



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
Câmpus de São José do Rio Preto

**MARIELE BARBONI CAMPANHA**

**BIOGEOQUÍMICA DE METAIS EM  
SEDIMENTOS DOS RIOS DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO TURVO/GRANDE**

**São José do Rio Preto, SP**  
**2012**

**MARIELE BARBONI CAMPANHA**

**Biogeoquímica de metais em sedimentos dos rios da  
Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Ambiental junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

São José do Rio Preto, SP  
2012

Campanha, Mariele Barboni.  
Biogeoquímica de metais em sedimentos dos rios da Bacia  
Hidrográfica do Turvo/Grande. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2012.  
116 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Márcia Cristina Bisinoti  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de  
Biotecnologia, Letras e Ciências Exatas

1. Química ambiental. 2. Metais – Biogeoquímica. 3. Sedimentos  
fluviais. I. Bisinoti, Márcia Cristina. II. Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Biotecnologia, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 54:574

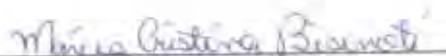
Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

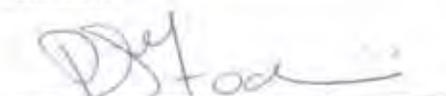
MARIELE BARBONI CAMPANHA

**Biogeoquímica de metais em sedimentos dos rios da Bacia  
Hidrográfica do Turvo/Grande**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Ambiental junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

  
Prof.ª. Dr.ª. Márcia Cristina Bisinoti  
Professor Assistente Doutor  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

  
Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini  
Professor Adjunto  
Universidade Federal de São Carlos

  
Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto  
Professor Associado  
Universidade Federal de São Carlos

São José do Rio Preto, 23 de Fevereiro de 2012

## **DEDICO**

*Aos meus pais, Sedino e Gracinda, aos meus tios  
Nelson, Sirlei, Silene e Aguinaldo, às minhas  
primas Any e Ana Cristina e ao meu namorado  
Alisson, pelo incentivo e por estarem ao meu lado  
desde o começo dessa caminhada.*

## AGRADECIMENTOS

*À Deus, acima de tudo, pois Dele veio a força para que eu superasse todas as dificuldades.*

*À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Cristina Bisinoti, pela brilhante orientação, paciência, dedicação, confiança e amizade e por todas as oportunidades que tem me proporcionado desde a iniciação científica.*

*Ao Prof. Dr. Altair pelo incentivo e pela ajuda na realização deste trabalho, principalmente durante as campanhas de amostragem.*

*À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa concedida (09/12147-0).*

*Ao Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto, pelo empréstimo dos amostradores de sedimento e pelas dicas valiosas.*

*Aos amigos do Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA) Bruno, Vitor, Glaucia e Mow pela ajuda nos trabalhos de campo; à Renata Ferrarese pelo auxílio no laboratório, sugestões e opiniões na elaboração de relatórios e resumos; ao Fabio H. Medeiros, pelo auxílio nas análises pela técnica de Absorção Atômica; à Flavia, Fernanda, Bruna e Amanda e a todos que por lá passaram, pela companhia e momentos de descontração, o que tornou a rotina de trabalho mais agradável.*

*Ao João Paulo Romera pelas determinações granulométricas e à Jéssica Coelho pelo auxílio nas determinações do teor de matéria orgânica em sedimentos e carbono orgânico total nas amostras de água intersticial.*

*Aos professores do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA) por todo o conhecimento transmitido e por estar sempre à disposição no esclarecimento de dúvidas.*

*Aos funcionários do DQCA Rita Beatriz, Claudinei, Daniela e Eliani pela prestatividade e auxílio durante a realização deste trabalho.*

*Ao Dr. José Eduardo Bevilacqua e ao Prof. Dr. Pedro S. Fadini pelas valiosas sugestões dadas no exame de qualificação.*

*Às minhas grandes amigas, Cristiane e Lívia, que, mesmo distantes, sempre estiveram a disposição para me auxiliar e me aconselhar. Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse concretizado.*

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande (BHTG) quanto ao pH, teor de umidade e matéria orgânica, composição elementar, granulometria e concentração dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn bem como a determinação dos fluxos difusivos desses na interface sedimento-água por meio da primeira Lei de Fick. Para isso, foram coletadas amostras de água superficial, interface sedimento-água, sedimentos superficiais e testemunho nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 e período de seca de 2010. A extração da água intersticial dos sedimentos foi realizada imediatamente após as coletas. Os metais foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS) e/ou por Forno de Grafite (GFAAS). Os sedimentos da BHTG foram classificados como orgânicos e silto-arenosos, sendo esses dois fatores importantes na acumulação e distribuição dos metais. O rio Preto (CAPRP) mostrou-se mais impactado, apresentando concentrações de Cr ( $135 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ni ( $100 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) acima dos níveis de efeitos severos (*Severe Effect Level*, SEL; 110 e  $75 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cr e Ni, respectivamente) sendo que Zn pode ter sido proveniente de fonte antrópica, associado ao desenvolvimento e crescimento urbano de São José do Rio Preto e à presença de metalúrgicas na região. Na nascente do Rio Preto (NRP) ocorreram concentrações elevadas de Ni (de 46 a  $53 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mn (1,34 a  $2,29 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Fe (148 a  $338 \text{ g kg}^{-1}$ ), superando os nível de efeitos prováveis (*Probable Effect Level*, PEL) para o primeiro e SEL para o segundo. Nos rios Turvo (RTURARG) e Grande (RGRANDE), ambos na área agrícola, postula-se que a presença de K é proveniente de fonte antrópica, relacionada ao plantio de cana-de-açúcar nas adjacências. Para estes locais, postula-se que os demais metais foram provenientes de fontes naturais, onde Cr, Cu e Ni excederam os níveis de efeitos limiars (*Threshold Effect Level*, TEL). Em RGRANDE ocorreram aumentos das concentrações de metais com o tempo, provavelmente devido ao aumento da deposição de partículas derivadas de RTURARG após o represamento do corpo aquático. Os fluxos difusivos de metais na BHTG indicaram que houve exportação de metais dos sedimentos para a coluna d'água. Variações nos valores dos fluxos em diferentes posições dentro do corpo aquático foram associadas à diferenças de porosidade dos sedimentos e à variabilidade dos processos que governaram a mobilidade dos metais na água intersticial. Conclui-se que os sedimentos da BHTG apresentam-se mais impactados no trecho urbano e que os mesmos atuaram como fonte de metais para a coluna d'água. Entretanto, sua contribuição para a água ainda é pequena comparada à outras fontes externas.

**Palavras-chave:** sedimento, metais, geoquímica, bacia hidrográfica do Turvo/Grande.

## ABSTRACT

*This work aimed to perform the characterization of sediments from Turvo/Grande watershed (TGW) in relation to pH, humidity and organic matter content, elemental composition, particle size distribution and concentration of metals Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn as well as the determination of diffusive fluxes at the sediment-water interface by means of Fick's First Law of diffusion. For this, samples were collected from surface water, sediment-water interface, surface and core sediments in the wet seasons of 2009 and 2010 and in the dry season in 2010. Pore water extraction were performed by centrifugation immediately after collection. Metals were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) and/or Graphite Furnace Atomic Spectrometry (GFAAS). Sediments from TGW were classified as silty-sandy and organic, and this two factors were important in the accumulation and distribution of metals. Preto River (CAPRP) showed to be the most impacted, with concentrations of Cr ( $135 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and Ni ( $100 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) higher than severe effect level (SEL, 110 and  $75 \text{ mg kg}^{-1}$  for Cr and Ni, respectively), whereas Zn had anthropogenic source and may be associated with development and urban growth of São José do Rio Preto city or the presence of metal industries in the region. At NRP there were high concentrations of Ni (de 46 a  $53 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mn (1,34 a  $2,29 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Fe (148 a  $338 \text{ g kg}^{-1}$ ), surpassing probable effect level for the first and the SEL for the second. At Grande (RGRANDE) and Turvo (RTURARG) rivers, both in the agricultural area, we propose that the presence of K may have anthropogenic sources, associated to the sugar-cane area around the rivers. In these sampling locations the other metals were derived from natural sources, where Cr, Cu and Ni exceeded the threshold effect level (TEL). RGRANDE showed increases in the metals concentrations with time, probably due to the increased deposition of particle derived from RTURARG after damming of the water body. The diffusive fluxes of metals in TGW indicated that the metals are exported from sediments to the water column. Variation in the fluxes values at different positions within the water body may have been associated with differences in porosity of the sediments and the variability of the processes that governed the mobility of metals in pore water. We conclude that the sediment from TGW is more impacted in the urban areas and that they acted as a source of metals to the water column. However, its contribution to the water is still small compared to other external sources.*

**Keywords:** *sediment, metal, geochemistry, Turvo/Grande watershed.*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa da localização da BHTG e dos cinco pontos de amostragem selecionados ao longo dos principais corpos aquáticos dessa bacia hidrográfica. ....25
- Figura 2.** Fotos dos cinco locais de amostragem selecionados ao longo dos rios da BHTG, sendo (a) NRP, (b) CAPRP, (c) PORTUR, (d) RTURARG e (e) RGRANDE.....26
- Figura 3.** (a) Foto do amostrador Van-Veen e (b) momento da coleta de sedimento superficial. ....28
- Figura 4.** (a) Foto do amostrador de sedimento tipo Kajak e (b) momento da coleta de testemunho de sedimento. ....29
- Figura 5.** Diagrama ternário da classificação textural de Shepard das amostras de sedimento (superficial e/ou testemunho) coletadas no período chuvoso de 2010 nos cinco locais de amostragem situados na BHTG.....42
- Figura 6.** Diagrama ternário da classificação textural de Shepard das diferentes profundidades dos sedimentos coletados no período de seca de 2010 nos locais de amostragem CAPRP, RTURARG e RGRANDE.....43
- Figura 7.** Gráfico do perfil de profundidade do teor de matéria orgânica nos períodos de seca e chuvoso de 2010 nos corpos aquáticos represados da BHTG, sendo ME margem esquerda e MD margem direita. ....45
- Figura 8.** Foto de um dos testemunhos de sedimento amostrados em RGRANDE mostrando a diferença de coloração com a profundidade. ....45
- Figura 9.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, K, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de CAPRP nos períodos chuvosos de 2009 (-●-) e 2010 (-■-) e período de seca de 2010 (no qual: -▲- centro; -▼- margem direita; -◀- margem esquerda). ....55
- Figura 10.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de RTURARG no período chuvoso de 2010 (no qual: -■- centro; -▲- margem esquerda) e na margem esquerda no período de seca de 2010 (-◀-). ....60
- Figura 11.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de RGRANDE nos períodos chuvosos de 2009 (-●-) e 2010 (-■-) e período de seca de 2010 (no qual: -▲- centro; -▼- margem direita; -◀- margem esquerda). ....63
- Figura 12.** Perfis de Fe e Mn dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP, RTURARG e RGRANDE em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso de 2010, onde para CAPRP e RGRANDE: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◀- período de seca lado direito;

para RTURARG: -●- período chuvoso centro; -▲- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo. As faixas em cinza realçam as camadas subóxicas. .... 68

**Figura 13.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso de 2010, onde para CAPRP: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito. .... 74

**Figura 14.** Perfil de Ba dissolvido na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito. .... 77

**Figura 15.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RTURARG em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -●- período chuvoso centro; -▲- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo. .... 79

**Figura 16.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RTURARG (a) e RGRANDE (b) em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde para RTURARG: -●- período chuvoso centro; -▲- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; e para RGRANDE: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito. .... 80

**Figura 17.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RGRANDE em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -●- período chuvoso centro; -■- período seco centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito. .... 82

**Figura 18.** Gráfico dos fluxos de metais na interface sedimento-água de CAPRP, RTURARG e RGRANDE nos períodos chuvoso e seco em diferentes posições dentro do corpo aquático. .... 86

**Figura 19.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) ferro, (b) potássio, (c) manganês e (d) zinco para quantificação de amostras de água intersticial por FAAS, sendo a curva do metal ferro utilizada também para quantificação de amostras de águas superficiais e interface sedimento-água. .... 104

**Figura 20.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) antimônio, (b) arsênio, (c) cádmio, (d) chumbo e (e) níquel para quantificação de amostras de água intersticial, água superficial e interface sedimento-água por GFAAS, sendo as curvas de antimônio, arsênio, chumbo e níquel pré-concentradas duas vezes e a curva de cádmio feita sem pré-concentração. .... 105

**Figura 21.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) bário, (b) cobre e (c) cromo sem pré-concentração para quantificação de amostras de água intersticial por GFAAS..... 106

**Figura 22.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) bário, (b) cobre, (c) cromo, (d) manganês e (e) zinco para quantificação de amostras de água superficial e interface sedimento-água por GFAAS, sendo a curva de bário pré-concentrada duas vezes, as curvas de cobre e cromo pré-concentradas quatro vezes e as curvas de manganês e zinco feitas sem pré-concentração. .... 107

**Figura 23.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) alumínio, (b) cádmio, (c) cromo, (d) cobre, (e) ferro e (f) manganês para quantificação de amostras de sedimento por FAAS. .... 108

**Figura 24.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) níquel, (b) chumbo e (c) zinco para quantificação de amostras de sedimento por FAAS..... 109

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais por FAAS.....	32
<b>Tabela 2.</b> Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais e semimetais por GFAAS. ....	32
<b>Tabela 3.</b> Limites de detecção (LD) em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos métodos de quantificação de metais em águas intersticiais, águas superficiais e interface sedimento-água por GFAAS e FAAS.....	35
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre os valores de concentração de metais encontrados pela análise de materiais de referência certificados e as respectivas faixas de valores certificados.....	37
<b>Tabela 5.</b> Valores de pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica (CE), turbidez e carbono orgânico total (COT) obtidos nos três períodos de amostragem nas águas superficiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG.....	39
<b>Tabela 6.</b> Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e carbono orgânico total (COT) obtidos em Julho/2010 nas águas intersticiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG. ....	40
<b>Tabela 7.</b> Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e carbono orgânico total (COT) obtidos nas amostras de interface sedimento-água coletadas no período seco de 2010 no centro (C) e nas margens esquerda (ME) e direita (MD) dos corpos aquáticos represados (CAPRP, RTURARG e RGRANDE) da BHTG.....	40
<b>Tabela 8.</b> Valores mínimo e máximo das concentrações de carbono total, nitrogênio total e da razão C/N nos sedimentos dos corpos aquáticos da BHTG obtidas nos três períodos de amostragem.....	47
<b>Tabela 9:</b> Valores mínimo e máximo de carbono orgânico total (COT), nitrogênio Kjeldhal total (NKT) e razão C/N obtidos pela CETESB na rede de monitoramento de sedimentos em diversas áreas do estado de São Paulo no ano de 2010. ....	48
<b>Tabela 10.</b> Concentrações dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos superficiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG nos períodos chuvosos dos anos 2009 e 2010 e no período seco de 2010 e seus respectivos desvios padrão das decomposições em triplicata, bem como os valores dos níveis limiares de efeitos (TEL), níveis prováveis de efeito (PEL) e níveis de efeitos severos (SEL) (CCME, 2002; BUCHMAN, 2008). ....	51
<b>Tabela 11.</b> Número de violações dos VGQS por local de amostragem no período chuvoso de 2009. ....	52
<b>Tabela 12.</b> Concentração de Cd encontrada nos sedimentos de frações superficiais de três dos cinco locais de amostragem da BHTG em diferentes períodos.....	54
<b>Tabela 13.</b> Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de CAPRP em todo o período estudado..	58
<b>Tabela 14.</b> Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de RTURARG em todo o período estudado.....	61

<b>Tabela 15.</b> Coeficientes de correlação de Pearson ( <i>r</i> ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de RGRANDE em todo o período estudado. ....	66
<b>Tabela 16.</b> Concentração dos metais As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas águas superficiais dos cinco locais de amostragem pertencentes à BHTG no período chuvoso de 2010. ....	71
<b>Tabela 17.</b> Concentração dos metais As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas águas superficiais dos cinco locais de amostragem pertencentes à BHTG no período de seca de 2010. ....	72
<b>Tabela 18.</b> Fluxos de metais dissolvidos na interface sedimento-água nas diferentes posições de coleta (C: Centro; ME: margem esquerda; MD: margem direita) nos locais de amostragem CAPRP, RTURARG e RGRANDE nos períodos de seca e chuvoso. ....	85
<b>Tabela 19.</b> Faixa dos fluxos difusivos de metais expressos em $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ nos três corpos aquáticos represados da BHTG e em alguns ecossistemas aquáticos do mundo. ....	89
<b>Tabela 20.</b> Extrapolação da estimativa dos fluxos difusivos na interface sedimento-água para toda a área de CAPRP e comparação com a contribuição atmosférica diária. ....	91
<b>Tabela 21.</b> Resultados do índice z obtidos no ensaio de proficiência em tecido vegetal. ....	110
<b>Tabela 22.</b> Valores de pH, teor de umidade e composição elementar das amostras de sedimento superficial e das diferentes profundidades dos sedimentos coletados nos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG no período chuvoso de 2009. ....	111
<b>Tabela 23.</b> Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das amostras de sedimento superficial e das diferentes profundidades dos testemunhos de sedimentos coletados em NRP, CAPRP, PORTUR e RTURARG no período chuvoso de 2010. ....	112
<b>Tabela 24.</b> Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos testemunhos de sedimentos coletados em RGRANDE e RTURARG no período chuvoso de 2010. ....	113
<b>Tabela 25.</b> Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em CAPRP no período de seca de 2010, onde MD: margem direita; ME: margem esquerda. ....	114
<b>Tabela 26.</b> Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em RTURARG no período de seca de 2010, onde ME: margem esquerda. .	115
<b>Tabela 27.</b> Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em RGRANDE no período de seca de 2010, onde MD: margem direita; ME: margem esquerda. ....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- BHTG** – Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande
- C** – Centro
- CAPRP** – Captação do Rio Preto
- CAQI** - Central de Análises Químicas Instrumentais
- CCME** – *Canadian Council of Ministers of the Environment*
- CE** – Condutividade elétrica
- CETESB** – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- COT** – Carbono orgânico total
- CT** – carbono total
- CV** – Coeficiente de Variação
- EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EPA** – *Environmental Protection Agency*
- EPTV** - Ensaio de Proficiência para quantificação de metais em Tecido Vegetal
- FAAS** – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- GFAAS** – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
- LD** – Limite de detecção
- LECA** - Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais
- MD** – Margem direita
- ME** – Margem esquerda
- NKT** – Nitrogênio Kjeldahl Total
- NOAA** – *National Oceanic and Atmospheric Administration*
- NRP** – Nascente do Rio Preto
- NT** – nitrogênio total
- OD** – Oxigênio dissolvido
- PEAD** – Polietileno de alta densidade
- PEL** - *Probable Effect Level*
- PORTUR** – Ponte da Rodovia que liga São José do Rio Preto à Olímpia
- RGRANDE** – Rio Grande
- RTURARG** – Rio Turvo antes de desaguar no Rio Grande
- SEDNET** - *European Sediment Research Network*
- SEL** - *Severe Effect Level*

**SRM** – *Standard Reference Material*

**STD** – Sólidos totais dissolvidos

**T** – Temperatura

**TEL** - *Threshold Effect Level*

**UGRHI** – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

**VGQS** – Valores Guia de Qualidade de Sedimentos

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
2. Revisão bibliográfica.....	19
2.1. Importância dos sedimentos para o ambiente aquático.....	19
2.2. Fluxos difusivos na interface sedimento-água.....	21
3. Objetivos .....	24
3.1. Objetivos específicos .....	24
4. Parte Experimental .....	24
4.1. Locais de amostragem e períodos de coleta.....	24
4.2. Procedimento de amostragem e preservação de amostras .....	27
4.3. Análises físico-químicas das amostras .....	29
4.4. Análise elementar das amostras de sedimento.....	30
4.5. Determinação granulométrica do sedimento .....	30
4.6. Determinação de metais/semimetais.....	30
4.6.1. Preparo das amostras de sedimento: método de decomposição.....	30
4.6.2. Técnicas empregadas na quantificação de metais .....	31
4.6.3. Figuras de mérito da adaptação dos métodos de quantificação de metais.....	33
4.6.3.1. Curvas analíticas .....	33
4.6.3.2. Cálculo dos limites de detecção.....	33
4.6.3.3. Verificação da exatidão dos métodos analíticos.....	34
4.7. Tratamento estatístico dos dados .....	35
5. Resultados e discussão .....	35
5.1. Adaptação dos métodos para quantificação de metais.....	35
5.1.1. Limites de detecção .....	35
5.1.2. Verificação da exatidão do método de decomposição e determinação de metais em amostras de sedimento.....	36
5.2. Caracterização físico-química.....	38
5.2.1. Águas superficiais, intersticiais e interface sedimento-coluna d'água .....	38
5.2.2. Sedimento .....	41
5.3. Metais em sedimentos.....	49
5.3.1. Sedimentos superficiais: distribuição dos metais na BHTG e comparação com Valores Guia de Qualidade de Sedimentos .....	49
5.3.2. Testemunhos de sedimento.....	54
5.4. Estimativa dos fluxos difusivos na interface sedimento-água .....	67

5.4.1.	Perfil redox dos sedimentos.....	67
3.5.1.	Perfis verticais de metais na água intersticial.....	71
3.5.2.	Fluxos difusivos de metais .....	84
5.4.2.	Estimativa da contribuição do sedimento como fonte de metais na coluna d'água ..	90
6.	Conclusões .....	92
7.	Referências Bibliográficas .....	93

## 1. Introdução

Os sedimentos constituem um compartimento dinâmico no ambiente aquático, servindo de habitat para organismos bentônicos (SEDNET, 2004) e podendo atuar tanto como sumidouro quanto fonte de nutrientes e contaminantes para a coluna d'água, dentre estes os metais e contaminantes orgânicos (BLASCO et al., 2000; PAKHOMOVA et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; WILLIAMS et al., 1998). A denominação sumidouro está relacionada com a remoção de metais da coluna d'água por processos de adsorção e/ou co-precipitação com o material particulado suspenso, como partículas de argila, material orgânico e oxihidróxidos de ferro e manganês e, posterior deposição nos sedimentos (CORTECCI et al., 2009; DESSAI et al., 2009). Devido à deposição constante de partículas e ao fato das mesmas representarem o estado de poluição do corpo aquático no momento da deposição, os sedimentos podem ser usados para reconstituir a história de poluição de um ambiente aquático lântico (MIL-HOMENS et al., 2009). Por outro lado, o processo de acúmulo de metais no sedimento é preocupante, pois, alguns em elevadas concentrações podem desencadear efeitos tóxicos nos organismos bentônico, levando à redução da diversidade de espécies (YI et al., 2008). Portanto, a quantificação de metais nos sedimentos é necessária para fins de avaliação de riscos ecológicos e proteção da vida aquática.

O material depositado nos sedimentos sofre uma série de reações diagenéticas, as quais envolvem e dependem principalmente da decomposição da matéria orgânica, mudanças no pH e nas condições redox, geoquímica do ferro e do manganês e precipitação com sulfetos (LESVEN et al. 2010; SHAW et al. 1990; SOTO-JIMÉNEZ; PÁEZ-OSUNA 2008). Durante essas reações alguns metais podem ser disponibilizados nas camadas óxidas dos sedimentos durante a decomposição da matéria orgânica ou durante a dissolução redutiva dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês nas camadas subóxidas, bem como serem imobilizados por adsorção, co-precipitação ou precipitação com outros compostos presentes no sedimento, como os íons sulfetos e carbonatos (ÁLVAREZ-IGLESIAS; RUBIO, 2008; LESVEN et al., 2010; METZGER et al., 2007; PACÍFICO et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SOTO-JIMÉNEZ; PAÉZ-OSUNA, 2010; WESTERLUND et al., 1986; WIDERLUND, 1996). Logo, os processos diagenéticos alteram o particionamento do metal entre a fase particulada e a água intersticial, gerando um gradiente de concentração entre as fases líquida do sedimento e a água na interface sedimento-coluna d'água. A existência do gradiente de concentração, onde esta é maior na água intersticial, tem como consequência o transporte difusivo de metais dos sedimentos para a coluna d'água, dando origem aos fluxos difusivos na

interface. Por esta via, o sedimento pode atuar como fonte de metais para a coluna d'água (CHEEVAPORN et al., 1995; SAKELLARI et al., 2011; SHAW et al., 1990).

Os fluxos difusivos de metais também podem ocorrer na direção da coluna d'água para o sedimento quando o gradiente de concentração é o inverso ao antes citado, e sua determinação possibilita conhecer melhor qual o comportamento dos sedimentos com relação à esses contaminantes. Neste contexto, é possível saber se o sedimento atuará como fonte ou sumidouro de contaminantes para um corpo aquático e, conseqüentemente, estes resultados serão importantes para auxiliar na proposta de programas de gerenciamento e um melhor manejo de uma bacia hidrográfica.

A Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande (BHTG), localizada na região noroeste do estado de São Paulo, é uma área predominantemente agrícola, pouco urbanizada e industrializada. Estudos sobre a qualidade da água desta bacia hidrográfica demonstraram que seus corpos aquáticos são afetados pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais, com ocorrência de metais nas águas superficiais (MELO, 2010; CAMPANHA et al., 2010). No entanto, estudos sobre a qualidade dos sedimentos são raros, sendo que a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) contemplou em sua rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos um total de dois locais de amostragem, um no ribeirão Tomazão em 2003 e outro no rio São Domingos em 2006 (CETESB, 2003; CETESB, 2006). Por esse motivo, pouco se conhece sobre a concentração basal e antrópica de compostos nos sedimentos desta bacia hidrográfica, bem como, sua dinâmica e papel no ambiente aquático. Outro aspecto que merece destaque refere-se ao fato de um dos corpos aquáticos desta bacia, o Rio Grande, rio interestadual, possuir dois reservatórios para geração de energia elétrica.

Considerando as justificativas previamente apresentadas, como complementação aos estudos de qualidade das águas de uma bacia hidrográfica é relevante a realização de estudos sobre caracterização e quantificação de metais nos sedimentos desta bacia hidrográfica, assim como a determinação dos fluxos difusivos existentes na interface sedimento-água.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Importância dos sedimentos para o ambiente aquático**

Segundo a *European Sediment Research Network*, SedNet, (2004), sedimentos são definidos como o “material derivado do intemperismo e erosão de minerais, solo e matéria orgânica em locais a montante do corpo aquático e que é susceptível ao transporte pela água”. Essa definição, portanto, inclui como sedimento tanto o material particulado suspenso quanto aquele que se acumula no fundo dos rios nos trechos de baixa correnteza. Neste último

aspecto, os sedimentos possuem grande importância em termos ecológicos, pois atuam como *habitat* e fonte de nutrientes para uma série de organismos bênticos. Entretanto, os sedimentos também são reconhecidamente importantes por serem muitas vezes o destino final de contaminantes no meio aquático.

Os sedimentos suspensos possuem a capacidade de acumular metais por processos de adsorção, co-precipitação e complexação em e/ou com partículas de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, partículas de argila e material orgânico (CORTECCI et al., 2009; DESSAI et al., 2009), sendo este processo denominado geoacumulação. A posterior sedimentação dessas partículas confere aos sedimentos de fundo um compartimento onde a concentração de metais é mais elevada em relação à coluna d'água. Vários estudos evidenciaram que as concentrações de metais encontradas nos sedimentos foram cerca de 150 vezes maiores do que na água superficial (CHRISTOPHORIDIS et al., 2009; KAUSHIK et al., 2009; KRADEDE-AKIN; ÜNLÜ, 2007; SANTORO et al., 2009; YI et al., 2008). Isso se torna ainda mais relevante quando se diz respeito à contaminação dos organismos bentônicos. O contato com os sedimentos contaminados associado aos hábitos alimentares desses organismos pode ocasionar bioacumulação de metais (FARAG et al., 2007) e riscos toxicológicos, podendo, também, levar à redução na abundância e biodiversidade de espécies bentônicas (YI et al., 2008). Além disso, os metais podem ser transferidos para outros organismos maiores por meio da cadeia alimentar, podendo levar também ao desequilíbrio ecológico no ambiente aquático e à exposição do homem à esses contaminantes (YI et al., 2008), ocasionando um problema sócio-econômico. Dessa maneira, a caracterização e análise de metais em sedimentos é importante como etapa inicial no processo de avaliação da qualidade de um ambiente aquático e para predizer o grau de contaminação à que os organismos estão expostos.

O sedimento também é um importante meio quando se pretende analisar o histórico de contaminação do corpo aquático, pois cada camada de sedimento depositada no fundo do corpo aquático representa o registro da qualidade da água no momento da deposição (DI LEONARDO et al., 2009; MIL-HOMENS et al., 2009). Nguyen e colaboradores (2009) reconstruíram a história de poluição por metais do Rio Tisza, Hungria, de 1935 até 2001 por meio da determinação desses elementos em testemunhos de sedimento. Di Leonardo e colaboradores (2006) detectaram mudanças nas condições ambientais e na concentração de mercúrio ao longo do tempo nos sedimentos do estreito da Sicília, Itália, por meio de datação de sedimentos através da análise da atividade do  $^{210}\text{Pb}$ . No trabalho desses autores, a determinação de mercúrio em testemunhos de sedimento possibilitou a estimativa dos seus

níveis basais (*background*) e a avaliação de suas possíveis fontes antrópicas. Assim, a análise da concentração de metais no perfil de profundidade do sedimento fornece informações sobre a poluição sofrida pelo corpo hídrico em função do tempo, mostrando ser um método confiável para analisar a cronologia da qualidade dos corpos aquáticos e a ocorrência de eventos de poluição.

Embora o sedimento seja conhecido como sumidouro de contaminantes, alguns processos de perturbação natural deste como fluxos mais turbulentos durante estações chuvosas e bioturbação, bem como a influência antrópica, como a dragagem, podem disponibilizar metais presentes no sedimento de volta para a coluna d'água (EGGLETON; THOMAS, 2006). Os fluxos turbulentos podem remover as camadas superficiais do sedimento, expondo as camadas anóxicas a condições óxicas. Esse processo pode provocar também alterações no potencial redox, pH, entre outros fatores, levando à uma maior biodisponibilização de contaminantes na água intersticial e, possivelmente, a transferência do metal para a coluna d'água. A bioturbação, derivada do movimento e alimentação de organismos bentônicos, pode criar condições para a introdução de oxigênio nas camadas anóxicas mais profundas dos sedimentos. Durante esses dois processos a entrada de oxigênio pode acelerar a mineralização da matéria orgânica e solubilização de sulfetos metálicos que levam à biodisponibilização de metais para a coluna d'água. Do mesmo modo, a ressuspensão dos sedimentos causadas pelas dragagens causa desorção de metais dos sedimentos (EGGLETON; THOMAS, 2006). Dessa maneira, os sedimentos devem ser considerados como um compartimento que exerce influência sobre a qualidade das águas. É importante mencionar que, mesmo que as fontes externas de contaminação sejam atenuadas, a deterioração da qualidade da coluna d'água pode persistir durante longos períodos devido ao estoque de contaminante existentes no sedimento.

Frente ao exposto, a caracterização e análise dos níveis de contaminantes em sedimentos é extremamente relevante para fins de proteção da vida aquática e, sendo um compartimento de acúmulo de metais, cuja liberação pode alterar a qualidade das águas, seu estudo é importante como complementação aos programas de monitoramento desses contaminantes em águas superficiais.

## **2.2. Fluxos difusivos na interface sedimento-água**

A quantificação do potencial de transferência de espécies metálicas na interface sedimento-coluna d'água é bastante importante (FICHET et al., 1999). Na zona óxida dos sedimentos ocorrem processos de mineralização de matéria orgânica catalisados por

microrganismos. Durante esse processo os metais presentes na matéria orgânica são disponibilizados na água intersticial, tornando a concentração destes maior nas camadas superficiais do sedimento. Isso pode gerar um gradiente de concentração entre o sedimento e a interface sedimento-água e levar, conseqüentemente, ao transporte difusivo do metal. (CICERI et al., 1992; LYONS et al., 1983; LYONS; FITZGERALD, 1980; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990; WIDERLUND et al., 1996; WILLIAMS et al., 1998). Entretanto, os processos de trocas na interface sedimento-água são dependentes ainda de uma série de outros fatores que incluem pH, ocorrência de agentes complexantes, concentração de ânions e cátions, condições redox e atividade microbiana (CARIGNAN; NRIAGU, 1985; CHAPMAN et al., 2010; LYONS; FITZGERALD, 1980; PARK et al., 2006; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009).

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são importantes fases sólidas do sedimento e possuem a capacidade de imobilizar os metais por processos de adsorção e/ou co-precipitação nas zonas óxidas do sedimento. Entretanto, nas zonas subóxidas esses óxidos e hidróxidos sofrem dissolução redutiva, disponibilizando os metais na água intersticial. Esses processos são dependentes das condições redox (CAETANO et al., 2007; MAN et al., 2004; METZGER et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990), mas a presença de microrganismos nos sedimentos também pode alterá-los. Park e colaboradores (2006) observaram que, sob condições aeróbicas houve uma maior lixiviação de As do sedimento não-estéril em relação ao estéril, sendo que esse comportamento foi associado ao aumento do pH devido à atividade microbiana. Já sob condições anaeróbicas não estéreis houve aumentos da lixiviação de As dos sedimentos com o tempo, o que foi relacionado à lixiviação simultânea do Fe nesses experimentos.

A presença de matéria orgânica dissolvida na água intersticial também exerce um importante papel no que diz respeito à mobilidade dos metais no sedimento. Essas substâncias podem complexar os metais e mantê-los dissolvidos na água intersticial ao longo da coluna sedimentar, influenciando também nos fluxos difusivos (CAETANO et al., 2007; CHAPMAN et al., 2010; LESVEN et al., 2010; MELO, 2010). Nesse contexto, verifica-se que os processos de troca na interface sedimento-água dependem de vários fatores, os quais são relacionados entre si e que alteram a mobilidade dos metais na água intersticial.

Os fluxos difusivos podem ser calculados pelo emprego da primeira Lei de Fick desde que a posição na interface sedimento-água seja conhecida, desconsiderando a viscosidade e os efeitos de junção de carga, assumindo que não ocorra precipitação ou liberação biogênica das

espécies dissolvidas próximo à interface sedimento-água e que o gradiente de concentração seja linear e a profundidade seja conhecida (MOZETO et al., 2006).

É importante mencionar que os valores de fluxos obtidos considerando apenas o processo de difusão são considerados conservadores, ou seja, os valores reais podem ser maiores, uma vez que no ambiente aquático outros processos afetam o transporte dos elementos (BENOIT et al., 2009; MOZETO et al. 2001; PETERSEN et al., 1998). Um desses processos é a bioturbação. Benoit e colaboradores (2009) observaram que os fluxos difusivos estimados para o metilmercúrio na interface sedimento-água foram menores do que os fluxos totais observados, o que indicou que a troca desse composto aumentou devido aos processos de bioturbação. Por outro lado Pettersen e colaboradores (1998) observaram que em testemunhos de sedimentos bioturbados o transporte de Cd da interface sedimento-água para as regiões mais profundas do sedimento ocorreu mais rapidamente do que em testemunhos não-bioturbados, sendo que esse processo de transporte foi variável com as espécies de organismos presentes (MOZETO et al., 2001; BENOIT et al., 2009).

Como os processos de troca na interface sedimento-água dependem de vários fatores, os fluxos difusivos podem ser bidirecionais para diferentes espécies químicas em um mesmo ambiente (BLASCO et al., 2000; PAKHOMOVA et al., 2007; WILLIAMS et al., 1998). Mozeto e colaboradores (2001) determinaram que os sedimentos da represa de Guarapiranga (SP) atuam como sumidouro de nitrito e nitrato, porém como fonte para os íons amônio, ortofosfato e sulfetos. Blasco e colaboradores (2000) determinaram os fluxos de Cu, Cr e Fe na interface sedimento-água no rio Odiel na Espanha e observaram um fluxo difuso de Cu de 1,3 a 230,1  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , indicando que os sedimentos atuaram como fonte deste elemento. Por outro lado, neste mesmo trabalho, na Baía de Cádiz e no Rio Barbate os metais Fe e Cu apresentaram fluxos difusivos negativos, respectivamente, de -14,55 a -429,08  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  e -0,03 a -0,13  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ , indicando que o sedimento atuou como sumidouro desses metais. Essas variações foram associadas aos processos diagenéticos que ocorreram nos sedimentos. No período de 2001 a 2005, Pakhomova e colaboradores (2007) estimaram os fluxos de Fe e Mn na interface sedimento-água no Golfo da Finlândia e na Baía Golubaya (Mar báltico e Mar Preto), os quais variaram de 5–1000 e 70–4450  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$  para Fe e Mn, respectivamente. Neste estudo, esta variação foi associada às diferenças encontradas para os sedimentos de regiões óxidas, anóxicas e sub-anóxicas.

### **3. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo principal a caracterização físico-química de sedimentos amostrados nos principais corpos aquáticos da BHTG, bem como, a estimativa dos fluxos difusivos de metais na interface sedimento-água.

#### **3.1. Objetivos específicos**

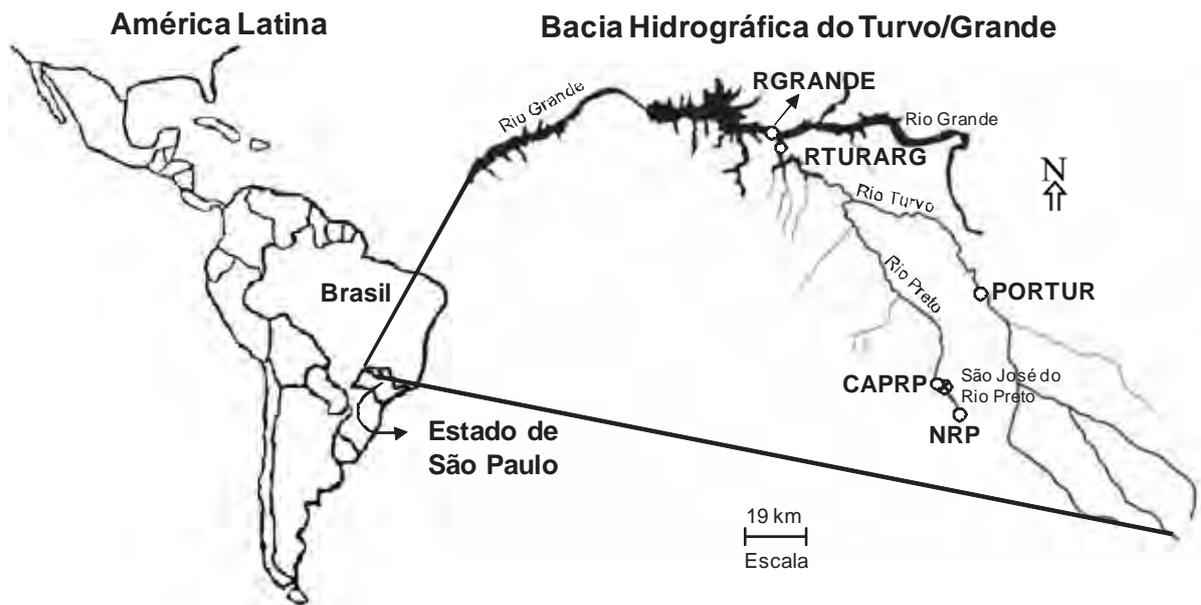
- Adaptação dos métodos para quantificação de metais e semimetais em amostras de água intersticial, água da coluna d'água e sedimentos de rios da BHTG;
- Caracterização físico-química da água intersticial, da água da coluna d'água e de sedimentos amostrados em rios na bacia hidrográfica em questão;
- Determinação dos fluxos difusivos de metais empregando a 1ª Lei de Fick e conseqüente definição dos sedimentos investigados como fonte ou sumidouro de metais;
- Avaliação aproximada do histórico de poluição dos sedimentos desta bacia hidrográfica;
- Comparação dos valores obtidos com valores numéricos de critérios de qualidade de sedimentos encontrados na literatura.

### **4. Parte Experimental**

#### **4.1. Locais de amostragem e períodos de coleta**

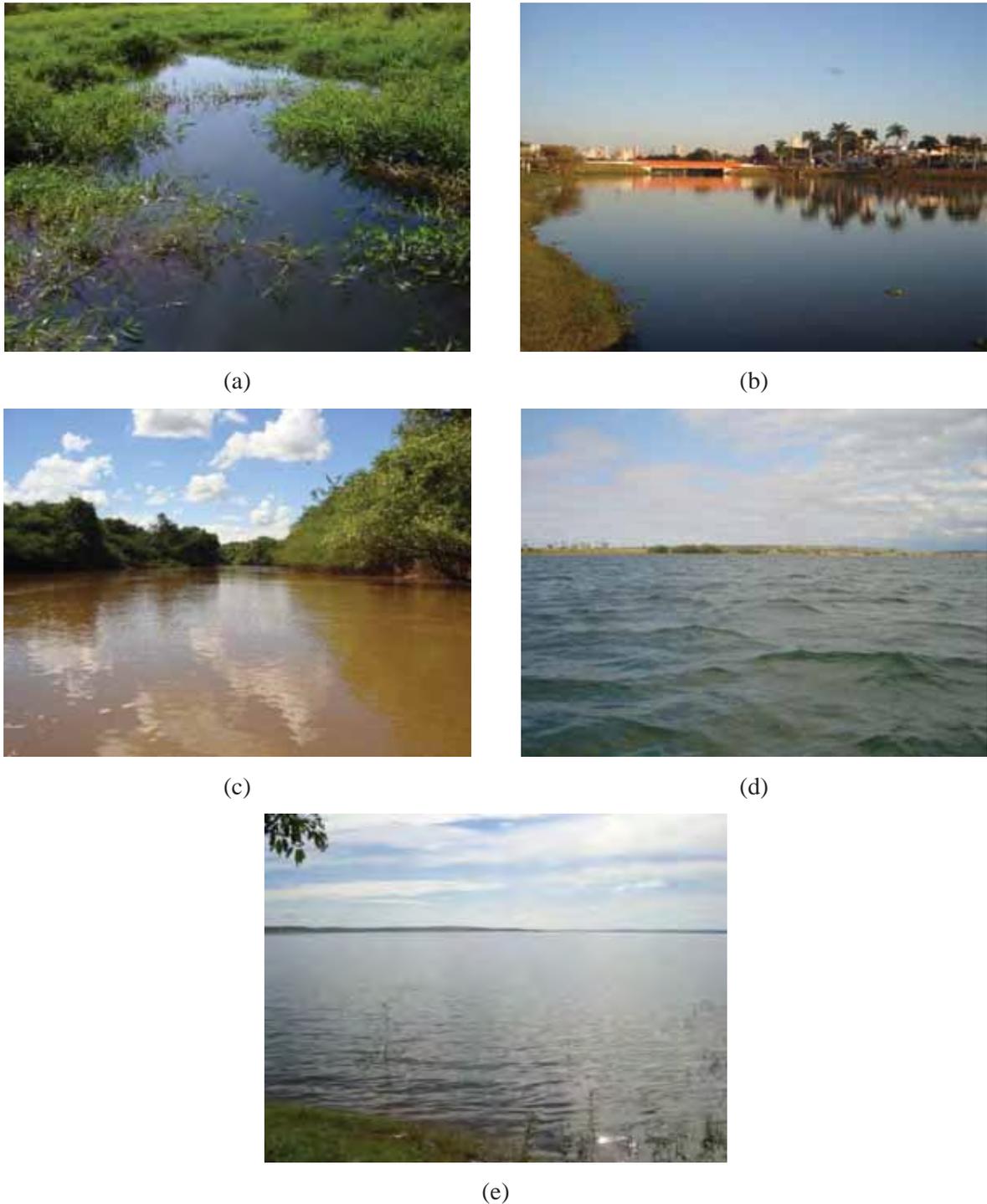
Foram realizadas três campanhas de amostragem em cinco locais selecionados na BHTG, sendo as duas primeiras em período chuvoso (nos dias 26 e 27 de fevereiro de 2009 e dias 8 e 10 de fevereiro de 2010) e a última no período de seca (26 e 28 de julho de 2010). Os locais de amostragem contemplados por este trabalho estão ilustrados na Figura 1.

O local de amostragem NRP (S20°55'11,3" e W049°17'59,9") corresponde à nascente do Rio Preto, área escolhida como referência neste trabalho, localizada no município de Cedral, em área rural, próximo a áreas de plantio de cana-de-açúcar e laranja (Figura 2a). Esta área não possui mata ciliar e apresenta-se pouco preservada, sendo receptora do aporte de poluentes decorrente do escoamento superficial agrícola (CAMPANHA et al., 2010).



**Figura 1.** Mapa da localização da BHTG e dos cinco pontos de amostragem selecionados ao longo dos principais corpos aquáticos dessa bacia hidrográfica.

O local CAPRP ( $S20^{\circ}48'29,2''$  e  $W049^{\circ}22'24,1''$ ) refere-se ao local de captação de água do Rio Preto para abastecimento do município de São José do Rio Preto e está localizado na área urbana deste município (Figura 2b). Este local é uma área de represamento cuja água superficial contribui com cerca de 30 a 40% do suprimento de água potável do município após tratamento convencional. A represa do rio Preto foi construída em 1956 (PORTAL RIO PRETO, 2012), e, é constituída de três reservatórios, sendo que o trecho a montante do local de coleta selecionado neste estudo (denominado “represa velha”) é caracterizado por forte assoreamento devido à erosão e contribuição do deflúvio superficial agrícola e urbano (CPRM, 2012). Por esse motivo, em 2008, a represa do rio Preto passou por obras de desassoreamento (DIARIOWEB, 2008). Esse reservatório pode ser considerado um ambiente de transição entre lótico e lântico, possuindo uma profundidade variando de 0,5 a 3 m. Além disso, o mesmo sofre com o aporte clandestino de esgoto doméstico e é receptor da carga poluidora difusa da área urbana e industrial durante os eventos de precipitação (CAMPANHA et al., 2010; MELO et al., 2009). PORTUR ( $S20^{\circ}44'31,8''$  e  $W049^{\circ}06'11,4''$ ) localiza-se no rio Turvo, na ponte da Rodovia que liga São José do Rio Preto à Olímpia. Esse corpo aquático apresenta forte correnteza em grande parte do seu trecho, sendo caracterizado como um ambiente tipicamente lótico, transportando uma grande quantidade de material particulado suspenso. Por isso, a amostragem de sedimentos nesse local foi feita em áreas de remanso. Em grande parte do seu trecho esse local está localizado em área agrícola, possuindo predominantemente plantações de cana-de-açúcar nas áreas adjacentes (Figura 2c).



**Figura 2.** Fotos dos cinco locais de amostragem selecionados ao longo dos rios da BHTG, sendo (a) NRP, (b) CAPRP, (c) PORTUR, (d) RTURARG e (e) RGRANDE.

Os locais RTURARG (S19°58'09,8" e W049°53'37,1"; profundidade entre 30 e 50 m) e RGRANDE (S19°58'09,8" e W049°53'37,1"; profundidade entre 30 e 100 m) correspondem, respectivamente, ao Rio Turvo antes de desaguar no Rio Grande e Rio Grande após receber as águas dos rios Preto e Turvo, ambos localizados no município de Cardoso

(Figura 2d,e). O local de amostragem RGRANDE situa-se na área de represamento da Usina Hidroelétrica de Água Vermelha, sendo caracterizado como um ambiente lântico. No local de amostragem referente à RTURARG, esse corpo aquático apresenta-se represado também, podendo ser considerado um estágio de transição entre um ambiente lótico e lântico, onde as partículas em suspensão transportadas em grande parte do seu trecho (caracterizado por PORTUR) são acumuladas no sedimento de fundo nesse local ou a jusante, em RGRANDE. Ambos os corpos aquáticos são localizados na área rural, rodeados por pequenos municípios (população máxima de 40 mil habitantes) e recebem o aporte de poluentes oriundos principalmente do escoamento superficial agrícola.

#### **4.2. Procedimento de amostragem e preservação de amostras**

Os procedimentos de amostragem e preservação das amostras seguiram as recomendações propostas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 9898 (ABNT, 1987), Método 2016 da *Environmental Protection Agency* (EPA) (EPA, 1994) e Mozeto e colaboradores (2006).

Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com o auxílio de uma draga Van-Veen (Figura 3a). Neste caso, o material foi removido manualmente do interior da draga, evitando-se a obtenção de amostras que tiveram contato com a parede metálica do coletor. A amostra foi então transferida para sacos plásticos e armazenada em caixas térmicas contendo gelo durante o transporte até o laboratório (Figura 3b). Ao chegar neste, as amostras foram então armazenadas em freezer, a uma temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até o momento das análises.

Em ambientes represados como os locais CAPRP, RTURARG e RGRANDE foram coletados sedimentos na forma de testemunho (até 42 cm de profundidade). Nas campanhas de amostragem de fevereiro/2009 e fevereiro/2010 foram realizadas coletas de três testemunhos no centro de cada corpo aquático, gerando uma única amostra composta. Já em julho/2010, a fim de se avaliar a heterogeneidade das características dos sedimentos dentro de um mesmo corpo d'água, foram coletados no mínimo dois testemunhos em cada uma das margens e centro do corpo aquático. Os testemunhos de sedimento foram amostrados com o auxílio de um coletor tipo Kajak. Esse coletor contém um tubo de acrílico em formato cilíndrico de cerca de 9 cm de diâmetro, dentro do qual uma coluna sedimentar é coletada (Figura 4). Imediatamente após a coleta, o tubo coletor de acrílico contendo a amostra foi fechado nas extremidades com rolhas revestidas com plástico e a amostra foi mantida dessa maneira até o momento do fatiamento, o qual foi realizado ainda em campo. As amostras foram subdivididas em fatias de 3 cm de espessura com o auxílio de um extrudador manual e

as fatias coincidentes foram armazenadas em sacos plásticos, homogêneas e mantidas em caixas térmicas contendo gelo durante o transporte até o laboratório. A extração da água intersticial (tanto de cada fatia dos testemunhos quanto dos sedimentos superficiais) foi realizada por centrifugação a 3500 rpm por 30 minutos a 4 °C. O sobrenadante foi filtrado em membranas de éster de celulose 0,45 µm previamente enxaguadas com água e as amostras foram armazenadas e preservadas de acordo com a finalidade da análise. As amostras destinadas à determinação de metais foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) descontaminados, preservadas com HNO<sub>3</sub> 50% (v/v), destilado sob condições sub-ebulição, até pH 2 e refrigeradas a 4 °C. A água intersticial para determinação de parâmetros físico-químicos foi armazenada em frasco plástico e refrigerada e, para análise de carbono orgânico total (COT) as amostras foram mantidas em frascos de vidro e refrigeradas até o momento das análises.



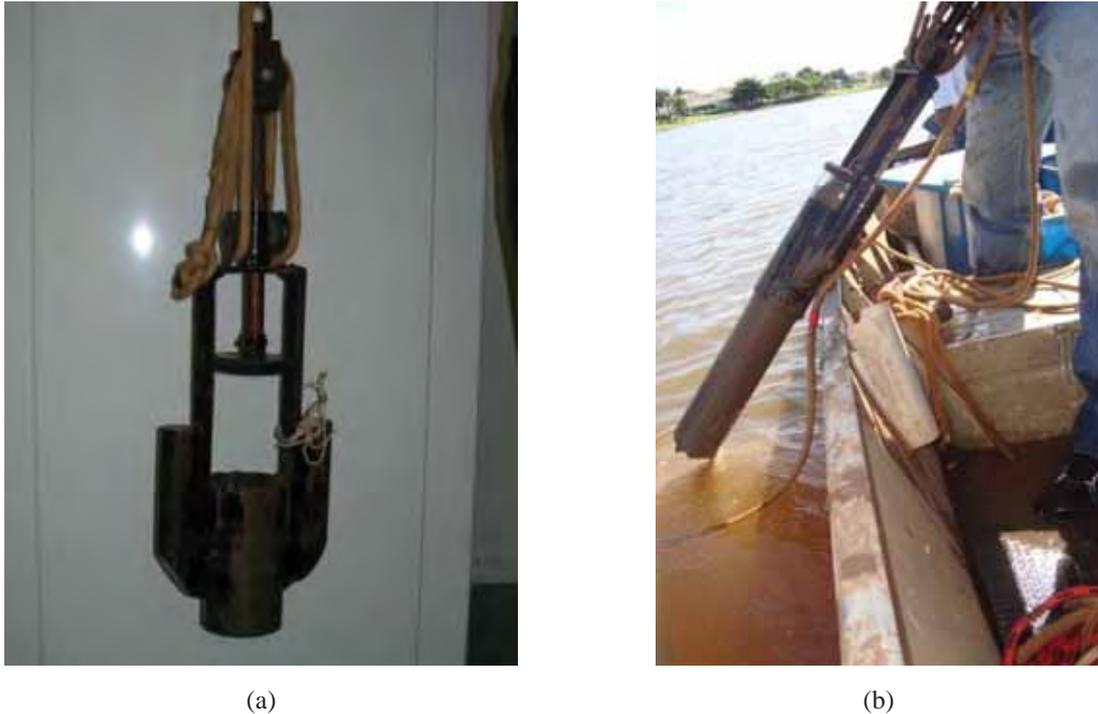
(a)



(b)

**Figura 3.** (a) Foto do amostrador Van-Veen e (b) momento da coleta de sedimento superficial.

Amostras de água superficial foram coletadas manualmente a 30 cm de profundidade e amostras da interface sedimento-água foram coletadas no topo do coletor de testemunhos de sedimento com o auxílio de uma seringa e um tubo de silicone, ambos previamente descontaminados. Essas amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas da mesma maneira que a água intersticial.



**Figura 4.** (a) Foto do amostrador de sedimento tipo Kajak e (b) momento da coleta de testemunho de sedimento.

### 4.3. Análises físico-químicas das amostras

Nas amostras de águas superficiais os parâmetros pH, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e temperatura (T) foram medidos em campo, diretamente no corpo aquático, com o auxílio dos equipamentos multiparâmetros (Hanna, HI991300 para pH/CE/STD/T e HI9146-04 para OD) e no laboratório o parâmetro carbono orgânico total (COT) foi determinado por meio de um Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, TOC-VCSN). Nas amostras de água intersticial e interface sedimento-água determinou-se os parâmetros pH, CE e COT em laboratório, logo após a filtragem em membrana de éster de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade e preservação adequada das amostras.

Nos sedimentos o teor de umidade foi determinado por método gravimétrico, secando-se uma massa conhecida de sedimento em estufa a 105 °C até peso constante. Para a determinação do pH nessas amostras adaptou-se o método de determinação de pH em solos proposto pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997). Esse método consistiu na agitação de 2 a 3 g de amostra úmida em 10,0 mL de água destilada por 10 minutos, realizando a leitura do pH na solução sobrenadante logo em seguida com o auxílio de um eletrodo de pH. O teor de matéria orgânica dos sedimentos foi determinado pelo

método de perda por ignição. Cerca de 10 g de amostra de sedimento seca a 105 °C foi calcinada em mufla a 550 °C por 4 horas e a perda de matéria orgânica foi calculada por meio da diferença entre o resíduo após a calcinação e a massa de sedimento inicial (SANTISTEBAN et al. 2004).

#### **4.4. Análise elementar das amostras de sedimento**

As determinações da composição elementar foram realizadas pela Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), do Instituto de Química de São Carlos, com o auxílio de um analisador elementar CE Instruments, modelo EA 1110. Para isso, as amostras foram secas em estufa a 50 °C, maceradas em almofariz e armazenadas em frascos de vidro a temperatura ambiente até o momento das análises.

#### **4.5. Determinação granulométrica do sedimento**

A granulometria do sedimento foi determinada por meio do método da pipeta, o qual foi adaptado de Suguio (1973) e de NOAA (1998). Esse método é baseado na velocidade de decantação de partículas de diferentes tamanhos. As amostras de sedimento foram secas a temperatura ambiente, maceradas em almofariz e peneiradas em malha de 0,5 mm de abertura para remoção de material de granulação grossa, os quais podem interferir na análise. Em seguida, cerca de 50 g de amostra foi transferida para uma proveta de 1000 mL, a qual foi adicionada 100 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  36% (v/v), aferindo-se o volume com água. A mistura resultante foi então agitada com o auxílio de um agitador manual e, posteriormente, mantida em repouso. Após 58 segundos contados a partir da agitação, uma alíquota de 20 mL da mistura foi retirada introduzindo uma pipeta a 20 cm abaixo do menisco. Essa alíquota é correspondente a fração de silte e argila. Após 2 horas e 3 minutos de repouso outra alíquota de 20 mL foi removida a 10 cm abaixo do menisco, correspondente à fração argila. As alíquotas foram transferidas para cadinhos, secas em estufa a 60~70 °C por 24 horas e em seguida pesadas para o cálculo das porcentagens de argila, silte e areia. A fração silte foi obtida subtraindo-se o valor da fração correspondente à silte e argila daquela correspondente apenas à argila.

#### **4.6. Determinação de metais/semimetais**

##### **4.6.1. Preparo das amostras de sedimento: método de decomposição**

Para a decomposição das amostras de sedimento optou-se pelo emprego do Método 3050B da EPA (1996). Para isso, adicionou-se 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1 (v/v) à cerca de 1 a 2 g

de amostra úmida, aquecendo-se a mistura a  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  em bloco digestor por 15 minutos. Após esse período, adicionou-se 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado à mistura e aqueceu-se a amostra novamente a  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  em bloco digestor por um período de 2 horas. Em seguida, após a amostra ter resfriado, adicionou-se 2,0 mL de água deionizada e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v), levando a amostra a uma temperatura de  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. A decomposição procedeu-se até esta etapa nas amostras destinadas à análise de Cd. Para a determinação dos demais metais, a decomposição teve como última etapa a adição de 10,0 mL de HCl concentrado à amostra, aquecendo-a a  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por, no mínimo, 15 minutos. Por fim, a amostra foi filtrada com papel de filtro whatman nº 41 e o filtrado foi coletado em um balão volumétrico de 100,0 mL, aferindo-se o volume indicado com água deionizada. Esse procedimento foi realizado em triplicata tanto para as amostras quanto para o branco, bem como para amostras de referência certificadas.

#### **4.6.2. Técnicas empregadas na quantificação de metais**

Nas amostras de água superficial e interface sedimento-água os metais Al, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Mn e os semimetais As e Sb foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por Forno de Grafite (GFAAS, Varian, AA280Z). Os metais K e Fe nessas amostras foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS, Varian, AA240FS), sendo que o K foi determinado na modalidade emissão. Nas amostras de água intersticial os metais Al, Fe, Mn, Zn e K (este, no modo emissão) foram quantificados por FAAS e os demais metais por GFAAS. Para a quantificação dos metais Cu, Pb, Cr, Ni e Mn e os semimetais As e Sb pela técnica GFAAS usou-se como modificador químico uma solução mistura de Pd e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  de concentração final de  $1500,0\text{ mg L}^{-1}$  de Pd e  $1000,0\text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (WELZ et al., 1988) em quantidades adequadas para cada metal. Devido às concentrações dos metais Cu e Cr terem sido mais elevadas na água intersticial do que na água superficial e interface sedimento-água, as condições instrumentais de quantificação nestes dois tipos de amostras foram diferentes da água intersticial. Para isso, foi necessário utilizar a pré-concentração no forno de grafite, uma opção disponível nos equipamentos GFAAS da marca Varian. Nas determinações dos metais utilizando a técnica GFAAS, o modo de medida adotado foi por área de pico. Nas amostras de sedimento a quantificação dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foi realizada por FAAS, sendo que a determinação de Cd foi realizada por GFAAS. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais por FAAS e GFAAS, respectivamente.

**Tabela 1.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais por FAAS.

Parâmetros	Elementos									
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	K
Corrente da lâmpada (mA)	10	4	7	4	10	10	10	10	5	0
Abertura da fenda (nm)	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0	0,2
Comprimento de onda (nm)	309,3	228,8	425,4	324,7	386,0	403,1	232,0	217,0	213,9	766,5
Fluxo de acetileno (mL min <sup>-1</sup> )	6,95	2,00	2,90	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Tipo de oxidante*	ON	AC								
Fluxo de oxidante (mL min <sup>-1</sup> )	11,00	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50
Modalidade**	A	A	A	A	A	A	A	A	A	E

\*ON: óxido nitroso, AC: ar comprimido

\*\* A: absorção atômica, E: emissão atômica

**Tabela 2.** Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais e semimetais por GFAAS.

Parâmetros	Elementos										
	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
Corrente da lâmpada (mA)	10	7,0	20	4	7	4	10	7	10	10	5
Abertura da fenda (nm)	0,5	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5	1,0
Comprimento de onda (nm)	396,2	217,6	553,6	228,8	357,9	327,4	279,5	232,0	283,3	193,7	213,9
Volume de injeção de amostra (µL)	25	16	25/ 15*	10	8	10	10	12	16	20	10
Volume de injeção de modificador (µL)	0	2	0	5	4	10/ 5*	5	12	12	2	0
Número de pré-concentrações	0	2	1/ 2	0	4	1/ 4	0	2	2	2	0
Temperatura de pirólise (°C)	1000	700	1000	250	1000	800	1200	800	400	700	300
Temperatura de atomização (°C)	2500	2200	2600	1800	2600	2300	2400	2400	2100	2200	1900

\* Volume referente às determinações de metais utilizando a pré-concentração no Forno de Grafite.

### 4.6.3. Figuras de mérito da adaptação dos métodos de quantificação de metais

#### 4.6.3.1. Curvas analíticas

As curvas analíticas construídas para a determinação de ferro, potássio, manganês e zinco em águas intersticiais por FAAS estão apresentadas na Figura 19 (Anexo A), e referem-se a um dos dias de análise, sendo que as curvas eram preparadas previamente as análises. A curva analítica utilizada para quantificação de ferro em amostras de água intersticial foi a mesma utilizada para a quantificação deste metal em águas superficiais e interface sedimento-água (Figura 19a).

As curvas analíticas obtidas para a determinação dos semi-metals Sb e As e dos metais Cd, Pb e Ni em amostras de água superficial, interface sedimento-água e água intersticial por GFAAS estão apresentadas na Figura 20 (Anexo A). Tanto a construção das curvas quanto a análise das amostras referente aos semi-metals Sb e As e aos metais Pb e Ni foram feitas com duas pré-concentrações.

A determinação de Ba, Cu e Cr em amostras de água intersticial foi realizada utilizando as curvas analíticas apresentadas na Figura 21 em anexo, sendo que a construção dessas curvas e as análises das amostras procedeu-se sem pré-concentração.

Para a quantificação de Ba, Cu, Cr, Mn e Zn em amostras de água superficial e interface sedimento-água foram utilizadas as curvas analíticas apresentadas na Figura 22 (Anexo A). Para Ba, tanto a construção da curva analítica quanto a análise das amostras foi feita com duas pré-concentrações. Para Cu e Cr a construção das curvas e análises das amostras foram realizadas com quatro pré-concentrações. Para os metais Zn e Mn não foi necessário pré-concentrar.

Nas Figuras 23 e 24 em anexo pode-se visualizar curvas analíticas típicas empregadas na quantificação de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimento.

#### 4.6.3.2. Cálculo dos limites de detecção

Os limites de detecção (LD) dos métodos de quantificação de metais foram calculados de acordo com Butcher e Sneddon (1998). O LD foi calculado a partir do desvio padrão da absorbância de dez branco analíticos e levando em conta a concentração característica do método, a qual representa a concentração do analito que fornece uma absorbância de 0,0044. A partir da concentração característica obtém-se a sensibilidade do método (S) por meio da Equação 1.

$$S = \frac{0,0044}{C_c} \quad (1)$$

onde  $S$  é sensibilidade do método e  $C_c$  é a concentração característica. Com os valores de  $S$  e do desvio padrão das leituras dos brancos, calcula-se o LD de acordo com a Equação 2.

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (2)$$

Onde  $\sigma$  é estimativa do desvio padrão da absorvância de dez brancos.

#### 4.6.3.3. Verificação da exatidão dos métodos analíticos

Para verificar a precisão e exatidão do procedimento de decomposição e quantificação de metais nos sedimentos analisados neste trabalho foram realizadas também decomposições e determinação de metais em amostras de referência certificadas (*Standard Reference Material*; SRM). Essas amostras foram: San Joaquim Soil (SRM 2709 e SRM 2709a), Montana Soil (SRM 2711) e New Jersey Sediment (SRM 1944). Adicionalmente, o Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA) também participou do Ensaio de Proficiência para quantificação de metais em Tecido Vegetal (EPTV) realizado pela EMBRAPA no ano de 2010. Os resultados do índice Z obtidos nesse ensaio de proficiência foram satisfatórios e estão apresentados no Anexo B.

### 3.5. Cálculo dos fluxos difusivos

A estimativa dos fluxos difusivos de metais do sedimento para a coluna d'água foi feita a partir do gradiente de concentração de metais dissolvidos na água intersticial e na interface sedimento-coluna d'água. Os cálculos foram feitos empregando-se a primeira Lei de Fick, representada pela Equação 3 (AZCUE et al., 1996; MOZETO et al., 2006).

$$F = -\phi D_s (\Delta C / \Delta Z) \quad (3)$$

onde  $F$  é o fluxo difusivo de metais em  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ ,  $\phi$  é a porosidade da camada de sedimento (adimensional),  $D_s$  é o coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \text{ano}^{-1}$  e  $\Delta C / \Delta Z$  é o gradiente de concentração, sendo que  $\Delta C$  é obtido subtraindo-se a concentração do metal na água intersticial na camada de pico da concentração de metal dissolvido na interface sedimento-água e  $\Delta Z$  corresponde a distância entre a interface e a camada de pico de concentração na água intersticial. A porosidade das diferentes camadas do sedimento foi obtida por gravimetria e calculada de acordo com Berner (1980). O coeficiente de difusão ( $D_s$ ) foi calculado a partir da equação 4 (LERMAN, 1979):

$$D_s = \phi^2 D_0 \quad (4)$$

onde  $D_0$  representa o coeficiente de diluição infinita de cada metal na temperatura registrada no momento da amostragem (LI; GREGORY, 1974).

#### 4.7. Tratamento estatístico dos dados

A análise de correlação de Pearson tem sido bastante empregada em trabalhos envolvendo a caracterização e determinação de contaminantes em sedimentos, auxiliando na avaliação da origem dos metais e suas associações com outros componentes do sedimento (GOMES et al., 2010; BELO et al., 2010; TANG ET AL., 2010). Esta ferramenta estatística foi utilizada no presente trabalho para identificar as relações entre os metais e as características físicas dos sedimentos. Os coeficientes de correlação foram obtidos utilizando o programa OriginPro, versão 8.1.

### 5. Resultados e discussão

#### 5.1. Adaptação dos métodos para quantificação de metais

##### 5.1.1. Limites de detecção

Os LD dos métodos de determinação de metais em amostras de água intersticial, água superficial e interface sedimento-água por GFAAS e FAAS estão ilustrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Limites de detecção (LD) em  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos métodos de quantificação de metais em águas intersticiais, águas superficiais e interface sedimento-água por GFAAS e FAAS.

Metal	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Metal	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	GFAAS	FAAS		GFAAS	FAAS
Al	1,20	-	Fe	-	11,7
As	0,61	-	K	-	0,41
Ba	0,80	-	Mn	0,46	1,65
Cd	0,03	-	Ni	0,20	11,0
Cu <sup>a</sup>	1,38	0,52	Pb	0,56	37,0
Cu <sup>b</sup>	0,03	-	Sb	0,14	-
Cr <sup>a</sup>	0,18	0,42	Zn	0,02	1,57
Cr <sup>b</sup>	0,04	-			

<sup>a</sup> Método sem pré-concentração no Forno de Grafite;

<sup>b</sup> Método com pré-concentração no Forno de Grafite;

- não determinado por GFAAS ou FAAS.

### **5.1.2. Verificação da exatidão do método de decomposição e determinação de metais em amostras de sedimento**

Os resultados das concentrações dos metais encontrados para as amostras referência certificadas (SRM) de solo 2709, 2709a (San Joaquin Soil) e 2711 (Montana Soil) bem como o SRM 1944 (New York/ New Jersey Waterway Sediment) e as respectivas faixas de valores certificados estão apresentados na Tabela 4.

Comparando-se os valores obtidos para os SRM de solo com os respectivos valores certificados observa-se que todos os metais avaliados, com exceção do Cr nos SRM 2709 e 2711, estão dentro das faixas de concentração certificadas. Entretanto, no SRM 2709a a concentração do Cr apresentou valores dentro da faixa certificada. A maioria dos metais nos materiais de solo apresentou valores ligeiramente acima dos valores certificados superiores, variando de 0,22 % acima do valor superior para Mn a 18% para Pb para o SRM 2709a. Por outro lado, no SRM 1944 os valores obtidos foram sempre menores em relação aos valores certificados. Esse comportamento já era esperado uma vez que os valores certificados se referem à concentração de metal total na amostra, diferentemente dos métodos de preparo de amostra utilizado neste trabalho, cujos resultados se referem à concentração pseudo-total. Isso pode explicar a baixa recuperação obtida para todos os metais nessa amostra. Esse comportamento foi semelhante ao encontrado por Ikem e colaboradores (2003) utilizando um método de decomposição similar à utilizada no presente trabalho.

Quanto aos desvios padrão das decomposições em triplicata dos SRM 2709 e 2709a foram obtidos valores inferiores a 19%, indicando uma boa precisão para o método proposto. Além disso, essas amostras apresentam concentrações de metais na mesma ordem de grandeza das amostras de sedimento da BHTG.

**Tabela 4.** Comparação entre os valores de concentração de metais encontrados pela análise de materiais de referência certificados e as respectivas faixas de valores certificados.

Metal	Concentração de metal (mg kg <sup>-1</sup> )							
	SRM 2709		SRM 2711		SRM 2709a		SRM 1944	
	Valor certificado	Valor obtido	Valor certificado	Valor obtido**	Valor certificado	Valor obtido	Valor certificado	Valor obtido
Cd	< 1	1,5 ± 0,2	32 – 46	36,9	0,33 – 0,66	0,47 ± 0,03	8,8 ± 1,4	8,43 ± 2,7
Cr	60 – 115	38,1 ± 0,9	15 – 25	7,1	46 – 67	47,7 ± 2,5	266 ± 24	187 ± 49
Cu	26 – 40	29,1 ± 0,3	91 – 110	97,9	24 – 28	30,3 ± 0,4	380 ± 40	365 ± 87
Pb	12 – 18	16,3 ± 0,2	930 – 1500	1180	8,1 – 11	13,0 ± 2,0	330 ± 48	331 ± 81
Ni	65 – 90	79,6 ± 0,5	14 – 20	18,4	59 – 71	75,1 ± 14,1	76,1 ± 5,6	70,3 ± 14,7
Zn	87 – 120	95,9 ± 1,4	290 – 340	310,7	69 – 87	88,3 ± 3,2	656 ± 75	564 ± 94
Mn	360 - 600	426 ± 4	400 - 620	458,2	380 – 450	451 ± 18	505 ± 25	-
Fe*	25 - 33	31,5 ± 0,1	17 - 26	21,4	22 – 26	28 ± 6	3,53 ± 0,16	2,6 ± 0,59
K*	-	-	-	-	-	-	1,6 ± 0,2	0,25 ± 0,05
Al*	20 - 31	22,0 ± 0,8	12 - 23	15,1	13 – 17	17,7 ± 3	5,33 ± 0,49	1,7 ± 0,24

\*Valores expressos em g kg<sup>-1</sup>;

\*\* Não havia quantidade de amostra suficiente para decomposição em triplicata;

- Não determinados.

## 5.2. Caracterização físico-química

### 5.2.1. Águas superficiais, intersticiais e interface sedimento-coluna d'água

Os valores dos parâmetros físico-químicos pH, temperatura, OD, STD, CE, turbidez e COT obtidos nas amostras de águas superficiais considerada representativa dos corpos d'água da BHTG nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 e período de seca de 2010 estão apresentados na Tabela 5. Os valores dos parâmetros STD, turbidez e CE foram maiores nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 nos cinco locais de amostragem estudados. Partículas, compostos e sais presentes no solo e na pavimentação urbana podem ser carreados para os corpos aquáticos durante as chuvas por meio do escoamento superficial, aumentando, portanto, a concentração destes no corpo aquático. O aumento da concentração de partículas, por sua vez, ocasiona uma maior turbidez na água, e o aumento da concentração de sais e outros compostos aumentam os valores de CE e STD. Considerando que o mês de fevereiro, quando foi realizada a coleta das amostras, corresponde ao mês de maior pluviosidade na região (117 mm em fevereiro/2010; COORDENADORIA ESTADUAL DE DEFESA CIVIL, 2010), os valores de STD, CE e turbidez mais elevados neste mês podem ser devido à presença de fontes difusas de poluição nas áreas rurais (como é o caso de NRP, PORTUR, RTURARG e RGRANDE) e urbanas (como CAPRP).

O parâmetro pH manteve-se, nos três períodos de amostragem, próximo da neutralidade e variou de 5,76 a 7,60, que está de acordo com o padrões de qualidade da água para rios classe 2 segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 2005 (CONAMA, 2005), a qual indica que o pH deve estar dentro da faixa de 6,0 a 9,0. Com relação ao OD, a Resolução CONAMA estabelece um valor mínimo de 5 mg L<sup>-1</sup> nas águas superficiais. Os corpos aquáticos da BHTG apresentaram concentrações de OD variando de 0,52 a 8,47. As concentrações menores que 2 mg L<sup>-1</sup> foram encontradas em NRP, sendo que os demais corpos aquáticos apresentaram concentrações sempre acima do valor mínimo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05, com exceção de PORTUR no período seco de 2010, que apresentou concentração de OD de 4,90 mg L<sup>-1</sup>. As concentrações de COT foram geralmente baixas, sendo ligeiramente mais elevadas em CAPRP e PORTUR. Isso pode ser atribuído ao lançamento de efluentes domésticos nesses corpos aquáticos (CAMPANHA et al., 2010), o qual contém concentrações elevadas de matéria orgânica.

Em geral os valores encontrados neste trabalho corroboram com os resultados obtidos pela rede de monitoramento da CETESB (CETESB, 2009; 2010a) para os locais de amostragem coincidentes com os pontos CAPRP e PORTUR, com exceção dos parâmetros turbidez (nos períodos chuvosos de 2009 e 2010), CE e STD (no período de seca de 2010).

**Tabela 5.** Valores de pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica (CE), turbidez e carbono orgânico total (COT) obtidos nos três períodos de amostragem nas águas superficiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG.

<b>Local de amostragem</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>STD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>CE (µS cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>COT (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Período chuvoso (2009)</b>							
NRP	5,8	24,6	0,5	17	31	20,5	1,8
CAPRP	6,9	26,0	5,5	65	115	64,7	3,9
PORTUR	6,7	25,5	6,6	27	47	187	3,7
RTURARG	7,1	29,7	7,3	11	19	17,2	3,2
RGRANDE	6,6	30,4	6,7	9	16	8,2	2,1
<b>Rede CETESB</b>							
CAPRP <sup>1</sup>	6	27	3,9	156	113,7	8,3	4,2
PORTUR <sup>2</sup>	6	25	6,5	186	110,7	67,2	nd
<b>Período chuvoso (2010)</b>							
NRP	5,9	24,1	1,5	33	57	2,5	2,2
CAPRP	7,0	27,4	5,3	64	110	125	4,3
PORTUR	6,8	26,0	6,2	75	130	45,0	4,6
RTURARG	7,6	30,1	8,5	29	50	25,3	1,8
RGRANDE	7,3	27,4	7,2	28	46	14,3	1,7
<b>Rede CETESB</b>							
CAPRP <sup>1</sup>	6	27	3,9	68	109,4	17,1	3,1
PORTUR <sup>2</sup>	6	25	5,9	105	125,6	36,8	nd
<b>Período de seca (2010)</b>							
NRP	5,9	20,1	2,6	4	10	5,3	1,9
CAPRP	6,7	21,4	5,8	10	17	12,4	7,8
PORTUR	6,9	19,4	4,9	35	61	20,7	7,7
RTURARG	6,7	22,9	6,9	4	8	1,5	1,8
RGRANDE	6,5	23,2	6,7	3	1	2,1	1,5
<b>Rede CETESB</b>							
CAPRP <sup>1</sup>	7	23,4	9,5	82	100,3	10,2	4
PORTUR <sup>2</sup>	6	18	7	94	126,9	16,2	nd

1 – Correspondente ao ponto RPRE02200 da rede de monitoramento da CETESB.

2 – Correspondente ao ponto TURV02500 da rede de monitoramento da CETESB.

Os valores obtidos para os parâmetros pH, CE e COT nas águas intersticiais dos sedimentos superficiais e nas amostras de interface sedimento-água coletadas em julho/2010 estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. O pH encontrado nas águas intersticiais variaram de 6,43 a 7,35 entre os locais de amostragem e, portanto, foram, em geral, próximos da neutralidade. Cabe ressaltar que esses valores de pH se referem à água intersticial da camada superficial do sedimento, isto é, a camada biologicamente ativa. Conhecer o pH da água intersticial é importante, pois, valores de pH extremos prejudicam a biota, podendo causar desequilíbrio ecológico. Além disso, variações no pH podem alterar a partição dos metais entre as fases particuladas e líquidas, aumentando a mobilidade dos mesmos para a coluna d'água.

**Tabela 6.** Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e carbono orgânico total (COT) obtidos em Julho/2010 nas águas intersticiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG.

Local de amostragem	pH	CE	COT
		( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )
NRP	6,8	371	70,5
CAPRP	6,9	156	6,8
PORTUR	7,4	103	12,2
RTURARG	7,2	206	10,2
RGRANDE	6,4	72	7,6

**Tabela 7.** Valores de pH, condutividade elétrica (CE) e carbono orgânico total (COT) obtidos nas amostras de interface sedimento-água coletadas no período seco de 2010 no centro (C) e nas margens esquerda (ME) e direita (MD) dos corpos aquáticos represados (CAPRP, RTURARG e RGRANDE) da BHTG.

Local de amostragem	pH			CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )			COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
	ME	C	MD	ME	C	MD	ME	C	MD
CAPRP	7,1	7,1	7,0	84	83	81	9,9	2,0	2,1
RTURARG	7,3	7,2	*	75	74	*	1,9	1,9	*
RGRANDE	7,2	7,2	6,8	40	40	40	2,0	1,8	1,7

\*Amostra não coletada.

De acordo com as Tabelas 6 e 7, os valores de pH das águas intersticiais foram semelhantes aos da interface sedimento-água em RTURARG e menores do que na interface em CAPRP e RGRANDE. Geralmente, os valores de pH tendem a ser menores nas águas intersticiais em relação à interface sedimento-água devido à mineralização microbiana da matéria orgânica, principalmente nas camadas superficiais dos sedimentos, cujo processo libera íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{CO}_2$  (LESVEN et al., 2010).

A CE e o COT foram sempre maiores nas amostras de água intersticial do que na água da interface sedimento-água, com exceção de CAPRP, que apresentou COT menor na água intersticial. Isso indica que na água intersticial a concentração de íons e matéria orgânica dissolvidos é maior do que na interface sedimento-água, sendo mais pronunciado no caso de RTURARG e RGRANDE devido às diferenças expressivas nas concentrações dos dois parâmetros entre os dois compartimentos analisados.

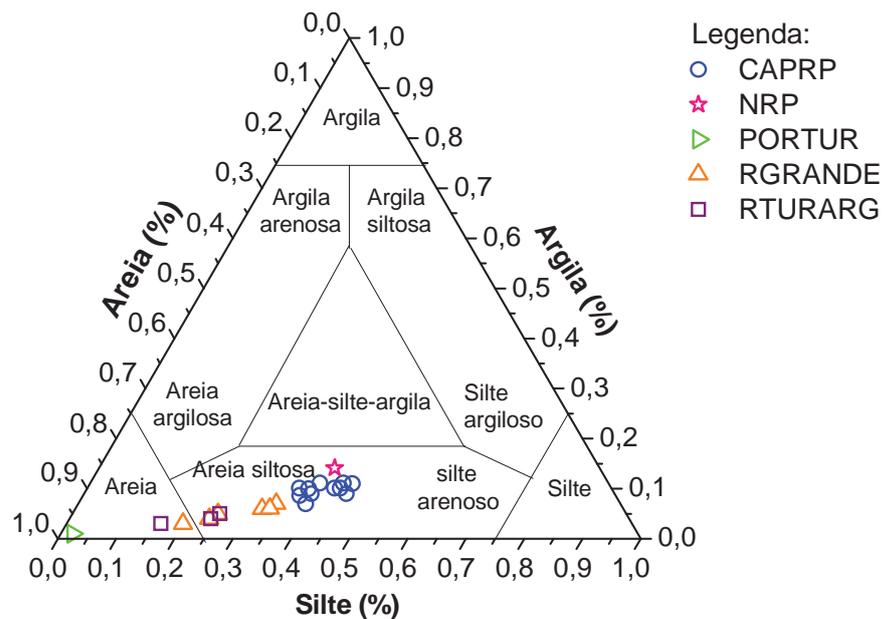
### **5.2.2. Sedimento**

Os resultados de pH, teor de umidade e matéria orgânica, composição elementar e caracterização granulométrica dos sedimentos amostrados nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 e no período de seca de 2010 estão apresentados nas Tabelas 21 a 26 (Anexo C). Os valores de pH dos sedimentos, considerando todas as amostras e locais de amostragem, variaram de 6,35 a 7,67 no período chuvoso de 2009 (Tabela 21) e de 6,09 a 7,00 no período chuvoso de 2010 (Tabela 22), o que corresponde a valores próximos da neutralidade.

No período de seca de 2010, os sedimentos de CAPRP apresentaram valores de pH que variaram de 5,80 a 7,09. Neste local, valores de pH ligeiramente mais baixos foram encontrados nos sedimentos do centro do corpo aquático, nas profundidades de 12-15 cm e de 39-42 cm, nos quais os pH observados foram 5,92 e 5,80, respectivamente. Os sedimentos amostrados em RTURARG no período de seca de 2010 apresentaram pH variando de 6,06 a 7,22, também próximos da neutralidade, sendo que apenas o sedimento amostrado na margem esquerda na profundidade de 3-6 cm mostrou um pH de 5,93, ou seja, ligeiramente mais ácido. Os sedimentos de RGRANDE apresentaram valores de pH em geral mais próximos de 6,00, variando de 5,84 a 6,78.

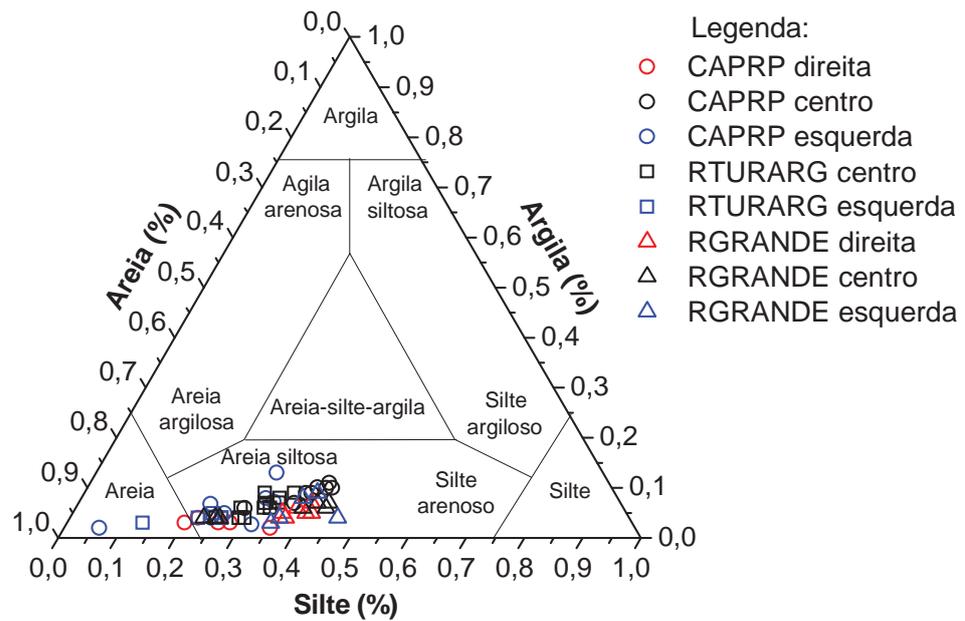
No estado de São Paulo, os sedimentos dos rios apresentaram valores de pH variando de 6,6 a 7,7 no ano de 2010, de acordo com a CETESB (CETESB, 2010a). Cotta e colaboradores (2006) encontraram valores de pH que variaram de 6,02 a 7,30 nos sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, estado de São Paulo. Esses valores são próximos daqueles observados nos sedimentos da BHTG.

Os resultados de granulometria dos sedimentos dos rios da BHTG (Tabelas 21 a 26, Anexo C) mostraram que, em geral, os mesmos apresentaram texturas com predominância da fração arenosa ( $> 0,63 \mu\text{m}$ ), cujas porcentagens foram maiores do que 44%. A porcentagem de silte encontrada nos sedimentos variou de 16 a 45%, sendo que as argilas mostraram porcentagens menores do que 14%. De acordo com as Figuras 5 e 6, que ilustram os diagramas ternários da classificação textural de Shepard (1954), os sedimentos da BHTG foram classificados, em sua maioria, como areia siltosa. Poucas amostras apresentaram textura arenosa, como é o caso de PORTUR, onde a areia representou 97% da composição granulométrica do sedimento, e algumas frações dos perfis de RGRANDE, RTURARG e CAPRP, cujos teores de areia foram mais elevados do que nas demais profundidades, chegando a 92%. A classificação arenosa de PORTUR deve-se ao fato de que esse local é um ambiente lótico, cuja correnteza é desfavorável à sedimentação de partículas finas.



**Figura 5.** Diagrama ternário da classificação textural de Shepard das amostras de sedimento (superficial e/ou testemunho) coletadas no período chuvoso de 2010 nos cinco locais de amostragem situados na BHTG.

Embora a classificação textural tenha sido a mesma para a maioria das amostras de sedimento da BHTG, algumas pequenas variações na composição granulométrica foram observadas entre os locais de amostragem. Tais variações podem ser relacionadas com outros parâmetros e serem úteis na interpretação da variação dos mesmos.



**Figura 6.** Diagrama ternário da classificação textural de Shepard das diferentes profundidades dos sedimentos coletados no período de seca de 2010 nos locais de amostragem CAPRP, RTURARG e RGRANDE.

O teor de umidade dos sedimentos foi variável entre os locais de amostragem e com a profundidade da coluna sedimentar (Tabelas 21 a 26, Anexo C). Teores de umidade mais elevados foram observados em NRP (83%) e os menores em PORTUR (18,5 a 21,9%). Esse baixo teor de umidade em PORTUR está relacionado com a sua granulometria arenosa, que ocasiona em baixo potencial de retenção de água. Em CAPRP o teor de umidade nas diferentes profundidades do sedimento variou de 42,3 a 67,9% no período chuvoso de 2009 e de 44,0 a 98% no período chuvoso de 2010. No período de seca de 2010 no centro desse corpo aquático o teor de umidade (variável de 46,7 a 63,3%) foi ligeiramente maior do que nas margens direita e esquerda, cujos valores variaram de 29,2 a 51,28 % e de 33,1 a 51,6 %, respectivamente. No centro de CAPRP os sedimentos apresentaram maiores porcentagens de partículas de frações finas (silte e argila) em relação às margens, as quais foram compostas principalmente por areia (teores maiores que 56%), o que pode explicar os menores teores de umidade nas margens e os maiores no centro. Nesse corpo aquático houve uma tendência geral de redução do teor de umidade com a profundidade, o que é devido ao menor contato das camadas mais profundas com a água e à maior compactação do sedimento.

Em RTURARG o teor de umidade apresentou uma grande variação na margem esquerda do corpo aquático no período chuvoso de 2010, com mínimo de 40,2 e máximo de 98%. Nesse período, no centro os valores variaram de 49,0 a 59,7%. No período de seca na margem esquerda de RTURARG foram observados teores de umidade em uma faixa de 35,2 a

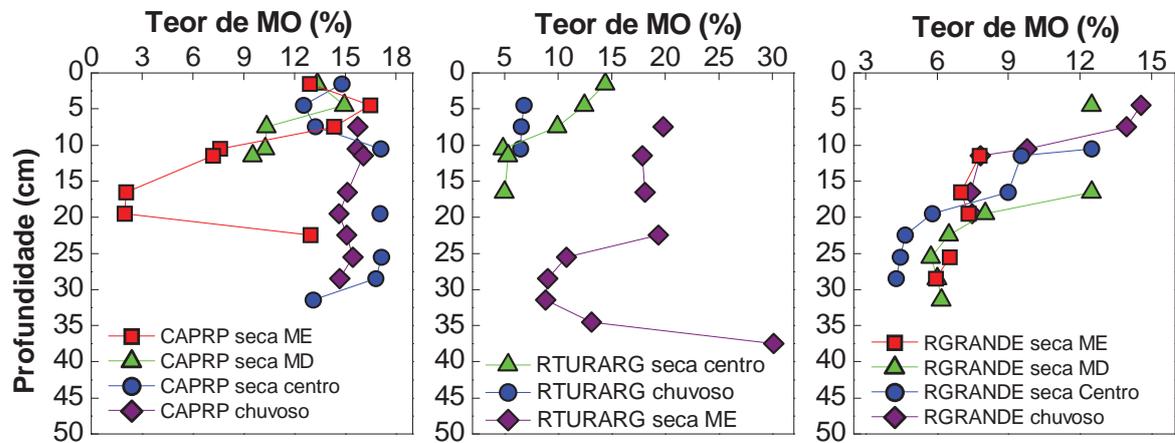
82%, sendo que até 36 cm de profundidade houve tendência de redução com a profundidade. Esse mesmo comportamento foi observado ao longo de todo o perfil no centro, cuja variação no teor de umidade foi de 20,0 a 62,0%. O maior teor de umidade na margem esquerda comparada centro pode estar relacionado com as maiores porcentagens de partículas de frações finas em na margem, o que aumenta a retenção de água em relação às partículas mais grossas.

No local de amostragem RGRANDE os teores de umidade nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 foram um pouco menores do que os encontrados em CAPRP e RTURARG, variando de 23,0 a 46% em 2009 e de 40,2 a 52,6% em 2010. No período seco a variação desse parâmetro entre as diferentes posições de amostragem foram semelhantes (margem direita: de 24,5 a 74,3%; centro: de 21,5 a 82,3%; margem esquerda: de 23,5 a 82,9%).

O teor de matéria orgânica não apresentou diferenças expressivas entre os locais de amostragem, mostrando que a localização dos corpos aquáticos nas áreas urbana e agrícola não interfere na acumulação de matéria orgânica nos sedimentos, embora se saiba que CAPRP (área urbana) sofra com o lançamento de efluentes domésticos (MELO et al., 2009; CAMPANHA et al. 2010). Os menores teores de matéria orgânica foram observados em PORTUR, o que, de acordo com Fritzen (2007), está relacionado com a granulometria arenosa dos sedimentos desse local de amostragem, pois a matéria orgânica associa-se preferencialmente as frações finas do sedimento ( $<0,63 \mu\text{m}$ ). Segundo Esteves (1998), sedimentos cujo teor de matéria orgânica é maior do que 10% são considerados orgânicos, já sedimentos com teores menores do que esse valor são considerados inorgânicos. Desse modo, os sedimentos da BHTG, com exceção de PORTUR, são considerados predominantemente orgânicos, pois apresentaram, em sua grande maioria, teores de matéria orgânica maiores que 10%.

A distribuição vertical do teor de matéria orgânica nos sedimentos apresentou, em geral, tendências de redução com o aumento da profundidade, como mostra a Figura 7. Exceções desse comportamento foram observadas no centro de CAPRP (em ambos os períodos chuvoso e de seca em 2010), no qual as concentrações foram constantes com a profundidade e, nas margens esquerda de CAPRP e RTURARG, onde as concentrações tenderam a reduzir da superfície e, a partir da penúltima camada passaram a aumentar. Os aumentos da matéria orgânica em direção às camadas superficiais podem não estar associados com a granulometria, desde que não houve diferenças pronunciadas na composição granulométrica dos sedimentos ao longo do perfil de profundidade. Desse modo, essa

tendência pode estar relacionada à produção de matéria orgânica pelo próprio corpo aquático (CHOUDHARY et al., 2009) ou ao aporte terrestre.



**Figura 7.** Gráfico do perfil de profundidade do teor de matéria orgânica nos períodos de seca e chuvoso de 2010 nos corpos aquáticos represados da BHTG, sendo ME margem esquerda e MD margem direita.

Em RGRANDE todos os testemunhos coletados apresentaram tendências de redução do teor de matéria orgânica com a profundidade. Esses resultados foram coerentes com a coloração observada nesse sedimento, pois, como mostra a Figura 8, as camadas superficiais apresentaram coloração marrom, revelando a presença de matéria orgânica, e nas camadas mais profundas cores acinzentadas, o que indica menores concentrações das mesmas. Esse comportamento é típico de ambientes verdadeiramente lânticos.



**Figura 8.** Foto de um dos testemunhos de sedimento amostrados em RGRANDE mostrando a diferença de coloração com a profundidade.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores mínimos e máximos de carbono total (CT) e nitrogênio total (NT) obtidos nos sedimentos dos cinco locais de amostragem selecionados na BHTG nos três períodos estudados. De acordo com esses resultados é possível observar que os teores de carbono total (CT) foram maiores em NRP (concentração média de 7,23%), seguido de CAPRP, onde as concentrações de CT foram de até 3,92%. Em RTURARG, as concentrações de CT foram menores do que 2,93%, semelhantemente à RGRANDE, onde as concentrações máximas encontradas oscilaram em torno de 3%. Já as menores concentrações foram encontradas em PORTUR, onde os valores estiveram abaixo do LD da técnica empregada (0,03%). Como já mencionado, este local apresenta granulometria arenosa por ser um ambiente lótico, o que desfavorece a adsorção de material orgânico no sedimento. Já nos locais onde a granulometria apresentou teores de silte e argila ligeiramente maiores, como NRP e CAPRP, as concentrações de CT também foram mais elevadas. Esse comportamento corrobora com aquele observado por outros autores (FROEHNER e MARTINS, 2008).

As concentrações de NT foram variáveis entre os períodos amostrados (Tabela 8). Em CAPRP e RGRANDE foram maiores no período chuvoso de 2009, intermediárias no período chuvoso de 2010 e menores no período de seca de 2010. Por outro lado, os teores de NT foram maiores no período de seca em RTURARG. Considerando todos os períodos de amostragem, as concentrações variaram de 0,25 a 3,96%; de <0,06 a 5,16%; de <0,06 a 1,88%; de 1,13 a 1,69% e de <0,06 a 2,77% em NRP, CAPRP, PORTUR, RTURARG e RGRANDE, respectivamente.

Comparando-se os resultados de NT deste trabalho com aqueles obtidos pela CETESB nos sedimentos de diversos corpos aquáticos do estado de São Paulo no ano de 2010 (CETESB, 2010b) (Tabela 9), verifica-se que as faixas encontradas na BHTG no período chuvoso de 2009 são elevadas com relação às faixas obtidas de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) em sedimentos de regiões de dominância agropecuária e industrial, as quais apresentam os maiores valores desse parâmetro. Entretanto, em ambos os períodos de 2010 (chuvoso e de seca) os valores de NT obtidos estão mais próximos dos encontrados em regiões de dominância agropecuária, sendo, desse modo, coerente com a realidade da BHTG, a qual é predominantemente agrícola. Por outro lado, as concentrações de CT foram bastante variáveis, apresentando tanto valores próximos daqueles da rede CETESB em áreas em industrialização e agropecuárias quanto valores elevados similares ou maiores que os encontrados em área industrial.

**Tabela 8:** Valores mínimo e máximo das concentrações de carbono total, nitrogênio total e da razão C/N nos sedimentos dos corpos aquáticos da BHTG obtidas nos três períodos de amostragem.

Período de amostragem	Parâmetro	Local de amostragem				
		NRP	CAPRP	PORTUR	RTURARG	RGRANDE
<b>Chuvoso/2009</b>	CT (%)	6,68	0,94-3,77	<0,03	<0,03	0,70-1,08
	NT (%)	3,96	0,16-0,86	1,88	1,69	1,69-2,77
	C/N	1,85	0,35-2,44	nd	nd	0,37-0,68
<b>Chuvoso/2010</b>	CT (%)	7,77	<0,03-1,76	<0,03	<0,03-2,93	<0,03
	NT (%)	0,25	0,34-0,49	<0,06	1,81-4,80	0,45-0,57
	C/N	36,29	2,40-5,01	nd	1,09-4,86	nd
<b>Seca/2010</b>	CT (%)	7,63	<0,03-4,66	nd	nd	0,73-3,10
	NT (%)	0,28	<0,06-0,44	nd	nd	<0,06-0,12
	C/N	31,81	2,40-5,84	nd	nd	nd

A razão entre a concentração molar de carbono orgânico e nitrogênio total (C/N) presentes no sedimento tem sido extensivamente empregada para identificar a origem da matéria orgânica nesse compartimento (CHOUDHARY et al., 2009; FROEHNER e MARTINS, 2008; MEYERS, 1994; MEYERS e ISHIWATARI, 1993; ROUTH et al., 1999; SILVA e REZENDE, 2002). Isso é possível devido à preservação das razões desses elementos desde o momento em que a matéria orgânica é depositada no fundo até longos períodos de tempo (MEYERS, 1994). De acordo com Meyers (1994) a matéria orgânica proveniente de fontes autóctones, isto é, aquela derivada do próprio corpo aquático decorrente da produção do fitoplâncton, possui razões C/N entre 4 e 10. Já a matéria orgânica de origem terrestre (alóctone) apresenta razões maiores ou iguais a 20. Essas razões são fundamentadas na presença ou ausência de celulose nessas diferentes fontes de matéria orgânica. Nas algas a celulose está ausente, enquanto que nas plantas terrestres este composto está presente em abundância (MEYERS, 1994; MEYERS e ISHIWATARI, 1993).

Como indica a Tabela 8, nos corpos aquáticos da BHTG as razões C/N foram muito baixas no período chuvoso de 2009, sendo menores do que 2,44. Entretanto, em ambos os períodos de amostragem de 2010 essas razões foram um pouco mais elevadas. Em NRP o valor acima de 30 sugere que a origem da matéria orgânica seja proveniente de material vegetal terrestre. De fato, nesse local de amostragem há uma grande quantidade de plantas muito próximo do corpo aquático, bem como, a presença de macrófitas aquáticas, constituindo uma fonte de matéria orgânica para o sedimento. Já em CAPRP, e RTURARG as

razões C/N variaram de 1,01 a 5,84, o que sugere que a matéria orgânica pode ser decorrente do crescimento de algas no próprio corpo aquático. Esses valores são menores do que aqueles obtidos pela CETESB em corpos aquáticos de UGRHI em industrialização e agropecuárias, como mostram as Tabelas 8 e 9 (CETESB, 2010b).

**Tabela 9:** Valores mínimo e máximo de carbono orgânico total (COT), nitrogênio Kjeldhal total (NKT) e razão C/N obtidos pela CETESB na rede de monitoramento de sedimentos em diversas áreas do estado de São Paulo no ano de 2010.

Parâmetros	Vocação da UGRHI			
	Industrial	Em industrialização	Agropecuária	Conservação
COT (%)	1 – 4,45	<1 – 2,36	1,84 – 2,75	<1
NKT (%)	0,04 – 0,59	0,11 – 0,27	0,23 – 0,54	0,05
C/N	6,9 – 22,9	< 5 - 8	5 - 9	nd

nd – não determinado.

É importante lembrar que os valores da razão C/N obtidos neste trabalho são apenas uma estimativa, pois no cálculo foi considerado o valor de CT dos sedimentos e não o valor de COT, como geralmente utilizado por outros autores. Portanto, os resultados consideram que todo o carbono presente no sedimento seja orgânico, o que implica que, na realidade, razões menores podem ocorrer. Ainda há uma limitação com relação aos resultados de C/N, pois, muitas concentrações de NT e/ou de CT foram inferiores ou muito próximos do LD da técnica empregada. Segundo Meyers (1994), os processos diagenéticos podem alterar a composição elementar e, conseqüentemente, a razão C/N com a profundidade do sedimento. Essa alteração é decorrente de perdas de carbono e nitrogênio. Geralmente, aumentos na razão C/N com a idade do sedimento ocorrem devido à degradação seletiva de proteínas nitrogenadas no material orgânico dos sedimentos, gerando, desse modo, valores que podem levar a interpretações errôneas sobre as fontes da matéria orgânica (CHOUDHARY et al., 2009). Tal degradação seletiva pode ser uma das causas das baixas concentrações de nitrogênio encontradas nas camadas mais profundas dos sedimentos, principalmente no local RGRANDE.

### 5.3. Metais em sedimentos

#### 5.3.1. Sedimentos superficiais: distribuição dos metais na BHTG e comparação com Valores Guia de Qualidade de Sedimentos

No Brasil as Resoluções CONAMA 344 de 2004 e SMA 39 de 2004 estabelecem diretrizes para a caracterização e avaliação de material a ser dragado visando o gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras e solos, respectivamente. A primeira define valores orientadores em dois níveis para substâncias químicas (metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs) a fim de classificar o material a ser dragado e, a partir disso, orientar o gerenciamento da disposição do material dragado em procedimentos de licenciamento ambiental. A segunda apresenta valores orientadores para solos para fins de comparação com o material a ser dragado e desse modo indicar um local adequado para disposição do mesmo. Portanto, no Brasil não há uma resolução que determine valores orientadores para metais e outras substâncias nos sedimentos aquáticos que não estejam sujeitos à dragagem. Por esse motivo, neste trabalho as concentrações de metais nos sedimentos serão comparadas com Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) inicialmente desenvolvidos por MacDonald e colaboradores (1996) e adotados pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME). Esses VGQS também são adotados por diversas outras agências ambientais americanas, bem como, pela CETESB (2009) como valores orientadores no processo de avaliação da qualidade dos sedimentos.

Os VGQS são usados como referência para determinar se uma substância química está presente nos sedimentos em concentrações que podem causar efeitos adversos ou não para a vida aquática. Existem diversos VGQS, sendo que os VGQS empíricos são desenvolvidos a partir de uma base de dados numéricos que associam concentração de substâncias químicas no sedimento com os efeitos biológicos observados (MACDONALD et al., 1996). Para águas doces os VGQS empíricos geralmente são apresentados como níveis de concentração de cada contaminante para os quais se associam a probabilidade de ocorrer ou não efeitos adversos à biota. O nível limiar de efeitos (*threshold effect level* – TEL) corresponde à concentração do contaminante abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorrem, e o nível de efeitos prováveis (*probable effect level* – PEL) indica que sedimentos nos quais a concentração de um contaminante excede o seu valor apresentam maior probabilidade de causar efeito adverso à biota. Já o nível de efeitos severos (*severe effect level* – SEL) corresponde a concentração de um contaminante a partir da qual efeitos adversos pronunciados são esperados ocorrer na comunidade bêntica (NOAA, 1999; NOAA, 2010).

A Tabela 10 apresenta as concentrações dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn encontradas nos sedimentos superficiais dos cinco corpos aquáticos da BHTG nos períodos chuvosos dos anos de 2009 e 2010 e no período de seca de 2010. Nessa tabela, também são apresentados os valores de TEL, PEL e SEL para os metais supracitados (CCME, 2002). Na Tabela 11 pode ser visualizado o número de violações dos VGQS nos cinco locais de amostragem em 2009. Observa-se que no período chuvoso de 2009, CAPRP apresentou concentrações mais elevadas para todos os metais analisados quando comparado aos demais locais de amostragem. Além disso, esse local de amostragem mostrou um maior número de violações dos VGQS, ultrapassando os valores de TEL para Cu, os de PEL para Pb e Zn e os valores de SEL para Cr e Ni. Isso indica que os organismos bentônicos desse local de amostragem podem sofrer efeitos adversos devido à presença de concentrações elevadas de metais nos sedimentos, principalmente com relação aos metais Cr e Ni. Entretanto, estudos toxicológicos devem ser conduzidos para avaliar o efeito real da concentração dos metais nesse sedimento.

O ponto CAPRP está inserido na área urbana de São José do Rio Preto. Portanto, as concentrações mais elevadas dos metais supracitados em relação aos demais corpos aquáticos podem ser associadas à presença de elevado tráfego veicular nas adjacências do referido corpo aquático, o que pode liberar material particulado contendo metais como Zn, Cr, Ni, Cu, Al, Mn por conta tanto do desgaste de peças veiculares e material asfáltico quanto das próprias emissões veiculares. Esse material particulado pode então se depositar e ser carregado para o corpo aquático por meio do escoamento superficial durante os eventos de chuva (ADACHI; TAINOSHO, 2004; SEZGIN et al., 2003; WANG et al., 2003). Além disso, os metais podem ser oriundos de pequenas indústrias metalúrgicas situadas na região a montante do local de amostragem.

Nos locais de amostragem NRP e PORTUR, onde foram coletados sedimentos em três períodos, as concentrações de Cr, Ni, Pb e Zn foram sempre maiores no período chuvoso, como mostra a Tabela 10. Por outro lado, Cu em NRP apresentou concentrações praticamente constantes, variando de 22 a 27 mg kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 10.** Concentrações dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos superficiais dos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG nos períodos chuvosos dos anos 2009 e 2010 e no período seco de 2010 e seus respectivos desvios padrão das decomposições em triplicata, bem como os valores dos níveis limiares de efeitos (TEL), níveis prováveis de efeito (PEL) e níveis de efeitos severos (SEL) (CCME, 2002; BUCHMAN, 2008).

Locais de amostragem	Concentração dos metais (mg kg <sup>-1</sup> )					Concentração dos metais (g kg <sup>-1</sup> )		
	Cromo	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco	Ferro	Alumínio	Manganês
	<b>Período chuvoso (2009)</b>							
NRP	79 ± 9	22 ± 3	46 ± 5	33 ± 9	60 ± 8	338 ± 0,5	36 ± 5	1,34 ± 0,28
PORTUR	18,3 ± 0,9	0,81 ± 0,06	1,60 ± 0,36	1,80 ± 0,65	3,2 ± 0,4	13 ± 1,5	1,59 ± 0,17	0,07 ± 0,01
CAPRP	135 ± 2	100 ± 3	100 ± 9	108 ± 0,2	444 ± 43	98 ± 3	101 ± 20	0,57 ± 0,03
RTURARG	29 ± 6	43 ± 11	19 ± 4	8 ± 2	44 ± 11	34 ± 8	7,8 ± 0,9	0,55 ± 0,15
RGRANDE	52 ± 3	99 ± 12	38 ± 8	20 ± 5	47 ± 9	79 ± 3	31 ± 8	0,70 ± 0,09
	<b>Período chuvoso (2010)</b>							
NRP	283 ± 143	27 ± 1,5	53 ± 8	36 ± 9	47 ± 0,7	261 ± 5	33 ± 1	1,57 ± 0,12
PORTUR	11 ± 3	2,8 ± 0,5	4,7 ± 0,1	1,53 ± 0,88	4,2 ± 0,02	7 ± 0,2	2,9 ± 0,2	0,22 ± 0,004
	<b>Período de seca (2010)</b>							
NRP	7 ± 8,7	22 ± 1	42 ± 1	15 ± 1	32 ± 2	148 ± 2	23 ± 0,4	2,29 ± 0,04
PORTUR	2,9 ± 1,2	2,6 ± 0,3	3,9 ± 0,4	< 0,35	2,1 ± 0,2	5 ± 0,2	2,1 ± 0,3	0,21 ± 0,01
TEL	37,3	35,7	18,0	35,0	123	*	*	*
PEL	90,0	197	36,0	91,3	315	*	*	*
SEL	110	*	75,0	250	820	400	*	1,10

\* Metais que não possuem VGQS.

Em NRP também houve casos de violações dos VGQS (Tabela 11), sendo que Cu e Zn estiveram sempre abaixo do TEL, enquanto Ni esteve, em todas as amostragens, acima do PEL (Tabela 10). As concentrações de Cr e Pb, mais variáveis entre os períodos amostrados, também ultrapassaram algumas vezes os VGQS. Nos períodos chuvosos, Pb poderia estar acima de TEL ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ou não devido às suas concentrações e aos desvios padrão entre as triplicatas ( $33,4 \pm 8,7 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $35,5 \pm 8,8 \text{ mg kg}^{-1}$  nos períodos chuvosos de 2009 e 2010, respectivamente). O Cr foi maior que o TEL e PEL nos períodos chuvosos de 2009 e 2010, respectivamente. Portanto no local NRP, as concentrações de Ni e Cr indicaram maior probabilidade de causar efeitos adversos aos organismos bentônicos, embora se tenha observado variações das concentrações com os períodos de amostragem. As concentrações de Pb podem ou não causar esses efeitos por estarem acima de TEL e/ou acima do PEL, como comentado e, as de Cu e Zn não oferecem riscos à biota desse local por estarem abaixo de TEL.

**Tabela 11.** Número de violações dos VGQS por local de amostragem no período chuvoso de 2009.

Local de amostragem	nº de violações de TEL	nº de violações de PEL	nº de violações de SEL
NRP	2	1	1
CAPRP	1	2	2
PORTUR	0	0	0
RTURARG	2	0	0
RGRANDE	2	1	0

Dois metais que apresentaram concentrações muito elevadas no período chuvoso de 2009 em NRP, sendo as maiores entre os locais de amostragem selecionados, foram Fe e Mn. O primeiro alcançou níveis um pouco abaixo do SEL ( $400 \text{ g kg}^{-1}$ ), sendo que Mn foi superior ao valor correspondente à esse VGQS. No período seguinte o nível de Fe tendeu a diminuir, porém continuou elevado, sendo que apenas no período de seca as concentrações foram comparáveis aos encontrados nos demais corpos aquáticos da BHTG. Por outro lado, Mn mostrou um comportamento inverso, tendendo a aumentar nos períodos subsequentes, mantendo-se acima do SEL. Devido às elevadas concentrações de Fe, Mn, Ni e Pb, excedendo os VGQS, NRP pode ser considerada impactada quanto aos níveis de metais, mesmo sendo um local referência. Porém, como já mencionado, a avaliação dos efeitos toxicológicos decorrentes da presença e mistura desses metais deve ser realizada por meio de testes de

toxicidade bem como pela avaliação da abundância e diversidade de espécies presentes na comunidade bentônica desse local de amostragem. Mesmo que as concentrações pseudo-totais excedam os VGQS as mesmas podem estar associadas a frações geoquímicas menos lábeis e consequentemente não acarretar em efeitos adversos aos organismos bentônicos.

Ao contrário de CAPRP, o local PORTUR apresentou as menores concentrações de todos os metais quando comparado aos demais locais de amostragem, não excedendo os VGQS (Tabela 10). Essas menores concentrações são relacionadas com a granulometria arenosa desse local de amostragem, pois segundo Li e colaboradores (2007), os metais se associam preferencialmente às frações finas dos sedimentos (silte e argila) devido à elevada superfície específica das partículas menores. Esse comportamento já pode ser esperado pelo fato de esse local ser um ambiente lótico. Desse modo, os sedimentos que melhor representam o corpo aquático são aqueles transportados em suspensão.

Embora os locais de amostragem RTURARG e RGRANDE sejam próximos um do outro, as concentrações de todos os metais foram aproximadamente duas vezes maiores em RGRANDE em comparação com RTURARG, com exceção do Zn, cujas concentrações foram semelhantes nos dois locais de amostragem. De acordo com as Tabelas 10 e 11, esses dois locais apresentaram o menor número de violações. RGRANDE violou os valores de TEL para os metais Cr e Cu e o valor de PEL para Ni. RTURARG excedeu os valores de TEL de Cu e Ni. Portanto, nesses locais de amostragem os organismos bênticos podem ou não sofrer efeitos adversos devido à presença de concentrações de Cr, Cu e Ni acima dos níveis limiares de efeitos.

É importante lembrar que os locais de amostragem NRP, RTURARG, e RGRANDE estão inseridos na área agrícola e que alguns trabalhos revelaram que mesmo as bacias agrícolas estão sujeitas à contaminação por metais devido ao uso de fertilizantes fosfatados no solo (FRANCO-URÍA et al., 2009; TANG et al., 2010; ZHANG; SHAN, 2008). Os fertilizantes fosfatados podem conter metais como impurezas, e a sua aplicação contínua no solo implica em acumulação dos mesmos (FRANCO-URÍA et al., 2009). Por consequência, durante o período chuvoso, esses metais podem, juntamente com partículas de solo, ser transportados para os rios, sendo acumulados nos sedimentos (TANG et al., 2010; ZHANG; SHAN, 2008). Neste contexto, as concentrações elevadas dos metais ou acima dos VGQS nos três locais de amostragem supracitados podem estar associadas ao uso de fertilizantes no solo ou mesmo ao uso de agrotóxicos, uma vez que recentemente o uso desses agroquímicos tem aumentado por conta do crescimento da área de plantio de cana-de-açúcar na BHTG, que vem substituindo as pastagens e culturas de laranja (IEA, 2010).

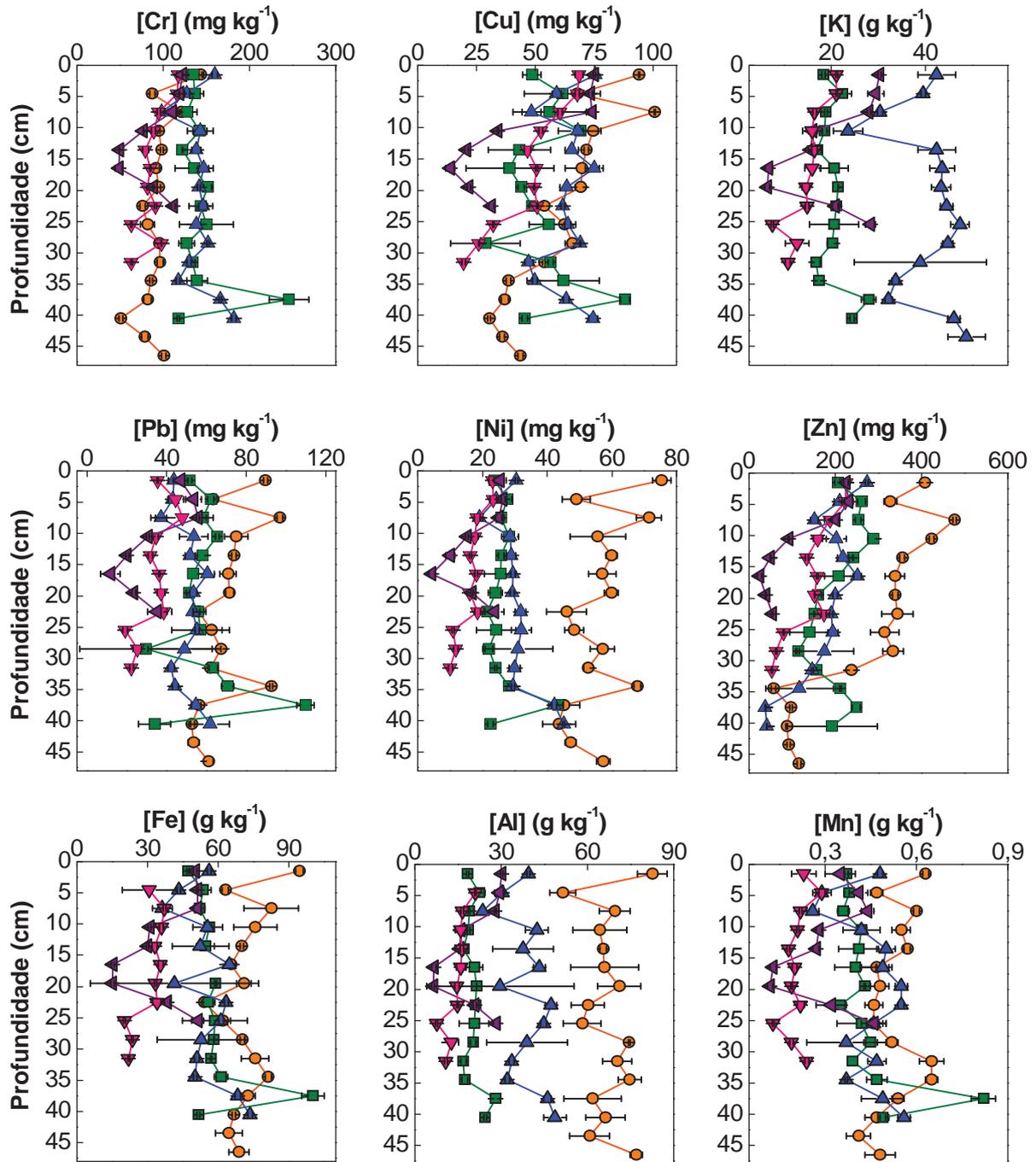
O metal Cd foi determinado apenas em algumas amostras de sedimento de três locais de amostragem da BHTG devido ao preparo de amostra para determinação desse metal ter sido diferente dos demais. Conforme mostra a Tabela 12, os sedimentos de NRP e RGRANDE praticamente não possuem Cd em sua composição, ao passo que em CAPRP as concentrações foram ligeiramente maiores. Entretanto, os valores encontrados neste último corpo aquático não ultrapassa o valor de TEL para o referido metal, o que significa que os níveis de Cd não oferecem risco aos organismos bentônicos.

**Tabela 12.** Concentração de Cd encontrada nos sedimentos de frações superficiais de três dos cinco locais de amostragem da BHTG em diferentes períodos.

<b>Local de amostragem</b>	<b>Posição/Profundidade</b>	<b>Período</b>	<b>Concentração de Cd (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
NRP	superficial	Seco/2010	0,08 ± 0,07
CAPRP	0-3 cm	Chuvoso/2010	0,23 ± 0,04
CAPRP	ME / 0-3 cm	Seco/2010	0,38 ± 0,05
CAPRP	Centro / 3-6 cm	Seco/2010	0,18 ± 0,05
RTURARG	superficial	Chuvoso/2010	<0,003
RGRANDE	0-3 cm	Chuvoso/2010	<0,003
RGRANDE	LD / 0-3 cm	Seco/2010	<0,003
RGRANDE	Centro / 0-3 cm	Seco/2010	0,04 ± 0,03
TEL			0,6

### 5.3.2. Testemunhos de sedimento

Os gráficos da distribuição vertical dos metais Cu, Cr, K, Pb, Zn, Ni, Fe, Al e Mn nos sedimentos de CAPRP nos períodos chuvosos de 2009 e 2010 e período de seca de 2010 estão apresentadas na Figura 9. A partir desses gráficos é possível avaliar a distribuição vertical e horizontal da concentração dos metais dentro do corpo aquático, já que no período de seca foram realizadas amostragens de testemunhos em três posições (uma no centro e uma em cada margem). A ordem de abundância dos metais em CAPRP nos períodos estudados foi Fe>Al>K>Mn>Zn>Cr>Pb>Cu>Ni.



**Figura 9.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, K, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de CAPRP nos períodos chuvosos de 2009 (-●-) e 2010 (-■-) e período de seca de 2010 (no qual: -▲- centro; -▼- margem direita; -◄- margem esquerda).

Observa-se que houve variações na concentração de alguns metais com os períodos de amostragem. Metais como Zn, Ni e Al apresentaram concentrações maiores no período chuvoso de 2009 em relação aos demais períodos. Em contrapartida, as concentrações de Cr, Cu, Pb, Fe e Mn nos perfis foram próximas nos diferentes períodos e posições de amostragem. Além disso, o comportamento vertical de todos os metais apresentou variações

nas diferentes posições de coleta. Na margem esquerda as concentrações de todos os metais diminuíram de baixo para cima até 16,5 cm, onde aumentaram até a superfície e, na margem direita o comportamento vertical mostrou aumentos contínuos de concentração em direção à superfície, com exceção de Fe e Al, os quais apresentaram concentrações praticamente constantes com a profundidade. Já no centro os comportamentos verticais foram, na maioria das vezes, semelhantes em todos os períodos de amostragem, porém apresentaram tendências diferentes de acordo com o metal estudado.

Os metais Cr, Ni, Pb, Fe, Al e Mn tiveram comportamentos similares no centro de CAPRP em todos os períodos estudados, apresentando concentrações praticamente constantes ao longo do perfil. O metal Cu não apresentou tendências claras de aumento ou redução das concentrações com a profundidade no centro nos períodos seco e chuvoso em 2010. Entretanto, no período chuvoso de 2009 as concentrações tenderam a aumentar de baixo para cima. Esse aumento foi pronunciado em ambas as margens do corpo aquático, mostrando que a tendência geral desse metal foi de aumento das concentrações em direção a superfície. Tendências pronunciadas de aumentos de concentração em direção a superfície, tanto no centro quanto nas margens, em todos os períodos estudados, também foram observadas para o Zn.

No período chuvoso de 2009 os metais Fe e Mn apresentaram comportamentos semelhantes entre si e diferentes dos demais períodos. Suas concentrações foram mais elevadas da superfície do sedimento até cerca de 15 cm e na região de 25 a 35 cm de profundidade. Entretanto, foram menores na região central do perfil, isto é, no intervalo de 15 a 25 cm de profundidade. Essa redução na região central pode ser decorrente da difusão de Fe e Mn para as camadas superficiais e profundas, já que na região central, onde há condições subóxicas, uma fração desses metais se encontra na forma dissolvida. Nas regiões próximas da superfície e do fundo do perfil esses metais são aprisionados na forma de óxihidróxidos e sulfetos, respectivamente, o que leva ao aumento de suas concentrações no sedimento (LOUREIRO et al., 2009).

Considerando que os sedimentos atuam como um registro histórico da qualidade de um corpo hídrico no momento da deposição de partículas (DI LEONARDO et al., 2006; DI LEONARDO et al., 2009; NGUYEN et al., 2009), pode-se afirmar que, de acordo com o observado em CAPRP, houve um aumento do aporte de Zn e Cu para este corpo aquático ao longo dos anos, pois suas concentrações aumentaram em direção à superfície em alguns perfis. Entretanto, a distribuição dos metais no sedimento foi bastante heterogênea, apresentando variações tanto verticais quanto horizontais. Os coeficientes de variação (CV)

calculados para cada metal em cada profundidade do perfil variaram de 3 a 72% para Ni, de 12 a 56% para Cr, de 8 a 49% para Cu, de 11 a 62% para Cd, de 18 a 84% para Zn e de 17 a 49% para Pb dentro de todo o perfil de profundidade. Tais variações podem ser esperadas devido ao caráter intermediário do corpo aquático entre ambiente lântico e lótico. Devido ao fluxo da água nesses ambientes podem ocorrer perturbações no sedimento que justificam a variabilidade no comportamento tanto vertical quanto horizontal.

A Tabela 13 mostra os coeficientes de correlação de Pearson entre os metais, granulometria e teor de matéria orgânica nos sedimentos de CAPRP, considerando apenas os períodos de amostragem de 2010. A partir disso é possível verificar as relações entre as variáveis. Pode ser observado que houve correlações positivas e significativas entre a maioria dos elementos entre si (com exceção do Zn) e dos mesmos com Fe, Mn e matéria orgânica. Além disso, Cr, Ni, Fe e Mn estiveram bem correlacionados com a porcentagem de argila, e Cr, Ni, Pb, Fe e Mn apresentaram correlações positivas fortes com a porcentagem de silte. Por outro lado, todos os metais tiveram fortes correlações negativas com o teor de areia. Essas informações revelam a associação dos metais com os oxihidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica bem como uma maior afinidade pelas frações finas do sedimento, mostrando que esses substratos geoquímicos e a granulometria possuem um papel importante na acumulação e distribuição de Cr, Ni, Pb, Fe e Mn em CAPRP. A maior afinidade dos metais pelas frações finas consiste da elevada superfície específica das partículas de argila e silte em relação à areia e ao forte poder sortivo das mesmas.

Como consequência das correlações dos metais entre si, pode-se afirmar que todos os elementos avaliados possuem origens comuns, provavelmente de fontes naturais (DEVESSE-REY et al. 2011). Já com relação ao Zn, a inexistência de correlações com os demais metais sugere que o Zn possui origem diferente (DEVESSE-REY et al. 2011). Desse modo, postula-se que o Zn tenha origem antrópica em CAPRP e a forte correlação entre esse metal e o teor de matéria orgânica indica que sua acumulação e distribuição no sedimento está associada à esta fase geoquímica. A origem antrópica desse metal pode estar relacionada ao aumento do desenvolvimento e da urbanização de São José do Rio Preto. Aumentos de Zn e Cu em perfis de sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas, no Rio de Janeiro, também foram encontrados por Loureiro e colaboradores (2009), e tais aumentos foram associados ao aumento da ocupação urbana, já que a área de estudo em questão não é industrializada. Entretanto, como já mencionado, a presença de pequenas metalúrgicas na região de São José do Rio Preto também pode ter ocasionado esses aumentos.

**Tabela 13.** Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de CAPRP em todo o período estudado.

Elemento	[Cr]	[Cu]	[Pb]	[Ni]	[Zn]	[Fe]	[Mn]	[Al]	[K]	% argila	% silte	% areia	% MO
Cr	1,00												
Cu	<b>0,71</b>	1,00											
Pb	<b>0,87</b>	<b>0,76</b>	1,00										
Ni	<b>0,91</b>	<b>0,76</b>	<b>0,80</b>	1,00									
Zn	0,46	<b>0,70</b>	0,61	0,39	1,00								
Fe	<b>0,93</b>	<b>0,67</b>	<b>0,86</b>	<b>0,89</b>	0,41	1,00							
Mn	<b>0,86</b>	0,54	<b>0,76</b>	<b>0,84</b>	0,34	<b>0,90</b>	1,00						
Al	<b>0,64</b>	<b>0,63</b>	0,42	<b>0,80</b>	0,21	<b>0,64</b>	<b>0,66</b>	1,00					
K	<b>0,87</b>	<b>0,82</b>	<b>0,86</b>	<b>0,90</b>	0,55	<b>0,88</b>	<b>0,82</b>	<b>0,66</b>	1,00				
% argila	<b>0,65</b>	0,17	0,50	<b>0,65</b>	0,27	<b>0,71</b>	<b>0,68</b>	0,50	0,42	1,00			
% silte	<b>0,79</b>	0,45	<b>0,68</b>	<b>0,77</b>	0,54	<b>0,81</b>	<b>0,72</b>	0,50	<b>0,64</b>	<b>0,78</b>	1,00		
% areia	<b>-0,78</b>	-0,38	<b>-0,66</b>	<b>-0,76</b>	-0,48	<b>-0,82</b>	<b>-0,73</b>	-0,50	<b>-0,61</b>	<b>-0,88</b>	<b>-0,98</b>	1,00	
% MO	<b>0,84</b>	<b>0,66</b>	<b>0,81</b>	<b>0,86</b>	<b>0,72</b>	<b>0,77</b>	<b>0,68</b>	0,54	<b>0,81</b>	<b>0,69</b>	<b>0,79</b>	<b>-0,80</b>	1,00

Valores em destaque foram significativos ao nível de 0,01.

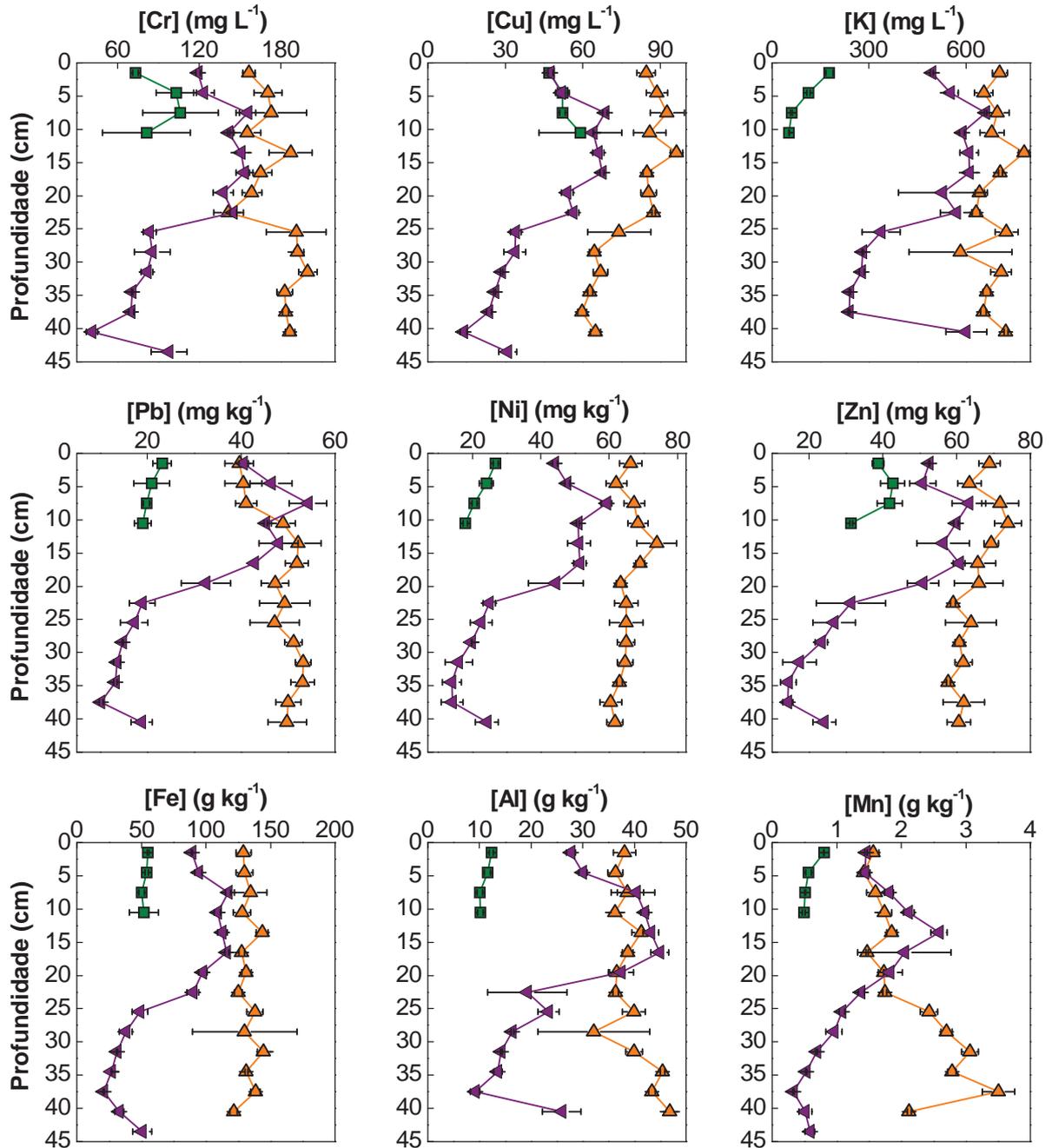
Conforme apresentado na Figura 10, em RTURARG houve diferenças bastante pronunciadas nas concentrações dos metais entre os períodos e posições de amostragem. No centro do corpo aquático no período chuvoso de 2010 as concentrações foram sempre menores em relação às margens nos períodos chuvoso e seco e, nos diferentes períodos amostrados as margens apresentaram comportamentos verticais ligeiramente diferentes, nos quais alguns metais apresentaram tendências de aumentos em direção à superfície mais pronunciados do que outros.

A margem esquerda no período chuvoso de 2010 mostrou perfis de Pb, Ni, Fe, Al e K praticamente constantes com a profundidade, enquanto que Cu e Zn tendeu a aumentar em direção à superfície e Cr e Mn tenderam a diminuir nessa mesma direção. Já no período de seca o comportamento foi mais homogêneo entre os metais, com tendências de aumentos em direção à superfície, sendo esse aumento, mais visível nas profundidades entre 20 e 25 cm. Devido à grande variabilidade espacial e as diferenças nas tendências com a profundidade, em RTURARG não foi possível inferir alterações históricas nos níveis de metais.

Nesse local de amostragem as concentrações dos metais não foram correlacionadas com o teor de matéria orgânica, como mostra a Tabela 14. No entanto, os elementos Fe, Mn, Al e K foram correlacionados positivamente com os teores de argila e silte e negativamente com o teor de areia, o que mostra grande participação dos oxihidróxidos de Fe e Mn nas frações finas do sedimento e a associação de Al e K à essas frações. A existência de correlações positivas entre Cr, Cu e os teores de argila mostra que eles se acumulam nos sedimentos principalmente por adsorção nessas partículas. Por outro lado, Pb, Ni, Cu e Zn foram bem correlacionados entre si e com Fe, embora Cu e Zn tenham apresentados correlações fracas com Fe ( $r = 0,59$  para Cu-Fe e  $r = 0,58$  para Zn-Fe). Esses resultados demonstram que as partículas de óxidos de Fe são bons transportadores desses metais para o compartimento sedimentar, controlando a sua distribuição. Além disso, as correlações entre Ni, Cu, Zn e Pb sugerem que os mesmos possuem origens comuns, provavelmente geológicas.

Em contrapartida, o K apresentou evidências de aporte por origem antrópica, pois não apresentou correlações com nenhum outro metal, apenas com os teores de silte, argila e matéria orgânica. Uma das possíveis fontes de K em RTURARG é a prática da fertirrigação nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar, as quais são encontradas em abundância nas adjacências de um grande trecho desse corpo aquático. Como RTURARG possui uma correnteza relativamente forte nesses trechos, grande parte do material particulado é

transportado das áreas de plantio de cana-de-açúcar para o local de amostragem em RTURARG, onde as partículas se depositam devido ao represamento.



**Figura 10.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de RTURARG no período chuvoso de 2010 (no qual: -■- centro; -▲- margem esquerda) e na margem esquerda no período de seca de 2010 (-◄-).

**Tabela 14.** Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de RTURARG em todo o período estudado.

Elemento	[Cr]	[Cu]	[Pb]	[Ni]	[Zn]	[Fe]	[Mn]	[Al]	[K]	% argila	% silte	% areia	% MO
Cr	1,00												
Cu	<b>0,82</b>	1,00											
Pb	0,52	<b>0,79</b>	1,00										
Ni	0,41	<b>0,73</b>	<b>0,95</b>	1,00									
Zn	0,54	<b>0,75</b>	<b>0,92</b>	<b>0,95</b>	1,00								
Fe	0,31	0,59	<b>0,68</b>	<b>0,60</b>	0,58	1,00							
Mn	<b>0,79</b>	0,53	0,22	0,05	0,23	0,14	1,00						
Al	<b>0,76</b>	<b>0,69</b>	0,34	0,15	0,27	0,50	<b>0,80</b>	1,00					
K	-0,08	-0,16	-0,18	-0,18	-0,24	-0,04	-0,12	0,04	1,00				
% argila	<b>0,75</b>	<b>0,68</b>	0,54	0,30	0,38	<b>0,87</b>	<b>0,79</b>	<b>0,86</b>	<b>0,79</b>	1,00			
% silte	0,42	0,31	0,23	-0,10	-0,03	<b>0,66</b>	<b>0,71</b>	<b>0,76</b>	<b>0,79</b>	<b>0,83</b>	1,00		
% areia	<b>-0,53</b>	-0,42	-0,32	-0,01	-0,08	<b>-0,74</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,82</b>	<b>-0,90</b>	<b>-0,99</b>	1,00	
% MO	-0,08	-0,13	-0,19	-0,39	-0,40	0,19	0,24	0,31	<b>0,61</b>	<b>0,77</b>	<b>0,78</b>	<b>-0,82</b>	1,00

Valores em destaque foram significativos ao nível de 0,01.

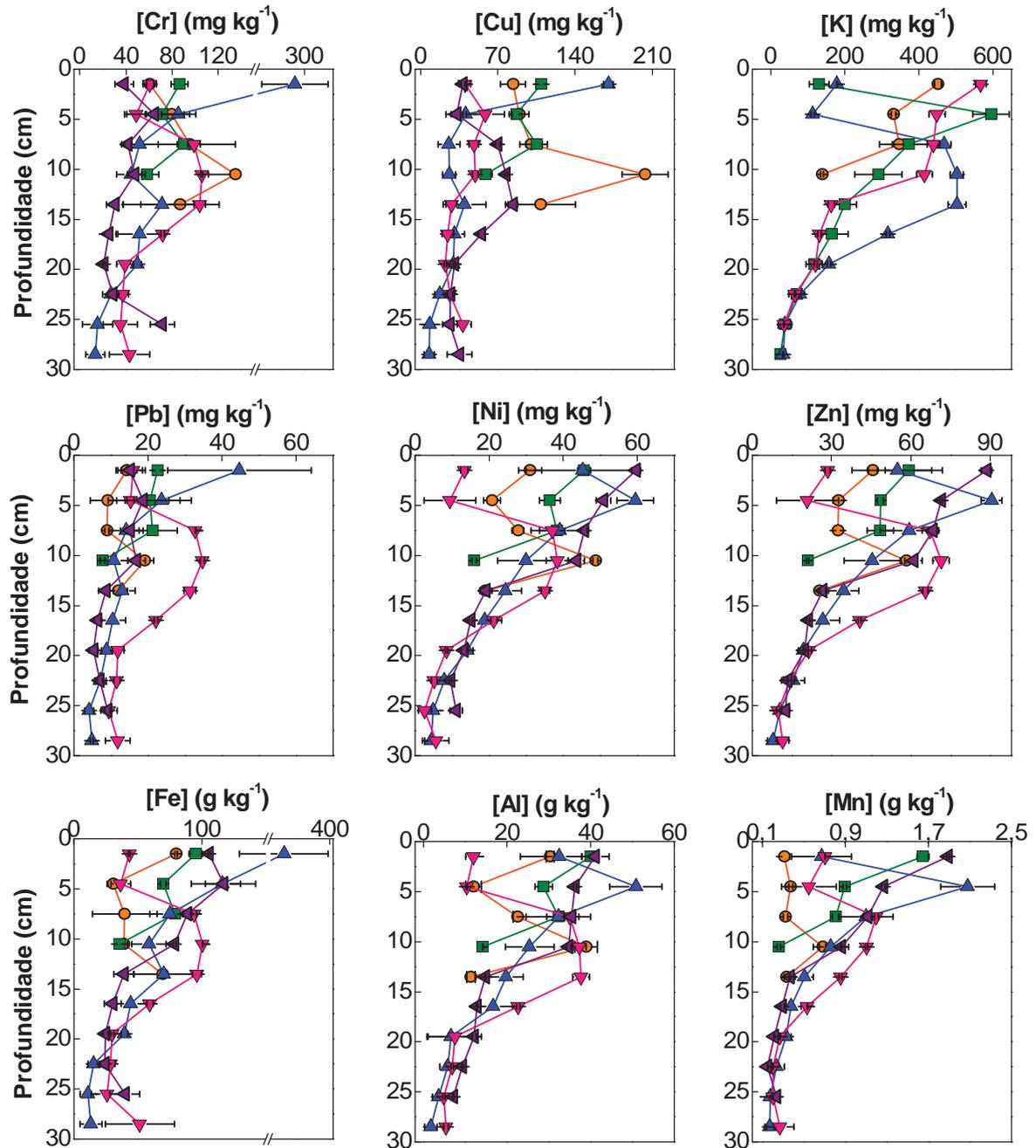
A Figura 11 mostra os perfis verticais dos metais no sedimento de RGRANDE também nos períodos chuvosos em 2009 e 2010 e de seca em 2010, sendo que neste último período o esquema de amostragem foi o mesmo daquele realizado em CAPRP, ou seja, foram coletadas amostras no centro e nas margens do corpo aquático. A ordem de abundância dos metais nesse corpo aquático foi  $K > Fe > Al > Mn > Zn = Cr = Cu > Ni > Pb$ . Ao contrário de CAPRP, as concentrações não variaram pronunciadamente de um período de amostragem para outro, situando-se dentro da faixa obtida na totalidade dos períodos estudados e nas diferentes posições de amostragem.

Os CV calculados para cada profundidade do sedimento e para cada metal nos diferentes períodos e posições de amostragem em RGRANDE variaram de 17 a 94% para Cr, de 16 a 89% para Cu, de 31 a 63% para Pb, de 17 a 70% para Ni e de 6 a 53% para Zn dentro da coluna sedimentar. Esses resultados mostram que houve heterogeneidade nas concentrações dos metais entre as camadas nos diferentes períodos e posições de amostragem, o que é reflexo das diferenças ocorridas nos comportamentos verticais, assim como observado em CAPRP.

No período chuvoso em 2009, os perfis dos metais não permitiram visualizações de tendências por serem curtos e devido às concentrações terem sido muito variáveis. Na margem direita (período de seca em 2010) as concentrações aumentaram de baixo para cima e, em seguida, decresceram nas camadas superficiais (até 4,5 cm abaixo da superfície). Na margem esquerda e centro no período de seca e no centro no período chuvoso em 2010, houve uma tendência contínua de aumento das concentrações em direção à superfície, embora alguns metais tenham diminuído na primeira camada na margem esquerda. Apesar dessas variações nos comportamentos, observa-se que em todas as amostragens realizadas em 2010 houve uma tendência geral de redução das concentrações de todos os metais em direção às regiões mais profundas do perfil, sendo que em todos os perfis as concentrações convergiram para valores próximos, porém diferentes para cada metal estudado.

Esse comportamento é típico de um ambiente lântico e tais valores, portanto, podem ser próximos dos valores de *background* desse local de amostragem. Essa suposição é fundamentada pelo fato de que o local de amostragem RGRANDE é uma extensa área de represamento para geração de energia hidroelétrica e de que seus sedimentos, em grande parte do represamento, são compostos, atualmente, por solos alagados. Portanto, a região de fundo do perfil, onde as concentrações são menores do que nas demais camadas, podem corresponder a camadas de solo cuja concentração de metais reflete as condições anteriores ao represamento. Isso é reforçado pelos menores teores de matéria orgânica existentes nas

camadas mais profundas em relação à superfície, o que determina, portanto, uma menor influência das mudanças ocorridas recentemente no corpo aquático.



**Figura 11.** Perfis verticais dos metais Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Al e Mn nos sedimentos de RGRANDE nos períodos chuvosos de 2009 (-○-) e 2010 (-■-) e período de seca de 2010 (no qual: -▲- centro; -▼- margem direita; -◄- margem esquerda).

Considerando que as concentrações de metais nas regiões de fundo do perfil são próximas daquelas de *background*, pode-se afirmar que em RGRANDE houve um aumento do aporte de Cr, Cu, K, Ni, Pb e Zn ao longo dos anos, pois em todos os períodos e posições de amostragem, suas concentrações aumentaram em direção à superfície. Comportamento semelhante foi obtido por Tang e colaboradores (2010) no lago Chaohu, na China.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre os metais e as características físico-química dos sedimentos de RGRANDE, apresentados na Tabela 15, mostram que não houve correlações entre os metais e a granulometria dos sedimentos o que indica que nesse local de amostragem esse fator não influencia nas concentrações de metais. Por outro lado, com exceção do Cu e K, todos os metais apresentaram correlações positivas significativas com o teor de matéria orgânica e, incluindo o Cu, com as concentrações de Fe no sedimento. Portanto, nesse corpo aquático, os metais estão associados preferencialmente às partículas de oxihidróxidos de Fe e à matéria orgânica e ambos influenciam no controle da acumulação de metais nos sedimentos.

Já para o Cr as correlações positivas com o teor de areia e matéria orgânica e correlações negativas significativas com o teor de silte revela que este metal esteve associado à fração mais grossa do sedimento, contrariamente ao observado para os demais metais.

Diferentemente dos outros metais, K apresentou correlações positivas apenas com Ni e Zn, Mn e Al. A ausência de correlação com os demais metais sugere um comportamento diferente para o K em relação aos outros elementos, o que implica que o K seja proveniente de fontes antrópicas. Por outro lado, os demais metais possuem origem natural, seguindo o mesmo comportamento de RTURARG.

De maneira geral, o comportamento apresentado pelos perfis de metais, em conjunto com a análise de correlação de Pearson sugere que, em RGRANDE, embora não se tenha dados de datação dos sedimentos da área de estudo, pode-se postular que o aumento das concentrações dos metais Fe, Mn, Al, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ocorreu após o represamento de RGRANDE, pois com a redução da correnteza das águas houve uma intensificação da deposição de partículas, tornando as concentrações de metais mais elevadas nas camadas mais superficiais dos sedimentos. Esse aumento pode ter sido decorrente, não só do aumento de deposição de partículas provenientes de RGRANDE como também daquelas oriundas do seu principal afluente, o rio Turvo, o qual transporta grande quantidade de partículas suspensas e deságua em RGRANDE a montante do local de amostragem. Como previamente mencionado, o rio Turvo é um rio de forte correnteza em grande parte do seu trecho e possui uma grande extensão ao longo da bacia hidrográfica. Consequentemente, as partículas transportadas por

ele e que chegam até RGRANDE podem ser advindas de outras partes da BHTG, refletindo o impacto não só das adjacências de RGRANDE como também de outras regiões com diferentes tipos de uso do solo e padrões de urbanização. O comportamento similar do K tanto em RGRANDE quanto em RTURARG corrobora com essa informação, indicando que em ambos os corpos aquáticos os metais possuem a mesma origem, ou seja, antrópica e decorrente do plantio de cana-de-açúcar para K e, natural para os demais elementos.

Comparando-se os níveis de metais encontrados nos testemunhos de sedimentos nos três locais de amostragem represados, as concentrações predominantemente mais elevadas em CAPRP em relação à RTURARG e RGRANDE podem estar associadas ao teor de frações finas de sedimento ligeiramente maior no primeiro, já que nesse local a granulometria é um dos fatores físicos que influenciam na retenção e distribuição de metais.

**Tabela 15.** Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para os metais, granulometria e teor de matéria orgânica (MO) das amostras de sedimento de RGRANDE em todo o período estudado.

Elemento	[Cr]	[Cu]	[Pb]	[Ni]	[Zn]	[Fe]	[Mn]	[Al]	[K]	% argila	% silte	% areia	% MO
Cr	1,00												
Cu	<b>0,89</b>	1,00											
Pb	<b>0,85</b>	<b>0,83</b>	1,00										
Ni	0,43	0,53	<b>0,64</b>	1,00									
Zn	0,39	0,46	<b>0,68</b>	<b>0,97</b>	1,00								
Fe	<b>0,87</b>	<b>0,80</b>	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>0,71</b>	1,00							
Mn	0,25	0,35	0,55	<b>0,91</b>	<b>0,93</b>	<b>0,60</b>	1,00						
Al	0,44	0,54	<b>0,70</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,73</b>	<b>0,91</b>	1,00					
K	0,12	0,04	0,47	<b>0,70</b>	<b>0,82</b>	0,45	<b>0,71</b>	<b>0,74</b>	1,00				
% argila	-0,22	-0,08	-0,09	-0,18	-0,22	-0,19	0,07	-0,16	-0,45	1,00			
% silte	<b>-0,63</b>	-0,51	-0,40	-0,58	-0,58	-0,56	-0,39	-0,54	-0,13	0,52	1,00		
% areia	<b>0,60</b>	0,47	0,38	0,56	0,56	0,54	0,34	0,52	0,18	<b>-0,63</b>	<b>-0,99</b>	1,00	
% MO	<b>0,68</b>	0,55	<b>0,82</b>	<b>0,80</b>	<b>0,82</b>	<b>0,75</b>	<b>0,78</b>	<b>0,82</b>	0,41	-0,26	-0,44	0,45	1,00

Valores em destaque são significativos ao nível de 0,01.

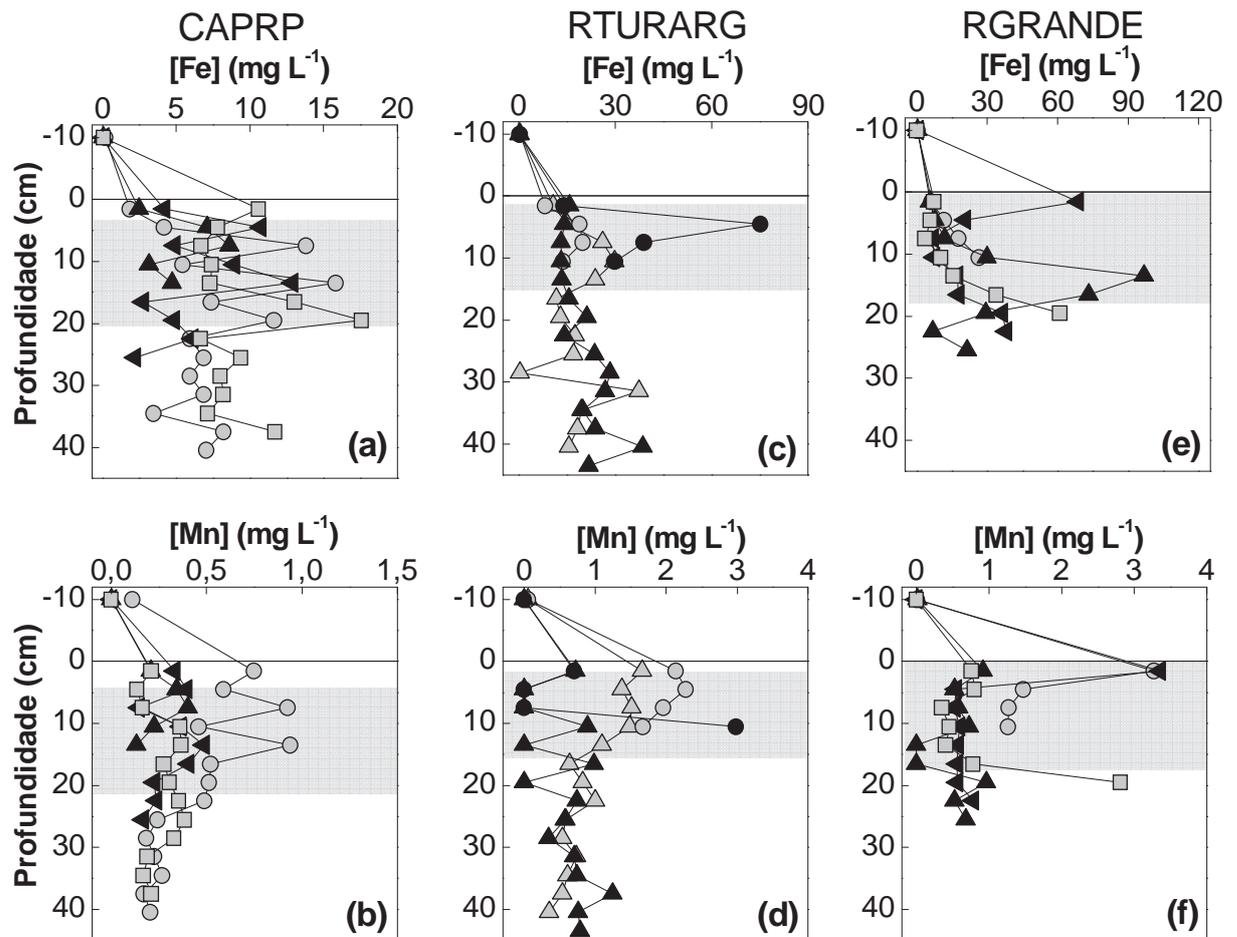
## **5.4. Estimativa dos fluxos difusivos na interface sedimento-água**

### **5.4.1. Perfil redox dos sedimentos**

Os fluxos difusivos são influenciados pela geoquímica redox e pelos processos diagenéticos que ocorrem nos sedimentos (SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009). Conseqüentemente, a avaliação desses processos é imprescindível para uma melhor interpretação dos fluxos difusivos. Para investigar a influência das condições redox no perfil vertical de metais na água intersticial, é feita a identificação da redoximorfologia dos sedimentos por meio de indicadores do estado redox. Devido à sensibilidade às mudanças nas condições redox, os indicadores mais utilizados são os metais Fe e Mn dissolvidos na água intersticial. (CAETANO et al., 2007; MAN et al., 2004; METZGER et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990; SOTO-JIMÉNEZ; PÁEZ-OSUNA, 2008). Dessa maneira, os perfis desses metais dissolvidos na água intersticial foram utilizados para inferir a redoximorfologia dos sedimentos da BHTG.

De acordo com Froelich e colaboradores (1978), concentrações baixas de Fe e Mn dissolvidos na água intersticial das camadas de topo representam a camada óxida do sedimento, na qual grande parte desses metais está na sua fase sólida oxidada formando partículas de óxihidróxidos de Fe e Mn. Picos de concentração desses metais dissolvidos, geralmente em camadas abaixo da camada óxida, ocorrem devido à condições subóxicas, que fornece condições à dissolução redutiva dos óxihidróxidos de Fe e Mn disponibilizando-o na água intersticial. Reduções nas concentrações de Fe dissolvido nas camadas de fundo (anóxicas) ocorrem devido à precipitação com sulfetos.

Como ilustrado na Figura 12, nos três corpos aquáticos estudados as concentrações de Fe e Mn não mostraram variações sazonais pronunciadas, o que sugere uma reciclagem rápida dentro da camada bentônica que mascara os efeitos de variação de temperatura e entrada de matéria orgânica (CAETANO et al., 2007). Observa-se também que os corpos aquáticos da BHTG apresentaram, na maioria das vezes, picos de subsuperfície de Fe e Mn, realçados pela coloração cinza na figura, os quais representaram as camadas subóxicas, com exceção de RTURARG (margem esquerda) no período de seca e RGRANDE no centro nos dois períodos estudados. A profundidade e espessura das camadas subóxicas foram variáveis de acordo com a posição da coleta dentro do corpo aquático (centro e margens) e com o período de amostragem.



**Figura 12.** Perfis de Fe e Mn dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP, RTURARG e RGRANDE em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso de 2010, onde para CAPRP e RGRANDE: -○- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito; para RTURARG: -○- período chuvoso centro; -▲- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo. As faixas em cinza realçam as camadas subóxicas.

De acordo com os perfis de concentração de Fe e Mn dissolvidos em CAPRP (Figura 12a,b), as camadas óxidas tiveram profundidades de até 7,5 cm já que baixas concentrações foram encontradas, exceto no período de seca no centro, onde foi de até 13 cm, indicando uma maior penetração de oxigênio no centro do corpo aquático neste período. No período chuvoso houve uma camada subóxida de 6 cm de espessura, com os picos de Fe ocorrendo entre 7,5 e 19,5 cm e de Mn entre 7,5 e 13,5 cm de profundidade. No período de seca, na margem esquerda, essa camada foi mais fina (cerca de 3 cm de espessura), com picos de Fe ( $8,64 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Mn ( $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 7,5 cm e na margem direita foi mais grossa (9 cm de espessura), sendo localizada entre 4,5 e 13,5 cm, de acordo com os picos de Fe ( $12,87 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Mn ( $0,48 \text{ mg L}^{-1}$ ) encontrados nessa região. No centro de CAPRP no período de seca, a camada subóxida teve cerca de 4 cm de espessura de acordo com o perfil de Fe, porém foi

mais profunda com pico ocorrendo em 19,5 cm ( $17,58 \text{ mg L}^{-1}$ ). Este foi situado entre 16,5 e 20 cm de profundidade, sendo que as concentrações de Mn embora não apresentassem picos, aumentaram entre 10,5 e 25,5 cm, confirmando a existência da zona subóxida.

Embora os testemunhos menos profundos coletados em RTURARG tenham dificultado a interpretação dos dados, a identificação das zonas redox foi possível a partir dos dados dos perfis mais longos. No período de seca, na margem esquerda de RTURARG os perfis de Fe e Mn (Figura 12c,d) não apresentaram picos e a concentração de Fe aumentou a partir de 20 cm. No entanto, no centro (períodos chuvoso e de seca) e na margem esquerda (período chuvoso) a zona óxida pode ter sido limitada aos primeiros centímetros de topo, já que a zona subóxida localizou-se nas primeiras camadas de sedimento. Na margem esquerda no período chuvoso essa zona subóxida teve cerca de 13 cm de espessura, com picos de Fe ocorrendo entre 4,5 e 13,5 cm e de Mn entre 1,5 e 10,5 cm, porém, no centro no período de seca, essa camada foi limitada a 3 cm de espessura levando em conta o perfil de Fe, com um pico 4,5 cm ( $75,28 \text{ mg L}^{-1}$ ). Embora o perfil de Fe no centro no período de seca tenha tido um pico em 4,5 cm, indicando a existência de uma zona subóxida, os perfis de Mn (no lado esquerdo e centro) e de Fe na margem esquerda, todos no período de seca, tiveram comportamento diferente dos obtidos no período chuvoso. O perfil de Fe na margem esquerda (período de seca) de RTURARG foi constante até 16 cm e os de Mn tiveram concentrações oscilantes entre 0,002 e  $0,89 \text{ mg L}^{-1}$  tanto na margem quanto no centro. Quando comparado aos perfis do período chuvoso, o comportamento observado indica uma ausência de zona subóxida, pois as concentrações nas camadas de topo são menores do que as da região subóxida no período chuvoso e próximas no fundo do perfil. Isso pode indicar uma menor oxigenação na margem esquerda em relação ao centro do corpo aquático no período de seca.

Os perfis de Fe de RGRANDE (Figura 12e) no centro do corpo aquático nos períodos de seca e chuvoso mostraram aumentos das concentrações com a profundidade e ausência de picos. Porém, os perfis de Mn (Figura 12f) no centro de ambos os períodos citados revelaram a existência de uma camada subóxida fina ao redor de 1,5 cm de profundidade, camada esta que foi encontrada na mesma profundidade na margem direita de RGRANDE no período de seca, com pico de Fe ( $68,75 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Mn ( $3,35 \text{ mg L}^{-1}$ ) ocorrendo em 1,5 cm de profundidade. Diferentemente da margem direita e centro, na margem esquerda de RGRANDE no período de seca a zona subóxida foi mais profunda e mais espessa (9 cm de espessura), ocorrendo entre 10,5 e 19,5 cm de acordo com as concentrações de Fe, embora o pico de Mn tenha ocorrido em 1,5 cm.

De acordo com esses dados, observa-se que as camadas subóxicas de RGRANDE foram na maioria das vezes mais finas e mais próximas da interface do que RTURARG, sendo que este apresentou camadas subóxicas mais finas e próximas à interface do que CAPRP. A partir disso, pode ser definido que as camadas óxicas dos sedimentos são mais espessas em CAPRP, seguida de RTURARG e por último RGRANDE. Esse comportamento pode ser devido à pequena profundidade de CAPRP (de 0,5 a 3,0 m) em relação aos demais corpos aquáticos (de 25 a 100 m), o que propicia ausência de estratificação de (OD) na coluna d'água (MELO et al., 2009) e pode aumentar oxigenação do sedimento. Já nos corpos aquáticos mais profundos a estratificação de OD é mais comum (MOGOLLÓN; BIFANO, 1996) e a oxigenação do sedimento pode ser menor. Um comportamento geral que pode ser observado nos rios da BHTG aqui estudados se refere à ocorrência de picos de Mn acima dos picos de Fe. Esse comportamento também foi observado por outros autores (METZGER et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009) e é atribuído ao fato de que a redução dos óxidos de Mn ocorre antes da redução dos óxihidróxidos de Fe durante a oxidação da matéria orgânica em condições de depleção de oxigênio (FROELICH et al., 1978).

Na maioria dos perfis observa-se que abaixo das camadas subóxicas as concentrações de Fe e Mn tenderam a diminuir ou se mantiveram constantes até o final do perfil. Isso pode ser provavelmente devido à precipitação de Fe com sulfetos, formando pirita, e adsorção do Mn à estas partículas (ALVAREZ IGLESIAS; RUBIO, 2008; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009). No entanto, esse comportamento não é observado em RGRANDE no centro no período de seca e chuvoso e em RTURARG no período de seca, pois as concentrações aumentaram com a profundidade, como já comentado. Aumentos da concentração de Fe com a profundidade pode indicar ausência de sulfetos no sedimento para imobilizar o metal, deixando-o dissolvido na água intersticial (CAETANO et al., 2007). No entanto, essa hipótese não pode ser confirmada, já que não se tem dados disponíveis de concentrações de sulfetos nos sedimentos estudados. Vale destacar que as diferenças observadas nos perfis de metais dos sedimentos coletados em RTURARG e RGRANDE podem estar associadas ao fato de se tratar de represamentos onde as margens direita e esquerda apresentam profundidades que variam de 15 – 50 m e a região central apresentar profundidade de até 100 m, no canal principal do corpo aquático. Neste contexto, por um lado os represamentos são relativamente jovens (aproximadamente 45 anos), além do tipo de uso e ocupação do solo diferir entre as margens direita e esquerda. No caso de RGRANDE a margem direita refere-se ao estado de Minas Gerais cujo uso do solo refere-se a pastagens e a esquerda ao estado de São Paulo, onde o cultivo de cana-de-açúcar e culturas temporárias são predominantes.

### 3.5.1. Perfis verticais de metais na água intersticial

Como pode ser observado nas Figuras 13 a 17 e nas Tabelas 16 e 17, as concentrações de todos os metais na água intersticial foram sempre maiores do que na interface sedimento-água e coluna d'água, indicando um enriquecimento na água intersticial. Por outro lado, as diferenças entre as concentrações na interface sedimento-água e coluna d'água foram variáveis entre os metais avaliados, entre os locais de amostragem e dentro do próprio corpo aquático. Entretanto, alguns metais/semimetais apresentaram um mesmo comportamento com maior frequência em todos os locais de amostragem. Esse é o caso de Cu, Cr, K e As, cujas concentrações foram semelhantes na interface e na coluna d'água, e os metais Pb, Fe, Al e Ba, os quais apresentaram concentrações ligeiramente maiores na interface com relação à coluna d'água. Exceções desse comportamento foram observadas em CAPRP para Ba, que foi semelhante na interface e coluna d'água, e Al e Fe, que foram maiores na coluna d'água.

**Tabela 16.** Concentração dos metais As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas águas superficiais dos cinco locais de amostragem pertencentes à BHTG no período chuvoso de 2010.

Local de amostragem	As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CONAMA 357	10	100	700	1	50	9
NRP	<0,61	13,84	67,82	<0,08	0,13	1,07
CAPRP	<0,61	51,22	73,98	<0,08	0,39	1,69
PORTUR	<0,61	477,56	67,85	<0,08	1,38	1,94
RTURARG	<0,61	47,73	25,19	<0,08	0,22	2,26
RGRANDE	<0,61	51,95	23,93	<0,08	0,06	1,87
	Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Sb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CONAMA 357	0,3	100	25	10	5	180
NRP	1,55	33,0	<0,20	<0,56	<0,14	1,20
CAPRP	1,21	110	0,79	<0,56	<0,14	2,04
PORTUR	*	399	0,48	<0,56	<0,14	2,01
RTURARG	0,47	7,83	<0,20	<0,56	0,26	1,87
RGRANDE	0,57	6,59	0,24	<0,56	<0,14	0,31

\*Não determinado;

Com relação à concentração de metais nas águas superficiais, observa-se que apenas Fe e Mn excederam os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 357/05 para rios de classe 2.

Os perfis dos metais estudados foram ora semelhantes aos de Fe e/ou Mn, ora constantes com a profundidade, ou seja, não apresentaram um padrão definido. Essa variação no comportamento ocorreu tanto entre os corpos aquáticos da BHTG quanto nas diferentes posições de coleta dentro de um mesmo corpo hídrico, o que indica heterogeneidade das características e dos processos que ocorrem nos sedimentos e que influenciam na distribuição vertical dos metais na água intersticial. Dessa maneira, para facilitar a discussão neste tópico, esta será dividida por corpo aquático, e na discussão de cada um deles os metais serão agrupados baseado na semelhança de comportamentos.

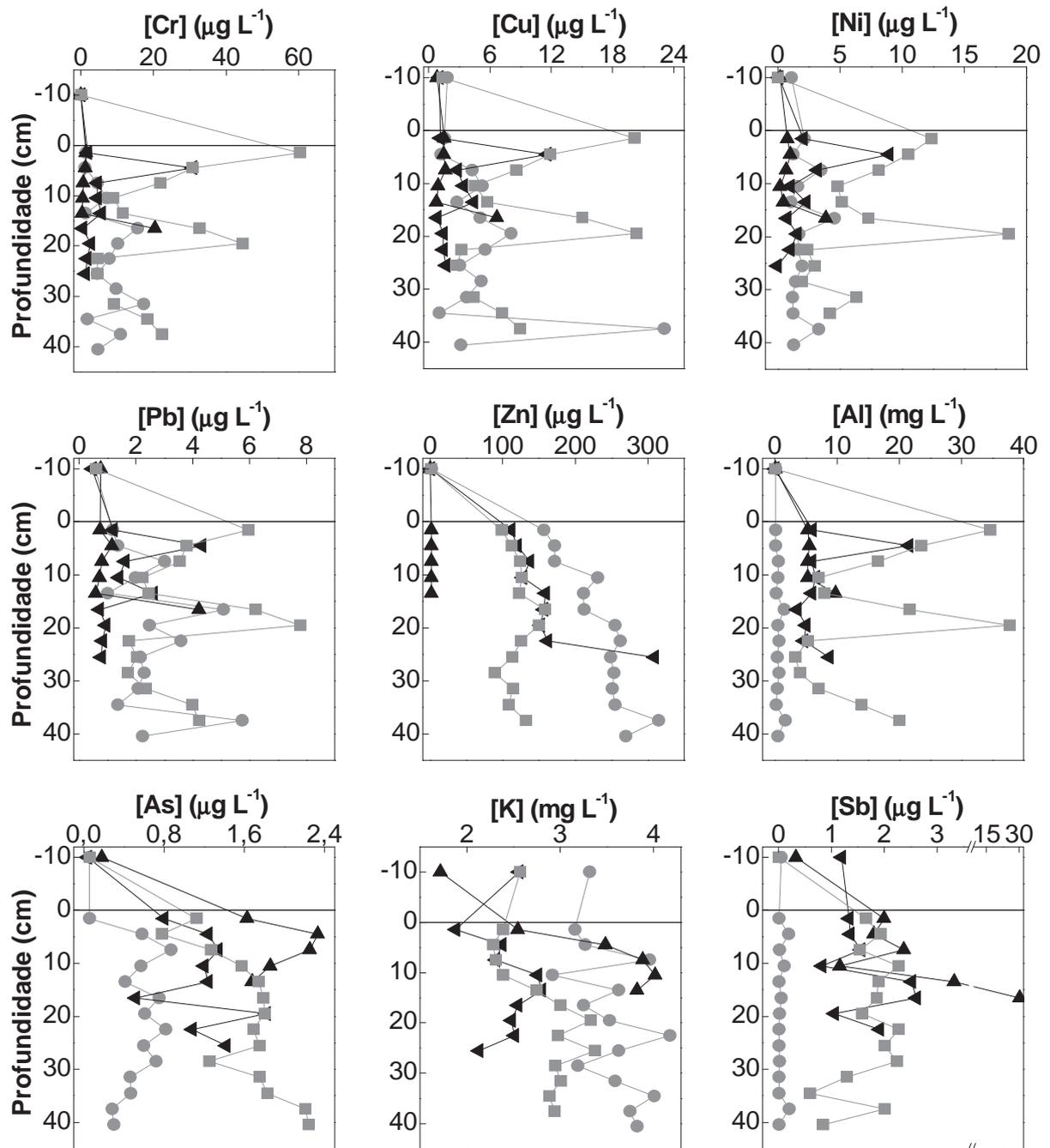
**Tabela 17.** Concentração dos metais As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas águas superficiais dos cinco locais de amostragem pertencentes à BHTG no período de seca de 2010.

<b>Local de amostragem</b>	<b>As</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Al</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Ba</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Cd</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Cr</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Cu</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CONAMA 357	10	100	700	1	50	9
NRP	<0,61	50,62	84,84	<0,08	<0,04	1,70
CAPRP	<0,61	87,78	89,53	<0,08	<0,04	1,54
PORTUR	<0,61	11,27	73,57	<0,08	<0,04	0,49
RTURARG	<0,61	0,06	24,94	<0,08	<0,04	1,73
RGRANDE	<0,61	59,18	24,15	<0,08	<0,04	1,34
	<b>Fe</b> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<b>Mn</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Ni</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Pb</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Sb</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<b>Zn</b> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CONAMA 357	0,3	100	25	10	5	180
NRP	0,09	59,1	<0,20	<0,56	<0,14	2,13
CAPRP	0,79	51,64	0,80	<0,56	0,45	1,75
PORTUR	0,05	0,79	<0,20	<0,56	0,93	0,17
RTURARG	0,09	4,82	<0,20	<0,56	1,10	0,62
RGRANDE	0,09	4,81	<0,20	<0,56	<0,14	0,25

A Figura 13 mostra os perfis de Al, Ni, Pb, Cr e Cu nas estações seca e úmida no centro e nas margens de CAPRP. As concentrações desses metais na água intersticial desse corpo aquático não foram discrepantes de um período do ano para outro, apenas ligeiramente maiores no período de seca no centro do rio, com exceção do Al, que foi cerca de 4 a 480 vezes maior no período de seca. Este metal no período chuvoso apresentou concentrações crescentes com a profundidade. No entanto, na margem direita no período de seca seu comportamento foi semelhante ao dos metais Ni, Cu, Cr e Pb no período chuvoso (centro) e no período de seca na margem direita do corpo aquático, os quais apresentaram baixas concentrações nas camadas de topo, correspondentes às zonas óxidas, e concentrações máximas nas camadas coincidentes com a zona subóxida.

No período chuvoso em CAPRP os valores máximos de Cr, Cu, Ni e Pb ocorreram em duas profundidades: em 7,5 e 13,5 cm para Ni ( $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Pb ( $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 10,5 e 13,5 cm para Cu ( $5,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Cr ( $15,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) e no período de seca, no lado direito, os valores máximos ocorreram em 4,5 cm e em 13,5 cm, sendo que os comportamentos verticais dos metais foram muito semelhantes aos de Fe nesta posição de coleta. O Al apresentou valores máximos apenas em 4,5 cm profundidade. No centro (período de seca) os valores máximos de todos os metais discutidos neste parágrafo ocorreram na camada subóxida (19,5 cm).

Em alguns trabalhos os autores relataram que as partículas de óxihidróxidos de Fe e Mn são os principais seqüestradores de metais (por adsorção ou co-precipitação) nas camadas óxidas dos sedimentos, sendo responsáveis pela redução da concentração dos metais na água intersticial (ÁLVAREZ-IGLESIAS; RUBIO, 2008; COUTURE et al., 2010; SOTO-JIMÉNEZ; PÁEZ-OSUNA, 2008). Nas camadas subóxidas a dissolução redutiva dos óxihidróxidos de Fe e Mn libera os metais associados à essas partículas, disponibilizando-os na água intersticial (CAETANO et al., 2007, SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990). Dessa maneira, pode-se supor que os aumentos de concentrações de metais coincidentes com os picos de Fe e Mn observados em CAPRP no período chuvoso e no lado direito no período de seca sejam devido à dissolução redutiva de óxihidróxidos de Fe e Mn na camada subóxida. A medida que os metais liberados na camada óxida se difundem para cima no sedimento, podem ser seqüestrados/imobilizados pelas partículas de Fe e Mn (COUTURE et al., 2010), o que causa redução das suas concentrações nas camadas óxidas. Essa observação está de acordo com aquelas encontradas por outros autores (CAETANO et al., 2007, CHEEVAPORN et al., 1995; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009).



**Figura 13.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso de 2010, onde para CAPRP: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito.

No centro (período de seca) houve um enriquecimento das concentrações de todos os metais nas camadas superficiais (Al: 34,6 mg L<sup>-1</sup>; Cr: 60,3 µg L<sup>-1</sup>; Cu: 20,2 µg L<sup>-1</sup>; Ni: 12,36 µg L<sup>-1</sup>; Pb: 5,9 µg L<sup>-1</sup>), as quais diminuíram até 10,5 cm e formaram um pico secundário em 19,5 cm na camada subóxida. Embora o Fe tenha tido um comportamento semelhante à esse, suas concentrações foram muito menores do que as da camada óxida, o que não ocorreu para

os demais metais e, além disso, o perfil de Mn não teve esse comportamento. Esse tipo de comportamento sugere que as concentrações elevadas dos metais nas camadas de topo podem estar relacionadas com a degradação de matéria orgânica recente contendo esses metais nas camadas óxidas (SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990; WIDERLUND, 1996). No entanto, essa afirmação é contraditória aos comportamentos observados no período chuvoso e no lado direito no período de seca, quando foram observadas baixas concentrações de metais na superfície.

Nas zonas anóxicas de CAPRP as concentrações dos metais diminuíram, o que de acordo com alguns trabalhos indica precipitação dos mesmos com sulfetos ou imobilização por adsorção à pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o que reduz disponibilidade de metais dissolvidos na água intersticial (ALVAREZ IGLEZIAS; RUBIO, 2008; HUERTA-DIAZ et al., 1998; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009; SHAW et al., 1990; SOTO-JIMÉNEZ; PÁEZ-OSUNA, 2008). Com relação ao lado esquerdo (período de seca), os metais estudados não apresentaram perfis de profundidade semelhantes aos de Fe e Mn e suas concentrações foram praticamente constantes com a profundidade e quase negligíveis, apresentando comportamento diferente dos demais perfis de CAPRP. Diferenças na forma dos perfis de metais na água intersticial dentro de um mesmo corpo aquático podem ocorrer pelo fato de que a mobilidade dos metais na água intersticial depende de diversos fatores e interações complexas dentro da coluna sedimentar, as quais incluem as diferenças nas características físicas e químicas dos sedimentos (tais como pH, condições redox, precipitação/redissolução com óxidos de Fe e Mn, sulfetos, carbonatos, outras fases mineralógicas e associação à fração residual), além da presença de microorganismos (LESVEN et al., 2010; POINT et al., 2007; SOTO-JIMÉNEZ; PÁEZ-OSUNA, 2008). Levando em conta que essas características dificilmente são homogêneas em todo o corpo aquático, como já evidenciado anteriormente, as diferenças entre os perfis de metais refletem a heterogeneidade horizontal das características dos sedimentos e dos processos responsáveis pela distribuição dos metais na água intersticial dentro do corpo aquático (HUERTA-DIAZ et al., 1998). Além disso, deve-se levar em conta a presença de compostos orgânicos dissolvidos na água intersticial, como as substâncias húmicas, cuja capacidade de complexação com metais é conhecida (MELO, 2010), o que pode manter os metais em solução em todo o perfil ou apenas em camadas de sedimento mais profundas onde concentrações de metais elevadas não são esperadas (CHARRIAU et al., 2011).

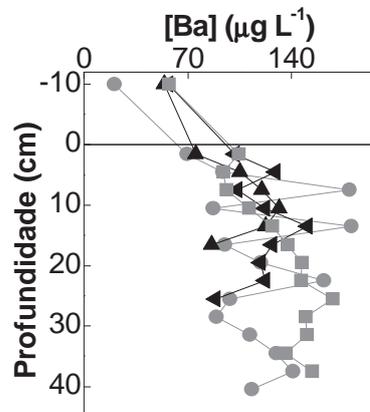
Embora tenham ocorrido diferenças entre os perfis de Al, Cr, Cu, Ni e Pb e os de Fe e Mn no lado esquerdo de CAPRP e, no centro no período chuvoso as semelhanças entre os

perfis dos metais com Fe e Mn não fossem muito pronunciadas, no centro e lado direito, ambos no período de seca, a existência de correlações fortes entre Al, Ni, Pb, Cu e Cr e o metal Fe ( $r^2$  variando de 0,66 a 0,85 no centro e de 0,58 a 0,77 no lado direito) e ausência de correlação entre os referidos metais e Mn ( $r^2$  variando de -0,54 a 0,04 no centro e de 0,37 a 0,54 no lado direito) sugerem que a mobilidade dos metais supracitados nos sedimentos desse corpo aquático pode ter sido controlada pela geoquímica do Fe e, conseqüentemente, pelas condições redox do meio (MCKEE et al., 1986). A existência de máximos de subsuperfície de Al, Ni, Pb, Cu e Cr coincidentes com os picos de Fe corrobora com essa afirmação.

Em CAPRP os perfis dos metais Zn e K, e dos semimetais As e Sb não foram semelhantes aos de Fe ou aos de Mn como Al, Ni, Pb, Cu e Cr (Figura 13). Pelo contrário, esses elementos não apresentaram um comportamento definido e suas concentrações aumentaram até uma determinada profundidade a partir da qual foram constantes ou oscilantes até o final do perfil. Esse comportamento foi observado para As, K e Zn em todas as posições de coleta em ambas os períodos de seca e chuvoso.

No período chuvoso e no lado direito no período de seca as concentrações de Zn, As e K aumentaram até 7,5 cm de profundidade e, abaixo dessa camada, no período chuvoso, mantiveram-se oscilando em torno de  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para As;  $3,5 \text{ mg L}^{-1}$  para K e em torno de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  para Zn. No período de seca no lado esquerdo essas concentrações oscilaram em torno de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  para As;  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  para K e  $130 \mu\text{g L}^{-1}$  para Zn. No período de seca no centro as concentrações de As e K foram constantes até 13,5 cm, onde aumentaram até 19,5 cm, mantendo-se praticamente constantes até o final do perfil. Já na margem direita (período de seca) houve aumentos das concentrações até 4,5 cm e a partir dessa profundidade passaram a decrescer. Diferentemente do Zn, As e K, todos os perfis de Sb foram praticamente constantes com a profundidade, com exceção do lado esquerdo (seca). Os comportamentos previamente descritos estão de acordo com o esperado. O K está naturalmente presente em elevadas concentrações na água intersticial como resultado de quebras de minerais contendo esse elemento, como no feldspato-K e oligoclase (CARMAN; RAHM, 1997). Santos-Echeandia e colaboradores (2009) mencionam que Zn não é um elemento sensível às mudanças redox e Wang e colaboradores (2011) relatam que o Sb geralmente não tem associação favorável com Fe e Mn, o que pode justificar os resultados de CAPRP para esses elementos. No entanto, para As pode-se supor que os fatores que controlam sua mobilidade não são os óxidos de Fe e Mn, ao contrário do comportamento encontrado por outros autores em outros locais (FABIAN et al., 2003; SHAW, 2006; SULLIVAN; ALLER, 1996; WIDERLUND; INGRI, 1995).

Um metal cujo comportamento foi singular em CAPRP foi o Ba. De acordo com estudos prévios, a tendência esperada para o Ba é de um aumento progressivo da sua concentração com a profundidade após a zona subóxida. Isso porque a sua mobilização é governada pela dissolução do mineral barita ( $\text{BaSO}_4$ ). A medida que condições anóxicas passam a ocorrer a dissolução da barita aumenta devido à redução do sulfato a sulfeto, conseqüentemente disponibilizando o Ba na água intersticial (ALOISI et al., 2004; BRUMSACK; GIESKES, 1983; SCHOLZ; NEUMANN, 2007). No período chuvoso e no período de seca nas margens de CAPRP os perfis de Ba foram, ao contrário do esperado, semelhantes aos de Fe, com picos coincidentes na zona subóxida e concentrações menores na zona óxida e anóxida, como mostra a Figura 14. No entanto, no período de seca no centro, as concentrações foram baixas na zona óxida, aumentaram na zona subóxida e mantiveram-se constantes na zona anóxida, assim como o esperado. O comportamento variável do Ba pode estar relacionado tanto a formação de diferentes fases sólidas do mineral barita, com solubilidade distintas, quanto a heterogeneidade dos processos diagenéticos que controlam a sua disponibilização na água intersticial (MCMANUS et al., 1998). Portanto, em CAPRP pode haver uma variabilidade dos processos governando a mobilidade do Ba dentro do corpo aquático, podendo ser tanto controlada pela dissolução/precipitação do Fe quanto da barita.



**Figura 14.** Perfil de Ba dissolvido na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em CAPRP em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -●- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito.

Como ilustra a Figura 15, em RTURARG os perfis de Cu, Cr, Ni, Pb, Al e Sb foram semelhantes aos de Fe e Mn. As concentrações de Cu, Cr, Ni e Pb na água intersticial foram maiores no centro do corpo aquático em relação as margens, sendo que nestas as concentrações foram semelhantes nas duas estações do ano. Isso evidencia que no centro do corpo aquático a remobilização dos metais foi maior do que nas margens, independentemente do período (seco ou chuvoso). Diferentemente, as concentrações de Al e Sb foram mais

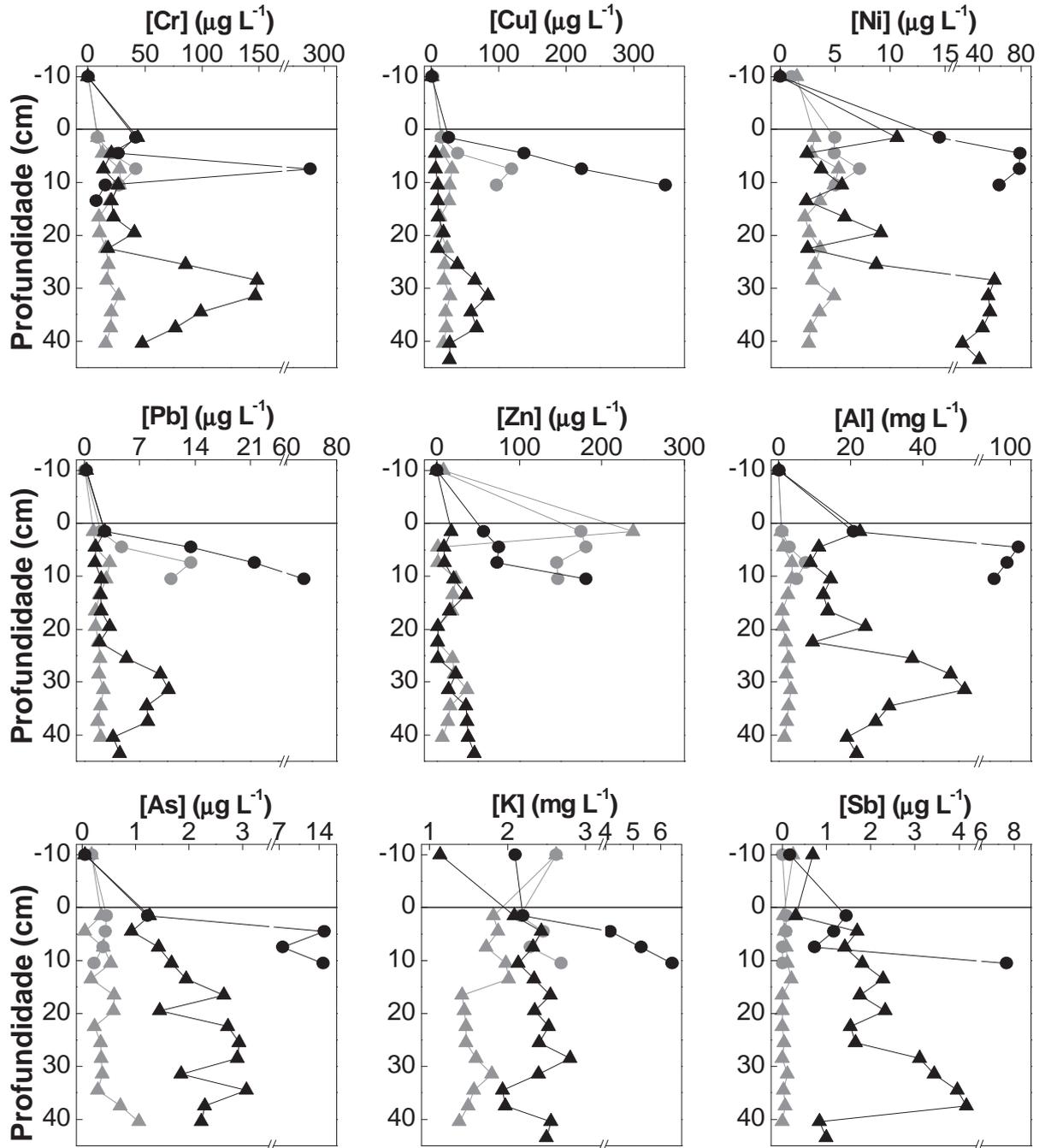
elevadas no período de seca, o que indica maior disponibilização desses metais na água intersticial nesse período, podendo estar relacionada à diferença de temperatura. Apesar de ter sido verificado esse padrão durante o presente estudo, o comportamento espacial e temporal pode ser variável devido aos diversos fatores envolvidos na geoquímica dos sedimentos.

No lado esquerdo de RTURARG no período chuvoso todos os metais anteriormente mencionados, com exceção de Sb, o qual nesse período teve concentrações próximas e muitas vezes abaixo do LD da técnica, apresentaram concentrações máximas na zona subóxida. No centro no período chuvoso, os perfis dos metais também dão indícios de concentrações máximas na zona subóxida, embora esse testemunho seja curto. Os valores máximos de todos os metais (exceto Sb) nos dois perfis do período chuvoso ocorreram em 7,5 cm (no centro Al: 7,56 mg L<sup>-1</sup>; Ni: 5,33; Pb: 3,01 ; Cr: 27,9 e Cu: 30,7 µg L<sup>-1</sup>; no lado esquerdo Al: 3,82 mg L<sup>-1</sup>; Ni: 7,22; Pb: 13,47; Cr: 41,7 e Cu: 1,66 µg L<sup>-1</sup>), coincidentes com os picos de Fe e entre os picos de Mn obtidos nesses dois locais, que foram 4,5 cm no centro e 10,5 cm no lado esquerdo. Desse modo, as maiores concentrações dos metais sugere associação da sua disponibilização na água intersticial com a dissolução redutiva de óxihidróxidos de Fe e Mn. Diferentemente do período chuvoso, os perfis dos seis metais no centro de RTURARG no período de seca apresentaram concentrações constantes até cerca de 22 cm, quando passaram a aumentar, formando picos ao redor de 30 cm. Esses aumentos, também observados no perfil de Fe, sugerem que no local amostrado pode ter havido deficiência de sulfetos, causando precipitação incompleta do Fe (CAETANO et al., 2007) e gerando fase sólida insuficiente para imobilizar os metais. Entretanto, essa afirmação é hipotética como já comentado anteriormente.

Dos elementos que apresentaram perfis semelhantes aos de Fe em RTURARG dois mostraram comportamentos contrários àquele observado em CAPRP. Esse é o caso do Al e o semimetal Sb (Figura 15) que, como comentado anteriormente, geralmente não estão associados com a geoquímica do Fe e Mn. Embora esse seja o comportamento geral, alguns autores encontraram associações de Sb com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (CHEN et al., 2003; WANG et al., 2011), o que indica que, portanto, cada local pode ter um comportamento distinto devido à diferenças físicas, químicas e geológicas. Dessa maneira, pode-se supor que em RTURARG a mobilidade do Al e Sb é controlada pela geoquímica do Fe. No entanto, estudos devem ser conduzidos no sentido de se conhecer a que fase geoquímica esses elementos são preferencialmente associados para investigar seu comportamento.

Os metais cujos perfis não apresentaram semelhanças com os de Fe, indicando que os mesmos não têm seus perfis verticais controlados pela geoquímica do Fe, foram As e K

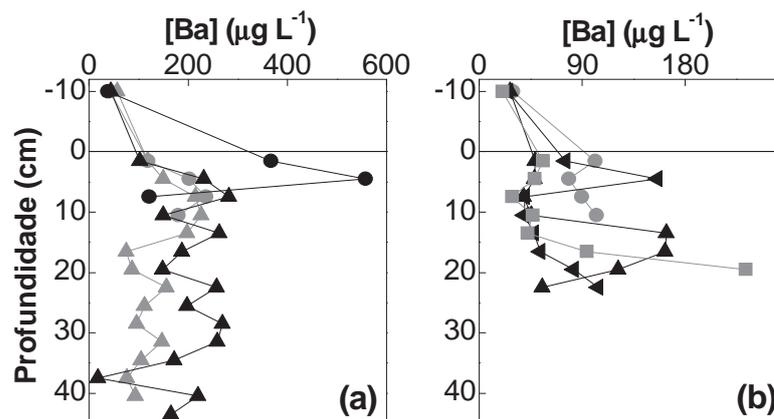
(Figura 15). Esse comportamento também ocorreu em CAPRP e está de acordo com o esperado, como já comentado. As concentrações de As e K foram constantes com a profundidade no período chuvoso em ambas as posições de coleta (entre o 0,61 e 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  para As e entre 1 e 2  $\text{mg L}^{-1}$  para K). No período de seca no lado esquerdo houve uma tendência de aumento da concentração de As com a profundidade, enquanto K foi praticamente constante.



**Figura 15.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RTURARG em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -○- período chuvoso centro; -△- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo.

Como ilustrado na Figura 15 e na Figura 16a, os metais Zn e Ba apresentaram comportamento distinto com relação a posição da coleta e períodos amostrados. Na margem esquerda de RTURARG em ambos os períodos seco e chuvoso, Zn apresentou picos um pouco abaixo da região subóxida, e concentrações baixas nas demais regiões. No centro, entretanto, os perfis de Zn mostraram tanto semelhanças com Fe e Mn (seca) quanto aumentos com a profundidade (período chuvoso). Devido à predominância de perfis parecidos com Fe e Mn, esse metal pode ter sua mobilidade principalmente governada pela dissolução/precipitação de Fe e Mn, ao contrário do observado em CAPRP.

A mesma predominância observada para o Zn também foi encontrada para o Ba, cujo perfil não apresentou tendências de aumentos ou semelhanças com os perfis de Fe e Mn apenas na margem esquerda (período de seca). Portanto, como em CAPRP, o Ba pode ter tido sua distribuição vertical controlada pela geoquímica do Fe e Mn, bem como por outros fatores, o que implica em uma heterogeneidade de processos ocorrendo nos sedimentos, os quais são responsáveis pela variabilidade dos comportamentos observados.



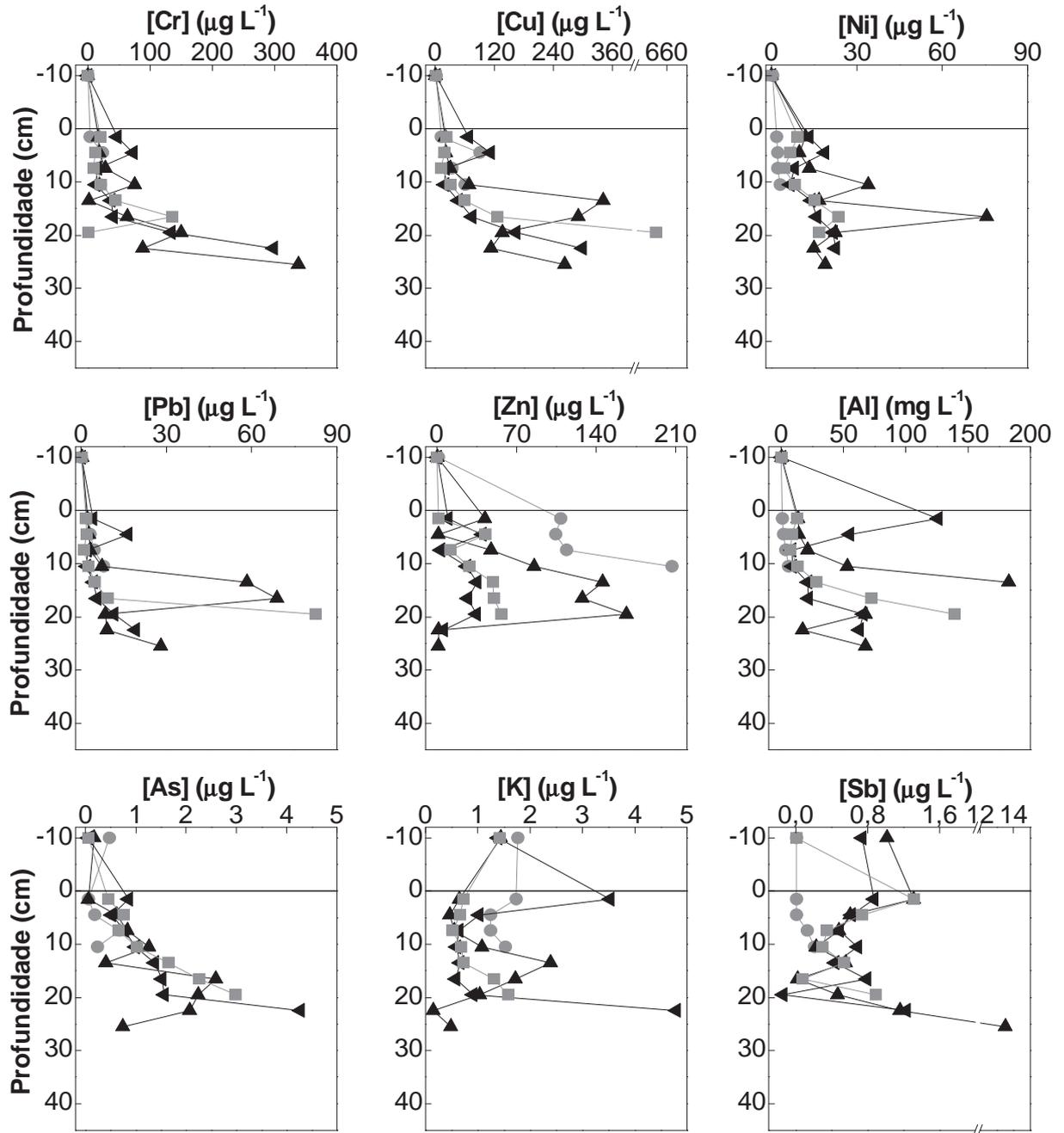
**Figura 16.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RTURARG (a) e RGRANDE (b) em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde para RTURARG: -○- período chuvoso centro; -△- período chuvoso lado esquerdo; -●- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; e para RGRANDE: -○- período chuvoso centro; -■- período de seca centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito.

Assim como em algumas posições de CAPRP e RTURARG, nas margens de RGRANDE (período de seca) foram observados picos de Ba coincidentes ou próximos dos picos de Fe e/ou Mn, como mostra a Figura 16b. No lado direito o pico foi encontrado cerca de 3 cm abaixo dos picos de Fe e Mn e no lado esquerdo na mesma altura que os picos de Fe (de 13,5 a 16,5 cm). Nas demais regiões desses perfis, as concentrações foram relativamente menores. No centro, tanto no período chuvoso quanto no seco as concentrações de Ba foram um pouco maiores na primeira camada, assim como nos perfis de Mn, mantendo-se constantes

com a profundidade e, no centro no período de seca, aumentando novamente até o fim do perfil. Esse aumento ocorreu também nos perfis de Fe, e, portanto, pode não estar relacionado à dissolução de barita em condições redutoras e, devido à semelhança de todos os perfis de Ba com os de Fe/Mn, sugere-se que o mesmo tem sua distribuição vertical controlada pela geoquímica do Fe e Mn, contrariamente ao esperado.

Alguns metais como Zn e As em RGRANDE apresentaram perfis predominantemente diferentes dos de Fe e Mn (Figura 17), assim como em CAPRP. No centro (ambos os períodos estudados) a tendência observada para Zn e As foi um aumento da concentração com a profundidade. Nas margens, também houve aumento de concentração com a profundidade para ambos os elementos. Porém, com exceção do As na margem direita, em 22,5 cm as concentrações decresceram, dando indício de um máximo no intervalo de 13,5 a 19,5 cm de profundidade. Nesse intervalo também ocorreu um pico de Fe no lado esquerdo (período de seca). Portanto, postula-se que os referidos metal e semimetal podem ter diferentes fatores de controle da sua mobilidade na água intersticial, podendo ser governado pela geoquímica do Fe ou não. Como já mencionado, Zn não é um metal sensível as mudanças redox, e neste local, seu comportamento esteve tanto de acordo com o esperado como também foi controlado pela dissolução/precipitação de oxihidróxidos de Fe. No caso do As, sua distribuição vertical tanto em RGRANDE quanto nos demais locais de amostragem, pode não ter sido controlada pela geoquímica do Fe, mostrando que, de acordo com este estudo, na bacia hidrográfica em geral o As não é controlado por este fator e seu comportamento deve ser melhor investigado em estudos futuros.

Em RGRANDE os metais cujo comportamento foi semelhante ao de Fe e/ou Mn foram Al, Cr, Cu, Ni, Pb e K e o semimetal Sb (Figura 17). No centro do corpo aquático, nos períodos chuvoso e de seca, as concentrações de todos os metais mencionados, com exceção do Cu, foram ligeiramente maiores na primeira camada e constantes até 10,5 cm, onde passaram a aumentar até o fim do perfil. Desse modo, não apresentaram camadas de concentrações máximas pronunciadas, semelhantemente ao Fe (Figura 12e). Esse comportamento sugere que a resolução do perfil deveria ser maior para que os picos de Fe e dos demais metais pudessem ser visualizados, já que picos de Mn revelaram a presença de zona subóxida logo na superfície (Figura 12f). Uma exceção desse comportamento foi o Sb, que teve concentrações mais elevadas nas primeiras camadas (de 1,5 a 4,5 cm), coincidentes com os picos de Mn.



**Figura 17.** Perfis dos metais dissolvidos na água intersticial e interface sedimento-água (-10 cm) em RGRANDE em diferentes posições de coleta nos períodos de seca e chuvoso, onde: -●- período chuvoso centro; -■- período seco centro; -▲- período de seca lado esquerdo; -◄- período de seca lado direito.

Na margem esquerda de RGRANDE (período de seca) as concentrações máximas de Al, K, Ni, Pb e Cu ocorreram na região subóxida do sedimento (13,5 cm de profundidade; Figura 17), coincidentes com os picos de Fe. Já Sb apresentou concentrações máximas em 1,5 cm (Figura 17), na mesma camada dos picos de Mn. Na margem direita (período de seca) Cr, Cu, Ni e Pb apresentaram máximos em 4,5 cm de profundidade, situados um pouco abaixo dos picos de Fe e Mn. Nessa mesma posição de coleta, Sb, Al e K apresentaram máximos em

1,5 cm, ou seja, na mesma camada que os picos de Fe e Mn. Dessa maneira, os perfis de ambas as margens sugere mobilização simultânea de Fe, Mn e os demais metais mencionados na água intersticial, o que pode estar relacionado à liberação dos metais durante a dissolução de óxihidróxidos de Fe e Mn na camada subóxida (CAETANO et al., 2007; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009). Concentrações menores observadas após as concentrações máximas, semelhante aos perfis de Fe e Mn, sugerem imobilização dos metais na camada anóxida, provavelmente por adsorção e/ou co-precipitação com a pirita. No entanto, observa-se que após essas camadas de concentrações menores (anóxidas) alguns metais apresentaram um novo aumento nas concentrações de cima para baixo. Esse é o caso do Cr, Cu e Pb, que em ambas as margens (período de seca) apresentaram aumentos das concentrações a partir de 16,5 cm. O metal alcalino K também apresentou esse aumento na margem direita. Entretanto, de acordo com seu comportamento nesse corpo aquático, principalmente nas margens, a mobilidade desse metal, assim como a do Al, parece ser controlada pela geoquímica do Fe e Mn, e não pela quebra de minerais contendo esses metais, como ocorreu em CAPRP (para K e Al) e RTURARG (para K). No centro em ambos os períodos estudados, embora os aumentos de concentração de Al e K com a profundidade fossem esperados, os perfis desses metais foram semelhantes aos de Fe, o que reforça a postulação de que em RGRANDE a disponibilização dos mesmos pode ser controlada pela dissolução/precipitação de óxihidróxidos de Fe.

De acordo com o apresentado anteriormente, em RGRANDE a distribuição vertical dos metais Al, Cr, Cu, K, Ni e Pb e do semimetal Sb na água intersticial parecem ser controlados principalmente pela geoquímica do Fe e Mn. Em RTURARG os metais Al, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb também parecem ser controlados por esses mesmos fatores. No entanto, ausência de picos na região subóxida e aumentos das concentrações com a profundidade, como anteriormente comentado, em RGRANDE (todas as posições de coleta) e na margem esquerda de RTURARG no período chuvoso sugerem que outros fatores e processos possam controlar a mobilidade dos metais nesses sedimentos. Como previamente discutido, os sedimentos de RGRANDE possuem teores de matéria orgânica decrescentes com a profundidade, e provavelmente ausência de sulfetos devido à coloração cinza nas camadas mais profundas. Isso sugere que a mobilidade dos metais nessas camadas não é controlada por esses fatores. Portanto, investigações mais detalhadas acerca da composição dos sedimentos e da água intersticial desse corpo aquático devem ser realizadas para descobrir quais fatores governam o comportamento dos metais na água intersticial.

### 3.5.2. Fluxos difusivos de metais

As estimativas dos fluxos difusivos dos metais Al, Ba, Cr, Cu, K, Ni, Pb e Zn na interface sedimento-água em diferentes posições dentro dos três corpos aquáticos da BHTG estão apresentadas na Tabela 18. Os fluxos de todos os metais nos três rios, com exceção do K, foram positivos, indicando exportação do metal do sedimento para a coluna d'água. A Figura 18 ilustra graficamente os resultados de fluxos difusivos. É possível observar que a maioria dos metais apresentaram fluxos maiores no período seco, indicando uma maior transferência de metais do sedimento para a água nesse período. Uma das exceções desse comportamento é o K em RTURARG, cujo fluxo foi negativo no período úmido, indicando que o sedimento atuou como sumidouro deste metal, e positivo no período seco. Outras exceções referem-se aos metais Ba, K e Zn em RGRANDE e Ba, Cu e Zn em CAPRP, os quais apresentaram fluxos maiores no período úmido. Fluxos maiores no período de seca podem ser esperados já que as concentrações dos metais na interface sedimento-água não mostraram variações pronunciadas com os períodos de amostragem ao mesmo tempo em que concentrações ligeiramente maiores foram encontradas na água intersticial no período de seca em relação ao período úmido. Dessa maneira, é gerado um maior gradiente de concentração entre a água intersticial e interface. Entretanto, deve-se considerar que esses resultados são apenas uma estimativa e que as variações ocorridas nos períodos de seca e chuvoso podem não ser observadas em outras campanhas de amostragem futuras.

Comparando-se os fluxos entre os locais de amostragem estudados, na maioria das vezes os menores fluxos foram encontrados em CAPRP e os maiores foram observados em RGRANDE. Isso significa que, nos períodos estudados, os sedimentos de RGRANDE exportaram maiores quantidades de metais para a coluna d'água do que CAPRP, embora este último sofra maiores impactos antrópicos decorrentes da urbanização, como o lançamento de efluentes industriais e escoamento superficial urbano.

Os fluxos apresentaram alta variabilidade de acordo com as diferentes posições de coleta dentro dos corpos aquáticos. No período úmido, quando foram amostrados sedimentos em três posições nos locais CAPRP e RGRANDE, os fluxos dos metais apresentaram, em ambos os corpos aquáticos, valores de CV em uma faixa que foi de 32 a 121% considerando-se todos os metais investigados. Essa variabilidade reflete a heterogeneidade espacial das características e conseqüentemente dos processos diagenéticos que ocorreram nos sedimentos e águas intersticiais, os quais controlam os fluxos difusivos na interface sedimento-água (SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009).

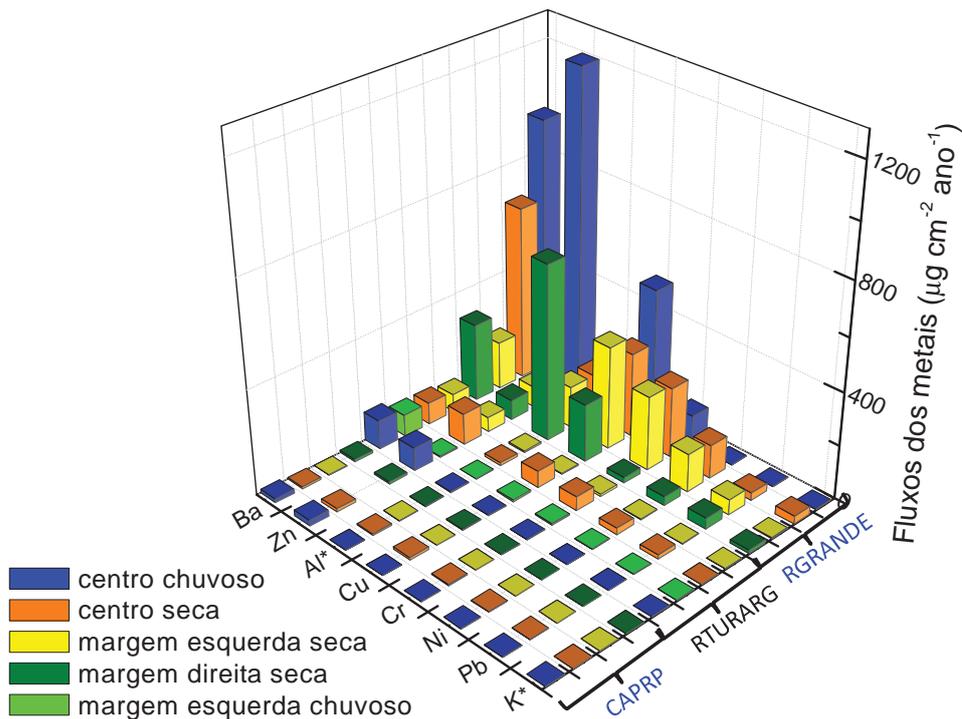
**Tabela 18.** Fluxos de metais dissolvidos na interface sedimento-água nas diferentes posições de coleta (C: Centro; ME: margem esquerda; MD: margem direita) nos locais de amostragem CAPRP, RTURARG e RGRANDE nos períodos de seca e chuvoso.

Local de amostragem	Posição	Período	Fluxo de metal ( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ )							
			Al*	Ba	Cr	Cu	K*	Ni	Pb	Zn
CAPRP	C	Chuvoso	0,0	14,3	0,4	0,2	0,5	0,5	0,3	22,7
	C	Seca	5,2	6,1	3,7	9,7	0,1	2,3	1,4	11,3
	ME	Seca	0,6	1,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,004	**
	MD	Seca	1,7	8,6	1,2	2,6	0,02	0,8	0,5	7,1
RTURARG	C	Chuvoso	3,1	110,1	0,4	1,5	-0,6	0,1	0,2	86,6
	ME	Chuvoso	1,3	84,2	5,1	6,4	-1,1	0,9	0,9	3,3
	C	Seca	10,7	81,4	53,4	63,6	0,0	23,9	15,8	119,9
	ME	Seca	6,9	68,2	9,5	1,4	1,1	2,6	0,8	55,6
RGRANDE	C	Chuvoso	6,0	955	108,2	516,3	-0,9	0,2	0,6	1201
	C	Seca	157,1	663,1	264,9	318,6	-30,4	126,6	30,5	22,8
	ME	Seca	158,9	181,0	280,1	388,9	2,9	145,2	58,3	79,4
	MD	Seca	671,7	295,8	20,1	218,0	-13,5	33,9	41,6	75,7

\*Valores apresentados em  $\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ .

\*\*Concentrações do perfil e água intersticial menor que o LD da técnica.

Em CAPRP, no período de seca, os maiores fluxos foram encontrados no centro do corpo aquático, os menores no lado esquerdo e intermediários no lado direito, com exceção do Ba. Na margem direita e centro de CAPRP as concentrações dos metais na água intersticial foram maiores do que na margem esquerda e os perfis de Cr, Cu, Ni e Pb apresentaram regiões de concentração máxima na zona subóxida, ao passo que na margem esquerda essas regiões não foram tão pronunciadas. Esse comportamento, associado à concentrações homogêneas na interface nas diferentes posições de coleta, gera fortes gradientes de concentração e conseqüentemente um maior potencial de difusão para a coluna d'água. Por esse motivo, no centro e margem direita do corpo aquático houve maior exportação de metais para a coluna d'água do que na margem esquerda.



**Figura 18.** Gráfico dos fluxos de metais na interface sedimento-água de CAPRP, RTURARG e RGRANDE nos períodos chuvoso e seco em diferentes posições dentro do corpo aquático.

Em RTURARG no período de seca todos os metais (Al, Ba Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) apresentaram fluxos maiores no centro do corpo aquático e em ambos os períodos estudados os fluxos de Al, Ba e Zn foram maiores no centro em relação à margem esquerda. Já os fluxos de Cr, Cu, Ni e Pb no período chuvoso foram menores no centro comparado à margem esquerda, diferentemente do observado no período de seca. Essa variação nos fluxos, assim como em CAPRP, tem sua origem nos perfis dos metais na água intersticial, os quais, por sua vez, podem ter sido influenciados por diversos fatores variáveis dentro do corpo aquático.

Os maiores fluxos de metais no período de seca no centro de RTURARG comparados à margem esquerda estão relacionados às maiores concentrações de metais na água intersticial no centro do corpo aquático associado às concentrações homogêneas na interface. Essa afirmação justifica os maiores fluxos de Al, Ba e Zn no centro em ambos os períodos estudados. Entretanto, os fluxos de Cr, Cu, Ni, Pb e K foram menores no centro de RTURARG no período chuvoso embora suas concentrações foram ligeiramente maiores no centro em relação à margem. Um fator que pode explicar esse menor fluxo é a porosidade do sedimento. Ele é levado em conta durante as estimativas dos fluxos, alterando o coeficiente de difusão do metal na diluição infinita. A porosidade do sedimento no período chuvoso foi

menor no centro, o que dificulta, portanto, a difusão do metal para a interface, podendo ter reduzido, conseqüentemente, os valores dos fluxos.

A relação entre os fluxos de Al, Cr, Cu e Ni e seus respectivos perfis verticais na água intersticial em RGRANDE na margem esquerda e centro no período de seca pode ter sido influenciada pela porosidade, assim como em RTURARG. Na margem esquerda a existência de máximos de concentração na região de 10,5 e 13,5 cm, em detrimento da ausência desses máximos no centro indica um maior gradiente de concentração entre sedimento e água na margem esquerda, e, portanto, maiores fluxos. Entretanto, os fluxos de Al, Cr, Cu e Ni tiveram valores próximos nessas posições. A porosidade, que foi maior no centro (0,82) do que na margem esquerda (entre 0,42 a 0,72), pode ter reduzido a difusão dos metais na margem esquerda e aumentado no centro, tornando as estimativas de fluxos semelhantes. Além disso, as profundidades das camadas selecionadas no cálculo dos fluxos foram variáveis de acordo com os máximos de concentração observados, sendo que as mesmas também podem alterar os gradientes e os valores dos fluxos. Para os demais metais em RGRANDE os fluxos foram variáveis entre as posições de coleta. É válido mencionar que RTURARG e RGRANDE são corpos aquáticos represados de grande extensão e que as variações nos fluxos podem ser esperadas, já que os processos diagenéticos nos sedimentos, os quais controlam os fluxos difusivos, podem ser variáveis de um microambiente para outro como resultado da heterogeneidade desse compartimento.

Um dos metais que apresentaram comportamento diferente dos demais foi o K, que em RTURARG e RGRANDE apresentou fluxos negativos em algumas situações. Em RTURARG as concentrações de K na água intersticial foram próximas (com exceção do centro no período de seca) e as concentrações na água intersticial foram maiores no período chuvoso em relação ao período de seca. Esse corpo aquático está situado na área agrícola, rodeado por plantações de cana-de-açúcar a montante do local de coleta, onde a prática da fertirrigação é comum. Durante as chuvas pode ter ocorrido um aumento do aporte de K para o corpo aquático por conta do escoamento superficial agrícola, levando ao aumento nas concentrações desse metal na água superficial. Por esse motivo, as concentrações foram maiores na interface sedimento-água em relação à água intersticial ocasionando um fluxo de K da água para o sedimento. Em RGRANDE, porém, essa relação não foi observada.

A Tabela 19 mostra a faixa dos fluxos difusivos de metais encontrados nos três corpos aquáticos represados da BHTG comparado com os fluxos de ecossistemas aquáticos de diversas regiões do mundo. Observa-se que os valores dos fluxos de Cr e Ni encontrados nos corpos aquáticos da BHTG são maiores do que aqueles encontrados por outros autores em

outras regiões impactadas por atividades industriais, portuárias, lançamento de esgoto doméstico e criação de moluscos. Em CAPRP os fluxos de Cu foram comparáveis com aqueles encontrados no Rio Bang Pakong, o qual é impactado pelo rápido desenvolvimento industrial (CHEEVAPORN et al., 1995), porém foram maiores do que os demais corpos aquáticos apresentados na tabela. O metal Pb apresentou fluxos menores do que outras áreas impactadas, enquanto que os fluxos de Zn foram comparáveis com os encontrados por Ciceri (1992) na Baía de Ansedônia e por Turetta (2005) na lagoa de Veneza, este último, impactado pelo lançamento de esgoto doméstico, resíduos industriais e drenagem agrícola. Os locais de amostragem RTURARG e RGRANDE mostraram fluxos de Cu comparáveis aos encontrados na lagoa Thau (POINT et al., 2007), receptora dos impactos de atividades industriais e portuária, e no rio Odiel (BLASCO et al., 2000) impactado pela criação de moluscos. Diferentemente de CAPRP, os locais RTURARG e RGRANDE apresentaram fluxos de Pb maiores em relação às outras regiões impactadas.

Deve ser considerado, entretanto, que a comparação entre resultados das estimativas de fluxos com aqueles encontrados em outras áreas do mundo podem ter limitações, pois além de serem resultados aproximados, os cálculos dos fluxos podem ter sido realizados de maneira distinta por diferentes autores. Da mesma maneira, também houve diferenças entre os métodos de determinação dos fluxos pelo fato de alguns deles terem sido feitos utilizando experimentos com câmaras e outros utilizando a primeira lei de Fick, como no presente trabalho.

**Tabela 19.** Faixa dos fluxos difusivos de metais expressos em  $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$  nos três corpos aquáticos represados da BHTG e em alguns ecossistemas aquáticos do mundo.

Local	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Referência
CAPRP	0,18-9,7	0,05-3,7	0,09 – 2,3	-0,004-1,4	7,1-22,7	Este trabalho
RTURARG	0,44-53,4	1,4-63,6	0,07-23,9	0,22-15,8	3,3-119	Este trabalho
RGRANDE	20,0-280	218-516	0,15-145	0,62- 58,3	22,8-1201	Este trabalho
Lagoa Thau (França) <sup>a</sup>	nd	-26,6-71,9	nd	-3,8-31,7	nd	Point et al. (2007)
Vigo Ria (Espanha) <sup>b</sup>	nd	-0,001-0,07	-0,009-0,10	-0,03-0,006	-0,02-006	Santos-Echeandia et al. (2009)
Ria Formosa (Portugal)	nd	0,04-0,79	nd	Nd	nd	Caetano et al. (2007)
Rio Bang Pakong (Tailândia) <sup>c</sup>	1,0-1,2	2,1-4,8	0,1-1,1	1,1-2,5	1,5-2,3	Cheevaporn et al. (1995)
Rio Odiel (Espanha) <sup>b</sup>	0,34-0,69	1,3 - 230	nd	Nd	nd	Blasco et al. (2000)
Baía de Cadiz (Espanha) <sup>b</sup>	2,15	-0,03	nd	Nd	nd	Blasco et al. (2000)
Estuário do Rio Kalix (Suécia)	nd	0,18-0,56	nd	Nd	nd	Widerlund (1996)
Estuário do Rio Elbe (Alemanha)	nd	17,5	nd	Nd	nd	Petersen et al. (1995)
Baía de Ansedonia (Itália)	-0,004	-0,05	0,97	-0,77- (-2,9)	3,57-10,0	Ciceri et al. (1992)
Lagoa de Veneza (Itália) <sup>d</sup>	nd	0,16-0,28	nd	Nd	35,95-38,2	Turetta et al. (2005)
Baía de Morekambe (Reino Unido) <sup>d</sup>	nd	0,42-0,53	nd	Nd	nd	Williams et al. (1998)
Baía de São Francisco (EUA)	nd	-0,23-(-0,07)	-0,13-0,86	Nd	0,07 – 16,6	Rivera-Duarte e Flegal (1997)

nd: não determinado.

a: área de criação de moluscos;

b: indústrias e atividade portuária;

c: rápido desenvolvimento industrial;

d: esgoto doméstico, drenagem agrícola e resíduos industriais;

#### **5.4.2. Estimativa da contribuição do sedimento como fonte de metais na coluna d'água**

A partir dos valores de fluxos (Tabela 18) e das concentrações de metais na água superficial (Tabelas 16 e 17) foi calculada a contribuição do sedimento como fonte de metais para as águas de um dos locais estudados (CAPRP). A escolha do local se deve ao fato de o mesmo ser empregado para fins de abastecimento público após tratamento convencional da água. Para isso, a quantidade de metal total exportada do sedimento para a água foi calculada a partir da extrapolação para toda a área da represa do Rio Preto (402.000 m<sup>2</sup>). Assumindo que os sedimentos fossem a única fonte de metais no rio Preto e considerando o volume de água de aproximadamente 804.000 m<sup>3</sup> a concentração do metal na água foi obtida dividindo-se a quantidade exportada pelo volume. Essa concentração calculada foi, então, comparada com as concentrações de metais encontradas na água superficial, tornando possível obter dados de contribuição diária dos sedimentos para as águas de CAPRP (Tabela 20).

Os dados apresentados na Tabela 20 indicam que, se a estimativa de fluxos difusivos de fato ocorra no ambiente aquático, o sedimento seria responsável pela incorporação de 0,19 a 15,24% da concentração de metais na água de CAPRP no período chuvoso e de 0,04 a 7,2% no período de seca. As maiores contribuições dos sedimentos em ambos os períodos estudados foram observadas para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Dentre esses metais, atenção especial deve ser dada ao Zn, pois sua contribuição para as águas foi bastante expressiva em relação aos demais metais. Comparando-se os dados obtidos neste trabalho com a contribuição média diária da deposição atmosférica encontrada por Medeiros (2011) no período de março de 2009 a setembro de 2010 no município de São José do Rio Preto, os fluxos difusivos na interface sedimento-água apresentaram contribuições ligeiramente maiores para a maioria dos elementos. As exceções desse comportamento foram o Al, cuja contribuição atmosférica foi maior do que aquela dos fluxos difusivos no período de seca, e o K, o qual apresentou contribuições atmosféricas de mesma magnitude que as provenientes dos sedimentos nesse período.

**Tabela 20.** Extrapolação da estimativa dos fluxos difusivos na interface sedimento-água para toda a área de CAPRP e comparação com a contribuição atmosférica diária.

Elemento	Contribuição diária dos fluxos (%)		Contribuição atmosférica diária (%) <sup>a</sup>
	Período chuvoso	Período de seca*	
Al	0,23	0,04	0,15
Ba	0,26	0,08	0,01
Cr	0,31	Resultado incoerente	<0,16
Cu	0,80	1,4	0,16
K	0,19	0,04	0,03
Ni	0,87	1,8	0,17
Pb	0,72	2,2	<0,6
Zn	15,24	7,2	1,8

\*Contribuição média calculada a partir dos fluxos das três posições de amostragem;

<sup>a</sup>Medeiros (2011);

- valor não calculado devido às concentrações terem sido inferiores ao LD do método empregado.

Os resultados obtidos demonstram que os sedimentos possuem contribuição apenas levemente maior no aporte de metais para a represa do Rio Preto comparado com a deposição atmosférica. Assim, essa contribuição é ainda pequena em relação àquela oriunda de outras fontes. Como já mencionado, o ponto CAPRP é receptor do aporte de efluentes domésticos e industriais além de sofrer com escoamento superficial da área urbana, o que pode constituir em fontes externas potenciais de metais para o corpo aquático. Desse modo, estudos futuros devem ser conduzidos no sentido de se conhecer a contribuição do escoamento superficial para CAPRP. É importante lembrar que os sedimentos constituem uma fonte potencial de metais para o corpo aquático a longo prazo, pois, como as trocas na interface sedimento-água são controladas por processos difusivos, o metal depositado possui longos tempos de residência no sedimento, sendo liberados lentamente (WILLIAMS, 1998).

Deve ser considerado que no presente trabalho os fluxos difusivos calculados e, conseqüentemente sua contribuição como fonte de metais são superestimados, desde que eles são baseados na concentração máxima do metal na água intersticial do sedimento (camada sub-óxida). Na realidade, menores fluxos podem ocorrer, pois, durante a difusão do metal da camada sub-óxida para a camada óxida os mesmos podem ser reabsorvidos e/ou co-precipitados novamente com partículas de oxihidróxidos de Fe e Mn, o que implica em uma menor exportação de metal para a coluna d'água (WIDERLUND, 1995). Isso também indica que aumentos nas concentrações de metais na fase sólida do sedimento nas camadas

superficiais podem ser devido à difusão ascendente dos metais dissolvidos. Consequentemente, enriquecimentos superficiais podem não ser somente provenientes de processos deposicionais, mas também da contribuição da diagênese do sedimento (CHEEVAPORN, 1995; WIDERLUND, 1995). Embora os fluxos difusivos sejam considerados superestimados, outros processos, tais como a bioturbação e a bioirrigação, podem, igualmente, ocorrer nos sedimentos, contribuindo com o aumento das trocas bêmicas, o que torna, dessa maneira, os fluxos difusivos conservativos quando comparados com tais processos de perturbação (POINT et al., 2007).

## 6. Conclusões

- Os sedimentos da BHTG são classificados, em sua maioria, como areno-siltosos e orgânicos.

- Os sedimentos da BHTG, com exceção do rio Turvo em Olímpia, apresentaram concentrações de metais acima dos níveis limiares de efeitos, o que, de acordo com a CCME, significa que essa matriz pode ou não ocasionar efeitos adversos aos organismos bentônicos. Maior atenção deve ser dada aos metais Cr e Ni na captação de água do Rio Preto, pois suas concentrações excederam os valores de SEL e, Cr e Ni na nascente do Rio Preto, por ter excedido os valores de PEL, embora estudos ecotoxicológicos e biológicos in situ não tenham sido realizados no presente estudo para avaliar os efeitos de tais concentrações sobre a comunidade bentônica.

- O local de amostragem cujo sedimento se mostrou mais impactado foi o ponto de captação de água no Rio Preto, o que esteve relacionado à presença ligeiramente maior de partículas de frações finas em relação aos demais locais, provocando maior retenção de metais. Nesse local, sugere-se que Zn possui origem antrópica, podendo estar relacionada ao crescimento e desenvolvimento urbano de São José do Rio Preto, bem como à presença de metalúrgicas na região. No rio Turvo antes de desaguar no Rio Grande e no Rio Grande, K pode possuir origem antrópica relacionada ao cultivo de cana-de-açúcar na região e no rio Grande os aumentos do aporte de metais ao longo dos anos podem ser associados às fontes naturais e à maior deposição de partículas após o represamento.

- Os sedimentos da BHTG atuaram como fonte de metais (exceto de K) para a coluna d'água em ambos os períodos estudados, sendo que a maior exportação para a água ocorreu, para a maioria dos metais, no período de seca. Variações dos valores de fluxos difusivos ocorreram entre períodos e posições de amostragem e foram influenciadas pela porosidade do sedimento e pela heterogeneidade dos fatores que governaram a mobilidade dos metais na

água intersticial, como a geoquímica do Fe e Mn e, hipoteticamente, a precipitação com sulfetos. Entretanto, a contribuição dos sedimentos para a água ainda é pequena comparada à outras fontes externas.

## 7. Referências Bibliográficas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **NBR 9898**: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, Rio de Janeiro, Jun 1987.

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environment International**, n. 30, p. 1009–1017, 2004.

ALOISI, G.; WALLMANN, K.; BOLLWERK, S. M.; DERKACHEV, A.; BOHRMANN, G.; SUESS, E. The effect of dissolved barium on biogeochemical processes at cold seeps. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 8, p. 1735-1748, 2004.

ÁLVAREZ-IGLESIAS, P. RUBIO, B. The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: Application to the assessment of toxic risk. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p. 973-983, 2008.

ANDREAS, B.; PETER, F.; HERIBERT C. Life at the Oxidic-Anoxic Interface: Microbial Activities and Adaptations. **Microbiol. Rev.**, v. 24, p. 691-710, 2000.

AZCUE, J.M.; ROSA, F.; MUDROCH, A. Distribution of major and trace elements in sediments and porewater of Lake Erie. **J Great Lakes Res**, v. 22, p. 389-402, 1996.

BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010.

BENOIT, J. M.; SHULL, D. H.; HARVEY, R. M.; BEAL, S. B. Effect of Bioirrigation on Sedimento-Water Exchange of Methylmercury in Boston Harbor, Massachusetts. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, p. 3669-3674, 2009.

BERNER, R. A. **Early Diagenesis: A Theoretical Approach**. Princeton University Press, Princeton, 1980.

BLASCO, J.; SÁENZ, V.; GÓMEZ-PARRA, A. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. **The Science of the Total Environment**, v. 247, p. 189-199, 2000.

BRUNSACK, H. J.; GIESKES, J. M. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the gulf of California, Mexico. **Marine Chemistry**, v. 14, p. 89-106, 1983.

BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Table, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 2008, 34 p.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. [S.I]: Wiley Interscience, v. 149, 1998, 250 p.

CAETANO, M.; MADUREIRA, M.-J.; VALE, C. Exchange of Cu and Cd across the sediment-water interface in intertidal mud flats from Ria Formosa (Portugal). **Hydrobiologia**, v. 587, p. 147-155, 2007.

CAMPANHA, M. B.; MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; FERRARESE, R. F. M. S.; TADINI, A. M.; GARBIN, E. V.; BISINOTI, M. C. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no Estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 33, n. 9, 1831-1836, 2010.

CARIGNAN, R.; NRIAGU, J.O. Trace-metal deposition and mobility in the sediments of 2 lakes near Sudbury, Ontario. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, n. 8, p. 1753-1764, 1985.

CARMAN, R.; RAHM, L. Early diagenesis sediments in and chemical characteristics of interstitial and the deep deposition bottoms of the Baltic proper. **Journal of Sea Research**, v. 37, p. 24-47, 1997.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**: Summary tables. Winnipeg, 2002.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Apêndice F – Dados das variáveis de qualidade das águas (Doce, Salobra e Salina) e dos Sedimentos 2010a**. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel\\_aguas\\_int\\_2010/apendices\\_anexos.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel_aguas_int_2010/apendices_anexos.zip)> Acesso em 15 de Janeiro 2012.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Índices de Qualidade das águas, critérios de avaliação da qualidade dos sedimentos e indicador de controle de fontes** – 2009. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel\\_aguas\\_int\\_2009/apendices\\_anexos.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel_aguas_int_2009/apendices_anexos.zip)> Acesso em: 08 de Agosto 2011.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo 2010b. Série Relatórios**. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel\\_aguas\\_int\\_2010/relatorio\\_2010.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel_aguas_int_2010/relatorio_2010.zip)> Acesso em 15 de Janeiro 2012.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2003**. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel\\_aguas\\_int\\_2003/relatorio\\_anual\\_aguas\\_int\\_2003.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Agua/relatorios/rios/rel_aguas_int_2003/relatorio_anual_aguas_int_2003.zip)> Acesso em: 28 de Agosto 2011.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo - 2006**. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/relatorios/rios/rel\\_aguas\\_int\\_2006/relatorio\\_2006.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/relatorios/rios/rel_aguas_int_2006/relatorio_2006.zip)> Acesso em: 28 de Agosto 2011.

CHAPMAN, C. S.; CAPODAGLIO, G.; TURETTA, C.; VAN DEN BERG, C. M. G. Benthic fluxes of copper, complexing ligands and thiol compounds in shallow lagoon water. **Marine Environmental Research**, v. 67, p. 17-24, 2009.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; JANSSEN, C.; PERSOONE, G.; ALLEN, H.E. Ecotoxicology of Metals in Aquatic Sediments: Binding and Release, Bioavailability, Risk Assessment, and Remediation. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, v. 55, n. 10, p. 2221-2243, 1998.

CHARRIAU, A.; LESVEN, L.; GAO, Y.; LEERMAKERS, M.; BAEYENS W.; OUDDANE, B.; BILLON G. Trace metal behavior in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. **Applied Geochemistry**, v. 26, p. 80-90, 2011.

CHEEVAPORN, V.; JACINTO, G. S.; SAN DIEGO-MCGLONE, M. L. Heavy Metal Fluxes in Bang Pakong River Estuary, Thailand: Sedimentary vs Diffusive Fluxes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4-12, p. 290-294, 1995.

CHEN, Y.-W.; DENG, T.-L.; FILELLA, M.; BELZILE, N. Distribution and Early Diagenesis of Antimony Species in Sediments and Porewater of Freshwater Lakes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 1163-1168, 2003.

CHOUDHARY, P.; ROUTH, J.; CHAKRAPANI, G. J. An environmental record of changes in sedimentary organic matter from Lake Sattal in Kumaun Himalayas, India. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 2783-2795, 2009.

CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTIANOS, K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, n. 168, p. 1082-1091, 2009.

CICERI, G.; MARAN, S.; MARTINOTTI, W.; QUEIRAZZA, G. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. **Hydrobiologia**, v. 235/236, p. 501-517, 1992.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 344, de 25 de março de 2004.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>> Acesso em: 15 Maio 2010.

COORDENADORIA ESTADUAL DE DEFESA CIVIL – Governo do Estado de São Paulo. **Meteorologia.** Disponível em: <[http://www.defesacivil.sp.gov.br/v2010/portal\\_defesacivil/conteudo/meteorologia.asp](http://www.defesacivil.sp.gov.br/v2010/portal_defesacivil/conteudo/meteorologia.asp)> Acesso em 14 Dezembro 2010.

CORTECCI, G.; BOSCHETTI T.; DINELLI E., CIDU, R.; PODDAM, F.; DOVERI, M. Geochemistry of trace elements in surface waters of the Arno River Basin, northern Tuscany, Italy. **Applied Geochemistry**, n. 24, p. 1005-1022, 2009.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006

COUTURE, R. M.; GOBEIL, C.; TESSIER, A. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 1238-1255, 2010.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **As Represas Municipais de Abastecimento.** Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=547&sid=41>> Acesso em: 10 de fevereiro 2012.

DESSAI, D. V. G.; NAYAK, G. N.; BASAVAI AH, N. Grain size, geochemistry, magnetic susceptibility: Proxies in identifying sources and factors controlling distribution of metals in a tropical estuary, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, p. 307-318, 2009.

DEVESSA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 253-265, 2011.

DI LEONARDO, R.; TRANCHIDA, G.; BELLANCA, A.; NERI, R. ANGELONE, M.; MAZZOLA, S. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. **Chemosphere**, v. 26, p. 2366-2376, 2006.

DI LEONARDO, R.; VIZZINI, S.; BELLANCA A.; MAZZOLA A. Sedimentary record of anthropogenic contaminants (trace metals and PAHs) and organic matter in a Mediterranean coastal area (Gulf of Palermo, Italy). **Journal of Marine Systems**, n. 78, p. 136–145, 2009.

DIÁRIOWEB – Notícias. Meio ambiente. **Aumenta em 25% a capacidade da Represa.** Disponível em: <[http://www.diarioweb.com.br/noticias/corpo\\_noticia.asp?IdCategoria=166&IdNoticia=105422](http://www.diarioweb.com.br/noticias/corpo_noticia.asp?IdCategoria=166&IdNoticia=105422)> Acesso em: 10 de fevereiro 2012.

DÍAZ-DE-ALBA, M.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; CASANEVA-MARENCO, M. J.; GARCÍA-VARGAS, M. KOSORE, C. M. Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 177-187, 2011.

EGGLETON, J.; THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, p. 973-980.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: 1997.

EPA - Environmental Protection Agency, **Method 2016 - Sediment Sampling**, 1994.

EPA - Environmental Protection Agency. **Method 3050B - Acid digestion of sediments, sluges and soil**, 1996.

ESTEVEZ, F. A.; **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, FINEP, 1998, 575 p.

FABIAN, D.; ZHOU, Z.; WEHRLI, B.; FRIEDL, G. Diagenetic cycling of arsenic in the sediments of eutrophic Baldeggersee, Switzerland. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1497-1506, 2003.

FARAG, A.M.; NIMICK, D.A.; KIMBALL, B.A.; CHURCH, S.E.; HARPER, D.D.; BRUMBAUGH, W.G. Concentrations of Metals in Water, Sediment, Biofilm, Benthic Macroinvertebrates, and Fish in the Boulder River Watershed, Montana, and the Role of Colloids in Metal Uptake. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, n. 52, p. 397-409, 2007.

FICHET, D.; BOWHERV, G.; RADENACA, G.; MIRAMAND, P. Concentration and mobilisation of Cd, Cu, Pb and Zn by meiofauna populations living in harbour sediment: their role in the heavy metal flux from sediment to food web. **The Science of the Total Environment**, v. 243/244, p. 263-272, 1999.

FRANCO-URÍA, A.; LÓPEZ-MATEO, C.; ROCA, E.; FERNÁNDEZ-MARCOS, M. L. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. **Journal of Hazardous Materials**, n. 165, p. 1008-1015, 2009.

FRITZEN, L. B. **Composição, origem e grau de enriquecimento do material orgânico sedimentar no setor norte do sistema estuarino-lagunar do rio Itapocu, SC.** 2007. 114 f. Dissertação (mestrado em geografia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; Avaliação da Composição Química dos Sedimentos do rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTKE, N. A.; HEATH, G. H.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantis: suboxic diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1075-1090, 1978.

GOMES, M. V. T.; COSTA, A. S.; GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. **Química Nova**, v. 33, n. 10, 2088-2092, 2010.

HUERTA-DIAZ, M. A.; TESSIER, A. CARIGNAN, R. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. **Applied Geochemistry**, v. 13, p. 213-233, 1998.

IEA – Instituto de Economia Agrícola. Área e produção dos principais produtos da agropecuária do estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/banco/menu.php>> Acesso em 24 Ago 2010.

KARADEDE-AKIN, H.; ÜNLÜ, E. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. **Environmental Monitoring Assessment**, n. 131, p. 323-337. 2007

KAUSHIK, A.; KANSAL, A.; SANTOSH, MEENA, KUMARI, S.; KAUSHIK C.P. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. **Journal of Hazardous Materials**, n. 164, p. 265-270, 2009.

LERMAN, A. Chemical Exchange across sediment-water interface. **Ann Rev Earth Planet Sci**, v. 6, p. 281-303, 1978.

LESVEN, L.; LOURINO-CABANA, B.; BILLON, G.; RECOURT, P.; OUDDANE, B.; MIKKELSEN, O.; BOUGHRIET, A. On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). **Applied Geochemistry**, v. 25, p. 1361-1373, 2010.

LI, G.; CAO, Z.; LAN, D.; XU, J.; WANG, S.; YIN, W. Spatial variations in grain size distribution and selected metal contents in the Xiamen Bay, China. **Environ Geol**, n. 52, p. 1559-1567, 2007.

LI, Y.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 88, p. 703-714, 1974.

LOUREIRO, D. D.; FERNANDEZ, M. A.; HERMS, F. W.; LACERDA, L. D. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo De Freitas Lagoon, Rio De Janeiro, Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 159, p. 577-588, 2009.

LYONS WB, ARMSTRONG PB, GAUDETTE HE. Trace metal concentrations and fluxes in Bermuda sediments. **Mar Pollut Bull**, v. 14, n. 2, p. 65-68, 1983.

LYONS WB, FITZGERALD WF. Trace metal fluxes to nearshore Long Island Sound Sediments. **Mar Pollut Bull**, v. 11, p. 157-161, 1980.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Exotoxicology**, v. 5, p. 253-278, 1996.

MAN, K.; ZHENG, J.; LEUNG, A. P. K.; LAM, P. K. S.; LAM, M. H.; YEN, Y. Distribution and behavior of trace metals in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland. **Science of the Total Environment**, v. 327, p. 295-314, 2004.

MCKEE, J. D.; WILSON, T. P. LONG, D. T. Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from Large Lakes. **J. Great Lakes Res.**, v. 15, p. 68-83, 1989.

MCMANUS, J.; BERELSON, W.; KLINKHAMMER, G. P.; JOHNSON, K.; COALE, K. H.; ANDERSON, R. F.; KUMAR, N.; BURDIGE, D. J.; HAMMOND D. E.; BRUNSACK, H. J.; MCCORKLE, D. C.; RUSHDI, A. Geochemistry of barium in marine sediments: Implication for its use as a paleoproxy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 21/22, p. 3453-3473, 1998.

MEDEIROS, F. H. **Caracterização da deposição atmosférica e aporte de espécies químicas no principal corpo aquático da cidade de São José do Rio Preto, SP**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.

MELO, C. A. **Caracterização e dinâmica de metais em rios da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2010.

MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; BISINOTI, M.C. Perfil especial e temporal de poluentes nas águas da Represa Municipal de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil. **Quím Nova**, v. 32, n. 6, p. 1436-1441, 2009.

METZGER, E.; SIMONUCCI, C.; VIOLLIER, E.; SARAZIN, G.; PRÉVOT, F.; POULICHET, F. E.; SEIDEL, J.-L.; JÉZÉQUEL, D. Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 72, p. 497-510, 2007.

MEYERS, P. A. Preservation of Elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARY, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MIL-HOMENS, M.; BRANCO, V.; LOPES, C.; VALE C.; ABRANTES F.; BOER W.; VICENTE M. Using Factor Analysis to Characterise Historical Trends of Trace Metal Contamination in a Sediment Core from the Tagus Prodelta, Portugal. **Water, Air, and Soil Pollution**, n. 197, p. 277–287, 2009.

MOGOLLÓN, J. L.; BIFANO, C. Geochemistry and antropogenic inputs of metals in a tropical lake in Venezuela. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 605-616, 1996.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brasil). **The Science of the Total Environment**, v. 266, p. 135-142, 2001.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos, SP: Cubo Multimídia & Propaganda, 2006, 222 p.

NGUYEN, H.L.; BRAUN, M.; SZALOKI, I.; BAEYENS, W; VAN GRIEKEN, R.; LEERMAKERS M. Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran. **Environ Monit Assess**, n. 164, p. 677-689, 2010.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. **Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program**. 1999. Disponível em : <[http://response.restoration.noaa.gov/book\\_shelf/121\\_sedi\\_qual\\_guide.pdf](http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/121_sedi_qual_guide.pdf)> Acesso em: 19 Mai 2010.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. **SQuiRT cards and Screening**. 2010. Disponível em: <[http://response.restoration.noaa.gov/faq\\_topic.php?faq\\_topic\\_id=6#tecpec](http://response.restoration.noaa.gov/faq_topic.php?faq_topic_id=6#tecpec)> Acesso em: 20 Mai 2010.

PACÍFICO, R.; ADAMO, P.; CREMISINI, C.; SPAZIANI, F.; FERRARA, L. A Geochemical Analytical Approach for the Evaluation of Heavy Metal Distribution in Lagoon Sediments. **J Soils Sediments**, v. 7, n. 5, p. 313-325, 2007.

PAKHOMOVA, S. V.; HALL, P. O. J.; KONONETS, M. Y.; ROZANOV, A. G.; TENGBERG, A.; VERSHININ, A. V. Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions. **Marine Chemistry**, v. 107, p. 319-331, 2007.

PARK, J. M.; LEE, J. S.; LEE, J.-U.; CHON, H. T.; JUNG, M. C. Microbial effects on geochemical behavior of arsenic in As-contaminated sediments. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, p. 134-138, 2006.

PETERSEN, K.; KRISTENSEN, E.; BJERREGAARD P. Influence of Bioturbating Animals on Flux of Cadmium into Estuarine Sediment. **Marine Environmental Research**, v. 45, n. 4/5, p. 403-415, 1998.

POINT, D.; MONPERRUS, M.; TESSIER, E.; AMOUROUX, D.; CHAUVAUD, L.; THOUZEAU, G.; JEAN, F.; AMICE, E.; GRALL, J.; LEYNAERT, A.; CLAVIER, J.; DONARD, O. F. X. Biological control of trace metal and organometal benthic flux in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 72, p. 457-471, 2007.

PORTAL RIO PRETO. Disponível em: <[http://www.riopreto.sp.gov.br/PortalGOV/do/subportais\\_Show?c=225](http://www.riopreto.sp.gov.br/PortalGOV/do/subportais_Show?c=225)> Acesso em: 10 de fevereiro 2012.

RIVERA-DUARTE, I; FLEGAL, A. R. Porewater gradients and diffusive benthic fluxes of Co, Ni, Cu, Zn, and Cd in San Francisco Bay. **Croatia Chemica Acta**, v. 70, n. 1, p. 389-417, 1997.

ROUTH, J.; MCDONALD, T. J.; GROSSMAN, E. L. Sedimentary organic matter sources and depositional environment in the Yegua formation (Brazos County, Texas). **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1437-1453, 1999.

SAKELLARI, A.; PLAUSIC, M.; KARAVOLTSOS, S.; DASSENAKIS, M.; SCOULLOS, M. Assesment of copper, cadmium and zinc remobilization in Mediterranean marine coastal sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 91, p. 1-12, 2011.

SANTISTEBAN, J. I.; MEDIAVILLA, R.; LÓPEZ-PAMO, E.; DABRIO, C. J.; ZAPATA, M. B. R.; GARCÍA, M. J. G.; CASTAÑO, S.; MARTÍNEZ-ALFARO, P. E. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? **Journal of Paleolimnology**, v. 32, p. 287-299, 2004.

SANTORO, A.; BLO, G.; MASTROLITTI, S.; FAGIOLI, F. Bioaccumulation of Heavy Metals by Aquatic Macroinvertebrates Along the Basento River in the South of Italy. **Water, Air, and Soil Pollution**, n. 201, p. 19-31, 2009.

SANTOS-ECHEANDIA, J.; PREGO, R.; COBELO-GARCÍA, A.; MILLWARD, G. E. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). **Marine Chemistry**, v. 117, p. 77-87, 2009.

SCHOLZ, F.; NEUMANN, T. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. **Marine Chemistry**, v. 107, p. 516-532, 2007.

SEDNET - European Sediment Research Network, The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management, 2004. Disponível em: <[http://www.sednet.org/download/SedNet\\_strategic\\_paper\\_2004.pdf](http://www.sednet.org/download/SedNet_strategic_paper_2004.pdf)> Acesso em: 02 Fevereiro 2010.

SEZGIN, N.; OZCAN, H. K.; DEMIR, G.; NEMLIOGLU, S.; BAYAT, C. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. **Environment International**, n. 29, p. 979-985, 2003.

SHAW, D. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions. **Engineering Geology**, v. 85, p. 158-164, 2006.

SHAW, T. J.; GIESKES, J. M. JAHNKE, R. A. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 1233-1246, 1990.

SHEPARD, F. P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 24, n. 3, p. 151-158, 1954.

SILVA, M. A. L.; REZENDE, C. E. Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 292, p. 121-128, 2002

SMA – Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA** – 39, de 21 de julho de 2004. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/estadual/resolucoes/2004\\_Res\\_SMA\\_39.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/estadual/resolucoes/2004_Res_SMA_39.pdf) Acesso em: 15 Mai 2010.

SOTO-JIMÉNEZ, M. F.; PÁEZ-OSUNA, F. Diagenetic processes on metals in hypersaline mudflat sediments from a subtropical saltmarsh (SE Gulf of California): Postdepositional mobility and geochemical fractions. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 1202-1217, 2008.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**, São Paulo: Edgar Blucher, 1973, 318 p.

SULLIVAN, K. A.; ALLER, R. C. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 9, p. 1465-1477, 1996.

TANG, W.; SHAN, B.; ZHANG, H.; MAO, Z. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. **Journal of Hazardous Materials**, n. 176, p. 945–951, 2010.

TURETTA, C.; CAPODAGLIO, G.; CAIRNS, W.; RABAR, S.; CESCONE, P. Benthic fluxes of trace metals in the lagoon of Venice. **Microchemical Journal**, v. 79, p. 149-158, 2005.

WANG, X.; HE, M.; XI, J.; LU, X. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. **Microchemical Journal**, v. 97, p. 4-11, 2011.

WANG, Y.; HUANG, K.; LI, C.; MI, H.; LUO, J.; TSAI, P. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. **Atmospheric Environment**, n. 37, p. 4637–4643, 2003.

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium Nitrate – Magnesium nitrate modifier graphite furnace atomic absorption spectrometry Part 2. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 695-701, 1988.

WESTERLUND, S. F. G.; ANDERSON, L. G.; HALL, P. O. J.; IVERFELDT, A.; VAN DER LOEFF, M. M. R.; SUNDBY, B. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 50, p. 1289-1296, 1986.

WIDERLUND, A. Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 41-53, 1996.

WIDERLUND, A.; INGRI, J. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. **Chemical Geology**, v. 125, p. 185-196, 1995.

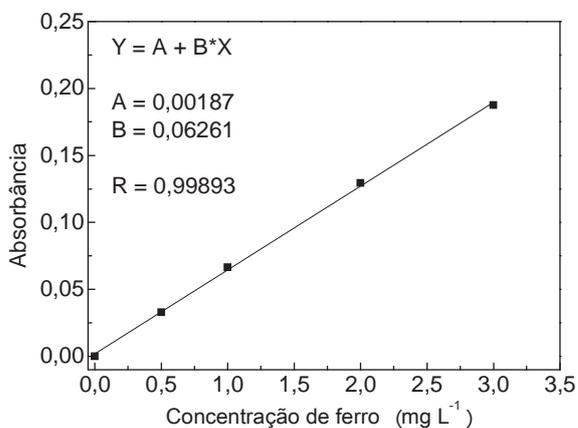
WILLIAMS, M. R.; MILLWARD, G. E.; NIMMO, M. FONES, G. Fluxes of Cu, Pb and Mn to the North-Eastern Irish Sea: the Importance of Sedimental and Atmospheric Inputs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n.5, p. 366-375, 1998.

YI, Y.; WANG, Z.; ZHANG, K.; YU, G.; DUAN, X. Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River. **International Journal of Sediment Research**, n. 23, p. 338-347, 2008.

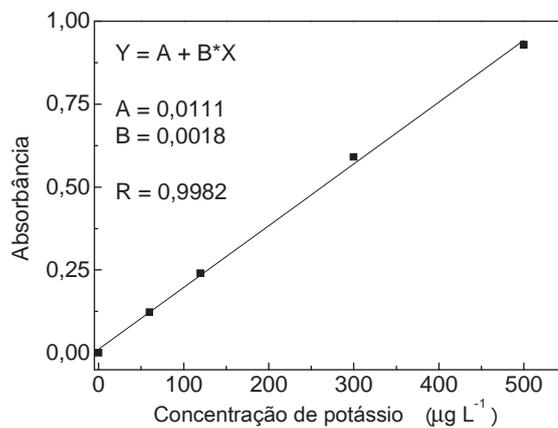
ZHANG, H.; SHAN, B. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze–Huaihe region, China. **Science of the total environment**, n. 399, p. 113-120, 2008.

## ANEXO A

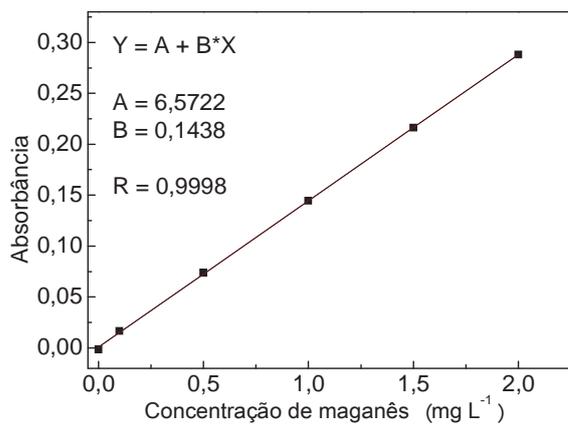
## Curvas analíticas utilizadas na determinação de metais por FAAS e GFAAS.



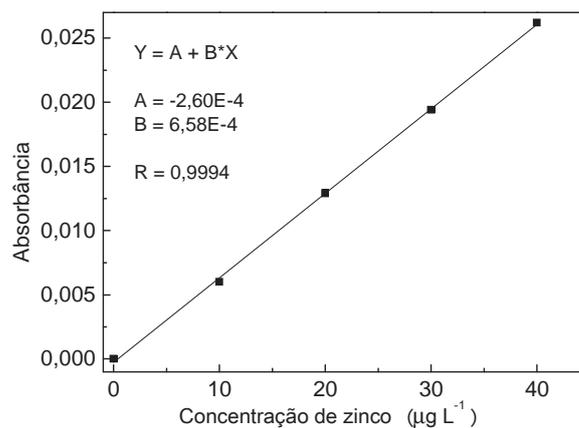
(a)



(b)

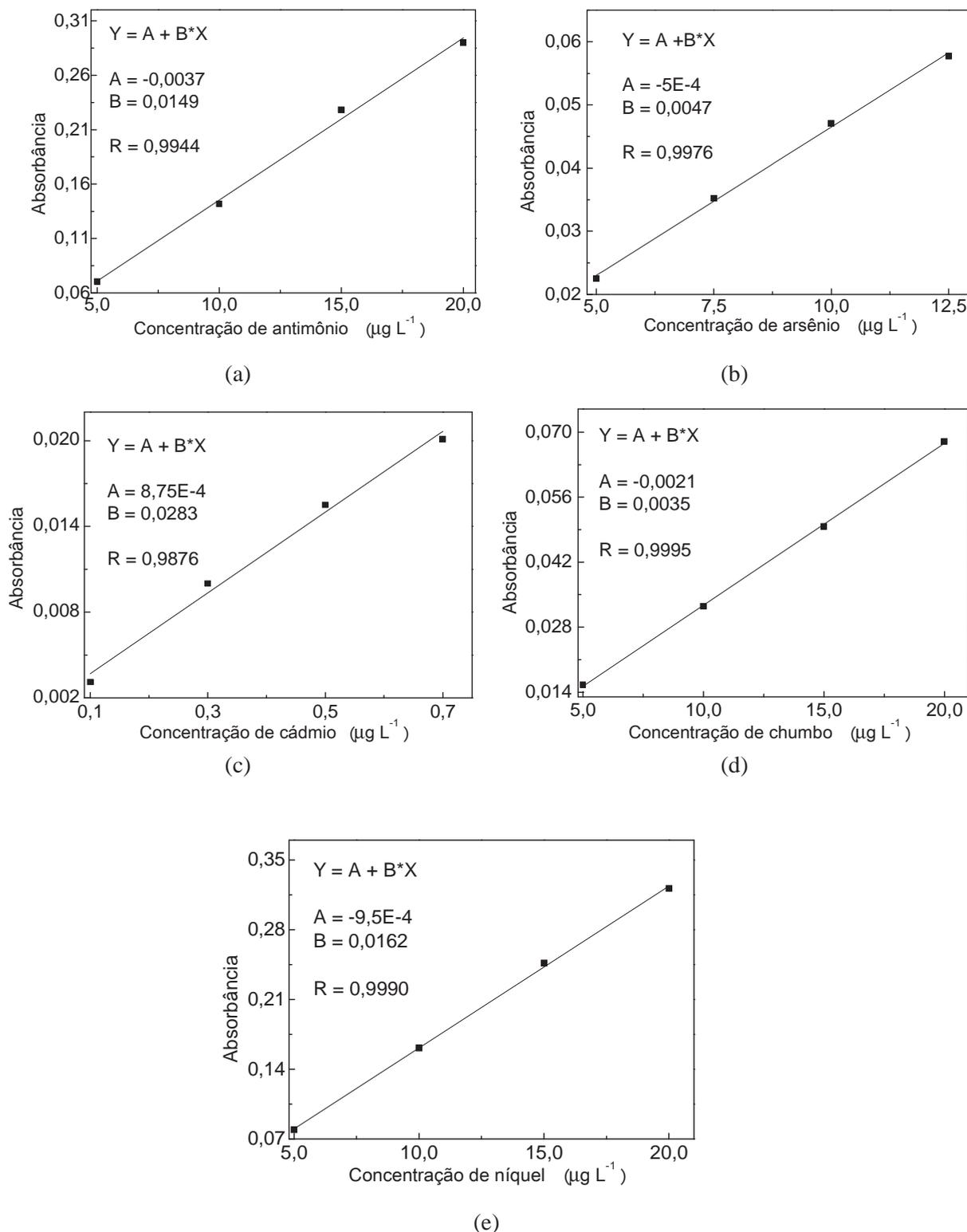


(c)

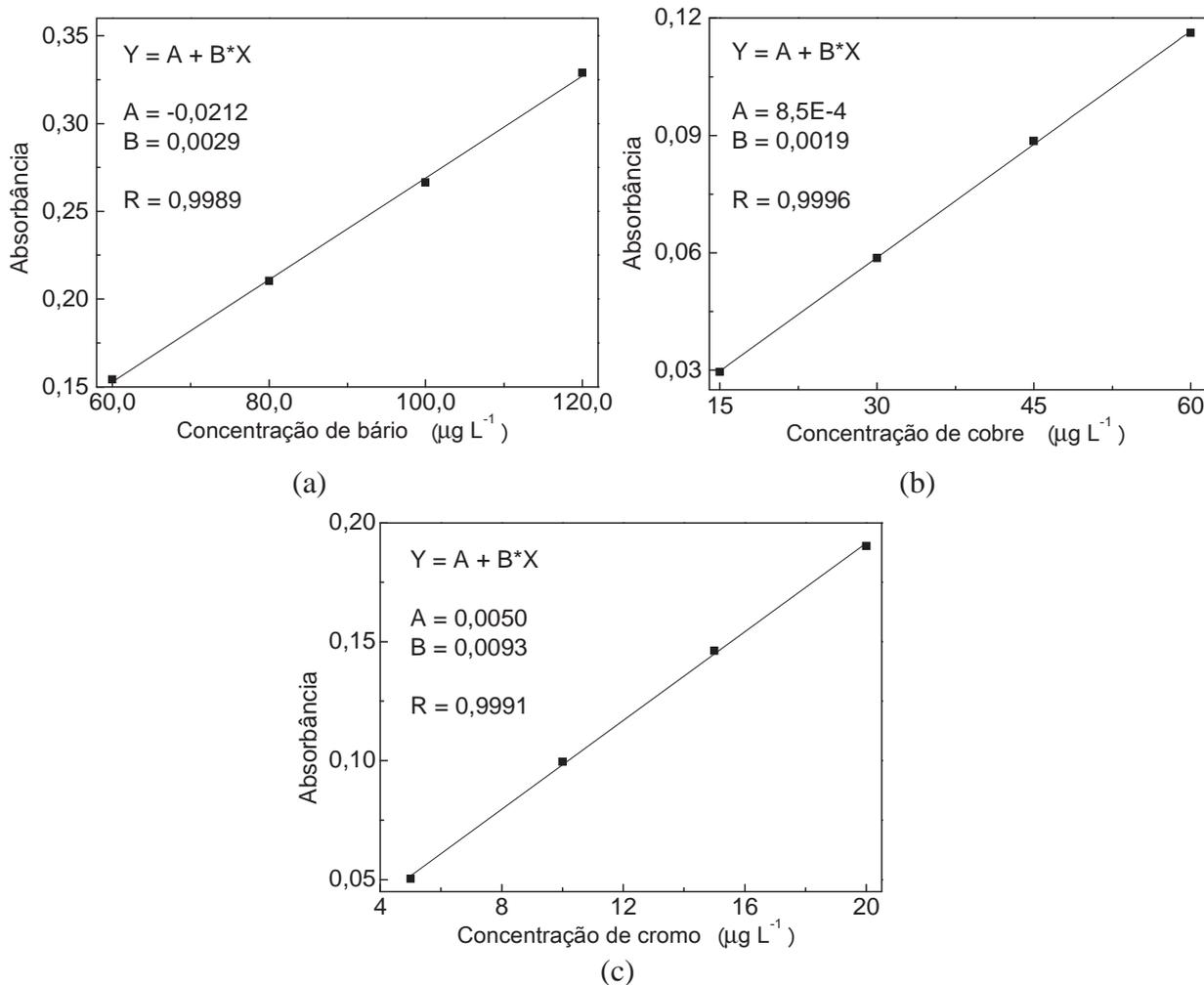


(d)

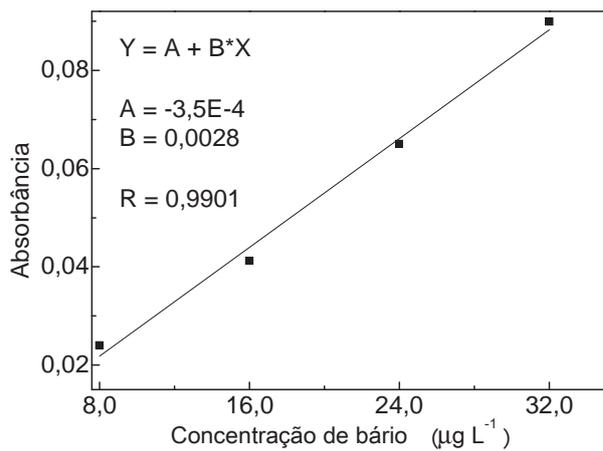
**Figura 19.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) ferro, (b) potássio, (c) manganês e (d) zinco para quantificação de amostras de água intersticial por FAAS, sendo a curva do metal ferro utilizada também para quantificação de amostras de águas superficiais e interface sedimento-água.



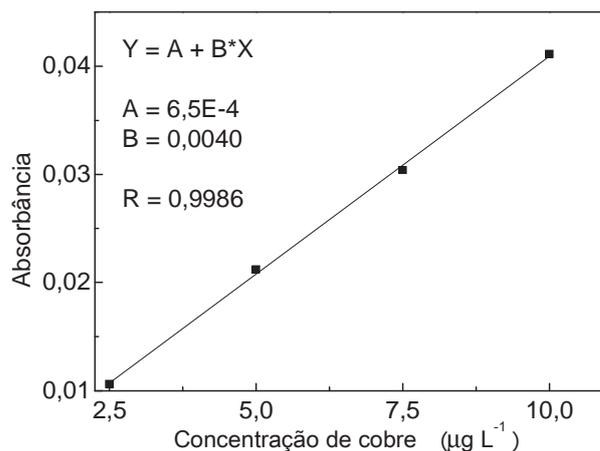
**Figura 20.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) antimônio, (b) arsênio, (c) cádmio, (d) chumbo e (e) níquel para quantificação de amostras de água intersticial, água superficial e interface sedimento-água por GFAAS, sendo as curvas de antimônio, arsênio, chumbo e níquel pré-concentradas duas vezes e a curva de cádmio feita sem pré-concentração.



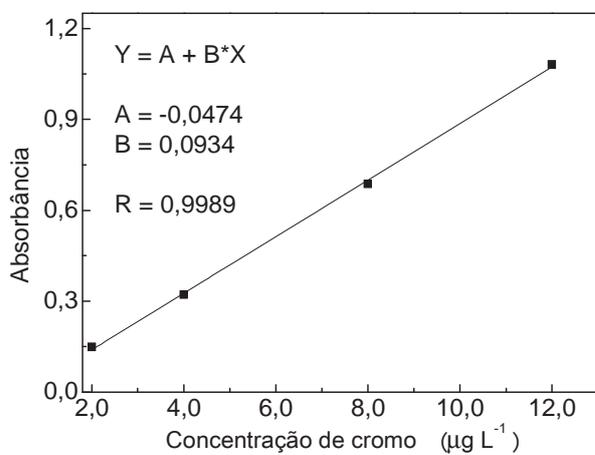
**Figura 21.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) bário, (b) cobre e (c) cromo sem pré-concentração para quantificação de amostras de água intersticial por GFAAS.



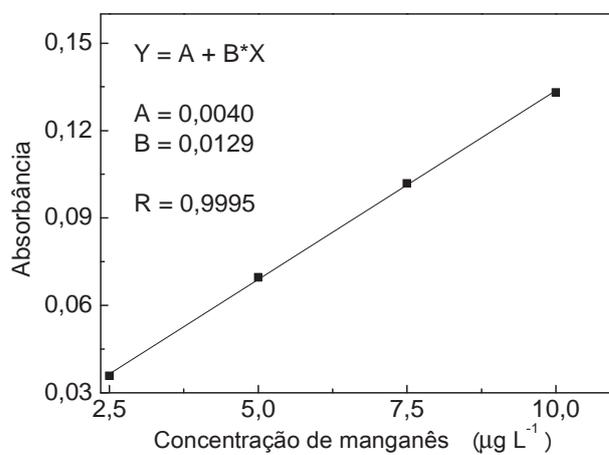
(a)



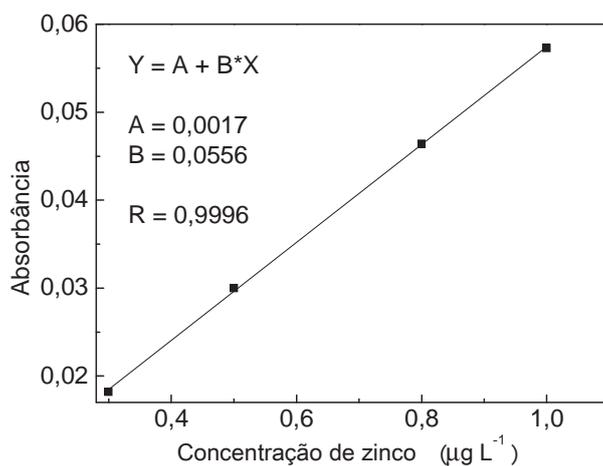
(b)



(c)

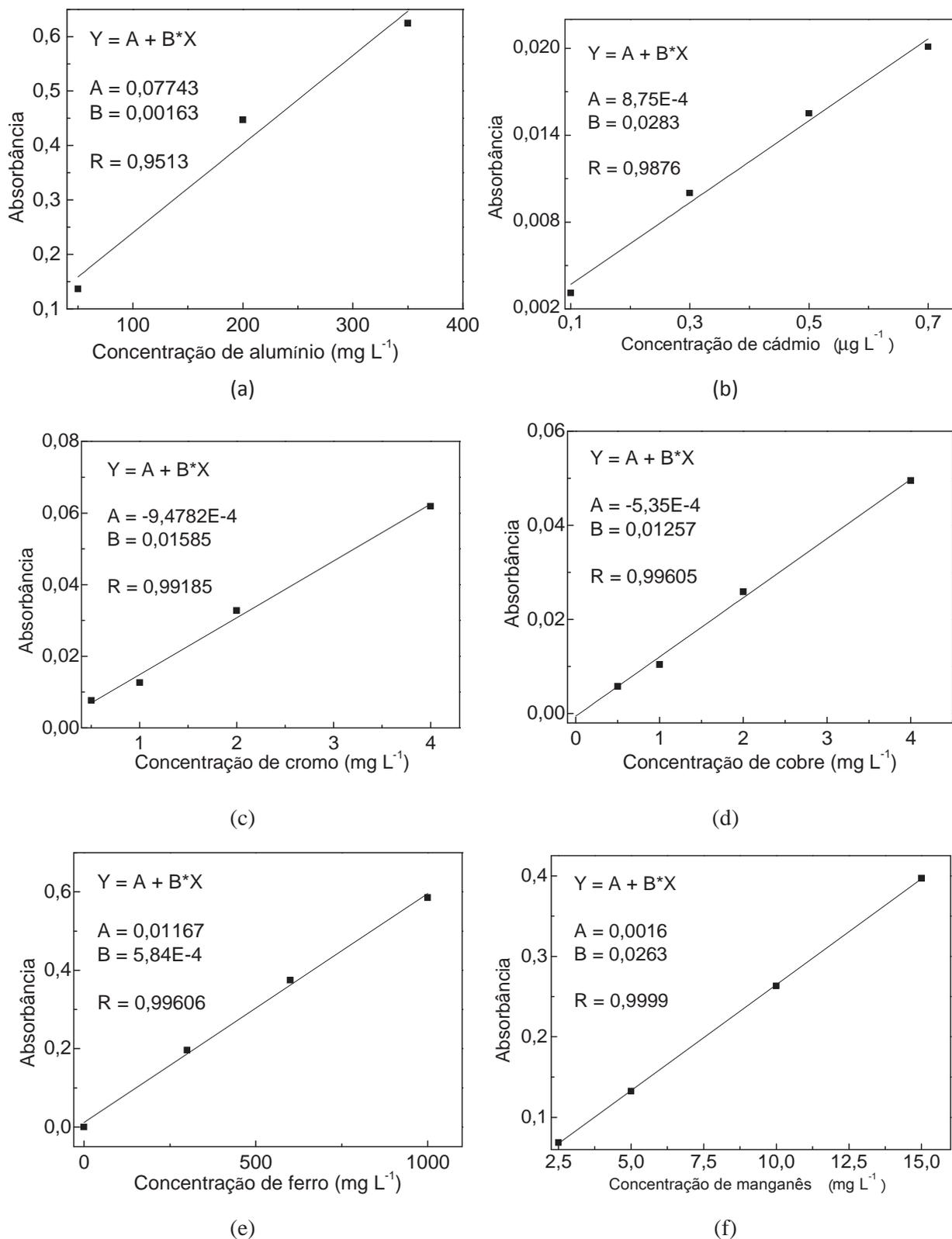


(d)

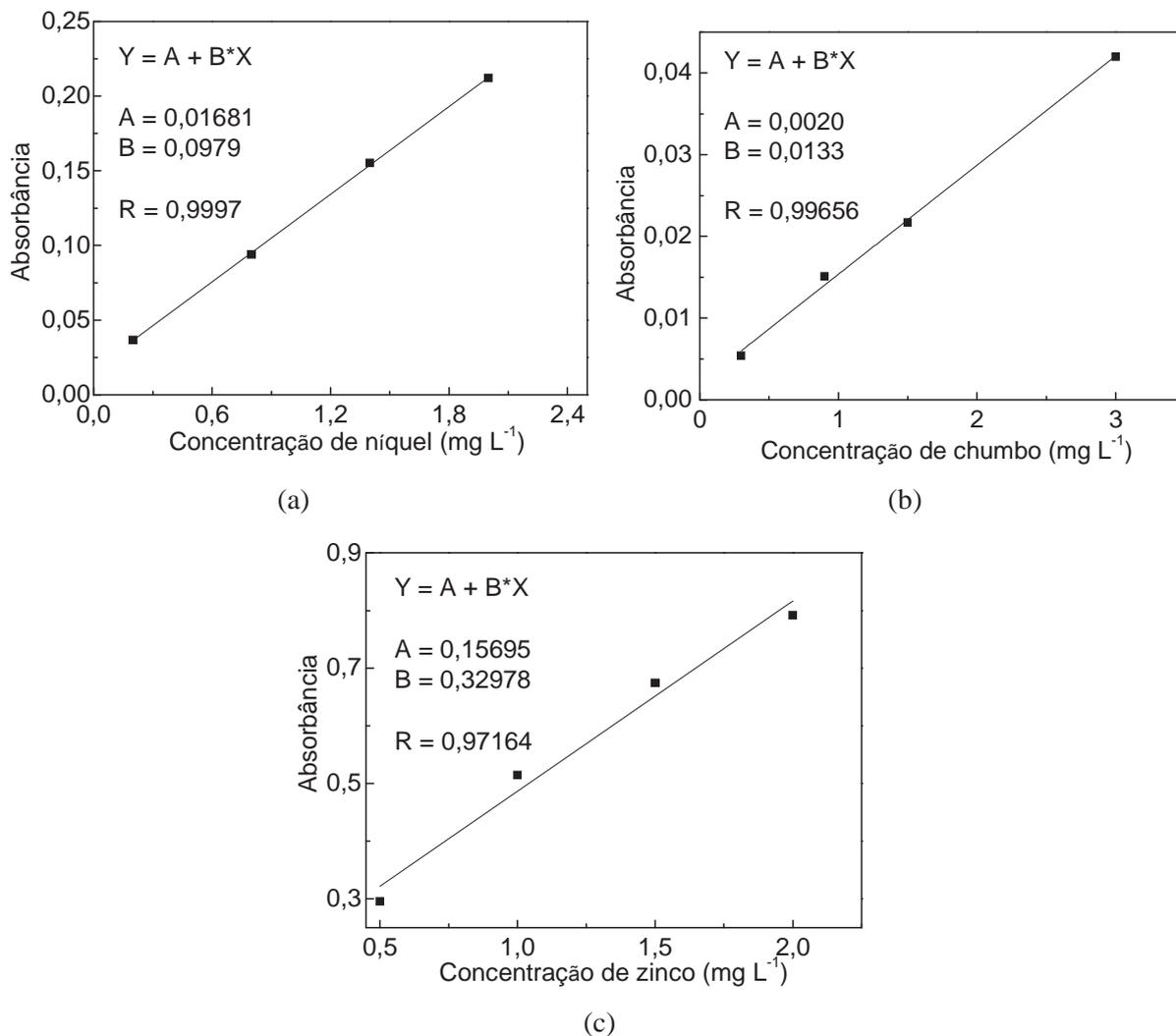


(e)

**Figura 22.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) bário, (b) cobre, (c) cromo, (d) manganês e (e) zinco para quantificação de amostras de água superficial e interface sedimento-água por GFAAS, sendo a curva de bário pré-concentrada duas vezes, as curvas de cobre e cromo pré-concentradas quatro vezes e as curvas de manganês e zinco feitas sem pré-concentração.



**Figura 23.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) alumínio, (b) cádmio, (c) cromo, (d) cobre, (e) ferro e (f) manganês para quantificação de amostras de sedimento por FAAS.



**Figura 24.** Curvas analíticas obtidas para os metais (a) níquel, (b) chumbo e (c) zinco para quantificação de amostras de sedimento por FAAS.

## ANEXO B

### Resultados do ensaio de proficiência em tecido vegetal da EMBRAPA

O Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), no qual este trabalho foi desenvolvido, participou do ensaio de proficiência em determinação de metais em amostras de tecido vegetal no ano de 2010. Os metais Fe, Mn, Na, K, Zn e Cu foram determinados em 12 amostras, fornecidas pela EMBRAPA durante 4 rodadas. Os resultados desse ensaio são divulgados na forma de “índice z” e sua interpretação é realizada da seguinte maneira: resultados cujo valor estiver dentro do intervalo  $|z| \leq 2$  são considerados satisfatórios; resultados pertencentes ao intervalo  $2 < |z| < 3$  são considerados questionáveis e, resultados acima do intervalo  $|z| \geq 3$  são considerados insatisfatórios. Na Tabela 20 são apresentados os resultados do índice z para os metais determinados em 3 rodadas (a última rodada não teve seus resultados divulgados pela EMBRAPA até o presente momento).

**Tabela 21.** Resultados do índice z obtidos no ensaio de proficiência em tecido vegetal.

Rodada	Amostra	Fe	Mn	Na	K	Zn	Cu
1	01	0,0	-0,9	0,0	-1,0	-2,3*	-1,1
	02	-0,1	-0,3	0,0	-0,7	-0,3	-3,3
2	03	-0,8	-3,0*	0,0	-1,1	-1,2	-2,1*
	04	0,6	-2,2*	0,0	-1,2	-2,0*	-2,0*
3	05	0,5	-1,5	0,0	0,0	-1,1	-0,5
	06	0,3	-1,5	1,5	-0,2	-3,4*	-1,1

\* Resultado questionável ou insatisfatório.

Os resultados mostram que a maioria dos resultados da determinação dos metais foram satisfatórios. Resultados questionáveis foram obtidos para Mn, Zn e Cu em algumas amostras. Esses problemas foram relacionados com o preparo do padrão, pois com a troca dos mesmos os problemas foram sanados nas rodadas seguintes.

## ANEXO C

## Resultados da caracterização física e química das amostras de sedimento

**Tabela 22.** Valores de pH, teor de umidade e composição elementar das amostras de sedimento superficial e das diferentes profundidades dos sedimentos coletados nos cinco corpos aquáticos pertencentes à BHTG no período chuvoso de 2009.

Local de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	C (%)	N (%)
NRP	superficial	7,67	83,4	6,28	3,96
CAPRP	superficial	6,59	67,9	2,80	2,98
CAPRP	0 – 3	6,75	62,3	3,15	2,07
CAPRP	3 – 6	6,65	50,8	2,55	5,16
CAPRP	6 – 9	6,55	64,3	3,77	1,75
CAPRP	9 – 12	6,83	61,8	2,61	4,68
CAPRP	12 – 15	6,83	23,0	2,55	1,22
CAPRP	15 – 18	6,81	59,0	2,70	1,82
CAPRP	18 – 21	6,72	56,1	2,57	2,94
CAPRP	21 – 24	6,76	51,9	0,94	0,86
CAPRP	24 – 27	6,88	50,7	nd	nd
CAPRP	27 – 30	6,83	59,9	3,16	1,61
CAPRP	30 – 33	6,86	53,5	2,26	1,86
CAPRP	33 – 36	6,79	48,3	1,00	3,36
CAPRP	36 – 39	6,79	47,9	nd	nd
CAPRP	39 – 42	6,86	42,3	1,48	1,34
CAPRP	42 – 45	6,93	46,3	1,29	1,60
CAPRP	45 – 48	6,66	60,0	4,07	2,00
RGRANDE	superficial	6,35	44,9	1,08	1,85
RGRANDE	0 – 3	6,40	46,5	1,01	1,95
RGRANDE	3 – 6	6,69	27,0	0,84	1,69
RGRANDE	6 – 9	6,65	21,4	0,70	2,22
RGRANDE	9 – 12	6,52	22,9	1,00	2,77
RGRANDE	12 – 15	6,52	23,0	nd	nd
RTURARG	superficial	6,84	26,7	0,00	1,69
PORTUR	superficial	6,56	18,5	0,00	1,88

nd – não determinado

**Tabela 23.** Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das amostras de sedimento superficial e das diferentes profundidades dos testemunhos de sedimentos coletados em NRP, CAPRP, PORTUR e RTURARG no período chuvoso de 2010.

Local de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)	C (%)	N (%)	C/N	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
NRP	Sup.	6,45	82,85	13,50	7,77	0,25	36,29	14	40	45
CAPRP	0-3	6,36	98,07	nd	1,69	0,41	4,81	nd	nd	nd
CAPRP	3-6	6,09	97,29	nd	1,64	0,40	4,79	8,6	37	54
CAPRP	6-9	6,09	46,81	15,76	1,76	0,41	5,01	10	38	52
CAPRP	9-12	6,41	57,45	15,71	1,52	0,39	4,55	9	39	52
CAPRP	12-15	6,55	44,08	15,94	1,31	0,37	4,13	11	39	49
CAPRP	15-18	6,50	48,26	16,10	1,61	0,41	4,58	11	43	45
CAPRP	18-21	6,25	46,94	15,12	0,87	0,36	2,82	11	45	44
CAPRP	21-24	6,33	52,49	14,66	0,70	0,34	2,40	10	42	47
CAPRP	24-27	6,85	52,60	15,09	<0,03	0,49	nd	10	36	53
CAPRP	27-30	6,67	49,01	15,48	<0,03	0,46	nd	10	43	46
CAPRP	30-33	6,57	59,65	14,68	<0,03	0,44	nd	10	43	46
CAPRP	33-36	6,66	52,02	nd	0,64	0,51	1,47	nd	nd	nd
CAPRP	36-39	6,71	47,89	nd	<0,03	0,45	nd	9	45	46
CAPRP	39-42	6,67	47,84	nd	<0,03	0,41	nd	7	39	54
PORTUR	Sup.	7,00	21,96	0,96	<0,03	0,19	nd	1	2	97
RTURARG <sup>c</sup>	0-3	6,12	47,89	nd	0,01	0,66	0,02	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	3-6	6,32	47,84	nd	0,41	0,65	0,74	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	6-9	6,33	66,68	nd	0,03	0,65	0,05	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	9-12	6,66	68,94	nd	<0,03	0,61	nd	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	12-15	6,58	98,07	nd	<0,03	0,61	nd	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	15-18	6,36	97,29	nd	0,55	0,59	1,09	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	18-21	6,47	52,60	nd	1,13	0,51	2,59	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	21-24	6,48	49,01	nd	1,26	0,47	3,13	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	24-27	6,63	40,22	nd	1,11	0,48	2,70	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	27-30	6,55	52,01	nd	1,34	0,51	3,07	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	30-33	6,45	47,89	nd	1,39	0,49	3,31	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	33-36	6,56	47,84	nd	1,44	0,48	3,50	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	36-39	6,59	66,68	nd	2,08	0,50	4,86	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	39-42	6,69	68,94	nd	2,19	0,54	4,73	nd	nd	nd

<sup>c</sup>Amostra coletada na margem esquerda do corpo aquático,  
nd – não determinado

**Tabela 24.** Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos testemunhos de sedimentos coletados em RGRANDE e RTURARG no período chuvoso de 2010.

Local de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)	C (%)	N (%)	C/N	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
RTURARG <sup>c</sup>	0-3	6,49	52,60	nd	2,93	<0,06	nd	nd	nd	nd
RTURARG <sup>c</sup>	3-6	6,57	49,01	6,80	1,84	<0,06	nd	3	16	80
RTURARG <sup>c</sup>	6-9	6,77	59,65	6,54	1,79	<0,06	nd	4	24	71
RTURARG <sup>c</sup>	9-12	6,65	52,02	6,46	1,52	<0,06	nd	5	25	69
RGRANDE	0-3	6,72	52,60	nd	<0,03	0,52	nd	7	34	59
RGRANDE	3-6	6,71	49,01	14,57	<0,03	0,45	nd	5	25	70
RGRANDE	6-9	6,75	40,23	13,96	<0,03	0,51	nd	4	24	72
RGRANDE	9-12	6,99	51,01	9,77	<0,03	0,57	nd	3	20	77
RGRANDE	12-15	6,86	nd	7,81	nd	nd	nd	6	32	62
RGRANDE	15-18	6,73	nd	7,42	nd	nd	nd	6	33	60

nd – não determinado

<sup>c</sup> – Amostra coletada no centro do corpo aquático.

**Tabela 25.** Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em CAPRP no período de seca de 2010, onde MD: margem direita; ME: margem esquerda.

Posição de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)	C (%)	N (%)	C/N	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
MD	0-3	6,59	57,21	13,36	3,92	<0,06	nd	3	28	69
MD	3-6	6,38	51,28	14,95	3,67	<0,06	nd	3	26	71
MD	6-9	6,73	44,70	10,37	3,22	<0,06	nd	2	35	62
MD	9-12	6,26	44,64	10,30	3,29	<0,06	nd	4	22	74
MD	12-15	6,28	45,96	9,55	3,37	<0,06	nd	3	20	76
MD	15-18	6,64	46,87	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	18-21	6,50	44,79	nd	2,93	<0,06	nd	nd	nd	nd
MD	21-24	6,36	44,56	nd	3,08	<0,06	nd	nd	nd	nd
MD	24-27	6,71	30,97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	27-30	6,61	40,67	nd	2,67	<0,06	nd	nd	nd	nd
MD	30-33	6,80	29,20	nd	2,10	<0,06	nd	nd	nd	nd
Centro	0-3	6,63	56,36	14,82	1,83	0,40	5,34	10	39	50
Centro	3-6	6,49	46,81	12,56	nd	nd	nd	7	37	56
Centro	6-9	6,17	46,68	13,24	<0,03	0,14	nd	6	29	65
Centro	9-12	6,22	57,52	17,10	1,56	0,40	4,55	11	41	48
Centro	12-15	5,92	61,28	nd	2,10	0,42	5,84	nd	nd	nd
Centro	15-18	6,10	63,60	nd	2,08	0,44	5,52	nd	nd	nd
Centro	18-21	6,42	58,50	17,08	1,16	0,41	3,30	9	39	52
Centro	21-24	6,28	60,22	nd	0,70	0,34	2,40	nd	nd	nd
Centro	24-27	6,12	58,47	17,13	nd	nd	nd	10	42	48
Centro	27-30	6,87	57,26	16,80	nd	nd	nd	10	41	49
Centro	30-33	6,42	50,16	13,13	nd	nd	nd	9	38	53
Centro	33-36	6,65	51,45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Centro	36-39	6,69	59,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Centro	39-42	5,80	59,68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ME	0-3	6,67	50,02	12,91	3,04	<0,06	nd	6	20	62
ME	3-6	7,09	51,64	16,48	4,66	<0,06	nd	8	32	61
ME	6-9	6,61	52,20	14,37	3,62	<0,06	nd	7	32	57
ME	9-12	7,05	35,41	7,62	1,49	<0,06	nd	3	35	72
ME	12-15	6,98	33,08	7,19	1,60	<0,06	nd	4	24	71
ME	15-18	6,85		2,05	0,29	<0,06	nd	2	6	92
ME	18-21	6,40	36,29	1,99	1,35	<0,06	nd	5	26	69
ME	21-24	6,63	43,48	12,95	2,07	<0,06	nd	13	31	56

nd: não determinado.

**Tabela 26.** Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em RTURARG no período de seca de 2010, onde ME: margem esquerda.

Local de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)	C (%)	N (%)	C/N	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
ME	0-3	6,36	70,60	nd	nd	nd	nd	6	33	60
ME	3-6	6,06	70,87	nd	nd	nd	nd	7	32	61
ME	6-9	6,14	75,20	19,79	nd	nd	nd	7	34	58
ME	9-12	6,40	72,60	nd	nd	nd	nd	8	34	58
ME	12-15	6,12	72,89	17,87	nd	nd	nd	6	32	61
ME	15-18	6,43	73,21	18,09	nd	nd	nd	9	31	60
ME	18-21	6,03	70,75	nd	nd	nd	nd	9	36	55
ME	21-24	6,26	53,22	19,34	nd	nd	nd	6	28	65
ME	24-27	6,31	50,49	10,79	nd	nd	nd	4	26	70
ME	27-30	6,62	48,04	8,99	nd	nd	nd	4	25	71
ME	30-33	6,50	43,25	8,80	nd	nd	nd	4	29	67
ME	33-36	6,30	35,20	13,08	nd	nd	nd	4	30	66
ME	36-39	6,32	82,36	30,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ME	39-42	6,27	77,98	21,27	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Centro	0-3	6,77	62,04	14,41	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Centro	3-6	5,93	55,75	12,48	nd	nd	nd	5	24	71
Centro	6-9	6,50	39,46	9,91	nd	nd	nd	5	24	71
Centro	9-12	6,37	34,07	4,88	nd	nd	nd	3	13	84
Centro	12-15	6,72	21,61	5,30	nd	nd	nd	4	26	70
Centro	15-18	7,22	20,01	4,96	nd	nd	nd	4	22	74

nd – não determinado

**Tabela 27.** Valores de pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, composição elementar e granulométrica das diferentes profundidades dos sedimentos obtidos em diferentes posições de amostragem em RGRANDE no período de seca de 2010, onde MD: margem direita; ME: margem esquerda.

Local de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)	C (%)	N (%)	C/N	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
MD	0-3	5,93	62,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	3-6	6,15	45,94	12,49	nd	nd	nd	5	36	59
MD	6-9	5,95	74,34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	9-12	6,25	74,24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	12-15	6,37	72,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MD	15-18	6,32	64,58	12,49	nd	nd	nd	4	37	59
MD	18-21	6,43	48,76	8,01	nd	nd	nd	4	37	59
MD	21-24	6,27	35,36	6,51	nd	nd	nd	5	41	54
MD	24-27	6,56	25,21	5,75	nd	nd	nd	6	38	56
MD	27-30	6,62	24,53	6,00	nd	nd	nd	5	40	55
MD	30-33	6,70	24,69	6,18	nd	nd	nd	7	40	53
Centro	0-3	6,04	82,26	nd	3,10	0,12	67,72	nd	nd	nd
Centro	3-6	5,84	79,97	14,57	2,90	0,05	nd	nd	nd	nd
Centro	6-9	6,04	72,82	13,96	2,09	<0,06	nd	nd	nd	nd
Centro	9-12	6,19	64,85	9,77	2,62	<0,06	nd	4	23	73
Centro	12-15	6,14	52,02	7,81	2,07	<0,06	nd	4	25	71
Centro	15-18	6,27	46,06	7,42	1,92	<0,06	nd	4	26	71
Centro	18-21	6,19	30,93	7,48	1,35	<0,06	nd	6	39	55
Centro	21-24	6,33	23,88	nd	0,83	<0,06	nd	7	41	52
Centro	24-27	6,78	22,54	nd	0,90	<0,06	nd	6	43	51
Centro	27-30	6,60	21,52	nd	0,73	<0,06	nd	7	43	50
ME	0-3	6,01	82,99	nd	2,97	0,09	38,53	nd	nd	nd
ME	3-6	6,04	76,06	nd	2,70	<0,06	nd	nd	nd	nd
ME	6-9	6,19	75,29	nd	2,47	<0,06	nd	nd	nd	nd
ME	9-12	6,38	71,51	nd	2,48	<0,06	nd	nd	nd	nd
ME	12-15	6,19	48,30	7,81	1,33	<0,06	nd	4	36	60
ME	15-18	6,28	41,83	7,02	1,29	<0,06	nd	3	35	62
ME	18-21	5,85	39,14	7,30	1,29	<0,06	nd	4	46	50
ME	21-24	5,94	31,13	nd	0,99	<0,06	nd	8	38	54
ME	24-27	6,09	23,50	6,54	1,21	<0,06	nd	9	40	51

nd – não determinado.