. 283-292, 2019/04/01/ 2019.

OWENS, P. N.; XU, Z. Recent advances and future directions in soils and sediments research. Springer 2011.

PAGÈS, A.; TEASDALE, P. R.; ROBERTSON, D.; BENNETT, W. W. *et al.* Representative measurement of two-dimensional reactive phosphate distributions and co-distributed iron (II) and sulfide in seagrass sediment porewaters.

Chemosphere, 85, n. 8, p. 1256-1261, 2011.

PAN, F.; LIU, H.; GUO, Z.; LI, Z. *et al.* Geochemical behavior of phosphorus and iron in porewater in a mangrove tidal flat and associated phosphorus input into the ocean. **Continental Shelf Research**, 150, p. 65-75, 2017/11/01/ 2017.

PAN, G.; KROM, M. D.; ZHANG, M.; ZHANG, X. *et al.* Impact of Suspended Inorganic Particles on Phosphorus Cycling in the Yellow River (China). **Environmental Science & Technology**, 47, n. 17, p. 9685-9692, 2013/09/03 2013.

PAVAN, M. A. Comportamento do gesso nos solos ácidos das regiões tropicais e subtropicais. Piracicaba, **POTAFOS-Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato**, 1986.

PEARCE, A. R.; CHAMBERS, L. G.; HASENMUELLER, E. A. Characterizing nutrient distributions and fluxes in a eutrophic reservoir, Midwestern United States. **Science of The Total Environment**, 581-582, p. 589-600, 2017/03/01/ 2017.

PEDRAZZI, F. J. D. M.; CONCEIÇÃO, F. T. D.; SARDINHA, D. D. S.; MOSCHINI-CARLOS, V. *et al.* Spatial and Temporal Quality of Water in the Itupararanga Reservoir, Alto Sorocaba Basin (SP), Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, 5, n. 1, p. 64-71, 2013.

PÖTTKER, D.; BEN, J. R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 22, n. 4, p. 675-684, 1998.

QIAN, Y.; SHI, J.; CHEN, Y.; LOU, L. *et al.* Characterization of Phosphate Solubilizing Bacteria in Sediments from a Shallow Eutrophic Lake and a Wetland:

Isolation, Molecular Identification and Phosphorus Release Ability Determination. **Molecules**, 15, n. 11, 2010.

QIN, L.; LEI, P.; LEI, Q.; LIU, H. *et al.* Evaluating the effect of dam construction on the phosphorus fractions in sediments in a reservoir of drinking water source, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, 192, n. 2, p. 99, 2020/01/07 2020.

RAHMANI, V.; KASTENS, H. J.; DENOYELLES, F.; JAKUBAUSKAS, E. M. *et al.* Examining Storage Capacity Loss and Sedimentation Rate of Large Reservoirs in the Central U.S. Great Plains. **Water**, 10, n. 2, 2018.

RIBEIRO, A. R.; BIAGIONI, R. C.; SMITH, W. S. Estudo da dieta natural da ictiofauna de um reservatório centenário, São Paulo, Brasil. **Iheringia. Série Zoologia**, 104, n. 4, p. 404-412, 2014.

RODRIGUES, L. C. D. A.; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B. D. S. *et al.* Fitotoxicidade e citogenotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 17, n. 10, p. 1099-1108, 2013.

ROSA, A. H.; SILVA, Â. A. M. J.; MELO, C. D. A.; MOSCHINI, V. *et al.* Diagnóstico ambiental e avaliação de uso e ocupação do solo visando a sustentabilidade da represa de Itupararanga, importante área da bacia do médio Tietê. *In: Ecologia de reservatórios e interfaces*. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015. p. 213-231.

ROUSSEAU, T. C. C.; RODDAZ, M.; MOQUET, J.-S.; HANDT DELGADO, H. *et al.* Controls on the geochemistry of suspended sediments from large tropical South American rivers (Amazon, Orinoco and Maroni). **Chemical Geology**, 522, p. 38-54, 2019/09/20/ 2019.

SANTOS, M. D. C.; VARAJÃO, A. F. D. C.; YVON, J. Geochemistry of a sedimentary lateritic kaolin deposit in Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 88, n. 1-3, p. 318-320, 2006.

SHI, J.; ZHANG, B.; WANG, Y. N.; FU, J. Effects of hydropower dam construction on sulfur distribution and sulfate-reducing prokaryotes assemblage. **Science of The Total Environment**, p. 135819, 2019/11/29/ 2019.

SIMONETTI, V. C.; DA CUNHA, D. C.; ROSA, A. H. Proposta metodológica para identificação de riscos associados ao relevo e antropização em áreas marginais aos recursos hídricos. **Scientia Plena**, 15, n. 2, 2019.

SIMONETTI, V. C.; FRASCARELI, D.; GONTIJO, E. S. J.; MELO, D. S. *et al.* Water quality indices as a tool for evaluating water quality and effects of land use in a tropical catchment. **International Journal of River Basin Management**, p. 1-12, 2019.

SINGH, V. B.; RAMANATHAN, A. L.; POTTAKKAL, J. G.; SHARMA, P. *et al.* Chemical characterisation of meltwater draining from Gangotri glacier, Garhwal Himalaya, India. **Journal of earth system science**, 121, n. 3, p. 625-636, 2012.

SMITH, W. S.; PETRERE, M., JR. Spatial and temporal patterns and their influence on fish community at Itupararanga Reservoir, Brazil. **Rev Biol Trop**, 56, n. 4, p. 2005-2020, Dec 2008.

SMOLDERS, A. J. P.; MOONEN, M.; ZWAGA, K.; LUCASSEN, E. *et al.* Changes in pore water chemistry of desiccating freshwater sediments with different sulphur contents. **Geoderma**, 132, n. 3-4, p. 372-383, 2006.

SOARES, A.; MOZETO, A. A. Water Quality in the Tiete River Reservoirs (Billings, Barra Bonita, Bariri and Promissao, SP-Brazil) and Nutrient Fluxes across the Sediment-Water Interface (Barra Bonita). **Acta Limnologica Brasiliensia**, 18, n. 3, p. 247-266, 2006.

SOJKA, M.; JASKUŁA, J.; SIEPAK, M. Heavy Metals in Bottom Sediments of Reservoirs in the Lowland Area of Western Poland: Concentrations, Distribution, Sources and Ecological Risk. **Water**, 11, n. 1, 2018.

SOLOS, E. Manual de métodos de análise de solos. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro**, 1997.

TAILLEFERT, M.; ROZAN, T. F.; GLAZER, B. T.; HERSZAGE, J. *et al.* Seasonal variations of soluble organic-Fe (III) in sediment porewaters as revealed by voltammetric microelectrodes. *In: ACS Publications*, 2002.

TANG, J.; CAO, H. Structural adaptations of phytoplankton assemblages along two contrasting reservoirs. **Biologia**, 74, n. 2, p. 139-148, 2019.

THORNTON, K. W. Perspectives on reservoir limnology. **IN: Reservoir Limnology: Ecological Perspectives. John Wiley & Sons, New York. 1990. p 1-13, 10 fig, 1 tab, 20 ref., 1990.**

THRELKELD, S. T. Reservoir limnology; Ecological perspectives (K. W. Thornton. B.L. Kimmel, and F. E. Payne [eds.]). **Limnology and Oceanography**, 35, n. 6, p. 1411-1412, 1990.

TITTEL, J.; HÜLS, M.; KOSCHORRECK, M. terrestrial Vegetation Drives Methane production in the Sediments of two German Reservoirs. **Scientific reports**, 9, n. 1, p. 1-10, 2019.

TRANVIK, L. J.; DOWNING, J. A.; COTNER, J. B.; LOISELLE, S. A. *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. **Limnology and oceanography**, 54, n. 6part2, p. 2298-2314, 2009.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Integration of research and management in optimizing multiple uses of reservoirs: the experience in South America and Brazilian case studies. *In: Aquatic Biodiversity: Springer*, 2003. p. 231-242.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ARANTES JUNIOR, J. D.; TUNDISI, J. E. M. *et al.* The response of Carlos Botelho (Lobo, Broa) reservoir to the passage of cold fronts as reflected by physical, chemical, and biological variables. **Brazilian Journal of Biology**, 64, n. 1, p. 177-186, 2004.

WALLING, D. E. The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. **Journal of Soils and Sediments**, 13, n. 10, p. 1658-1675, 2013.

WALLING, D. E.; WOODWARD, J. C. Tracing sources of suspended sediment in river basins: a case study of the River Culm, Devon, UK. **Marine and Freshwater Research**, 46, n. 1, p. 327-336, 1995.

WANG, H.; HOLDEN, J.; SPERA, K.; XU, X. *et al.* Phosphorus fluxes at the sediment–water interface in subtropical wetlands subjected to experimental warming: a microcosm study. **Chemosphere**, 90, n. 6, p. 1794-1804, 2013.

WANG, X.; ZHANG, L.; ZHAO, Z.; CAI, Y. Heavy metal pollution in reservoirs in the hilly area of southern China: Distribution, source apportionment and health risk assessment. **Sci Total Environ**, 634, p. 158-169, Sep 1 2018.

WARD, G. M.; CUMMINS, K. W. Effects of food quality on growth of a stream detritivore, *Paratendipes albimanus* (Meigen)(Diptera: Chironomidae). **Ecology**, 60, n. 1, p. 57-64, 1979.

WEI, G.; YANG, Z.; CUI, B.; LI, B. *et al.* Impact of dam construction on water quality and water self-purification capacity of the Lancang River, China. **Water resources management**, 23, n. 9, p. 1763-1780, 2009.

WETZEL, R. G. **Limnology: lake and river ecosystems**. gulf professional publishing, 2001. 0127447601.

YANG, Z.; CHENG, B.; XU, Y.; LIU, D. *et al.* Stable isotopes in water indicate sources of nutrients that drive algal blooms in the tributary bay of a subtropical reservoir. **Sci Total Environ**, 634, p. 205-213, Sep 1 2018.

YU, L.; OLDFIELD, F. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. **Quaternary Research**, 32, n. 2, p. 168-181, 1989.

YUAN-HUI, L.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et cosmochimica acta**, 38, n. 5, p. 703-714, 1974.

ZHENG, L. W.; LI, D.; DING, X.; LEE, T. Y. *et al.* Isotope constraints on the sources of particulate organic carbon in a subtropical deep reservoir. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, p. e2019JG005240.

ÁGOSTON-SZABÓ, E.; DINKA, M. Changes in sediment and sediment interstitial water characteristics in Lake Fertő/Neusiedler See. **Opusc Zool**, 35, p. 3-17, 2006.

4.3. Apêndices

4.3.1. Currículo

Daniele Frascareli

Citações bibliográficas: **Frascareli, D.; Frascareli, Daniele.**

Formação acadêmica/titulação

2017- 2021 Doutorado Ciências Ambientais (Previsão de término: Julho/2021)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. **com período sanduíche em** Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (Orientador: Kurt Friese). Bolsista CAPES nº 88887.165060/2018-00

Título: Heterogeneidade espacial e influência do uso e ocupação do solo nas características do sedimento superficial e água intersticial Orientador: André Henrique Rosa. Bolsista FAPESP nº 2016/15397-1

2015- 2016 Mestrado em Ciências Ambientais.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Análise de metais pseudo totais e biodisponíveis em sedimentos superficiais de reservatórios do estado de São Paulo. Bolsista CAPES. Orientadora: Dra. Viviane Moschini-Carlos

2013 - 2014 Intercâmbio Estudantil Espanha – Universidade Santiago de Compostela

2010 - 2014 Graduação em Engenharia Ambiental.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

com período sanduíche em Universidad de Santiago de Compostela - Campus Santiago (Orientador : André Henrique Rosa)

Título: Qualidade da água do reservatório de Itupararanga (IBIUNA,SP) Orientadora: Dra. Viviane Moschini-Carlos
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2006 - 2008 Ensino Médio (2º grau).
 Preve Objetivo, Brasil

Atuação profissional

- **Docente Ensino Superior (Unesp) – PAADES A**

Mar. 2021 - Atual (1 semana) | Sorocaba

Lecionar sobre o tema Química Analítica Ambiental ao curso de Eng. Ambiental

Ago. 2017 - Dez. 2017 (4 meses 4 semanas) | Sorocaba

Lecionar Ciências do Ambiente para o curso de Eng. de controle de automação

- **Pesquisador Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo)**

Mar. 2017 - Fev. 2021 (3 anos 11 meses) | Sorocaba

Pesquisa científica na temática " Heterogeneidade espacial e influência do uso e ocupação do solo nas características do sedimento superficial e água intersticial".

- **Auxiliar Docente Ensino Superior (Unesp)**

Nov. 2016 - Nov. 2016 (4 semanas 1 dia) | Sorocaba

Auxiliar professor na disciplina Limnologia: teoria e aplicações por 12 horas

Mar. 2016 - Jul. 2016 (4 meses 4 semanas) | Sorocaba

Auxiliar professor do curso Ecossistemas Terrestres, Aquáticos e interfaces por 60 horas

- **Pesquisador Capes – Mestrado (CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)**

Mar. 2015 - Dez. 2016 (1 ano 9 meses) | Sorocaba

Pesquisa de mestrado sobre Metais em sedimentos superficiais em 8 reservatórios distribuídos no estado de São Paulo.

- **Professor Curso Pré-vestibular (Gera Bixo Unesp)**

Ago. 2014 - Ago. 2015 (1 ano 4 semanas) | Sorocaba

Professor curso pré-vestibular Biologia Botânica

Idiomas

Inglês Avançado **Espanhol** Avançado **Alemão** Básico

Artigos publicados (2017-2021)

1. CARDOSO, S. ; MIZAE, J. O. S. S. ; **FRASCARELI, D.** ; FERREIRA, P. A. L. ; ROSA, A. H. ; VICENTE, E. ; FIGUEIRA, R. C. L. ; POMPEO, M. ; MOSCHINI-CALOS, Viviane . Paleolimnological evidence of environmental changes in seven subtropical reservoirs, based on metals, nutrients, and sedimentation rates. CATENA, 2021.
2. BUENO, C. C. ; **FRASCARELI, D.** ; GONTIJO, E. S. ; GELDERN, R. V. ; ROSA, A. H. ; FRIESE, K. ; BARTH, J. . Dominance of in situ produced particulate organic carbon in a subtropical reservoir inferred from carbon stable isotopes. Scientific Reports, v. 10, p. 13187, 2020.
3. CARDOSO, S.; **FRASCARELI, D.**; SILVA, D. C. V. R.; FIGUEIRA, R. C. L.; BITTENCOURT, M. D.; MOSCHINI-CALOS, Viviane; POMPÊO, MARCELO L. An abiotic typology and reference conditions for nutrients and chlorophyll-a in subtropical reservoirs (São Paulo State, Brazil). Environmental Science and Pollution Research, p. 1/35, 2020.
4. MIZAE, J. O. S. S.; CARDOSO, S.; **FRASCARELI, D.**; POMPEO, M.; MOSCHINI-CALOS, Viviane. Ecosystem history of a tropical reservoir revealed by metals, nutrients and photosynthetic pigments preserved in sediments. CATENA, v. 184, p. 104242, 2020.
5. CARLI, B. P.; **FRASCARELI, D.** ; LEAL, P. R. ; MOSCHINI-CALOS, Viviane ; POMPEO, M. . Os reservatórios Jaguari-Jacaré. In: Marcelo Pompêo; Viviane Moschini-Carlos. (Org.). Reservatórios que abastecem São Paulo: problemas e Perspectivas. 1ed.São Paulo, 2020, v. 1, p. 1-11.
6. **FRASCARELI, D.**; MOSCHINI-CALOS, Viviane; POMPEO, M.; ROSA, A. H. O reservatório de Atibainha. In: Marcelo Pompêo; Viviane Moschini-Carlos. (Org.). Reservatórios que abastecem São Paulo: problemas e Perspectivas. 1ed.São Paulo: , 2020, v. 1, p. 24-34.
7. SIMONETTI, VANESSA C. ; **FRASCARELI, D.** ; GONTIJO, ERIK S. J. ; MELO, DARLLENE S. ; FRIESE, KURT ; SILVA, D. C. C. ; ROSA, ANDRÉ H. . Water quality indices as a tool for evaluating water quality and effects of land use in a tropical catchment. International Journal of River Basin Management, v. 17, p. 1-34, 2019.
8. MELO, DARLLENE S. ; GONTIJO, ERIK S. J. ; **FRASCARELI, DANIELE** ; SIMONETTI, VANESSA C. ; MACHADO, LEILA S. ; BARTH, JOHANNES A. C. ; MOSCHINI-CARLOS, VIVIANE ; POMPÊO, MARCELO L. ; ROSA, ANDRÉ H. ; FRIESE, KURT . Self-Organizing Maps for Evaluation of Biogeochemical Processes and Temporal Variations in Water Quality of Subtropical Reservoirs. WATER RESOURCES RESEARCH, v. 55, p. 1/14, 2019.

Artigos submetidos (Processo de revisão) (2017-2021)

1. **FRASCARELI, D.**, GONTIJO, E.S.J., MELO, D. S., BUENO, C.C., SIMONETTI, V.C., BARTH, J.A.C., MOSCHINI-CARLOS, V., ROSA, A.H., FRIESE, K. Statistical approaches link sources of sediment contamination in subtropical reservoirs to land use: an example from the Itupararanga Reservoir (Brazil)
2. **FRASCARELI, D.**; CARDOSO-SILVA, S.; GONTIJO, E.S.J.; MELO, D. S.; MACEDO, J.C.; GANDIQUE, M.E.G.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FRIESE, K.; ROSA, A.H. Benthic fluxes in a subtropical reservoir estimated by pore-water diffusion calculation.

Apresentação oral e pôster (2017-2021)

1. EGU General Assembly 2019, 2019, Viena. Geophysical Research Abstracts, 2019.(1 trabalho)
2. HIGRADE Conference at the Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ in Leipzig (Alemanha), 2019. (1 trabalho)
3. XVII Congresso Brasileiro de Limnologia & 2º Congresso Ibero-americano de Limnologia, 2019 – Rio de Janeiro. (2 trabalhos)
4. XIX Conference of the Iberian Association of Limnology, Coimbra, Portugal. (1 trabalho)
5. 11º Congreso Ibérico y 8º Iberoamericano de contaminación y toxicología ambiental, Madrid, 2018. (1 trabalho)
6. 1º Congreso Internacional de Ciencias Ambientales, San Juan Del Pasto, Colombia, 2018. (1 trabalho)
7. XVI Congresso Brasileiro de Limnologia –Rio de Janeiro – RJ, 23 a 27 de julho de 2017. (2 trabalhos)
8. Saberes Ambientais, 2017, Sorocaba. (Congresso). (2 trabalhos)

Sete locais de amostragem (P1-P7) foram definidos para amostragem de água e sedimentos com base em estudos anteriores realizados no Reservatório de Itupararanga (ROSA et al., 2015). Os critérios de seleção foram uso da terra, compartimentalização horizontal e influência de afluentes (SMITH; PETRERE, 2008; THRELKELD, 1990). As amostragens de sedimentos superficiais e testemunhos sedimentares foram feitas nos pontos descritos na Tabela 4.1. Oito amostras de solos do entorno também foram coletadas a fim de determinar a influência do uso e ocupação da qualidade ambiental do reservatório (SO1 até SO8 - Tabela 5.2).

Tabela 4.1 Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de sedimento superficial.

Ponto	Lat.	Long.	Descrição
P1	7385956	272381	Área ribeirinha* / próximo à foz do influxo principal / maior turbulência
P2	7387956	268931	Área ribeirinha / perto de áreas florestais e agrícolas
P3	7388441	264454	Área de transição / perto de uma área residencial
P4	7385045	263553	Área de transição / perto da área de pastagem e pequenas entradas
P5	7384336	257669	Área lacustre / perto de uma área de grama
P6	7385070	255397	Área lacustre / perto do clube de recreação
P7	7386285	256335	Área Lacustre / local próximo à barragem

Tabela 4.2-Coordenadas geográficas UTM dos pontos de coleta de solo no reservatório de Itupararanga.

Ponto	Lat.	Long.	Descrição
SO1	7386221	256645	Área urbana
SO2	7383910	255796	Área florestais e urbanas
SO3	7384399	259037	Área agrícola com um capo aberto de capim (Milho, Soja e Milheto)
SO4	7385424	264353	Área de remanescente florestal
SO5	7386329	264363	Área de grama, agricultura e remanescente florestal
SO6	7387345	265822	Área de Agricultura e pastagem
SO7	7386745	268494	Área de Agricultura (Repolho, Beterraba, Cenoura, Vaca de Leite)
SO8	7385722	272548	Área de Silvicultura

Tabela 4.3- Conjunto de dados com resultado de carbono e nutrientes para os sedimentos (SS1-SS7).

	DW	LOI	TS	TC	TOC	TN	TP
POINT	wt-%	wt-%	g kg⁻¹				
S1	60.7	3.9	1.0	10.9	10.8	1.1	0.45
S2	32.0	11.7	1.4	27.7	27.2	3.4	0.68
S3	30.4	11.4	1.3	23.3	23.0	2.9	0.56
S4	25.3	16.1	1.3	35.0	34.6	4.0	0.67
S5	27.3	17.1	1.5	31.1	30.7	3.5	0.71
S6	29.1	13.4	1.5	26.6	26.3	3.3	0.71
S7	20.1	16.0	2.1	30.6	30.3	3.8	0.82
MEDIAN	29.1	13.4	1.4	27.7	27.2	3.4	0.7
MIN	20.1	3.9	1.0	10.9	10.8	1.1	0.5
MAX	60.7	17.1	2.1	35.0	34.6	4.0	0.8
SD	13.2	4.5	0.3	7.8	7.7	1.0	0.1
CV	41.1	35.3	23.3	29.5	29.5	30.8	17.9

DW: Dry weight; **LOI:** Loss by Ignition; **TS:** Total Sulphur, **TC:** Total Carbon; **TN:** Total Nitrogen; **TP:** Total Phosphorus. **Min:** Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.4- Conjunto de dados com oxi(hidr)-óxidos de metais nos sedimentos.

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO4	K2O	CaO	TiO2	TiO2	MnO	Fe2O3	ZrO2
--	-------------	------------	--------------	-------------	-------------	------------	------------	------------	-------------	-------------	------------	--------------	-------------

POINT	mg kg ⁻¹												
S1	1370	940	50600	363940	550	964	18400	1220	4410	4410	226	23850	763
S2	490	1850	119690	230870	730	1037	14950	1040	6690	6690	292	58680	308
S3	<300	1650	122240	237850	640	1461	11990	780	6040	6040	361	52670	352
S4	490	1400	151350	184710	840	1213	10900	1220	7540	7540	317	60010	463
S5	640	1610	166800	139300	1240	1268	14180	1140	9320	9320	496	83510	461
S6	870	2480	154180	174340	910	1328	22620	890	7240	7240	495	78060	358
S7	<300	1270	158870	172920	960	2042	8770	800	6070	6070	463	62530	291
MEDIAN	640	1610	151350	184710	840	1268	14180	1040	6690	6690	361	60010	358
MIN	490	940	50600	139300	550	964	8770	780	4410	4410	226	23850	291
MAX	1370	2480	166800	363940	1240	2042	22620	1220	9320	9320	496	83510	763
SD	369	487	40150	74194	229	356	4717	190	1523	1523	108	19354	162
CV	58	30	27	40	27	28	33	18	23	23	30	32	45

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation and **CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.5- Conjunto de dados com concentração de metais traços nos sedimentos superficiais.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	Ba
POINT	mg kg ⁻¹										
S1	22	336	16	13	7	39	<2	58	124	22	898

S2	144	81	25	28	36	57	10	92	40	30	499
S3	115	61	22	19	26	51	4	83	41	42	422
S4	123	54	<10	20	33	70	4	87	46	47	343
S5	215	110	14	22	52	59	36	97	43	28	452
S6	170	96	<10	22	39	56	25	153	49	33	687
S7	124	52	16	19	27	57	11	73	46	45	380
MEDIAN	124	81	16	20	33	57	11	87	46	33	452
MIN	22	52	14	13	7	39	4	58	40	22	343
MAX	215	336	25	28	52	70	36	153	124	47	898
SD	59	101	5	5	14	9	13	30	30	9	198
CV	48	124	29	23	42	16	122	34	66	29	44

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.6- Conjunto de dados com parâmetros químicos da água intersticial.

	NH4-N	Si	Cl-	SO42-	DIC	DOC	Al	Fe	Mn	K+	Na+	Ca2+	Mg2+	SRP
POINT	mg L⁻¹													µg L⁻¹
S1	7.1	6.9	9.9	24.1	<0.5	14.1	1	2.7	0.7	3.8	6	6.5	1.2	33

S2	12.1	12.3	10.7	15	16.7	14.3	1.3	18.5	0.8	4.6	5.2	8	1.6	22
S3	10.4	15.6	6.7	102	2.3	8.6	0.2	25.1	1.6	4.8	5.2	8.2	1.7	9
S4	3.4	12.4	6.3	16	6.4	8.3	0.4	9.6	0.6	3.2	4.6	5.6	1.1	14
S5	7.5	9.4	6.6	44.8	6.3	9.1	0.3	19.5	2.2	3.4	4.4	6.1	1.1	26
S6	13.2	10.4	6.5	72	4.9	10.7	0.3	23.1	2.2	3.9	4.6	5.9	1.2	26
S7	4.6	17.8	6.4	166	0.6	9.6	0	53.5	6.3	3.9	5.7	10.5	1.9	6
MEDIAN	7.5	12.3	6.6	44.8	5.6	9.6	0.3	19.5	1.6	3.9	5.2	6.5	1.2	22
MIN	3.4	6.9	6.3	15	0.6	8.3	0	2.7	0.6	3.2	4.4	5.6	1.1	6
MAX	13.2	17.8	10.7	166	16.7	14.3	1.3	53.5	6.3	4.8	6	10.5	1.9	33
SD	3.7	3.7	1.9	55.6	5.6	2.5	0.5	16.1	2	0.6	0.6	1.8	0.3	10
CV	44.8	30.6	24.8	88.5	90.8	23.8	90.6	73.9	96.6	14.6	11.9	24.3	24.8	51.3

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.7- Metais traço água intersticial.

	Cr	As	Pb	Zn
POINT	µg L⁻¹			
S1	1.3	0.7	1.3	< 0,1
S2	1.9	2.3	1.3	< 0,05
S3	0.5	1.3	0.7	< 0,009

S4	0.7	0.8	0.7	< 0,050
S5	0.5	2.6	0.4	< 0,009
S6	0.5	3	0.5	< 0,009
S7	0.6	2.5	0.5	15.7
MEDIAN	0.6	2.3	0.7	15.7
MIN	0.5	0.7	0.4	15.7
MAX	1.9	3	1.3	15.7
SD	0.5	0.9	0.4	NA
CV	63.1	49.5	48.9	NA

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.8- Conjunto de dados com os parâmetros analisados nas amostras de solo.

Points	Clay	Silt	Sand	DW	LOI	TS	TC/TOC	TN	TP
P1-20	8.1	73.4	18.5	19.9	21.2	0.0	15.1	1.3	0.2
P1-50	6.0	50.4	43.7	18.7	19.0	0.7	12.8	1.1	0.1
P2-20	16.1	62.5	21.4	18.7	25.7	0.8	14.2	1.8	0.9
P2-50	19.8	57.2	23.1	12.8	18.4	0.6	10.0	1.3	0.4
P3-20	12.0	78.0	10.0	22.3	28.7	0.7	23.1	2.1	0.1

P3-50	10.4	75.4	14.2	23.0	28.6	0.6	17.9	1.7	0.3
P4-20	12.5	86.6	0.9	27.1	28.8	0.6	21.8	2.4	0.3
P4-50	13.5	85.8	0.8	25.8	17.7	0.5	17.4	1.9	0.3
P5-20	9.5	71.1	19.4	20.0	22.8	0.5	17.7	1.8	0.2
P5-50	12.2	71.8	16.0	18.1	20.4	0.5	12.3	1.4	0.2
P6-20	11.7	63.5	24.9	19.4	27.6	0.6	27.4	2.0	0.2
P6-50	12.6	69.3	18.1	20.2	28.8	0.6	21.8	1.6	0.0
P7-20	11.8	67.5	20.8	23.1	30.6	0.6	34.9	2.3	0.1
P7-50	13.0	65.6	21.4	23.0	27.5	0.6	23.3	1.6	0.0
P8-20	9.2	65.7	25.1	22.4	25.4	0.6	19.0	1.4	0.2
P8-50	10.3	65.9	23.8	22.4	25.9	0.7	28.1	1.9	0.1
MEDIAN	11.8	69.3	18.9	21.0	24.8	0.6	19.8	1.7	0.2
MIN	6.0	50.4	0.8	12.8	17.7	0.0	10.0	1.1	0.0
MAX	19.8	86.6	43.7	27.1	30.6	0.8	34.9	2.4	0.9
SD	3.1	9.1	9.7	3.3	4.1	0.2	6.4	0.4	0.2
CV	26.1	13.2	51.5	15.5	16.7	28.2	32.3	20.9	90.6

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

Tabela 4.9- Conjunto de dados com oxi(hidr)-óxidos de metais nas amostras de solo.

Points	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₄	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
P1-20	<LD	140.9	222108.6	568845.7	1283.2	<LD	1915.3	?	9724.4	14.6	50707.8
P1-50	<LD	1359.6	222014.2	568246.7	1260.3	<LD	1879.2	783.4	9857.9	479.0	51608.7
P2-20	<LD	1425.9	223204.2	481253.6	3574.6	<LD	1301.0	363.7	24236.0	280.2	110124.3
P2-50	<LD	1127.4	196720.5	553059.8	2726.8	<LD	951.6	335.8	18831.7	325.4	96625.1
P3-20	2049.0	3564.7	297215.3	361426.8	1558.2	919.8	17009.0	797.4	16196.3	223.4	107021.2
P3-50	1604.1	4377.1	281215.4	406837.8	1397.8	<LD	18454.5	601.6	16613.3	216.9	95824.3
P4-20	1348.0	5371.9	203709.8	553958.2	939.5	<LD	34632.3	?	11659.3	195.0	69212.0
P4-50	1348.0	5405.1	208318.9	550749.7	756.2	<LD	35716.4	?	11909.5	184.6	77920.7

P5-20	<LD	4327.4	223015.3	554963.6	733.2	<LD	16707.8	349.8	9440.9	178.2	60617.7
P5-50	835.8	4493.2	242415.4	534557.5	710.3	<LD	17478.7	251.8	9907.9	167.9	64106.9
P6-20	<LD	2752.3	280025.4	373640.5	1466.5	1066.6	6733.7	1650.8	19465.6	304.7	108122.3
P6-50	<LD	2437.3	293512.8	367031.0	1306.1	<LD	5926.6	419.7	20116.1	237.6	111625.8
P7-20	<LD	2387.5	287713.6	370047.0	1466.5	991.7	6577.1	1231.1	18164.5	142.0	90619.1
P7-50	498.8	2321.2	304015.7	361041.8	1237.4	<LD	6288.0	433.7	19098.6	111.0	93522.0
P8-20	<LD	1243.5	286825.8	401832.5	1306.1	<LD	1204.6	1469.0	16513.2	139.4	81910.4
P8-50	<LD	1260.1	297914.2	401041.1	1237.4	<LD	1060.0	363.7	17147.0	121.4	85313.8
MEDIAN	1280.6	2749.7	254371.6	463033.3	1435.0	992.7	10864.7	696.3	15555.1	207.6	84680.1
MIN	498.8	140.9	196720.5	361041.8	710.3	919.8	951.6	251.8	9440.9	14.6	50707.8
MAX	2049.0	5405.1	304015.7	568845.7	3574.6	1066.6	35716.4	1650.8	24236.0	479.0	111625.8
SD	502.2	1596.7	38298.5	85716.8	713.9	59.9	11114.6	450.2	4406.9	102.9	19914.8
CV	39.2	58.1	15.1	18.5	49.7	6.0	102.3	64.7	28.3	49.6	23.5

Min: Minimum values; **Max:** Maximum values; **SD:** Standard deviation **and CV:** Coefficient of variation

