

JULIANA DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZAE

**ANÁLISE DO HISTÓRICO DE IMPACTOS ANTRÓPICOS EM RESERVATÓRIOS
DO ESTADO DE SÃO PAULO COM BASE NOS ESTOQUES DE METAIS,
PIGMENTOS E NUTRIENTES EM SEDIMENTO**

SOROCABA/ SP

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

JULIANA DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZAE

**ANÁLISE DO HISTÓRICO DE IMPACTOS ANTRÓPICOS EM RESERVATÓRIOS
DO ESTADO DE SÃO PAULO COM BASE NOS ESTOQUES DE METAIS,
PIGMENTOS E NUTRIENTES EM SEDIMENTO**

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Viviane Moschini-
Carlos

Co-orientador: Prof^o Dr Marcelo Luiz
Martins Pompêo

SOROCABA/ SP

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

M685a Mizael, Juliana de Oliveira Soares Silva

Análise do histórico de impactos antrópicos em reservatórios do Estado de São Paulo com base nos estoques de metais, pigmentos e nutrientes em sedimento. / Juliana de Oliveira Soares Silva Mizael. -- , 2019

173 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara,

Orientadora: Viviane Moschini Carlos

Coorientadora: Marcelo Luiz Martins Pompêo

1. Ciências Ambientais. 2. Ecologia aquática. 3. Ecologia dos reservatórios. 4. Pigmentos. 5. Nutrientes. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Análise do histórico de impactos antrópicos em reservatórios do estado de São Paulo com base nos estoques de metais, pigmentos e nutrientes em sedimento.

AUTORA: JULIANA DE OLIVEIRA SOARES SILVA MIZAE

ORIENTADORA: VIVIANE MOSCHINI CARLOS

COORIENTADOR: MARCELO LUIZ MARTINS POMPEO

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

Profª. Drª. VIVIANE MOSCHINI CARLOS
Engenharia Ambiental / UNESP - ICT Sorocaba

Prof. Dr. EDUARDO VICENTE PEDROS
Faculdade de Biologia - Departamento de Microbiologia e Ecologia / Universidade de Valência - Campus de Burjasot

Prof. Dr. RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA
Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica / Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Dr. ERIK SARTORI JEUNON GONTIJO
Departamento de Pesquisa do Lago / Centro Helmholtz para Pesquisa Ambiental (UFZ)

Profª. Drª. NATHALIA ABE SANTOS
Departamento de Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), Campus São Roque

Sorocaba, 19 de agosto de 2019

À Deus, minha base, quem cuidou de mim o tempo todo.

Aos meus pais, meu porto seguro e inspiração.

Aos meus irmãos, pelos presentes que me deram, Maitê e Rafaela.

Ao meu esposo, sonho de uma vida que hoje é realidade.

AGRADECIMENTOS

Deus se fez presente em todos os momentos e quando eu já achava que não seria mais capaz de fazer o possível, Ele fez o impossível. Gratidão pela vida e cuidado que tens comigo o tempo todo.

Agradecimento especial aos meus queridos pais, que me deram educação e orientação para sempre seguir o caminho do bem, justo e honesto. O amor incondicional de vocês me tornou a pessoa que sou hoje.

Aos meus orientadores, professores Viviane Moschini Carlos e Marcelo Pompêo, por terem acreditado e confiado no meu potencial. Aprendi muito com a experiência de vida de vocês e com tantos momentos e oportunidades que tive com essa jornada do Doutorado. Eterna gratidão.

Aos meus presentes pra vida, Sheila Cardoso Silva e Daniele Frascareli, parceiras desde a concepção da pesquisa. Gratidão pela convivência, compartilhamento de ideias, aprendizado. São tantos os momentos felizes, histórias vividas, momentos de superação e aprendizado, que frase nenhuma representaria o quão importante vocês são na minha vida.

Aos professores, alunos, funcionários, companheiras do nosso grupo de pesquisa, Felícia Albuquerque e Leila Santos, que contribuíram com a minha evolução, através do aprendizado em disciplinas, laboratórios, corredores da UNESP, minha gratidão, todos esses momentos ficam guardados no coração.

Ao apoio do programa de pós-graduação em Ciências Ambientais do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP Sorocaba e ao auxílio financeiro da FAPESP.

À Universidade de Sorocaba, onde iniciei meus estudos em 2006 (Licenciatura em Química) e há mais de 9 anos venho fazendo uma das coisas que eu mais amo na vida, lecionar. Obrigada por me proporcionar tantas oportunidades.

Aos meus queridos alunos que sempre me apoiaram nessa jornada e são o combustível para eu sempre seguir evoluindo. Em especial Andresa Paula da Silva, presente da Iniciação Científica da Universidade de Sorocaba para minha vida.

Aos meus amigos e família presentes, pelas orações, apoio emocional e compreensão em tantos momentos de ausência e distância.

A vida é tão rara...

A vida é extraordinária!

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional de Água
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA – Área de Proteção Ambiental
APAMA – Área de Proteção Ambiental Municipal de Americana
APP – Áreas de Preservação Permanente
ATI – Reservatório Atibainha
BB – Reservatório Barra Bonita
Br – Reservatório Broa
Bet – Betacaroteno
CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment
CESP – Companhia Energética de São Paulo
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Chl – Clorofila
Chl-a – Clorofila-a
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD – Carbono orgânico dissolvido
CPFL – Companhia Paulista de Força e Luz
CRHEA – Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada
Cwa – Clima subtropical úmido
Cwb – Clima tropical de altitude
DDT – Diclorodifeniltricloroetano
DQA – Diretiva Quadro da Água
ETA – Estação de tratamento de água
ETE – Estação de tratamento de esgoto
FE – Fator de Enriquecimento
Fuc – Fucoxantina
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IGA – Reservatório Igaratá
ISQG – Interim Sediment Quality Guidelines
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ITU – Reservatório Itupararanga

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

Lut – Luteína

MO – Matéria orgânica

NASA – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço: *National Aeronautics and Space Administration*

NT – Nitrogênio total

PCB – Bifenilos policlorados (inglês *Polychlorinated biphenyls*)

PEL – Probable Effect Level

PLI – Índice de Carga Poluidora

PT – Fósforo total

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

RA – Recuperação Analítica

RG – Reservatório Rio Grande

RI – Risco Ecológico

RJ – Rio de Janeiro

SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto

SG – Reservatório Salto Grande

SP – São Paulo

TEL – Threshold Effect Level

TS – Taxa de sedimentação

UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

UHE – Usina hidrelétrica

UHPLC – Ultra High Performance Liquid Chromatography

UV – Radiação ultravioleta

US EPA – United States Environmental Protection Agency

VGQS – Valores Guia de Qualidade de Sedimento

VRRT – Valores de Referência Regional da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê

Zea – Zeaxantina

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

Am – Amerício

°C – Graus Celsius

C – Carbono

cm/ano – Centímetros por ano

Cr – Cromo

Cs – Césio

Cu – cobre

CuSO₄ – Sulfato de cobre

Fe – Ferro

ha – Hectare

HCl – Ácido clorídrico

HF – Ácido fluorídrico

hm³ – Hectômetro cúbico

Hg – Mercúrio

HNO₃ – Ácido nítrico

H₃BO₄ – Ácido bórico

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

Km – Quilômetro

Km² – Quilômetro quadrado

L/s – Litros por segundo

Mg – Magnésio

MW – Megawatt

m – Metros

m³ – Metro cúbico

m³.s⁻¹ – Metro cúbico por segundo

m.s⁻¹ – Metros por segundo

m² – Metro quadrado

Mn – Manganês

Ni – Níquel

µm – Micrometro

$\mu\text{g.g}^{-1}$ – Micrograma por grama

$\mu\text{g.mL}^{-1}$ – Micrograma por mililitro

m^3/s – Metro cúbico por segundo

mm – Milímetros

mg.g^{-1} – Miligrama por grama

mg.kg^{-1} – Miligrama por quilograma

mg.L^{-1} – Miligrama por litro

mg.m^{-3} – Miligrama por metro cúbico

mm – Milímetro

N – Nitrogênio

O – Oeste

O_2 – Oxigênio

P – Fósforo

Pb – Chumbo

Po – Polônio

Ra – Rádio

S – Sul

t.ano^{-1} – Tonelada por ano

RESUMO

SOARES-SILVA, J. O. Análise do histórico de impactos antrópicos em reservatórios do Estado de São Paulo com base nos estoques de metais, pigmentos e nutrientes em sedimento. 2019. 173 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2019.

Por meio de uma abordagem paleolimnológica este projeto teve o intuito de 1) estabelecer valores de referência para os metais Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al; 2) investigar a qualidade dos sedimentos dos reservatórios através do histórico de acumulação desses metais, da geocronologia com ^{210}Pb e do fator enriquecimento; 3) quantificar as concentrações de nutrientes fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT), matéria orgânica (MO) e pigmentos fotossintetizantes (clorofila-a, luteína, zeaxantina, fucoxantina e betacaroteno) nos testemunhos sedimentares localizados na área da barragem de sete reservatórios do estado de São Paulo (Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Rio Grande e Atibainha). Foram estabelecidas condições de referências para todos os metais e os índices ecológicos não apresentaram sinais de contaminação antrópica significativos. Somente o reservatório Rio Grande apresentou aumento para metais associados direta (Mn) e indiretamente (Cu) ao lançamento de efluentes e aplicação de sulfato de cobre no tratamento de água. Os teores de matéria orgânica indicaram predomínio da fração orgânica (> 10%) para todos os reservatórios. Observou-se variabilidade das concentrações de pigmentos e nutrientes no perfil sedimentar em todos os reservatórios, evidenciando o aumento e maior presença dos pigmentos nas camadas superficiais. Os aumentos ao longo do tempo nos teores de pigmentos estiveram provavelmente associados às atividades antrópicas. A análise de heterogeneidade temporal entre os reservatórios agrupou os reservatórios mais (Rio Grande e Salto Grande) e menos (Atibainha, Igaratá e Barra Bonita) impactados. Embora Barra Bonita seja considerado hipereutrófico, não se mostrou impactado em relação aos demais reservatórios desse estudo. Todos os indicadores propostos neste estudo mostraram ser bom padrão da reconstrução histórica, para avaliação das atividades antrópicas e o grau de trofia para reservatórios. Desta forma podendo auxiliar a traçar metas realistas de recuperação desses ecossistemas aquáticos.

Palavras chave: reservatórios, sedimentos, metais, pigmentos e nutrientes.

ABSTRACT

SOARES-SILVA, J. O. Analysis of the history of anthropogenic impacts in reservoirs in the State of São Paulo based on stocks of metals, pigments and sediment nutrients. 2019. 173 f. Thesis (Doctoral Degree in Environmental Sciences) - Sorocaba Institute of Science and Technology, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2019.

By means of a paleolimnological approach, this project aimed to establish reference values for metals Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe and Al; 2) to investigate the sediment quality of the reservoirs through the accumulation history of these metals, the ^{210}Pb geochronology and the enrichment factor; 3) to quantify the concentrations of nutrients total phosphorus (PT) and total nitrogen (NT), organic matter (OM) and photosynthetic pigments (chlorophyll-a, lutein, zeaxanthin, fucoxanthine and betacarotene) in the sediment deposition located in the reservoir area of seven reservoirs in the state of São Paulo (Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Rio Grande and Atibainha). Reference conditions were established for all metals and the ecological indices showed no signs of significant anthropogenic contamination. Only the Rio Grande reservoir presented increase for metals associated directly (Mn) and indirectly (Cu) to the effluent discharge and application of copper sulphate in the treatment of water. The organic matter contents indicated predominance of the organic fraction (> 10%) for all the reservoirs. It was observed variability of the pigment and nutrient concentrations in the sedimentary profile in all the reservoirs, evidencing the increase and greater presence of the pigments in the superficial layers. Increases over time in pigment contents were probably associated with anthropogenic activities. The analysis of temporal heterogeneity among the reservoirs grouped the reservoirs more (Rio Grande and Salto Grande) and less (Atibainha, Igaratá and Barra Bonita) impacted. Although Barra Bonita was considered hypereutrophic, it was not impacted in relation to the other reservoirs of this study. All the indicators proposed in this study showed to be good standard of the historical reconstruction, to evaluate the antropic activities and the trophic degree for reservoirs. In this way, it can help to set realistic recovery targets for these aquatic ecosystems.

Key words: reservoirs, sediments, metals, pigments and nutrients.

Sumário

APRESENTAÇÃO	21
CAPÍTULO 1 - PALEOLIMNOLOGIA EM RESERVATÓRIOS	24
1 INTRODUÇÃO	24
1.1 Histórico das Áreas de Estudos	27
1.1.1 Reservatório Broa (Lobo)	30
1.1.2 Reservatório Barra Bonita	32
1.1.3 Reservatório Salto Grande	35
1.1.4 Reservatório Itupararanga.....	37
1.1.5 Reservatório Igaratá-Jaguari	40
1.1.6 Reservatório Rio Grande.....	41
1.1.7 Reservatório Atibainha	43
2 JUSFITICATIVA	46
CAPÍTULO 2 - GEOCRONOLOGIA E CONTAMINAÇÃO POR METAIS	48
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1. INTRODUÇÃO	50
2. OBJETIVOS	53
2.1 Objetivo Geral	53
2.2 Objetivos Específicos	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Amostragem	54
3.2 Geocronologia e Taxa de Sedimentação	54
3.3 Caracterização do Sedimento	54
3.4 Metais.....	55
3.5 Análise dos Resultados de Metais	57
3.5.1 Normalização dos Dados e Valores de Referência Regional	57
3.5.2 Valores Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)	58
3.5.3 Fator de enriquecimento e índices de poluição e risco ecológico:	59
3.6 Análise Estatística	60
4. RESULTADOS	61
4.1 Geocronologia e Taxa de Sedimentação	61
4.2 Caracterização do Sedimento	63
4.3 Metais.....	65

4.4	Índices Ecológicos: Fator de Enriquecimento (FE), Índice de Carga Poluidora (PLI) e Risco Ecológico (RI)	74
4.5	Análise Estatística	78
5.	DISCUSSÃO	82
6.	CONCLUSÃO	86
CAPÍTULO 3 – OS NUTRIENTES E PIGMENTOS NOS SEDIMENTOS		87
	RESUMO	87
	ABSTRACT	88
1.	INTRODUÇÃO	89
2.	OBJETIVOS	93
2.1	Objetivo Geral	93
2.2	Objetivos Específicos	93
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	94
3.1	Nutrientes: Fósforo Total e Nitrogênio Total.....	94
3.2	Pigmentos Fotossintéticos	94
3.3	Análise Estatística	97
4.	RESULTADOS	98
4.1	Caracterização sedimentar: Nutrientes e Matéria Orgânica.....	98
4.2	Pigmentos	98
4.3	Análise Estatística.....	116
5.	DISCUSSÃO	127
5.1	Pigmentos fitoplanctônicos em sedimentos: uma comparação entre os reservatórios	127
5.2	Distribuição de pigmentos e nutrientes de acordo com a compartimentalização inter reservatórios.....	132
6.	CONCLUSÃO	140
PERSPECTIVAS FUTURAS.....		141
REFERÊNCIAS.....		142
ANEXO I – Tabelas das Correlações Lineares de Pearson de cada reservatório.		159
ANEXO II – Dados pluviométricos da região de cada reservatório.		166
ANEXO III – Artigo aceito para publicação na revista CATENA		173

Lista de Figuras

Figura 1. Localização espacial dos reservatórios de estudo no estado de São Paulo.	28
Figura 2. Localização dos reservatórios de estudo no estado de São Paulo com o ponto de amostragem.....	28
Figura 3. Taxa de sedimentação em perfil dos reservatórios datados antes e após o período de construção dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. A linha tracejada indica o ano em que o reservatório entrou em operação.	62
Figura 4. Frações granulométricas de argila, silte e argila no testemunho sedimentar dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. A linha tracejada indica o ano em que o reservatório entrou em operação.	64
Figura 5. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1937.	66
Figura 6. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1973.	67
Figura 7. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.	68
Figura 8. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório Barra Bonita entrou em operação, 1963.	69
Figura 9. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga.....	70
Figura 10. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1969.	71
Figura 11. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1927.	72
Figura 12. Fator de enriquecimento para os teores de Fe e Mn para os sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1927.	75
Figura 13. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.....	78

Figura 14. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Atibainha.	79
Figura 15. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita.	80
Figura 16. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.	81
Figura 17. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande.	81
Figura 18. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1936).	102
Figura 19. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1973).	104
Figura 20. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.	106
Figura 21. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1963).	108
Figura 22. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga.	110
Figura 23. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1969).	112
Figura 24. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1949).	114
Figura 25. Massa total de pigmentos (Clorofila-a, Luteína, Zeaxantina, Fucoxantina e Betacaroteno) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.	116
Figura 26. Dendograma com base numa matriz de correlações das variáveis metais, pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de	

testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com dois compartimentos.	117
Figura 27. Dendograma com base numa matriz de correlações das variáveis metais, pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com mais de dois compartimentos.	118
Figura 28. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.	119
Figura 29. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	120
Figura 30. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	121
Figura 31. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	122
Figura 32. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	123
Figura 33. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	124
Figura 34. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita.	125
Figura 35. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.	126
Figura 36. Dados pluviométricos do município de Itirapina entre os anos de 1937 a 2017, região do Reservatório Broa. A linha contínua horizontal indica a média anual $1403,69 \pm 314,71$ mm.	166
Figura 37. Dados pluviométricos do município de Nazaré Paulista entre os anos de 1947 a 2018, região do Reservatório Atibainha. A linha contínua horizontal indica a média anual $117,40 \pm 22,91$ mm.	167

Figura 38. Dados pluviométricos do município de Americana entre os anos de 1937 a 2018, região do Reservatório Salto Grande. A linha contínua horizontal indica a média anual $111,52 \pm 30,55$ mm.	168
Figura 39. Dados pluviométricos do município de Barra Bonita entre os anos de 1959 a 1997, região do Reservatório Barra Bonita. A linha contínua horizontal indica a média anual $108,37 \pm 27,44$ mm.	169
Figura 40. Dados pluviométricos do município de Ibiúna entre os anos de 1940 a 2015, região do Reservatório Itupararanga. A linha contínua horizontal indica a média anual $110,28 \pm 31,88$ mm.	170
Figura 41. Dados pluviométricos do município de Igaratá entre os anos de 1973 a 2018, região do Reservatório Igaratá. A linha contínua horizontal indica a média anual $118,96 \pm 22,17$ mm.	171
Figura 42. Dados pluviométricos do município de Ribeirão Pires-SP, região do reservatório Rio Grande (1973 a 2018). A linha contínua horizontal indica a média a pluviométrica anual $124,33 \pm 23,10$ mm.	172

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características físicas dos Reservatórios de estudo com informações da coleta e ano de construção.	29
Tabela 2. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para metais do presente estudo em mg L ⁻¹	56
Tabela 3. Recuperação analítica (%) a partir da leitura de soluções 0,10; 0,15; 0,50 e 1,00 mg L ⁻¹ e valor de R ² das curvas analíticas.	57
Tabela 4. Valores basais na área da barragem de cada reservatório para os metais Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al (mg.kg ⁻¹) e a média dos valores de referência regional da bacia hidrográfica do rio Tietê (VRRT) estabelecidas por Nascimento & Mozeto (2008). * metais não analisados.	58
Tabela 5. Valores guia de qualidade de sedimento estabelecidos pelo CCME (1999), ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) e PEL (Probable Effect Level).	58
Tabela 6. Valores e informações para os índices: Fator de enriquecimento (FE), Índice de Carga Poluidora (PLI) e Índice de Risco Ecológico (RI).	60
Tabela 7. Estatística descritiva básica para taxa de sedimentação em um testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG com desvio padrão (±).	61
Tabela 8. Valores médios para as frações granulométricas de argila, silte e areia em testemunhos sedimentar coletados nas áreas da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG.	63
Tabela 9. Estatística descritiva básica para a porcentagem de matéria orgânica em testemunhos sedimentar coletados nas áreas da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.	65
Tabela 10. Estatística descritiva básica para os metais nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com os VGQS. $\bar{x}$: valor da média (mg.kg ⁻¹); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; Máx: valor máximo; Mín: valor mínimo; *: valor abaixo de ISQG/TEL; **: valor entre TEL/PEL; ***: valor acima de PEL.	73
Tabela 11. Estatística descritiva básica para FE (Fator de Enriquecimento) com base nos valores de <i>background</i> nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.	76
Tabela 12. Estatística descritiva básica para PLI (Pollution Load Index) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.	77
Tabela 13. Estatística descritiva básica para RI (Risco Ecológico) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br,	

ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.....	77
Tabela 14. Grupos de fitoplâncton representados por pigmentos fotossintéticos recuperados de sedimentos.....	92
Tabela 15. Parâmetros da validação analítica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea. Limites de detecção (LD), quantificação (LQ), curva analítica (n=9) e linearidade.	96
Tabela 16. Parâmetros da validação analítica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea. Precisão e exatidão.	97
Tabela 17. Estatística descritiva básica para os nutrientes fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média (%), DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).	99
Tabela 18. Estatística descritiva básica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MO), DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%), *: valores abaixo do LD.	100
Tabela 19. Massa total de pigmentos (Clorofila-a, Luteína, Zeaxantina, Fucoxantina e Betacaroteno) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo. $\bar{x}$: valor da média ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MO), DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).	115
Tabela 20. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa.	159
Tabela 21. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha.	160
Tabela 22. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.	161
Tabela 23. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita.	162
Tabela 24. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga.	163
Tabela 25. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá.	164
Tabela 26. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande.	165

APRESENTAÇÃO

Os ecossistemas aquáticos em todo o mundo têm enfrentando graves desafios em consequência das atividades antrópicas. A eutrofização é um dos principais desafios a serem discutidos em ambientes aquáticos (JONES; BRET, 2014; LU et al., 2019). Nos dias atuais, com as mudanças climáticas, os processos de eutrofização têm sido intensificados (MOSS et al., 2011) e mais discutidos. De acordo com os estudos, tais impactos globais comprometem a qualidade dos ecossistemas aquáticos, o desenvolvimento econômico e sustentável (ANA, 2016; LU et al., 2019).

A eutrofização é caracterizada pelo aporte excessivo de nutriente no meio aquático. Na verdade, dentro dos ecossistemas aquáticos os nutrientes são importantes uma vez que são essenciais para o crescimento dos produtores primários. A presença desses elementos na zona eufótica do ambiente aquático favorece a produtividade fitoplanctônica (HAYAKAWA et al., 2014; CARDOSO-SILVA et al., 2018). Entretanto, o excesso de nutrientes aumenta a produtividade primária ocasionando diversos problemas. Na eutrofização a proliferação dos organismos pode ser facilmente identificada pela coloração esverdeada da água, devido a abundância das clorofíceas. Além disso, há problemas associados à floração de cianobactérias, potencialmente tóxicas (TUNDISI et al., 2015; LU et al., 2013; HARRIS et al., 2016; LU et al., 2019). A eutrofização pode ser acelerada por fontes antrópicas. O fósforo, por exemplo de detergentes domésticos pode chegar ao meio ambiente pelos efluentes não tratados, ou por aumentos acentuados na aplicação de fertilizante ricos também em nitrogênio, descarte de resíduos industriais, entre outros (SCHINDLER; VALLENTYNE 2008).

A eutrofização tende a ser um problema também em reservatórios já que estes corpos hídricos estão associados às atividades antrópicas. Os reservatórios brasileiros surgiram para suprir uma crescente demanda por energia elétrica. Entretanto, esses ecossistemas possuem outros usos, destacando-se o turismo, recreação, natação, pesca esportiva, atividades agrícolas e casas de veraneio (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008). Uma das atividades que acarretam a poluição ambiental destes corpos hídricos, comprometendo sua qualidade, é intensa produção por insumos. As razões dessas poluições são variadas, como o crescimento

populacional, produção industrial, poluição atmosférica, ocupação desordenada, efluentes domésticos e industriais (MORAIS; GUANDIQUE, 2015; ANA, 2016).

Dentre todos os usos mencionados, o abastecimento público coloca esses ambientes em evidência, devido à sua importância para sociedade, que demanda qualidade desse recurso (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008). Como a maioria dos reservatórios do Brasil estão localizados próximos a centros urbanos, é raro encontrar ambientes pouco impactados, em consequência, a qualidade da água é comprometida (POMPÊO et al., 2017). Os contaminantes (metais, agrotóxicos, medicamentos, compostos químicos tóxicos, entre outros) oriundos das atividades antrópicas, entram na coluna d'água do reservatório e tendem a sedimentar. Nesses ambientes geralmente são analisados processos de acumulação, exportação e ciclagem de material em suspensão e nutrientes. Essas substâncias podem, naturalmente, serem absorvidas pelos organismos ou se manterem em suspensão sendo posteriormente acumulada nos sedimentos (HACKBART et al., 2015).

As análises dos sedimentos na paleolimnologia tornaram-se um método utilizado para estimar mudanças em ecossistemas aquáticos. A paleolimnologia pode fornecer registros à longo prazo das condições ecológicas e da variabilidade natural ou antropogênica. As quais são fundamentais para interpretar as alterações observadas no ambiente atual e prever mudanças futuras. Modificações nos indicadores químicos e biológicos preservados no sedimento podem fornecer informações sobre o ambiente físico no momento da sedimentação, bem como sobre transformações impostas ao ambiente aquático (HODGSON et al., 2003; CARDOSO-SILVA et al., 2016; MIKOMAGI et al., 2016; MAKRI et al., 2018). Desta forma, as análises paleolimnológicas fornecem subsídios para um bom gerenciamento da água em qualidade e quantidade para população.

Alguns dos indicadores utilizados em estudos paleolimnológicos são teores de nutrientes, matéria orgânica, metais, frústulas de diatomáceas e pigmentos fotossintéticos (GUILIZZONI et al., 2009; CARDOSO-SILVA et al., 2018; MAKRI et al., 2018). Deste modo, no Brasil a análise de pigmentos fotossintéticos é inovadora. Esse tipo de estudo é importante pois associado com análises geocronológicas podem, principalmente: 1) fornecer informações sobre as comunidades e produções fototróficas (JEFFREY et al. 1997); 2) compreender mudanças devido a uma ampla variedade de fatores associados, como aumento da carga de nutrientes, mudanças

na pressão de pastagem e acidificação (LEAVITT; HODGSON, 2001); 3) identificar possíveis fatores que influenciam diretamente a produtividade primária (MAKRI et al., 2018).

Cada técnica paleolimnológica tem vantagens e desvantagens. Estudos que incluem vários indicadores biológicos em combinação com marcadores geoquímicos provaram ser mais eficazes e confiáveis para determinar as condições do ambiente ao longo do tempo e interpretar as mudanças passadas. Neste contexto, as avaliações da heterogeneidade temporal nos testemunhos sedimentares com o intuito de estabelecer as condições de referência de metais, nutrientes e pigmentos são importantes ferramentas tanto para melhor compreensão da dinâmica dos ecossistemas aquáticos quanto nos processos de gestão de recursos hídricos.

Dessa forma, sete reservatórios foram objetos deste estudo e os resultados obtidos foram estruturados em três capítulos descritos a seguir:

Capítulo 1 - Paleolimnologia em reservatórios: Apresenta uma breve revisão sobre a paleolimnologia em reservatórios e o histórico sobre as áreas de estudo, os reservatórios Broa (Lobo), Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá-Jaguari, Rio Grande e Atibainha.

Capítulo 2 - Geocronologia e contaminação por metais: Descreve a datação do perfil sedimentar de cada reservatório e avalia a heterogeneidade temporal de metais (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe) nos testemunhos sedimentares na área da barragem. O intuito do estudo foi estabelecer as concentrações basais para esses elementos nos reservatórios estudados, e investigar histórico da acumulação, baseando-se no fator de enriquecimento.

Capítulo 3 - Nutrientes e pigmentos nos sedimentos: Estabelece uma reconstituição paleoambiental por meio da análise de pigmentos fotossintéticos (clorofila-a, betacaroteno, fucoxantina, luteína e zeaxantina) e nutrientes (fósforo e nitrogênio totais), bem como uma avaliação da heterogeneidade temporal no testemunho sedimentar e heterogeneidade entre reservatórios.

CAPÍTULO 1 - PALEOLIMNOLOGIA EM RESERVATÓRIOS

1 INTRODUÇÃO

A limnologia é uma grande área da ecologia e teve sua origem em estudos de lagos continentais (ESTEVES, 2011). Atualmente compreende a pesquisa em lagunas, lagoas, rios, riachos, açudes, reservatórios, entre outros. Essa vertente da ciência auxilia na identificação da estrutura e funcionamento desses ecossistemas aquáticos. E devido a crescente fragilidade quanto à qualidade ambiental dessas áreas de estudo, informações sobre mudanças na biodiversidade em longos períodos tornaram-se uma questão importante de ecologia e conservação de água doce (FAUSTINO et al., 2016).

O sedimento é o principal instrumento da paleolimnologia (FREY, 1988). Seu estudo, pode elucidar questões científicas para a melhor compreensão de tempos remotos, pois os sedimentos de ecossistemas aquáticos lênticos funcionam como um arquivo de diversos acontecimentos de origem natural e antrópica. Investigações no perfil sedimentar associadas a datação geocronológica são capazes de prever as condições do passado do ecossistema. Essas análises podem identificar períodos de impactos, e, portanto, com relevante papel na ciência teórica e aplicada, tem tido seu uso ampliado como ferramenta auxiliar nos processos de gestão de recursos hídricos (XUE et al., 2007; FERREIRA et al., 2015; KOTTI et al., 2017).

O estudo paleolimnológico é bastante difundido até hoje em ambientes lacustres (ZHU et al, 2017; MAKRI et al, 2018) e os sedimentos de reservatórios são raramente utilizados como registro das mudanças ambientais (SHOTBOLT et al., 2006). Isto porque, uma das principais dificuldades encontradas em estudos nesses locais é o fato de os sedimentos estarem mais suscetíveis a distúrbios, devido a flutuações no nível de água, o que torna a reconstituição mais complexa, além disso, os processos de sedimentação estão melhores definidos em lagos do que em reservatórios (SHOTBOLT et al., 2006). Embora não muito comum, os sedimentos da área da barragem podem ser utilizados para estudos de reconstituição paleolimnológica, pois esta região é a que mais se assemelha a um lago, com baixas velocidades da corrente de água, o que favorece os processos de sedimentação (FÁVARO et al., 2007; SMOL, 2008; CUNHA, 2012).

Em especial na América Latina, o estudo paleolimnológico em reservatórios não é comum, podendo ser citados no estado de São Paulo alguns estudos, como: 1) O Lago das Garças, localizado na região metropolitana do estado de São Paulo foi estudado por Jesus (2009) que visou a reconstrução de impactos antrópicos por meio da deposição de metais traço e compostos orgânicos contaminantes e Costa-Böddker et al. (2012) que analisaram a granulometria, diatomáceas, nutrientes e usos da terra para inferir o histórico de trofia. 2) Na Lagoa Grande, localizado no Vale do Ribeira, sul do estado de São Paulo, analisaram grãos de pólen e a composição isotópica da matéria orgânica por Pessenda et al. (2010). 3) Na represa de Guarapiranga, a segunda maior fonte de abastecimento público, Fontana et al. (2014) inferiram mudanças ecológicas relacionados a múltiplos estressores, usando geoquímica e diatomáceas; enquanto Faustino et al. (2016) objetivaram-se na documentação do inventário e a mudança da biodiversidade das comunidades de diatomáceas. 4) Na represa Paiva Castro, localizada na região de Mairiporã-São Paulo, Cardoso-Silva et al. analisaram o histórico de contaminação baseado em estoques de metais (2016) e em estoques de carbono, nitrogênio e fósforo (2018). 5) Wengrat et al. (2017) verificaram se há uma variação espacial na composição das comunidades de diatomáceas ao longo do tempo nos reservatórios de Garças, Guarapiranga, Rio Grande, Ribeirão do Campo, Salto Grande, Paineiras e Itupararanga.

O crescimento da população, o desenvolvimento econômico, as alterações climáticas e a demanda por recursos essenciais, como a água, tem exigido o represamento de rios para a criação de reservatórios nos últimos tempos (ZARLF et al., 2015; POMPÊO et al., 2017). Sejam esses reservatórios para geração de energia ou abastecimento público, é fato que por estarem vinculados às atividades humanas esses corpos hídricos estão suscetíveis a uma série de impactos (POMPÊO et al., 2017). Um dos grandes impactos negativos nos reservatórios do Brasil é a contaminação por metais e a rápida eutrofização que ocorre devido a inúmeros motivos como: aumento da temperatura que acelera a proliferação da comunidade fitoplanctônica, utilização de fertilizantes na agricultura ricos em fósforo e nitrogênio que chegam aos corpos de água, enriquecimento orgânico por material lixiviado de áreas de pastagem, além do despejo de efluentes domésticos e industriais, ricos principalmente por fósforo (RUZISKA; SUGUIO, 2008; BEGHELI et al., 2015; CARDOSO-SILVA et al., 2017; CARDOSO-SILVA et al., 2018; FRASCARELI et al.,

2018; LU et al., 2019). Portanto, é fundamental compreender a dinâmica destes ecossistemas para garantir a sustentabilidade destes corpos hídricos e um bom gerenciamento (POMPÊO et al., 2017).

A reconstituição do histórico da trofia através da paleolimnologia exige certa cautela. A análise isolada de nutrientes nos sedimentos não é capaz, na maioria das vezes de definir a trofia do ambiente. Isto ocorre, pois apesar dos sedimentos reterem grande parte dos nutrientes responsáveis por este processo (FURLANETTO et al., 2012; WU et al., 2017), dependendo das condições ambientais eles podem ser ressuspensos na coluna de água não refletindo necessariamente a trofia do ambiente. Para solucionar este problema é recomendado que associada à análise de nutrientes (nitrogênio, carbono e fósforo) seja feita a análise de um indicador biológico, como por exemplo, diatomáceas ou pigmentos fotossintéticos (REUSS et al., 2005; SZYMCZAK-ŻYŁA et al., 2017).

Historiadores argumentam que as pessoas prestam mais atenção na história quando elas estão preocupadas com o futuro (SMOL, 2008), e há muito com o que se preocupar com a degradação dos ecossistemas no mundo moderno. Assim estudos que adotem uma abordagem paleolimnológica são importantes tanto do ponto de vista da ciência aplicada quanto do ponto de vista local com o propósito de auxiliar os processos de gestão na busca de condições de referência e levantamento dos períodos de maior impacto antrópico.

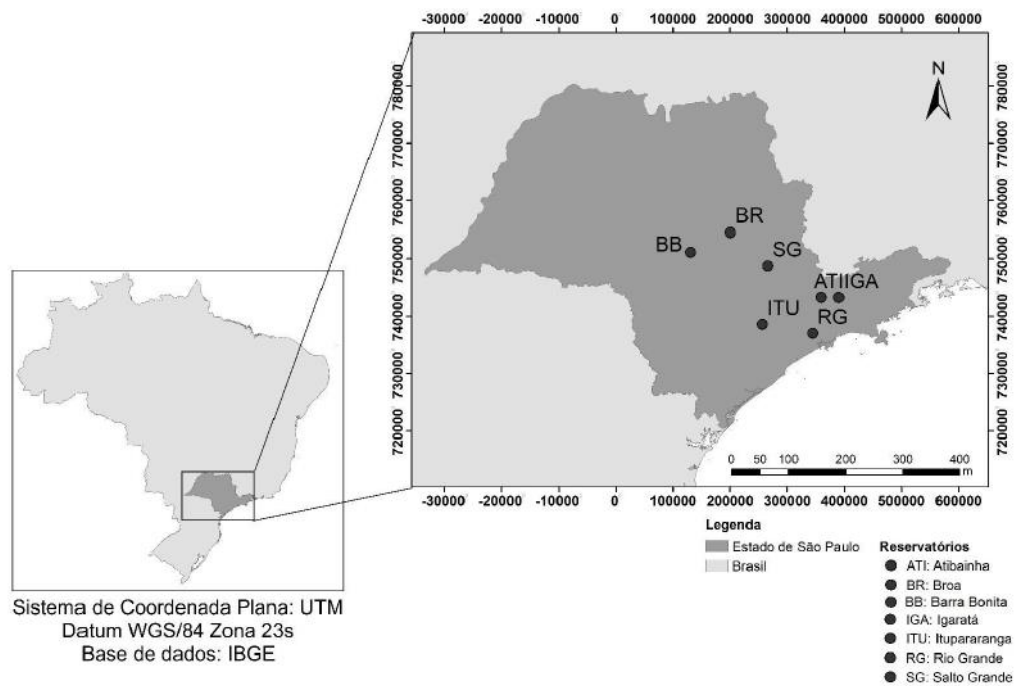
Diante disso, este trabalho objetiva analisar o histórico de mudanças associadas a impactos antrópicos em sete reservatórios do estado de São Paulo através da análise de metais, nutrientes e pigmentos. Desta forma, espera-se que esta pesquisa contribua com informações sobre a contaminação por metais, distribuição de algas através dos bioindicadores e estado trófico passados nesses ambientes tropicais. Até o momento não há registros de estudos que utilizem de maneira integrada todos estes indicadores (clorofila-a, betacaroteno, fucoxantina, luteína e zeaxantina), através de uma abordagem paleolimnológica no Brasil.

1.1 Histórico das Áreas de Estudos

Os sete reservatórios de estudo foram escolhidos conforme tipologia estabelecida por Cardoso-Silva et al. (dados não publicados) com base na normativa Diretiva Quadro da Água (DQA), o sistema de gestão de recursos hídricos europeu. Esta proposta é integrante de um projeto mais amplo realizado por Pômpeo e colaboradores com o objetivo de estudar formas de adaptar os critérios da gestão dos recursos hídricos europeus às condições brasileiras.

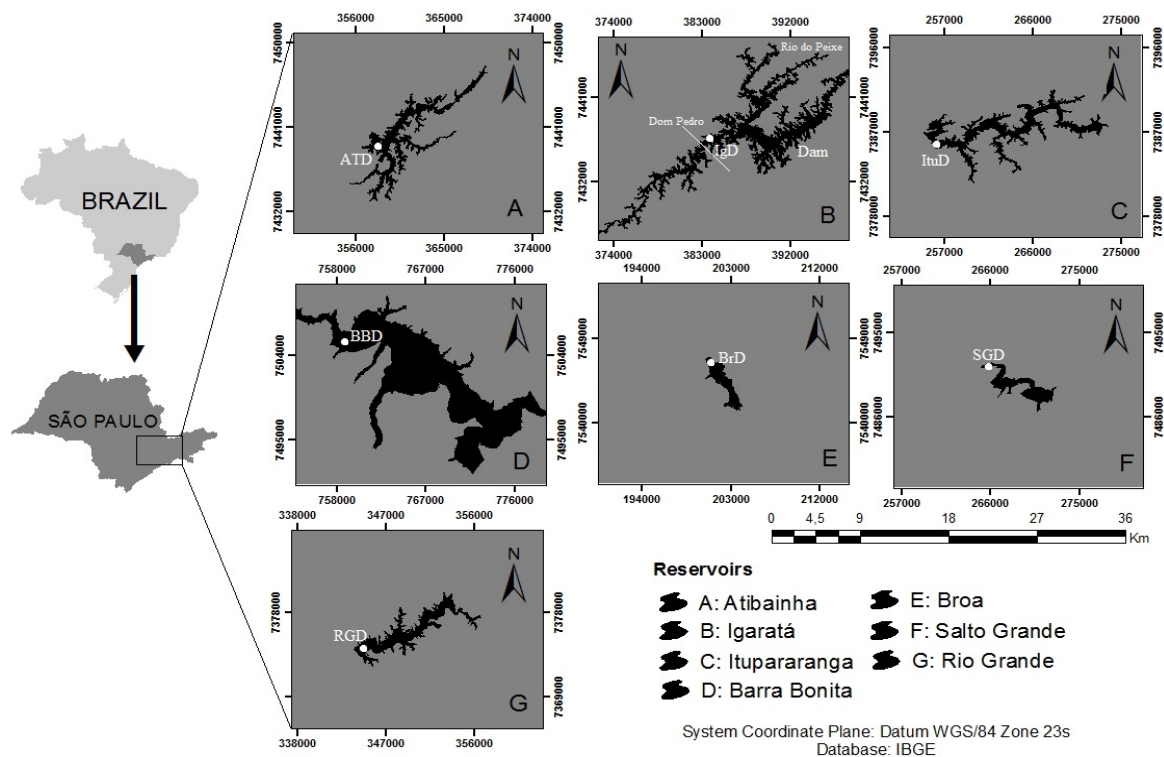
A primeira etapa da DQA é o estabelecimento da tipologia dos corpos hídricos baseada em fatores abióticos. Cardoso-Silva et al. (2013) selecionaram 49 reservatórios do estado de São Paulo e classificaram os mesmos em 4 tipos. A classificação em tipos é baseada em condições geomorfológicas e hidrológicas (exemplo: altitude, latitude, longitude, geologia e dimensão para lagos) e espera-se que condições distintas possuam características, biológicas e ecológicas distintas (ALVES et al., 2002; CARDOSO-SILVA et al., 2013).

A partir de então, os reservatórios selecionados para estudo com maiores áreas, altitude e médias pluviométricas, classificados como tipo I foram: Itupararanga, Igaratá, Rio Grande (Complexo Billings) e Atibainha. Já os com menores áreas, altitude e médias pluviométricas, classificados como tipo II foram: Broa (Lobo), Barra Bonita e Salto Grande. Todos estão localizados no estado de São Paulo (Figura 1) e as coletas foram realizadas na área de barragem de cada reservatório no ano de 2015 (Figura 2, Tabela 1).



Fonte: Frascareli, 2016.

Figura 1. Localização espacial dos reservatórios de estudo no estado de São Paulo.



Fonte: adaptado Frascareli et al., 2018.

Figura 2. Localização dos reservatórios de estudo no estado de São Paulo com o ponto de amostragem.

Tabela 1. Características físicas dos Reservatórios de estudo com informações da coleta e ano de construção.

	Br	BB	SG	ITU	IGA	RG	ATI
Ano de Construção	1936	1963	1949	1912	1969	1982	1975
Data da Coleta	11/06/2015	18/06/2015	25/06/2015	10/09/2015	24/09/2015	08/10/2015	22/10/2015
Coordenadas UTM	23K 0200605; 7545526	22K 0755107; 7506492	23K 0265792; 7487792	23K 0256208; 7386044	23K 0382917; 7436666	23K 0344353; 7370458	23k 359533; 7432897
Trofia	supereutrófico	hipereutrófico	hipereutrófico	eutrófico	oligotrófico	eutrófico	Oligotrófico
Área (km²)	7,0	329,1	12	20,9	293,0	7,2	20,8
Volume (m³)	2,2x10 ⁷	3,2x10 ⁹	6,3x10 ⁷	2,6x10 ⁸	1,4x10 ⁶	1,1x10 ⁸	9,5x10 ⁷
Profundidade Média (m)	3,0	10,2	8,0	7,8	14,2	26,2	4,8
Profundidade Máxima (m)	12,0	25,0	10	*	68,0	*	12,5
Tempo de Residência (dias)	20-40	20	2	250	306	228	106

Fonte: Tundisi & Tundisi, 2016; Frascareli et al., 2018; Nogueira; Pomari, 2018.

Broa (Br), Barra Bonita (BB), Salto Grande (SG), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA), Rio Grande (RG) e Atibainha (ATI). * dados não encontrados.

1.1.1 Reservatório Broa (Lobo)

Localizado nas cidades de Itirapina e Brotas (22°15'S e 47°49'O), região centro-leste do estado de São Paulo, o reservatório Lobo foi originalmente construído para geração de energia elétrica, Usina Hidrelétrica Carlos Botelho (Lobo ou Broa) em 1936 (ANGELINI; PETRERE JR, 2000; PEREIRA et al., 2008; PEREIRA, 2013; CAMPREGHER; MARTINS, 2017).

O reservatório é abastecido pelos rios Ribeirão do Lobo e Itaqueri, que são os principais responsáveis (80% do total) pela sua manutenção, com uma vazão média de 0,99 m³/s e 3,11 m³/s, respectivamente, e pelos córregos Geraldo e Perdizes, todos com formato dendrítico (LUCIF, 2011; PERIOTTO, 2011; LAMON, 2014).

O clima regional é subtropical úmido (Cwa), a precipitação média anual é de 1300 mm, altitude local de 700 m, a região possui sedimentação halocênica, rochas basálticas e a vegetação são ripícola, cerrado e em menor fração, reflorestamento (pinus e eucalipto) e agricultura (SOUZA, 2007; PEREIRA et al., 2008; LUCIF, 2011; PEREIRA, 2013). Já os outros usos do reservatório, que atualmente, recebem destaque, são lazer e pesquisa através dos programas de pós-graduação da USP, UNESP e UFSCAR (PEREIRA et al., 2008; CAMPREGHER; MARTINS, 2017).

Este é um dos reservatórios mais estudados mundialmente, atualmente, utilizando as instalações marginais do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), criado em 1976 (CAMPREGHER; MARTINS, 2017; PEREIRA, 2013), que proporciona, também, cursos de educação ambiental para a comunidade. Na década de 1970, se deu o início de diversas pesquisas no Broa, pela associação das universidades USP, UNESP e UFSCAR, com intuito de expandir a pesquisa em ecologia, e motivados pela proximidade dos campi com o reservatório (CAMPREGHER; MARTINS, 2017). Outro fator associado a este período, que auxiliou na sua mudança de uso, foi a construção de hidrelétricas de maior porte, minimizando a participação de pequenos reservatórios, como Broa, com potencial de 2 MW (LUCIF, 2011; CAMPREGHER; MARTINS, 2017). Esse processo foi gradativo e sem o apoio da legislação, promovendo o turismo e construções no entorno, que oferecem estadia a turistas, passeios, pesca, entre outras atividades, trazendo consequências e impactos para o ecossistema (CAMPREGHER; MARTINS, 2017).

Em 1983 o Decreto Estadual n. 20.960 determinou que Corumbataí, Botucatu e Tejuapá seriam a partir daquela data Área de Proteção Ambiental (APA), em um total de 272.692,09 ha (SOUZA, 2007). Região, esta, onde encontra-se inserido o reservatório de Broa.

Um dos impactos envolvendo barragens é a introdução de espécies exóticas nos reservatórios, sendo no caso de Broa, a inserção acidental do tucunaré, em 1990, segundo pescadores locais (SOUZA, 2007). Essa ação pode promover a competição com as espécies nativas, podendo modificar sua população, afetando a cadeia alimentar e todo o ecossistema com a possibilidade de inserir novos patógenos (SOUZA, 2007).

No final da década de 1990 houve indícios de mudança no nível trófico do reservatório, devido ao lançamento de esgotos, ao uso recreativo e à utilização de ração para peixes na pesca esportiva (NETTO, 2010). Lamon (2014) informa que em 1992, o número de turistas durante os finais de semana atingiu 10.000 e 50.000 em feriados, sendo o último valor, também recebido no ano de 1999, somente pelo Balneário Santo Antônio. Vale considerar que segundo a estimativa do “IBGE” a população da cidade de Itirapina, Brotas e São Carlos, correspondiam, respectivamente a 11.604, 18.991 e 187.122 pessoas, em 1999. Atualmente (2017) essa estimativa corresponde a 17.589, 23.858 e 246.088 respectivamente.

Após 2000, devido à crise elétrica, o reservatório retomou seu uso para fins de geração de energia, auxiliando, principalmente os municípios de Rio Claro e Itirapina (LAMON, 2014).

Vale ressaltar a problemática do desmatamento, apesar de até os anos 80, a vegetação predominante ser o Cerrado, atualmente existem diversas construções de entorno com finalidade recreativa como casas e clubes, agravando os impactos negativos (PEREIRA et al., 2008; LUCIF, 2011). Outro problema atual é o despejo, direto do esgoto doméstico e proveniente da estação de tratamento de esgoto (ETE) de Itirapina no Rio Itaqueri, que é ineficiente e pode agravar seu nível trófico (meso para eutrófico) e aumentar a concentração de nitrogênio (SOUZA, 2007; LUCIF, 2011; LAMON, 2014). Deve-se considerar que ambientes oligotróficos, mesotróficos e eutróficos apresentam densidade de macrófitas aquáticas baixa, variável e alta, respectivamente (NETTO, 2010), cujo aumento é causado pela adição de nutrientes,

como fósforo e nitrogênio (LAMON, 2014). Periotto (2011) afirma que o reservatório de Broa é ocupado em 10% por macrófitas aquáticas, emersa ou submersa (LUCIF, 2011), cuja maior concentração está próxima ao Rio Itaqueri (LAMON, 2014).

Assim, as funções de recreação e pesca, geraram desmatamento marginal para dar espaço a loteamentos e outras construções, poluição orgânica (esgoto) e inorgânica (químicos utilizados na agricultura), aumento da agricultura e turismo, inserção de espécies exóticas e reflorestamento com pinus e eucalipto, prejudicando a qualidade da água, o ambiente e até as funções do reservatório (LUCIF, 2011; PERIOTTO, 2011). Lucif (2011) afirma, ainda que esse crescimento desorganizado e problemas ambientais podem ser atribuídos à falta de fiscalização, falta de ações políticas e programas de conservação.

1.1.2 Reservatório Barra Bonita

O reservatório de Barra Bonita está localizado entre os municípios de Barra Bonita e Iguaraçu, no estado de São Paulo (22°29'00"S e 49°34'00"O). É formado principalmente pelos rios Tietê e Piracicaba, além de diversos afluentes, pertencentes às Bacias Hidrográficas do Piracicaba/Capivari/Jundiaí e Tietê/Sorocaba (PRADO et al., 2010; BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013; DAVID et al., 2016).

Esse corpo de água é do tipo bacia de acumulação, hipereutrófico, com formato em cascata, o primeiro do tipo encontrado na região do médio e baixo Tietê e o primeiro a formar um complexo de barramentos na região, possui uma volume de $3,6 \times 10^6$ m³, altura da barragem de 32 m, com 5 comportas de 12,5 m x 9,6 m, e a usina hidrelétrica (UHE) possui uma potência de 122.400 KW (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983; BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013; DAVID et al., 2016;).

De acordo com Massei (2007), em 1940 seu projeto de construção foi elaborado, em 1953 foram feitas as medidas topográficas da UHE, e neste mesmo ano iniciaram-se as obras de barragem, que finalizaram em 1963. Inicialmente, teria fins hidrelétricos, no entanto, com o tempo assumiu diversos usos, como irrigação, turismo, transporte fluvial, abastecimento, lazer, pesca e desenvolvimento de indústrias (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013).

Como o reservatório localiza-se em São Paulo, passando por diversos municípios entre as cidades citadas, associado aos diversos usos e falta de saneamento básico no entorno, o reservatório recebe grande quantidade de dejetos domésticos e industriais (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013; DAVID et al., 2016). A construção desse reservatório ocasionou uma mudança na atividade econômica, pela diferença na quantidade da população local, bem como na paisagem local devido ao uso e ocupação do solo, intensificando o assoreamento e a poluição aquática, principalmente devido aos produtos químicos utilizados na agricultura e indústria (MASSEI, 2007; BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013). Esse foi um marco que causou grande impacto socioambiental, visto que em menos de 20 anos foram construídas mais 6 UHE entre Barra Bonita e a foz do Tietê (Hidrovia Tietê-Paraná), alterando 80% do seu curso (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013), incluindo em 1965 o término das obras da UHE Bariri, que juntamente com Barra Bonita, modificaram o regime do rio, o ecossistema, prejudicaram a retirada de argila e inundaram áreas produtivas, ambas às margens do rio (MASSEI, 2007).

Na década de 1960 a região destinava-se fortemente à produção de cerâmica, havendo registros em vários anos sobre o prejuízo de seus usuários, principalmente durante a construção de Bariri, que inundou diversas regiões e desativou diversas olarias (MASSEI, 2007). Em relação à ictiofauna, só existem relatos de espécies não nativas após o barramento, por volta de 1962, como a corvina e a sardinha, sendo que, em 1966 foram construídas a Estação de Piscicultura e o Instituto de Pesca, próximos à UHE, com objetivo de criação de peixes e repovoamento do Rio Tietê (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Já em 1970 houve a inserção voluntária de tilápias no ambiente, que devido à sua fácil adaptação, podem se reproduzir rapidamente, auxiliando na manutenção da atividade econômica e da comunidade pesqueira (DAVID et al., 2016), incentivando o turismo, a pesca, passeios e esporte, além da criação de obras próximas ao rio Tietê (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Atualmente, existem 47 espécies nativas e 13 alóctones no reservatório, cuja vida está adaptada para ambientes parados, beneficiando famílias em condições precárias dependentes dessa atividade para seu sustento (DAVID et al., 2016). Esse tipo de reservatório (hidrelétrico), geralmente tem pouca produtividade pesqueira, mas, o de Barra Bonita é uma exceção, registrando-se cerca de $245,4 \text{ kg.ha}^{-1} \text{ ano}$ ou produzindo 7.900 t.ano^{-1} (DAVID et al., 2016).

O ano de 1967 foi marcado por diversas obras na região, como a implantação do sistema de saneamento básico, hospitais, escolas, clubes esportivos, um matadouro, asfaltamento (40.000 m²), iluminação das áreas rurais da cidade e de uma vila habitacional com 620 casas (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Em 1970, houveram intensas chuvas e cheia do Rio Tietê, por mais de 15 dias, causando aumento da altura de água em 40 cm, que além da inundação, ocasionou uma problemática com entulhos para a prefeitura e a população.

Em 1972, foi criado um grande projeto de um complexo de turismo e esporte, às margens do Rio Tietê, chamado de Conjunto Esportivo Doutor Wady Mucare (Dr. Duba), composto por piscina, vestiários, banheiros, enfermaria, jardins, lanchonetes, o que acarretou em projetos de “drenagem, terraplanagem e elevação” marginal do rio (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Já em 1973, com o funcionamento da eclusa de Barra Bonita, iniciou-se a exploração do transporte de cargas e turismo fluvial (a primeira com este fim, na América do Sul) (MASSEI, 2007), sendo esta data escolhido devido à necessidade de conclusão das eclusas de Bariri e Ibitinga, para tornar o Tietê navegável (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). A eclusa possui 142 m x 12 m x 25 m, com tempo de subida ou descida de 12 minutos, contando com no máximo 80 embarcações de pequeno ou médio porte (ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2008).

Em 1976, o que se iniciou como uma vila de 15 casas para comportar os técnicos responsáveis pela construção da UHE de Barra Bonita e suas famílias, transformou-se no Hotel Estância Barra Bonita. Na época da vila havia, também, um alojamento para os supervisores das obras, quadras de esporte e piscinas para uso da população (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Já os operários ocuparam uma região de 220 casas, que após o fim das obras abandonaram algumas delas. Atualmente, esta região bastante valorizada (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983).

De 1979 a 1982, o córrego de Barra Bonita, que desembocava no rio Tietê, foi canalizado, sendo que antes disso promovia a condução de esgoto, causando grandes problemas à população. Esse marco permitiu a coleta de esgoto, de modo correto e seguro (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). No período de 1977 a 1983, a margem do Rio Tietê foi bruscamente urbanizada, região, esta que em 1978 foi reaproveitada para a criação do Centro de Recreação e Lazer da Juventude, onde foi

necessária modificação da altura da marginal, sendo em 1979 a mudança do município de Barra Bonita, para denominação de Estância Turística (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983). Em 1981, às margens do Rio Tietê sofreram mais uma modificação. Para a promoção da “Hidrovia do Álcool”, ou seja, o transporte do álcool, frente ao aumento do petróleo na época, um canal foi aberto na margem esquerda, onde foi construída uma ponte com altura suficiente para promover a passagem de embarcações (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983).

Até 1990 a poluição do rio era intensa, devido ao crescimento populacional e incentivos às indústrias, seguido de políticas governamentais buscando reduzir a inserção de poluentes no ambiente (DAVID et al., 2016).

Em 2016, as intensas chuvas forçaram as comportas do reservatório de Barra Bonita a serem abertas, sendo que o volume de armazenamento já estava sendo mantido acima do limite. A ação foi autorizada pelo Operador Nacional do Sistema (ONS), com o intuito de impedir o rompimento da barragem, procedimento semelhante ocorreu em 1982 (ALONSO; FREITAS, 2016). O impacto foi grande, aumentando a vazão de 2.000 para 2.800 m³/s, inundando diversas áreas e aumento o volume de córregos (ALONSO; FREITAS, 2016).

1.1.3 Reservatório Salto Grande

O reservatório de Salto Grande (22°44'S e 47°20'O) localiza-se principalmente na cidade de Americana, e em menor extensão em Nova Odessa e Paulínia, com populações de 233.868, 51.242 e 102.499 habitantes (2017), respectivamente (DORNFELD et al., 2005; FONSECA, 2013; IBGE, 2017). Pertencentes à região de Campinas, são polos industriais, tecnológicos, científicos, com intensa atividade agrícola e urbanização, destacando-se a indústria têxtil e petroquímica (FONSECA; MATIAS, 2014).

O reservatório é represado no rio Atibaia, pertencente à Bacia Hidrográfica de Piracicaba, com um perímetro de 64 km, classificado como eutrófico, com presença de cianobactérias e macrófitas aquáticas, além de situar-se na região da depressão periférica Paulista com clima Cwa (clima temperado úmido com inverno seco e verão quente) (DORNFELD et al., 2005; MARTINS et al., 2011; NETO, 2013; FONSECA, 2014).

Sua construção ocorreu entre os anos de 1940 a 1949, sendo que nesta época as águas do reservatório eram limpas/claras (FONSECA, 2013; FONSECA; MATIAS, 2013; FONSECA, 2014). Atualmente o reservatório tem função, também, de abastecimento de água em Sumaré (DORNFELD et al., 2005). A UHE de Salto Grande teve sua construção entre os anos de 1951 e 1958, com operação máxima em 1960 (CTG BRASIL). Atualmente é controlada pela Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) (CAPORUSSO et al., 2009).

Nos anos de 1951, 1970 e 1980, deu-se o processo de urbanização no entorno do reservatório, com a construção de loteamentos, chácaras, hotéis e espaços para lazer, promovendo o turismo regional, que auxiliados pelo despejo de esgoto doméstico e industrial das cidades de Paulínia e Campinas, ocasionou grande degradação da paisagem natural, principalmente a mata ciliar (FONSECA, 2013). A partir da década de 70 houve ainda maior prejuízo na qualidade da água, com o processo de eutrofização, crescimento de algas e aumento da concentração de nutrientes, o que causou modificação nos seus usos, como presença de peixes, navegação, irrigação, esportes e geração de energia (DORNFELD et al., 2005; MARTINS et al., 2011). O registro do crescimento mensal de macrófitas, no reservatório, após a década de 1980, foi de 2,32%, sendo que seu ápice se deu no ano de 2000, já entre os anos de 2004 a 2008 houve “remoção mecânica” de certo volume dessas plantas aquáticas (POMPÊO, 2017).

Outro registro de remoção de plantas aquáticas foi em julho de 2013 pela empresa Duke Energy em conjunto com a população local, cujo rebaixamento do nível de água deixou às margens do reservatório plantas, que secaram e morreram, e resíduos sólidos, que foram recolhidos pelos moradores e levados até o local de coleta. Vale ressaltar que este evento ocorre anualmente, com o intuito de continuidade e melhoria nos usos do reservatório (DUKE ENERGY, 2013).

Em 2008, Americana instituiu como Área de Proteção Ambiental Municipal de Americana (APAMA), uma região de 32 km² ao norte do reservatório. Apesar da legislação, essa área foi fortemente invadida pelo avanço da agricultura, principalmente por estar localizada em regiões de loteamento particular ou estatal, sendo alguns deles ainda não regularizados (FONSECA, 2013; FONSECA; MATIAS, 2013).

Apesar de no passado o reservatório ter sido um grande polo turístico, atualmente, a região de entorno está repleta de loteamentos e grande expansão de atividades agrícolas, mesmo em Áreas de Preservação Permanente (APP), sendo que apenas 16,13% é destinada a áreas verdes. Além disso, funciona como em grande receptor de esgoto, bem como fertilizantes e agrotóxicos, aumentando, assim a concentração de N e P, permitindo que a água que chega no Rio Piracicaba esteja mais limpa (CAPORUSSO et al., 2009; YAMASHIRO, 2010; FONSECA; MATIAS, 2013; FONSECA, 2014). Na região da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 5, conforme relatório da CETESB (2016), apenas 89% do esgoto é coletado e apenas 70% tratado. Podem ainda ser citados como problemas ao reservatório os processos erosivos, assoreamento e especulação imobiliária (CAPORUSSO et al., 2009). Em 2015 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) decretou a água do reservatório como imprópria, impedindo seu contato com a população, devido ao nível de poluição e odor/coloração ruins (G1, 2015).

1.1.4 Reservatório Itupararanga

Em 1914, a companhia Light deu início à operação do reservatório de Itupararanga, cujos fins, atualmente são de geração de energia elétrica para a metalúrgica Votorantim, abastecimento de água nos municípios de Ibiúna, Sorocaba, São Roque, Votorantim, entre outros, lazer, navegação, irrigação e pesca (BONAMIM, 2014a; PEDRAZZI et al., 2014; MANFREDINI et al., 2015; CASALI, 2014; MARAFÃO, 2016).

Itupararanga é um dos maiores reservatórios localizado na sub-bacia do Alto Sorocaba, gerado pela barragem no Rio Sorocaba, com forma dendrítica, o clima regional é tropical de altitude (Cwb). Na área da bacia há atividades agrícolas e de, pesca e parte da bacia é ocupada por áreas residenciais, causando graves problemas ambientais, como poluição e assoreamento, além do aumento de construções às margens (PAVÃO, 2011; TANIWAKI et al., 2013; CASALI, 2014; PEDRAZZI et al., 2014; ABREU; TONELLO, 2015).

Sua construção foi de extrema importância no fornecimento de energia elétrica e como estímulo para o aumento de indústrias e modificação da área urbana, como, iluminação, distribuição de água e construções próximas à barragem para acomodar cerca de 2.000 trabalhadores, como casas, pontes e estradas (BONAMIM, 2014a;

MATTOS, 2017). Informações da época mostram que esse desenvolvimento industrial podia ser observado pela quantidade de chaminés. Além disso, sabe-se que obras de barragens causam grandes impactos negativos, como alteração dos rios e destruição da fauna e flora (MANFREDINI et al., 2015).

O que estimulou seu funcionamento para o abastecimento de água foi a estiagem registrada em 1914 e, novamente em 1916 (MATTOS, 2017). Até então, a água provinha de Cubatão, mas com sua vazão reduzida em 10 vezes, houve a necessidade de procurar uma fonte alternativa. Com qualidade semelhante, foi escolhida a represa de Itupararanga (MATTOS, 2017). Mesmo após novas instalações para distribuição de água, havia a necessidade constante de manutenções e obras com intuito de manter sua segurança. De modo semelhante encontrava-se o sistema de esgoto, que era deficiente, principalmente na região central e até em regiões além do Rio Sorocaba (MATTOS, 2017).

Desde a criação da hidrelétrica em Itupararanga, a primeira vez que atingiu sua máxima capacidade produtiva, foi em 1925, com 55 MW (BONAMIM, 2014a). Em 1929 as intensas precipitações elevaram os níveis dos corpos d'água, e, para que não houvesse prejuízo na construção de Itupararanga, abriu-se as comportas, que associada às construções marginais, causou forte enchente e destruição nas cidades de Sorocaba e Votorantim (MANFREDINI et al., 2015). Devido à destruição dos canais de distribuição de água, a população ficou sem acesso à água potável, houve desabamento de construções, aumento do preço de produtos, fechamento de rodovias e escassez de carne (BONAMIM, 2014b).

Por volta de 1960, a poluição, já havia interrompido competições de natação (1969) e pesca (1955), mas não impossibilitou a provisão de peixes. Nos próximos anos a poluição por esgoto doméstico e industrial atingiu seu apogeu, degradando a qualidade do rio e sua flora (MANFREDINI et al., 2015). Assim, a água captada necessitava de tratamento. Em 1965, com intenção de supervisionar os serviços relacionados a água e esgoto, foi criado o Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) (SAAE, s/d). Mas até 1968, existia apenas a etapa de cloração, diretamente no reservatório, sendo que apenas em 1970 a Estação de Tratamento de Água (ETA) Cerrado entrou em operação, que trata atualmente de forma eficaz 2.200 L/s, (MANFREDINI et al., 2015; SAAE, s/d).

Em 1993, houve um grave prejuízo ambiental, pela diminuição da vazão do reservatório e diminuição do oxigênio no local, causando mortalidade dos peixes (MANFREDINI et al., 2015). Em 1998, a Lei Estadual 10.100/1998, instituiu o entorno de Itupararanga como uma Área de Proteção Ambiental (APA). No entanto, os municípios de Alumínio, Cotia e Vargem Grande Paulista, que também compõem a bacia hidrográfica do reservatório, só foram incluídos em 2003 pela Lei Estadual 11.579. A região possui um total de mais de 93.000 ha, sendo o espaço ocupado pelo reservatório de cerca de 3%. A APA teve função protetora e de ordenação do crescimento local, diante da expansão residencial e da agricultura (FUNDAÇÃO FLORESTAL, 2013; BONAMIM, 2014a; GOUVEA, 2014). Essa lacuna legislativa causou grande prejuízo na qualidade da água devido aos usos e ocupação da região de entorno do reservatório (TANIWAKI et al., 2013), sendo que grande parte do entorno da APA é destinada à agricultura (MARAFÃO, 2016).

Por volta de 2012, foi estabelecida a necessidade do tratamento de esgoto, que atualmente, em Sorocaba é superior a 80%, através de estações de tratamento de esgoto (ETE). Tratamento, este, ainda parcial em cidades, como Votorantim e Ibiúna (MANFREDINI et al. 2015).

No ano de 2014 milhões de pessoas no estado de São Paulo sofreram com a estiagem (MARAFÃO, 2016). Além de enfrentarem a maior seca desde 1969 (ROGÉRIO, 2014). Em Sorocaba a precipitação chegou a 62,8% abaixo da média normal, afetando a irrigação, abastecimento de água, preço dos alimentos e contas de energia (MANFREDINI et al. 2015). O nível de água no reservatório decaiu 5 m em certos locais, podendo observar as marcas das antigas margens (cerca de 30 m de diferença) (JÚNIOR, 2014; ROGÉRIO, 2014). Esses fatores mostram como a população e suas atividades necessitam do bom funcionamento do reservatório (NACCARATI, 2015).

Atualmente, o reservatório é uma importante fonte de abastecimento público, atua como um regulador de vazão, possui estado mesotrófico e as principais atividades encontradas na bacia onde está inserido são agricultura e chácara (TANIWAKI et al., 2013; QUEIROZ, 2016). Em relação ao nível de água de Itupararanga, esse valor era de 45% no ano de 2014, período de estiagem, enquanto

para o ano de 2016 já era possível observar mais de 70%, num total de 217 milhões (m³), entre volume útil e morto (QUEIROZ, 2016).

1.1.5 Reservatório Igaratá-Jaguari

O reservatório Igaratá-Jaguari localiza-se no rio Jaguari, no município de Igaratá (23°12'S e 46° 08'O), com uma população de 8.831 habitantes, sendo 79,3% urbana e 20,7% rural, e um bioma de Mata Atlântica (IBGE, 2010). Esta Bacia Hidrográfica é utilizada para abastecimento público de água, irrigação, geração de energia, além de receber despejo de esgoto e estar localizada entre locais de grande concentração de indústrias e pessoas (SOARES et al., 2016).

O reservatório teve o início de suas operações em 1969, para fins de geração elétrica no Vale do Paraíba, além do controle de cheias do Rio Paraíba. Seu surgimento se deu com a inundação da antiga cidade de Igaratá, cujo povoado havia se desenvolvido em 1865. Para isso, os moradores foram deslocados para uma área doada a 3 km do local, dando início à nova cidade de Igaratá (CARVALHO, 2008; QUEIROZ, 2015).

O município de Igaratá, juntamente com outros, como exemplo o município de Tremembé, compõem o Vale do Paraíba, o que promoveu maior expansão urbana para o reservatório, sendo que 83% de seus lotes são compostos por condomínios fechados de alta renda e 34% classificado como ocasional (COSTA et al., 2014). Sua economia é baseada no turismo, principalmente devido ao reservatório de Igaratá/Jaguari, o que influenciou fortemente o mercado imobiliário (COSTA et al., 2014).

Atualmente a represa de Igaratá tem um papel importante na manutenção do nível de água do Rio Paraíba do Sul, além de abastecer os municípios do Vale do Paraíba, do Estado de São Paulo (SP) e Rio de Janeiro (RJ) (SOARES et al., 2016). Sua usina hidrelétrica (UHE) tem potencial de 27,6 MW, com uma barragem de 623 m, o volume morto do reservatório é de 443×10^6 m³ e o volume útil é de 793×10^6 m³ (CESP, 2009). O clima regional é Cwa úmido, com chuvas mais presentes no verão, com cerca de 1350 mm anuais e temperatura média máxima de 22°C, com eventos extremos de seca em 1984, 1990, 2000 e 2007, cuja precipitação média chegou a

registrar 1233 mm, e no período chuvoso de 1720 mm, nos anos de 1983, 1991, 1995 e 2009 (MOURA et al., 2016).

Em 2002, o Rio do Peixe, um dos afluentes e grande contribuinte do rio Jaguari, teve sua avaliação do Índice de Qualidade das Águas (IQA), realizada pela CETESB como aceitável ou ruim, devido ao despejo de esgoto não tratado de Marília e assoreamento (SCHIAVONE 2003; RUZISKA; SUGUIO, 2008).

Já em 2015, ainda devido à seca, tão extrema, fez reaparecer antigos pontos da antiga Igaratá, como a Igreja e a praça, submersas desde sua construção, o que causou diversos problemas para o turismo (QUEIROZ, 2015).

1.1.6 Reservatório Rio Grande

O Complexo Billings, maior manancial da região metropolitana de São Paulo é formado pelos reservatórios Billings e Rio das Pedras. A represa Billings devido a seu formato irregular está subdividida em oito unidades, denominadas braços, os quais correspondem às sub-regiões da Bacia Hidrográfica: Rio Grande, Rio Pequeno, Capivari, Pedra Branca, Taquacetuba, Bororé, Cocaia e Alvarenga (CARDOSO-SILVA et al., 2014). O Complexo possui diversos usos como geração de energia elétrica na UHE Henry Borden no reservatório Rio das Pedras (BEYRUTH; PEREIRA, 2002). Outros usos incluem pesca, receptor de esgoto doméstico e industrial, regulação de vazão e abastecimento da Bacia de Cubatão para fins de energia elétrica (BEYRUTH; PEREIRA, 2002). Esse sistema dendrítico pertence à Bacia do Alto Tietê e localiza-se na Região Metropolitana de São Paulo, em uma altitude de 760 m do nível de água 127 km², cercado ao Sul pela Serra do Mar e com profundidade máxima de até 19 m (BEYRUTH; PEREIRA, 2002; CAPOBIANCO; WHATELY, 2002; CARDOSO-SILVA et al., 2014). O clima varia de tropical a subtropical, com médias anuais pluviométricas variando de 1330 mm a 3500 mm, dependendo da região analisada (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002).

Este sistema teve o início de sua construção em 1927, mas com o intuito de aumentar a geração de energia elétrica e com a construção da Rodovia Anchieta, o reservatório de Rio Grande foi levemente separado do sistema, sendo que a partir de 1958 passou a ser fonte de abastecimento de água para diversas cidades (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002; CARDOSO-SILVA et al., 2014).

Até meados de 1950 a água do Reservatório Billings era considerada limpa, mas por volta de 1958 o aumento do despejo de esgoto doméstico e industrial, a urbanização, desmatamento e ocupação inapropriada, acarretaram em eutrofização e perda da qualidade da água (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002; CARDOSO-SILVA et al., 2014).

Em 1979, Rio Grande já era considerado eutrófico, sendo o terceiro no ranking de pior qualidade do Estado de São Paulo, principalmente pela taxa de cianobactérias e fitoplâncton (BEYRUTH; PEREIRA, 2002).

Em 1981, com o intuito de conter a poluição e manter o abastecimento de água, Rio Grande foi definitivamente separada do Complexo (BEYRUTH; PEREIRA, 2002; CARDOSO-SILVA et al., 2014). Beyruth & Pereira (2002) analisaram que apesar do isolamento, não houve medidas suficientes para impedirem a entrada de nutrientes no reservatório e floração de algas. Apesar da qualidade ter melhorado levemente, ainda havia traços de eutrofização. Isso porque os rios responsáveis pela manutenção do reservatório, Rio Grande da Serra e Ribeirão Pires, são fortemente poluídos por esgoto doméstico e industrial (BEYRUTH; PEREIRA, 2002).

Durante a década de 1970, a situação dos rios Tietê e Pinheiros, demandou intervenção pela CETESB, que em 1992 impediu seu uso, exceto para fins emergenciais (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002). Sendo que de 1992 a 2000 a qualidade da água piorou, devido ao aumento de nutrientes despejados e aumento da biomassa algal (BEYRUTH; PEREIRA, 2002).

Apesar de no período de 1989 a 1999, mais de 50% do entorno do Complexo ser recoberto por Mata Atlântica, este período representou grande expansão da urbanização, principalmente de 1983 a 1988, com aumento de construções irregulares (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002). Em 2000 houve a expansão de Billings através da interligação do braço Taquacetuba com o reservatório Guarapiranga, para fins de abastecimento de água (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002).

Atualmente a represa Billings é considerada uma “represa urbana” (SILVA et al., 2009), devido à sua localização, sofrendo, ainda, constantes impactos socioambientais causados por ocupação desordenada e irregular, usos da água, como pesca, agricultura, turismo, que acarretam em inserção de poluentes/contaminantes, além de esgotamento sanitário, que aumenta a

concentração de nutrientes, podendo acarretar em floração de algas (CARDOSO-SILVA et al., 2014).

Segundo CARDOSO-SILVA et al. (2014), o reservatório Rio Grande, apesar de ter características distintas do restante do Complexo, apresenta ainda valores elevados de nitrato total e clorofila-a, dependendo da região de análise. Suas características são atribuídas aos rios formadores que passam pelos municípios de Rio Grande da Serra e de Ribeirão Pires. Em comparativo ao braço Taquacetuba, o Rio Grande apresentou menor presença de biomassa algal, em 2005. Os autores atribuíram este fator ao uso de algicidas, como H_2O_2 e $CuSO_4$. Técnica, esta, ultrapassada, mas bastante utilizada no Brasil, a fim de controlar o crescimento de algas e cianobactérias, e, assim, manter o nível de potabilidade exigida (MOSCHINI-CARLOS et al., 2010). No Rio Grande a aplicação de algicidas deu-se mais intensamente após 1993, sendo que a aplicação em 2007 foi maior que o dobro de 2006, ocasionando aumento da concentração de Cu no ambiente.

Em 2014, São Paulo, enfrentou a maior crise hídrica desde 1953 (PORTO et al., 2014), com isso, o Governo procurou métodos para conter a problemática no abastecimento de água, que em situações como esta são prioridade dentre os usos do reservatório (SILVA, 2015). Dois métodos pensados foram a interligação do Rio Pequeno com o reservatório Rio Grande, com transferência de água para o reservatório de Taiaçupeba, e uso do reservatório de Billings para alimentação de Guarapiranga. Apesar das grandes retiradas de água nesses casos, não houve prejuízo para a geração de energia elétrica (SILVA, 2015; SORIANO et al., 2016).

1.1.7 Reservatório Atibainha

O Sistema Cantareira é composto por cinco reservatórios reguladores de vazão, capazes de abastecer metade da população da metrópole paulista, sendo eles: Jaguari-Jacareí, seguido de Cachoeira, Atibainha e Paiva Castro, que são interligados por canais (PORTO et al, 2014).

O reservatório de Atibainha, localizado em Nazaré Paulista ($23^{\circ}11'S$ $46^{\circ}24'O$), corresponde a 12,1% da capacidade total da vazão de 33 m^3/s desse sistema, com uma vazão de 6 m^3/s e uso predominantemente para abastecimento público (CARVALHO, 2003; CETESB, 2006; DE-CARLI et al., 2017). A Bacia Hidrográfica onde está inserido, responsável por alimentar o reservatório, possui uma área de

31.476,9 ha, maior apenas que a de Jacareí. O clima regional é tropical de altitude, com média anual de chuvas de 1800 mm, principalmente no verão (WHATELY; CUNHA, 2007; PEREIRA; PORTO et al., 2014; FILHO, 2015).

Sua obra foi finalizada em 1975, sendo que as primeiras obras do Sistema Cantareira (1966), forçaram uma mudança de atividade econômica, até então, agrícola, para turismo, cuja vegetação nativa foi substituída por obras para lazer e reflorestamento. Além disso, houve mudança de parte da população do local para polos urbanos (WHATELY; CUNHA, 2007). Outro fator a ser considerado para a época foram as construções e duplicações das Rodovias Dom Pedro I e Fernão Dias, que modificaram a paisagem e economia local, devido ao maior transporte de mercadorias, construção de indústrias, condomínios/casas/chácaras em locais impróprios, especulação imobiliária e planos ambientais que não foram colocados em prática (WHATELY; CUNHA, 2007).

Os usos de terra do local modificaram-se ao longo dos séculos XIX e XX, sendo que conforme estudo de Pereira; Filho (2015), a mata nativa decaiu de 38% para 21% entre os anos de 1988 e 2008, mais intensamente até 1993. Enquanto que as pastagens e estradas mantiveram-se com poucas ou nenhuma alteração e as áreas de reflorestamento com *Eucalyptos urophylla*, região, esta, associado à agricultura, passaram de 24 a 43%, para este mesmo período, principalmente após 1996.

Paralelamente, durante os anos de 1998 a 2003, a região sofreu forte estiagem, com piora na qualidade de água, devido à menor diluição dos contaminantes. Para Atibainha, o ápice foi em 2003, cujo volume útil atingiu 22% (normalmente é de 60%) (WHATELY; CUNHA, 2007). Apesar disso, não foi necessário o racionamento de água e a situação pode ser recuperada por volta de 2007 (WHATELY; CUNHA, 2007).

Vale considerar ainda, o sistema de tratamento de esgoto que até 2006 era bastante inadequado. Nazaré Paulista, Mairiporã (maior população da região ocupada pelo sistema) e Piracaia recolhem, respectivamente, 60, 20 e 12% de esgoto, sendo este último, o pior dado encontrado. No geral, grande parte do esgoto é despejado nos rios sem bons tratamentos ou nenhum (WHATELY; CUNHA, 2007). Como consequência, o estado dos tributários do Rio Atibainha era mesotrófico, com tendência de aumentar a concentração de PT e nível de coliformes fecais superior ao permitido para a Classe 1. Apesar disso, o reservatório é considerado oligotrófico, com

dados incompatíveis a Classe 1 apenas durante a estiagem de 1998 a 2003 (WHATELY; CUNHA, 2007). Atualmente Nazaré Paulista tem uma população de quase 40% superior a 2006, mas seus dados relacionados ao esgoto sanitário permanecem quase sem alteração (IBGE, 2017).

Em 2003, os dados de APPs (Área de Preservação Permanente), em Atibainha eram bastante preocupantes, visto que apenas 29,8% eram inalteradas, enquanto os outros poderiam ser destinados a pastagens ou áreas abandonadas, por exemplo (WHATELY; CUNHA, 2007).

Entre os anos de 2013 e 2014 foi observado a pior crise hídrica no Sistema Cantareira, que chegou a atingir até 12,5% do seu volume, desde 1953. Para isso, uma das soluções foi utilizar o volume morto dos reservatórios de Jaguari-Jacaré e Atibainha, ou seja, aquela água normalmente não utilizada em condições normais (PORTO et al, 2014).

2 JUSFITICATIVA

O presente estudo complementa dois projetos maiores sobre a Diretiva Quadro da Água (DQA) da comunidade europeia: aplicações à realidade dos reservatórios brasileiros, coordenado por Pompêo (processo FAPESP nº 14/22581-8) e Moschini-Carlos (processo FAPESP nº 16/17266-1).

Esse trabalho teve como área de estudo sete reservatórios do estado de São Paulo: Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá e Atibainha. Foi desenvolvido simultaneamente outro projeto com as mesmas áreas de estudo, que além de caracterizar a água do hipolímnio, também avaliou a distribuição espacial, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sedimentos superficiais (FRASCARELI, 2016; FRASCARELI et al., 2018). A caracterização possibilitou uma visão geral dos reservatórios. Identificou a presença de metais em concentrações preocupantes para os reservatórios de Barra Bonita, Rio Grande e Salto Grande. E, também observou a biodisponibilidade de alguns metais nos reservatórios de Barra Bonita e Rio Grande.

O abastecimento público é um dos principais usos desses reservatórios de estudo e essa finalidade deve ser contínua. Como esses reservatórios são urbanos e a sua qualidade de funcionamento pode ser refletida pelas atividades desenvolvidas em seu entorno, o monitoramento dos sedimentos torna-se indispensável para garantir essa utilização nas atividades de subsistência diária.

O sedimento nos corpos hídricos é a região onde ocorre a absorção ou liberação de diversas substâncias (ZHU et al., 2017), por esse motivo é considerado uma importante ferramenta para estudos paleolimnológicos, os quais tem por objetivo promover uma reconstrução histórica natural ou de contaminação antrópicos do ambiente.

A CETESB, avalia a qualidade do sedimento superficial por três principais linhas de evidência, que são: a contaminação química, a comunidade bentônica e toxicidade. E desde 2014 tem sido realizado análises de metais em perfil sedimentar do rio Paraíba do Sul e dos reservatórios Broa e Bariri. O objetivo dessa análise em perfil é avaliar a distribuição dos metais e correlacionar o perfil obtido com o histórico de uso e ocupação do solo e, conseqüentemente, com potenciais contribuições antrópicas (CETESB, 2018). Então, nosso estudo se diferencia nas análises de

pigmentos fósseis, proporcionando informações que possibilitam a compreensão da comunidade fitoplanctônica existente nesses ecossistemas.

Através da análise paleolimnológica, este trabalho busca contribuir para o cenário brasileiro incluindo dados desde a época da construção dos reservatórios até o ano de 2015. Integra um subsídio com dados de metais (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe), nutrientes (fósforo e nitrogênio) e matéria orgânica para as áreas de estudo (reservatórios do Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá e Atibainha). Os dados pioneiros sobre os bioindicadores, pigmentos fotossintéticos (clorofila-a, betacaroteno, fucoxantina, luteína e zeaxantina) em sedimentos, auxiliará na avaliação da qualidade do sedimento, bem como na avaliação da qualidade de água, contribuindo então com a gestão de recursos hídricos.

CAPÍTULO 2 - GEOCRONOLOGIA E CONTAMINAÇÃO POR METAIS

RESUMO

Apesar do registro de contaminação há carência em informações relacionadas a uma série longa de dados, por isso a investigação de metais em sedimentos associados à geocronologia é capaz de observar o histórico da acumulação de metais que ocorreu ao longo do tempo por consequência de atividades do homem ou processos ambientais naturais. Este capítulo mostra o estudo de sete reservatórios do estado de São Paulo: Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá e Atibainha, com o objetivo de: 1) estabelecer valores de referência para os metais Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al; e 2) investigar a qualidade dos sedimentos dos reservatórios através do histórico de acumulação desses metais, através da geocronologia com ^{210}Pb e do fator enriquecimento. Para avaliar o nível de contaminação dos sedimentos por metais ao longo do tempo os dados foram comparados a valores de referência regionais e submetidos à aplicação de índices reconhecidos pela comunidade científica como o Fator de Enriquecimento (FE) e o Pollution Index Load (PLI). Para avaliar o risco ecológico foram utilizados: o Índice de Risco Ecológico Potencial (RI) e o Valor Guia de Qualidade do Sedimento (VGQS) TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). Foram estabelecidas condições de referências para todos os metais nas áreas amostradas e os índices ecológicos FE, PLI e RI não apresentaram sinais de contaminação antrópica significativos. Somente para o reservatório Rio Grande apresentou aumento para metais associados direta (Mn) e indiretamente (Cu) ao lançamento de efluentes e aplicação de sulfato de sódio no tratamento de água. Os valores dos metais encontrados em todas as áreas de estudo podem ser utilizados para futuras pesquisas na região e também orientar uma gestão de recursos hídricos. Os índices auxiliam na determinação de possíveis eventos de toxicidade. Entretanto, é de comum entendimento a importância da avaliação e monitoramento desses ecossistemas.

Palavras-chave: reservatório, sedimento, geocronologia, metais.

ABSTRACT

Despite the record of contamination there is a lack of information related to a long series of data, so the investigation of metals in sediments associated with geochronology is able to observe the history of the accumulation of metals that occurred over time as a consequence of human activities or natural environmental processes. This chapter shows the study of seven reservoirs in the state of São Paulo/Brazil: Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá and Atibainha, with the objective of: 1) establishing reference values for metals Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe and Al; and 2) to investigate the sediment quality of the reservoirs through the accumulation history of these metals, through ^{210}Pb geochronology and the enrichment factor. To evaluate the level of contamination of sediments by metals over time, the data were compared to regional reference values and submitted to the application of indices recognized by the scientific community as the Enrichment Factor (FE) and Pollution Index Load (PLI). In order to evaluate the ecological risk, the Potential Ecological Risk Index (IR) and the Sediment Quality Guideline (VGQS) were used (Threshold Effect Level) and PEL (Probable Effect Level). Reference conditions were established for all metals in the sampled areas and the ecological indices FE, PLI and RI showed no signs of significant anthropogenic contamination. Only for the Rio Grande reservoir was an increase for metals associated directly (Mn) and indirectly (Cu) to the discharge of effluents and application of CuSO_4 in the treatment of water. The values of the metals found in all study areas can be used for future investigations in the region and also guide a management of water resources. The indices helped to determine possible toxicity events. However, the importance of the evaluation and monitoring of these ecosystems is a common understanding.

Key words: reservoir, sediment, geochronology, metals.

1. INTRODUÇÃO

A aglomeração urbana aumenta a incidência de todos os tipos de poluição, ar, água ou solo e é através da circulação atmosférica que acontece o transporte de partículas e deposição no meio ambiente (LI et al., 2013; MEJÍA et al., 2013). Com o aumento da industrialização a necessidade dos metais foi aumentada e como consequência o potencial de contaminação da água e do solo (HUANG et al., 2009). Décadas de atividades industriais e agrícolas tradicionais levaram à poluição de vários metais devido a fertilizantes, adubos e produtos químicos (incluindo fungicidas, pesticidas e herbicidas) aplicados à agricultura (ZHU et al., 2017).

Os metais são considerados importantes poluentes ambientais que podem causar efeitos diversos dependendo da sua concentração na água ou sedimento. Quando o metal adentra o ecossistema aquático, ele pode rapidamente desaparecer na coluna d'água pela diluição causada pela água, mas também pode precipitar nos sedimentos e permanecer até que outro agente provoque a liberação para a coluna d'água. A transferência desses metais entre a interface água-sedimento pode ser influenciada, entre outros, pela bioturbação, estratificação e desestratificação da coluna de água, presença de nutrientes e quantidade de oxigênio (SUPERVILLE et al., 2015; ZHANG et al., 2016a; HE et al., 2017).

As concentrações naturais dos metais dependem das características geológicas das áreas de estudo. Os reservatórios tropicais apresentam altas concentrações principalmente de Fe e Al (ALLEONI; CAMARGO, 1995). Entretanto, alguns metais como o Fe, Al e Mn normalmente podem ser decorrentes dos processos intempéricos de minerais formadores de rocha (CAETANO et al., 2003; DE JONGE et al., 2009). O Mn está associado ao aumento dos processos erosivos e ao lançamento de efluentes e ao consequente aumento das taxas de sedimentação (CARDOSO-SILVA et al., 2016). A poluição por sua vez muitas vezes é associada a atividades antrópicas (DUNG et al., 2013).

O perfil sedimentar proporciona uma avaliação temporal do potencial de contaminação dos ambientes aquáticos e está sendo cada vez mais utilizado para avaliação de qualidade em ecossistemas, pois registram condições históricas que nem sempre são detectáveis na coluna d'água (HUANG et al., 2009; FRANKLIN et al., 2016). Para diferenciação das concentrações naturais e antrópicas dos metais nos

meios ambientais e uma avaliação minuciosa da poluição na região estudada seja mais detalhada, algumas metodologias são utilizadas pela comunidade científica, em relação à análise de sedimentos, entre elas: 1) o estabelecimento dos valores de referência na região é possível prever o quanto um ambiente está contaminado (FUKUE, 2006); 2) comparações com valores guia de qualidade de sedimento do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) (1999), ISQG (Interim Sediment Quality Guideline) ou TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) que podem presumir sobre a toxicidade dos metais; 3) o fator de enriquecimento (FE) que possibilita identificar se existe processo de enriquecimento de metais e sugerir se a fonte para estes elementos é antrópica ou natural (DEVASA-REY et al., 2011); 4) o índice de carga poluidora (PLI) que tem a função de avaliar o grau de poluição de metais (TOMLINSON et al., 1980); 5) o índice de risco ecológico (RI), que é frequentemente aplicado no intuito de calcular o risco ecológico de um dado contaminante (HAKANSON, 1980). Para uma avaliação mais ampla, quando associado à caracterização do sedimento e a quantificação de metais em sedimentos a geocronologia é extremamente importante para a gestão ambiental.

Dentre as técnicas existentes na geocronologia para datação do perfil sedimentar, do ponto de vista analítico, a concentração total de ^{210}Pb nos sedimentos é geralmente determinada por: espectrometria de raios gama (linha de 46,5 keV), espectrometria de partículas alfa, através de seu radionuclídeo “filho” quando o equilíbrio é garantido, ou menos comumente cintilação líquida e contagem beta (SANCHEZ-CABEZA; RUIZ-FERNÁNDEZ, 2012). Cada técnica tem suas próprias vantagens e a escolha de técnicas pode influenciar particularmente a precisão da radiocronologia.

O uso de espectrometria alfa para datação de ^{210}Pb pressupõe que o ^{210}Po - ^{210}Pb está em equilíbrio isotópico para obter a atividade de ^{210}Pb através da medição da atividade de ^{210}Po . Em alguns casos, os sedimentos superficiais podem ser enriquecidos em ^{210}Po devido à sua maior taxa de eliminação e, portanto, falta o equilíbrio necessário (EAKINS; MORRISON, 1978). Para evitar este problema, as amostras são armazenadas por várias semi-vidas de ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ dias). A espectrometria de partículas alfa baseia-se em um processo de separação demorado, mas, por outro lado, é um método experimental de alto rendimento que permite

analisar várias amostras de sedimentos simultaneamente, dobrando pelo menos a capacidade de uma única espectroscopia de raios gama sistema.

O método de espectrometria de raios gama permite a análise não-destrutiva de vários radionuclídeos emissores de gama simultaneamente em uma única amostra. Sem procedimento de separação química, o método é mais fácil do que o método de espectrometria de partículas alfa. No entanto, com exceção de alguns detectores de germânio de alta pureza, grandes tamanhos de amostra (20-50 g) e altos erros de medição acompanham esta técnica. Usando a técnica de gama também existe a possibilidade de um erro conectado à auto-absorção (CUTSHALL et al., 1983) e existe uma exigência de calibrações de eficiência demoradas (APPLEBY, 2001). Além disso, os detectores de raios gama são mais caros do que os detectores de partículas alfa.

As datações a partir do ^{210}Pb são as mais aplicadas para sedimentos recentes, com período de até 150 anos. Mediante a datação do sedimento pode-se também estabelecer condições de referência para os metais uma vez que é possível analisar períodos que antecedem a deposição de materiais de origem antrópica (CHOEN, 2003; NASCIMENTO & MOZETO, 2008).

Diante do exposto, através da quantificação dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe presentes no testemunho sedimentar coletado nas áreas da barragem dos reservatórios, este estudo estabelece condições de referências basais, descreve o histórico de contaminação desses elementos no fator enriquecimento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do estudo é estabelecer as concentrações basais para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe para sete reservatórios do estado de São Paulo: Broa (Br), Barra Bonita (BB), Salto Grande (SG), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA), Rio Grande (RG) e Atibainha (ATI) através de uma abordagem paleolimnológica e investigar a qualidade dos sedimentos das represas citadas através do histórico da acumulação destes metais, baseando-se no fator de enriquecimento

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Estabelecer valores de referências basais para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe.
- 2) Caracterização do testemunho sedimentar quanto à matéria orgânica.
- 3) Geocronologia a partir da datação por ^{210}Pb .
- 4) Determinação da qualidade dos sedimentos a partir dos índices: Fator de enriquecimento (FE) e o Pollution Index Load (PLI).
- 5) Avaliação do risco ecológico através do Índice de Risco Ecológico Potencial (RI) e o Valor Guia de Qualidade do Sedimento (VGQS) TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level).
- 6) Verificar a heterogeneidade intra reservatórios.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram amostrados sedimentos em perfil, nas regiões da barragem dos reservatórios: ITU, RG, Br, SG, BB, IGA e ATI. Os pontos foram georeferenciados com sistema de coordenadas UTM, Datum Sad69 e meridiano central 45°00, por GPS modelo Garmin Oregon modelo 450 (Tabela 2). Em cada ponto amostrado foi lançado um coletor cilíndrico do tipo Ambühl e Bühner (AMBÜHL e BÜHRER, 1975). Em cada testemunho coletado, o sedimento foi fatiado com espátula plástica a cada 2 cm e armazenado em potes plásticos esterilizados do tipo coletor universal até o processamento das amostras em laboratório. No sentido topo-base, cada fatia do testemunho foi numerada em ordem crescente. A média dos testemunhos para os reservatórios ITU, RG, Br, SG, BB, IGA e ATI apresentou 26, 22, 28, 16, 18 e 20 centímetros de comprimento respectivamente. A partir do fatiamento foram secos à 50 °C em estufa de aeração. Após os sedimentos foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo de vidro.

3.2 Geocronologia e Taxa de Sedimentação

O método geocronológico do chumbo-210 (^{210}Pb) foi aplicado no estudo da taxa de sedimentação (TS) e na cronologia dos sedimentos. Este método se destaca principalmente por ser de rápida execução, pela eficácia, e pelo baixo custo operacional. Entre 10 e 15 g de sedimento de cada amostra foram destinados ao laboratório multiusuários da Universidade de Valência (Espanha) e foram analisadas espectrometria alfa e o uso do modelo CRS. As taxas de sedimentação foram expressas em centímetros po ano (cm.ano^{-1}).

3.3 Caracterização do Sedimento

Para análise da textura do sedimento as amostras foram digeridas em H_2O_2 e em seguida foram analisadas por meio do método de difração a laser. O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado por método de ignição, o qual pressupõe a queima da matéria orgânica em mufla a 550 °C (modificado de MEGURO, 2000). A caracterização do sedimento foi expressa em porcentagem (%).

3.4 Metais

As amostras para a determinação de metais pseudo-totais foram preparadas de acordo com o método 3050B da US EPA da série SW-846 (US EPA, 1996) para analisar os metais Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn e os elementos conservativos Al e Fe. Este método é uma digestão ácida muito forte capaz de dissolver quase todos os elementos que poderiam se tornar ambientalmente disponíveis. Após serem processadas, as amostras foram armazenadas a 4°C antes da análise em duplicata. Os metais foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um instrumento Agilent Model 720.

Foram utilizados reagentes de grau analítico (Merck e Sigma-Aldrich) em ambos os conjuntos de análises. Todos os produtos de vidro e equipamentos utilizados para armazenamento e processamento de amostras para análise de metais foram deixados em 10% de ácido nítrico por pelo menos 24 h, seguido de enxague com água ultrapura.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados respectivamente com base nas equações (1) e (2) (Tabela 2):

$$LD = \frac{SD \times 3}{a} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{SD \times 10}{a} \quad (2)$$

Onde LD é o limite de detecção, LQ é o limite de quantificação, SD é o desvio padrão obtido pela leitura de dez brancos e 'a' é o coeficiente de correlação linear obtido na curva de calibração de cada metal analisado, de acordo com recomendações de ANÔNIMO (1978).

Tabela 2. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para metais do presente estudo em mg L⁻¹.

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

A recuperação analítica (RA) foi avaliada a partir de soluções fortificadas (2% HNO₃ + solução padrão SpecSol® G16V 100 mg.L⁻¹ de metais para leitura em ICP e calculada de acordo com a equação (3) (Tabela 3):

$$RA = \frac{C}{RC} \times 100 \quad (3)$$

Onde C é a concentração lida e RC é a concentração de referência.

Utilizou-se como critério de aceite dos resultados valores entre 75 e 125% (SOARES, 2012). As taxas de recuperação dos metais variaram entre 90% e 117%. Os valores de referência basal para todos os metais foram calculados com base na média das três últimas camadas do testemunho sedimentar. Os teores de metais foram expressos em miligrama por quilo de sedimento (mg.kg⁻¹).

Tabela 3. Recuperação analítica (%) a partir da leitura de soluções 0,10; 0,15; 0,50 e 1,00 mg L⁻¹ e valor de R² das curvas analíticas.

Metal	RA 0,10	RA 0,25	RA 0,50	RA 1,00	R²
Al	112,63	110,63	110,62	109,33	0,9997
As	99,39	96,52	79,52	82,94	0,9999
Cr	105,65	101,47	88,49	86,53	0,9962
Cu	105,56	101,27	89,67	90,29	0,9991
Fe	119,01	116,90	116,81	115,54	0,9965
Mn	98,29	94,71	84,99	80,05	0,9999
Ni	115,15	108,54	104,83	101,56	0,9999
Pb	109,41	100,56	82,23	80,77	0,9985
Zn	147,90	100,14	84,52	79,80	0,9999

3.5 Análise dos Resultados de Metais

3.5.1 Normalização dos Dados e Valores de Referência Regional

A normalização dos dados é um processo utilizado para detectar e quantificar concentrações irregulares dos metais permitindo a comparabilidade dos dados. Os dados dos teores de metais foram normalizados com base nas concentrações de alumínio médio basal. Esse elemento foi escolhido pois é considerado um material inerte e conservativo, presente na fração mais fina do sedimento (ALOUPI; ANGELIDIS, 2001; LUOMA; RAINBOW, 2008).

Os valores de referência basal para todos os metais foram calculados com base na média das três últimas camadas do testemunho sedimentar de cada reservatório. Foram realizadas análises comparativas com a média dos valores de referência regional da bacia hidrográfica do rio Tietê (VRRT) estabelecidas por Nascimento & Mozeto (2008) e os valores basais na área da barragem de cada reservatório (Tabela 4).

Tabela 4. Valores basais na área da barragem de cada reservatório para os metais Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al (mg.kg^{-1}) e a média dos valores de referência regional da bacia hidrográfica do rio Tietê (VRRT) estabelecidas por Nascimento & Mozeto (2008). * metais não analisados.

	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Al
VRIGA	16	44	12	24	59	332	51167	46570
VRATI	5	9	2	6	19	13	12348	13984
VRSG	51	42	22	20	84	143	37728	43138
VRRG	67	57	14	41	141	177	48166	33616
VRBB	51	34	41	16	78	2422	44601	36051
VRITU	19	31	7	25	40	584	43492	42896
VRBr	32	25	12	13	41	117	54990	53773
VRRT	52	76	39	42	90	*	*	*

3.5.2 Valores Guia de Qualidade de Sedimento (VGQS)

Foram realizadas análises comparativas com valores guia de qualidade de sedimento da CCME (1999), ISQG (Interim Sediment Quality Guideline) ou TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). A toxicidade é improvável quando as concentrações dos metais estão abaixo de ISQG/TEL, a toxicidade é incerta quando estão entre ISQG/TEL e PEL e a toxicidade é provável quando estão acima de PEL (Tabela 5).

Tabela 5. Valores guia de qualidade de sedimento estabelecidos pelo CCME (1999), ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) e PEL (Probable Effect Level).

Metais	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
TEL/ISQG	0,6	37,3	35,7	18,0	35,0	123,0
PEL	3,5	90,0	197,0	36,0	91,3	315,0

3.5.3 Fator de enriquecimento e índices de poluição e risco ecológico:

O fator de enriquecimento (FE) pode identificar se existe processo de enriquecimento de metais e sugerir se a fonte para estes elementos é antrópica ou natural (DEVASA-REY et al., 2011). O fator de enriquecimento foi calculado de acordo com a equação (4):

$$FE = \frac{(Me/EI)}{(Mer/Elr)} \quad (4)$$

Onde (Me/EI) é a razão entre o metal analisado e a concentração do elemento conservativo na amostra e (Mer/Elr) é a razão entre o valor de referência regional (Mer) do metal analisado e do elemento conservativo (Elr) (SUTHERLAND, 2000), nesse estudo o elemento Al.

O índice de carga poluidora (PLI) tem a função de avaliar o grau de poluição de metais no sedimento (TOMLINSON et al., 1980) e é calculado segundo a equação (5):

$$PLI = (Cf\ 1 \times Cf\ 2 \times Cf\ n)^{1/n} \quad (5)$$

Onde Cf é a relação da concentração do metal de interesse pelo seu respectivo valor de *background*.

O índice de risco ecológico (RI) proposto por Hakanson (1980) é frequentemente aplicado pela comunidade científica no intuito de calcular o risco ecológico de um dado contaminante. O RI é calculado de acordo com as equações (6) e (7):

$$Ei = \frac{(Ti \times Ci)}{C0} \quad (6)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n Ei \quad (7)$$

Onde Ei é o risco ecológico associado a determinado contaminante e Ti é o fator de resposta tóxica para uma dada substância (i.e. As= 10, Pb, Cu e Ni = 5; Cr= 2; Zn= 1) (Hakanson,1980). Ci representa o conteúdo de metal nos sedimentos, e C0 é o valor de referência para o mesmo metal.

A Tabela 6 apresenta a classificação dos índices aplicados e as respectivas informações a respeito de cada classe.

Tabela 6. Valores e informações para os índices: Fator de enriquecimento (FE), Índice de Carga Poluidora (PLI) e Índice de Risco Ecológico (RI).

FE	Enriquecimento	PLI	Contaminação	RI	Intensidade
<2	Ausente	>1	Presente	<150	Baixo
$2 \leq FE < 5$	Moderado	<1	Ausente	$150 \leq RI < 300$	Moderado
$5 \leq FE < 20$	Considerável			$300 \leq RI < 600$	Considerável
$20 \leq FE < 40$	Alto			>600	Muito Alto
>40	Muito Alto				

3.6 Análise Estatística

Os dados foram padronizados e analisados por técnicas da estatística descritiva e multivariadas. Foi realizada uma análise de agrupamento, Cluster, para determinar as diferenças entre os períodos datados dos testemunhos sedimentares utilizando o método Ward. A ACP (Análise de Componentes Principais) foi aplicada com base numa matriz de correlações (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998) para avaliar a heterogeneidade espacial e melhor discutir a geoquímica de todos os dados. As análises de dados foram feitas por meio do programa computacional PAST 3.0.

4. RESULTADOS

4.1 Geocronologia e Taxa de Sedimentação

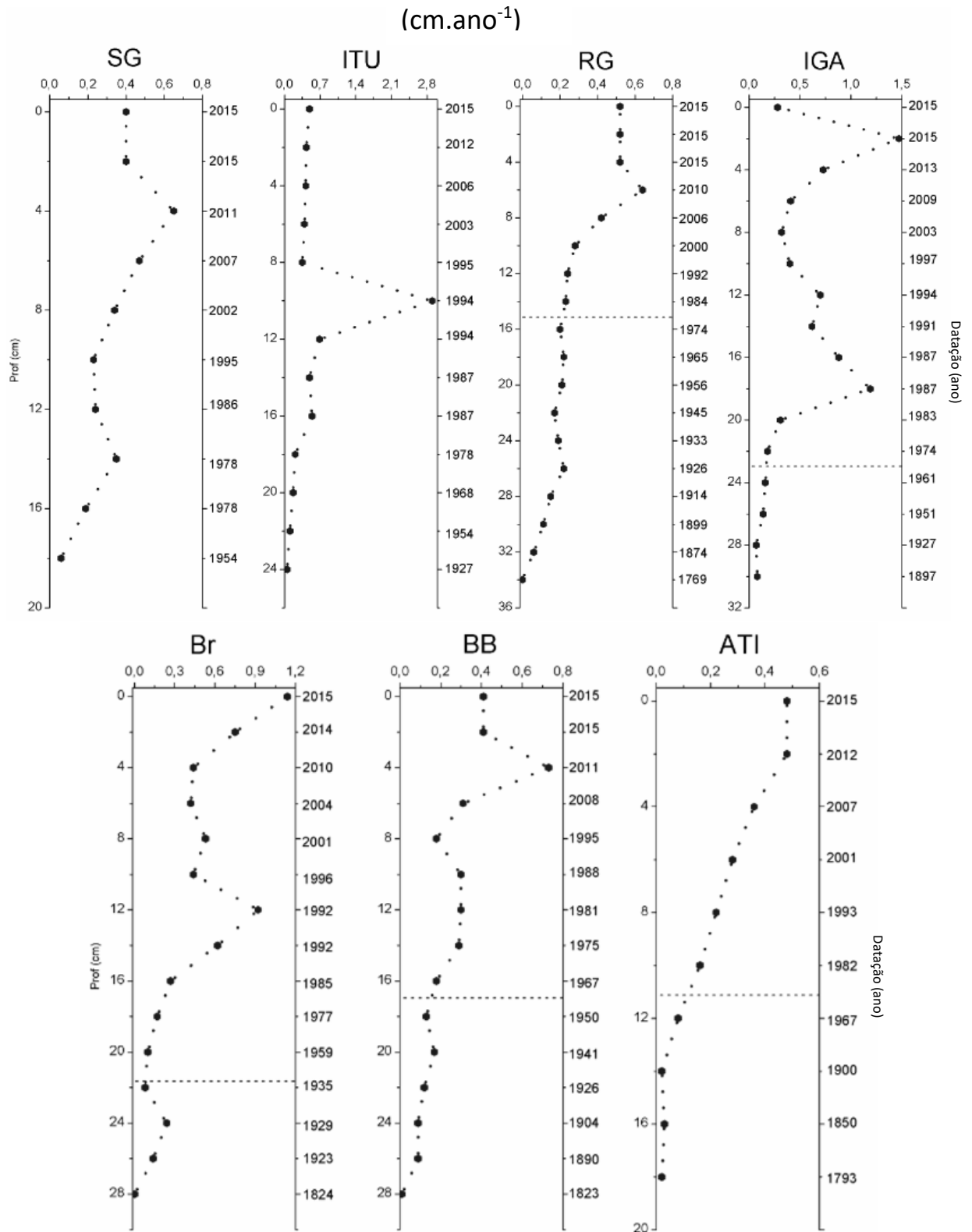
Análise do decaimento do ^{210}Pb por espectrometria alfa nos reservatórios Atibainha, Salto Grande, Barra Bonita, Broa, Itupararanga, Igaratá e Rio Grande apresentou-se adequada para fornecer informações tanto sobre as taxas de sedimentação quanto para o cálculo da datação. Os perfis sedimentares analisados abrangeram o período anterior e posterior de operação dos reservatórios, exceto para a represa de SG construída em 1949, cujo ano mais longínquo na datação foi 1954 e também para a represa de ITU construída em 1912, cujo ano mais longínquo na datação foi 1927 (Figura 3, Tabela 7).

Tabela 7. Estatística descritiva básica para taxa de sedimentação em um testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG com desvio padrão ($\pm$).

Reservatórios	Taxa de sedimentação (cm/ano)	Coefficiente de variação (%)
Br	0,53 $\pm$ 0,31	59,7
ATI	0,33 $\pm$ 0,13	40,5
SG	0,33 $\pm$ 0,16	49,3
BB	0,35 $\pm$ 0,17	47,9
ITU	0,56 $\pm$ 0,73	130,6
IGA	0,62 $\pm$ 0,40	63,4
RG	0,36 $\pm$ 0,16	44,7

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG)

As taxas de sedimentação tenderam a aumentar ao longo do tempo em todos os reservatórios amostrados, com taxas mais baixas no período anterior à operação dos mesmos. Nas represas ATI (0,33 $\pm$ 0,13 cm/ano), SG (0,33 $\pm$ 0,16 cm/ano), BB (0,35 $\pm$ 0,17 cm/ano) e RG (0,36 $\pm$ 0,16 cm/ano), apresentaram valores médios semelhantes entre si durante o período em que entraram em operação, em oposição às represas do Br, ITU e IGA cujas taxas médias de sedimentação foram mais elevadas (0,53 $\pm$ 0,31 cm/ano), (0,56 $\pm$ 0,73 cm/ano) e (0,62 $\pm$ 0,40 cm/ano), respectivamente.



Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG)

Figura 3. Taxa de sedimentação em perfil dos reservatórios datados antes e após o período de construção dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. A linha tracejada indica o ano em que o reservatório entrou em operação.

No reservatório ATI as mais elevadas taxas de sedimentação foram registradas nas camadas superficiais referentes aos anos de 2012 (0,48 cm/ano) e 2015 (0,48 cm/ano). No reservatório SG os picos de sedimentação também ocorreram nas camadas superficiais entre os anos de 2007 (0,47 cm/ano), 2011 (0,65 cm/ano) e 2015 (0,40 cm/ano). No reservatório BB os picos de sedimentação ocorreram nos anos de 2011 (0,73 cm/ano) e 2015 (0,41 cm/ano) e em RG nos anos de 2010 (0,64 cm/ano) e 2015 (0,52 cm/ano).

Para o reservatório do Br a partir do final da década de 70 a sedimentação tendeu a aumentar, com os mais elevados teores nos anos de 1992 (0,92 cm/ano), 2014 (0,75 cm/ano) e 2015 (1,14 cm/ano). Para o reservatório de ITU o que se destacou foi o mais elevado pico no ano de 1994 com sedimentação de 2,9 cm/ano. Já em IGA os mais elevados picos de sedimentação ocorreram nos anos de 1987 (1,19 cm/ano) e 2015 (1,47 cm/ano).

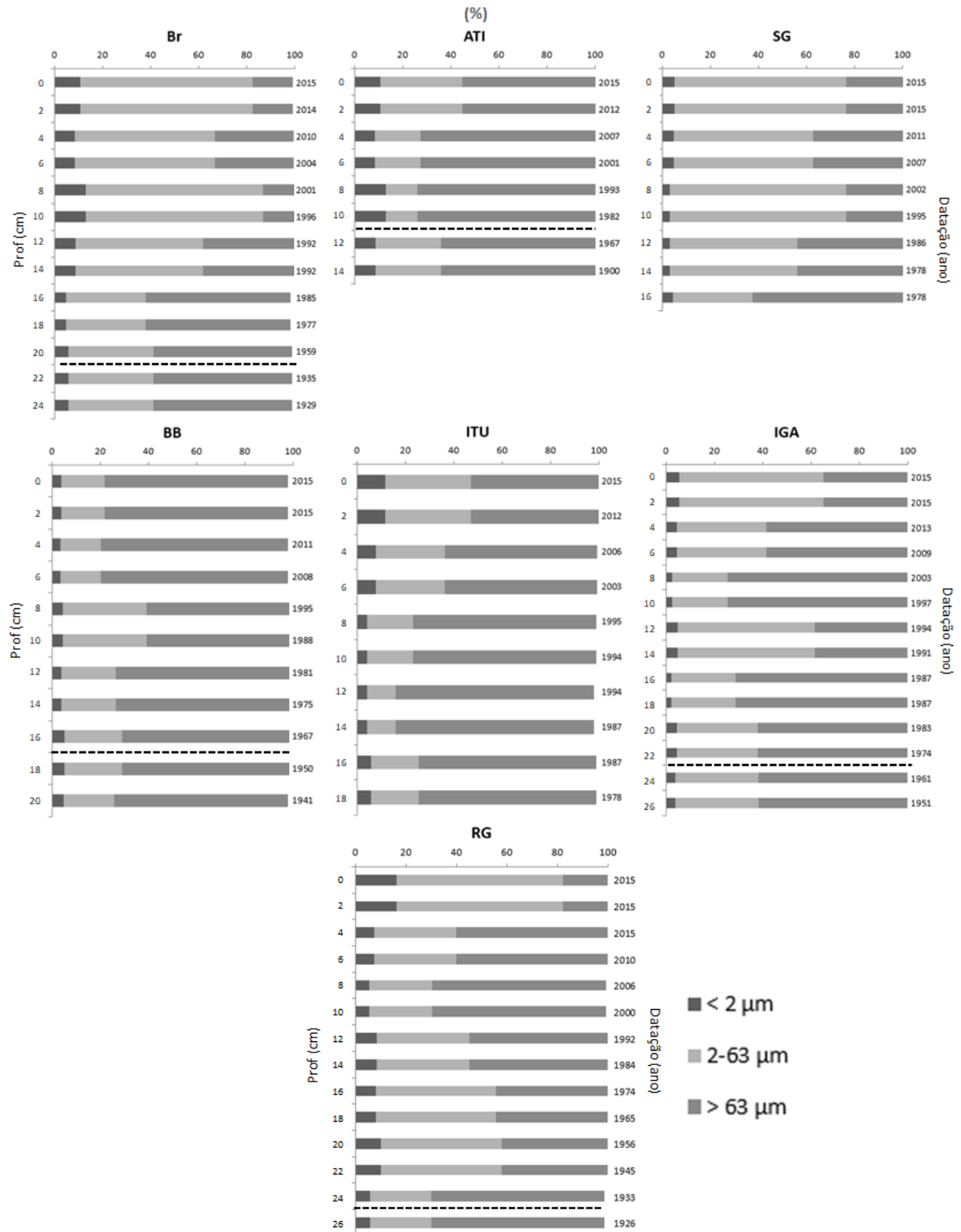
4.2 Caracterização do Sedimento

Os sedimentos coletados apresentaram coloração uniforme ao longo da coluna sedimentar e na granulometria observa-se o predomínio da fração inferior a 63 μm (argila e silte) no decorrer do perfil sedimentar de todos os reservatórios (Tabela 8, Figura 4).

Tabela 8. Valores médios para as frações granulométricas de argila, silte e areia em testemunhos sedimentar coletados nas áreas da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG.

Reservatórios	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
Br	8,3 $\pm$ 2,9	51,8 $\pm$ 16,4	39,2 $\pm$ 18,7
ATI	5,1 $\pm$ 1,7	23,3 $\pm$ 8,6	70,4 $\pm$ 9,8
SG	4,2 $\pm$ 0,8	17,6 $\pm$ 2,8	76,1 $\pm$ 3,7
BB	5,0 $\pm$ 1,5	26,0 $\pm$ 11,0	67,7 $\pm$ 11,6
ITU	6,8 $\pm$ 3,0	22,8 $\pm$ 8,7	69,4 $\pm$ 10,8
IGA	4,3 $\pm$ 1,3	40,5 $\pm$ 14,0	54,8 $\pm$ 15,1
RG	8,8 $\pm$ 3,5	40,0 $\pm$ 14,4	50,8 $\pm$ 17,4

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG)



Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG)

Figura 4. Frações granulométricas de argila, silte e argila no testemunho sedimentar dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. A linha tracejada indica o ano em que o reservatório entrou em operação.

Todos os reservatórios foram classificados como orgânicos ao longo do tempo, pois apresentaram teores de matéria orgânica superiores a 10% (ESTEVEZ, 2011). A matéria orgânica nos testemunhos sedimentares apresentou média dispersão de valores ao longo do tempo para os reservatórios ATI, SG, BB e ITU (10 a 20%). Para Broa o coeficiente de variação foi abaixo de 10%, considerada baixa, IGA alta (21,82%) e para RG variação foi acima de 30%, considerada alta (PIMENTEL-GOMES, 1985) (Tabela 9).

Tabela 9. Estatística descritiva básica para a porcentagem de matéria orgânica em testemunhos sedimentar coletados nas áreas da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

Reservatórios	$\bar{x}$	DP	CV	Máximo	Mínimo
Br	25,70	2,54	8,97	31,08	23,01
ATI	18,26	2,22	12,15	23,44	16,52
SG	20,17	2,23	11,05	23,24	17,47
BB	15,14	1,60	10,55	17,89	12,31
ITU	17,54	2,27	12,93	23,81	16,16
IGA	16,79	3,66	21,82	24,32	10,12
RG	20,61	6,29	30,51	39,47	13,12

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG)

4.3 Metais

A maioria dos metais analisados não apresentaram alterações significativas ao longo do tempo nos reservatórios sugerindo que estes corpos hídricos não estão sendo impactados significativamente por estes potenciais contaminantes (Figuras de 5 a 11) apresentando teores ao redor do valor de referência basal determinado.

Utilizar os valores da base do testemunho, desde que representativos de período não impactado, é uma das melhores maneiras de se estabelecer os valores de referência de uma área. Ao comparar os valores basais com os valores atuais, do topo do testemunho, é possível avaliar se de fato no presente há contaminação em

relação ao elemento de interesse. Além disso, há a vantagem de se utilizar os mesmos métodos de avaliação que minimizam os efeitos de se utilizar diferentes técnicas.

Na tabela 10 estão apresentados a estatística descritiva para os metais analisados em todos os reservatórios e as análises comparativas TEL e PEL. Para os reservatórios SG, ATI, ITU, Br e IGA apresentaram toxicidade provável e incerta, pois as concentrações dos metais se apresentaram abaixo de TEL e entre TEL/PEL, respectivamente. Apenas os reservatórios BB e RG apresentaram toxicidade provável para Ni e Cu respectivamente, pois suas concentrações se apresentaram acima de PEL.

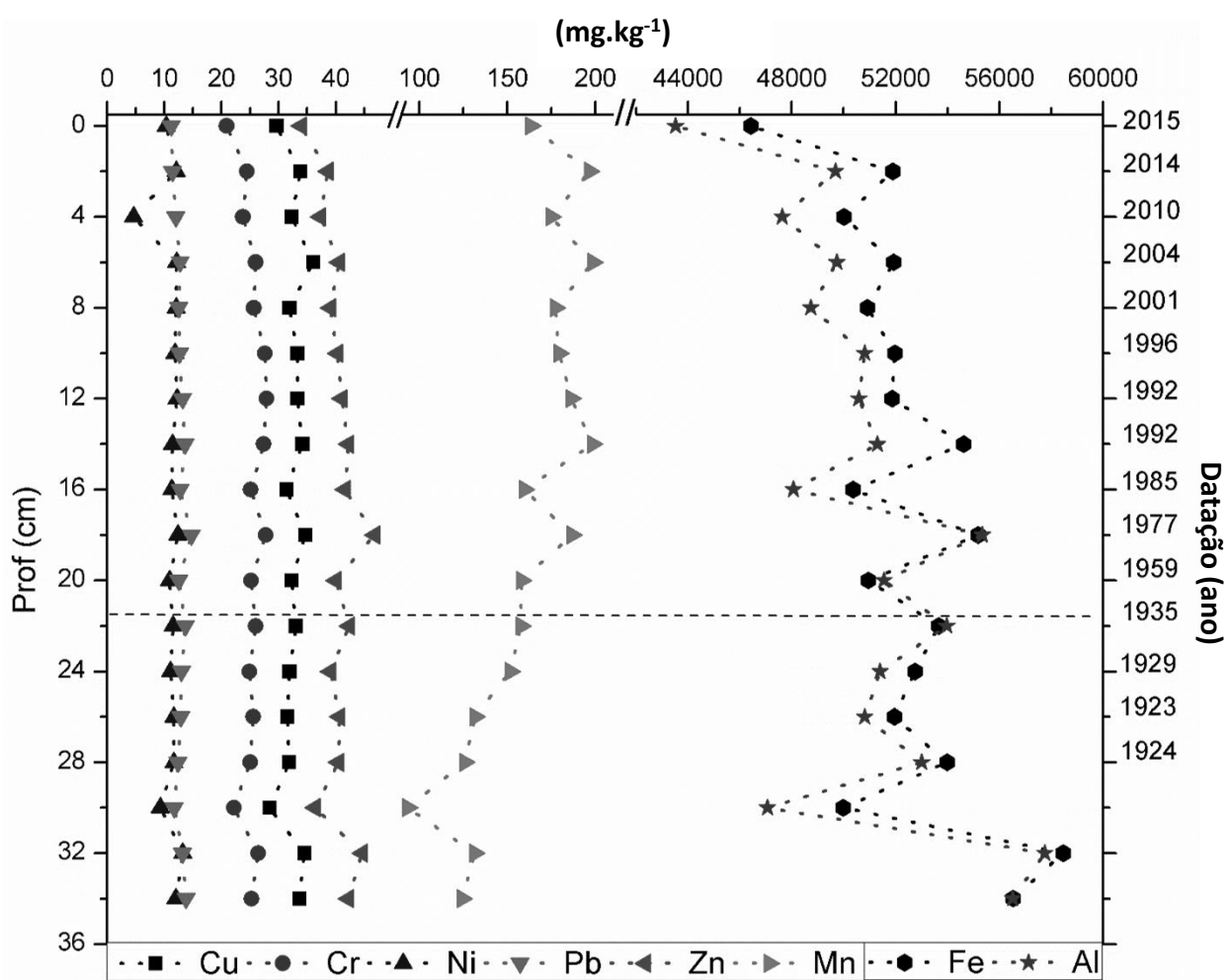


Figura 5. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1937.

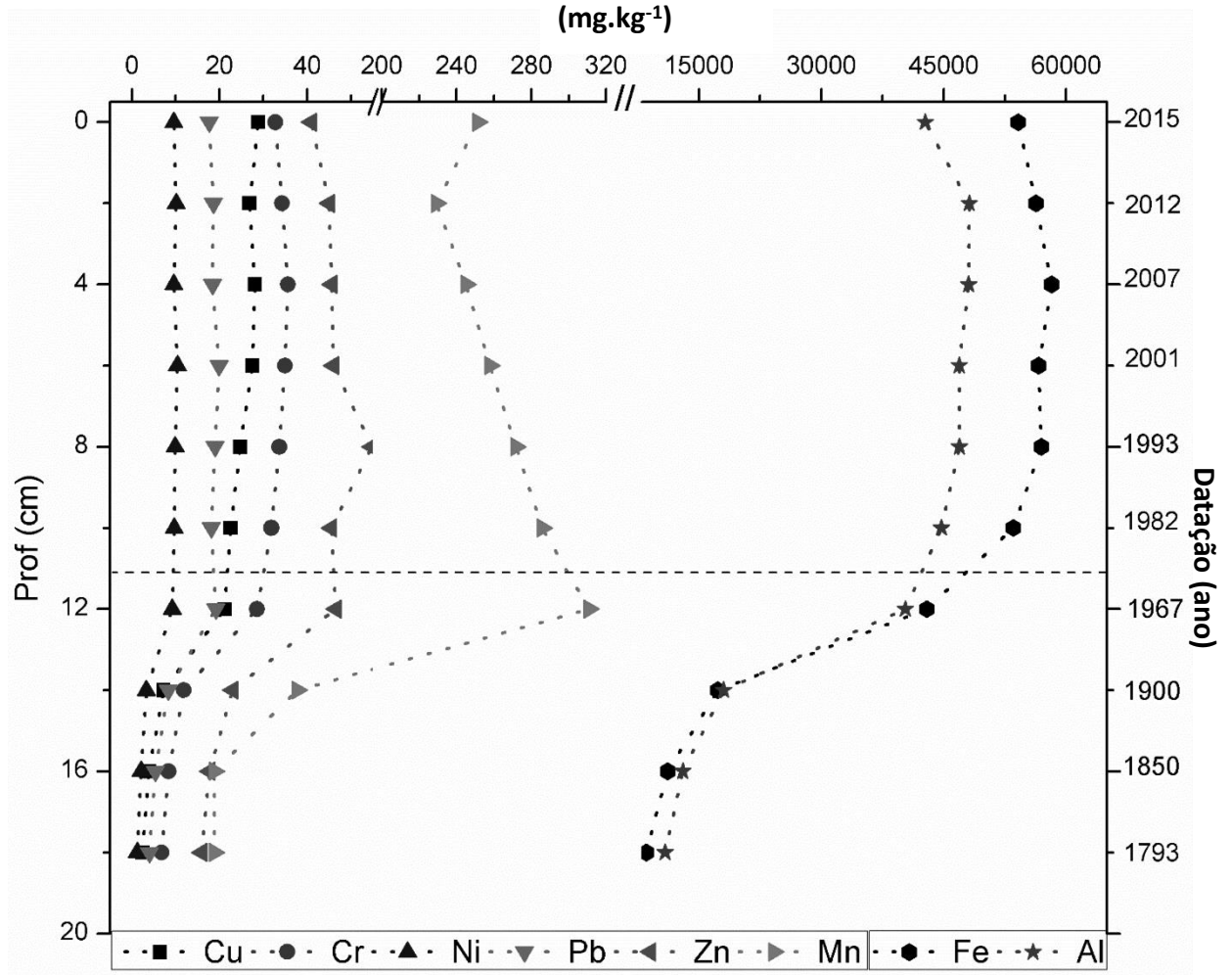


Figura 6. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1973.

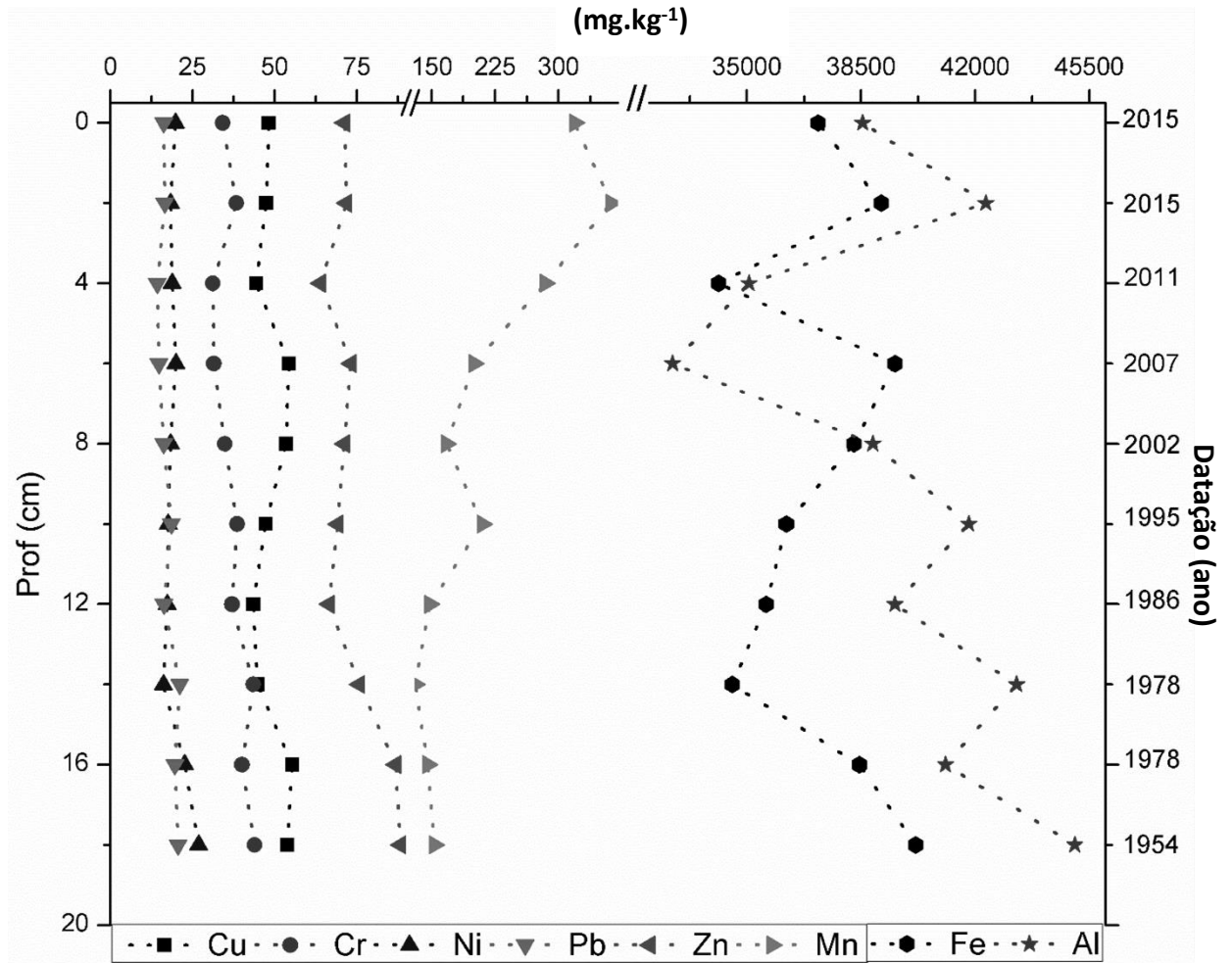


Figura 7. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.

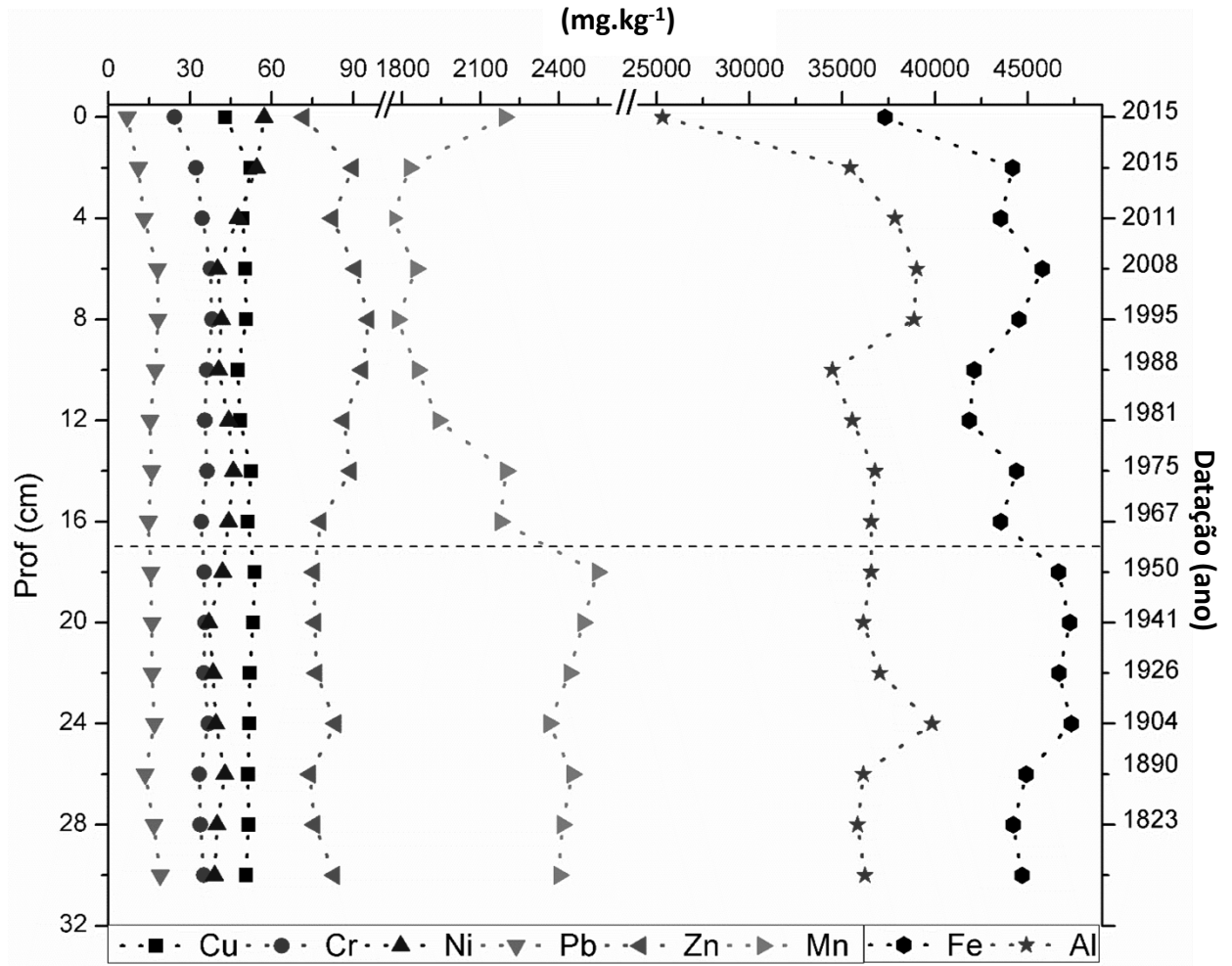


Figura 8. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório Barra Bonita entrou em operação, 1963.

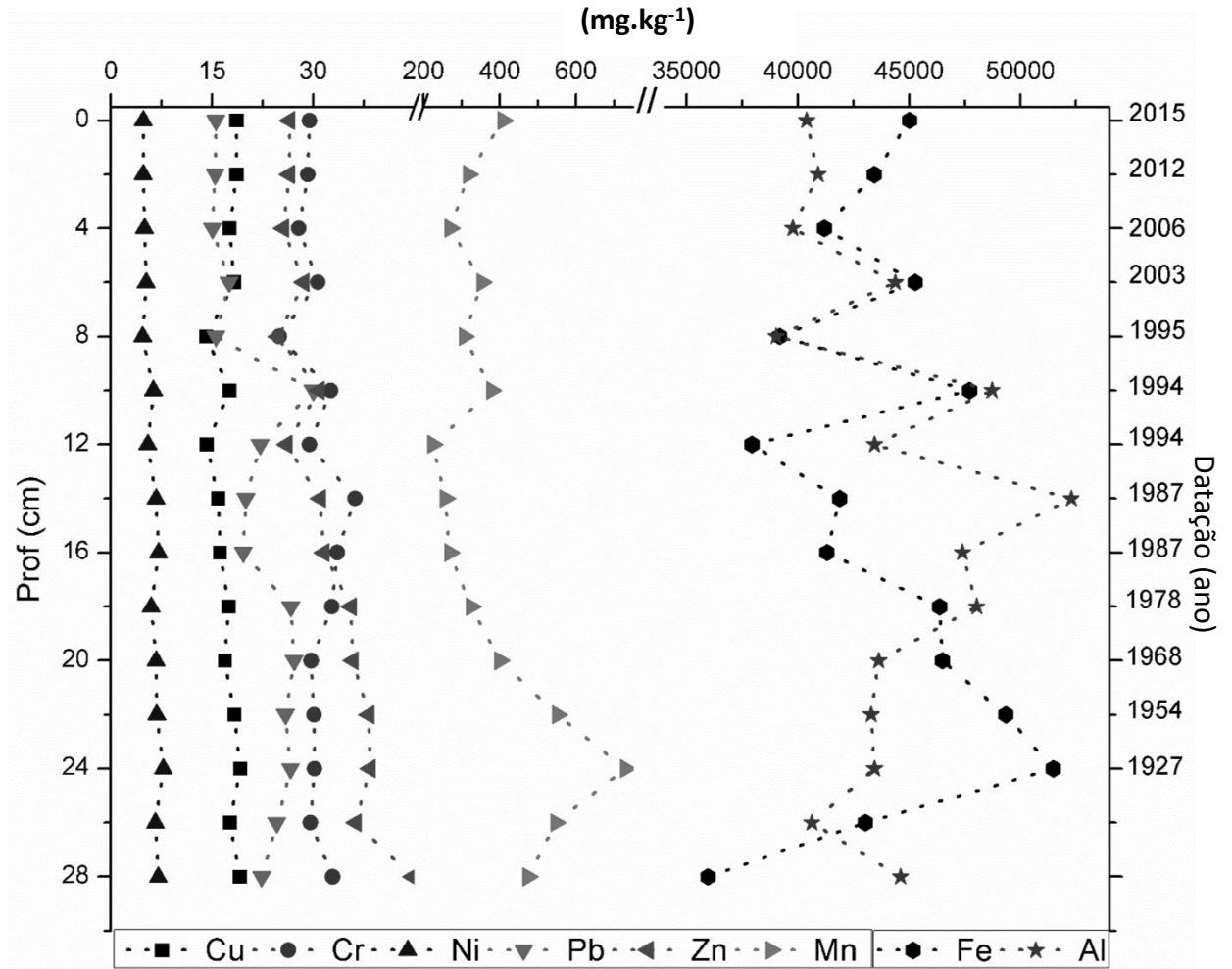


Figura 9. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga.

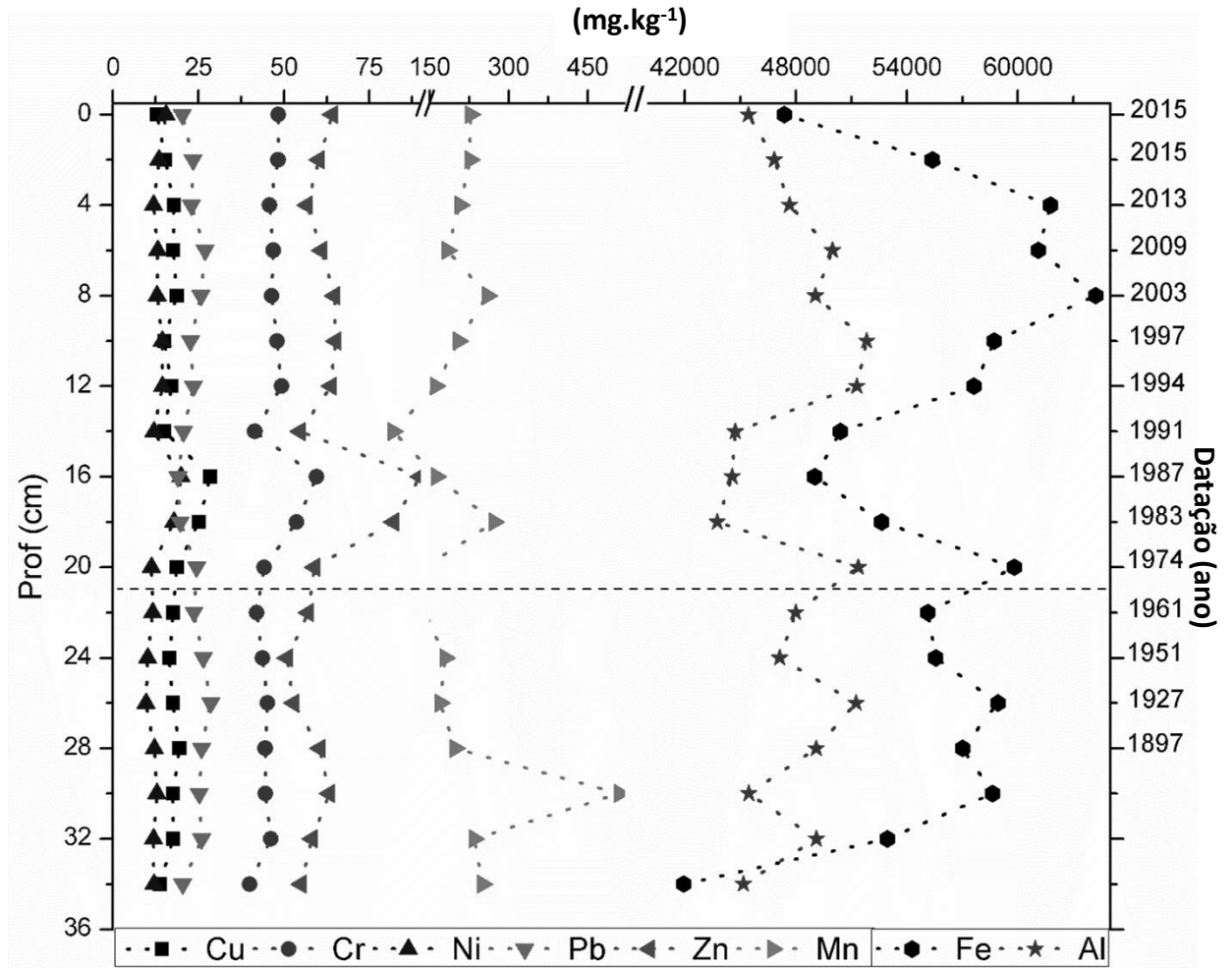


Figura 10. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1969.

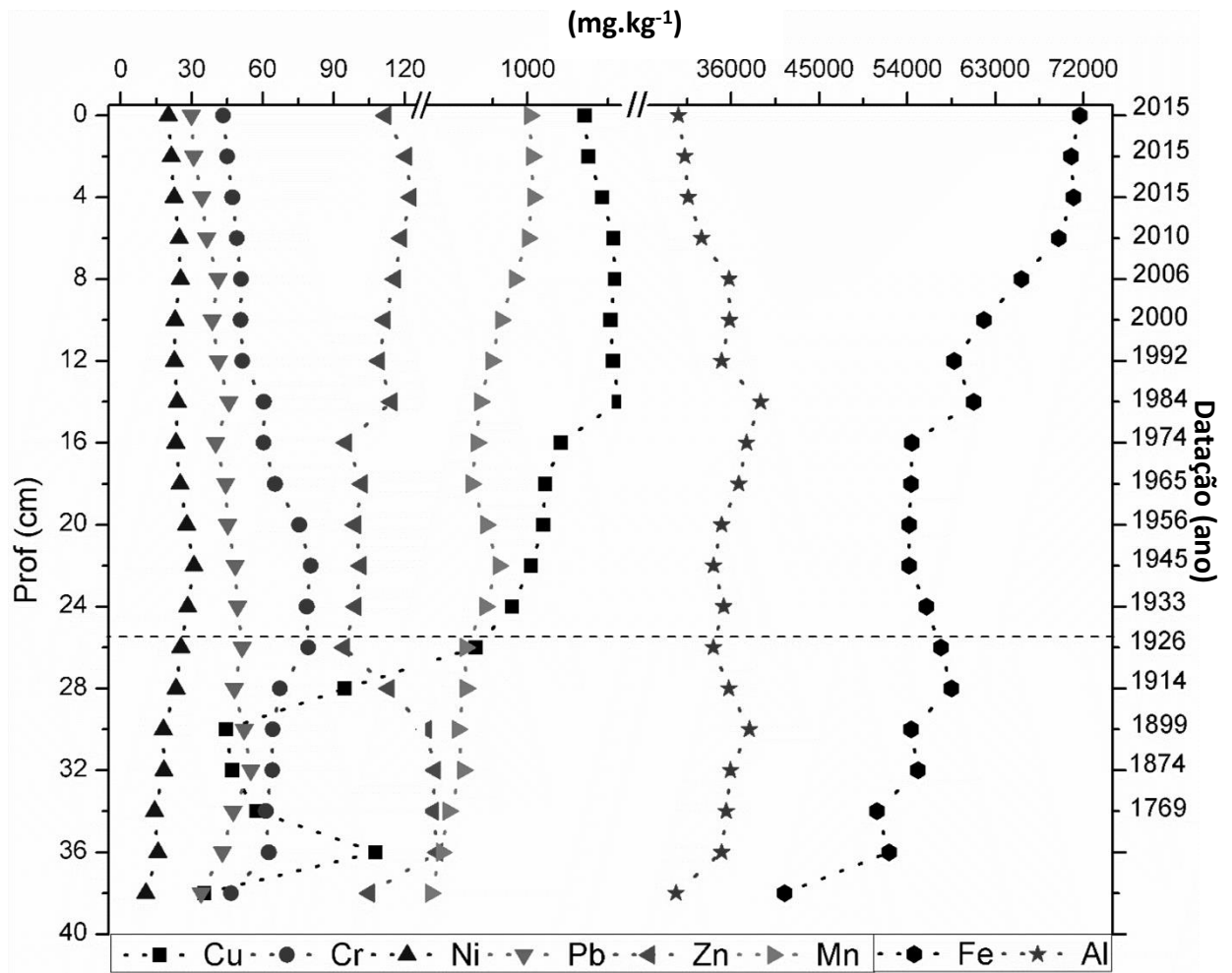


Figura 11. Concentração de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe e Al nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1927.

Tabela 10. Estatística descritiva básica para os metais nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com os VGQS. $\bar{x}$: valor da média (mg.kg^{-1}); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; Máx: valor máximo; Mín: valor mínimo; *: valor abaixo de ISQG/TEL; **: valor entre TEL/PEL; ***: valor acima de PEL.

		Metais							
Reservatórios		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Al
Br	$\bar{x}$	32,65 *	25,40 *	10,97 *	12,80 *	40,39 *	160,88	52411,36	50967,85
	DP	1,82	1,84	2,87	0,88	2,92	29,87	2741,67	3502,30
	CV	5,58	7,23	26,14	6,84	7,23	18,57	5,23	6,87
	Máx	36,06	27,93	13,24	14,75	46,77	198,73	58464,24	57748,74
	Mín	28,45	20,91	0,00	11,21	33,93	93,49	46412,23	43514,88
ATI	$\bar{x}$	19,34 *	25,87 *	7,53 *	14,86 *	38,10 *	189,01	41579,74	35975,07
	DP	10,56	11,86	3,69	6,31	13,80	124,21	20720,60	15464,97
	CV	54,60	45,83	49,06	42,44	36,21	65,71	49,83	42,99
	Máx	28,84	35,60	10,42	19,94	54,73	310,91	58213,05	48126,88
	Mín	2,42	6,77	1,27	4,01	15,94	0,00	8556,86	10868,44
SG	$\bar{x}$	49,25 **	37,32 **	19,58 **	17,45 *	73,79 *	212,02	37324,25	39828,14
	DP	4,56	4,47	3,11	2,40	7,98	81,59	2124,09	3751,61
	CV	9,26	11,97	15,89	13,76	10,82	38,48	5,69	9,42
	Máx	55,36	43,89	26,88	21,14	88,27	362,05	40176,81	45051,62
	Mín	43,50	31,18	16,14	14,29	63,90	130,59	34128,39	32721,58
BB	$\bar{x}$	50,57 **	34,59 *	43,39 ***	15,27 *	82,55 *	2168,23	44305,96	36090,64
	DP	2,62	3,12	5,63	3,02	7,52	287,15	2489,66	3213,17
	CV	5,18	9,01	12,97	19,81	9,11	13,24	5,62	8,90
	Máx	53,83	38,12	57,23	19,05	95,58	2547,23	47334,08	39836,38
	Mín	42,88	24,35	36,90	6,90	71,69	1762,33	37299,50	25306,59
ITU	$\bar{x}$	17,33 *	30,61 *	6,08 *	21,62 *	32,02 *	387,62	43707,45	43999,95
	DP	1,59	2,67	1,00	5,05	5,93	137,69	4284,92	3752,98
	CV	9,15	8,71	16,41	23,37	18,51	35,52	9,80	8,53
	Máx	19,17	36,18	7,79	30,01	44,72	729,57	51484,99	52292,41
	Mín	14,17	24,98	4,71	15,09	24,76	223,79	35958,12	39027,62
IGA	$\bar{x}$	17,84 *	46,55 **	13,13 *	23,60 *	62,13 *	210,60	55450,94	47867,85
	DP	3,72	4,53	2,55	2,77	9,66	89,72	5617,27	2641,25
	CV	20,87	9,74	19,44	11,76	15,56	42,60	10,13	5,52
	Máx	28,41	59,52	19,86	28,55	89,72	509,66	64199,19	51827,47
	Mín	12,83	39,93	9,62	18,97	50,91	81,94	41930,22	43750,21
RG	$\bar{x}$	2323,30 ***	60,16 **	22,26 **	42,81 **	117,00 *	510,52	58643,98	34767,71
	DP	2321,56	11,89	4,93	7,18	20,45	319,66	7816,03	2382,27
	CV	99,93	19,77	22,17	16,77	17,48	62,61	13,33	6,85
	Máx	6182,98	80,22	31,00	54,95	166,55	1114,58	71616,78	38989,73
	Mín	35,39	43,26	10,62	29,85	94,27	144,32	41475,69	30337,75

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG).

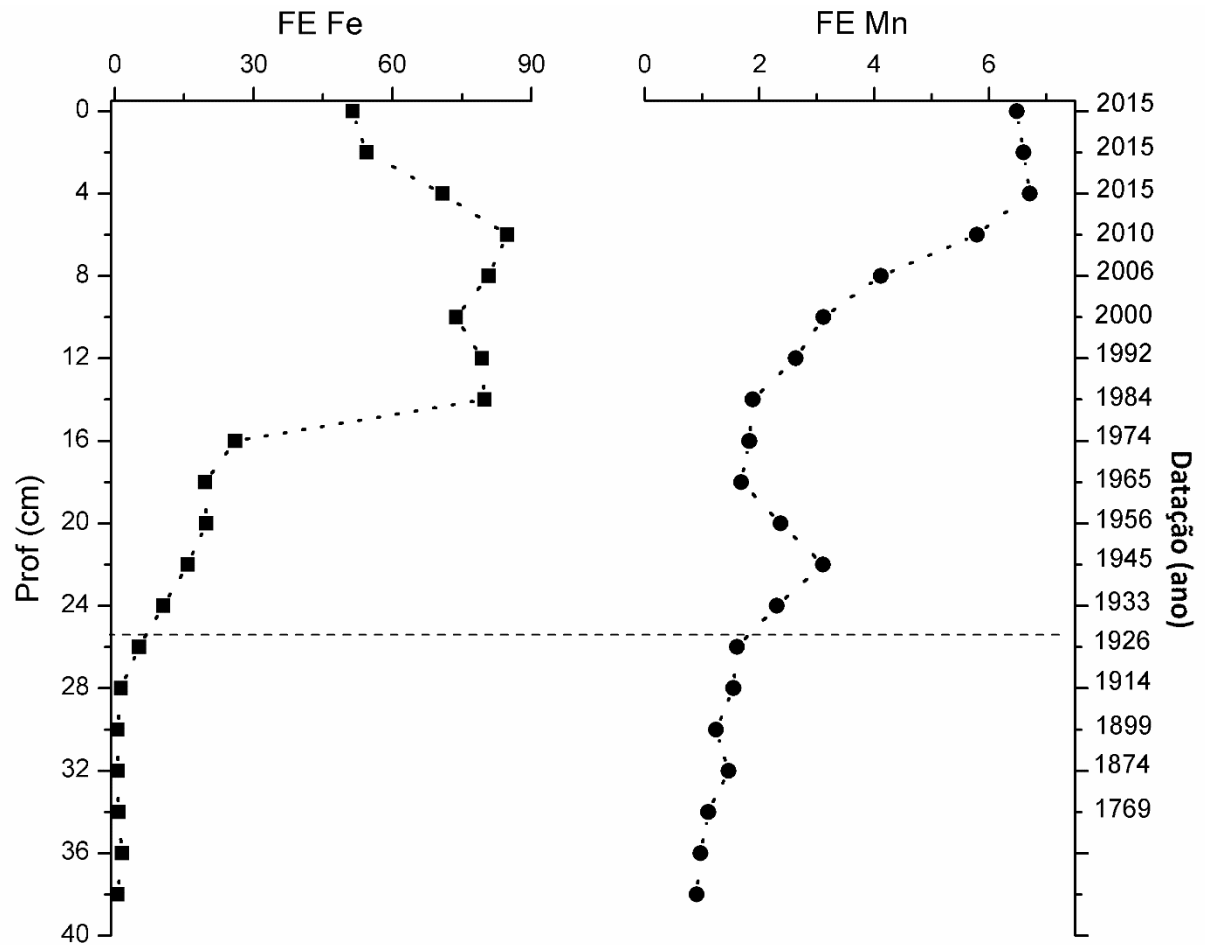
Os valores de referências basais dos reservatórios foram comparados com os valores de referência regional da bacia hidrográfica do rio Tietê (VRRT) estabelecidos por Nascimento & Mozeto (2008) (Tabela 6), e se apresentaram menores, essas dessemelhanças de resultados podem ser consequência de diferenças metodológicas.

Apesar de usada a fração total do sedimento para a extração dos metais a metodologia aplicada é mais branda e por isso os resultados com valores menores que Nascimento & Mozeto (2008), que fizeram o uso da fração $< 63 \mu\text{m}$ do sedimento e método de extração total. Entretanto Luoma & Rainbow (2008) afirmam que a extração realizada nesse trabalho, método 3050B da US EPA, se assemelha a extração total de metais, portanto a diferença dos valores encontrados podem ser os locais de estudos.

4.4 Índices Ecológicos: Fator de Enriquecimento (FE), Índice de Carga Poluidora (PLI) e Risco Ecológico (RI)

Estabelecida as condições de referência para as áreas amostradas calculou-se então o FE, o PLI e o RI para todos os reservatórios estudados, apenas para o reservatório ATI utilizou-se a média dos valores basais da bacia do Rio Tietê, pois os valores de *background* apresentaram baixos teores. Para os reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU e IGA nenhum dos índices aplicados indicou sinais de contaminação antrópica significativos.

O FE apresentou valores inferiores a 2 indicando a fonte geogênica dos metais, apenas para o reservatório RG os valores para Cu e Mn se apresentaram como considerável ($33,85 \pm 33,49$) e moderado ($2,87 \pm 1,98$) respectivamente (Tabela 11, Figura 12). Para todos os reservatórios os valores do PLI, foram inferiores a 1, limite indicativo da presença de contaminação (Tabela 12) e o Risco ecológico (RI) foi considerado baixo (Tabela 13), entretanto, para o reservatório RG a situação difere, pois apresentou presença de poluição por esses metais e risco considerado moderado (Figura 11).



Fator de enriquecimento (FE) para metais. Valores < 2 = fonte geogênica; Valores entre 2 e 5 = enriquecimento moderado; Valores entre 5 e 20 = enriquecimento considerável; Valores entre 20 e 40 = enriquecimento é alto; Valores > 40 = enriquecimento é muito alto.

Figura 12. Fator de enriquecimento para os teores de Fe e Mn para os sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação, 1927.

Tabela 11. Estatística descritiva básica para FE (Fator de Enriquecimento) com base nos valores de *background* nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

		FE					
Reservatórios		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn
Br	$\bar{x}$	1,07	1,09	0,97	1,05	1,04	1,47
	DP	0,06	0,06	0,40	0,05	0,04	0,30
	CV	5,61	5,95	40,83	4,56	3,84	20,61
	Máximo	1,21	1,21	1,16	1,11	1,13	1,84
	Mínimo	0,99	0,98	0,00	0,95	0,98	0,92
ATI	$\bar{x}$	0,43	0,85	0,28	0,62	0,58	0,50
	DP	0,12	0,06	0,05	0,05	0,10	0,82
	CV	28,56	6,63	17,60	8,08	16,86	163,31
	Máximo	0,59	0,92	0,32	0,72	0,75	1,24
	Mínimo	0,20	0,75	0,16	0,56	0,48	0,00
SG	$\bar{x}$	1,05	0,95	0,98	0,92	0,96	1,63
	DP	0,15	0,04	0,16	0,07	0,10	0,66
	CV	14,54	4,46	16,03	7,33	10,31	40,53
	Máximo	1,40	1,02	1,20	1,03	1,15	2,58
	Mínimo	0,87	0,90	0,74	0,83	0,85	0,91
BB	$\bar{x}$	0,99	1,01	1,09	0,92	1,07	0,90
	DP	0,07	0,04	0,27	0,15	0,11	0,16
	CV	7,01	3,79	25,02	15,83	10,61	17,75
	Máximo	1,20	1,11	2,01	1,15	1,32	1,29
	Mínimo	0,91	0,96	0,88	0,60	0,95	0,68
ITU	$\bar{x}$	0,90	0,93	0,83	0,86	0,79	0,65
	DP	0,11	0,03	0,12	0,18	0,14	0,25
	CV	12,60	3,65	14,49	21,03	18,04	37,49
	Máximo	1,05	0,98	1,07	1,09	1,08	1,23
	Mínimo	0,69	0,85	0,70	0,66	0,64	0,36
IGA	$\bar{x}$	1,07	1,04	1,06	0,96	1,03	0,62
	DP	0,26	0,13	0,24	0,09	0,20	0,29
	CV	24,10	12,67	23,19	9,12	19,23	45,79
	Máximo	1,83	1,43	1,70	1,09	1,60	1,58
	Mínimo	0,81	0,92	0,72	0,83	0,82	0,26
RG	$\bar{x}$	33,85	1,02	1,59	0,99	0,81	2,87
	DP	33,49	0,18	0,35	0,13	0,14	1,98
	CV	98,92	17,97	22,08	13,39	17,96	68,97
	Máximo	84,70	1,39	2,25	1,24	1,13	6,71
	Mínimo	0,59	0,84	0,87	0,79	0,60	0,91

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG).

Tabela 12. Estatística descritiva básica para PLI (Pollution Load Index) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

PLI					
Reservatórios	$\bar{x}$	DP	CV	Máximo	Mínimo
Br	0,23	0,12	53,69	0,45	0,00
ATI	0,01	0,01	71,96	0,01	0,00
SG	0,14	0,06	43,62	0,25	0,06
BB	0,16	0,04	24,44	0,21	0,05
ITU	0,06	0,05	83,71	0,20	0,01
IGA	0,15	0,12	74,91	0,44	0,03
RG	25,70	28,09	109,29	86,25	0,03

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG).

Tabela 13. Estatística descritiva básica para RI (Risco Ecológico) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

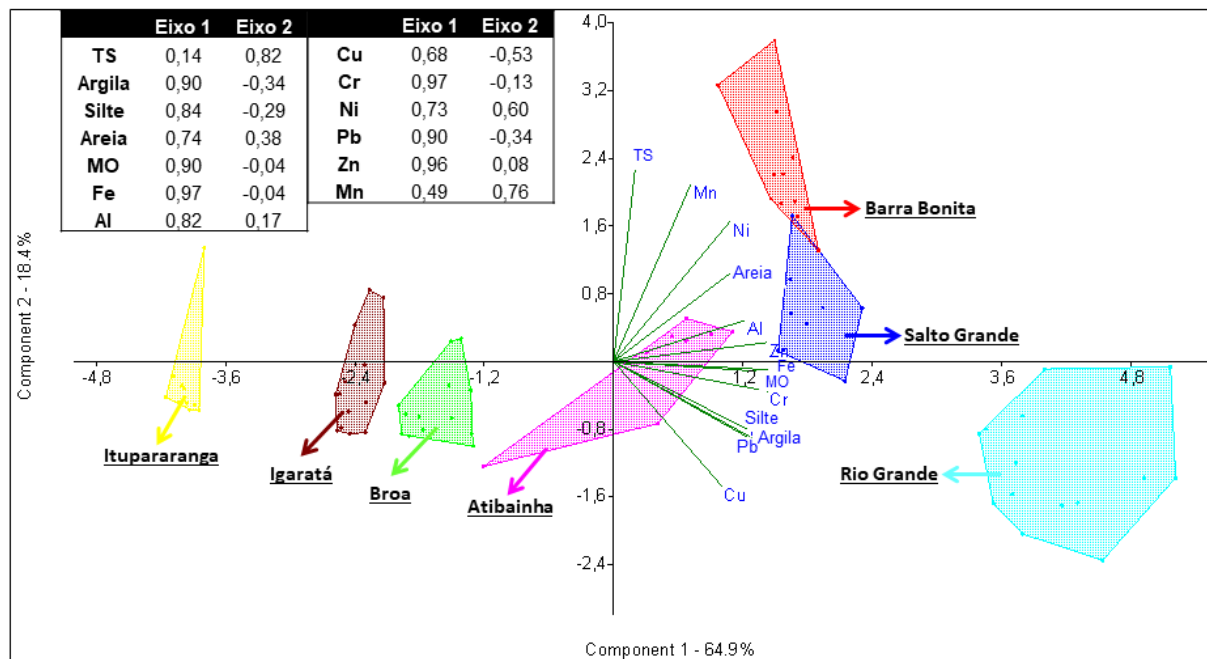
RI					
Reservatórios	$\bar{x}$	DP	CV	Máximo	Mínimo
Br	17,68	2,21	12,52	19,85	9,86
ATI	7,87	3,66	46,49	10,72	1,76
SG	16,17	1,58	9,76	19,55	14,33
BB	18,21	0,54	2,98	19,41	17,50
ITU	15,28	1,83	11,99	17,92	11,88
IGA	19,02	2,09	11,00	25,12	16,15
RG	191,61	175,70	91,70	484,90	12,71

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG).

4.5 Análise Estatística

De maneira geral os reservatórios apresentaram diferenças nos teores de metais. Uma ACP foi aplicada para avaliar os dados de maneira integral e encontrar fatores que afetam significativamente os diferentes reservatórios de estudo (Figura 13). A variabilidade de dados foi explicada pelos dois primeiros eixos em 83,3%, onde o eixo 1 explicou 64,9% e o eixo 2 18,4%. O eixo 1 foi influenciado pelas variáveis Cr, Fe (0,97), Zn (0,96) e Pb, MO e Argila (0,90). E o eixo 2 foi influenciado pela taxa de sedimentação (0,82), Mn (0,76) e Ni (0,60).

Através dessa análise foi possível a compartimentalização dos reservatórios mais impactados (Rio Grande, Salto Grande, Barra Bonita e Atibainha), com os menos impactados (Broa, Igaratá e Itupararanga).

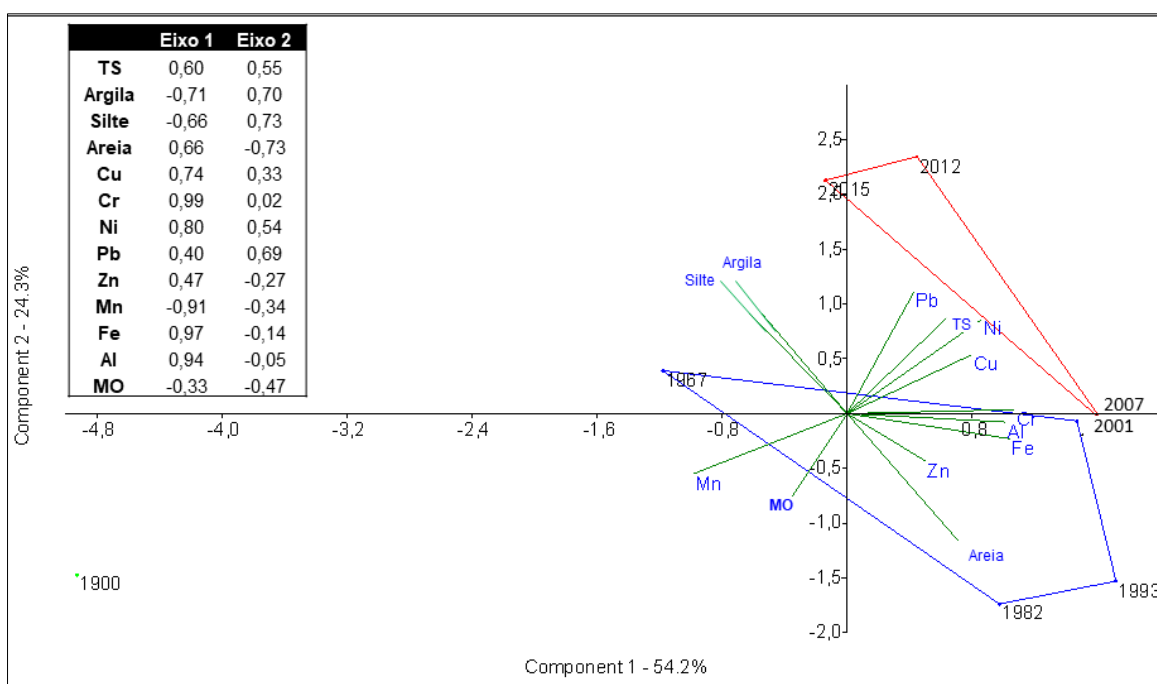


Taxa de Sedimentação (TS), Matéria Orgânica (MO)

Figura 13. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.

A partir dos dados padronizados e a realização da Cluster com os dados de cada reservatório, pode-se observar que os testemunhos sedimentares se caracterizam em pelo menos dois principais grupos, determinados base e topo.

A ACP do reservatório Atibainha com os dados de metais, granulometria, taxa de sedimentação e matéria orgânica foi explicada pelos dois primeiros eixos 78,5% (Figura 14). O eixo 1 explicou 54,2% da variação e foi influenciado pelos teores de Cr (0,99), Fe (0,97) e Al (0,94). O eixo 2 explicou 24,3% da variação e foi influenciado pelas variáveis Argila (0,73), Silte (0,70) e Pb (0,69). A base do testemunho sedimentar foi então caracterizada pelos metais Fe e Al, isso se deve às características químicas dos solos tropicais (ALLEONI; CAMARGO, 1995). Já o topo caracterizou-se pelas variáveis frações silte-argila que podem estar associadas ao processo erosivo e aumento gradativo também das taxas de sedimentação.

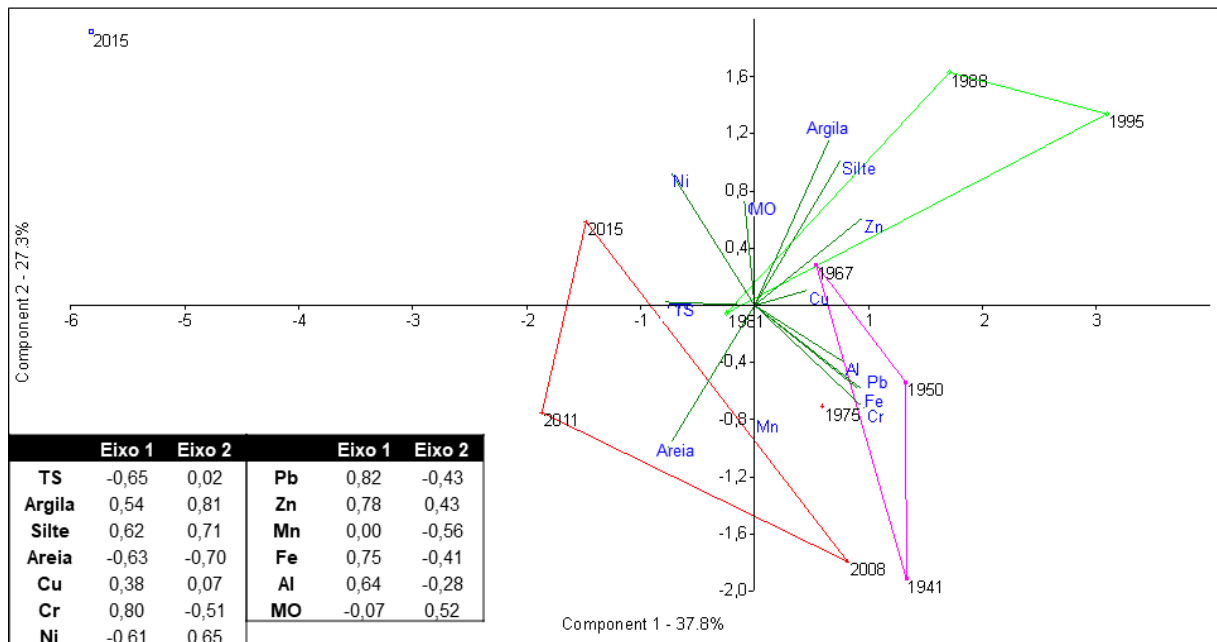


Taxa de Sedimentação (TS), Matéria Orgânica (MO)

Figura 14. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Atibainha.

A ACP do reservatório Barra Bonita com os dados de metais, granulometria, taxa de sedimentação e matéria orgânica foi explicada pelos dois primeiros eixos 65,1% (Figura 15). A principal variável que influenciou o topo do testemunho sedimentar foi areia (-0,70), demonstrado pela influência negativa do eixo 2,

explicando 27,3% da variação. O eixo 1 explicou 37,8% da variação e caracterizou a base do testemunho sedimentar pelas variáveis Pb (0,82) e Cr (0,80).

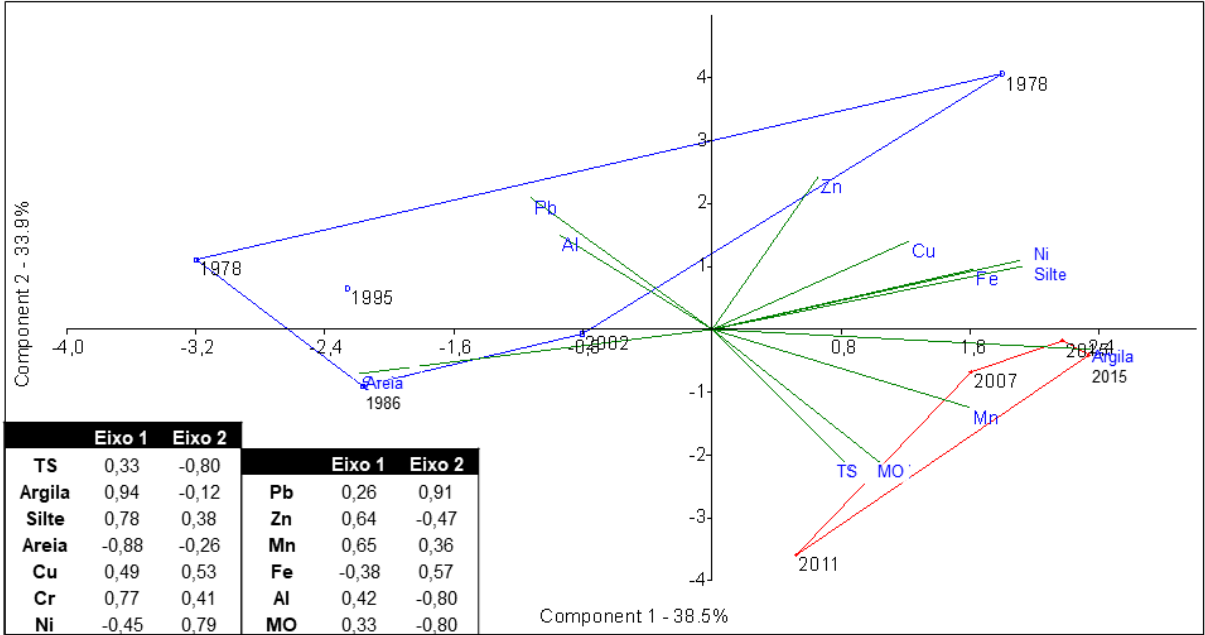


Taxa de Sedimentação (SR), Matéria Orgânica (MO)

Figura 15. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita.

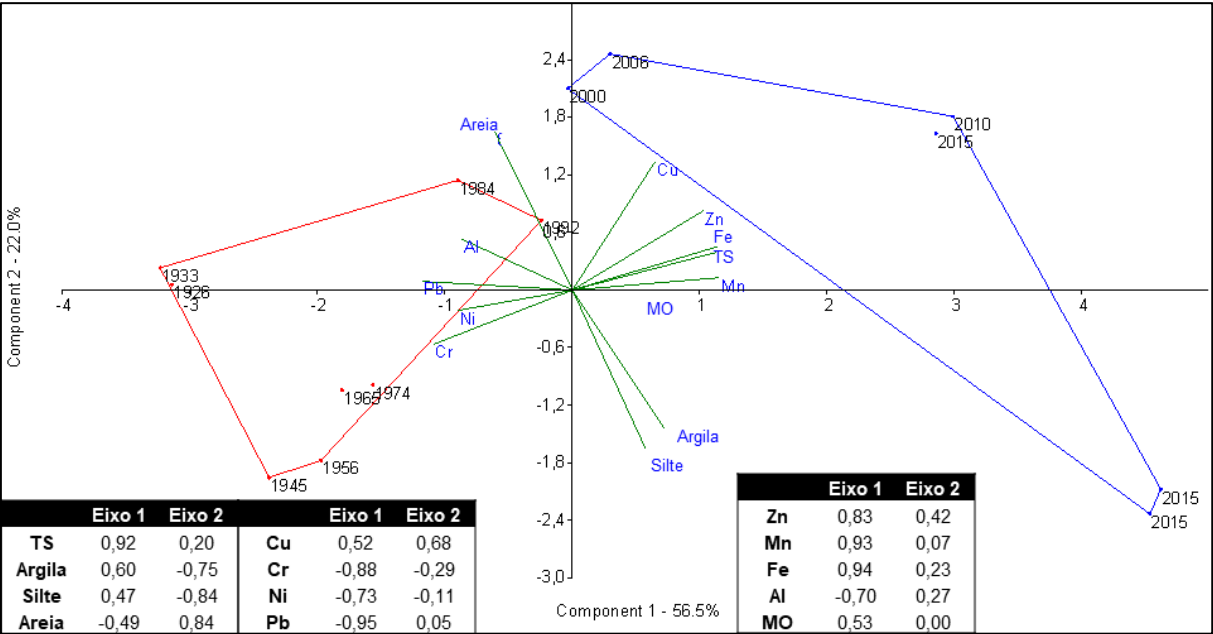
A ACP do reservatório Salto Grande com os dados de metais, granulometria, taxa de sedimentação e matéria orgânica foi explicada pelos dois primeiros eixos 72,4% (Figura 16). As principais variáveis que influenciaram o topo do testemunho sedimentar foram silte e argila, explicada pelo eixo 1. Ainda em tempos mais recentes, entre 2007 e 2010, as principais variáveis foram taxa de sedimentação e MO, explicada pelo eixo 2. A base do testemunho sedimentar foi influenciada pelos teores de areia.

A ACP do reservatório Rio Grande com os dados de metais, granulometria, taxa de sedimentação e matéria orgânica foi explicada pelos dois primeiros eixos 78,5% (Figura 17). As principais variáveis que influenciaram o topo do testemunho sedimentar foram taxa de sedimentação, silte, argila, Fe e Mn, já a base do testemunho Cr e areia.



Taxa de Sedimentação (SR), Matéria Orgânica (MO)

Figura 16. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.



Taxa de Sedimentação (SR), Matéria Orgânica (MO)

Figura 17. ACP com os dados taxa de sedimentação, granulometria, matéria orgânica e metais do perfil sedimentar coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande.

5. DISCUSSÃO

O aumento observado nas taxas de sedimentação (Figura 3, página 62) pode estar vinculado a uma série de fatores como eutrofização, que favorece as florações algais (ZHANG et al., 2016b), bem como alterações no regime climático e aos usos e ocupação do solo na bacia hidrográfica como a expansão urbana (FÁVARO et al., 2007). Tais fatores tendem a aumentar a taxa de sedimentação e podem justificar o crescimento registrado ao longo do tempo observados nos reservatórios de estudo.

Referente à eutrofização todas as represas avaliadas apresentam impactos relacionados ao aumento da trofia, em menor ou maior grau. Nas represas de Salto Grande (ZANATA; ESPÍNDOLA, 2002; DORNFEL et al., 2006) e Barra Bonita (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013) o processo de eutrofização é reconhecido há alguns anos. O reservatório Atibainha, embora pertença ao Sistema Cantareira - um conjunto de reservatórios multi-sistema cuja qualidade da água é reconhecida como boa (WHATELY; CUNHA, 2007; CETESB, 2015), tem passado por oscilações ao longo do ano entre a oligotrofia e eutrofia (CETESB, 2015), sugestivo do aumento do aporte de nutrientes ao longo da sua bacia hidrográfica. No reservatório do Broa, há indícios de episódios ocasionais de aumento nos teores de N e P que levam a uma mudança na água desse reservatório de oligotrófica para mesotrófica (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2013). Há inclusive o registro de florações da cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* (TUNDISI et al., 2015) nesse reservatório.

Em relação às alterações no regime climático sabe-se que aumentos nas taxas de sedimentação estão associados também aos períodos chuvosos (FÁVARO et al., 2007), porém o reservatório de Itupararanga apresentou um pico de taxa sedimentação entre os anos de 1994 e 1995. Esse fato pode estar associado às condições de diminuição do oxigênio local e baixa na vazão do reservatório, que acarretou mortalidade de peixes e o aumento da biomassa depositada no sedimento (MANFREDINI et al., 2015).

Para o reservatório Atibainha, além do processo de eutrofização, a supressão de áreas de Mata Atlântica no período de 1989 a 2003 (15,2%) em sua bacia hidrográfica (WHATELY; CUNHA, 2006) pode ter levado ao aumento dos processos erosivos na região e, conseqüentemente, ter favorecido o aumento das taxas de sedimentação ao longo do tempo (Figura 3), onde os períodos mais influenciados pela taxa de sedimentação são os anos de 2011 a 2015. O aumento da taxa de

sedimentação foi observado a partir do ano do início de sua operação (1975), e logo no ano de 1983 houve um dos maiores registros pluviométricos, atingindo 59 mm a mais que a média em 71 anos (117,40 mm/ano).

As intensas transformações nos padrões de uso e ocupação do solo nos reservatórios de Barra Bonita (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013), Salto Grande (MARTINS et al., 2011) e Broa (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2013), principalmente a partir das décadas de 70, 80 e 90, podem tornar estas áreas vulneráveis ao assoreamento, justificando, portanto, o aumento das taxas de sedimentação. Durante o período de 1983 até 1992 para o reservatório Broa, houve um pico nas taxas de sedimentação (0,92 cm/ano) e a pluviosidade média para o período foi de 1.522,17 mm, 100 mm maior que a média histórica de 80 anos (1.403,63 mm/ano). Entretanto, no ano de 1983 foram registradas as maiores médias anuais (2.193,00 mm/ano). Para o reservatório Salto Grande o pico da taxa de sedimentação em 2011 (0,65 cm/ano) pode estar associado a pluviosidade do ano de 2012 (312,4 mm), onde atingiu 200 mm a mais que a média histórica de 81 anos (111,52 mm/ano).

Nos reservatórios Salto Grande, Rio Grande, Igaratá, Barra Bonita e Itupararanga a camada superficial, referente ao ano de 2015 apresentou ligeira diminuição na taxa de sedimentação em relação à camada imediatamente anterior. Esta diminuição na taxa sedimentação pode estar vinculada à crise hídrica observada para todo o estado de São Paulo causada pela intensa estiagem no período de 2014 e 2015. No Sistema Cantareira, por exemplo, houve a necessidade de se utilizar o volume-morto dos reservatórios Jaguari e Jacareí, localizados à montante do reservatório Atibainha, para que o Sistema continuasse em operação, justificando, portanto, as alterações na taxa de sedimentação para o período observado neste último reservatório.

Os metais apesar de não terem indicado sinais significativos de contaminação nos reservatórios Broa, Igaratá e Atibainha são importantes, pois, participam dos processos biogeoquímicos dos sedimentos. Observou-se correlação positiva entre Al e Fe ($p < 0.05$) nos sedimentos desses reservatórios, e isso se deve às características químicas dos solos tropicais com altas concentrações de Al e Fe (ALLEONI; CAMARGO, 1995). Corroborada também na ACP do reservatório Atibainha (Figura 14) onde a base do testemunho foi caracterizada pelos teores de Fe e Al.

O Mn apresentou tendência de aumento ao longo dos anos para os reservatórios Broa, Atibainha, Salto Grande e Rio Grande. O Mn está associado ao aumento dos processos erosivos e ao lançamento de efluentes e ao consequente aumento das taxas de sedimentação como observado por Cardoso-Silva et al. (2016) no reservatório sub-tropical do Paiva Castro. Para Rio Grande podemos associar também com a ACP (Figura 17) onde o topo do testemunho foi influenciado pelos teores de Mn.

Para o reservatório Barra Bonita, o FE para Ni foi considerado moderado na camada superficial nos sedimentos mais recentes (2,01). Neste caso a contaminação pode ser oriunda da bacia do rio Piracicaba, extremamente industrializada e urbanizada e que se localiza a jusante do reservatório (RODGHER et al., 2005).

No reservatório de Igaratá apesar da ausência de contaminação indicada por PLI, o FE para Zn calculado com base na média dos valores basais da bacia do Rio Tietê, foi considerado moderado entre os anos de 1987 a 2015. Esse fato pode estar associado com períodos com extremos eventos de seca e chuvas (MOURA et al., 2016), além de um afluente classificado como ruim pela CETESB, devido ao despejo de esgoto não tratado e assoreamento (SCHIAVONE 2003; RUZISKA; SUGUIO, 2008) após o período de operação do reservatório (1969). A maior taxa pluviométrica em 45 anos foi registrada em 1983 (187,58 mm), ultrapassando 68,62 mm da média nesses anos (118,96 mm/ano). E um pico da taxa de sedimentação se deu no ano de 1987 (0,88 cm/ano), o que pode ser corroborado por esse registro.

Para o reservatório Rio Grande, todos os índices aplicados indicaram a contaminação na região. Para cobre, o FE foi considerado muito alto a partir do ano de operação do reservatório, 1927, apresentando valor de $33,85 \pm 33,49$ no decorrer do perfil sedimentar até a atualidade, ano de 2015, apresentando valor máximo (84,7) no ano de 2010 como evidente na PCA (Figura 17). O PLI sugeriu a contaminação desde a operação do reservatório com média de $44,14 \pm 19,34$ nas camadas mais recentes. O RI aumentou significativamente ao longo do tempo atingindo o valor máximo de 484,90 no ano de 1984, período de grande expansão urbana, com construções irregulares (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002). As taxas de sedimentação menores estão associadas ao período anterior ou inicial a operação da represa, 1933 a 1965, já as taxas mais elevadas às estações chuvosas, e também à expansão urbana (FÁVARO et al., 2007). Como por exemplo, em 2010, houve um pico

na taxa de sedimentação (0,64 cm/ano) e o índice pluviométrico foi 26 mm maior que a média anual em 45 anos (124,33 mm/ano).

Os teores de Cu, superiores até 270 vezes a referência regional são resultado da aplicação de CuSO_4 no intuito de controlar as florações de cianobactérias. Embora, essa ação seja rápida na redução da floração de algas, este algicida exerce efeitos tóxicos diretos e indiretos sob outros organismos aquáticos (MOSCHINI-CARLOS et al., 2009; BEGHELLI et al., 2015).

É preciso alternativas à aplicação deste algicida, pois o Cu, em conjunto com o As e o Hg é um dos elementos mais tóxicos às comunidades aquáticas (LUOMA; RAINBOW, 2008). Apesar de trabalhos efetuados por este grupo, sugerirem que os metais na região não estão sendo biodisponibilizados, pois, encontram-se complexados principalmente a sulfetos e à matéria orgânica (MARIANI; POMPÊO, 2008) isto não significa que os metais não estejam exercendo seus efeitos tóxicos à biota. Na represa Paiva Castro, valores de cobre superiores até quatro vezes a referência regional indicaram efeitos bioacumulativos em macro-invertebrados bentônicos (BEGHELLI et al., 2016). Isto sugere que no reservatório Rio Grande os metais podem também estar exercendo efeitos tóxicos à biota. Para Mn, o FE calculado com base no *background*, foi considerado moderado a partir do ano 1926 (2,3) e significativo nas camadas mais recentes correspondentes ao ano de 2015 ($6,60 \pm 0,11$). Estes elevados teores de Mn, como já citado anteriormente, podem ser explicados pelo lançamento de efluentes e processos erosivos, derivados da expansão urbana (CAPOBIANCO; WHATELY, 2002).

6. CONCLUSÃO

A análise do decaimento do ^{210}Pb por espectrometria alfa e o uso do modelo CRS mostrou-se eficiente em determinar as taxas de sedimentação e a geocronologia em todos os reservatórios estudados. O aumento ao longo do tempo nas taxas de sedimentação esteve associado principalmente a atividades antrópicas como o aumento do processo de eutrofização e o aumento dos usos e ocupação do solo.

Foram estabelecidos as concentrações basais para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al e Fe e também os teores desses metais em todo perfil sedimentar coletado na área da barragem de cada reservatório. Os valores obtidos podem ser utilizados como valores orientadores em futuras pesquisas efetuadas na região.

Os reservatórios Rio Grande e Barra Bonita foram os mais impactados em relação aos teores de metais. A represa Rio Grande apresentou aumento para metais provavelmente associados direta (Mn) e indiretamente (Cu) ao lançamento de efluentes e aplicação de CuSO_4 no tratamento de água. As concentrações de Cu não se referem necessariamente as emissões deste elemento nos anos correspondentes, já que há concentrações elevadas na base do perfil sedimentar, o que se refere a um período anterior a operação desse reservatório. Enquanto a contaminação por Ni na represa de Barra Bonita esteve possivelmente associada ao fato desta estar localizada a jusante da bacia do rio Piracicaba, extremamente industrializada e urbanizada.

CAPÍTULO 3 – OS NUTRIENTES E PIGMENTOS NOS SEDIMENTOS

RESUMO

Por meio de uma abordagem paleolimnológica, este capítulo teve o intuito de quantificar as concentrações de nutrientes, matéria orgânica e pigmentos fotossintetizantes clorofila-a (chl-a), luteína (lut), zeaxantina (zea), fucoxantina (fuc) e betacaroteno (bet) nos testemunhos sedimentares localizados na área da barragem de sete reservatórios do estado de São Paulo: Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Rio Grande e Atibainha. Foi observada variação temporal de todos os parâmetros (nutrientes e pigmentos), possibilitando inferências quanto às principais fontes poluidoras e o período do processo de eutrofização do meio. Os teores de matéria orgânica indicaram predomínio da fração orgânica (>10%) para todos os reservatórios. Com exceção do betacaroteno para os reservatórios Broa, Itupararanga e Igaratá e da fucoxantina para Igaratá e Rio Grande, nos demais reservatórios foi observada a presença de todos os pigmentos propostos neste estudo. Observou-se variabilidade das concentrações de pigmentos no perfil sedimentar de todos os reservatórios, evidenciando a maior presença dos pigmentos nas camadas superficiais, decorrente dos maiores teores de nutrientes e matéria orgânica, em especial nitrogênio. Por meio da ACP, a heterogeneidade espacial e temporal observada entre os reservatórios permitiu o agrupamento dos mesmos em três grandes grupos, dos mais impactados aos menos impactados, levando em consideração os teores de pigmentos e nutrientes analisados: 1) Rio Grande (eutrófico) e Salto Grande (hipereutrófico); 2) Broa (supereutrófico) e Itupararanga (eutrófico); 3) Barra Bonita (hipereutrófico), Atibainha e Igaratá (oligotróficos). Embora o reservatório Barra Bonita seja classificado como hipereutrófico, comparado aos demais reservatórios de estudo, teve influência num curto período apenas do pigmento betacaroteno, indicador de biomassa algal. Os pigmentos fotossintéticos, associados aos teores de nutrientes e matéria orgânica, mostraram ser um bom complemento de análise para avaliação das atividades antrópicas e o grau de trofia para reservatórios. Desta forma podendo auxiliar a traçar metas de recuperação desses ecossistemas aquáticos.

Palavras-chave: reservatório, sedimento, nutrientes, pigmentos.

ABSTRACT

The aim of this chapter was to quantify the concentrations of nutrients, organic matter and photosynthetic pigments chlorophyll a (chl-a), lutein (lut), zeaxanthin (zea), fucoxanthin (fuc) and beta-carotene (bet) in the sedimentary records located in the dam area of seven reservoirs in the state of São Paulo (Brazil): Broa, Barra Bonita, Salto Grande, Itupararanga, Igaratá, Rio Grande and Atibainha. It was observed temporal variation of all parameters (nutrients and pigments), allowing for inferences regarding the main pollutant sources and the period of the eutrophication process of the medium. The organic matter contents indicated predominance of the organic fraction (> 10%) for all the reservoirs. With the exception of beta carotene for Broa, Itupararanga and Igaratá reservoirs and fucoxanthin for Igaratá and Rio Grande, the presence of all the pigments proposed in this study was observed in the other reservoirs. It was observed variability of the pigment concentrations in the sedimentary profile of all the reservoirs, evidencing the greater presence of the pigments in the superficial layers, due to the higher contents of nutrients and organic matter, especially nitrogen. Through the ACP, the spatial and temporal heterogeneity observed between the reservoirs allowed the grouping of the same in three large groups, from the most impacted to the least impacted, taking into account the pigment and nutrient contents analyzed: 1) Rio Grande (eutrophic) and Salto Grande (ultraligotrophic); 2) Broa (supereutrophic) and Itupararanga (eutrophic); 3) Barra Bonita (hypereutrophic), Atibainha and Igaratá (oligotrophic). Although the Barra Bonita reservoir is classified as hypereutrophic, compared to the other reservoirs, it had influence in a short period only of the pigment betacarotene, indicator of algal biomass. The photosynthetic pigments, associated to the nutrient and organic matter contents, proved to be a good complement of analysis to evaluate the anthropic activities and the trophic degree for reservoirs. In this way, it can help to set realistic recovery targets for these aquatic ecosystems.

Key words: reservoir, sediment, nutrients, pigments.

1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios desempenham um papel importante em todo o mundo na prevenção de enchentes e retenção de água para atividades industriais e agrícolas (ZHU et al., 2017), gerando energia hidrelétrica, entre outras atividades como o abastecimento público. Os efeitos das atividades antrópicas nesses corpos hídricos ocorrem desde a diminuição da qualidade da água para uso humano até a degradação dos ecossistemas aquáticos, comprometendo então a biodiversidade (SILVA; PÔMPEO; PAIVA, 2015).

No Brasil, os reservatórios geralmente estão localizados próximos a grandes centros urbanos, portanto, estão expostos a diversas fontes de poluição. Tais fontes podem estar relacionadas, principalmente, à emissão de efluentes industriais e domésticos, bem como a lixiviação natural do solo e de grandes plantações, favorecendo o aporte de metais e nutrientes (SILVA; PÔMPEO; PAIVA, 2015). Essas substâncias, ao chegarem à coluna d'água, tendem naturalmente a serem absorvidas pelos organismos planctônicos ou se mantêm em suspensão sendo, posteriormente, acumulada nos sedimentos (HACKBART et al., 2015).

Teores elevados de nutrientes em ambientes aquáticos, seja por origem natural ou artificial, favorecem o processo de eutrofização (ESTEVES, 2011). Esse enriquecimento altera a trofia do ecossistema podendo ocasionar o aumento da produtividade fitoplanctônica (SILVA; PÔMPEO; PAIVA, 2015).

O fitoplâncton compreende o conjunto de microalgas fotossintetizantes e unicelulares e sua elevada diversidade contribui para sua permanência na zona eufótica do corpo hídrico (REYNOLDS, 2006). Os organismos fitoplanctônicos, são seres autótrofos e possuem diferentes estratégias de sobrevivência devido à elevada plasticidade ecofisiológica e adaptabilidade que algumas espécies possuem (RODRIGUES et al., 2016). Portanto o fitoplâncton tem papel fundamental para o equilíbrio de ecossistema aquático, pois através da fotossíntese (devido à presença de clorofila) convertem material inorgânico em orgânico, oxigenam a água, servem como base para a cadeia alimentar e interferem na quantidade de luz solar que penetra na coluna d'água (REYNOLDS, 2006).

As algas fitoplanctônicas podem se diferenciar pelo tamanho (0,2 μm a 2 mm), pela morfologia (unicelular, colonial ou filamentoso) e pela presença de pigmentos

fotossintéticos (ESTEVES, 2011). Os grupos mais comuns em ambientes lacustres são Cyanophyta, Chlorophyta, Euglenophyta, Cryptophyta, Chrysophyta, Bacillariophyta e Dinophyta (REYNOLDS, 2006). Cada grupo tem características adaptativas ao ambiente e a seleção de espécies pode se dar em sistemas eutróficos, altas concentrações de nutrientes e baixa disponibilidade de luz (REYNOLDS, 2006; HUISMAN et al., 2018).

Um dos grupos de grande relevância em estudos ambientais é o grupo das cianobactérias. São microalgas procariotas, algumas espécies são reconhecidas por serem potencialmente tóxicas para o ser humano e animais aquáticos, como peixes e crustáceos (REYNOLDS, 2006; HUISMAN et al., 2018). As clorofíceas ou algas verdes, são mundialmente encontradas, variando de micro a macroalgas, sendo um grupo importante representante do fitoplâncton, e muito utilizado na toxicologia devido à sua baixa resistência à contaminantes (REYNOLDS, 2006; HUISMAN et al., 2018).

A comunidade fitoplanctônica presente em ambientes tropicais, entre outros aspectos, é refletida pela disponibilidade de nutrientes e luminosidade (ESTEVES, 2011). Os ventos, precipitações e radiação solar incidente interferem diretamente em alguns fatores do ecossistema aquático, entre eles, na turbulência, estratificação, desestratificação e taxa de composição (ESTEVES, 2011).

Apenas uma fração da produção fototrófica da coluna d'água acaba na superfície do sedimento e é incorporada ao registro fóssil. Essa biomassa sedimentada reflete, entre outros, os pigmentos presentes na comunidade fitoplanctônica. Tais pigmentos se apresentam em diferentes formas, podendo ser, dependendo do grupo, as clorofilas (a, b, c, d), os carotenoides (caroteno e xantofila) e as ficobilinas (ficocianina - cor azul, aloficocianina - cor verde azulada e ficoeritrina - cor vermelha) (KHATTON et al., 2018). Com relação às proporções de pigmentos, os processos de degradação são diferentes para clorofilas e carotenoides (MAKRI et al., 2018). Sob altas condições de oxigênio, as clorofilas degradam mais facilmente, enquanto os carotenoides são mais estáveis (LEAVITT; HODGSON, 2001). Ao contrário, quando a disponibilidade de oxigênio é baixa, mais clorofila do que seus derivados devem estar presentes nos sedimentos (YACOBI et al., 1991).

A clorofila-a (chl-a) é o principal pigmento e está presente em todos os organismos, atuando, assim como indicador de biomassa algal e, por consequência,

do nível trófico aquático (REYNOLDS, 2006). No entanto, a chl-a, atua como indicador de biomassa, mas não na totalidade, uma vez que sua concentração celular varia conforme o organismo, condições do ambiente, do impacto antrópico, e pode ser encontrada junto com carotenoides amarelos ou vermelhos (REYNOLDS, 2006; JIMÉNEZ et al., 2015).

Os pigmentos caratenoides são altamente reativos e capazes de conferir coloração amarela, vermelha ou alaranjada aos organismos, podendo ser divididos em carotenos (não oxigenados) e xantofilas (oxigenadas) (AMBRÓSIO et al., 2006). Os carotenos podem ser α , β , γ caroteno e licopeno. Já as xantofilas podem ser zeaxantina, violaxantina e luteína (AMBRÓSIO et al., 2006; REYNA; RÍOS, 2015).

Além da caracterização do sedimento e avaliação de seus nutrientes, diversas pesquisas têm utilizado os pigmentos fotossintéticos como biomarcadores em ambientes naturais (ROWAN, 1989; JEFREY; VESK, 1997; LEAVITT; HODGSON, 2001; REUSS; CONLEY; BIANCHI, 2005; JIMÉNEZ et al., 2015; MAKRI, et al., 2018). Sua especificidade taxonômica para a compreensão de impactos antrópicos, para entendimento da abundância e composição do fitoplâncton ao longo do tempo são o diferencial desses bioindicadores (ZÜLLIG 1981; BROWN et al. 1984; OVERMAN et al. 1993; SCHÜLLER et al., 2013).

Diversos são os pigmentos comumente recuperados dos sedimentos. Entre outras, as análises desses fotossintéticos auxiliam na compreensão: da reconstrução da produção primária global e a distribuição fototrófica de comunidades passadas (GUILIZZONI et al., 1983; LAMI et al., 2000; LEAVITT; HODGSON, 2001); da abundância geral e específica de algas (LEAVITT; FINDLAY, 1994); de produtos específicos da degradação da clorofila (CHEN et al., 2003); de mudanças históricas (LEAVITT et al., 1997); mudanças de estado em sistemas lacustres (CHEN et al., 2001; SQUIER et al., 2002); mudanças ecológicas no ambiente, como o impacto da eutrofização (BIANCHI et al., 2002) e mudança climática (REUSS et al., 2010; REUSS et al., 2012).

Este método é eficaz porque os pigmentos estão presentes em todos os organismos autotróficos e são específicos para determinadas classes de algas (LEAVITT, 1993). Para avaliar as mudanças na composição da comunidade fototrófica, selecionamos alguns pigmentos do grupo clorofila e caratenoides (Tabela

14) que são encontrados em organismos de ambientes lacustres, segundo Rowan (1989), Jeffrey & Vesk (1997), Leavitt & Hodgson (2001) e Jiménez et al. (2015).

Tabela 14. Grupos de fitoplâncton representados por pigmentos fotossintéticos recuperados de sedimentos.

Clorofila-a	Encontrado na maioria de plantas e algas.
Betacaroteno	Encontrado na maioria de plantas, algas e algumas bactérias fototróficas.
Fucoxantina	Associadas às diatomáceas, dinoflagelados, crisófitas.
Luteína	Encontrado em clorofíceas (algas verdes), euglenóides e macrófitas.
Zeaxantina	Atribuído a várias cianobactérias.

Fonte: ROWAN, 1989; JEFREY; VESK, 1997; LEAVITT; HODGSON, 2001; JIMÉNEZ et al., 2015.

Os sedimentos atuam como elementos chave no processo de eutrofização já que retêm grande parte dos nutrientes responsáveis por este processo. Embora a eutrofização cause várias respostas complexas nos sistemas lacustres, tornando extremamente difícil entender todas as interações envolvidas (MAKRI et al., 2018). A análise nos sedimentos de nutrientes associada à análise de um indicador biológico, como é o caso dos pigmentos fotossintéticos, são uma importante ferramenta para avaliar o histórico da contaminação antrópica e aumentar a compreensão sobre a dinâmica do processo de eutrofização nos ecossistemas aquáticos (BROTAS; PLANTE-CUNY, 2003).

A análise de pigmentos fósseis, proporciona informações que possibilitam a compreensão da comunidade fitoplanctônica existente nesses ecossistemas. Até o momento não há registro da análise integrada de pigmentos em sedimentos no Brasil. Os dados sobre os pigmentos fotossintéticos em sedimentos dos reservatórios tropicais auxiliarão na avaliação da qualidade do sedimento, bem como na avaliação da qualidade de água, contribuindo com a gestão de recursos hídricos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do estudo é efetuar uma reconstituição paleoambiental para sete reservatórios do estado de São Paulo: Broa (Br), Barra Bonita (BB), Salto Grande (SG), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA), Rio Grande (RG) e Atibainha (ATI) por meio da análise de nutrientes, matéria orgânica e pigmentos fotossintetizantes clorofila-a (chl-a), betacaroteno (bet), fucoxantina (fuc), luteína (lut) e zeaxantina (zea) nos testemunhos sedimentares na área da barragem.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Validação analítica para análise de pigmentos chl-a, bet, fuc, lut e zea.
- 2) Caracterização do testemunho sedimentar quanto aos teores de nutrientes (P e N) e pigmentos fotossintéticos (chl-a, bet, fuc, lut e zea).
- 3) Investigar a heterogeneidade temporal dos testemunhos sedimentares de cada reservatório.
- 4) Analisar a heterogeneidade entre os testemunhos sedimentares dos reservatórios estudados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Nutrientes: Fósforo Total e Nitrogênio Total

A determinação do teor de fósforo total (PT) no sedimento seguiu o método de Andersen (1976), como descrito em Pompêo & Moschini-Carlos (2003). A avaliação dos teores de nitrogênio total (NT) foi efetuada por meio de digestão Kjeldahl (APHA, 2005) e as absorvâncias lidas em espectrofotômetro Femto UV/VIS Cirrus 80.

3.2 Pigmentos Fotossintéticos

A quantificação dos pigmentos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (UHPLC focused Dionex Ultimate 3000, com amostrador automático; detector UV e Fluorescência); coluna cromatográfica C18 (Acclaim 120, d.i.5µm, 4,6 x 250mm); Sonicador Ultrassônico (Eco-Sonics Ultronic); Centrífuga de Bancada (Baby I – Modelo 206 BL da Fanem); Balança Analítica (Série AUY) e Forno Mufla (Microprocessado - Q318M Quimis).

Os pigmentos fotossintéticos foram analisados como descrito por Airs et al. (2001) e Squier et al. (2002). Cerca de 1g do sedimento fresco foi sonificado por 10 minutos, à potência de 25 W com 10 mL de acetona. Após as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi filtrado a 45 µm e acondicionado em vials de 1,5 mL, mantidas sob refrigeração a 4°C, para a leitura em CLAE. Todo procedimento foi realizado com a ausência de iluminação, sob uma temperatura de 17 °C, manipulando a amostra em condições de banho de gelo.

Para as análises em HPLC foi utilizada uma coluna C18, com gradiente de 1 mL/min e injeção de 100 µL. As condições cromatográficas foram ajustadas, para a obtenção de um pico simétrico e um tempo menor de corrida. Os parâmetros foram ajustados a partir da proposição de Chen et al. (2001): Fase A (80:20 metanol: 0,5 M acetato de amônio pH 7,2), Fase B (90:10 acetonitrila:água) e Fase C (acetato de etila), num tempo total de 20 minutos de análise e temperatura ambiente. Todos os solventes utilizados foram ultrapuros. Os padrões dos pigmentos chl-a, bet, fuc, lut e zeaxantina utilizados foram da Sigma-Aldrich e a escolha dos pigmentos analisados teve critério quanto a disponibilidade e rapidez na entrega dos padrões para análise.

A metodologia analítica para quantificação dos pigmentos foi obtida segundo os documentos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2011) e da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003). Entre os requisitos exigidos temos: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD). As análises de dados foram feitas por meio dos programas computacionais PAST 3.0 e ORIGIN PRO8.

A seletividade é um parâmetro que avalia a capacidade de um método analítico determinar e discriminar o analito na presença de alguns interferentes (BRASIL, 2003; INMETRO, 2011). No caso dos pigmentos fotossintéticos podem ser impurezas, produtos de degradação, entre outros componentes da amostra. A seletividade foi avaliada a partir de injeções de acetona, solvente utilizado para o preparo das soluções com os padrões dos pigmentos e também o solvente para extrair o pigmento das amostras de sedimentos analisadas.

A linearidade indica a qualidade da curva analítica e o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) deve ser 0,99 (BRASIL, 2003; INMETRO, 2011). A linearidade para todos os pigmentos foi determinada a partir de três curvas analíticas realizadas em três dias consecutivos, nas concentrações: 0,05 a 15,0 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ diluídas em acetona ultrapura.

A precisão é um parâmetro que reflete a variação dos resultados quando as análises repetidas são realizadas na mesma amostra, indicando a dispersão dos resultados obtidos em torno do valor real, numa série de medições. A precisão foi avaliada a partir das concentrações 0,5; 5,0 e 9,0 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ e do cálculo de desvio padrão e desvio padrão relativo (DPR) (equação 8). O valor mínimo aceitável deve ser definido conforme a metodologia empregada, não se admitindo valores superiores a 5% (BRASIL, 2003).

$$\text{DPR} = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (8)$$

Onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A exatidão é um parâmetro que avalia a concordância entre o valor real do analito na amostra e o valor estimado pelo processo analítico. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente (equação 9) e foi avaliada a partir das

concentrações 0,5; 5,0 e 9,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ com três réplicas cada. O intervalo para aceitação é entre 95 a 105 % (BRASIL, 2003; INMETRO, 2011).

$$\text{Exatidão} = \frac{CMD}{CT} \times 100 \quad (9)$$

Onde CT é a concentração teórica e CMD é a concentração média determinada.

Os LD e LQ foram calculados de acordo com as equações (1) e (2) e estão relacionados na Tabela 15 e 16 com os demais parâmetros de validação analítica.

Tabela 15. Parâmetros da validação analítica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea. Limites de detecção (LD), quantificação (LQ), curva analítica (n=9) e linearidade.

Pigmentos	LD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Curva Analítica	Linearidade (r)
Chl-a	0,025	0,082	$y = 0,004 + 11,012 \cdot x$	0,99
Fuc	0,014	0,046	$y = -0,117 + 10,306 \cdot x$	0,99
Bet	0,027	0,090	$y = 0,016 + 9,023 \cdot x$	0,99
Lut	0,047	0,157	$y = 0,010 + 9,084 \cdot x$	0,99
Zea	0,023	0,078	$y = -0,274 + 14,039 \cdot x$	0,99

Clorofila (Chl-a), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Luteína (Lut) e Zeaxantina (Zea)

Os pigmentos fotossintéticos analisados foram expressos em microgramas por grama de matéria orgânica ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MO).

Tabela 16. Parâmetros da validação analítica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea. Precisão e exatidão.

Pigmentos	[] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Precisão %	Exatidão %
Chl-a	0,5	1,72 $\pm$ 1,73	97,15 $\pm$ 6,64
	5,0	1,33 $\pm$ 0,90	96,66 $\pm$ 6,51
	9,0	0,36 $\pm$ 0,19	95,50 $\pm$ 6,47
Fuc	0,5	3,06 $\pm$ 1,63	94,29 $\pm$ 4,59
	5,0	2,20 $\pm$ 0,37	107,49 $\pm$ 5,51
	9,0	2,90 $\pm$ 1,95	104,86 $\pm$ 4,93
Bet	0,5	0,48 $\pm$ 0,48	80,86 $\pm$ 1,11
	5,0	3,19 $\pm$ 2,28	96,88 $\pm$ 6,18
	9,0	1,00 $\pm$ 0,94	112,26 $\pm$ 19,60
Lut	0,5	3,63 $\pm$ 0,01	98,59 $\pm$ 13,04
	5,0	3,18 $\pm$ 0,19	98,35 $\pm$ 6,46
	9,0	2,21 $\pm$ 0,25	105,46 $\pm$ 16,32
Zea	0,5	1,80 $\pm$ 1,97	97,67 $\pm$ 26,86
	5,0	2,28 $\pm$ 2,82	94,58 $\pm$ 14,03
	9,0	1,27 $\pm$ 1,55	98,37 $\pm$ 15,29

Clorofila (Chl-a), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Luteína (Lut) e Zeaxantina (Zea)

3.3 Análise Estatística

Os dados obtidos dos teores de nutrientes e pigmentos foram normalizados pelo teste Shapiro-Wilk no programa PAST e foram considerados normais os valores $P > 0,05$. Foram analisados por técnicas da estatística descritiva e por técnicas estatísticas multivariadas. Os valores de pigmentos iguais a zero foram substituídos por metade do valor mínimo de cada variável (ROMERO-VIANA et al., 2009). Foi utilizada Análise do Componente Principal (ACP) com base em uma matriz de correlações, a qual procura resumir o conjunto de variáveis ambientais, produzindo eixos ortogonais, os quais expressam parte da variabilidade contida nas variáveis originais (LEGENDRE & LEGENDRE, 1998). Foram realizadas uma ACP por reservatório estudado e também uma Cluster com distância Ward Method. As análises de dados foram feitas por meio do programa computacional PAST 3.0 (HAMMER et al, 2001).

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização sedimentar: Nutrientes e Matéria Orgânica

Como apresentado no capítulo 2, os reservatórios analisados apresentaram coloração uniforme ao longo dos perfis (marrom), entretanto a coloração diferiu entre estes corpos hídricos. Aqueles reconhecidos como sabidamente em processo de aumento de eutrofização, como os reservatórios Rio Grande e do Broa tenderam a apresentar coloração mais escura (marrom escuro), sugerindo maiores teores de matéria orgânica. Apesar das diferenças observadas entre reservatórios todos foram classificados como orgânicos ao longo do seu perfil sedimentar, pois apresentaram teores acima de 10% (ESTEVES, 2011) (Tabela 9, pág. 65).

Os valores de nutrientes foram expressos em % (g/100g de sedimento seco). Os reservatórios Salto Grande, Barra Bonita e Rio Grande indicaram maiores concentrações no conteúdo de PT e NT em relação aos demais, com valores médios de 0,20, 0,26 e 0,21% respectivamente para PT e 0,46, 0,29 e 0,62% respectivamente para NT (Tabela 17). Corroborando com as maiores concentrações de pigmentos fotossintéticos (Tabela 18) e MO também encontrados nesses mesmos reservatórios.

4.2 Pigmentos

Os teores de pigmentos fotossintéticos analisados: chl-a, fuc, bet, lut e zeax, serão apresentados juntamente os teores de PT, NT e MO para melhor compreensão dos dados e discussão a seguir (Figuras 18 a 24).

Tabela 17. Estatística descritiva básica para os nutrientes fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{x}$: valor da média (%), DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).

Reservatórios		Nutrientes	
		PT (%)	NT (%)
Br	$\bar{x}$	0,13	0,59
	DP	0,03	0,15
	CV	23,07	25,06
	Máximo	0,19	0,81
	Mínimo	0,10	0,27
ATI	$\bar{x}$	0,10	0,19
	DP	0,02	0,12
	CV	17,07	62,90
	Máximo	0,12	0,31
	Mínimo	0,07	0,05
SG	$\bar{x}$	0,20	0,46
	DP	0,10	0,11
	CV	51,35	23,43
	Máximo	0,32	0,61
	Mínimo	0,01	0,27
BB	$\bar{x}$	0,26	0,29
	DP	0,06	0,13
	CV	23,07	46,21
	Máximo	0,34	0,46
	Mínimo	0,18	0,13
ITU	$\bar{x}$	0,07	0,27
	DP	0,01	0,09
	CV	15,95	33,75
	Máximo	0,09	0,39
	Mínimo	0,05	0,13
IGA	$\bar{x}$	0,12	0,21
	DP	0,03	0,05
	CV	22,65	24,24
	Máximo	0,17	0,26
	Mínimo	0,07	0,09
RG	$\bar{x}$	0,21	0,62
	DP	0,03	0,29
	CV	12,43	46,13
	Máximo	0,26	1,16
	Mínimo	0,17	0,22

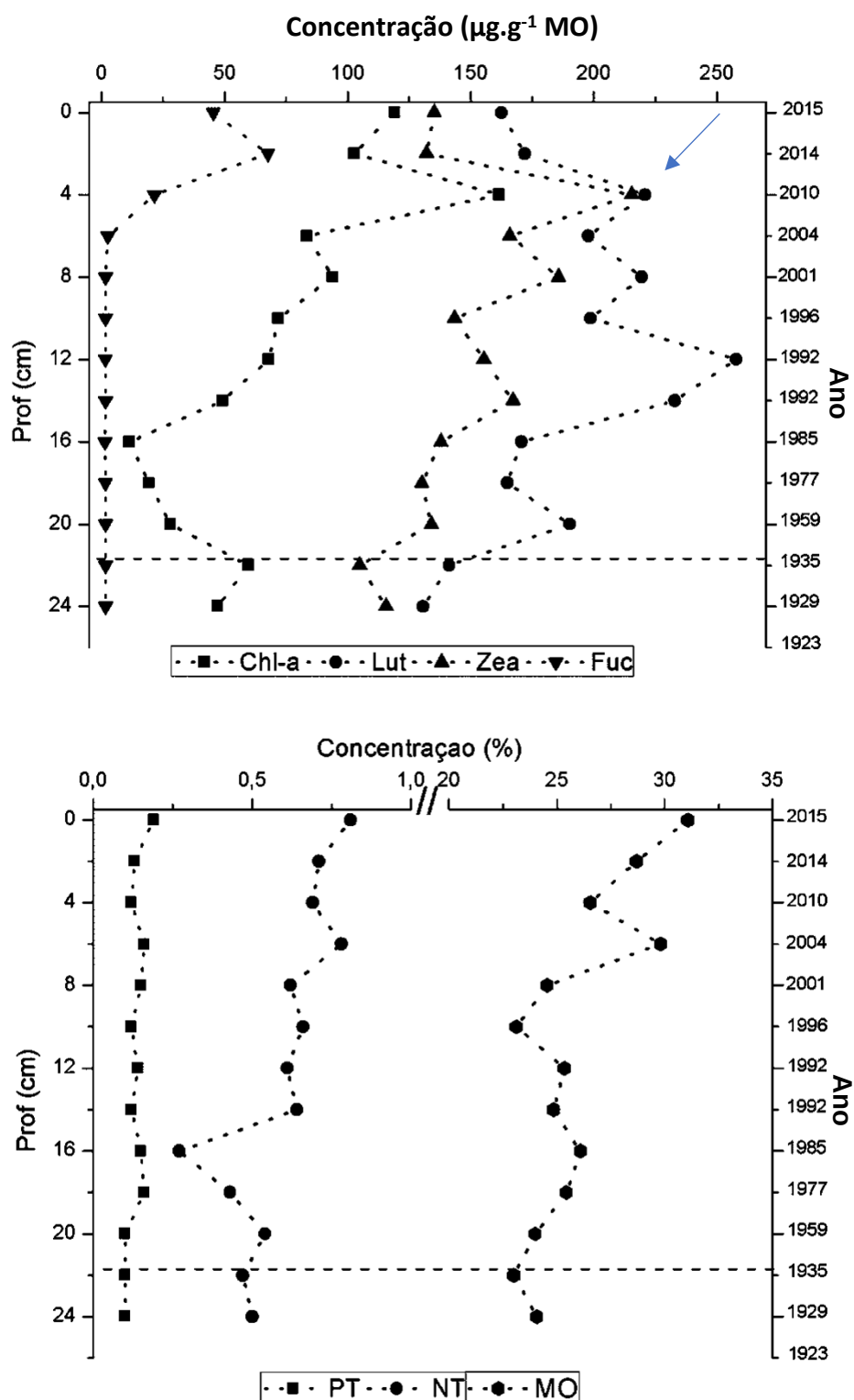
Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG).

Tabela 18. Estatística descritiva básica para os pigmentos Chl-a, Fuc, Bet, Lut e Zea nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios Br, ATI, SG, BB, ITU, IGA e RG. $\bar{X}$: valor da média ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MO), DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%), *: valores abaixo do LD.

		Pigmentos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ MO)				
Reservatórios		Chl-a	Lut	Zea	Fuc	Bet
Br	$\bar{X}$	70,46	48,98	189,25	38,42	*
	DP	42,30	10,14	36,95	8,98	*
	CV	60,03	20,71	19,53	23,36	*
	Máximo	161,70	65,37	257,95	57,20	*
	Mínimo	11,42	31,48	130,71	24,12	*
ATI	$\bar{X}$	14,68	72,56	60,51	11,09	11,36
	DP	9,16	53,10	41,90	9,40	15,00
	CV	62,38	73,18	69,24	84,75	131,98
	Máximo	32,31	136,15	102,30	26,98	41,37
	Mínimo	4,92	7,80	6,10	1,96	2,41
SG	$\bar{X}$	103,09	260,15	236,89	29,48	0,76
	DP	82,84	146,42	157,07	30,86	0,30
	CV	80,36	56,28	66,31	104,69	39,39
	Máximo	229,05	619,47	521,14	79,29	1,54
	Mínimo	14,89	134,26	91,75	2,86	0,58
BB	$\bar{X}$	146,49	119,39	86,14	9,83	110,09
	DP	68,09	37,49	26,18	21,98	61,55
	CV	46,48	31,40	30,39	223,49	55,91
	Máximo	283,04	190,08	119,62	76,07	188,19
	Mínimo	35,86	56,71	41,13	2,86	30,44
ITU	$\bar{X}$	27,89	189,89	184,84	15,66	*
	DP	31,99	180,85	200,84	23,89	*
	CV	114,67	95,24	108,66	152,55	*
	Máximo	108,41	518,86	629,05	72,94	*
	Mínimo	5,53	30,70	36,92	1,56	*
IGA	$\bar{X}$	10,84	71,40	55,43	*	*
	DP	2,92	35,03	23,57	*	*
	CV	26,96	49,07	42,53	*	*
	Máximo	16,84	138,91	101,19	*	*
	Mínimo	6,95	18,36	18,65	*	*
RG	$\bar{X}$	180,52	268,55	208,17	*	110,31
	DP	54,61	105,05	77,56	*	33,82
	CV	30,25	39,12	37,26	*	30,66
	Máximo	288,44	433,25	323,72	*	157,09
	Mínimo	105,95	106,21	92,37	*	57,49

Broa (Br), Atibainha (ATI), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Igaratá (IGA) e Rio Grande (RG), Clorofila (Chl-a), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Luteína (Lut) e Zeaxantina (Zea)

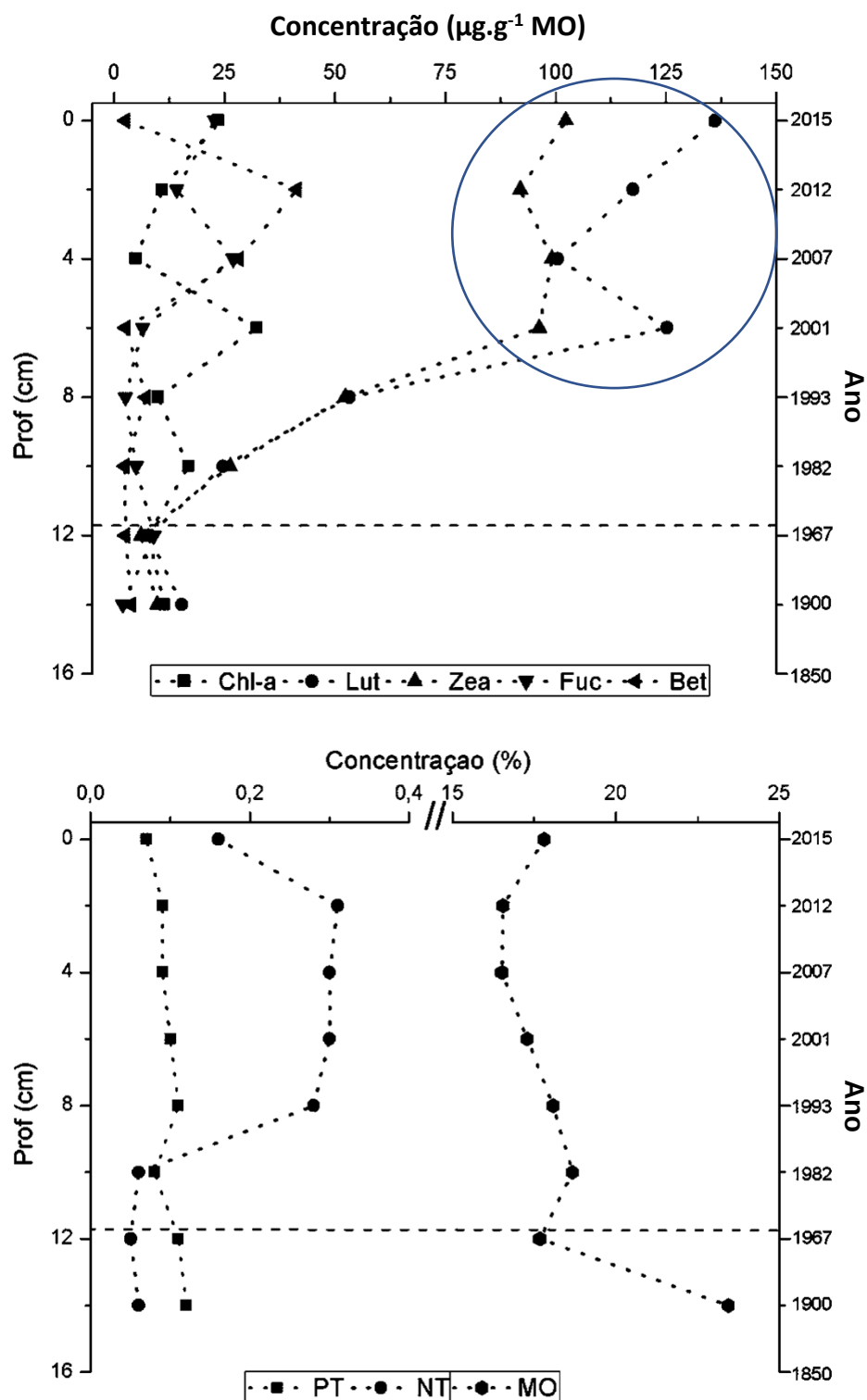
No reservatório Broa (Figura 18) para clorofila-a e zeaxantina observa-se tendência de aumento com pico de concentração na profundidade de 4 a 6 cm, 161,70 e 220,85 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO respectivamente, referente ao ano 2010, sugerindo aumento da trofia. Para luteína, a partir do ano de construção do reservatório, 1936, há um ligeiro aumento, como demonstrado na Figura 19, apresentando um coeficiente de variação em 20,7%. O pigmento fucoxantina apresentou valores acima do LQ (0,046 $\mu\text{g/mL}$) somente a partir do ano de 2004, anterior a essa data os teores se apresentaram abaixo de LD (0,014 $\mu\text{g/mL}$). Para o pigmento betacaroteno não foi detectado nenhum pico em todo perfil sedimentar. Os teores de P não indicaram alterações significativas ao longo do tempo e os teores de N apresentaram tendência de aumento no perfil sedimentar.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 18. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1936).

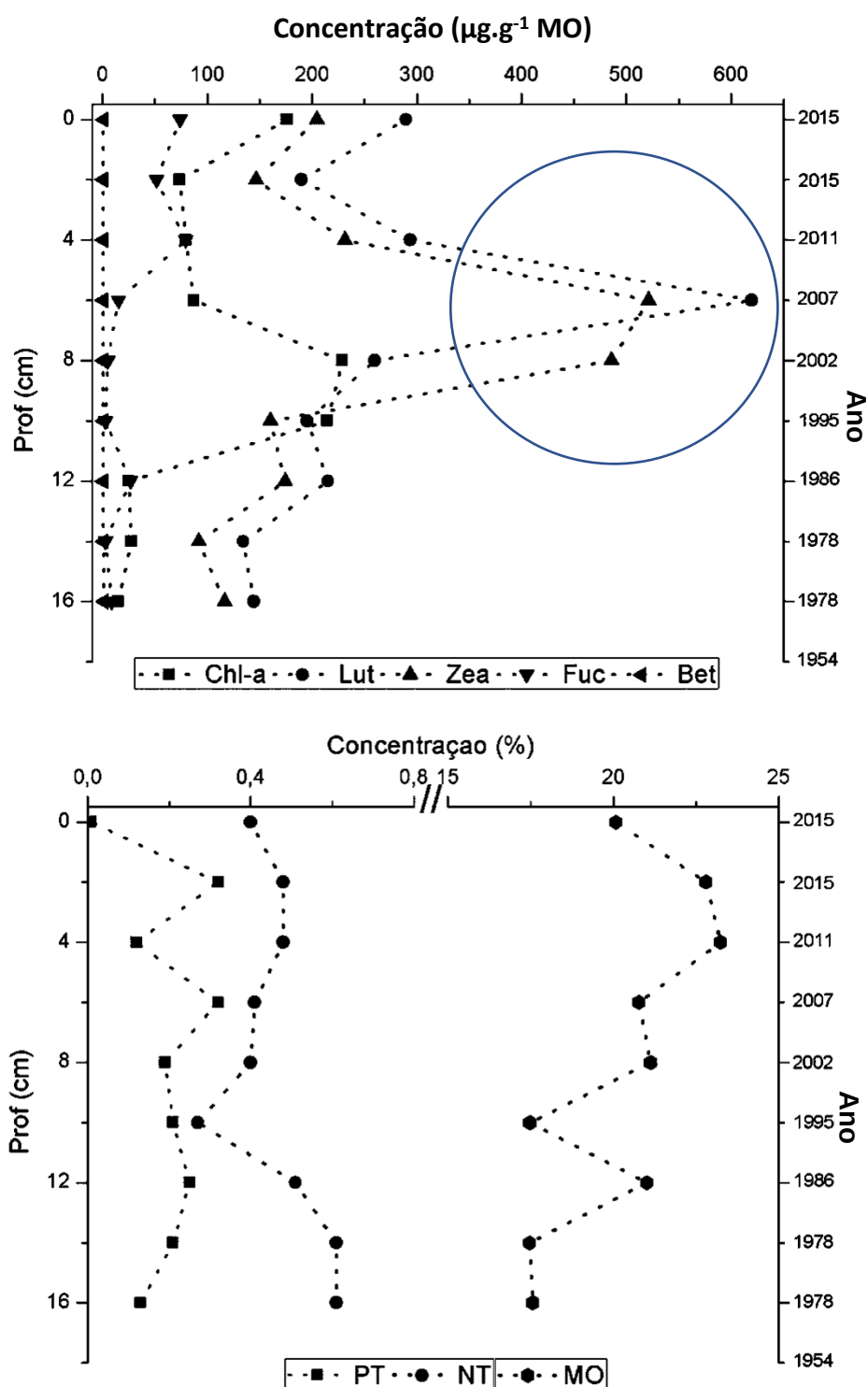
Para o reservatório Atibainha (Figura 19) observa-se tendência de aumento dos pigmentos luteína e zeaxantina desde a construção do reservatório com pico de concentração na profundidade de 6 a 8 cm, 125,25 e 99,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO respectivamente, referente ao ano de 2001, assim como para clorofila-a, que não apresenta tendência de aumento, mas um pico de concentração nessa mesma época (32,31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO). Para fucoxantina o pico de concentração é observado na profundidade de 4 a 6 cm (26,98 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO), referente ao ano de 2007. Já para betacaroteno o pico de concentração é mais recente, na profundidade de 2 a 4 cm (42,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO), referente ao período de 2012 a 2015, como demonstrado na Figura 19. Os teores de P e N não apresentaram tendência de aumento ao longo do tempo, mesmo apresentando para NT um maior coeficiente de variação comparado aos demais reservatórios, 63,9%, com pico de concentração no ano de 2012, com 3,3 mg.g^{-1} de sedimento.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 19. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1973).

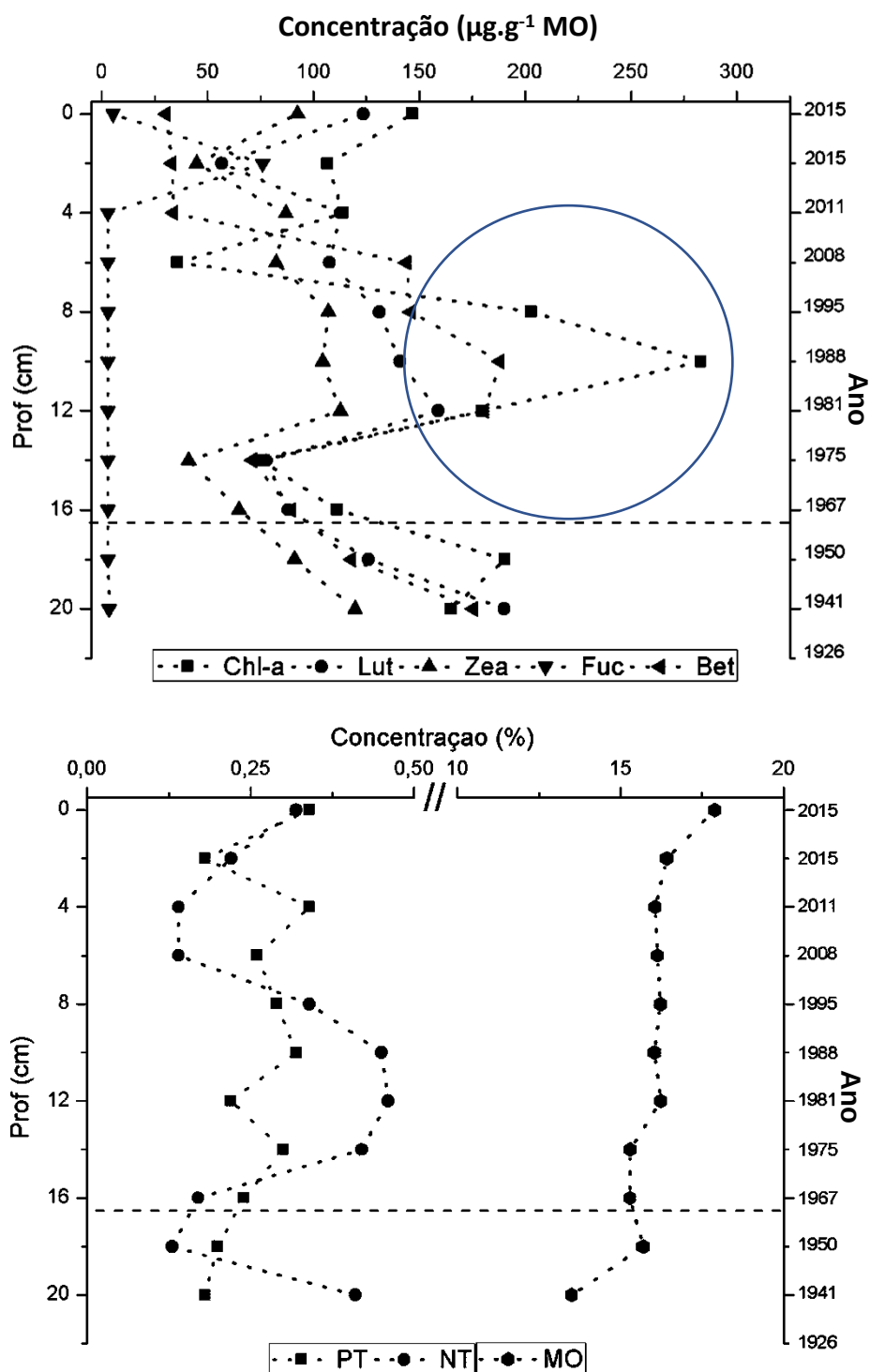
Para Salto Grande (Figura 20) observa-se aumento do teor de clorofila-a na profundidade de 8 a 10 cm, com pico de concentração em $229,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO, referente ao ano 2002. Assim como na profundidade de 6 a 8 cm, com pico de concentração em $619,47 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO para luteína e $521,14 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO para zeaxantina, referente ao ano 2007 e na profundidade de 4 a 6 cm, com pico de concentração em $79,29 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO para fucoxantina, referente ao ano de 2011 (Figura 20). Para os teores de PT o reservatório apresentou a maior variação no perfil sedimentar comparado aos demais reservatórios, com 51,4%, com maiores valores nos anos de 2007 e 2015, com concentração de $3,2 \text{ mg.g}^{-1}$ de sedimento em ambos os períodos. Apesar da maior variação observada, não é evidente a tendência de aumento ao longo do tempo, sendo este padrão também observado para os teores de nitrogênio.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 20. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande.

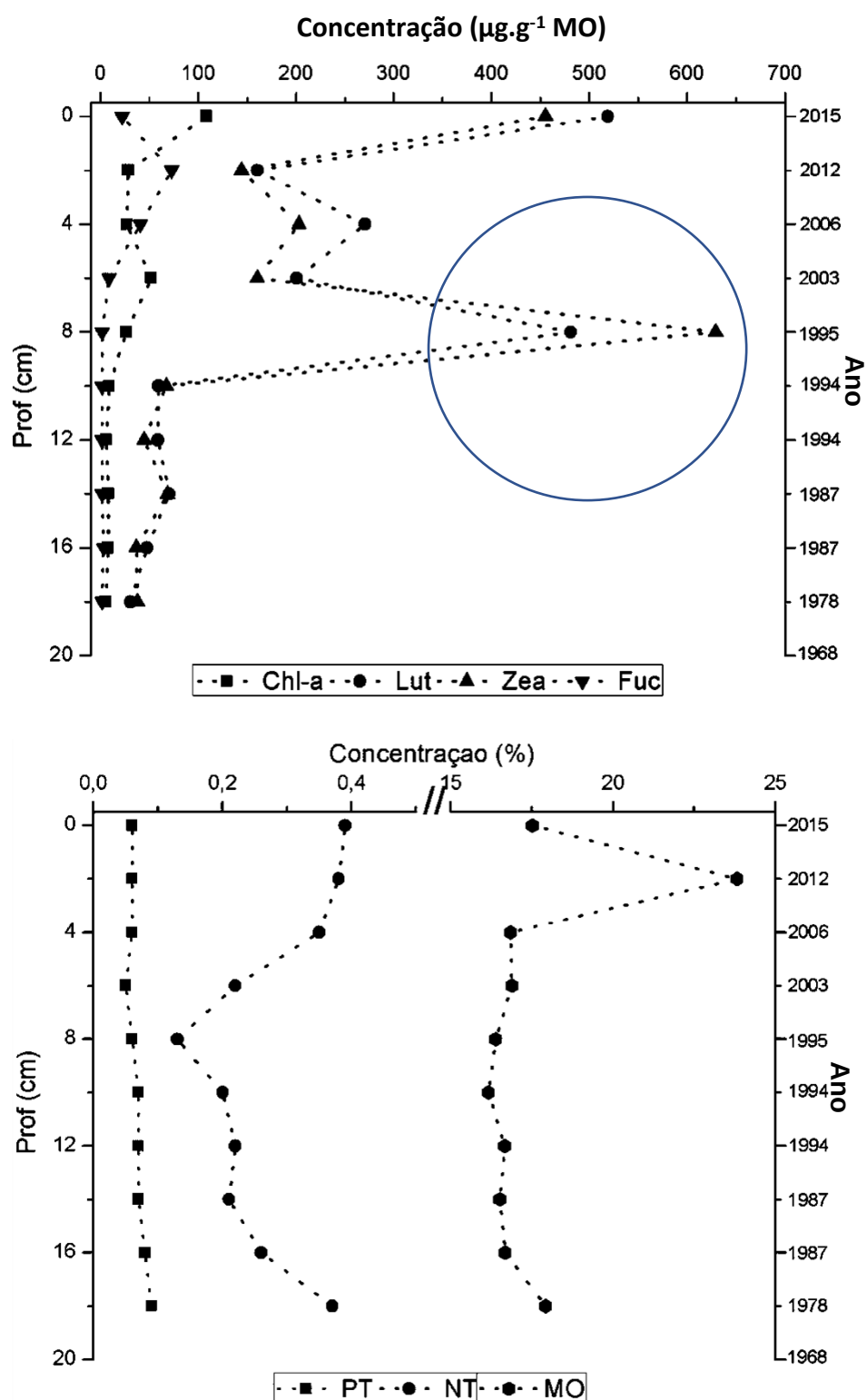
Para o reservatório de Barra Bonita (Figura 21), a clorofila-a apresentou a menor concentração no ano de 2008 e a maior em 1988, com concentrações de 35,86 e 283,004 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO respectivamente (Figura 21). O betacaroteno apresentou os menores teores no topo do perfil sedimentar, referente aos anos de 2008 a 2015, com média de 359,81 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO. Para fucoxantina, entre o período e 1975 a 2011 os teores foram baixos e somente no topo do perfil sedimentar esse pigmento teve um pico de concentração (76,07 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO) no ano de 2015. Os teores de P e N não apresentaram tendência de aumento ao longo do perfil sedimentar.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 21. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1963).

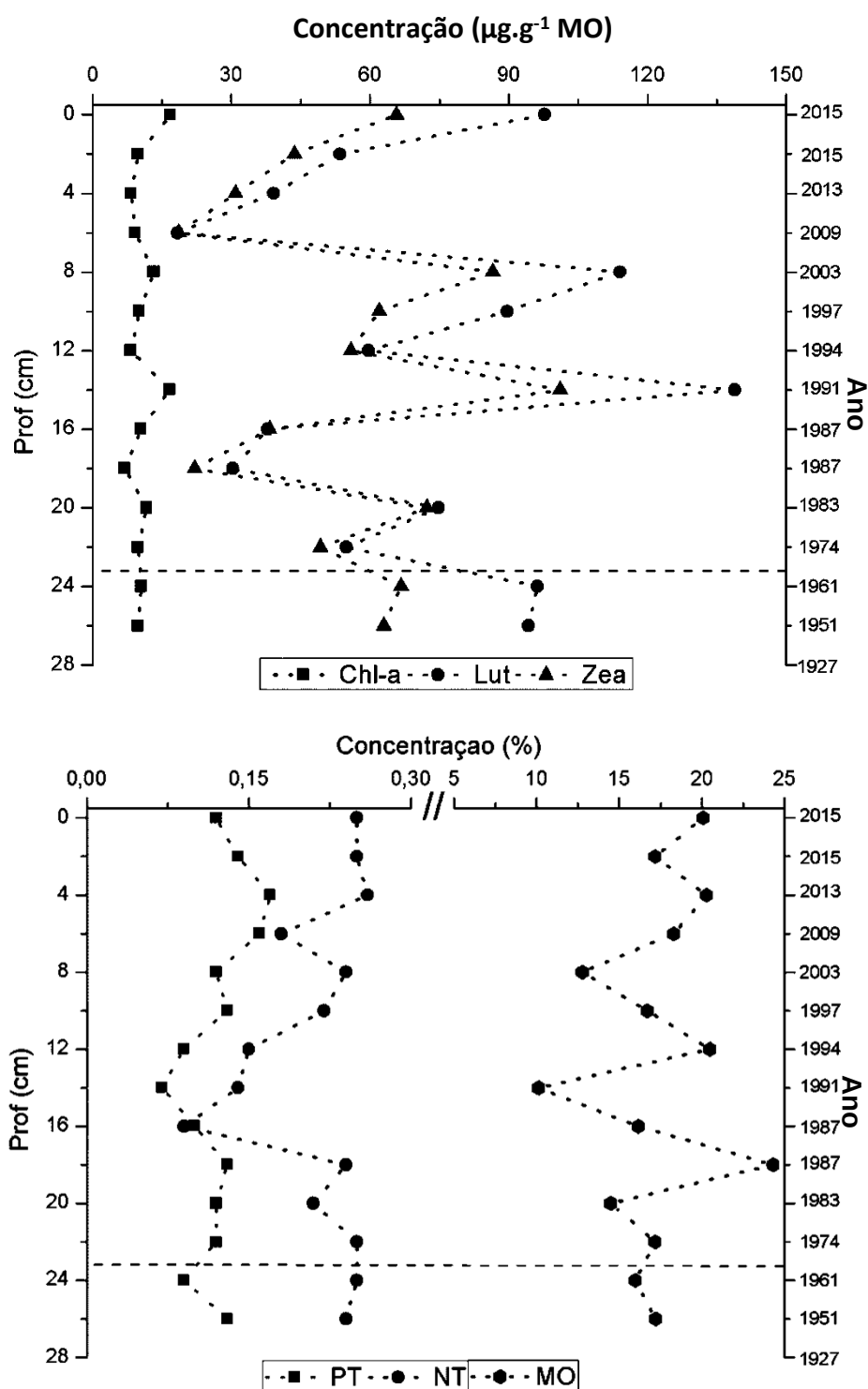
Para Itupararanga (Figura 22) desde o ano da construção do reservatório (1912) até 1994 os pigmentos clorofila-a, luteína e zeaxantina se mantiveram constantes, porém, observa-se um aumento com pico de concentração para luteína e zeaxantina na profundidade de 6 a 8 cm, referente ao ano 1995. Para clorofila-a o aumento é crescente a partir de 1995 até 2015, mas o pico de concentração ocorre na profundidade de superfície, com concentração de $108,41 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO, referente a 2015 (Figura 22). O pigmento fucoxantina apresentou a tendência de aumento somente a partir do ano de 2003, anterior a essa data os valores encontrados apresentaram-se constantes. Já para o pigmento betacaroteno os valores estiveram abaixo do LD, de $0,014 \mu\text{g.mL}^{-1}$ em todo perfil sedimentar. Para os teores de P o reservatório não indicou alterações significativas ao longo do tempo, já para os teores de N as concentrações tenderam a aumentar nas camadas superficiais, entre os anos de 2012 a 2015, com média de concentração de $3,73 \text{ mg.g}^{-1}$ de sedimento.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 22. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga.

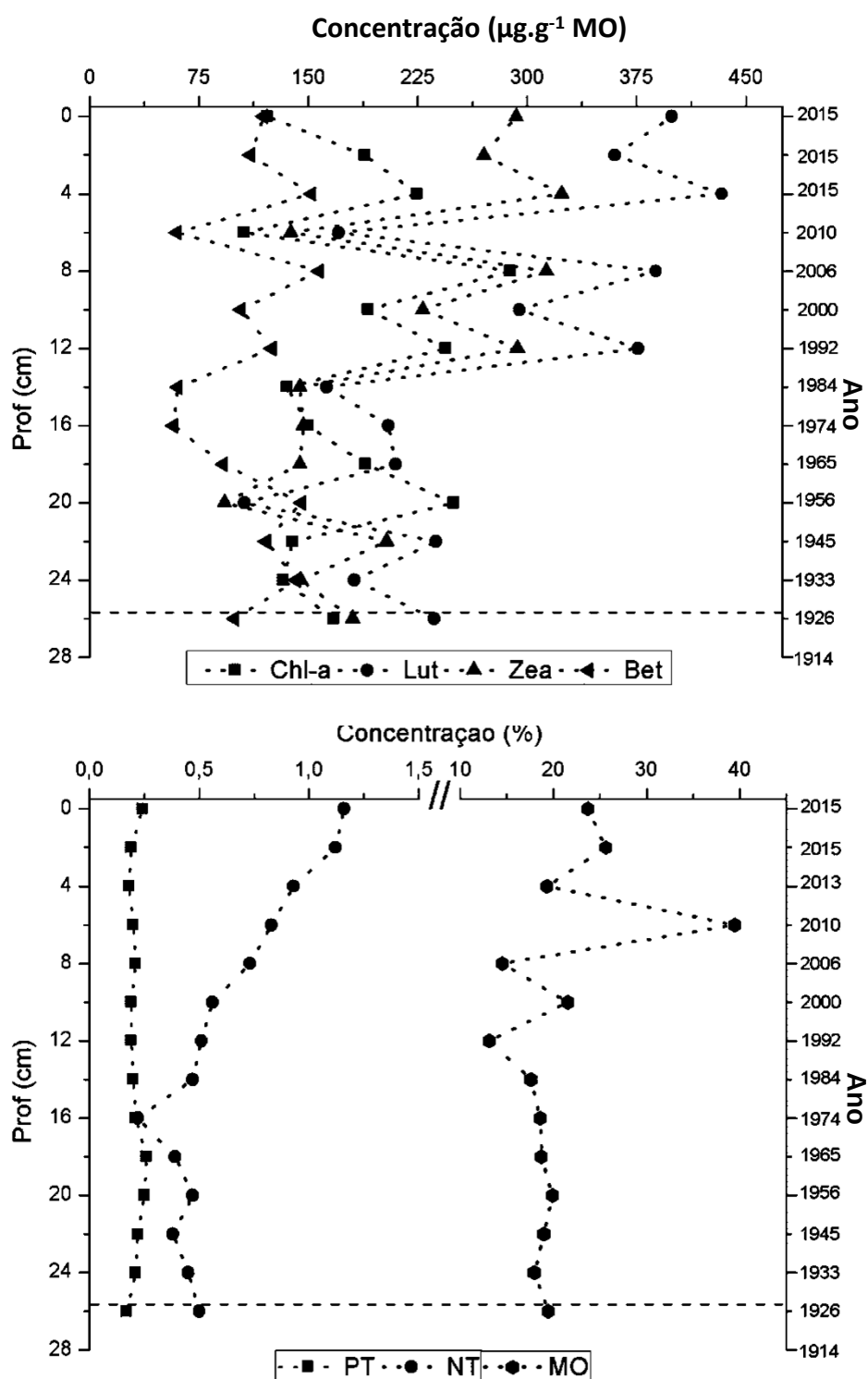
Após o ano da construção do reservatório Igaratá (1969) (Figura 23), os pigmentos luteína e zeaxantina tiveram uma diminuição de concentração chegando a $18 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO na profundidade de 4 a 6 cm, referente ao ano 2009 (Figura 23). O pigmento clorofila-a apresentou maiores concentrações apenas no topo do perfil sedimentar, referente ao ano de 2015, com $16,84 \mu\text{g.g}^{-1}$ MO, anterior a essa data os valores estiveram baixos, inclusive menores que os demais pigmentos encontrados, luteína e zeaxantina. Os pigmentos fucoxantina e betacaroteno não foram detectados em todo perfil sedimentar. Para os teores de P o reservatório não apresentou tendência de aumento, em oposição aos teores de N, o qual tendeu a reduzir apenas nas camadas superficiais.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 23. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1969).

Para Rio Grande (Figura 24) os teores de luteína e zeaxantina observa-se tendência de aumento a partir do ano de construção do reservatório (1949), com pico de concentração na superfície, com 399,04 e 292,35 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO respectivamente, referente ao ano 2015 (Figura 24). Para clorofila-a e betacaroteno observa-se um pico de concentração na profundidade de 18 a 20 cm, com 249,41 e 145,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO referente ao ano de 1956, logo após a construção do reservatório. O pigmento fucoxantina não se mostrou presente em todo perfil sedimentar, com valores abaixo do LD, de 0,014 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Para os teores de P e N houve tendência de aumento em todo perfil sedimentar, para N essa tendência é mais evidente nas camadas superficiais, com média de 11,38 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Betacaroteno (Bet), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 24. Teor de pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. A linha tracejada horizontal indica o ano em que o reservatório entrou em operação (1949).

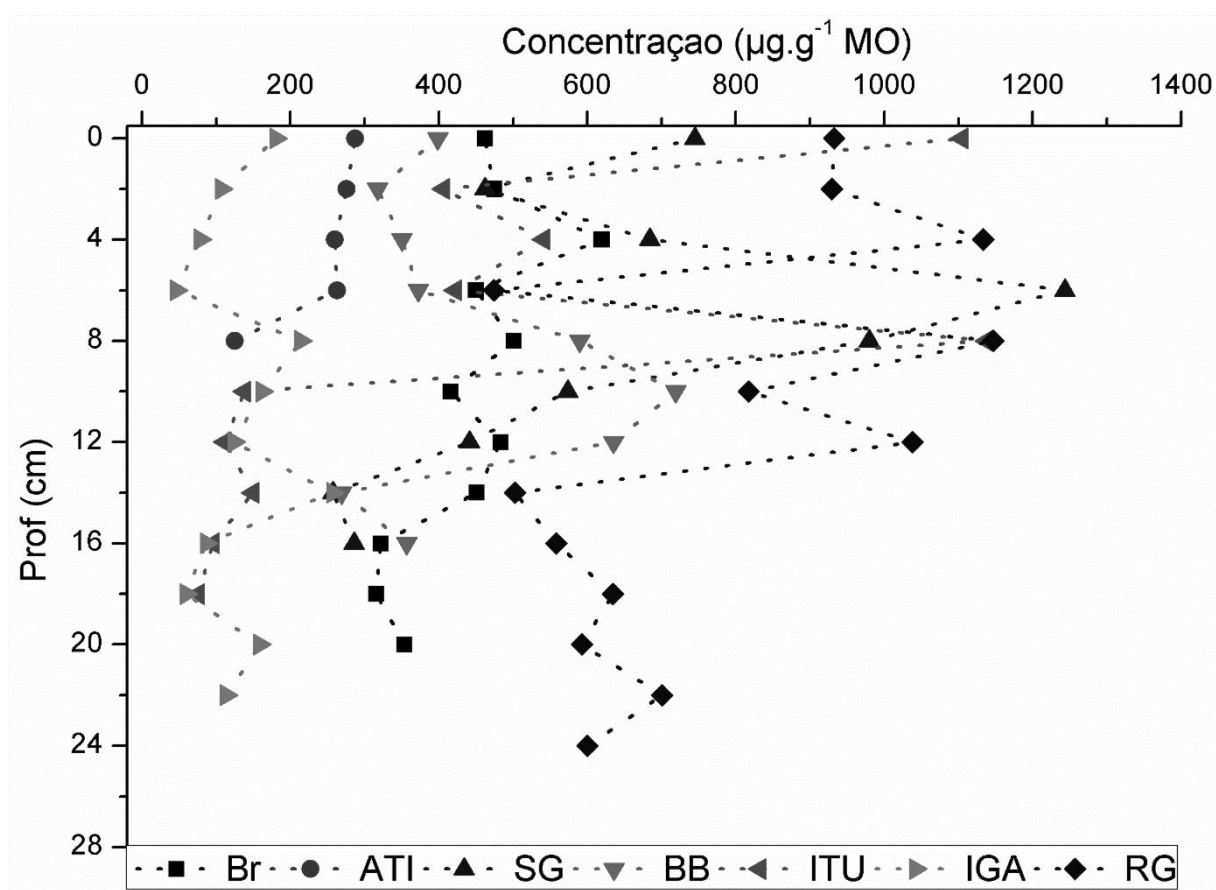
O pigmento betacaroteno foi identificado no perfil sedimentar apenas nos reservatório Atibainha, Salto Grande, Barra Bonita e Rio Grande, e o reservatório Salto Grande, classificado como hipereutrófico, apresentou o menor teor registrado entre eles ($0,76 \pm 0,30 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$), porém a maior média para o pigmento zeaxantina ($236,89 \pm 157,07 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$). Já o reservatório que apresentou os maiores teores de betacaroteno foi o Rio Grande ($110,31 \pm 33,82 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$), sendo o maior valor apresentado ($157,09 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) no ano de 2006. Neste mesmo ano foram registrados também os teores mais elevados para os pigmentos zeaxantina ($313,24 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) e clorofila-a ($288,44 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$).

O panorama geral de todos os reservatórios estudados foi de que, com exceção do betacaroteno para os reservatórios Broa, Itupararanga e Igaratá e da fucoxantina para Igaratá e Rio Grande, todos os demais reservatórios (Atibainha, Salto Grande e Barra Bonita) indicaram a presença de todos os pigmentos propostos neste estudo (clorofila-a, luteína, zeaxantina, fucoxantina e betacaroteno). A massa total dos pigmentos encontrados se apresenta na Tabela 19 e Figura 25.

Tabela 19. Massa total de pigmentos (Clorofila-a, Luteína, Zeaxantina, Fucoxantina e Betacaroteno) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo. $\bar{x}$: valor da média ($\mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$)., DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).

	($\mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$)						
	RG	SG	BB	ITU	Br	ATI	IGA
$\bar{x}$	774,04	630,36	445,48	418,28	440,71	214,38	132,24
DP	239,30	323,88	159,63	404,16	87,79	90,36	63,83
CV	30,92	51,38	35,83	96,63	19,92	42,15	48,27

Rio Grande (RG), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Broa (Br), Atibainha (ATI) e Igaratá (IGA).

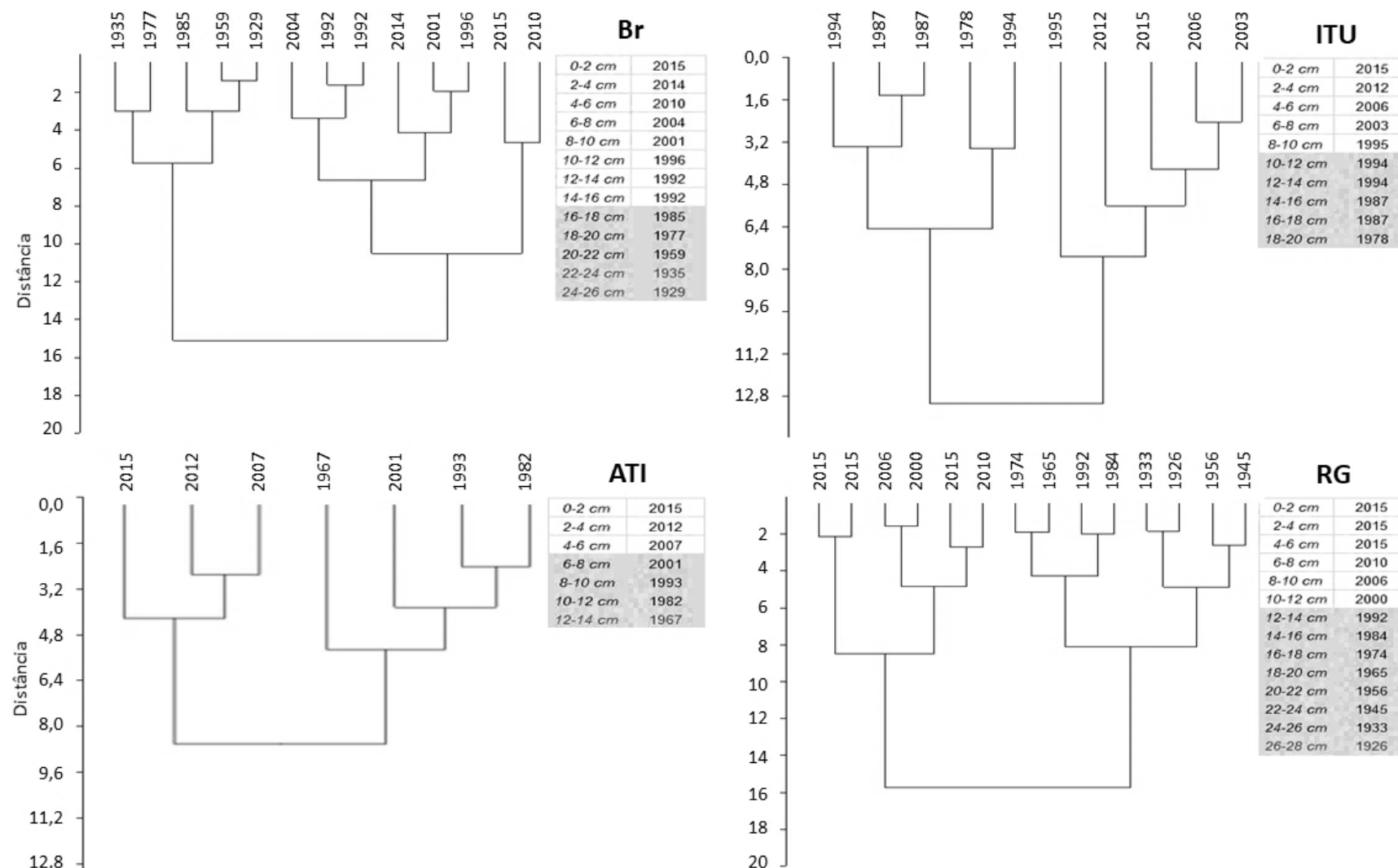


Rio Grande (RG), Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Itupararanga (ITU), Broa (Br), Atibainha (ATI) e Igaratá (IGA).

Figura 25. Massa total de pigmentos (Clorofila-a, Luteína, Zeaxantina, Fucoxantina e Betacaroteno) nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.

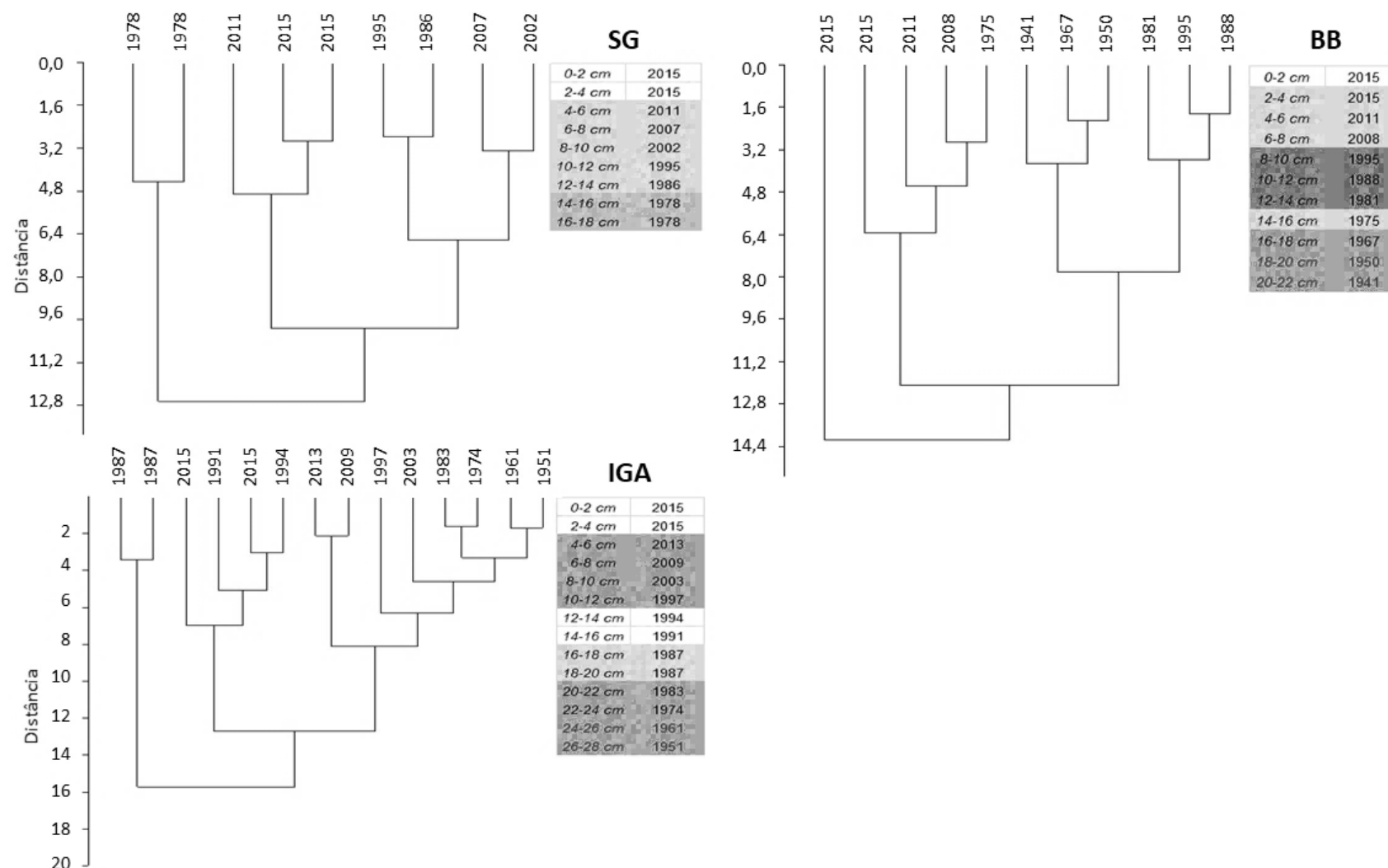
4.3 Análise Estatística

As variações verticais dos teores dos nutrientes e pigmentos se apresentaram diferentes para cada reservatório, corroborado através do dendograma do perfil sedimentar de cada reservatório. Observa-se que de fato existe heterogeneidade no sentido topo-base do testemunho (Figuras 26 e 27) apresentando dois ou mais compartimentos de acordo com os ambientes.



Broa (Br), Itupararanga (ITU), Atibainha (ATI), Rio Grande (RG).

Figura 26. Dendrograma com base numa matriz de correlações das variáveis metais, pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com dois compartimentos.

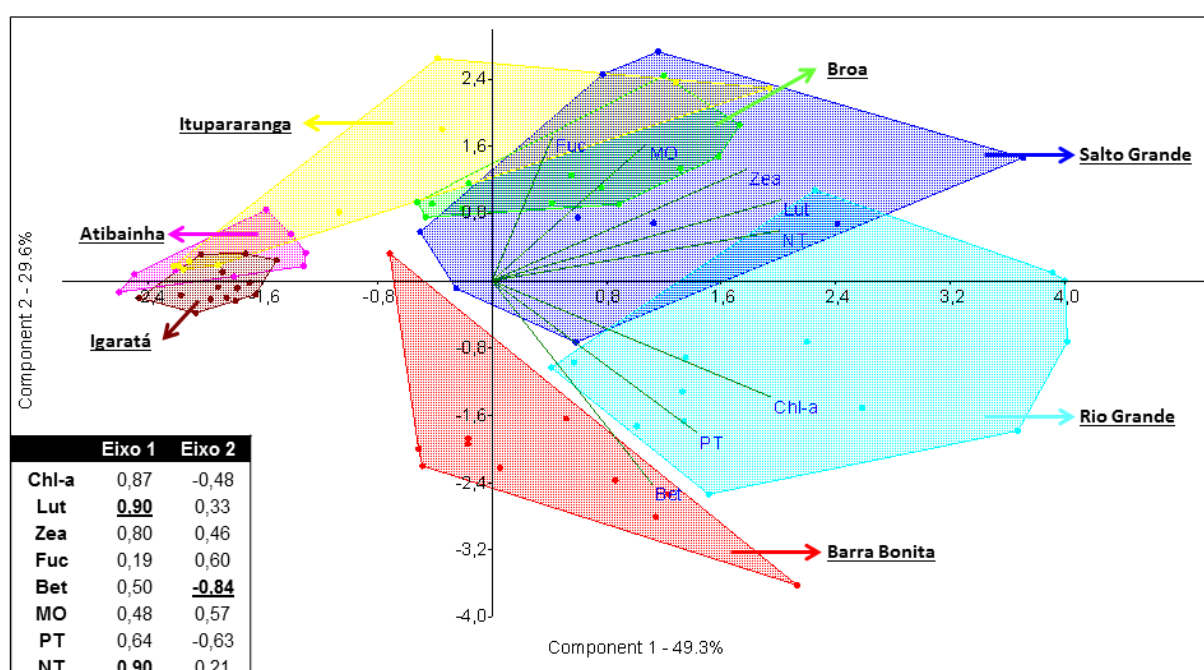


Salto Grande (SG), Barra Bonita (BB), Igaratá (IGA).

Figura 27. Dendrograma com base numa matriz de correlações das variáveis metais, pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios com mais de dois compartimentos.

De maneira geral os reservatórios apresentaram diferenças nos teores de nutrientes e pigmentos. Através de uma ACP observa-se que a maior variabilidade de dados foi explicada pelos dois primeiros eixos (78,9%) (Figura 28). As principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram luteína, nitrogênio e clorofila-a e no eixo 2, betacaroteno.

Através dessa análise foi possível a compartimentalização de três grandes grupos de reservatórios, grupo 1 com os reservatórios mais impactados (Rio Grande e Salto Grande), grupo 2 com os menos impactados (Broa e Itupararanga) e grupo 3 com os reservatórios impactados parcialmente (Atibainha, Igaratá e Barra Bonita).

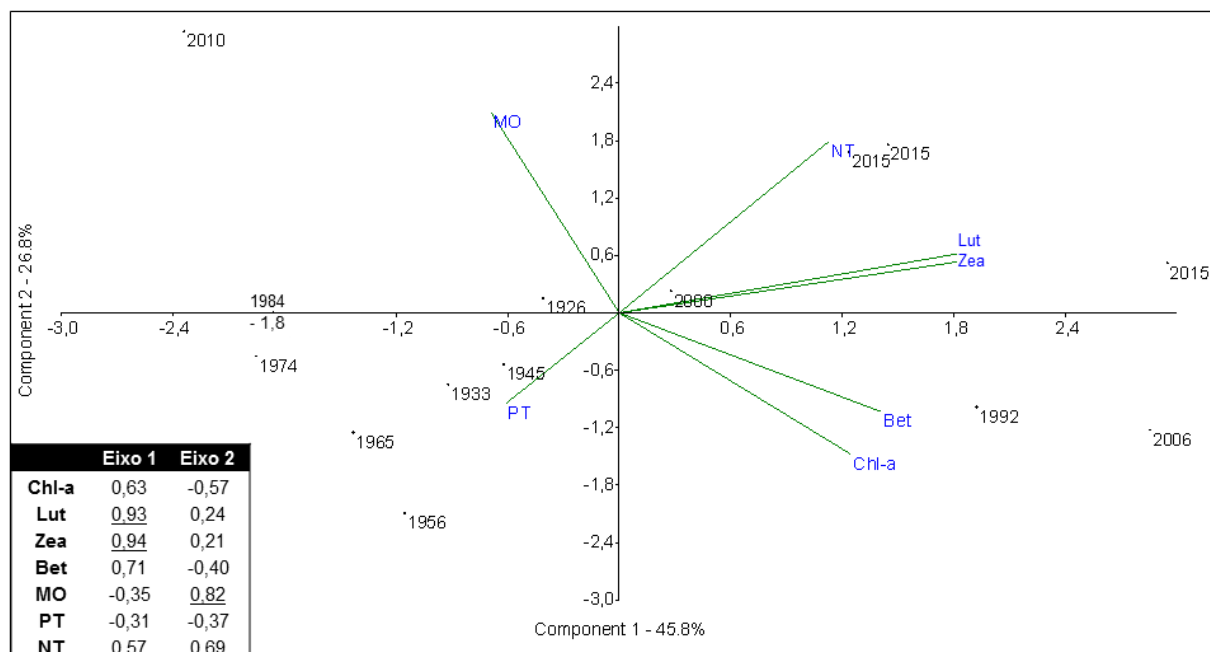


Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT)

Figura 28. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem dos reservatórios de estudo.

Grupo 1 – Rio Grande e Salto Grande

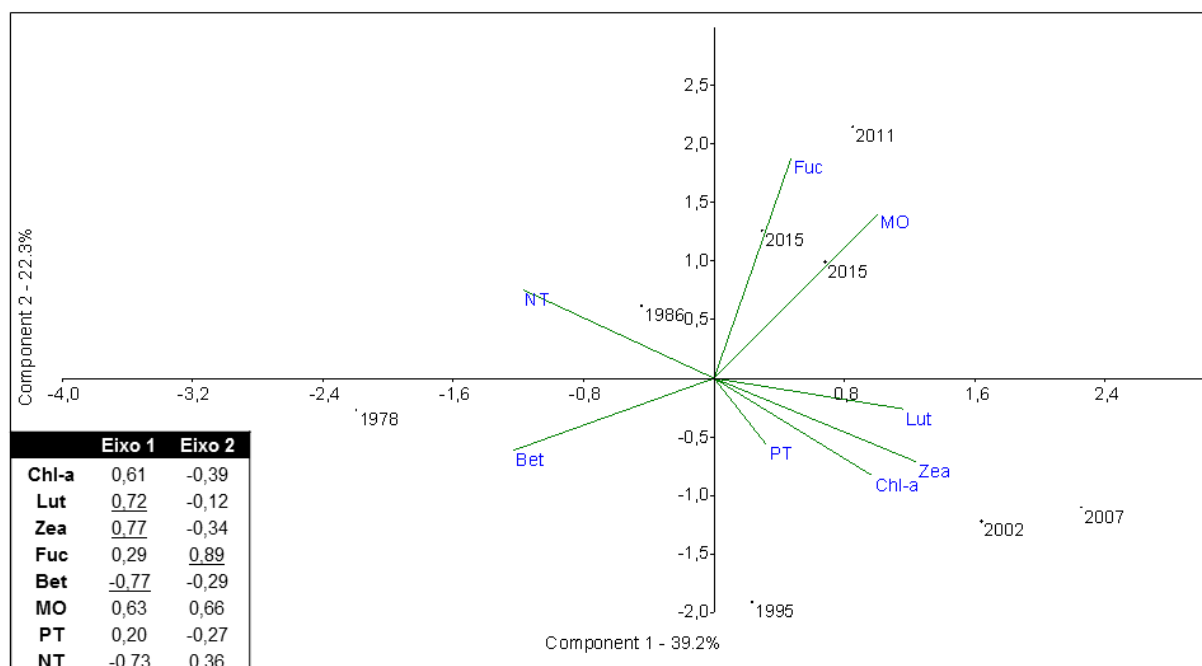
A maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório Rio Grande foi explicada pelos eixos 1 (45,8%) e eixo 2 (26,8%) (Figura 29). As principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram luteína e zeaxantina, refletindo nas camadas mais recentes, e no eixo 2, a MO, ano de 2010.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Betacaroteno (Bet), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT) e Matéria Orgânica (MO).

Figura 29. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Rio Grande. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.

Na ACP a maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório Salto Grande foi explicada pelos eixos 1 (39,2%) e eixo 2 (22,3%) (Figura 30). As principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram zeaxantina e luteína em meados de 2002 a 2007 e betacaroteno influenciando mais na base do perfil sedimentar. O eixo 2 foi influenciado pelos teores de fucoxantina, refletindo no período mais recente, 2011 a 2015.

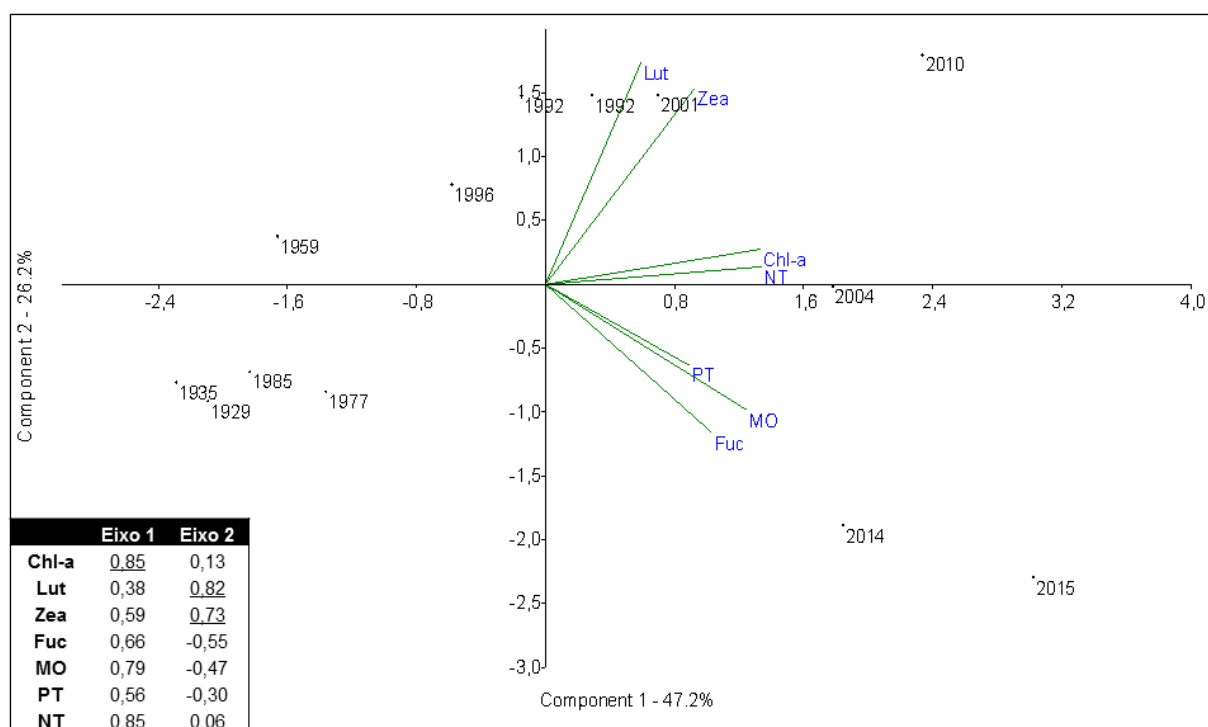


Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT) e Nitrogênio Total (NT).

Figura 30. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Salto Grande. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.

Grupo 2 – Broa e Itupararanga

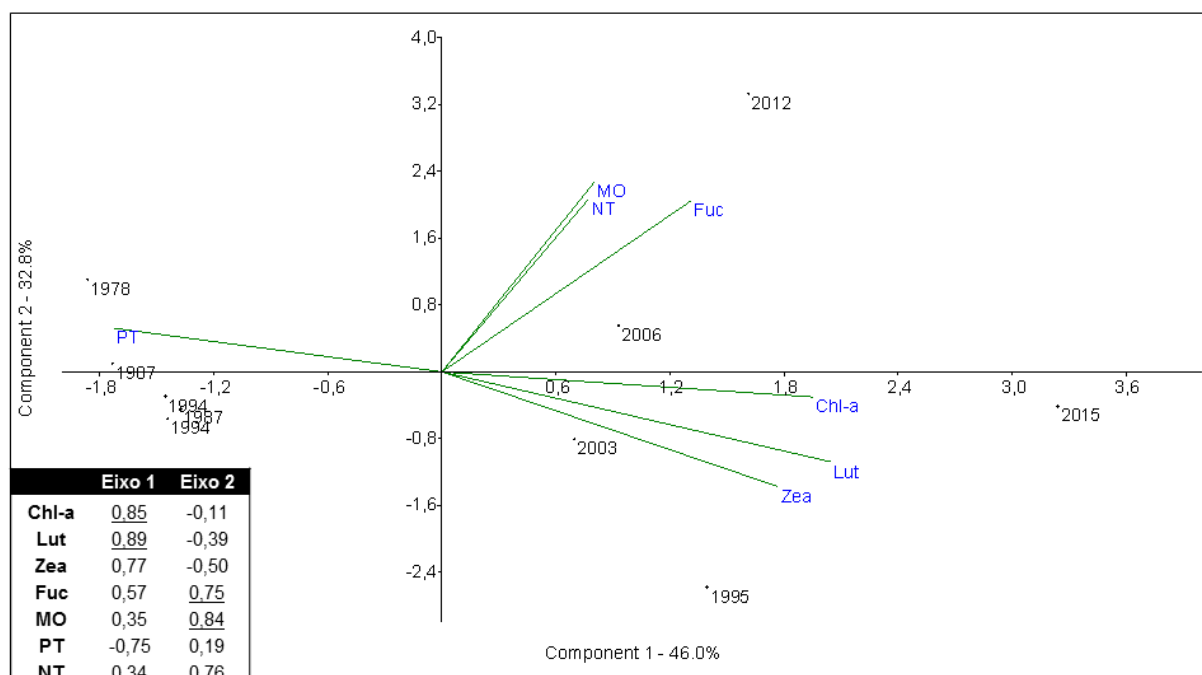
Na ACP a maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório do Broa foi explicada pelos eixos 1 (47,2%) e eixo 2 (26,2%) (Figura 31), onde as principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram NT e clorofila-a, e no eixo 2, luteína e zeaxantina.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT) e Nitrogênio Total (NT).

Figura 31. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Broa. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.

Na ACP a maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório Itupararanga foi explicada pelos eixos 1 (46,0%) e eixo 2 (32,8%) (Figura 32), onde as principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram clorofila-a e luteína, e no eixo 2, fucoxantina e MO, todas correspondentes ao topo do perfil sedimentar.

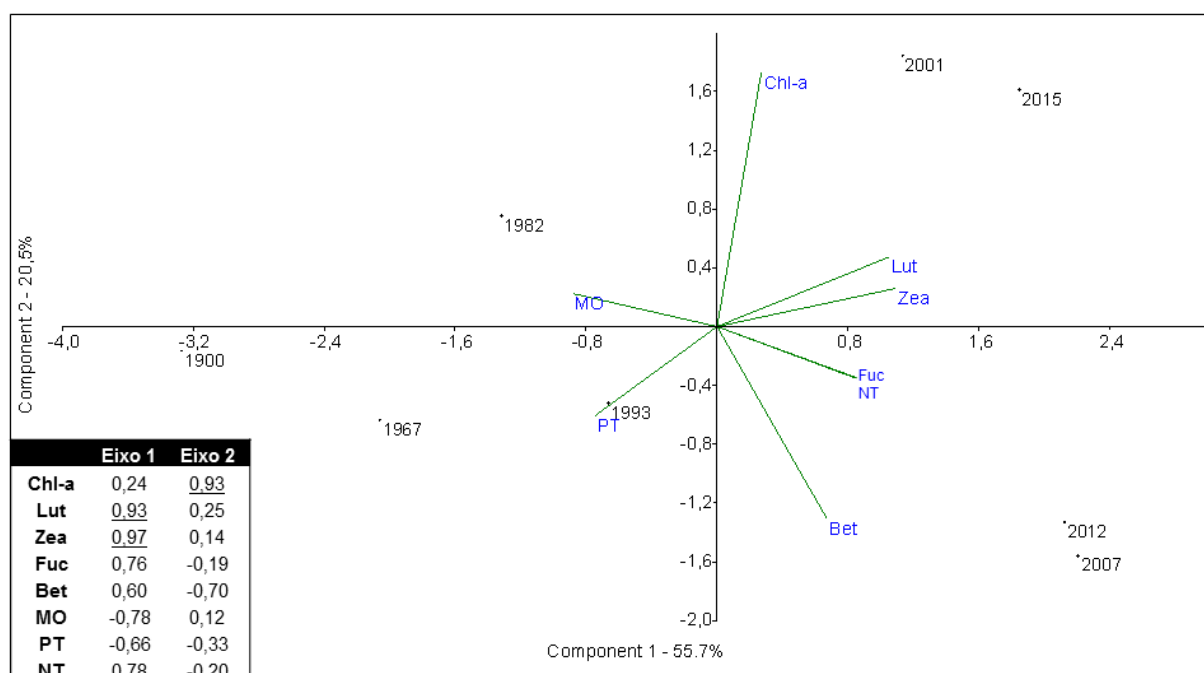


Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT) e Nitrogênio Total (NT).

Figura 32. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Itupararanga. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.

Grupo 3 – Atibainha, Igaratá e Barra Bonita

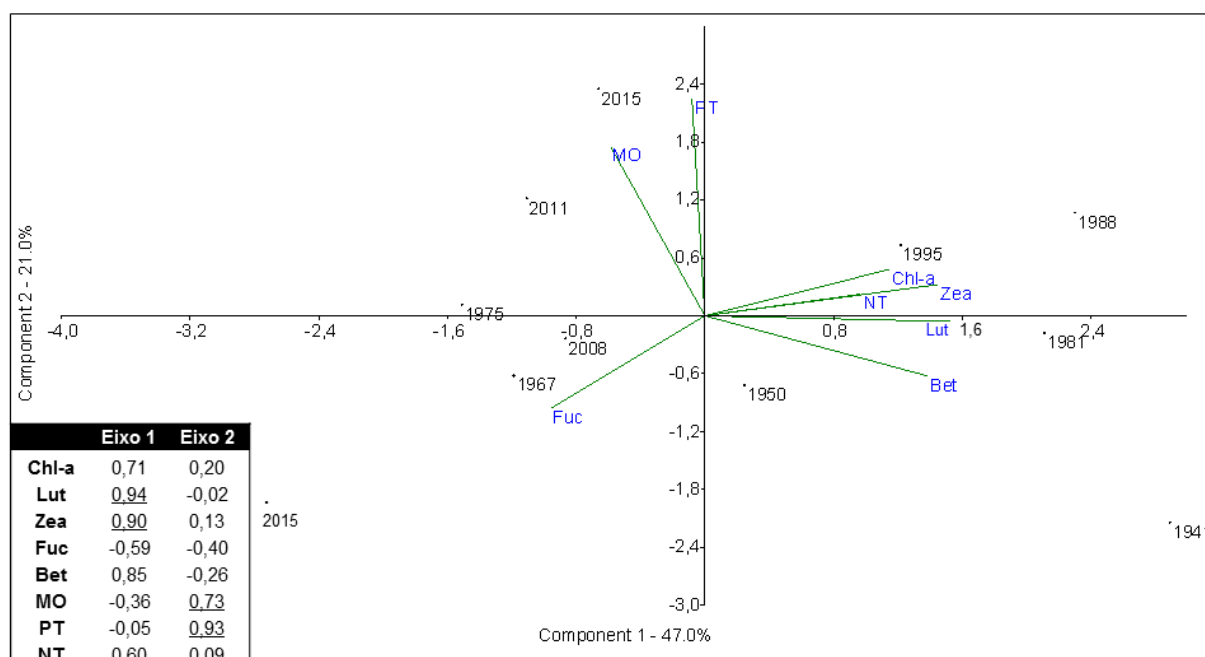
O arranjo da ACP explicou a maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar nos eixos 1 (55,7%) e eixo 2 (20,5%) (Figura 33), onde as principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram zeaxantina e luteína, e no eixo 2 clorofila-a.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT) e Nitrogênio Total (NT).

Figura 33. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Atibainha. As correlações mais significativas em cada eixo foram grifadas.

A maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório Barra Bonita foi explicada pelos eixos 1 (47,0%) e eixo 2 (21,0%) (Figura 34) onde as principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram luteína e zeaxantina, e no eixo 2, PT e MO.



Clorofila (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc), Betacaroteno (Bet), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT) e Nitrogênio Total (NT).

Figura 34. ACP com base numa matriz de correlações das variáveis pigmentos, nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Barra Bonita.

Na ACP a maior parte da variabilidade dos dados no perfil sedimentar do reservatório Igaratá foi explicada pelos eixos 1 (62,8%) e eixo 2 (20,8%) (Figura 35). As principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram luteína e zeaxantina, e no eixo 2, o NT.

5. DISCUSSÃO

5.1 Pigmentos fitoplanctônicos em sedimentos: uma comparação entre os reservatórios

A utilização de nutrientes e clorofila-a presentes nas águas superficiais para estabelecimento do grau de trofia é uma ferramenta amplamente utilizada pela comunidade científica. Embora extremamente eficaz, muitos trabalhos têm utilizado também as características dos sedimentos e fatores relacionados à eutrofização como os teores de matéria orgânica e a análise de outros pigmentos fotossintéticos (MORATA; RENAUD, 2008; ROMERO-VIANA et al., 2009; SZYMCZAK-ZYLA et al., 2016; MAKRI et al., 2018) para complementar a avaliação das mudanças no grau de trofia de um corpo hídrico ao longo do tempo.

A floração de algas e o consequente aumento destes pigmentos fotossintetizantes no ecossistema pode ser considerada uma resposta à entrada de nutrientes, principalmente o P e N. Estes organismos, quando precipitam nos sedimentos, podem ser preservados por longos períodos desde que haja condições físicas e químicas para isso (REUSS; CONLEY, 2005). Desta forma, analisar o testemunho sedimentar com os devidos cuidados técnicos pode garantir a quantificação dos pigmentos preservados e proporcionar a avaliação do histórico ambiental dos nutrientes e por consequência estimar o aumento gradativo (ou não) da trofia (REUSS; CONLEY, 2005; REUSS et al., 2013).

As maiores concentrações médias observadas foram para zeaxantina (Br, SG, ITU e RG) variando entre 184,84 a 236,89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO, para luteína (SG, BB, ITU, RG) 119,39 e 268,55 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO. Em relação a clorofila-a, os reservatórios Salto Grande, Barra Bonita e Rio Grande indicaram valores entre 103,09 e 180,52 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO e, o betacaroteno indicou alta concentração para Barra Bonita (110,09 89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO) e Rio Grande (110,3189 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO). Clorofila-a mesmo estando presente na maioria das plantas e algas (JOSEFSON; HANSEN, 2003), apresentou concentrações menores quando comparada a alguns dos outros pigmentos analisados. Essa diferença pode ser pela ação antioxidante da zeaxantina na extinção da clorofila-a no ambiente (SCHUBERT; GARCÍA-MENDOZA, 2008; BETTERLE et al., 2010).

Em relação aos pigmentos analisados observou-se que o coeficiente de variação para a maioria dos reservatórios, com exceção do Broa e Igaratá (para Chl-a), foram considerados altos, todos acima de 30% (PIMENTEL-GOMES, 1985) chegando a 223% para fucoxantina em Barra Bonita. Isso provavelmente deve-se a uma alta variabilidade dos dados entre o topo e a base do testemunho sedimentar e, pode estar associado tanto à possíveis alterações nas comunidades fitoplanctônicas quanto ao processo de degradação destes compostos.

O pigmento betacaroteno é utilizado como um indicador valioso da abundância total de algas (LEAVITT; HODGSON, 2001). Embora não tenha sido identificado nos reservatórios do Broa, Itupararanga e Igaratá, quando se analisa a massa total de pigmentos fotossintéticos no perfil sedimentar de cada reservatório (Tabela 19; Figura 25) observa-se coerência nas classificações de trofia corroborada na literatura (FRASCARELI et al., 2018). Reservatórios classificados como mais eutrofizados apresentam de maneira geral maiores teores de massa total de pigmentos, como Rio Grande ($774,04 \pm 239,30 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) e Salto Grande ($774,04 \pm 239,30 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$). E os considerados menos eutrofizados, menores teores de massa total de pigmentos, como Atibainha ($214,38 \pm 90,36 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) e Igaratá ($132,24 \pm 63,83 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$).

As xantofilas por outro lado, como por exemplo, luteína, zeaxantina e fucoxantina, são mais úteis quando as investigações enfocam mudanças históricas nas classes de algas (divisões) ou grupos funcionais, como flagelados, coloniais, fixação de N_2 etc. (LEAVITT; HODGSON, 2001). No reservatório de Barra Bonita por exemplo, na década de 70, foram inseridas voluntariamente espécies de tilápias devido à sua fácil adaptação, auxiliando na atividade econômica e comunidade pesqueira (DAVID et al., 2016), fato que pode ser indicativo a tendência de aumento nos teores de pigmentos. A inserção de qualquer organismo no ecossistema, pode causar o desequilíbrio, com a morte de espécies e sua degradação, aumentando assim a os teores de MO e pigmentos nos sedimentos, observados nesse estudo (Figura 21).

O pigmento fucoxantina, característico dos dinoflagelados, diatomáceas e crisofíceas, foi identificado em todos os reservatórios, com exceção do Rio Grande e Igaratá, reservatórios considerados eutrófico e oligotrófico (FRASCARELI et al., 2018), respectivamente. Josefson & Hansen (2003) afirmam que grandes teores de

de clorofila-a normalmente não são observadas sem grandes teores de fucoxantina, porém não foi o que ocorreu com Rio Grande, pois foi o reservatório que apresentou a maior média no perfil sedimentar de clorofila-a ($180,52 \pm 54,61 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) e a maior média de teor de fucoxantina ($29,48 \pm 30,86 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$).

Os pigmentos carotenoides se degradam a taxas extremamente pequenas e são capazes de inferir as alterações decorridas da comunidade fitoplanctônica (SANGER, 1988; YACOBI et al., 1991), como é o caso do betacaroteno para os reservatórios Rio Grande e Barra Bonita e fucoxantina para Salto Grande.

A ausência dos pigmentos fucoxantina e betacaroteno em todo o perfil sedimentar para o reservatório de Itupararanga e Igaratá pode estar associada à baixa atividade antrópica histórica nesses ambientes e a boa qualidade da água de acordo com resultados publicados por Frascareli et al. (2018). Entretanto, Rio Grande é um reservatório com altos impactos associados ao despejo de efluentes orgânicos e diversos autores já constatarem o impacto negativo neste ambiente quanto a qualidade ambiental da água e sedimentos (MARIANI; POMPÊO, 2008; CARDOSO-SILVA et al, 2014). Logo, a presença de pigmentos neste ambiente era esperada ocorrer em altas concentrações.

Analisando os perfis sedimentares foi possível observar que os teores dos pigmentos luteína, zeaxantina, fucoxantina e betacaroteno indicaram heterogeneidade vertical (topo-base) para todos os reservatórios de estudo o que foi corroborado pelos valores de coeficiente de variação (Tabela 18). Entretanto, os teores de clorofila-a foram homogêneos na maioria dos perfis sedimentares, a abundância deste pigmento permaneceu constante a maior parte do tempo assim como observado para o fósforo. Isso sugere que o nutriente limitante para os organismos cuja clorofila-a esteja presente seja o P, pois quando a concentração de P aumenta a de clorofila-a também aumenta (BIANCHI et al, 1993; LEAL et al., 1997). Para este caso, novamente o reservatório Rio Grande não se encaixa no padrão observado para os demais reservatórios e essa discrepância entre as concentrações encontradas em cada profundidade do testemunho pode ser resultado da aplicação de algicidas para o controle algal (POMPÊO, 2007; SILVA et al., 2018). Tais aplicações fazem com que os anos não apresentem um padrão na distribuição dos pigmentos fotossintetizantes.

A zeaxantina é eficiente na extinção de clorofila tripleto, uma espécie fitoplanctônica, por exemplo, com maior conteúdo de zeaxantina e que de maneira geral têm menor sensibilidade à luz (SCHUBERT; GARCÍA-MENDOZA, 2008; BETTERLE et al., 2010), ao se depositar nos sedimentos favoreceria a degradação da clorofila-a. Diante disso foi possível observar que em todos os reservatórios, com exceção de Barra Bonita, o pigmento zeaxantina se apresentou em maiores concentrações que a clorofila-a. Neste sentido é indicativo que a zeaxantina pode ter atuado na redução da clorofila-a existente no perfil sedimentar, em conjunto com outros fatores, como a luz e a presença de processos oxidativos.

Entretanto, a atuação da zeaxantina poderia mascarar a real trofia do ambiente. Isto por que, em trabalhos tradicionais usa-se somente a clorofila-a presente na água para quantificar a trofia (HUSZAR et al., 1998; TANIWAKI et al. 2011; CUNHA et al, 2013; BEGHELLI et al. 2015; FRASCARELLI et al, 2015) e quando ela não encontra-se presente a trofia seria considerada baixa. No presente estudo, a clorofila-a estava presente no sedimento, mas pode ter sido reduzida, entre outros fatores, pela atuação da zeaxantina.

Os outros pigmentos (lut, zeax, fuc, bet) apresentaram aumento nas camadas mais superficiais do testemunho indicando os tempos mais recentes. Através das figuras 19 a 25, com exceção do Rio Grande, o aumento destes pigmentos pode ser resultado do aumento no NT presente do sedimento, já que todos os demais reservatórios têm esse gradativo aumento correlacionado positivamente.

Os pigmentos específicos derivados de populações de algas planctônicas, como clorofíceas (luteína) e também cianobactérias (zeaxantina) normalmente seguem padrões semelhantes (ROMERO-VIANA et al., 2009), o que foi também observado em todos os reservatórios analisados no presente estudo através dos teores semelhantes entre os pigmentos analisados. Já a fucoxantina, específica biomarcadora de diatomáceas, apresentou as concentrações mais baixas em relação a outros carotenoides algais (ROMERO-VIANA et al., 2009), constatado nos reservatórios que apresentaram esse pigmento (Br, ATI, SG, BB, SG e ITU).

Em geral, as concentrações dos pigmentos se apresentaram maiores no topo do perfil sedimentar, o que é comum também em outras áreas de estudo, como por exemplo, o Lago de Mattamuskeet, na Carolina do Norte (E.U.A) (WATERS et al.,

2010). Os autores registraram neste lago crescentes concentrações de pigmentos e PT em direção ao topo do perfil sedimentar, já para NT essas concentrações se apresentaram constantes ou inversamente proporcionais aos pigmentos em alguns pontos do perfil sedimentar. Isso ocorre, pois o nitrogênio se faz presente no processo de biofixação realizado por bactérias ou cianobactérias, as quais estão presentes livremente no sedimento ou raízes de plantas, como no caso das bactérias (WATERS et al., 2010).

Ambientes anóxicos preservam melhor os pigmentos em sedimentos, porém a degradação é inevitável (TETT, 1982; HURLEY; ARMSTRONG, 1990; YACOBI et al., 1991). Os reservatórios de estudo se apresentaram como óxidos através de uma relação molar entre as concentrações de Fe/P, onde os valores $>8,5$ são capazes de reter o fósforo na camada superficial oxidante, caracterizando o ambiente como óxido, e valores $<8,5$ o fosfato é lixiviado, caracterizando o ambiente como anóxico (JENSEN et al., 1992; CARDOSO-SILVA et al., 2018). Essa relação molar se apresentou menor no perfil sedimentar para o reservatório Barra Bonita ($9,87 \pm 2,75$) e maior para Salto Grande ($49,05 \pm 115,91$), o que poderia explicar os baixos teores de betacaroteno ($0,76 \pm 0,30 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ MO}$) para Salto Grande.

Através da análise de componente principal (Figura 28) observa-se que os reservatórios Itupararanga, Salto Grande, Rio Grande e Barra Bonita apresentam variabilidade grande dos dados, corroborando o fato que as variáveis que influenciam as bases dos testemunhos são diferentes daquelas que influenciam as camadas da superfície. Para os reservatórios Rio Grande e Itupararanga, a base do perfil sedimentar é influenciada por teores de PT (0,64), que se mostram sem alterações significativas ao longo dos anos. Já para os reservatórios Salto Grande e Barra Bonita a base foi influenciada pelo pigmento betacaroteno (-0,84), indicador de biomassa algal. Os reservatórios Atibainha, Igaratá e Broa não apresentam variabilidade dos dados e semelhança no que diz respeito ao topo do testemunho, onde apresentam as variáveis de todos os bioindicadores e nutrientes.

Deste modo a ACP (Figura 28) separou no arranjo os reservatórios mais fortemente impactados, Rio Grande e Salto Grande (Grupo 1) pelos teores de clorofila-a, luteína, zeaxantina e NT, e Broa e Itupararanga (Grupo 2) pelos teores de MO e fucoxantina. A análise em perfil mostrou que os aumentos ao longo do tempo nos

teores de pigmentos estiveram, provavelmente, associados aos elevados graus de trofia da água.

5.2 Distribuição de pigmentos e nutrientes de acordo com a compartimentalização inter reservatórios

A heterogeneidade no sentido topo-base do perfil sedimentar para os reservatórios Broa, Itupararanga, Atibainha e Rio Grande se dividiu em dois principais grupos (Figura 26), evidenciando que a partir da década de 90 todos apresentaram alteração no ambiente caracterizado pelo sedimento. Broa passou por um marco histórico na década de 70 com a construção de complexos hidrelétricos e ocupação no seu entorno (QUEIROZ, 2000; CAMPREGHER; MARTINS, 2017), refletindo uma alteração nas variáveis (lut e zea) a partir da década de 90. Já para Itupararanga também na década de 90 foram registrados diminuição da vazão e diminuição dos teores de oxigênio (MANFREDINI et al., 2015). Atibainha sofreu alterações do uso da terra mais intensamente até 1993 e uma forte estiagem de 1998 a 2003 com piora na qualidade de água decorrente aos contaminantes com menor diluição (WHATELY; CUNHA, 2007; PEREIRA; FILHO, 2015). Rio Grande foi marcado pela piora na qualidade de água, aumento de nutrientes e clorofila-a e pela expansão urbana no seu entorno (BEYRUTH, PEREIRA, 2002; CAPOBIANCO, WHATELY, 2002).

Já para os reservatórios Salto Grande, Barra Bonita e Igaratá o perfil sedimentar se dividiu em três ou quatro grupos (Figura 27), demonstrando que as oscilações nos anos se deram por diversos motivos. Entre eles para o reservatório de Igaratá os períodos chuvosos (1983, 1991, 1995 e 2009) e de seca (1984, 1990, 2000, 2007) (MOURA et al., 2016); para Salto Grande o processo de urbanização entre as décadas de 50 a 80 e suas consequências como danos na qualidade de água, processos de eutrofização, crescimento de algas, aumento da concentração de nutrientes e a intensa atividade agrícola a partir da década de 80 (MARTINS et al., 2011; FONSECA, 2013; POMPÊO, 2017); já para Barra Bonita diversas obras na região no ano de 1967, períodos chuvosos (1970) e até 1990 forte poluição do rio devido ao crescimento populacional no entorno (LEME-POMPEU; MUCARÉ, 1983; DAVID et al., 2016).

Grupo 1 – Rio Grande e Salto Grande

Na ACP do reservatório Rio Grande (Figura 29) as principais componentes que influenciaram o arranjo no eixo 1 foram luteína (0,93) e zeaxantina (0,94), e no eixo 2, a MO (0,82). Os teores de luteína e zeaxantina apresentaram aumento significativo ao longo do tempo, sugerindo o aumento dos grupos das Chlorophyta e Cyanobacteria (LEAVITT; HODGSON, 2001; JIMÉNEZ et al., 2015). Tais grupos algais são geralmente associados ao crescimento do processo de eutrofização. O aumento da biomassa algal por meio da análise da clorofila-a não é tão evidente já que há aplicações regulares de sulfato de cobre na região para o controle da floração de algas (MARIANI; POMPÊO, 2008).

Houve o aumento dos teores de NT em todo perfil sedimentar e essa tendência é mais evidente nas camadas superficiais e pode estar associado a um maior aporte de matéria orgânica, justificado por sua localização urbana e alvo de constantes impactos ambientais. A bacia hidrográfica do reservatório Rio Grande apresenta ocupação desordenada e irregular, a qual leva ao aumento da emissão de efluentes sem tratamento aumentando então a concentração de nutrientes e acarretando o aumento das florações de algas (CARDOSO-SILVA et al., 2014).

Salto Grande apresentou os maiores teores dos pigmentos zeaxantina e fucoxantina, quando comparados aos demais reservatórios de estudo. A média no perfil sedimentar foi de 236,89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO para zeaxantina e 260,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO para luteína, bioindicadores de cianobactérias e diatomáceas respectivamente. Tais valores podem estar relacionados ao processo de eutrofização identificado há alguns anos (ZANATA; ESPÍNDOLA, 2002; DORNFEL et al., 2006), uso e ocupação do solo (MARTINS et al., 2011), localização em uma região de polos industriais, tecnológicos, científicos, com intensa atividade agrícola e urbanização, destacando-se a indústria têxtil e petroquímica (FONSECA; MATIAS, 2014). Salto Grande também tem uma complexidade espacial, devido à influência de um grande reservatório (Chavantes) localizado a montante e a entrada do rio tributário secundário (Rio Pardo), que introduz altas cargas de nutrientes e suspensões sólidos (NOGUEIRA; POMARI, 2018).

Entre os anos de 2007 e 2011 os maiores teores de luteína são proporcionais à taxa de sedimentação 0,65 cm/ano e para luteína 619,47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO, o que foi corroborado por outros estudos em lagos (SANGER, 1988; CHEN et al., 2005;

ROMERO-VIANA et al., 2009). As taxas de sedimentação se mostraram crescentes assim como alguns pigmentos, porém elas não devem estar somente associadas nessas mudanças de concentrações dos pigmentos quando podem estar indicando mudanças de morfometria na bacia (GORHAM; SANGER, 1972; SANGER, 1988).

Na ACP (Figura 30) pode-se observar que clorofila-a, zeaxantina e luteína influenciaram positivamente o período entre 2002 e 2007, sugerindo então a presença da comunidade fitoplanctônica no ambiente. Posteriormente em 2013 foi registrada a “remoção mecânica” de plantas aquáticas no reservatório (DUKE ENERGY, 2013), consequência de um aumento de trofia no ambiente desde os anos 70, quando se teve um prejuízo na qualidade da água, com o processo de eutrofização, crescimento de algas e aumento da concentração de nutrientes (DORNFELD et al., 2005; MARTINS et al., 2011).

O reservatório Salto Grande apresentou correlação significativa ($r=0,6$) entre os teores de luteína com zeaxantina e fucoxantina com matéria orgânica, o que pode estar associado à presença de cianobactérias e macrófitas aquáticas nesse ambiente, que possui clima temperado úmido com inverno seco e verão quente, condições que favorecem a proliferação desses organismos (DORNFELD et al., 2005; MARTINS et al., 2011).

Grupo 2 – Broa e Itupararanga

No reservatório Broa, há indícios de aumento nos teores de NT e PT que tem levado a uma mudança na trofia do reservatório de oligotrófico para mesotrófico (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2013). Há inclusive o registro de florações da cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* (TUNDISI et al., 2015), corroborado nesse estudo pelo aumento dos teores de clorofila-a e zeaxantina (LEAVITT; HODGSON, 2001; JIMÉNEZ et al., 2015) que apresentaram tendência de aumento e pelo aumento dos teores de MO. Como já mencionado, as cianobactérias utilizam nitrogênio no processo de biofixação (WATERS et al., 2010), podendo corroborar com o aumento do nutriente nesse reservatório.

Observa-se que todas as variáveis da ACP (Figura 31) influenciam os períodos de 1992 até o ano de 2015. Alguns dos fatores que podem intensificar o aumento de

NT, MO e dos pigmentos luteína e zeaxantina no decorrer do perfil sedimentar é a associação ao aumento dos usos e ocupações do solo na região (PEREIRA et al., 2008; LUCIF, 2011). A construção de residências e chácaras na bacia hidrográfica deste reservatório (PEREIRA et al., 2008; LUCIF, 2011) alteram o ecossistema aquático, assim como a ausência no tratamento do esgoto (PEREIRA et al., 2008; TUNDISI et al., 2015) e as atividades agrícolas em regiões marginais aquáticas (SILVA; MORAES; SILVA, 2016).

A lixiviação de diversos compostos, dentre eles nutrientes usados na agricultura, no plantio de cana-de-açúcar e *Pinus* (Pereira, 2013) na região, aumenta a concentração desses nutrientes na água, causando o aumento da floração de cianobactérias potencialmente tóxicas, representadas pelo pigmento zeaxantina, as quais no seu processo de decomposição ficam depositadas no sedimento. As taxas de sedimentação corroboram o aumento da degradação na região pelos usos e ocupação do solo, principalmente no ano de 1992 onde houve um pico de concentração ($0,92 \text{ cm.ano}^{-1}$) e também registros de alterações no entorno do reservatório Broa (LAMON, 2004; NETTO, 2010).

Periotto (2011) já havia observado a presença de macrófitas aquáticas submersas em 10% do reservatório Broa, o que pode ser correlacionado a um efeito da trofia do ambiente, elucidada principalmente pelos teores de luteína e zeaxantina que apresentaram tendência de aumento. Embora o baixo tempo de retenção do reservatório (<25 dias), o qual é suficiente para controlar os ciclos biogeoquímicos e a concentração de fósforo na água (TUNDISI; TUNDISI, 2016), um fator que nos leva a inferir o aumento da trofia nesse estudo são as correlações de Pearson significativas para teores de PT com MO ($r=0,74$), NT com clorofila-a ($r=0,77$), MO com fucoxantina ($r=0,67$) e zeaxantina com luteína ($r=0,75$).

O reservatório de Itupararanga apresentou tendência de aumento para os teores de PT e também para o pigmento clorofila-a, principais variáveis influenciadoras do eixo 1 da ACP (Figura 32). Altas taxas de sedimentação e baixos teores de oxigênio podem ser relacionados à preservação dos pigmentos fotossintéticos (SANGER, 1988; ROMERO-VIANA et al., 2009) e podem ser fatores que explicam os teores de clorofila-a observados, neste reservatório.

No ano de 1994, o reservatório Itupararanga apresentou o maior valor de sedimentação (2,9 cm/ano) e no ano seguinte um dos maiores teores dos pigmentos luteína (408,97 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO) e zeaxantina (629,05 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MO) detectados. Essas observações podem estar associadas à diminuição da vazão do reservatório no ano de 1993, o que ocasionou diminuição de oxigênio e uma grande mortalidade de peixes (MANFREDINI et al., 2015). Com a mortalidade de peixes registrada por Manfredini (2015) ocorre a degradação da matéria orgânica nos sedimentos através das bactérias que utilizam o oxigênio disponível. A relação molar Fe/P do perfil sedimentar se permanecer constante durante o período de operação do reservatório, com baixo coeficiente de variação (17,24%), sugerindo que as condições óxidas persistam no ambiente (CARDOSO-SILVA et al., 2018) possibilitando então as bactérias trabalharem nessa degradação do ambiente.

O reservatório Itupararanga apresentou correlação significativa entre os teores de clorofila-a e luteína ($r=0,77$), luteína e zeaxantina ($r=0,96$), e fucoxantina com matéria orgânica ($r=0,85$) e nitrogênio ($r=0,64$). Como o entorno do reservatório é influenciado por atividades agrícolas intensas (ABREU; TONELLO, 2015; FRASCARELI et al., 2015), os teores de nitrogênio e matéria orgânica são crescentes, o que favorece o crescimento do fitoplâncton (SONDERGAARD et al., 1999). Quanto maior a biomassa fitoplanctônica maior será a qualidade da preservação e a concentração dos pigmentos (CHEN et al., 2005), além disso, maiores taxas de sedimentação podem reter alguns organismos no sedimento, o que pode ter ocorrido no ano de 1995.

Grupo 3 – Atibainha, Barra Bonita e Igaratá

O reservatório Atibainha, apresentou tendência de aumento no decorrer do perfil sedimentar para PT, NT, luteína e zeaxantina. Esses aumentos podem estar vinculados ao maior aporte do N ao longo do tempo oriundo do aumento dos esgotamentos domésticos ao longo das bacias formadoras destes reservatórios, que têm passado por oscilações ao longo do ano entre a oligotrofia e a eutrofia (CETESB, 2015).

O aumento da trofia é sugerido principalmente a partir do ano 2000, onde ocorreram eventos de estiagem no reservatório, em 2003 o volume de água diminuiu em 40% (WHATELY; CUNHA, 2007) e em 2013 com a crise hídrica o reservatório chegou a atingir 12,5% do seu volume (PORTO et al., 2014). A redução do volume de água no ano de 2013 e o constante aporte de nutrientes favorecem a dominância de espécies fitoplanctônicas característica de ambientes eutróficos com predominância de cianobactérias, euglenofíceas e clorofíceas (MACÊDO et al., 2017), organismos caracterizados pelos teores dos pigmentos zeaxantina, luteína e clorofila-a (LEAVITT; HODGSON, 2001; JIMÉNEZ et al., 2015), corroborado nos resultados do reservatório Atibainha (Figura 33).

Para Atibainha a trofia também pode ser corroborada pelas correlações de Pearson positivas significativa ($r=0,6$) para teores de nitrogênio com luteína ($r=0,75$), com zeaxantina ($r=0,81$) e com betacaroteno ($r=0,62$). Essas relações podem ser explicadas pelo fato de que alguns carotenoides marcadores, como por exemplo luteína e fucoxantina são úteis quando as investigações focam em mudanças históricas nas classes de algas ou grupos funcionais que facilitam a fixação de nitrogênio (LEAVITT; HODGSON, 2001).

Os pigmentos são degradados no meio aquático por processos químicos, fotoquímicos e biológicos (REUSS et al., 2005). Os maiores teores de todos os pigmentos nos sedimentos do reservatório de Barra Bonita se deram na década de 80, o que pode estar associado à introdução de algumas espécies de peixes no ambiente (DAVID et al., 2016).

Além da atividade pesqueira o aumento de nutrientes pode também estar associado ao despejo de esgoto que era comum até o ano de 1982, após essa data o córrego de Barra Bonita foi canalizado (LEME-POMPEU; MUCARE, 1983) e o teor de nutrientes decresceu assim como os pigmentos analisados (chl-a, lut, zeax, fuc e bet).

O período mais atual do reservatório Barra Bonita é influenciado pelos teores de MO e PT, como pode ser observado na ACP (Figura 34). Szymczak-Żyła et al. (2017) afirmam que a clorofila-a em sedimentos de superfície são reflexos da eutrofização da bacia, assim como os demais pigmentos encontrados. E para o referido reservatório o processo de eutrofização é reconhecido há alguns anos, o que pode ser relacionado com as intensas transformações nos padrões de uso e ocupação

do solo desse reservatório (BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013; FRASCARELI et al., 2018).

O reservatório Barra Bonita apresentou correlação significativa para teores de luteína com zeaxantina ($r=0,95$). A abundância das clorófitas e macrófitas (luteína) torna a presença das diatomáceas, dinoflagelados e crisófitas (fucoxantina) mais transitórias quando há um período baixo de nível da água (LOUDA et al., 1998), sugerindo então que os teores de pigmentos podem estar correlacionados por esse motivo. O teor de fucoxantina não teve alteração significativa ao longo do perfil sedimentar enquanto os demais pigmentos apresentaram tendência de crescimento.

Para o reservatório de Igaratá, os pigmentos clorofila-a, fucoxantina e zeaxantina apresentaram baixos valores comparados aos demais reservatórios de estudo. Este resultado pode estar associado a alguns fatores como o deste reservatório ser considerado oligotrófico (FRASCARELI et al., 2018).

Na ACP (Figura 35) pode-se observar que a superfície do testemunho sedimentar foi influenciada pelos teores de NT, os quais se apresentaram baixos nas análises de quantificação, entretanto, com o aumento da profundidade foi observado o aumento da concentração, o que poderia estar associado ao processo de desnitrificação. Isso ocorre pela decomposição da matéria orgânica, liberando nitrogênio na forma gasosa para a coluna de água (HOU, et al., 2014; CARDOSO-SILVA et al., 2018) podendo ser refletido sua presença nos sedimentos.

O reservatório Igaratá apresentou correlação significativa para teores de clorofila-a com luteína ($r=0,77$) e zeaxantina ($r=0,75$) e luteína com zeaxantina ($r=0,96$). A estiagem que ocorreu no reservatório entre os anos de 1998 e 2003 (WHATELY; CUNHA, 2007) pode ter favorecido o aumento dos pigmentos, pois, eles se apresentam mais estáveis quando há diminuição do nível da água (LOUDA et al., 2002). O aumento da matéria orgânica em condições de estiagem eleva a concentração de nutrientes nos sedimentos (LI et al., 2016) favorecendo o aumento do fitoplâncton. O fato da fucoxantina ser instável (LOUDA et al., 2002) corrobora as correlações negativas.

As quantificações dos pigmentos fotossintéticos como bioindicadores, associados com as análises de nutrientes se mostraram uma boa ferramenta

suplementar para avaliação da qualidade dos sedimentos e trofia dos reservatórios. A presença dos pigmentos nos perfis sedimentares representam uma parte da comunidade fitoplanctônica no ambiente no decorrer dos anos e pode-se também evidenciar que as atividades antrópicas influenciam e aceleram os processos de eutrofização dos reservatórios.

6. CONCLUSÃO

A análise em perfil sugere que os reservatórios Broa, Atibainha, Ituparanga e Salto Grande apresentaram aumento da trofia, o que foi concluído por meio das análises dos pigmentos luteína e zeaxantina principalmente, pigmentos característicos dos grupos de cianobactérias e cloforíceas, a partir de meados da década de 90. Nos reservatórios Barra Bonita e Igaratá não é evidente o aumento da trofia através da análise de pigmentos e nutrientes. Deve ser salientado contudo que no reservatório Barra Bonita os teores de pigmentos apresentaram as maiores concentrações em comparação ao reservatório de Igaratá. O reservatório Rio Grande por sua vez apresentou os maiores teores de pigmentos em relação aos demais reservatórios, aumento nos teores de matéria orgânica e nitrogênio ao longo do tempo corroborando seu estado eutrófico.

A análise de componentes principais entre todos os perfis sedimentares, dividiu os sete reservatórios em três grandes grupos:

1) Rio Grande e Salto Grande: reservatórios mais impactados e portanto influenciados pelos maiores teores de pigmentos clorofila-a, luteína, zeaxantina e NT. Essa análise corrobora com a classificação da trofia do ambiente, eutrófico para Rio Grande e ultralgotrófico para Salto Grande.

2) Broa e Ituparanga: reservatórios com impactos moderados, influenciados principalmente pelos teores de MO e fucoxantina. Broa considerado supereutrófico e Ituparanga eutrófico.

3) Atibainha, Igaratá e Barra Bonita: reservatórios menos impactados. Embora o reservatório de Barra Bonita ser considerado hipereutrófico, através dessa análise, apenas um curto período de tempo (década de 80) foi influenciado pelo pigmento betacaroteno. Já Atibainha e Igaratá, considerados oligotróficos, não tiveram influência dos indicadores analisados.

Os pigmentos fotossintéticos, associados aos teores de nutrientes e matéria orgânica, mostraram ser um bom complemento de análise para avaliação das atividades antrópicas e o grau de trofia para reservatórios. Desta forma podendo auxiliar a traçar metas de recuperação desses ecossistemas aquáticos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A aplicação combinada de resultados de técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e MS na identificação mais precisa de pigmentos e seus derivados, aumentaria o valor potencial da utilização dos pigmentos fósseis como biomarcadores. Entretanto uma vez que as leituras foram realizadas é possível ainda que novos padrões sejam adquiridos e desde que as condições cromatográficas apresentem as mesmas condições de leitura e análise dos dados, outros pigmentos poderão ser analisados ampliando o conhecimento sobre a dinâmicas destes biomarcadores em ambientes tropicais.

Recomenda-se também que estudos futuros considerem a análise de pigmentos associados à degradação da clorofila-a, pois a degradação desse pigmento foi evidente neste estudo.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. C.; TONELLO, K. C. Estimativa do balanço hídrico climatológico da bacia hidrográfica do rio Sorocaba–São Paulo Estimate of the water balance of the Sorocaba river watershed–SP. *Ambiência*, v. 11, n. 3, p. 513-527, 2015.
- AIRS, R. L.; ATKINSON, J. E.; KEELY, B. J. Development and application of a high resolution liquid chromatographic method for the analysis of complex pigment distributions. *Journal of Chromatography A*, 917.1-2: 167-177, 2001.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila deferificada de latossolos ácricos. *Scientia Agricola*, 52(3), 416–421, 1995.
- ALONSO, A.; FREITAS, B. Comportas são abertas em Barra Bonita: Manobra autorizada pelo Operador Nacional do Sistema (ONS) foi para evitar o rompimento da barragem da hidrelétrica e assusta moradores. JCNET, 2016. Disponível em: <<http://www.jcnet.com.br/Regional/2016/01/barra-bonita-esta-em-alerta-de-possivel-enchente-as-margens-do-tiete.html>>. Acesso em: 20 dez. 2017.
- ALVES, M. H., BERNARDO, J. M., FIGUEIREDO, H. D., MARTINS, J. P., PÁDUA, J., PINTO, P., & RAFAEL, M. T. Directiva-Quadro da Água: Tipologias de rios segundo o Sistema A e o Sistema B em Portugal. In *Actas del III Congreso Ibérico sobre Gestión y Planificación del Agua. La Directiva-Marco da Água: realidades y futuros*. Sevilha, Vol. 13, pp. 347-354, 2002.
- AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. de A. C. e S.; FARO, Z. P. de. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. *Revista de Nutrição*, v.19, n.2, p.233-243, 2006.
- ANA - Agência Nacional de Águas (Brasil). Mudanças Climáticas e Recursos Hídricos: avaliações e diretrizes para adaptação / Agência Nacional de Águas. – Brasília: ANA, GGES, 93 p., 2016.
- ANDERSEN J. M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments *Water Research* 10: 329-331, 1976.
- ANDERSEN, J. H.; CONLEY, D. J.; HEDAL, S. Palaeoecology, reference conditions and classification of ecological status: the EU Water Framework Directive in practice. *Marine Pollution Bulletin*. 49: 283–290, 2004.
- ANGELINI, R.; PETRERE JR., M.; “A model for the plankton system of the Broa reservoir”. São Carlos, Brazil – 2000.
- ANÔNIMO. Nomenclature, Symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. 2. data interpretation. *Spectrochimica Acta Part B*, 33:242-245, 1978.
- APHA. American Public Health Association Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association: Whashington, 2005.
- APPLEBY, P. G. Chronostratigraphic techniques in recent sediments, in: W.M. Last, J.P. Smol (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments Basin*

Analysis, Coring and Chronological Techniques, vol. 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001.

ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Barra Bonita: a hidrovía Tietê-Paraná – Quem já não ouviu dizer que as águas do rio correm para o mar? O rio Tietê, entretanto, contradiz esse dito. 2008. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/noticia/?id=281006>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

BEGHELLI, F. G. S. ; CARVALHO, M.N. ; PECHE FILHO, A. ; MACHADO, F. H. ; MEDEIROS, G. A. ; RIBEIRO, A. I. ; MOSCHINI-CARLOS, V. ; POMPEO, M. L. M. . Uso do índice de estado trófico e análise rápida da comunidade de 1 macroinvertebrados como indicadores da qualidade ambiental das águas 2 na Bacia do Rio Jundiaí-Mirim - SP ? BR.. Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology (Impresso), v. 19, p. 13-22, 2015.

BEGHELLI, F. G. S.; POMPEO, M. L. M.; ROSA, A. H.; MOSCHINI-CARLOS, V. Effects of copper in sediments on benthic macroinvertebrate communities in tropical reservoirs. *Limnética*, 2016.

BEYRUTH, Z.; PEREIRA, H. A dos S. L. The isolation of Rio Grande from Billings Reservoir, São Paulo, Brazil: effects on the phytoplankton. *B. Inst. Pesca*, v.28, n.2, p.111 - 123, 2002.

BIANCHI, T. S.; FINDLAY, S.; DAWSON, R. Organic-matter sources in the water column and sediments of the Hudson River estuary—the use of plant pigments as tracers. *Est. Coast. Shelf Sci.* 36: 359–376, 1993.

BIANCHI, T. S., ROLFF, C., WIDBOM, B., & ELMGREN, R. Phytoplankton Pigments in Baltic Sea Seston and Sediments: Seasonal Variability, Fluxes, and Transformations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(3), 369–383, 2002.

BONAMIM, G. Há 85 anos, enchente arrasou a cidade. *Jornal Cruzeiro do Sul*, 2014b. Disponível em: <<http://www.jornalcruzeiro.com.br/materia/537974/ha-85-anos-enchente-arrasou-a-cidade>>. Acesso em: 03 out. 2017.

BONAMIM, G. Itupararanga completa 100 anos. *Jornal Cruzeiro do Sul*, 2014a. Disponível em: <<http://www.jornalcruzeiro.com.br/materia/578666/itupararanga-completa-100-anos>>. Acesso em: 07 set. 2017.

BRASIL, ANVISA. Resolução - Resolução nº 899, Brasília, 2003.

BROWN, S. R.; MCINTOSH, H. J. & SMOL, J.P. 1984. Recent paleolimnology of a meromictic lake: Fossilpigments of photosynthetic bacteria. *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh.* 22: 1357–1360

BROTAS, V.; PLANTE-CUNY, M. The use of HPLC pigment analysis to study microphytobenthos communities. *Acta Oecologica: International Journal of Ecology*, Lisboa, Portugal, v. 24, n. 1, p.109-115, 2003.

BUZELLI, G. M.; CUNHA-SANTINO, M. B. da. Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP. *Revista Ambiente & Água*, v.8, n.1, 2013.

CAMPREGHER, R.; MARTINS, R. C. O “Modelo Broa” e a produção de conhecimento científico sobre o meio ambiente. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, v. 40, 2017.

CAPORUSSO, D.; MATIAS, L. F.; CRUZ, J. R. da; CARVALHO, J. C. B. de. Avaliação de imagens sintéticas do satélite CBERS-2B (CCD/HRC) para mapeamento do uso da terra: estudo de caso do entorno da Represa de Salto Grande no município de Americana (SP). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 14., 2009, Natal. Anais. Natal: INPE, p. 1959-1966, 2009.

CARDOSO-SILVA, S., FERREIRA, T., & POMPÊO, M. L. M. Diretiva Quadro D'Água: uma revisão crítica e a possibilidade de aplicação ao Brasil. *Ambiente & Sociedade*, 16(1), 39-58, 2013.

CARDOSO-SILVA, S.; NISHIMURA, P. Y.; PADIAL, P. R.; MARIANI, C. F.; MOSHINI-CARLOS, V.; POMPÊO, M. L. M. Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings. *Bioikos*, v.28, n.1, p.31-43, 2014.

CARDOSO-SILVA, S.; FERREIRA, P. A. L.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FIGUEIRA, R. C. L.; POMPEO, M. L. M. Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). *Environmental Earth Sciences*, 75:1-16, 2016.

CARDOSO-SILVA, S.; FERREIRA, P. A. L. ; FIGUEIRA, R. C. L. ; SILVA, D. C. V. R. ; MOSCHINI-CARLOS, V. ; POMPEO, M. L. M. . 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*, p. 1-14, 2018.

CARVALHO, E. C. A. O impacto econômico na Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, na região do estado de São Paulo – sustentabilidade ou crise. São Paulo: INPE, 2008. 164 p. Disponível em: <<http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.09.16.42/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

CARVALHO, M. do C. Comunidade fitoplanctônica como instrumento de biomonitoramento de reservatórios no Estado de São Paulo. São Paulo. Tese (Doutorado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, 2003.

CASALI, S. P. A comunidade fitoplanctônica no reservatório de Itupararanga (Bacia do Rio Sorocaba, SP). São Carlos. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2014.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the derivation of

Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME EPC-98E). 35 p., 1999.

CESP – Companhia Energética de São Paulo. Usina Hidrelétrica de Jaguaria. 2009. Disponível em:
<http://www.cesp.com.br/portalCesp/portal.nsf/V03.02/Empresa_UsinaJaguari?OpenDocument>. Acesso em: 14 fev. 2018.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 2013-2015. São Paulo: CETESB, 2016. (Série Relatórios/CETESB, ISSN 0103-4103). Disponível em:
<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSubterraneas2015_Web_20-07.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2017.

CETESB – Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental. Atualização e Aperfeiçoamento de Metodologias Analíticas: desenvolvimento de índices biológicos para o biomonitoramento em reservatórios do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2006. 146p. 41.53.10.00. Disponível em:
<http://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/wp-content/uploads/sites/30/2016/06/desenv_indices_biologicos_para_monio_reservatorios_SP.pdf>. Acesso em: 31 jan. 2018.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Variáveis de Qualidade das Águas. 2008. Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#serie>. Acesso em: 12 dez. 2017.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2015. Relatório Técnico. São Paulo, 2016. 298p.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2017. Relatório Técnico. São Paulo, 2018. 303p.

CHEN, N., BIANCHI, T.S. and BLAND, J.M. Implications for the role of pre-versus post depositional transformations of chlorophyll-a in the Lower Mississippi River and Louisiana shelf. *Marine Chemistry* 81: 37-55. 2003.

CHEN, N.; BIANCHI, T. S.; MCKEE, B. A. Early diagenesis of chloropigment biomarkers in the lower Mississippi River and Louisiana shelf: implications for carbon cycling in a river-dominated margin. *Marine Chemistry*, 93.2-4: 159-177, 2005.

CHEN, N., BIANCHI, T.S., MCKEE, B.A., BLAND, J.M. Historical trends of hypoxia on the Louisiana shelf: application of pigments as biomarkers. *Org. Geochem.* 32, 543–562, 2001.

COSTA, S. M. F. da; FORLIN, L. G.; CARMO, M. B. S.; SILVA, R. L. da. Study of gated communities in Brazil: new developments and typologies in the Paraíba Valley, SP. *Boletim de Geografia*, v.32, n.1, p.87-100, 2014.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes; CALIJURI, Maria do Carmo ; LAMPARELLI, Marta Condé . A trophic state index for tropical/subtropical reservoirs (TSItsr). *Ecological Engineering JCR*, v. 60, p. 126-134, 2013.

CUTSHALL, N. H.; LARSEN, I. L.; OLSEN, C. R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: Self-absorption corrections, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 206, 309-312, 1983.

DAVID, G. S.; CASTRO, P. M. G. de; MARUYAMA, L. S.; CARVALHO, E. D. Artes de pesca artesanal nos reservatórios de Barra Bonita e Bariri: monitoramento pesqueiro na Bacia do Médio Rio Tietê. Boletim do Instituto de Pesca, v.42, n.1, p.29-49, 2016.

DE-CARLI, B. P.; DOVAL, J. C. L.; RODRIGUES, E. H. C.; PÔMPEO, M. L. M. Variação espacial e sazonal do zooplâncton nos reservatórios do Sistema Cantareira, Brasil. Rev. Ambient. Água, v.12, n.4, p.667-675, 2017.

DORNFELD, C. B.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; LEITE, M. A. Avaliação da Eutrofização e sua Relação com Chironomidae no rio Atibaia e Reservatório de Salto Grande (Americana, SP – Brasil). RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v.10, n.3, p.53-62, 2005.

DUKE ENERGY - ASSESSORIA DA EMRPESA. Reservatório em Salto Grande é rebaixado para controle de algas. No pontal, 2013. Disponível em: <<http://www.nopontal.com.br/noticia.php?nwid=3740>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 12(4), 335-353, 2013.

EAKINS, J. D.; MORRISON, R.I. A new procedure for the determination of ^{210}Pb in lake and marine sediments. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 29, 531-536, 1978.

EPA 3050. Acid digestion of sediments, sludges and soils, revision 2. DGS-35-414, U.S. Environmental Protection Agency, 1996

ERASO, R. J. M. Estudo do nível trófico do reservatório de porto primavera por meio de sensoriamento remoto e visualização de séries temporais. Presidente Prudente. Tese (Doutorado em Ciências Cartográficas). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016.

ESTEVES, F. A. Limnologia. INEP: Interciência, Rio de Janeiro. 790p., 2011.

FÁVARO, D. I. T.; DAMATTO, S. R.; MOREIRA, E. G.; MAZZILLI, B. P.; CAMPAGNOLI, F. Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 273(2) 451-463, 2007.

FILHO, V. B. Poluição atrai mancha verde para o Estado de São Paulo. Folha de São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2015/06/1646951-poluicao-atrai-mancha-verde-a-represa-de-sao-paulo.shtml>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

FONSECA, A. M da. Cianobactérias e cianotoxinas em áreas recreacionais do reservatório de Salto Grande, Americana-SP. Piracicaba. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2014.

FONSECA, M. F. Análise territorial do entorno do reservatório de Salto Grande (SP) com o uso de geoprocessamento: contribuições para usos múltiplos da água. Campinas. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

FONSECA, M. F.; MATIAS, L. F. Análise do uso da terra e do componente clinográfico por meio de geoprocessamento: o entorno do reservatório de Salto Grande – SP. Bol. geogr., v.32, n.3, p.48-60, 2014.

FONSECA, M. F.; MATIAS, L. F. Planos diretores municipais e o zoneamento urbano: uma análise da (des) articulação entre os instrumentos de planejamento territorial no entorno do reservatório de Salto Grande (SP). Soc. & Nat, v.25, n.1., p.61-74, 2013.

FONTANA, L.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; BRENNER, M.; BONOTTO, D. M.; SABARIS, T. P.; PIRES, M. A.; BICUDO, D. C. The eutrophication history of a tropical water supply reservoir in Brazil. Journal of paleolimnology, 51(1), 29-43, 2014.

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T.; DAMATTO, S. R. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, Sao Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 307.1: 99-110, 2016.

FRASCARELI, D. ; BEGUELLI, F. G. S. ; SILVA, S. C. ; MOSCHINI-CARLOS, V. . Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Ituparanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. Revista Ambiente & Água, v. 10, p. 770-781, 2015.

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

FRASCARELI, D.; CARDOSO-SILVA, S.; MIZAEI, J. O. S. S.; POMPEO, M.; LOPEZ-DOVAL, J.; ROSA, A. H.; MOSCHINI-CARLOS, V. Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 2018.

FUKUE, M.; YANAI, M.; SATO, Y.; FUJIKAWA, T.; FURUKAWA, Y.; TANI, S. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. Journal of Hazardous Materials, 136(1), 111–119, 2006.

FUNDAÇÃO FLORESTAL. Relatório de gestão da Área de Proteção Ambiental de Ituparanga – Biênio 2011-2013. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://apaitupararangapublicacoes.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 08 set. 2017.

FURLANETTO, L. M.; MARINHO, C. C.; PALMA-SILVA, C.; ALBERTONI, E. F.; FIGUEIREDO-BARROS, M. P.; DE ASSIS ESTEVES, F. Methane levels in shallow subtropical lake sediments: dependence on the trophic status of the lake and allochthonous input. Limnologica-Ecology and Management of Inland Waters, 42(2), 151-155, 2012.

G1 NOTÍCIAS - Laudo da Cetesb atesta que água da represa do Salto Grande é imprópria. Moradores de Americana lutam para que haja tratamento de resíduos. 2015.

GOUVEA, E. Usina de Itupararanga completou 100 anos com vitalidade para mais 100. *Jornal Gazeta de Votorantim*, n.83, p.16, 2014. Disponível em: <<http://www.gazetadevotorantim.com.br/noticia/10202/usina-de-itupararanga-completou-100-anos-com-vitalidade-para-mais-100.html>>. Acesso em: 08 set. 2017.

GUILIZZONI, P.; MASSAFERRO, J.; LAMI, A.; PIOVANO, E.L.; GUEVARA, S. R.; FORMICA, S.M.; DAGA, R. & GERLI, A.R.S. Palaeolimnology of Lake Hess (Patagonia, Argentina): multi-proxy analyses of short sediment cores. *Hydrobiologia*, 631: 289–302, 2009.

HAKANSON, L.: An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: A Sedimentological Approach, *Water Res.* 14: 975–1001, 1980.

HAMMER, O; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontol Electron* 4(1):9, 2001.

HARRIS, J. M., VINOBA, P., K. R. K. A., & ELLAWALA KANKANAMGE, C. Spatial and temporal distribution of cyanobacteria in Batticaloa Lagoon. *Journal of Environmental Sciences*, 47, 211–218, 2016.

HAYAKAWA, A.; IKEDA, S.; TSUSHIMA, R.; ISHIKAWA, Y.; HIDAKA, S. Spatial and temporal variations in nutrients in water and riverbed sediments at the mouths of rivers that enter Lake Hachiro, a shallow eutrophic lake in Japan. *Catena* 133:486–494, 2015.

HE, Y.; MEN, B.; YANG, X.; LI, Y.; XU, H.; WANG, D. Investigation of heavy metals release from sediment with bioturbation/bioirrigation. *Chemosphere*, 184, 235–243, 2017.

HUANG, X.; HU, J.; LI, C.; DENG, J.; LONG, J.; QIN, F. Heavy-metal pollution and potential ecological risk assessment of sediments from Baihua Lake, Guizhou, PR China. *International Journal of Environmental Health Research*, 19(6), 405–419, 2009.

HUISMAN, J., CODD, G. A., PAERL, H. W., IBELINGS, B. W., VERPAGEN, J. M. H., & VISSER, P. M. Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, 16(8), 471–483, 2018.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Americana 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/americana/panorama>>. Acesso em 20 dez. 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. São Paulo, Igaratá – Infográficos: evolução populacional e pirâmide etária. 2010. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/painel/populacao.php?lang=&codmun=352020&search=sao-paulo|igarata|info%EF1ficos:-evolu%E7%E3o-populacional-e-pir%E2mide-et%E1ria>>. Acesso em: 13 jan. 2018.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOC CGRE-008, Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>

JEFFREY, S. W.; MANTOURA, R. F. C.; WRIGHT, S. W. *Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods*, UNESCO Publishing, Paris. 638pp, 1997.

JESUS, T. A. Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, Brasil. 2009.

JIMÉNEZ, L.; ROMERO-VIANA, L.; CONDE-PORCUNA, J. M.; MARTÍNEZ, C. P. Sedimentary photosynthetic pigments as indicators of climate and watershed perturbations in an alpine lake in southern Spain. *Limnetica*, v.34, n.2, p.439-454, 2015.

JONES, J.; BRETT, M.T. Lake Nutrients, Eutrophication, and Climate Change, Global Environmental Change. Springer, pp. 273–279, 2014.

JOSEFSON, A. B.; HANSEN, J. L. S. Quantifying plant pigments and live diatoms in aphotic sediments of Scandinavian coastal waters confirms a major route in the pelagic–benthic coupling. *Marine biology*, v. 142, n. 4, p. 649-658, 2003.

JÚNIOR, W. Nível de represa está abaixo do esperado. Fernando Dini alerta para o problema. *Jornal Cruzeiro do Sul*, 2014. Disponível em: <<http://fernandodini.com.br/noticias/nivel-de-represa-esta-abaixo-do-esperado-fernando-dini-alerta-para-o-problema/>>. Acesso em: 08 set. 2017.

KOTTI, F.; DEZILEAU, L.; MAHÉ, G.; HABAIEB, H.; BENABDALLAH, S.; BENTKAYA, M.; DIEULIN, C. Impact of dams and climate on the evolution of the sediment loads to the sea by the Mejerda River (Golf of Tunis) using a paleo-hydrological approach. *Journal of African Earth Sciences*, 2017.

LAMON, A. W. Aplicação de microssensores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial redox e temperatura em estudos limnológicos. São Carlos, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LEAVITT, P. R.; FINDLAY, D. L. Comparison of fossil pigments with 20 years of phytoplankton data from eutrophic Lake 227, Experimental Lakes Area, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 51: 2286–2299, 1994.

LEAVITT, P. R.; HODGSON, D. A. Sedimentary Pigments. In: J. P. Smol, H. J. B. Birks; W. M. Last (eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 3: Terrestrial, Algal, and Siliceous Indicators*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. p. 295-325, 2001.

LEAVITT, P. R.; VINEBROOKE, R.D; DONALD, D.B.; SMOL, J.P.; SCHINDLER, D.W; Past ultraviolet radiation environments in lakes derived from fossil pigments. *Nature* 388: 457–459, 1997.

LEGENDRE, P.; LEGENDRE, L. *Numerical Ecology*. Amsterdam: Elsevier Science. 853p, 1998.

LEME-POMPEU, S.; MUCARE, W. 100 anos de história Barra Bonita. 1983. Disponível em: <<https://barrabonita.sp.gov.br/?page=livro-100-anos-de-historia>>. Acesos em: 22 dez. 2017.

LI, F., HUANG, J., ZENG, G., YUAN, X., LI, X., LIANG, J., & BAI, B. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from

the Dongting Lake, Middle China. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 75-83, 2013.

LINK, D. D.; WALTER, P. J.; KINGSTON, H. M. Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach Method 3051A. *Environmental Science & Technology*, 32, 3628–3632, 1998.

LOUDA, J. W.; J. LI; L. LIU; M. N. Winfree; E. W. Baker. Chlorophyll a degradation during cellular senescence and death. *Org. Geochem.* 29: 1233–1251, 1998.

Lu, X., Song, S., Lu, Y., Wang, T., Liu, Z., Li, Q., ... Jenkins, A. Response of the phytoplankton community to water quality in a local alpine glacial lake of Xinjiang Tianchi, China: potential drivers and management implications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(10), 1300–1311, 2017.

LU, X.; LU, Y.; CHEN, D.; SU, C.; SONG, S.; WANG, T.; TIAN, H.; LIANG, R.; ZHANG, M.; KHAN, K. Climate change induced eutrophication of cold-water lake in an ecologically fragile nature reserve. *Journal of Environmental Sciences*. 75. 359-369, 2019.

LUCIF, N. G. Estudos na represa do Lobo (Itirapina/Brotas-SP): Revisão de algumas teses e dissertações produzidas pelo PPG-SEA. São Carlos. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

LUOMA, S. N.; RAINBOW, P. S. Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and lateral management. Cambridge: Cambridge University. 573p., 2008.

MACÊDO, I. M. E.; OLIVEIRA, F. H. P. C.; LIRA, O. O.; PADILHA, M. R. F.; MACHADO, J.; NÓBREGA, R. S.; SHINOHARA, N. K. S. Relação Fitoplâncton - Zooplâncton em Ambiente Oligotrófico. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v.10, n.5, p.1368-1376, 2017.

MAKRI, S., LAMI, A., LODS-CROZET, B., LOIZEAU, J.L. Reconstruction of trophic state shifts over the past 90 years in a eutrophicated lake in western Switzerland, inferred from the sedimentary record of photosynthetic pigments. *Journal of Paleolimnology*, 2018.

MANFREDINI, F. N.; GUANDIQUE, M. E. G.; ROSA, A. H. A história ambiental de Sorocaba [recurso eletrônico]. Sorocaba: Unesp – Câmpus Experimental de Sorocaba, 2015. Disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/Home/Eventos191/historia-ambiental-editora-ebook.pdf>>. Acesso em 03 set. 2017.

MARAFÃO, G. A. Estudo in situ da fixação biológica de nitrogênio pelo fitoplâncton em reservatórios subtropicais (SP). São Carlos. Dissertação (Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2016.

MARIANI, C. F.; POMPEO, M. L. M. Potentially bioavailability metals in sediment from a tropical polymictic environment Rio Grande Reservoir, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*. 8:284-288, 2008.

MARTINS, D.; MARCHI, S. R.; COSTA, N. V.; CARDOSO, L. A.; RODRIGUES-COSTA, A. C. Levantamento de plantas aquáticas no reservatório de Salto Grande, Americana-SP. *Planta daninha*, v.29, n.1, p.231-236, 2011.

MARTINS, D.; MARCHI, S. R.; COSTA, N. V.; CARDOSO, L. A.; RODRIGUES-COSTA, A. C. Levantamento de plantas aquáticas no reservatório de Salto Grande, Americana-SP. *Planta Daninha*, 29(1): 231 – 236, 2011.

MASSEI, R. A construção da usina hidrelétrica Barra Bonita e a relação homem-natureza: Vozes dissonantes, interesses contraditórios (1940-1970). São Paulo. Tese (Doutorado em História). Pontifícia Universidade Católica, 2007.

MATTOS, T. P. Modernização urbana em Sorocaba (1914-1921). Campinas. Dissertação (Mestrado em Arquitetura, Tecnologia e Cidade). Universidade Estadual de Campinas, 2017.

MEGURO, M. Métodos em Ecologia. São Paulo. Apostila de Metodologias para a disciplina BIE - 321 Ecologia Vegetal - Instituto de Biociências, USP, 117p., 2000.

MEJÍA, C. A. Z.; ROMERO, M.; PINILLA, R. Metales Pesados em el Sedimento Vial de Bogotá D. C. (Colombia). Evaluación com el Material Atmosférico em Suspensión: PM10, 2013.

MIKOMÄGI, A.; KOFF, T.; MARTMA, T.; MARZECOVÁ, A. Biological and geochemical records of human-induced eutrophication in a small hard-water lake. *Boreal Environment Research* 21: 513–527, 2016.

MINHAS, A. K.; HODGSON, P.; BARROW, C. J.; ADHOLEYA, A. A Review on the Assessment of Stress Conditions for Simultaneous Production of Microalgal Lipids and Carotenoids. *Frontiers in microbiology*, 2016.

MORATA, N.; RENAUD, P. E. Sedimentary pigments in the western Barents Sea: A reflection of pelagic–benthic coupling? *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55.20-21: 2381-2389, 2008.

MOSS, B. et al. Allied attack: climate change and eutrophication. *Inland Waters*, 1(2), 101–105.doi:10.5268/iw-1.2.359, 2011.

MOSCHINI-CARLOS, V.; FREITAS, L. G.; POMPEO, M. Limnological evaluation of water in the Rio Grande and Taquacetuba branches of the Billings Complex (São Paulo, Brazil) and management implications. *Ambi-Agua*, v.5, n.3, p.47-59, 2010.

MOURA, E. F.; DA CAL SEIXAS, S.; DOURADO, C. S. Variabilidade pluvial, eventos extremos e alterações ambientais no corredor da rodovia D. Pedro I–Tamoios no período de 1983-2012. *Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade*, v. 10, n. 5, p. 151-161, 2016.

NACCARATI, R. P. S. Diagnóstico hidroambiental para incremento da qualidade ambiental no município de Votorantim – SP. Sorocaba. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista, 2015.

NASCIMENTO, M. R. L., MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tiete River basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v.17, n.3, p.269 -278, 2008.

NETO, R. M. Zoogeografia em ambientes de represas: estudo na área sob influência do reservatório de Salto Grande – Rio Atibaia, Depressão Periférica Paulista. *Revista geografia*, v.3, n.2, p.1-10, 2013.

NETTO, T. C. Análise dos impactos gerados por lançamentos de esgotos domésticos em reservatórios: um estudo de caso no interior do Brasil, Caçu – GO. Belo Horizonte. Monografia (Especialização em Gerenciamento de Recursos Hídricos). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

NISHIMURA, P. Y.; MOSCHINI-CARLOS, V.; POMPÊO, M. O estudo fitoplâncton com base nos grupos funcionais: origens e um vislumbre sobre seu futuro. In: *Ecologia de reservatórios e interfaces*. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, p.132-142, 2015.

NRIAGU, Jerome O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338.6210: 47, 1989.

OLIVEIRA, M. de J. da C. Ecotoxicologia do Alumínio nos solos, águas e plantas nas lagoas de sedimentação de Alvarães. Porto. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Contaminação Ambientais). Universidade do Porto, 2014.

OVERMANN, J.; SANDMANN, G.; Hall, K. J.; NORTHCOTE, T. G. Fossil carotenoids and paleolimnology of meromictic Mahoney Lake, British Columbia, Canada. *Aquat. Sci.* 55: 31–39, 1993.

PACOALINI, S. S. Eficiência fotossintética nos manguezais na Baía de Vitória, ES. Aracruz. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental). Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

PAVÃO, A. C. Riqueza e distribuição de macrófitas aquáticas no reservatório de Ituparanga, Bacia do Rio Sorocaba-SP. Sorocaba. Dissertação (Mestrado em Diversidade Biológica e Conservação). Universidade Federal de São Carlos, 2011.

PEDRAZZI, F. J. de M.; CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. de S., CARLOS, V. M. POMPÊO, M. Avaliação da qualidade da água no reservatório de Ituparanga, Bacia Do Alto Sorocaba (SP). *Geociências*, v.33, n.1, p.26-38, 2014.

PEREIRA, J. M. A.; PETRERE-JR, M.; RIBEIRO-FILHO, R. A. Angling sport fishing in Lobo-Broa reservoir (Itirapina, SP, Brazil). *Brazilian Journal of Biology*, v. 68, n. 4, p. 721-731, 2008.

PEREIRA, J. P. F. A. Caracterização morfométrica da Bacia do Reservatório do Lobo (Broa) Itapira-SP/Brotas-SP e análise temporal dos usos da terra em sua área. São Carlos. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2013.

PEREIRA, V. R.; FILHO, J. T. Estiagem e alterações das funções hidrológicas: o caso do reservatório de Atibainha. *GEOUSP – Espaço e Tempo*, n.30, p.160-171, 2011.

PERIOTTO, N. A. Serviços ecossistêmicos do reservatório da UHE Carlos Botelho (Lobo-Broa): uma nova abordagem para o gerenciamento e planejamento dos múltiplos usos de represas. São Carlos. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais). Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, 2011.

PERKINS, R. G.; UNDERWOOD, G. J. C. The potential for phosphorus release across the sediment–water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Wat. Res.* 35(6): 1399–1406, 2001.

PESSENDA, L. C. R.; SAIA, S. E. M. G.; GOUVEIA, S. E. M.; LEDRU, M. P.; SIFEDDINE, A.; AMARAL, P. G. C.; BENDASSOLLI, J. A. Last millennium environmental changes and climate inferences in the Southeastern Atlantic forest, Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 82 (3): 717-729, 2010.

PETRY, F. C. Carotenoides e ésteres de carotenoides em diferentes cultivares de citros: composição, mudanças durante o amadurecimento e bioacessibilidade. Campinas. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

PIMENTEL-GOMES, F. Curso de Estatística Experimental. 12. ed. Piracicaba: Livraria Nobel, 467p., 1985.

POMPÊO, M. O Controle da Flora e Fauna Aquáticas pela Resolução CONAMA 467: Considerações Sobre a Normativa Brasileira. *Revista do Departamento de Geografia*, v.33, p.24-35, 2017.

POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V. Macrófitas aquáticas e perifíton- aspectos ecológicos e metodológicos. São Carlos, Rima. 134p., 2003.

POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V. NISHIMURA, P.Y.; SILVA, S.C.; DOVAL, C.L., *Ecologia de reservatórios e interfaces*. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, xii, 460 p., 2015.

PORTO, R. L.; PORTO, M. F. A.; PALERMO, M. A ressurreição do volume morto do Sistema Cantareira na Quaresma. *Revista DAE*, v.1573, n.197, p.18-25, 2014.

PRADO, R. B.; NOVO, E. M. L. de M.; FERREIRA, C. G. Mapeamento e caracterização dos fatores fisiográficos da bacia hidrográfica de contribuição para o reservatório de Barra Bonita – SP. *Caminhos de Geografia*, v.11, n.36, p.237-257, 2010.

QUEIROZ, T. Seca faz cidade submersa há 45 anos ressurgir em SP (OESP). *Estadão*, 2015. Disponível em: <<https://umaincertaantropologia.org/tag/historia/>>. Acesso: 13 jan. 2018.

QUEIROZ, V. Sobe o nível da Represa de Itupararanga. *Gazeta de Votorantim*, n.3, v.151, 2016. Disponível em: <<http://www.gazetadevotorantim.com.br/noticia/16772/sobe-o-n-vel-da-represa-de-itupararanga.html>>. Acesso em: 03 out. 2017.

REYNA, G. S. D.; RÍOS, H. P. Catálogo de Especies de Fitoplancton asociadas a la acuicultura de Tilapias. León. Tesis (Título de Ingeniero Acuícola).

Facultad de Ciencias y Tecnología. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua Unan – León, 2015.

REYNOLDS, C. S. The ecology of phytoplankton. Cambridge University Press, 2006.

REUSS, N. S.; ANDERSON, N. J.; FRITZ, S. C.; SIMPSON, G. L. Responses of microbial phototrophs to late-Holocene environmental forcing of lakes in south-west Greenland. *Freshwater Biology*, 58(4), 690–704, 2012.

REUSS, N.; CONLEY, D.J.; BIANCHI, T.S. Preservation conditions and the use of sediment pigments as a tool for recent ecological reconstruction in four Northern European estuaries. *Marine Chemistry*, 95, 283–302, 2005.

REUSS, N. S.; HAMMARLUND, D.; RUNDGREN, M.; SEGERSTRÖM, U.; ERIKSSON, L.; ROSÉN, P. Lake ecosystem responses to Holocene climate change at the subarctic tree-line in northern Sweden. *Ecosystems*, 13(3), 393-409, 2010.

ROBBINS, J. A. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In J. O. Nriagu (Ed.), *Biogeochemistry of Lead in the Environment* (pp. 285–393). Elsevier Scientific, Amsterdam, 1978.

RODGHER, S.; ESPÍNDOLA, E.L.; ROCHA, O.; FRACÁCIO, R., PEREIRA, R.H.; RODRIGUES, M.H. Limnological and ecotoxicological studies in the cascade of reservoirs in the Tietê river (São Paulo, Brazil). *Braz. J. Biol.*, 65(4): 697-710, 2005

RODRIGUES, C.; ATTAYDE, J. L.; BECKER, V. Effects of water level reduction on the dynamics of phytoplankton functional groups in tropical semi-arid shallow lakes. *Hydrobiologia*, 778(1), 75–89, 2016.

ROGÉRIO, F. Estiagem afeta moradores da região. *Jornal Cruzeiro do Sul*, 2014. Disponível em: <<http://www.jornalcruzeiro.com.br/materia/587741/estiagem-afeta-moradores-da-regiao>>. Acesso em: 08 set. 2017.

ROLIM, H. de O. Proposta de índice de estado trófico em reservatórios do semiárido a partir de dados da Bacia do Banabuiú, estado do Ceará. Fortaleza. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, 2016.

ROMERO-VIANA, L.; KEELY, B. J.; CAMACHO, A.; VICENTE, E.; MIRACLE, M. R. Photoautotrophic community changes in Lagunillo del Tejo (Spain) in response to lake level fluctuation: two centuries of sedimentary pigment records. *Organic Geochemistry*, 40(3), 376-386, 2009.

ROWAN, K.S. Photosynthetic pigments of algae. Cambridge University Press. 334p., 1989.

RUZISKA, A. A.; SUGUIO, K. Impactos ambientais sobre os recursos hídricos para abastecimento público em São José dos Campos (estado de São Paulo, Brasil). *Revista Geociências-UNG*, v. 7, n. 1, p. 05-30, 2008.

SAEE. História. Disponível em: <http://www.saaesorocaba.com.br/site/?page_id=134>. Acesso em: 07 set. 2017.

SANCHEZ-CABEZA, J. A., RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 183-200, 2012.

SANGER, J. E. Fossil pigments in paleoecology and paleolimnology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 62.1-4: 343-359, 1988.

SÃO PAULO. Decreto nº 20.960, de 08 de junho de 1983. Declara área de proteção ambiental regiões situadas em diversos municípios, dentre os quais Corumbataí, Botucatu e Tejuapá. *Diário Oficial*, 08 jun. 1983. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1983/decreto-20960-08.06.1983.html>>. Acesso em: 05 out. 2017.

SÃO PAULO. Lei nº 10.100, de 01 de dezembro de 1998. Declara Área de Proteção Ambiental o entorno da represa de Itupararanga. *Diário Oficial*, 01 dez. 1998. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1998/lei-10100-01.12.1998.html>>. Acesso em: 07 set. 2017.

SÃO PAULO. Lei nº 11.579, de 02 de dezembro de 2003. Altera a Lei n. 10.100, de 1º de Dezembro de 1998. *Diário Oficial*, 02 dez. 2003. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2003/lei-11579-02.12.2003.html>>. Acesso em: 07 set. 2017.

SCHIAVONE, R. Cetesb aponta poluição no Rio do Peixe: Estudo mostra que a qualidade da água no trecho localizado em Marília é aceitável ou ruim em determinadas épocas do ano. *JCNET*, 2003. Disponível em: <https://www.jcnet.com.br/editorias_noticias.php?codigo=24338&ano=2003&p=>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

SCHÜLLER, S. E.; ALLISON, M. A.; BIANCHI, T. S.; TIAN, F.; SAVAGE, C. Historical variability in past phytoplankton abundance and composition in Doubtful Sound, New Zealand. *Continental Shelf Research*, v.69, p.110–122, 2013.

SCHINDLER, D. W.; VALLENTYNE, J. R. The algal bowl. Over-fertilization of the world's freshwaters and estuaries. The University of Alberta Press, Edmonton, 2008.

SHOTBOLT, L.; HUTCHINSON, S. M.; THOMAS, A. D. Sediment stratigraphy and heavy metal fluxes to reservoirs in the southern Pennine uplands, UK. *Journal of Paleolimnology*, 35.2: 305-322, 2006.

SILVA, D.C.V.R.; POMPÊO, M.; PAIVA, T. C. B. A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil: Capítulo 1. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015.

SILVA, L. F. Reconstrução paleolimnológica da eutrofização na represa Guarapiranga com base em abordagem multiproxy. Tese doutorado. UNESP, Rio Claro, 2013.

SILVA, M. E. P. A.; CASTRO, P. M. G.; MARUYAMA, L. S.; PAIVA, P. Levantamento da pesca e perfil socioeconômico dos pescadores artesanais profissionais no Reservatório Billings. *B. Inst. Pesca*, v.35, n.4, p.531-543, 2009.

SILVA, R. T. Águas e saneamento na macrometrópole paulista: O desafio da integração de escopos. *Revista Iberoamericana de Urbanismo*, n.12, p.137-157, 2015.

SMITH, J. N. Why should we believe ^{210}Pb sediment geochronologies? *Journal of Environmental Radioactivity*, 55, 121–123, 2001.

SMOL, J. P. Pollution of lakes and rivers- a paleoenvironmental perspective. Blackwell: Oxford. 382p, 2008.

SOARES, A. L.; DOS ANJOS MACHADO, R. M.; DE SEIXAS FILHO, J. T. O estado da arte do reservatório Jaguari no abastecimento da cidade do Rio de Janeiro. *Semioses*, v. 9, n. 2, p. 12-21, 2016.

SOARES, R. R. da S. Estudo de propriedades da Clorofila a e da Feofitina a visando a Terapia Fotodinâmica. Maringá. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 2006.

SQUIER, A. H.; HODGSON, D. A.; KEELY, B. J. Sedimentary pigments as markers for environmental change in an Antarctic Lake. *Organic Geochemistry* 33, 1655–1665, 2002.

SORIANO, E.; LONDE, L. de R.; GREGORIO, L. T. D.; COUTINHO, M. P.; SANTOS, L. B. L. Crise hídrica em São Paulo sob o ponto de vista dos desastres. *Ambient. soc.*, v.19, n.1, 2016.

SOUZA, A. P de. Avaliação da utilização de índices de integridade biótica do fitoplâncton como ferramenta para estimativa de qualidade da água nos lagos Paranoá e descoberto, no Distrito Federal. Brasília. Dissertação (Mestrado em Ciências). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2013.

SOUZA, J. E. de. Caracterização populacional de *Cichla kelberi* (Perciformes: Cichlidae) no reservatório do Lobo (Broa), Brotas/Itirapina-SP. São Carlos. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais). Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, 2007.

SOUZA, L. dos S. de. Caracterização morfofisiológica, produção de lipídios e carotenóides em diferentes condições de cultivo de duas microalgas com potencial biotecnológico. Florianópolis. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biociências). Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Env. Geol.*, 39(6): 611–627, 2000.

SUPERVILLE, P. J.; PRYGIEL, E.; MIKKELSEN, O.; BILLON, G. Dynamic behaviour of trace metals in the Deûle River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: from diel to seasonal evolutions. *Science of the Total Environment*, 506, 585-593, 2015.

SZYMCAK-ŻYŁA, M.; KRAJEWSKA, M.; WINOGRADOW, A.; ZABORSKA, A.; BREEDVELD, G. D.; KOWALEWSKA, G. Tracking trends in eutrophication based on pigments in recent coastal sediments. *Oceanologia*, 59(1), 1-17, 2017.

TANIWAKI, R.T. ; Rosa, A.H. ; CALIJURI, M.C. ; MOSCHINI-CARLOS, V. . Variação espacial do grau de trofia no reservatório de Itupararanga.. HOLOS Environment (Online), v. 11, p. 170-179, 2011.

TANIWAKI, R. H.; ROSA, A. H.; LIMA, R. de; MARUYAMA, C. R.; SECCHIN, L. F.; CALIJURI, M. do C.; CARLOS, V. M. A influência do uso e ocupação do solo na qualidade e genotoxicidade da água no reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil. Interciencia, v.38, n.3, p.164-170, 2013.

TOMLINSON, D. C.; WILSON J. G.; HARRIS C. R.; JEFFREY, D. W. Problems in the assessment of heavy metals in estuaries and the formation pollution index. Helgoland Marine Research, 33: 566-575, 1980.

TÕNNO, I.; KIRSI, A. L.; FREIBERG, R.; ALLIKSAAR, T.; LEPANE, V.; KÕIV, T.; KISAND, A.; HEINSALO, A. Ecosystem changes in large and shallow Võrtsjärv, a lake in Estonia – evidence from sediment pigments and phosphorus fraction. Boreal Environment Research, n.18, p.195-208, 2013.

TUNDISI, J. E.; MATSUMURA-TUNDISI, T. The ecology of UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa reservoir) and its watershed, São Paulo, Brazil. Freshwater Biology, 6: 75– 91, 2013.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Limnologia. Oficina de textos: São Paulo. 632, 2008.

TUNDISI, J.G.; TUNDISI, T.M., Integrating ecohydrology, water management, and watershed economy: case studies from Brazil. Ecohydrol. Hydrobiol., 2016.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNDISI, J. E. M.; BLANCO, F. P.; ABE, D. S.; CONTRI CAMPANELLI, L.; SIDAGIS GALLI, G.; SILVA, V. T; LIMA, C. P. P. A bloom of cyanobacteria (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa) reservoir: a consequence of global change? Braz. J. Biol, 75:507– 508, 2015.

US EPA United States Environmental Protection Agency. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. December, 1996.

US EPA, United States Environmental Protection Agency. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc. Office of Research and Development. Washington, D. C.: (EPA-600-R-02-011).121. January, 2005.

VAJDA, N.; LAROSA, J.; ZEISLER, R.; DANESI, P.; KIS-BENEDEK, G. A novel technique for the simultaneous determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po using a crown ether. Journal of Environmental Radioactivity, 37(3), 355–372, 1997.

VILLA, M.; HURTADO, S.; MANJÓN, G.; GARCÍA-TENORIO, R. Calibration and measurement of ²¹⁰Pb using two independent techniques. Radiation Measurements, 42(9), 1552–1560, 2007.

XUE, B.; YAO, S.; XIA, W. Environmental changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores. Hydrobiologia. 581:117–123, 2007.

WATERS, M. N.; PIEHLER, M. F.; SMOAK, J. M.; MARTENS, C. S. The development and persistence of alternative ecosystem states in a large, shallow lake. *Freshwater Biology*, n.55, p.1249–1261, 2010.

WETZEL, R. G.; LIKENS, G. E. *Limnological analyses*, Springer-Verlag. 20 edn. 1991.

WHATELY, M.; CUNHA, P.M. Cantareira 2006: Um olhar sobre o maior manancial de água da Região Metropolitana de São Paulo- Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo do Sistema Cantareira. São Paulo: Instituto Sócio Ambiental. 68p., 2007.

WU, Q.; QI, J.; XIA, X. Long-term variations in sediment heavy metals of a reservoir with changing trophic states: Implications for the impact of climate change. *Science of the Total Environment*, 609, 242-250, 2017.

YACOBI, Y. Z.; MANTOURA, R. F. C.; LLEWELLYN, C. A. The distribution of chlorophylls, carotenoids and their breakdown products in Lake Kinneret (Israel) sediments. *Freshwater biology*, 26.1: 1-10, 1991.

YAMASHIRO, S. Monitoramento de cistos de *Giardia* spp. e oocistos de *Cryptosporidium* spp. em um manancial eutrofizado com presença de florações de cianobactérias (Represa de Salto Grande, Americana-SP). Campinas. Dissertação (Mestrado em Parasitose). Universidade Estadual de Campinas, 2010.

ZANATA, L. H.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Longitudinal processes in Salto Grande reservoir (Americana, SP, Brazil) and its influence in the formation of compartment system. *Brazilian Journal of Biology*, 62(2): 347 – 361, 2002.

ZHANG, Z.; JUYING, L.; MAMAT, Z.; QINGFU, Y. Sources identification and pollution evaluation of heavy metals in the surface sediments of Bortala River, Northwest China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 94-101, 2016a.

ZHANG, Y.; LU, X.; SHAO, X.; CHEN, C.; LI, X.; ZHAO, F.; LI, G.; MATSUMOTO, E. Temporal variation of sedimentation rates and potential factors influencing those rates over the last 100 years in Bohai Bay, China. *Science of the Total Environment*, 572: 68–76, 2016b.

ZHU, L.; LIU, J.; XU, S.; XIE, Z. Deposition behavior, risk assessment and source identification of heavy metals in reservoir sediments of Northeast China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 142, 454-463, 2017.

ZÜLLIG, H. On the use of carotenoid stratigraphy in lake sediments for detecting past developments of phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 26: 970–976, 1981.

ANEXO I – Tabelas das Correlações Lineares de Pearson de cada reservatório.

Tabela 20. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Broa**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Fuc
TS																			
Argila	0,62																		
Silte	0,71	0,97																	
Areia	-0,70	-0,97	-1,00																
Cu	-0,25	-0,08	-0,07	0,08															
Cr	-0,35	-0,10	-0,25	0,24	0,69														
Ni	0,01	0,02	-0,07	0,06	0,25	0,41													
Pb	-0,56	-0,52	-0,64	0,63	0,51	0,78	0,32												
Zn	-0,58	-0,50	-0,60	0,59	0,64	0,83	0,39	0,92											
Mn	0,37	0,40	0,46	-0,45	0,74	0,42	0,15	0,10	0,25										
Al	-0,68	-0,46	-0,58	0,57	0,62	0,77	0,34	0,84	0,86	0,11									
Fe	-0,52	-0,34	-0,44	0,43	0,73	0,82	0,33	0,84	0,86	0,35	0,92								
MO	0,61	0,19	0,41	-0,39	-0,04	-0,62	-0,10	-0,57	-0,50	0,32	-0,66	-0,56							
PT	0,55	0,24	0,36	-0,36	-0,13	-0,34	0,11	-0,23	-0,19	0,28	-0,53	-0,47	0,76						
NT	0,65	0,70	0,81	-0,79	0,11	-0,33	-0,19	-0,58	-0,62	0,47	-0,49	-0,39	0,57	0,26					
Chl-a	0,54	0,60	0,72	-0,71	-0,18	-0,53	-0,64	-0,67	-0,72	0,20	-0,60	-0,53	0,47	0,21	0,77				
Lut	0,41	0,43	0,40	-0,39	0,24	0,38	-0,18	-0,02	0,00	0,57	-0,15	-0,01	-0,03	0,06	0,35	0,26			
Zea	0,26	0,42	0,46	-0,45	0,09	-0,02	-0,62	-0,23	-0,25	0,42	-0,39	-0,22	0,17	0,18	0,42	0,60	0,75		
Fuc	0,58	0,35	0,52	-0,51	-0,22	-0,65	-0,17	-0,73	-0,58	0,19	-0,50	-0,45	0,67	0,33	0,49	0,57	-0,18	-0,03	

Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea) e Fucoxantina (Fuc).

Tabela 21. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Atibainha**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Fuc	Bet
TS																				
Argila	0,51																			
Silte	0,60	0,99																		
Areia	-0,59	-0,99	-1,00																	
Cu	0,88	0,24	0,33	-0,31																
Cr	0,63	-0,26	-0,16	0,18	0,81															
Ni	0,38	-0,18	-0,11	0,12	0,49	0,70														
Pb	-0,42	-0,23	-0,27	0,27	-0,18	0,05	0,47													
Zn	-0,48	-0,62	-0,64	0,64	-0,38	0,04	0,13	0,46												
Mn	-0,93	-0,25	-0,34	0,33	-0,88	-0,85	-0,58	0,21	0,28											
Al	0,45	-0,37	-0,29	0,30	0,53	0,91	0,70	0,15	0,28	-0,75										
Fe	0,60	-0,36	-0,26	0,28	0,73	0,96	0,67	-0,10	0,12	-0,80	0,90									
MO	-0,57	-0,42	-0,44	0,44	-0,57	-0,54	-0,25	-0,18	0,22	0,67	-0,51	-0,31								
PT	-0,65	-0,34	-0,41	0,40	-0,54	-0,25	-0,01	0,72	0,86	0,49	-0,02	-0,28	0,09							
NT	0,60	-0,06	0,00	0,01	0,72	0,89	0,71	0,30	0,23	-0,81	0,87	0,79	-0,70	0,07						
Chl-a	0,18	0,00	0,04	-0,04	0,36	0,19	0,60	0,23	-0,35	-0,14	-0,04	0,19	0,23	-0,33	0,05					
Lut	0,90	0,37	0,45	-0,44	0,97	0,74	0,59	-0,09	-0,45	-0,88	0,48	0,65	-0,58	-0,54	0,69	0,49				
Zea	0,89	0,24	0,33	-0,32	0,99	0,84	0,56	-0,12	-0,37	-0,92	0,60	0,75	-0,63	-0,52	0,77	0,36	0,98			
Fuc	0,67	0,47	0,51	-0,50	0,65	0,33	-0,28	-0,55	-0,62	-0,54	0,09	0,22	-0,60	-0,63	0,22	-0,19	0,55	0,62		
Bet	0,58	0,30	0,34	-0,33	0,37	0,50	0,21	-0,13	-0,07	-0,71	0,64	0,42	-0,81	-0,15	0,61	-0,49	0,37	0,45	0,45	

Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc) e Betacaroteno (Bet).

Tabela 22. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Salto Grande**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Fuc	Bet
TS																				
Argila	0,48																			
Silte	-0,11	0,76																		
Areia	-0,08	-0,89	-0,96																	
Cu	-0,21	0,23	0,27	-0,30																
Cr	-0,67	-0,41	0,11	0,05	-0,16															
Ni	-0,06	0,63	0,62	-0,70	0,74	-0,27														
Pb	-0,66	-0,41	0,08	0,06	-0,01	0,94	-0,13													
Zn	-0,51	0,17	0,49	-0,46	0,66	0,52	0,61	0,63												
Mn	0,54	0,73	0,56	-0,58	-0,21	-0,40	0,09	-0,50	-0,37											
Al	-0,65	-0,36	0,24	-0,03	-0,26	0,92	-0,32	0,81	0,33	-0,13										
Fe	-0,19	0,41	0,48	-0,47	0,80	-0,17	0,57	-0,18	0,45	0,18	-0,15									
MO	0,70	0,42	0,04	-0,15	-0,20	-0,68	-0,06	-0,86	-0,61	0,61	-0,51	0,09								
PT	-0,08	-0,23	-0,35	0,33	0,02	0,12	-0,35	-0,05	-0,09	-0,14	0,01	0,32	0,17							
NT	-0,06	0,11	0,23	-0,28	-0,05	0,46	0,15	0,41	0,52	-0,31	0,26	-0,17	-0,10	-0,04						
Chl-a	0,01	-0,19	-0,13	0,24	0,19	-0,32	-0,11	-0,24	-0,34	0,24	-0,08	0,17	0,01	-0,23	-0,85					
Lut	0,50	0,33	-0,21	0,03	0,38	-0,77	0,24	-0,67	-0,21	0,12	-0,89	0,40	0,35	0,25	-0,37	0,14				
Zea	0,33	0,00	-0,35	0,26	0,55	-0,69	0,14	-0,61	-0,19	-0,07	-0,73	0,48	0,36	0,25	-0,42	0,43	0,80			
Fuc	0,68	0,69	0,41	-0,51	-0,40	-0,53	0,12	-0,60	-0,47	0,81	-0,33	-0,20	0,67	-0,44	-0,03	-0,02	0,11	-0,14		
Bet	-0,57	0,08	0,40	-0,38	0,52	0,45	0,68	0,59	0,88	-0,43	0,30	0,20	-0,63	-0,27	0,47	-0,35	-0,35	-0,35	-0,39	

Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc) e Betacaroteno (Bet).

Tabela 23. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Barra Bonita**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Fuc	Bet
TS																				
Argila	-0,75																			
Silte	-0,49	0,50																		
Areia	0,54	-0,57	-1,00																	
Cu	-0,40	0,44	0,00	-0,04																
Cr	-0,31	0,24	0,42	-0,41	0,64															
Ni	0,54	-0,53	-0,43	0,46	-0,50	-0,83														
Pb	-0,47	0,34	0,53	-0,53	0,52	0,96	-0,91													
Zn	0,02	-0,32	0,47	-0,41	0,12	0,62	-0,23	0,57												
Mn	-0,55	0,63	-0,13	0,05	0,33	-0,18	-0,19	-0,09	-0,74											
Al	-0,15	0,16	0,17	-0,17	0,75	0,92	-0,66	0,81	0,53	-0,23										
Fe	-0,38	0,40	0,01	-0,06	0,93	0,74	-0,69	0,67	0,17	0,27	0,82									
MO	0,42	-0,56	-0,07	0,13	-0,74	-0,57	0,72	-0,55	0,09	-0,48	-0,54	-0,77								
PT	0,55	-0,44	0,14	-0,08	-0,68	-0,21	0,25	-0,16	0,13	-0,43	-0,28	-0,58	0,50							
NT	-0,23	0,00	0,47	-0,44	-0,26	0,06	-0,15	0,14	0,26	0,01	-0,25	-0,28	-0,13	0,09						
Chl-a	-0,27	0,47	0,77	-0,78	-0,21	0,07	-0,26	0,16	0,08	0,05	-0,19	-0,18	0,01	0,05	0,50					
Lut	-0,27	0,33	0,25	-0,29	-0,14	0,14	-0,55	0,27	-0,23	0,30	-0,08	0,07	-0,34	-0,09	0,48	0,57				
Zea	-0,19	0,27	0,34	-0,36	-0,27	0,12	-0,48	0,25	-0,13	0,09	-0,08	-0,03	-0,12	0,02	0,35	0,64	0,95			
Fuc	0,20	-0,27	-0,26	0,26	0,21	-0,23	0,53	-0,40	0,20	-0,26	-0,05	0,03	0,18	-0,44	-0,18	-0,19	-0,55	-0,52		
Bet	-0,59	0,41	0,56	-0,57	0,15	0,62	-0,84	0,75	0,31	0,08	0,34	0,34	-0,43	-0,27	0,49	0,52	0,71	0,68	-0,43	

Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea), Fucoxantina (Fuc) e Betacaroteno (Bet).

Tabela 24. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Itupararanga**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Fuc
TS																			
Argila	-0,32																		
Silte	-0,20	0,95																	
Areia	0,24	-0,97	-1,00																
Cu	0,09	0,76	0,80	-0,79															
Cr	0,22	-0,25	-0,39	0,36	0,16														
Ni	0,32	-0,55	-0,63	0,62	-0,18	0,87													
Pb	0,67	-0,56	-0,55	0,57	-0,06	0,54	0,60												
Zn	0,16	-0,30	-0,36	0,35	0,17	0,80	0,75	0,71											
Mn	0,34	0,48	0,60	-0,57	0,68	-0,08	-0,28	0,10	0,08										
Al	0,33	-0,52	-0,61	0,59	-0,05	0,95	0,90	0,69	0,83	-0,14									
Fe	0,44	0,30	0,37	-0,35	0,79	0,38	0,13	0,47	0,55	0,80	0,33								
MO	-0,23	0,68	0,58	-0,62	0,46	-0,14	-0,37	-0,29	-0,14	0,11	-0,29	0,14							
PT	0,01	-0,43	-0,54	0,52	-0,17	0,60	0,67	0,63	0,81	-0,33	0,65	0,12	-0,11						
NT	-0,32	0,78	0,67	-0,71	0,70	0,01	-0,27	-0,19	0,11	0,26	-0,24	0,35	0,57	0,17					
Chl-a	-0,21	0,73	0,73	-0,74	0,51	-0,33	-0,57	-0,53	-0,41	0,67	-0,52	0,25	0,10	-0,64	0,39				
Lut	-0,27	0,43	0,52	-0,50	0,06	-0,72	-0,74	-0,67	-0,67	0,43	-0,76	-0,13	-0,03	-0,66	0,08	0,77			
Zea	-0,24	0,22	0,34	-0,31	-0,14	-0,74	-0,68	-0,58	-0,62	0,35	-0,70	-0,21	-0,07	-0,57	-0,12	0,59	0,96		
Fuc	-0,21	0,78	0,76	-0,78	0,55	-0,34	-0,54	-0,53	-0,44	0,09	-0,53	0,04	0,85	-0,34	0,63	0,26	0,20	0,07	

Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea) e Fucoxantina (Fuc).

Tabela 25. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório Igaratá.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea
TS																		
Argila	-0,01																	
Silte	0,26	0,85																
Areia	-0,24	-0,87	-1,00															
Cu	0,36	-0,64	-0,56	0,57														
Cr	0,55	-0,50	-0,21	0,24	0,74													
Ni	0,55	-0,42	-0,10	0,12	0,63	0,92												
Pb	-0,52	0,11	-0,17	0,15	-0,35	-0,54	-0,77											
Zn	0,50	-0,59	-0,33	0,35	0,81	0,93	0,96	-0,66										
Mn	0,34	-0,37	-0,23	0,24	0,14	0,43	0,36	-0,04	0,36									
Al	-0,47	0,05	-0,19	0,17	-0,36	-0,35	-0,50	0,70	-0,44	-0,12								
Fe	-0,25	-0,13	-0,40	0,38	-0,15	-0,36	-0,52	0,73	-0,39	0,19	0,74							
MO	0,33	-0,01	0,01	-0,01	0,22	0,44	0,39	-0,19	0,34	0,52	-0,11	-0,09						
PT	0,09	0,06	-0,22	0,20	-0,05	0,01	-0,10	0,30	-0,08	0,47	0,24	0,53	0,46					
NT	-0,18	0,12	-0,09	0,08	-0,42	-0,45	-0,47	0,37	-0,46	0,48	0,11	0,33	0,27	0,50				
Chl-a	-0,33	0,28	0,39	-0,39	-0,44	-0,31	-0,11	-0,22	-0,21	-0,24	-0,25	-0,40	-0,61	-0,44	-0,10			
Lut	-0,45	0,04	0,19	-0,18	-0,51	-0,51	-0,42	0,10	-0,45	-0,23	0,05	-0,09	-0,68	-0,57	0,07	0,77		
Zea	-0,44	0,09	0,19	-0,19	-0,45	-0,51	-0,41	0,09	-0,42	-0,35	0,12	-0,05	-0,77	-0,64	-0,05	0,75	0,96	

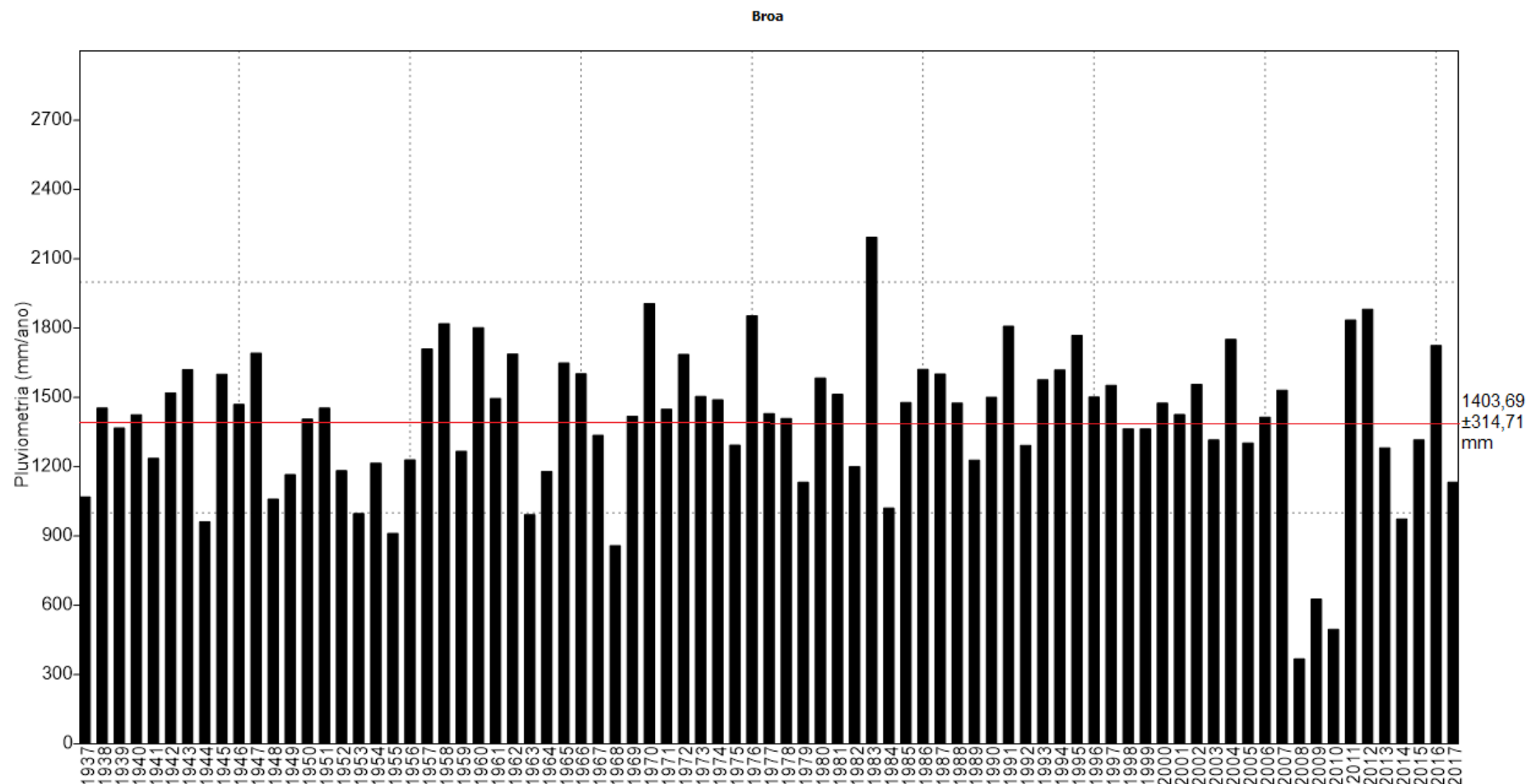
Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut) e Zeaxantina (Zea).

Tabela 26. Correlação linear de Pearson com as variáveis dos sedimentos de testemunho coletado na área da barragem do reservatório **Rio Grande**.

	TS	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe	MO	PT	NT	Chl-a	Lut	Zea	Bet
TS																			
Argila	0,35																		
Silte	0,21	0,93																	
Areia	-0,23	-0,96	-1,00																
Cu	0,49	-0,09	-0,20	0,20															
Cr	-0,77	-0,32	-0,24	0,26	-0,76														
Ni	-0,55	-0,37	-0,30	0,32	-0,51	0,86													
Pb	-0,81	-0,58	-0,51	0,53	-0,48	0,91	0,79												
Zn	0,81	0,24	0,07	-0,10	0,80	-0,82	-0,54	-0,73											
Mn	0,93	0,48	0,32	-0,35	0,42	-0,74	-0,48	-0,85	0,82										
Al	-0,71	-0,57	-0,38	0,43	0,06	0,38	0,30	0,61	-0,42	-0,81									
Fe	0,94	0,39	0,19	-0,23	0,58	-0,83	-0,67	-0,84	0,87	0,93	-0,69								
MO	0,67	0,23	0,18	-0,19	0,14	-0,30	-0,15	-0,43	0,35	0,53	-0,45	0,49							
PT	-0,18	0,33	0,52	-0,48	-0,35	0,21	0,27	0,04	-0,29	-0,15	0,09	-0,31	-0,03						
NT	0,89	0,59	0,37	-0,42	0,36	-0,72	-0,60	-0,81	0,76	0,92	-0,83	0,94	0,45	-0,13					
Chl-a	-0,06	-0,20	-0,19	0,20	0,22	-0,15	-0,04	-0,02	0,15	0,00	0,07	-0,02	-0,53	0,01	0,00				
Lut	0,50	0,26	0,13	-0,16	0,39	-0,68	-0,59	-0,62	0,58	0,63	-0,55	0,65	-0,20	-0,33	0,64	0,38			
Zea	0,48	0,23	0,07	-0,10	0,44	-0,65	-0,52	-0,57	0,60	0,62	-0,52	0,64	-0,23	-0,36	0,62	0,41	0,99		
Bet	0,03	0,01	-0,11	0,09	-0,12	0,06	0,21	0,00	0,10	0,24	-0,38	0,10	-0,43	0,11	0,25	0,64	0,46	0,50	

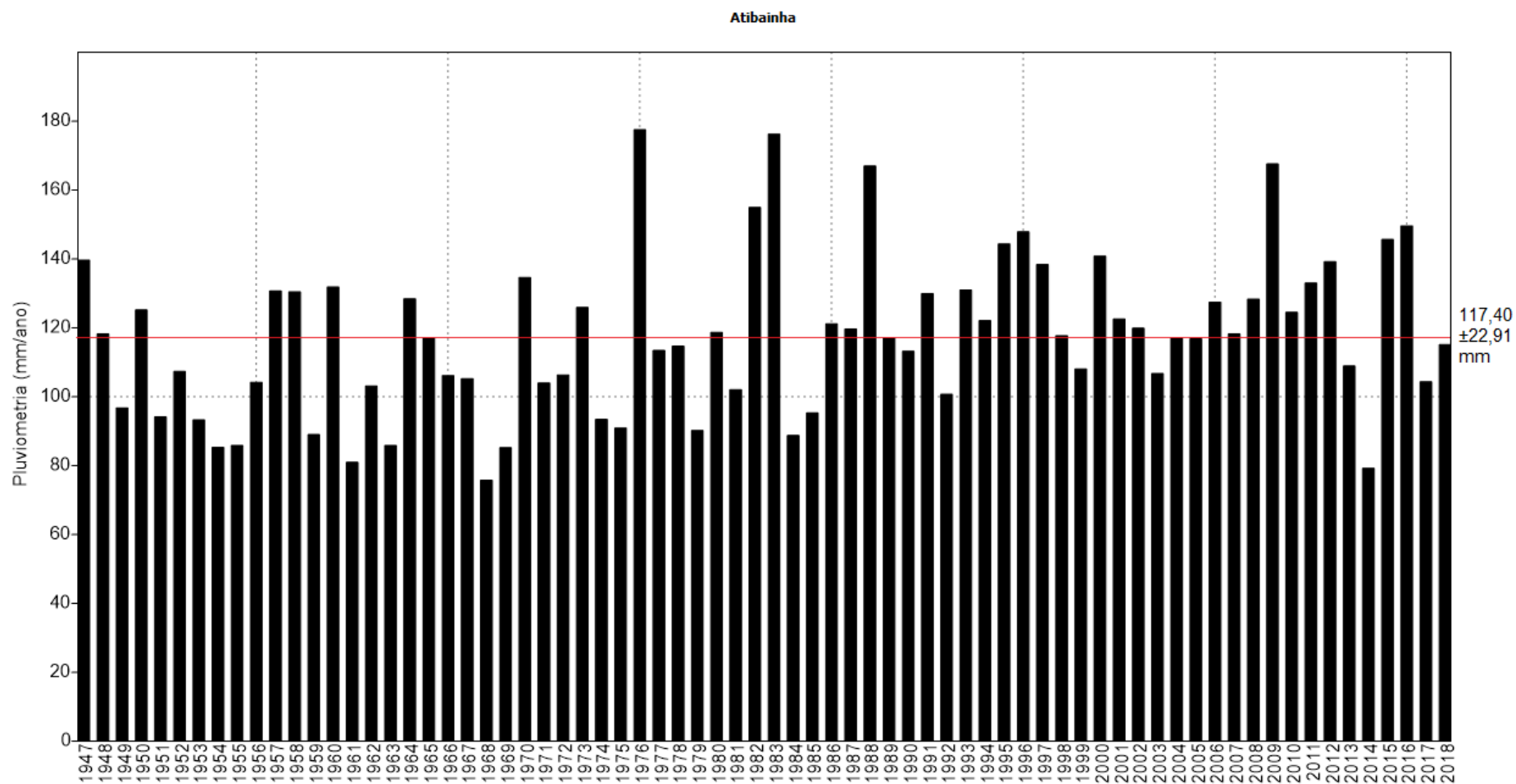
Taxa de Sedimentação (TS), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Matéria Orgânica (MO), Fósforo Total (PT), Nitrogênio Total (NT), Clorofila-a (Chl-a), Luteína (Lut), Zeaxantina (Zea) e Betacaroteno (Bet).

ANEXO II – Dados pluviométricos da região de cada reservatório.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.dae.sp.gov.br/>).

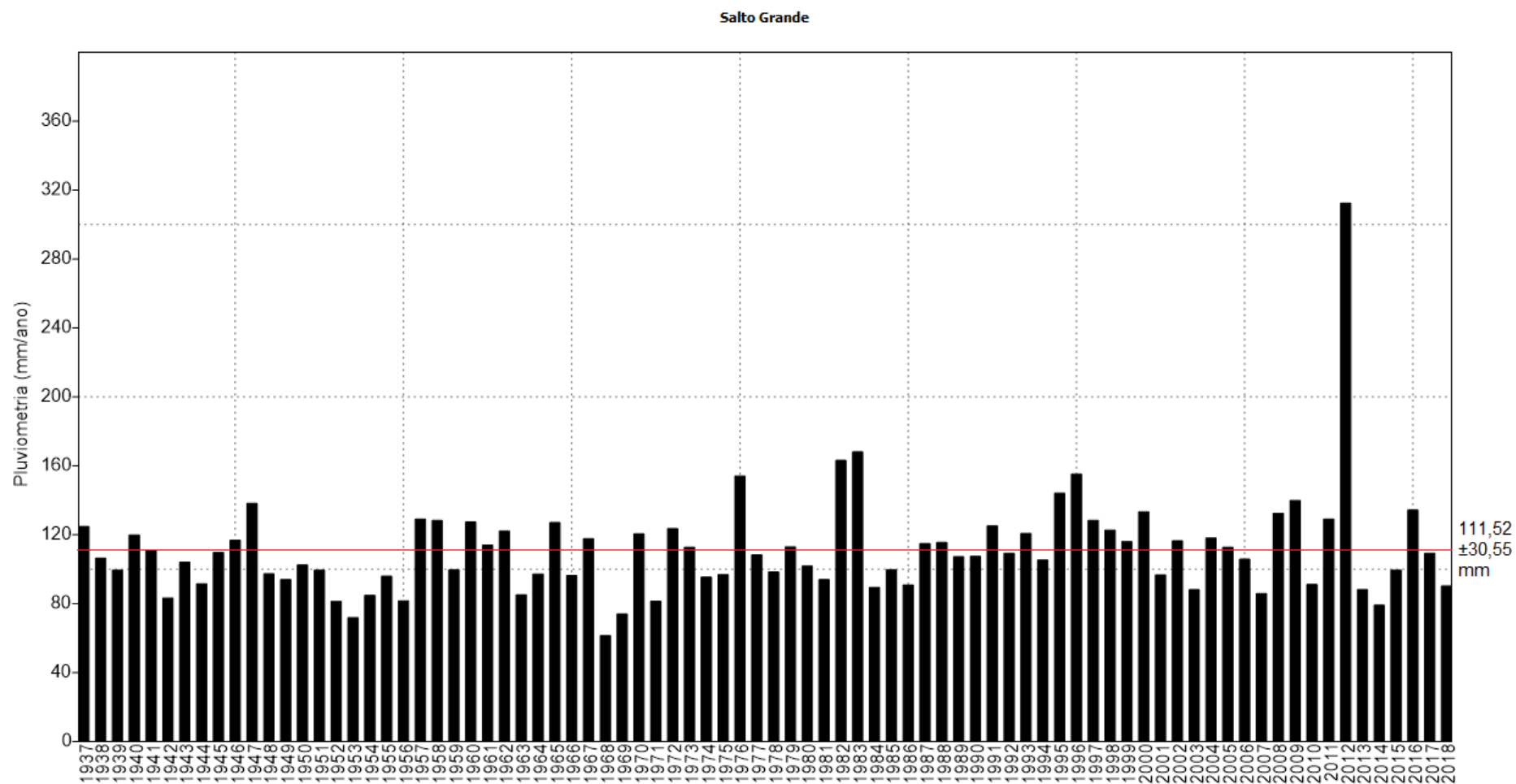
Figura 36. Dados pluviométricos do município de Itirapina entre os anos de 1937 a 2017, região do Reservatório Broa. A linha contínua horizontal indica a média anual 1403,69±314,71 mm.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>).

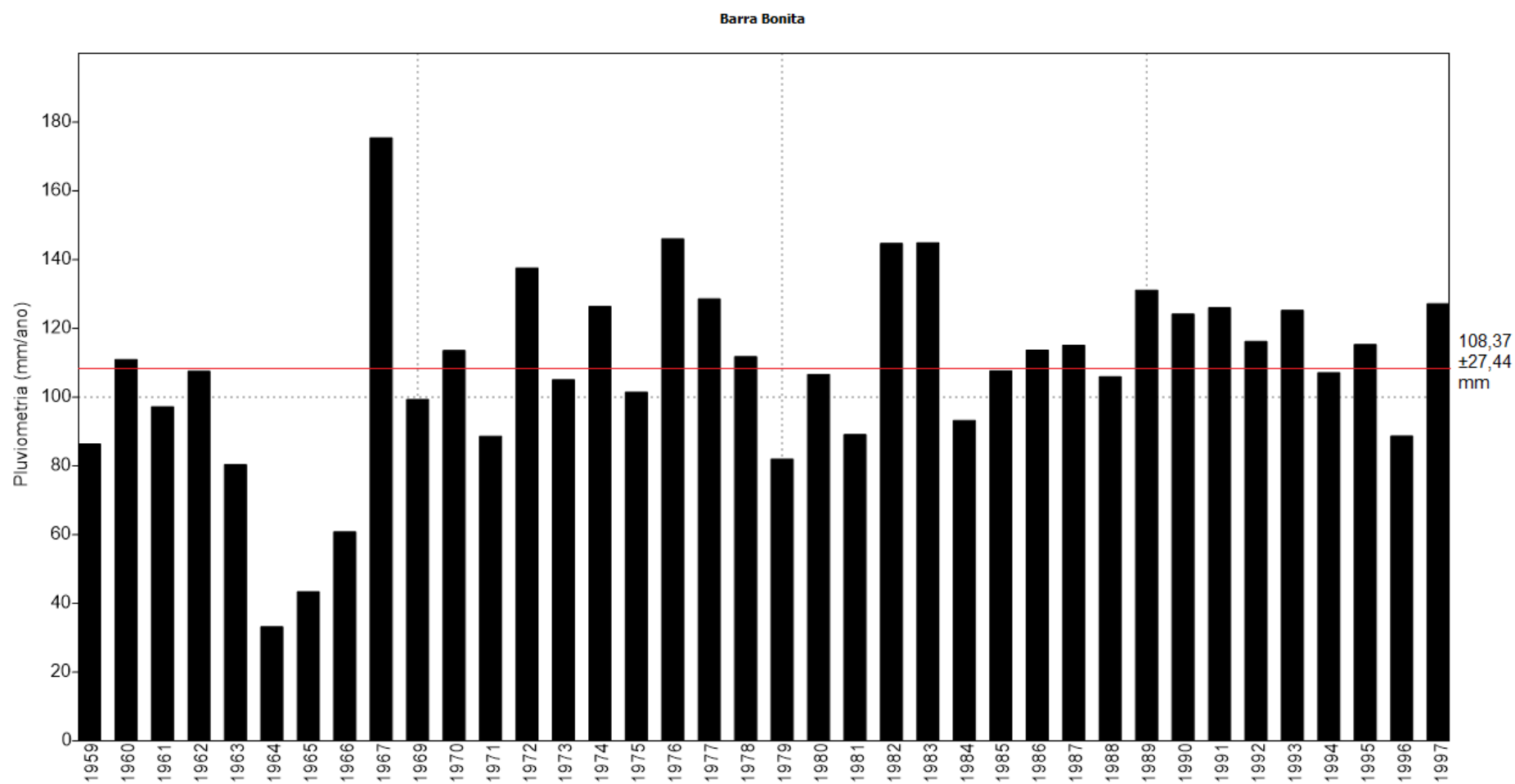
Figura 37. Dados pluviométricos do município de Nazaré Paulista entre os anos de 1947 a 2018, região do Reservatório Atibainha.

A linha contínua horizontal indica a média anual 117,40±22,91 mm.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>).

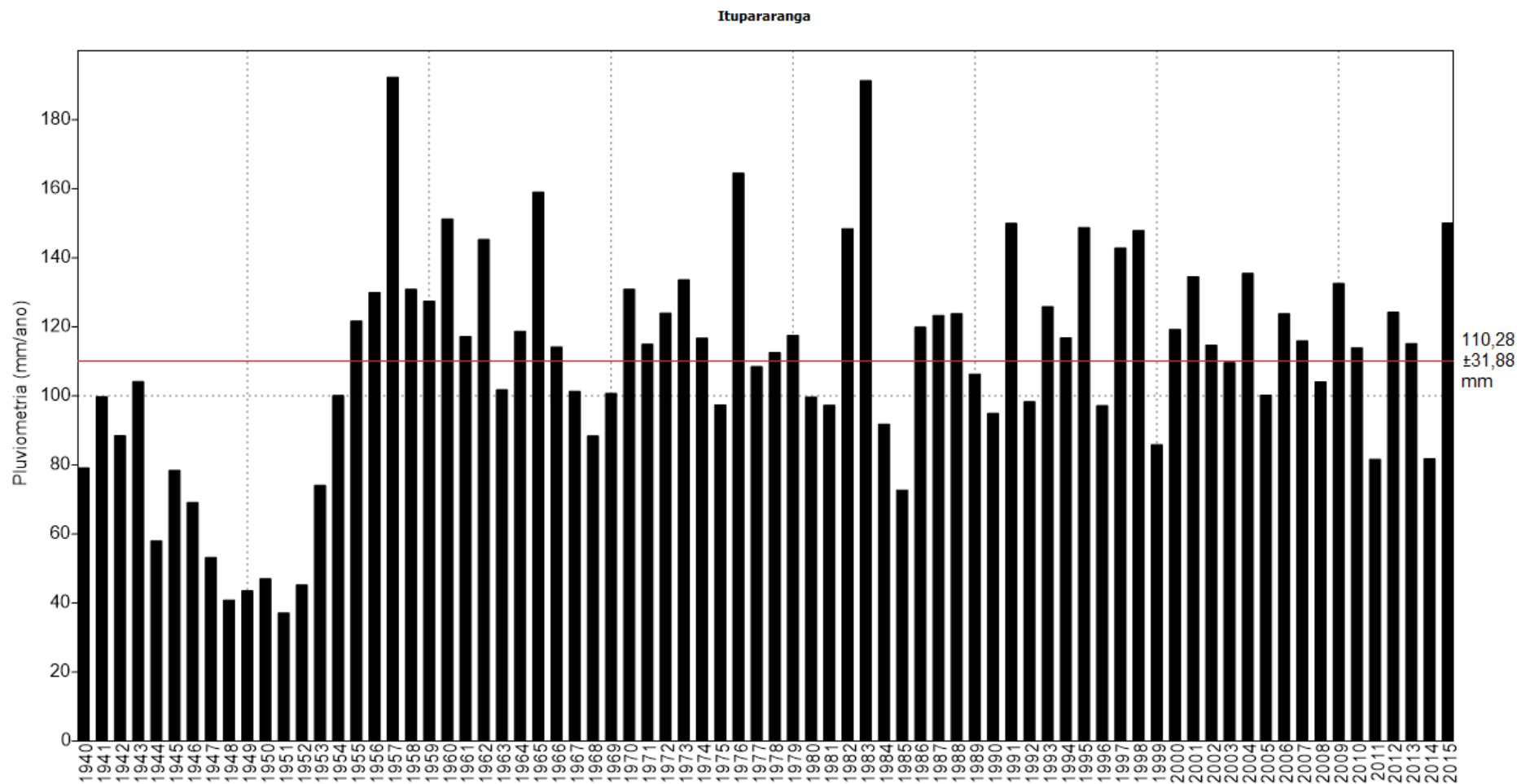
Figura 38. Dados pluviométricos do município de Americana entre os anos de 1937 a 2018, região do Reservatório Salto Grande. A linha contínua horizontal indica a média anual $111,52 \pm 30,55$ mm.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>).

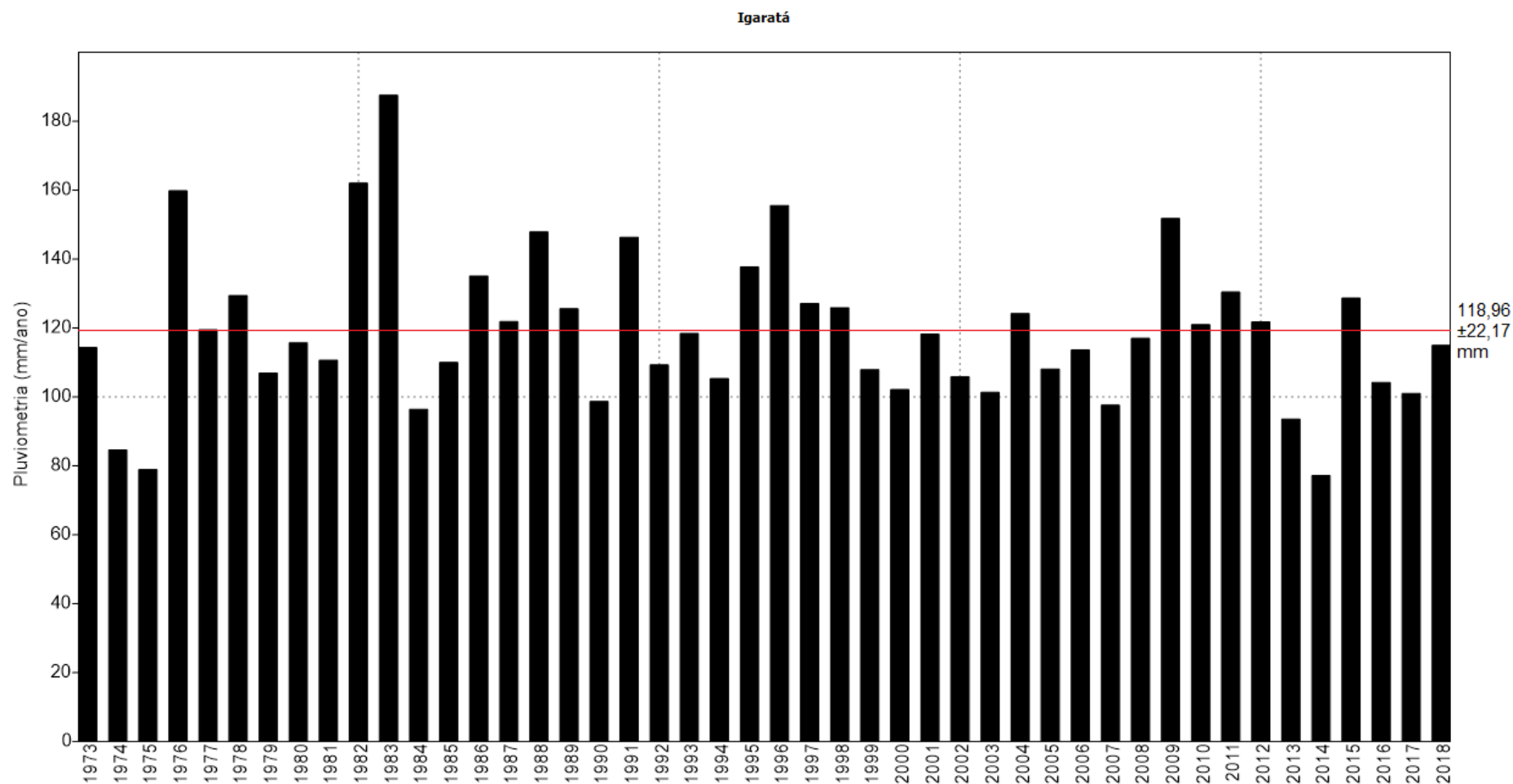
Figura 39. Dados pluviométricos do município de Barra Bonita entre os anos de 1959 a 1997, região do Reservatório Barra Bonita.

A linha contínua horizontal indica a média anual 108,37±27,44 mm.



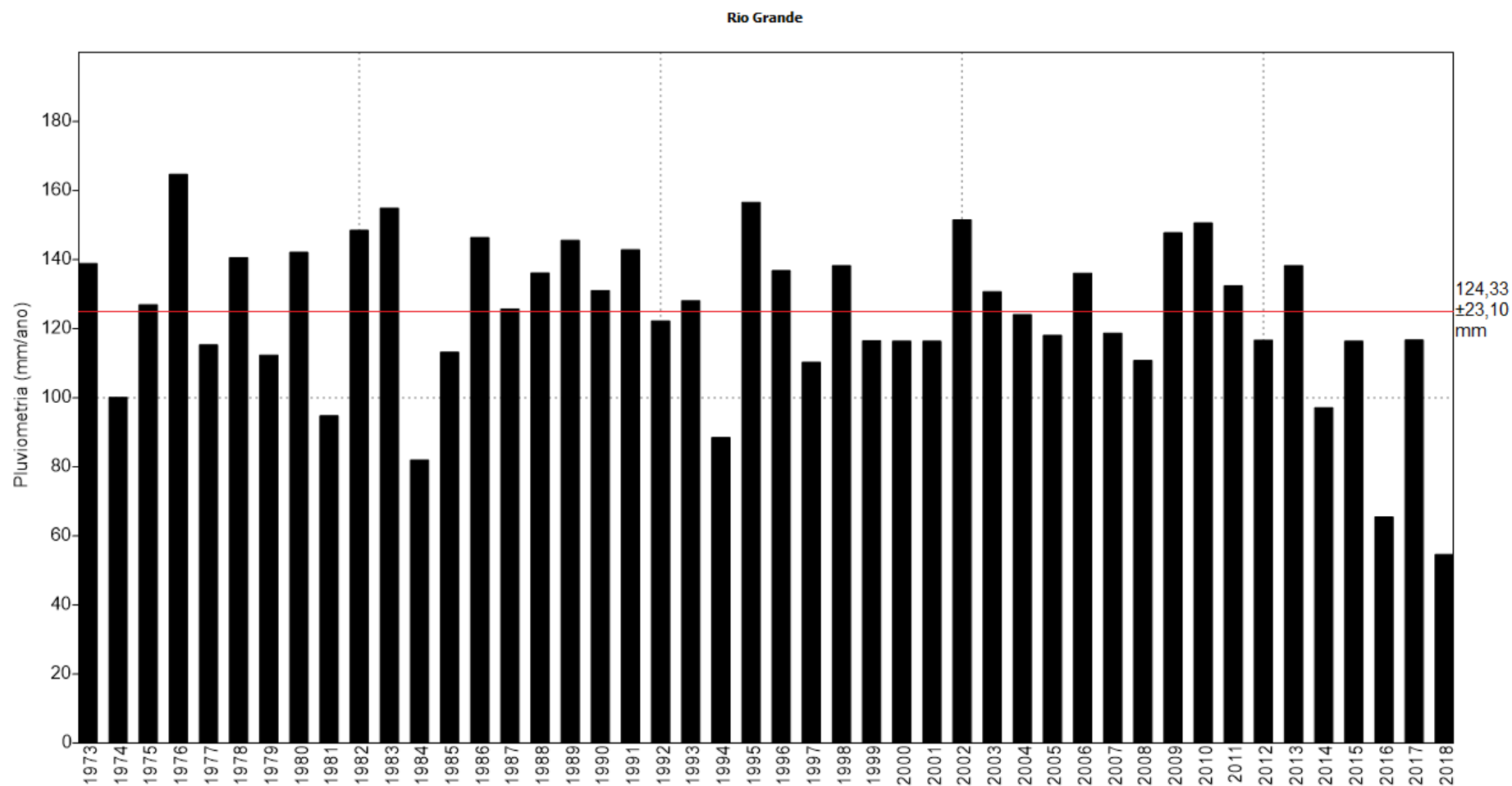
Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>).

Figura 40. Dados pluviométricos do município de Ibiúna entre os anos de 1940 a 2015, região do Reservatório Itupararanga. A linha contínua horizontal indica a média anual $110,28 \pm 31,88$ mm.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.dae.sp.gov.br/>).

Figura 41. Dados pluviométricos do município de Igaratá entre os anos de 1973 a 2018, região do Reservatório Igaratá. A linha contínua horizontal indica a média anual $118,96 \pm 22,17$ mm.



Fonte: Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE website (<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>).

Figura 42. Dados pluviométricos do município de Ribeirão Pires-SP, região do reservatório Rio Grande (1973 a 2018). A linha contínua horizontal indica a média a pluviométrica anual $124,33 \pm 23,10$ mm.

ANEXO III – Artigo aceito para publicação na revista CATENA**Ecosystem history of a tropical reservoir revealed by metals, nutrients
and photosynthetic pigments preserved in sediments**

Juliana de Oliveira Soares Silva Mizael ^{a,b} Sheila Cardoso-Silva ^{a,c} Daniele Frascareli ^{a,d} Marcelo Luiz Martins Pompêo ^e Viviane Moschini-Carlos ^a

(a) Institute of Science and Technology, São Paulo State University - UNESP Avenida Três de Março, 511, Sorocaba, SP, 18087-180, Brazil

(b) University of Sorocaba - UNISO - Rodovia Raposo Tavares, Km 92.5, Sorocaba, SP, 18023-000, Brazil

(c) Federal University of Acre - UFAC - Rodovia BR 364, Km 04, Rio Branco, AC, 69920-900, Brazil

(d) UFZ - Helmholtz Centre for Environmental Research, Department Lake Research, Brückstraße 3a, 39114 Magdeburg, Germany

(e) Ecology Department, São Paulo University - USP-IB, Rua do Matão, Travessa 14, 321, Butantã, São Paulo, SP, 05508-090, Brazil

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104242>

Received 20 March 2018;

Received in revised form 28 August 2019;

Accepted 30 August 2019.