

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**QUALIDADE DA ÁGUA E FLUXOS DE NUTRIENTES  
NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA NAS REPRESAS  
DO RIO TIETÊ**

**Aluisio Soares**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto**

**São Carlos - SP  
2003**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S676qa

Soares, Aluisio.

Qualidade da água e fluxos de nutrientes na interface  
sedimento-água nas represas do Rio Tietê / Aluisio Soares. -  
- São Carlos : UFSCar, 2003.  
86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2003.

1. Limnologia. 2. Água – qualidade. 3. Fluxos nutrientes.  
4. Tietê, rio (SP). I. Título.

CDD: 574.52632(20<sup>a</sup>)

À Andreja, por sempre estar ao meu lado  
em todos os momentos de minha vida  
dedico...

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mozeto, pelos primeiros ensinamentos na química ambiental, pela orientação e, mais que isso, pela amizade nos últimos cinco anos juntos (iniciação científica e mestrado).

Ao programa de Pós-graduação do Departamento de Química da UFSCar.

Ao *Projeto Qualised* com todo o pessoal que trabalhou junto na realização deste trabalho.

À FAPESP (Proc. No 00/13757-2) pela bolsa concedida.

Ao pessoal do laboratório de Bioquímica Ambiental: Marcelo, Gisele e Ana Luiza, pela dedicação e ajuda neste trabalho, Julião e Marcos, pelos momentos de descontração e amizade (e por serem corintianos), Lurdinha, Arno e Araceli, pelos bons momentos de companheirismo. Às pessoas que por aqui passaram e deixaram saudades: Angélica, Zé Peixoto, França, Crotti, Valéria, Juliana, Ilza, Ana Carla, Elisângela e Maristela.

Ao Raul e a Paty, por serem mais que colegas de trabalho e sim amigos com quem conversar.

Luizinho e Airton, pela ajuda nos trabalhos de campo.

À minha Família por sempre estar unida em qualquer momento: meus pais Deize e Péricles (que, de onde estiver deve estar orgulhoso), meus irmãos Bruno, Débora e Péco, aos cunhados Losângela, Carlos e Andréia e, finalmente a sobrinhada: Larissa, Iara, Amanda e Laura.

Marcelo e Patrícia, pela amizade e companheirismo.

Prof. Éder pelos primeiros passos na iniciação científica.

Aos meus amigos que sempre estão juntos em qualquer momento: Marcelo, Souza, Barba, Holifield, Édson e os eternos Tios Marcos e Mariane.

Meu grande e único amigo de faculdade, Márcio Bicudo.

Célio, Natália, Fávio, Marcio e Lauriani, minha segunda família.

## Sumário

1 - Introdução .....	1
2 - Objetivos .....	3
3 - Hipóteses .....	4
4 - Descrição das áreas de estudo.....	4
4.1 Represa Billings .....	4
4.2 Represa de Rasgão. ....	5
4.3 Represa de Barra Bonita.....	6
4.4 Represa Álvaro de Souza Lima (Bariri).....	6
4.5 Represa Mário Lopes Leão (Promissão).....	7
4.6 Represa Pedro Beicht .....	7
5 - Materiais e métodos .....	9
5.1 Amostragem.....	9
5.1.1 Pontos amostrais .....	9
5.1.2 Água .....	9
5.1.3 Sedimento para extração da água intersticial .....	9
5.2 Tratamento das amostras .....	11
5.2.1 Campo .....	11
5.2.2 Laboratório.....	12
5.2.3 Variáveis físico-químicas .....	12
5.3 Determinações em laboratório .....	13
5.3.1 Nitrito .....	12
5.3.2 Nitrato. ....	13
5.3.3 Fluoreto.....	13
5.3.4 Cloreto .....	13
5.3.5 Amônia.....	13
5.3.6 Ortofosfato .....	14
5.3.7 Sílica .....	14
5.3.8 Sulfato.....	14
5.3.9 Nitrogênio total .....	14
5.3.10 Fósforo total .....	14
6 - Resultados e discussões .....	15

6.1 Avaliação dos métodos de análises utilizados neste projeto .....	15
6.1.1 Comparação dos métodos FIA X HACH .....	16
6.2 Perfis de concentrações de nutrientes e variáveis físico-químicas ao longo da coluna d'água em represas do Rio Tietê .....	18
6.2.1 Perfis de concentrações de nutrientes .....	18
6.2.2 Variáveis físico-químicas .....	33
6.3 Estudos detalhados na coluna d'água para a represa de Barra Bonita .....	39
6.4 Variações sazonais de nutrientes e parâmetros físico-químicos na coluna d'água em Barra Bonita .....	48
6.5 Fluxos difusivos de nutrientes entre o sedimento e a coluna d'água .....	60
6.6 Comparações com estudos pretéritos .....	70
6.7 Interpretação quimiométrica .....	77
6.7.1 Análise de componentes principais .....	77
6.7.2 Análise hierárquica de agrupamentos (clusters) .....	79
7 - Conclusões .....	80
8 - Referências bibliográficas .....	83

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 6.1 - Validação dos métodos analíticos .....	16
Tabela 6.2 - Comparação dos métodos FIA X HACH para amônio em Bariri .....	16
Tabela 6.3 - Comparação dos métodos FIA XHACH para nitrito em Bariri .....	17
Tabela 6.4 - Comparação dos métodos FIA X HACH para nitrato em Bariri .....	17
Tabela 6.5 – Valores obtidos para o teste-t de dados pareados .....	18
Tabela 6.6 - Dados físico-químicos da coluna d'água na região profunda na campanha 1.....	34
Tabela 6.7 - Dados físico-químicos da coluna d'água na região sub-litoral na campanha 1.....	35
Tabela 6.8 - Dados físico-químicos da coluna d'água para Billings, Bariri, Promissão e Barra Bonita na campanha 4.....	36
Tabela 6.9 - Dados físico-químicos da coluna d'água para Barra Bonita.....	46
Tabela 6.10 - Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa Billings.....	61
Tabela 6.11 - Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Barra Bonita .....	62
Tabela 6.12 - Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa Bariri.....	63
Tabela 6.13 - Fluxos bidirecionais de espécies dissolvidas de nutrientes na interface água-sedimento.....	67
Tabela 6.14 - Dados comparativos para a represa Billings .....	73
Tabela 6.15 - Dados comparativos para a represa de Barra Bonita.....	74
Tabela 6.16 - Dados comparativos para a represa de Bariri .....	75
Tabela 6.17 – Dados comparativos para a represa de Promissão.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Mapa da hidrografia de São Paulo mostrando as represas estudadas no Rio Tietê .....	8
Figura 5.1 - Coletor do tipo gravidade (A) e no momento da coleta (B) .....	10
Figura 5.2 - Draga Birge-Ekman fechada (A) e aberta (B) .....	10
Figura 5.3 - Fatiamento sob fluxo de nitrogênio .....	11
Figura 6.1 - Distribuição espacial da concentração de nitrato nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	20
Figura 6.2 - Distribuição espacial da concentração de nitrato nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 4 .....	20
Figura 6.3 - Distribuição espacial da campanha de nitrito nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	21
Figura 6.4 - Distribuição espacial da concentração de nitro na campanha 4 .....	21
Figura 6.5 - Distribuição espacial da concentração de amônio na campanha 4.....	22
Figura 6.6 - Distribuição espacial da concentração de amônio na campanha 4.....	22
Figura 6.7 -Distribuição espacial da concentração de nitro. total na campanha 4.....	23
Figura 6.8 - Distribuição espacial da concentração de ortofosfato nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	25
Figura 6.9 - Distribuição espacial da concentração de ortofosfato na campanha 4 ..	26
Figura 6.10 -Distribuição espacial da concentração de fós. total na campanha 4.....	26
Figura 6.11 - Distribuição espacial da concentração de cloreto nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	27
Figura 6.12 - Distribuição espacial da concentração de cloreto na campanha 4.....	27
Figura 6.13 - Distribuição espacial da concentração de fluoreto nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	29
Figura 6.14 - Distribuição espacial da concentração de fluoreto na campanha 4 .....	29
Figura 6.15 - Distribuição espacial da concentração de sílica nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	30
Figura 6.16 -Distribuição espacial da concentração de sílica na campanha 4 .....	30
Figura 6.17 - Distribuição espacial da concentração de sulfato nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1 .....	31
Figura 6.18 - Distribuição espacial da concentração de sulfato na campanha 4.....	32



Figura 6.19 - Distribuição espacial da concentração de carbono orgânico dissolvido na campanha 4.....	33
Figura 6.20 - Distribuição espacial da concentração de nitrato na coluna d'água.....	40
Figura 6.21 - Distribuição espacial da concentração de nitrito na coluna d'água.....	41
Figura 6.22 - Distribuição espacial da concentração de amônio na coluna d'água...	41
Figura 6.23 – Distribuição espacial da concentração de nitro. total na coluna d'água.....	41
Figura 6.24 - Distribuição espacial da concentração de ortofosfato na coluna d'água .....	42
Figura 6.25 - Distribuição espacial da concentração de fósf. total na coluna d'água	42
Figura 6.26 - Distribuição espacial da concentração de cloreto na coluna d'água ....	43
Figura 6.27 - Distribuição espacial da concentração de fluoreto na coluna d'água...	44
Figura 6.28 - Distribuição espacial da concentração de sílica na coluna d'água.....	44
Figura 6.29 - Distribuição espacial da concentração de sulfato na coluna d'água ....	45
Figura 6.30 - Distribuição espacial da concentração de carbono orgânico dissolvido na coluna d'água .....	45
Figura 6.31 - Precipitação anual para o período de estudo na bacia do Rio Tietê ....	48
Figura 6.32 - Variação temporal da concentração de nitrato.....	49
Figura 6.33 - Variação temporal da concentração de nitrito .....	49
Figura 6.34 - Variação temporal da concentração de amônio .....	51
Figura 6.35 - Variação temporal da concentração de nitrogênio total .....	51
Figura 6.36 - Variação temporal da concentração de ortofosfato.....	53
Figura 6.37 - Variação temporal da concentração de fósforo total .....	53
Figura 6.38 - Variação temporal da concentração de cloreto .....	54
Figura 6.39 - Variação temporal da concentração de fluoreto.....	54
Figura 6.40 - Variação temporal da concentração de sílica .....	55
Figura 6.41 - Variação temporal da concentração de sulfato .....	56
Figura 6.42 - Variação temporal da concentração de carbono orgânico dissolvido ..	56
Figura 6.43 - Variação temporal para o pH .....	57
Figura 6.44 - Variação temporal para o oxigênio dissolvido .....	58
Figura 6.45 - Variação temporal para o potencial redox ( $E_H$ ) .....	58
Figura 6.46 - Variação temporal para a condutividade.....	59
Figura 6.47 - Variação temporal para a temperatura.....	60

Figura 6.48 - Perfis das concentrações de nitrato e nitrito nas águas intersticiais dos sedimentos .....	64
Figura 6.49 - Perfis das concentrações de amônio e nitro. total nas águas intersticiais.....	64
Figura 6.50 - Perfis das concentrações de cloreto e fluoreto nas águas intersticiais dos sedimentos .....	64
Figura 6.51 - Perfis das concentrações de ortofosfato e fósforo total nas águas intersticiais dos sedimentos.....	65
Figura 6.52 - Perfis das concentrações de sílica e sulfato nas águas intersticiais dos sedimentos .....	65
Figura 6.53 - Perfis das concentrações de carbono orgânico dissolvido nas águas intersticiais dos sedimentos.....	65
Figura 6.54 - Análise de componentes principais.....	77
Figura 6.55 - Análise de componentes principais (amostras x pesos) .....	78
Figura 6.56 - Análise hierárquica de agrupamentos.....	79

## RESUMO

QUALIDADE DA ÁGUA E FLUXOS DE NUTRIENTES NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA DE REPRESAS DO RIO TIETÊ. Utilizou-se da primeira Lei de Fick em uma dimensão para o cálculo desses fluxos. Neste trabalho foram determinadas as concentrações das seguintes espécies químicas ou nutrientes: nitrato, nitrito, amônio, nitrogênio total, ortofosfato, fósforo total, carbono orgânico dissolvido (COD), cloreto, fluoreto, sulfato e sílica reativa, bem como as variáveis biogeoquímicas determinadas *in situ*: pH, potencial redox ( $E_H$ ), condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido, em amostras de águas superficiais (coluna d'água) e intersticiais de perfis de sedimentos. A represa Billings apresentou os maiores fluxos no sentido do sedimento para a coluna d'água para nitrato, amônio, cloreto, e sulfato: 178, 2181, 2945 e 5821 mg cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, respectivamente, indicando que este ambiente está sofrendo grande aporte destes nutrientes e coerentemente apresenta um maior fluxo para a coluna d'água. Fazendo uso dessas mesmas variáveis, foi feito também, um estudo de variação sazonal na coluna d'água na represa de Barra Bonita para avaliação do comportamento da distribuição das mesmas ao longo de um ano hidrológico completo. Os dados indicam, para a maioria dos analitos estudados, que no período de estiagem ocorre uma diminuição nas suas concentrações o que se pode inferir que estes elementos devem ter origem antropogênica. A concentração de nitrato, que alcança um pico de concentração de 1,9 mg L<sup>-1</sup> para a coluna d'água no período de menor índice pluviométrico, é um dos indicadores desta tendência. Um outro conjunto de dados foi levantado para os mesmos analitos e refere-se à verificação da ocorrência de estratificação na coluna d'água na represa de Barra Bonita. O resultado demonstrou que esse fenômeno não ocorre para essa a represa, visto que as variações das concentrações das variáveis estudadas refletem somente a dinâmica da represa para seu manejo, isto é, não há separação de massas de água em camadas horizontais diferentes causadas por diferenças de temperaturas e de composição química da água.

## ABSTRACT

WATER QUALITY AND NUTRIENTS FLUXES ACROSS INTERFACE SEDIMENT-WATER OF TIETÊ RIVER'S RESERVOIR. The first Law of Fick in one dimension was utilized for the calculation of those fluxes. In this work was calculated the concentrations of the following chemical species: nitrate, nitrite, ammonium, total nitrogen, orthophosphate, total phosphorus, dissolved organic carbon (DOC), chloride, fluoride, sulfate and silica reactive, as well as the biogeochemicals variables in situ: pH, redox potential, electric conductivity, temperature and dissolved oxygen. The Billings reservoir presented the highest fluxes from the sediment to the water column for nitrate, ammonium, chloride and sulfate: 178, 2181, 2945 and 5821  $\text{mg cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ , respectively, denoting that this environment is suffering great contribution of these nutrients and consequently presents a larger fluxes for the water column. A study of seasonal variation in the water column of Barra Bonita reservoir was also done for evaluate in the water column in the Barra Bonita reservoir for evaluate the behavior distribution of the chemical species during a complete hydrologic year. The data, for most of the studied variables indicated that during the drought period occurs a decreasing in concentrations, which can infer that those elements should have anthropogenic origin. The nitrate concentration, reaches a pick of 1,9  $\text{mg L}^{-1}$  for the water column in the period of smaller pluviometer index, is one of the indicators of this tendency. Another data group was sampled for the same parameters and refer to the verification of the bedding stratification occurrence in the water column of Barra Bonita reservoir. The result demonstrated that these phenomenon does not happen for this reservoir because the variation in the concentration of the studied variables reflect only the dynamics of the reservoir for your handling, in addiction, there is not separation of masses of water in different horizontal layers caused by differences of temperatures and chemical water composition.

## 1. INTRODUÇÃO

A avaliação da qualidade da água de mananciais para usos múltiplos assume, nos tempos modernos, grande importância devido ao crescente impacto ambiental negativo que os mesmos vêm sofrendo em função das mais variadas atividades antropogênicas. Esses mananciais, lacustres ou fluviais, que são empregados para fins de abastecimento humano nos centros altamente industrializados e povoados do Brasil, apresentam-se hoje já eutrofizados ou mesmo hipereutrofizados, contendo significativas quantidades de substâncias químicas de alta toxicidade à biota e ao homem.

O processo de eutrofização cultural consiste no enriquecimento das águas por nutrientes (C, N e P) decorrente das pressões antrópicas: o resultado mais comum deste processo é o elevado crescimento das algas e de macrófitas aquáticas.

Este estudo é centrado nas represas do Rio Tietê que, em consequência de alta densidade demográfica e das múltiplas atividades industriais e agro-industriais em praticamente toda a sua bacia hidrográfica, apresenta situações críticas da qualidade da água, especialmente em sua parte alta, como nos trechos Tietê-Médio-Superior (CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS, 1990). A parte baixa da bacia, por sua vez, vem sofrendo, especialmente nas últimas décadas, as maiores transformações nas suas paisagens, primeiro com extensas plantações de café, algodão, milho, laranja, que gradualmente deram lugar à extensos canaviais com o advento do Pró-Álcool em 1975 e um importante parque agro-industrial que inclui a produção de açúcar, álcool, sucos cítricos, fibras e tecidos.

Alguns elementos, especificamente fósforo e nitrogênio, são de grande importância para a verificação do grau de eutrofização do ambiente aquático, visto que eles são normalmente limitantes para o crescimento do fitoplâncton e das macrófitas aquáticas.

A construção de represas pode, também, se constituir num dos principais fatores modificadores dos ecossistemas naturais cujo maior impacto é, algumas vezes, o rápido processo de eutrofização a

que estão sujeitos, principalmente nos primeiros anos de construção, como reflexo da inundação de grandes áreas vegetadas adjacentes (STRASKRABA & TUNDISI, 1999).

Os fatores climáticos e a operação das represas para produção de energia, geram efeitos que agem na forma de pulsos, expressos com o aumento nas concentrações de partículas suspensas na água, altas cargas de nutrientes, turbulência gerada pelo vento, chuva e flutuações do nível da água (TUNDISI *et al.*, 1993), os quais modificam as características ecológicas das represas, interferindo na dinâmica das comunidades biológicas.

Considerando que as represas estão dispostas em cascata como sistemas interdependentes, algumas previsões podem ser feitas sobre a seqüência de eventos físicos, químicos e biológicos ao longo do curso do rio através do estudo das mesmas.

Partindo-se do princípio de que o Rio Tietê vem sofrendo um aporte de nutrientes ao longo de seu curso, a represa de Barra Bonita, por se situar praticamente no meio da cascata de represas do Rio Tietê, demonstra ser um importante objeto de estudo para o acompanhamento da evolução do aumento destes contaminantes desde a nascente do rio até a sua foz no Rio Paraná.

Para se garantir uma compreensão ampla e holística dos processos ecológicos, um modelo de estudos limnológicos deve levar em consideração as escalas espaciais e temporais. Atualmente, muitas atividades humanas (desmatamento, uso da terra para agricultura ou pecuária, despejo de efluentes domésticos e industriais e resíduos sólidos, pesca irregular e outras) afetam as características dos ambientes aquáticos, tornando necessário avaliá-las periodicamente (PEDROSA & REZENDE, 1999). Faz-se necessário, também, manter um monitoramento das concentrações de nutriente nestes ecossistemas aquáticos, com coletas pontuais e periodicidade mensal, pois desta forma pode-se evidenciar as variações nas concentrações desses nutrientes, como destacado por MOHAMMED & JOHNSTONE (1995).

Por outro lado, para uma compreensão mais ampla dos problemas gerados através do processo de eutrofização em ambientes

lacustres, estudos de águas intersticiais dos sedimentos tornam-se de fundamental importância para a avaliação do papel dos sedimentos neste processo.

Neste contexto, para o presente estudo utiliza-se dos fluxos entre o sedimento e a coluna d'água calculado através da primeira lei de Fick em uma dimensão (AZCUE *et al.*, 1996), para se avaliar a disponibilidade de nutrientes e outras espécies dissolvidas que são determinados pelo gradiente de concentração existente entre as águas intersticiais e a coluna d'água na interface sedimento-água.

## 2 - OBJETIVOS

Este trabalho é parte de um projeto mais amplo financiado pela FAPESP, denominado *Projeto QualiSed* que tem como objetivo o levantamento das bases técnico-científicas para o desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais pesados potencialmente tóxicos, e compostos orgânicos em represas do sistema Rio Tietê. Como o *Projeto QualiSed* abordará as águas intersticiais dos sedimentos (visando estudar a biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos), este projeto de mestrado se propõe avaliar a disponibilidade de nutrientes e outras espécies dissolvidas nesta matriz e, a partir deste, efetuar os cálculos dos fluxos difusivos. Serão determinadas as concentrações de nutrientes tais como: nitrato, nitrito, amônio, nitrogênio total, fósforo solúvel reativo, carbono orgânico dissolvido, cloreto, fluoreto, sulfato e sílica reativa.

Utilizando-se desses mesmas variáveis em conjunto com as variáveis biogeoquímicas determinadas *in situ*: pH, potencial redox ( $E_H$ ), condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido em amostras de águas superficiais (coluna d'água) e água intersticial, dois estudos são propostos para a represa de Barra Bonita. O primeiro se refere a um levantamento sazonal para verificação da variação da concentração dos mesmos na coluna d'água e na água intersticial ao

longo de um ano hidrológico completo e o segundo diz respeito a verificação de variações das concentrações ao longo da coluna d'água.

### **3. HIPÓTESES**

(1) Há uma progressiva atenuação da poluição e/ou uma mudança na natureza dos contaminantes e na carga de nutrientes de origem antropogênica e natural na cascata de represas do sistema estudado desde a parte montante (Represa Billings) para a parte jusante da bacia (represa de Promissão) e que tais alterações são detectáveis na coluna d'água dos ambientes aquáticos.

(2) Adicionalmente, em função dos usos e ocupação da terra das bacias hidrográficas do interior do estado de São Paulo postula-se que: “os sinais biogeoquímicos (qualidade da água) registrados na coluna d'água das represas a jusante no sistema em estudo são um reflexo das contribuições relativas da região metropolitana de São Paulo (contaminantes e nutrientes presentes nos efluentes urbanos e industriais transportados na seqüência de represas) e daqueles oriundos das atividades agrícolas e agro-industriais das bacias hidrográficas do interior do Estado (jusante da bacia hidrográfica)”.

(3) Os fluxos de nutrientes na interface sedimento-água dos diferentes ambientes amostrados são diretamente proporcionais à carga de nutrientes aos mesmos, esperando-se portanto um maior soterramento e, concomitantemente, um maior fluxo à coluna d'água nos ambientes mais fortemente impactados.

### **4. DESCRIÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO**

#### **4.1- Represa Billings (23° 43'S, 46° 53'WO)**

O complexo Billings está localizado nas (Figura 4.1) retém o maior volume de água armazenado da região metropolitana de São Paulo (RMSP), e sua construção teve como objetivo principal a geração de energia na Usina Hidrelétrica Henry Borden, em Cubatão. Apresenta também outras finalidades, tais como: lazer, pesca e contenção de



cheias. A represa Billings foi construída na década de 20 (século 20), para gerar energia elétrica para uma região em urbanização, e passou a receber, a partir de 1960, esgotos domésticos e efluentes industriais da reversão do afluente Rio Pinheiros (CETESB, 1994).

A bacia do complexo Billings abrange os municípios de Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Diadema, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo. A ocupação ao redor da represa é intensa, na região metropolitana de São Paulo. A área urbanizada se estende até as margens da represa, principalmente no compartimento inicial.

A retirada da água para abastecimento dá-se através do braço do Rio Grande, isolado do corpo da represa desde dezembro 1981 (por uma barragem sobre a qual passa a Rodovia Anchieta), onde está localizada a Estação de Tratamento de Água Rio Grande da SABESP.

#### **4.2 - Represa de Rasgão (23° 23'S, 47° 01'WO)**

A forte e prolongada seca ocorrida na primeira metade da década de 1920 obrigou a Light a racionar o fornecimento de energia elétrica e comprar, a preços elevados, energia gerada por outras empresas. Isso fez com que a empresa canadense decidisse construir uma usina hidrelétrica. Para tanto foi escolhida a curva do Rio Tietê em Pirapora do Bom Jesus, onde há quase dois séculos havia sido feito um rasgão que desviaria as águas do leito original do rio para buscas infrutíferas de ouro. Apesar das dificuldades para a sua construção, em 6 de setembro de 1925 entrou em operação a primeira unidade geradora. Funcionou até 1961, quando uma infiltração de água pelo canal provocou o seu desativamento (Figura 4.1).

Em 1989, as suas estruturas foram recuperadas e a usina voltou ao sistema gerador da EMAE (Empresa Metropolitana de Água e Energia). Essa usina possui duas unidades geradoras dotadas de turbinas tipo Francis, de eixo vertical, com capacidade instalada de geração de 22 MW, vazão turbinável de  $130 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e desnível nominal

de 22 m (EMAE, 2002). A área total da represa é de 310 km<sup>2</sup> e o volume médio de água acumulado está em 2.566 m<sup>3</sup>.

#### **4.3 – Represa de Barra Bonita (22° 31’S, 48° 31’WO)**

A represa de Barra Bonita (Figura 4.1) é o primeiro de uma série de seis grandes reservatórios do sistema Rio Tietê; sua extensão é de aproximadamente 20 km. Sua principal finalidade é a geração de energia, embora seja também utilizado para outros fins, incluindo a irrigação, piscicultura, abastecimento e recreação.

A represa de Barra Bonita tem, aproximadamente, uma média de 10,2 m de profundidade. É um sistema eutrófico cujos fatores externos tais como chuva, vento, escoamento superficial e tempo de retenção da água contribuem para esta eutrofização. A média do tempo de retenção varia de 30 dias a 6 meses. O regime de mistura está principalmente relacionado com os efeitos do vento, alternando com períodos de turbulência e curtos períodos de estratificação (CALIJURI & SANTOS, 1996).

#### **4.4 – Represa Álvaro de Souza Lima (Bariri) (22° 09’S, 48°45’WO)**

A represa Álvaro S. Lima (Bariri – SP) situa-se na região do médio Tietê, faz parte do complexo de barragens construídas em série (sistema de cascatas), no centro-oeste do estado de São Paulo (Figura 4.1). Estas represas têm sido objeto de estudos devido à grande importância ecológica, econômica e social que representam como ecossistemas artificiais. Bariri é a segunda barragem de aproveitamento deste rio, construída em 1965. Encontra-se à jusante da Usina de Barra Bonita e a montante da Usina de Ibitinga, entre os municípios de Bariri e Boracéia.

A precipitação anual desta região encontra-se em média de 1.100 mm, com as temperaturas médias anuais em torno de 21° C. O clima predominante é do tipo CWA (clima mesotérmico, com inverno seco e verão quente).

A cultura inicial de café, antes predominante sobre a grande extensão de terra roxa, encontra-se atualmente substituída pela cana de açúcar, a qual ocupa grande parte da área.

O tipo de ocupação determina o grau de proteção do solo e a relação entre os processos de infiltração e escoamento. O maior problema oriundo das áreas de cultura mecanizada de cana de açúcar é a grande redução na capacidade de infiltração das águas pluviais com a formação de um substrato compacto e praticamente impermeável abaixo do horizonte arado. Os solos, pulverizados pelas operações de gradeação e aragem, ficam expostos vários meses do ano à ação dos períodos de chuva (CARLSTRON *et al.*, 1981, citado em PARAGUASSU *et al.*, 1988).

#### **4.5 – Represa Mário Lopes Leão (Promissão) (21° 17'S; 49° 47' WO)**

A represa Mário Lopes Leão (Promissão) (Figura 4.1), construída em 1974, como quarta unidade da série de seis aproveitamentos, localiza-se no Médio Tietê numa altitude de 380 m sobre solos arenosos, provenientes da formação Adamantina, com alguns trechos de solos de origem basáltica, tais como na cabeceira do reservatório, na margem direita. A represa de Promissão tem uma extensão de 110 km, área inundada de  $60,5 \cdot 10^3$  há, o volume da represa é de  $7,2 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup> e possui uma profundidade média de 12 m.

Recebe influência de vários tributários, sendo o Rio Dourado, Rio Cervo Grande, Rio Batalha e Ribeirão dos Porcos, seus maiores contribuintes.

A vegetação perimetral mais comum é a de pastagens, campos de cultivo, capoeiras e áreas de reflorestamento.

#### **4.6- Represa Pedro Beicht (23° 43'S, 46° 53'WO)**

Localizada no Sistema Alto Cotia teve sua operação inicializada em 1937. Foi construída para regularizar a vazão para a barragem Nossa Senhora das Graças em  $0,93 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . O funcionamento hidráulico do Sistema Alto Cotia consiste em regularização de água bruta, na represa Pedro Beicht, de excelente qualidade, com

capacidade de regularização atual de  $1,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , de onde, através de um canal natural é aduzida, reservada e captada na represa Nossa Senhora das Graças. A partir desse ponto, seguindo por gravidade, é tratada na estação de Tratamento de Água (ETA) Morro Grande (Figura 4.1).

O manancial Alto Cotia que tem um sistema de água de excelente qualidade, é protegido pela Reserva Florestal do Morro grande, com 10 mil hectares de Mata Atlântica. Essa reserva funciona como um filtro, barrando a entrada de nutrientes na represa, porém, ainda assim ocorrem ações humanas que representam ameaça para a área, como pesca e caça predatória e atividades imobiliárias inadequadas.

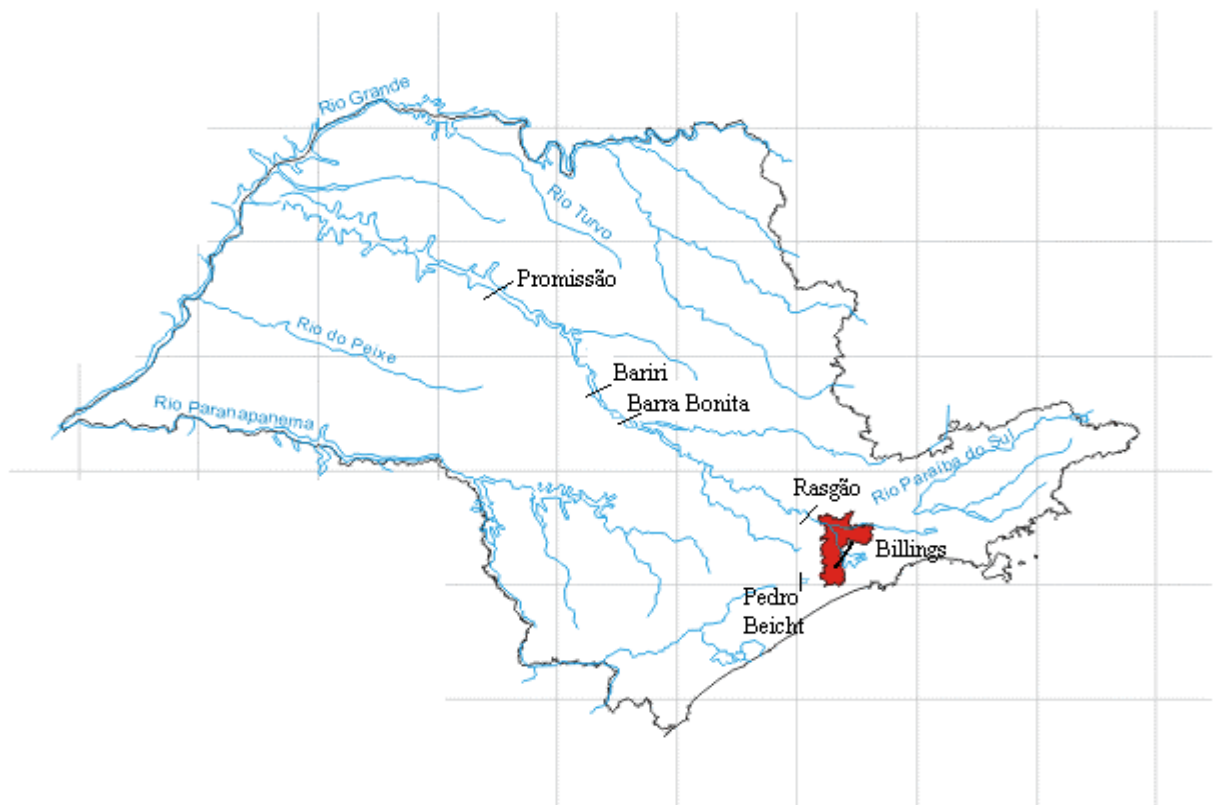


FIGURA 4.1 – Mapa da hidrografia de São Paulo mostrando as represas estudadas no Rio Tietê.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 – Amostragem

Para as quatro campanhas feitas neste projeto, foram estudadas as seguintes represas:

- (a) Campanha 1 (outubro/novembro 2000): Pedro Beicht, Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão. Para screening e verificação da variação das concentrações dos analitos ao longo da cascata de represas;
- (b) Campanha 2 (junho/julho 2001): Barra Bonita, Bariri e Promissão. Para verificação dos métodos de análises e variação ao longo da coluna d'água em Barra Bonita;
- (c) Campanha 3 (agosto/2002 – setembro/2002): Barra Bonita. Para o estudo de variação sazonal;
- (d) Campanha 4 (outubro/novembro 2001): Billings, Barra Bonita, Bariri e Promissão. Para os fluxos de nutrientes

#### 5.1.1 – Pontos amostrais

Para a campanha 1 foram coletadas amostras em dois pontos de amostragem por represa: profunda (meio da represa) e sublitoral (próximo a margem da represa). Nas outras campanhas as amostras foram sempre coletadas na região profunda.

#### 5.1.2 – Água

Amostras da coluna d'água foram coletadas em três profundidades (superfície, meio e fundo) utilizando-se de uma bomba de imersão vibratória de diafragma.

#### 5.1.3 – Sedimento para extração da água intersticial

Para os cálculos de fluxos, os sedimentos foram coletados na forma de testemunhos em coletor cilíndrico do tipo gravidade (AMBUHL & BUHRER, 1975) de cerca de 9 cm de diâmetro (tubos de acrílico de aproximadamente 50 cm de comprimento) (Figura 5.1).

Foram coletados 8 (oito) testemunhos em cada ponto amostral, gerando amostras compostas que foram fatiadas em camadas de 5 cm de espessura no intervalo de 0-20 cm para a campanha 1 e de 3 cm de espessura no intervalo de 0-21 cm na campanha 4.

Para a campanha 3, as amostras de sedimento para a extração da água intersticial foram coletadas com o auxílio de uma espátula em uma draga Birge-Ekman com o intuito de se analisar somente os primeiros 10 cm superficiais de sedimento. (Figura 5.2)

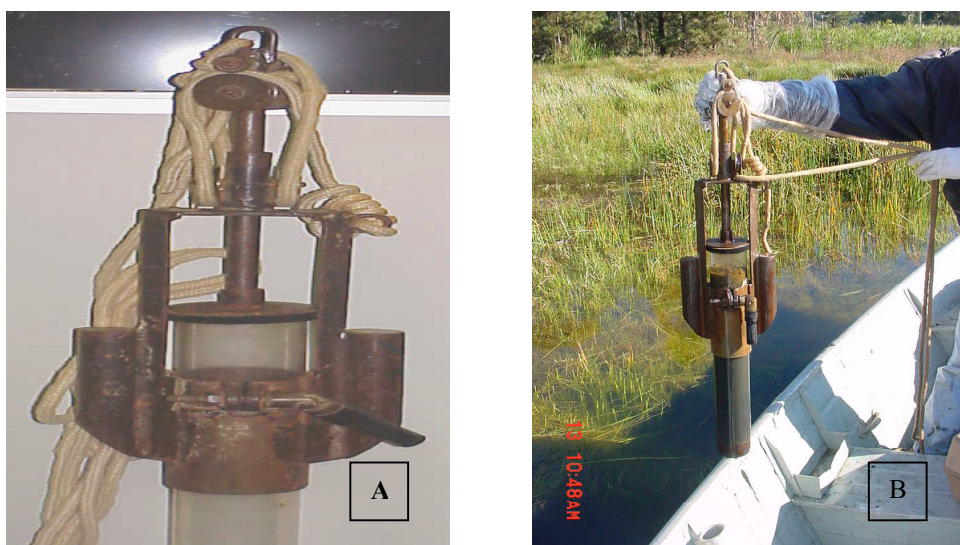


FIGURA 5.1 - Coletor do tipo gravidade (A) e no momento da coleta (B)

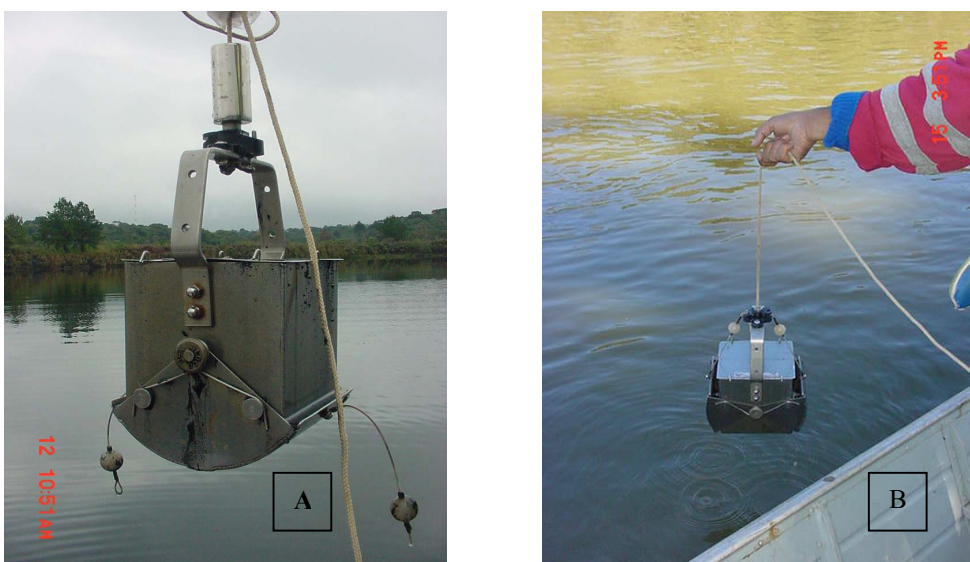


FIGURA 5.2 - Draga Birge-Ekman fechada (A) e aberta (B)

## 5.2 – Tratamento das amostras

### 5.2.1 – Campo

As amostras de sedimento foram fatiadas sob fluxo de nitrogênio gasoso para se evitar perdas por oxidação (Figura 5.3) e, posteriormente, acondicionadas em sacos *zip-lock*, os quais foram preenchidos com nitrogênio. Finalmente foram acomodadas em caixa de isopor com gelo ( $\sim 4^{\circ}\text{C}$ ) sendo transportadas ao laboratório para posteriores etapas.



FIGURA 5.3 – Fatiamento sob fluxo de nitrogênio

Para o experimento de variação sazonal (campanha 3), as amostras foram colocadas diretamente da draga para os sacos *zip-lock*, recebendo então, o mesmo tratamento anteriormente descrito.

As amostras de águas de coluna d'água foram armazenada em frascos de polietileno, previamente tratados com HCl 10 % v/v e água destilada no laboratório, e acomodados em caixa de isopor com gelo.

As amostras destinadas à análise de carbono orgânico dissolvido (COD) foram preservadas com ácido fosfórico 10% na proporção de 5mL/100mL de amostra e mantidas a, aproximadamente,  $4^{\circ}\text{C}$ .

### 5.2.2 – Laboratório

As águas intersticiais foram extraídas por centrifugação (2000g) sob refrigeração a 4°C e posteriormente filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm previamente secas a 50°C por 24 horas e lixiviadas com 100 mL de água Milli-Q; toda a etapa de filtração foi feita sob fluxo de nitrogênio gasoso.

As amostras da coluna d'água também foram filtradas com a membrana de acetato de celulose 0,45 µm, pré tratadas assim como as amostras para COD.

### 5.2.3 - Variáveis Físico-Químicas

Para as campanhas 1 e 2, as profundidades para a coleta na coluna d'água foram determinadas a partir da própria mangueira da bomba vibratória, a qual era graduada.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) e a temperatura foram determinadas *in situ*, utilizando-se de um oxímetro da marca Yellow-Spring, model 58.

Para as determinações do pH e potencial redox ( $E_H$ ), *in situ*, utilizou-se um pHmetro da marca FEMTO 420p e eletrodo de medição/referência de Pt e Ag/AgCl, respectivamente. Para a condutividade foi utilizado, também *in situ*, um condutivímetro C-702 da Analion com uma célula de condutividade (C=1.0) da mesma marca.

Para as campanhas 3 e 4, todas as medidas das variáveis físico-químicas, foram feitas utilizando-se de um medidor múltiplo Quanta (Hidrolab).

Para todas as campanhas, o COD (Carbono Orgânico Dissolvido) foi determinado por um analisador de carbono orgânico total TOC-5000 da marca Shimadzu, obtido por diferença entre o CT (carbono total) e o CID (carbono inorgânico dissolvido), uma vez que o  $CT = COD + CID$ , através de curvas padrão para o CT e CID feitas, respectivamente, com soluções padrão de ftalato ácido de potássio  $[(C_6H_4(COOK)COOH)]$  e  $NaHCO_3$  P.A.



### 5.3 – Determinações em laboratório

Todos as metodologias empregadas são clássicas e amplamente descritas no Standards Methods (APHA, 1992)

#### 5.3.1 - Nitrito

O nitrito na amostra reage com ácido sulfanílico para formar um sal intermediário de diazoto. Este reage com ácido cromotrófico para produzir um complexo rosa diretamente proporcional à quantidade de nitrito presente ( $\lambda = 507 \text{ nm}$ ).

#### 5.3.2 - Nitrato

Cádmio metálico reduz o nitrato presente na amostra a nitrito, o qual é determinado como acima descrito ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ).

#### 5.3.3 - Fluoreto

Determinado através do método SPDNS que envolve a reação do fluoreto com uma solução vermelha de zircônio. A quantidade de fluoreto é proporcional ao branqueamento da solução vermelha original ( $\lambda = 580 \text{ nm}$ ).

#### 5.3.4 - Cloreto

O cloreto na amostra reage com tiocianato de mercúrio para formar cloreto de mercúrio e liberar íon tiocianato. Este íon reage com íons férricos para formar um complexo laranja de tiocianato férrico que é proporcional a concentração de cloreto ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ).

#### 5.3.5 - Amônia

Compostos de amônia se combinam com cloro para formar monocloroamina. Esta reage com salicilato para formar o 5-aminosalicilato, o qual é oxidado na presença do catalisador nitroprussiato de sódio para formar um composto azulado. A cor azul é mascarada pela amarela do excesso de reagente para formar uma solução final esverdeada ( $\lambda = 655 \text{ nm}$ ).

### 5.3.6 - Ortofosfato

Ortofosfato reage com molibdato em meio ácido para produzir um complexo de fosfomolibdato. O ácido ascórbico então reduz o complexo, originando uma intensa cor azul referente ao molibdênio ( $\lambda = 890 \text{ nm}$ ).

### 5.3.7 - Sílica

Sílica e fosfato de amostra reagem com o íon molibdato sob condições ácidas para formar dois complexos, o silicomolibdílico e o fosfomolibdílico. A adição de ácido cítrico elimina o complexo de fosfato. A sílica é então determinada pela medida da cor amarela remanescente ( $\lambda = 815 \text{ nm}$ ).

### 5.3.8 - Sulfato

Íons sulfato na amostra reagem com bário para formar o sulfato de bário que é insolúvel e, conseqüentemente, turvo. O grau de turbidez é proporcional a concentração de sulfato na amostra ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ).

### 5.3.9 - Nitrogênio Orgânico Total

Na presença de ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de mercúrio como catalisador, o nitrogênio orgânico é convertido em sulfato de amônia. Após decomposição a amônia é destilada em um meio alcalino e absorvida em ácido bórico ou sulfúrico. A amônia é determinada por titulação.

### 5.3.10 - Fósforo total

Digestão utilizando autoclave e persulfato de potássio que por um processo de oxidação libera o fósforo total, o qual está combinado com a matéria orgânica, na forma de ortofosfato. A quantificação é feita seguindo a análise de ortofosfato como descrito em 5.3.6.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 - Avaliação dos métodos de análises utilizados neste projeto

Pelo fato de estar se utilizando neste trabalho um espectrofotômetro portátil modelo DR/2010 da marca HACH nunca antes usado pelo laboratório, fez-se necessário a verificação de todos os métodos por tal aparelho. Os métodos, como antes descritos, são clássicos e amplamente utilizados, e aqui não se coloca em dúvida se produzem dados confiáveis, o intuito desses testes foi a verificação da resposta do aparelho assim como as estimativas do limite de detecção, a recuperação e o desvio padrão.

A recuperação consistiu em se aplicar o método analítico a uma solução padrão de concentração conhecida; se o método juntamente com o aparelho estiverem com uma resposta positiva, espera-se que o resultado obtido seja próximo ao esperado. Para cada analito foram feitas quintuplicatas, onde pode-se tirar a média e o desvio padrão (s).

Para o limite de detecção (LD), utilizou-se o valor apropriado do t de student, para 98% de confiança, com o desvio padrão obtido, onde:

$$LD = t \times s$$

esse método está de acordo com USEPA em 40 CFR, parte 136, apêndice B da edição 7-1-94.

Abaixo segue a Tabela 6.1 com os valores obtidos para cada analito.

TABELA 6.1: Avaliação dos métodos analíticos.

Analito	Padrão	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	DP	LD (mg L <sup>-1</sup> )
Nitrito	NaNO <sub>2</sub>	0,01	100	± 0,001	0,004
Nitrato	KNO <sub>3</sub>	1,0	117	± 0,30	1,12
Amônio	NH <sub>4</sub> Cl	0,1	120	± 0,004	0,012
Fluoreto	NaF	0,1	98	± 0,064	0,20
Sulfato	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	93	± 1,6	6,0
Cloreto	NaCl	1,0	87	± 0,33	0,18
Sílica	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,1	117	± 0,028	0,1
Fósforo	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1	90	± 0,01	0,04

Para todas as variáveis estudadas, as recuperações dos métodos estão dentro de uma faixa de erro aceitável, isto é, 80-120% (APHA, 1985). Para uma verificação melhor de tais métodos, foram feitas análises comparativas com o sistema FIA, apresentados a seguir.

#### 6.1.1 - Comparação dos métodos FIA X HACH

As comparações foram feitas em amostras de águas, tanto da coluna d'água como água intersticial da represa de Bariri.

Os valores obtidos para comparação dos métodos para nitrato nitrito e amônio são mostrados nas Tabelas 6.2 a 6.4.

TABELA 6.2: Comparação dos métodos FIA X HACH para amônio em Bariri (LQ = limite de quantificação).

Amostra	Absorbância	FIA	HACH
		Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )
Superfície	< LQ	< LQ	0,05
Meio	< LQ	< LQ	0,05
Fundo	0,004	0,1	0,4
água intersticial	0,496	15,1	15,25

TABELA 6.3: Comparação dos métodos FIA X HACH para nitrito em Bariri.

		<b>FIA</b>	<b>HACH</b>
Amostra	Absorbância	Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )
Superfície	0,152	0,043	0,019
Meio	0,055	0,016	0,009
Fundo	0,088	0,025	0,005
água intersticial	0,014	0,004	0,009

TABELA 6.4: Comparação dos métodos FIA X HACH para nitrato em Bariri.

		<b>FIA</b>	<b>HACH</b>
Amostra	Absorbância	Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração final (mg L <sup>-1</sup> )
Superfície	0,285	2,0	1,7
Meio	0,242	1,7	1,6
Fundo	0,265	1,9	1,8
água intersticial	0,013	0,1	0,1

Para comparação dos métodos foi utilizado o teste-*t* para dados pareados, teste este que é utilizado para a verificação da existência de diferenças entre os métodos propostos. Este método consiste em se fazer as médias das diferenças das concentrações (*x*) e o respectivo desvio padrão (*s*) dessas diferenças. Para o cálculo do valor de *t* utiliza-se da seguinte relação:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

sendo *n* é número de medidas (4 para este caso). Com o valor de *t* obtido, compara-se com o valor de *t* tabelado para três graus de liberdade com um intervalo de confiança de 95% .Os valores obtidos são mostrado na Tabela 6.5

TABELA 6.5 – Valores obtidos para o teste -  $t$  de dados pareados

Analito	Média das diferenças (x)	Desvio padrão das diferenças (s)	$t$ calculado	$t$ tabelado
Amônio	- 0,137	0,118	-2,32	3,18
Nitrito	0,0115	0,0259	0,89	3,18
Nitrato	0,125	0,126	1,98	3,18

Como para todos os analitos o valor de  $|t|$  calculado é menor que o valor de  $t$  tabelado, pode-se concluir que os métodos não são significativamente diferentes.

Para a análise do método para amônio, a maioria das amostras não foi quantificada pelo método FIA, ao passo que ao se utilizar o HACH essas baixas concentrações foram detectadas. O que se pode concluir é que, obviamente, o HACH tem a capacidade de quantificar mesmo baixas concentrações, o mesmo não ocorrendo ao se utilizar o FIA.

Outro fator a favor do HACH é a possibilidade de manuseio do aparelho *in situ*, o que pode ser útil para a análise de analitos que são sensíveis aos processos de oxi-redução, como é o caso da série nitrogenada.

A velocidade analítica do FIA é bem maior que a do HACH quando se compara os dois métodos para uma mesma variável, porém, utilizando-se o HACH pode-se fazer análises de várias variáveis em um tempo menor que o FIA.

## **6.2 - Perfis de concentrações de nutrientes e variáveis físico-químicas ao longo da coluna d'água em represas do Rio Tietê**

### **6.2.1 - Perfis de concentrações de nutrientes**

O estudo dos perfis de concentrações foi feito com base na coleta de amostras de superfície, meio e fundo da coluna d'água.

O nitrato é a principal forma de nitrogênio combinado encontrado nas águas. Concentrações de nitrato superiores a  $5 \text{ mg L}^{-1}$

demonstram condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de nitrato são dejetos humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes (CETESB, 2001).

O nitrito é uma forma química do nitrogênio normalmente encontrada em quantidades diminutas nas águas superficiais, pois o nitrito é instável na presença do oxigênio, ocorrendo como uma forma intermediária. O íon nitrito pode ser utilizado por algumas plantas como uma fonte de nitrogênio. A presença de nitritos em água indica processos biológicos ativos influenciados por poluição orgânica (CETESB, 2001).

A amônia é a espécie reduzida da série nitrogenada e, dependendo do pH e da temperatura do meio, é uma substância tóxica não persistente e não acumulativa e, sua concentração, quando baixa, não causa nenhum dano fisiológico aos seres humanos e animais, porém grandes quantidades de amônia podem causar intoxicação em peixes (CETESB, 2001). No meio aquático, especialmente em valores de pH ácido e neutro, a amônia formada é instável, sendo convertida por hidratação a amônio, sendo que este é muito importante para os organismos produtores, especialmente porque sua absorção é energeticamente mais viável.

Para a campanha 1, Barra Bonita foi a represa que apresentou os maiores valores de concentração de nitrato para as regiões profundal e sub-litoral, variando em, aproximadamente,  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido das represas de Bariri e Rasgão (Figura 6.1). As represas de Promissão e Pedro Beicht foram as que apresentaram os menores valores,  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas regiões. Como altas concentrações de nitrato acarretam em um aumento na proliferação de algas, este pode ser um dos fatores que indicaram os altos níveis de nitrato em Barra Bonita pois a mesma apresentou, visualmente, uma grande quantidade de algas na coluna d'água no período de coleta. A fonte principal de nitrato neste ambiente está, evidentemente, ligada à descarga do Rio Piracicaba à montante da barragem, visto que este rio atravessa uma

região com alta densidade demográfica e por isso recebe uma carga grande de esgotos que podem conter nitrato.

Para Barra Bonita e Bariri na campanha 4, foram obtidos valores semelhantes para este analito, 2,25 e 2,45 mg L<sup>-1</sup> respectivamente, o que enfatiza o problema do aumento da eutrofização nesta parte do Rio Tietê (Figura 6.2). O fato de Bariri apresentar valores semelhantes de poluição obtidos em Barra Bonita, pode estar relacionado, também, com as entradas dos Rio Jau e Bauru a montante desta represa, rios estes que estão fortemente contaminados o que acarretaria alta produtividade primária no sistema

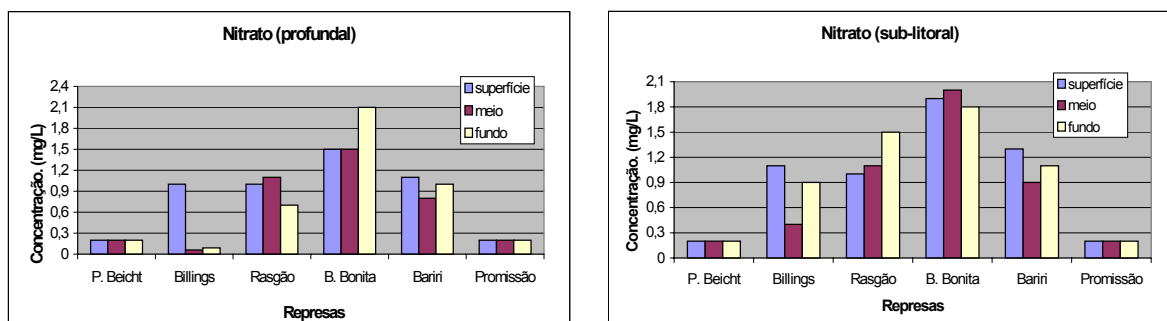


FIGURA 6.1 – Distribuição espacial da concentração de nitrato nas zonas profundal e sub-litoral na campanha 1.

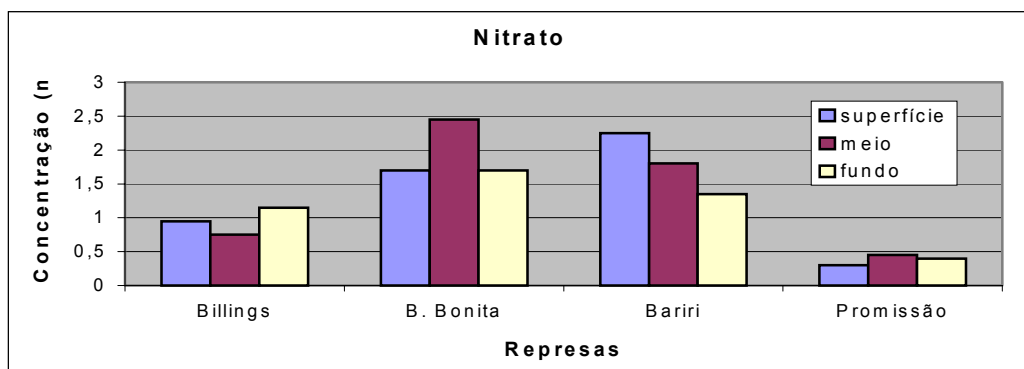


FIGURA 6.2 – Distribuição espacial da concentração de nitrato na campanha 4.

O nitrito por ser instável na presença de oxigênio ocorre como quantidades diminutas. Barra Bonita também foi a represa que apresentou os maiores valores, 0,2 mg L<sup>-1</sup> para as duas regiões (profundal e sub-litoral) na campanha 1 (Figura 6.3) o mesmo ocorrendo para a campanha 4, 0,1 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6.4). Para este nutriente, foram obtidos valores intermediários para Billings e Bariri



ficando Rasgão, Promissão e Pedro Beicht com os menores valores (Figura 6.3).

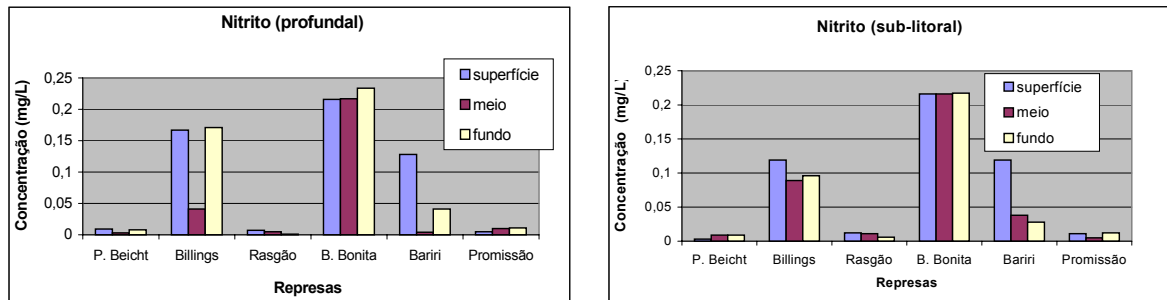


FIGURA 6.3 – Distribuição espacial da concentração de nitrito nas zonas profundal e sub-litoral na campanha 1.

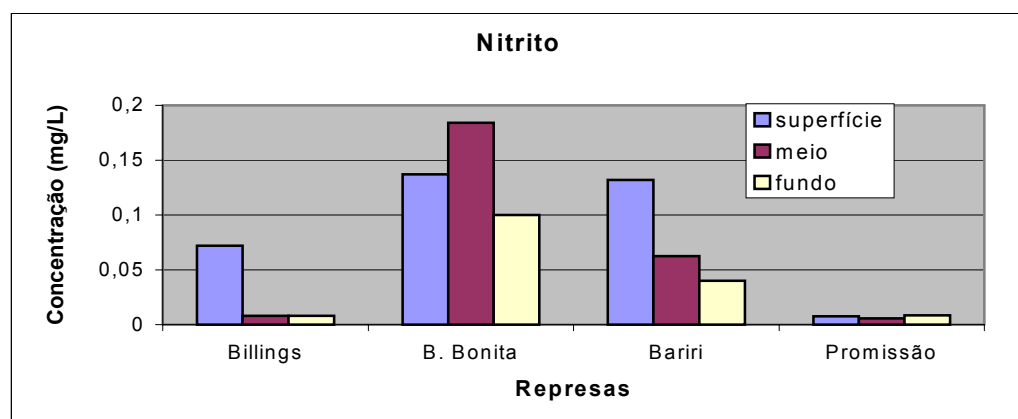


FIGURA 6.4 – Distribuição espacial da concentração de nitrito na campanha 4.

A represa de Rasgão foi a que apresentou os maiores resultados para amônio,  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  em média para as regiões profundal e sub-litoral (campanha 1). Bariri apresentou valores intermediários,  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, para as regiões profundal e sub-litoral. As outras represas apresentaram valores abaixo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas regiões (Figura 6.5).

Para a campanha 4 em relação a campanha 1, houve uma alteração significativa para a Billings, onde foram obtidos valores altos de amônio na superfície,  $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto pode estar relacionado com alguma descarga pontual de esgoto no período de coleta, visto que este ponto, nesta represa, é bem próximo da barragem de Pedreira, o que influencia no manejo e, conseqüentemente, na dinâmica desse ponto. Barra Bonita e Bariri tiveram seus maiores valores no fundo da coluna d'água, indicando ser anóxica esta região o que favorece a

produção de amônio, enquanto que Promissão teve concentrações praticamente nulas ao longo de toda a coluna d'água (Figura 6.6).

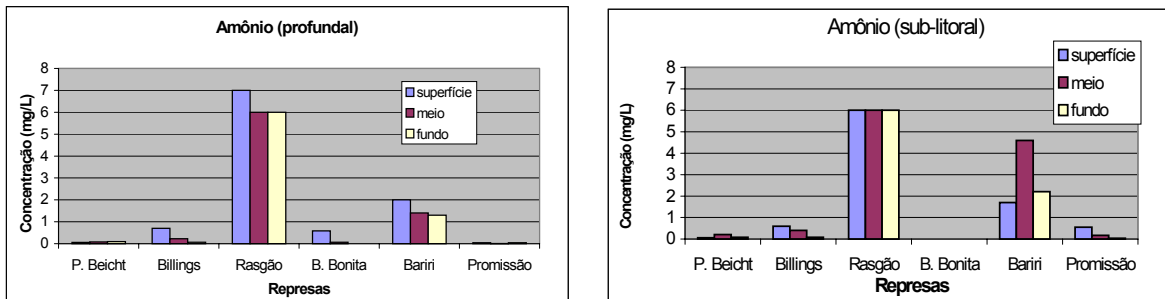


FIGURA 6.5 – Distribuição espacial da concentração de amônio nas zonas profundal e sub-litoral na campanha 1.

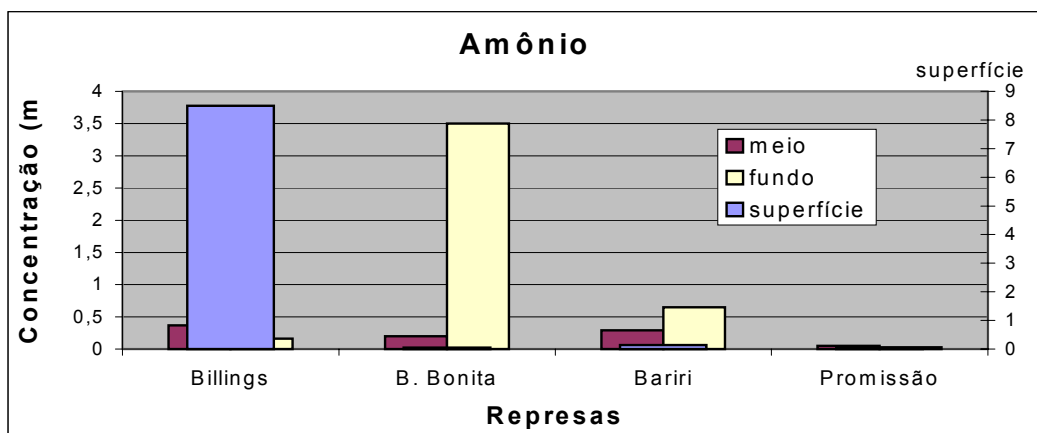


FIGURA 6.6 – Distribuição espacial da concentração de amônio na campanha 4.

Os dados de nitrogênio orgânico total acompanham a tendência observada para o amônio, isto é, na represa Billings foram obtidos o maior valor,  $4,1 \text{ mg L}^{-1}$  na superfície da coluna d'água seguido de Barra Bonita. Não foram observadas valores de concentrações de nitrogênio orgânico total em Bariri e Promissão, indicando que a principal forma nitrogenada nesses ambientes é a forma inorgânica, ou seja, amônio (Figura 6.7). Este nutriente foi feito somente na campanha 4.

Para todas as formas de nitrogênio em ambas coletas, observou-se um decréscimo no gradiente de concentrações na real cascata de represas, considerada como sendo as represas de Barra Bonita, Bariri e Promissão. Estudo semelhante desenvolvido por

BARBOSA *et al.* (1999) também obteve resultados para estas três represas que demonstram esta atenuação ao longo desta cascata de represas, o que enfatiza o problema de contaminação oriunda da Região Metropolitana de São Paulo.

Observando-se os dados levantados pela campanha 1, não foram observadas, empiricamente, diferenças significativas entre as regiões profunda e sub-litoral, considerando-se as represas individualmente.

Outro fato observado é que as espécies nitrogenadas oriundas da região metropolitana de São Paulo sofrem transformações ao longo do Rio Tietê, ou seja, nem todo amônio, por exemplo, oriundo da cidade de São Paulo chega na represa de Promissão (a represa mais a jusante desse estudo de mestrado), ele sofre transformações causadas pelos diferentes valores de oxigênio dissolvido, pH e potencial redox das diferentes represas o que diminui sua concentração. Porém, a descarga pontual de amônio em cada represa oriunda de esgotos que o mesmo Rio Tietê recebe quando passa por regiões com alta densidade demográfica, também contribui para o aumento na concentração de amônio

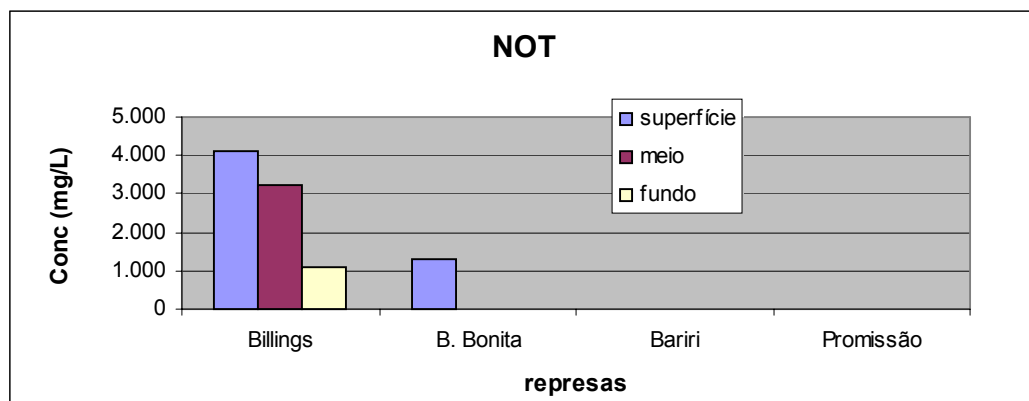


FIGURA 6.7 – Distribuição espacial da concentração de nitrogênio orgânico total (NOT) na campanha 4.

O ortofosfato é a forma de fósforo biodisponível. Uma vez assimilado, é convertido em fosfato orgânico e em fosfatos condensados. Após a morte de um organismo, os fosfatos condensados são liberados na degradação da matéria orgânica na água. Entretanto,

eles não estão disponíveis para absorção biológica até que sejam hidrolizados, para ortofosfatos, por bactérias (CETESB, 2001).

Métodos colorimétricos são utilizados para detectar e diferenciar entre fósforo solúvel reativo (FSR) e fósforo solúvel não reativo (FSNR), sendo que o FSR é, geralmente, considerado como sendo constituído somente por compostos ortofosfatados, e a soma dos dois é o fósforo solúvel total.

Os maiores valores de concentrações de ortofosfato foram observados na represa de Rasgão,  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas as regiões na campanha 1 (Figura 6.8), isto provavelmente está relacionado com o alto grau de eutrofização deste ambiente, visto que este nutriente está relacionado não só com a degradação da matéria orgânica na água como também com a descarga de esgotos domésticos e industriais, fertilizantes agrícolas e material particulado de origem industrial contido na atmosfera (ESTEVES, 1988)

Observa-se também, a ocorrência de uma inversão nos valores de concentrações de ortofosfato entre as represas de Barra Bonita e Bariri, fato este que também foi observado por BARBOSA *et al.* (1999) em estudo semelhante ao longo da cascata de represas do rio Tietê. Novamente a entrada dos rios Jaú e Bauru entre as duas represas pode estar levando a esses valores de inversão.

Os valores encontrados para as duas regiões (profundal e sub-litoral) foram similares, evidenciando a semelhança entre elas.

Barra Bonita foi a represa que apresentou os maiores valores de concentração de ortofosfato, na campanha 4, atingindo  $3 \text{ mg L}^{-1}$  na superfície, seguido das represas de Bariri, Billings e Promissão (Figura 6.9). Isto demonstra a contaminação do médio Tietê oriunda da atividade de agricultura, principalmente cana de açúcar, já que uma das principais fontes de contaminação de ortofosfato são fertilizantes utilizados em plantações. O aumento da concentração de ortofostato na superfície da coluna d'água em Barra Bonita é evidenciado pela grande floração de algas nesta profundidade, visto que essas algas se utilizam desse nutriente como fonte de energia para sua proliferação

(JONNALAGADDA & MHERE, 2001; PETTERSSON & BOSTROM, 1986).

Para ambas campanhas, nota-se que as represas de Barra Bonita e Bariri encontram-se sempre com maiores valores para ortofosfato que a Billings, enfatizando a diferença das fontes de contaminação entre as regiões metropolitana de São Paulo e o médio Tietê, fato este que é corroborado pelos perfis obtidos para fósforo total.

Os valores de fósforo total demonstraram que para as represas de Barra Bonita, Bariri e Promissão, a principal forma de fósforo é o ortofosfato, porém na represa Billings, o fósforo predominante não é ortofosfato o que evidencia as diferentes fontes de contaminação entre as região metropolitana de São Paulo e o médio Tietê, isto é, contaminação industrial e doméstica (detergentes, por exemplo) de contaminação agro-industrial (Figura 6.10).

Embora menos acentuado, há um decréscimo no gradiente de concentração de ortofosfato na cascata de represas (Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão) para ambas campanhas (Figuras 6.8 e 6.9).

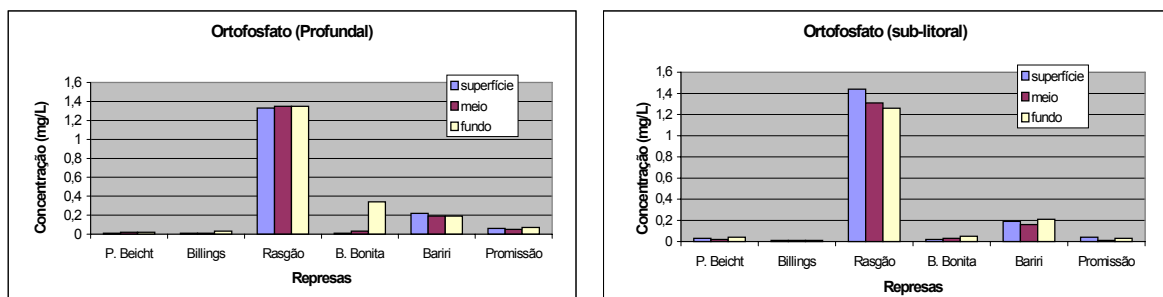


FIGURA 6.8 – Distribuição espacial da concentração de ortofosfato nas zonas profundal e sub-litoral na campanha 1.

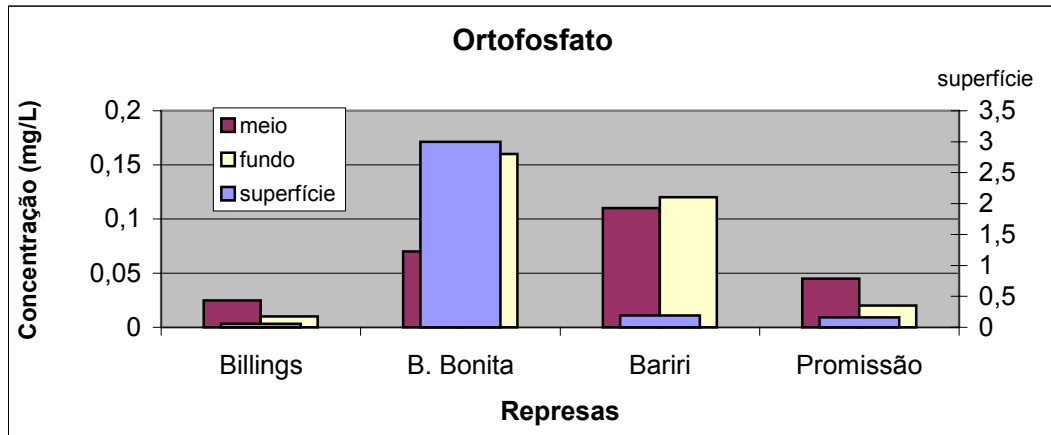


FIGURA 6.9 – Distribuição espacial da concentração de ortofosfato na campanha 4.

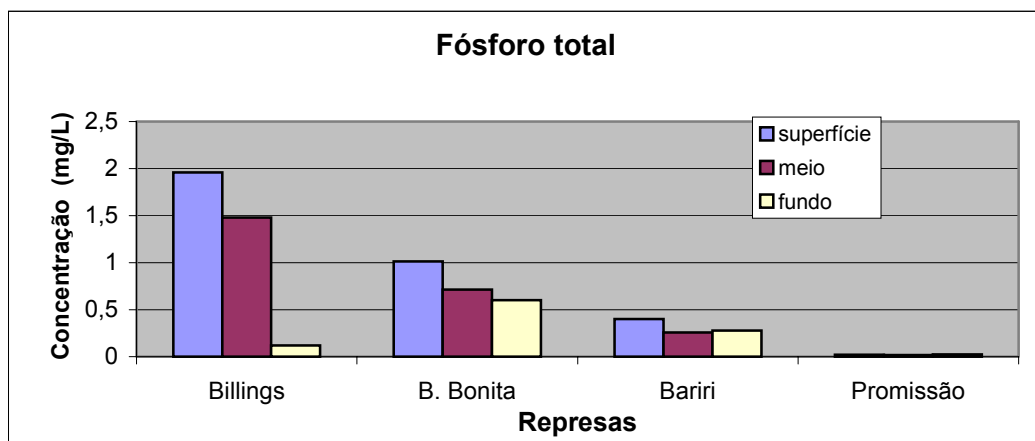


FIGURA 6.10 – Distribuição espacial da concentração de fósforo total na campanha 4.

Um aumento no teor de cloretos na água é indicador de uma possível poluição por esgotos (excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais. Este elemento é conhecido por acelerar os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água (CETESB, 2001).

Cloreto, presente na forma de hipoclorito, também é utilizado como agente desinfetante para eliminar bactérias na água e também é utilizado na manufatura de plástico e solventes (MANAHAN, 1993).

Em ambas regiões, profunda e sub-litoral, as represas de Rasgão, Barra Bonita e Bariri apresentaram valores em torno de  $27 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido de Billings com  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , Promissão com  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ,

e, por último, Pedro Beicht com  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Resultados da campanha 1 (Figura 6.11).

Embora não haja uma variação significativa nos valores de concentração de cloreto entre as represas de Rasgão, Barra Bonita e Bariri, pode-se observar uma tendência na diminuição desses valores ao longo da cascata de represas, o que acaba se tornando bem evidente quando se observa a represa de Promissão. Não foram observadas diferenças significativas entre as regiões profunda e sub-litoral, como evidenciado pelos dados apresentados na Figura 6.11.

As represas de Barra Bonita e Bariri apresentaram valores semelhantes ao longo da coluna d'água,  $27 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido pelas represas Billings e Promissão (Figura 6.12) na campanha 4.

Estas variáveis também seguem a mesma tendência quanto aos valores obtidos para a campanha 1, inclusive com relação a atenuação ao longo da cascata de represas.

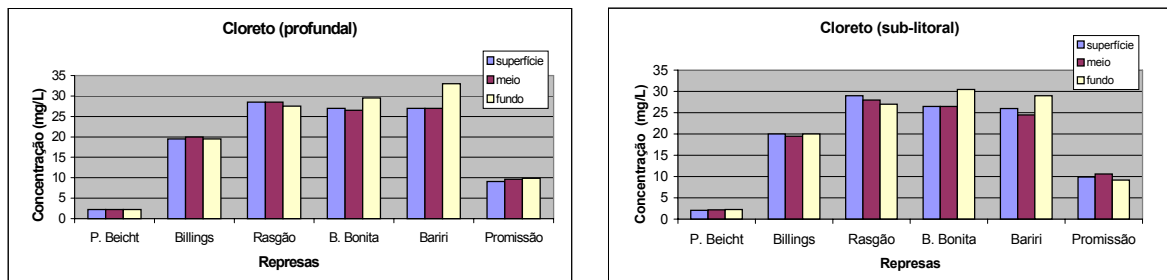


FIGURA 6.11 – Distribuição espacial da concentração de cloreto nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1.

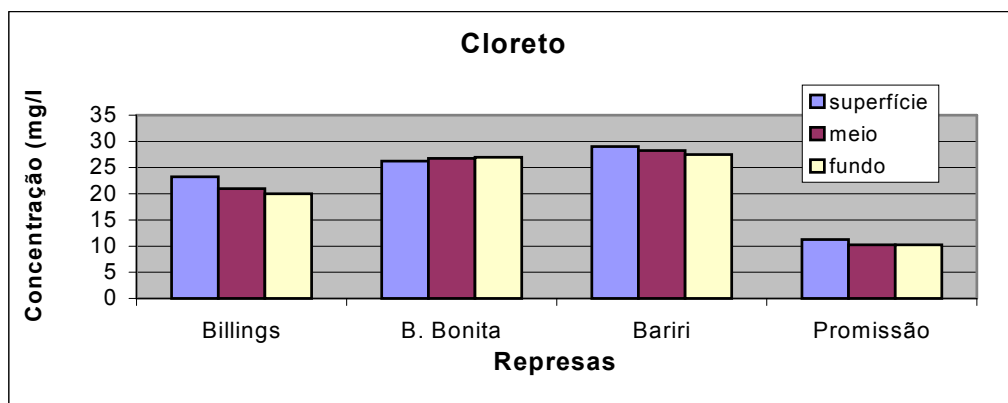


FIGURA 6.12 – Distribuição espacial da concentração de cloreto na campanha 4.

A presença dos fluoretos está relacionada com despejos de esgotos domésticos, resultante da etapa fluoretação em Estações de Tratamentos de Água (ETA), assim como oriunda de dentifrícios, por exemplo.

Para ambas as regiões, na campanha 1, as maiores concentrações de fluoreto foram obtidos na represa de Rasgão, aproximadamente  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido das represas de Barra Bonita, Bariri, Promissão e Billings com  $0,5$ ,  $0,4$ ,  $0,35$  e  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. A represa de Pedro Beicht foi a que apresentou o menor valor,  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  justamente por se situar dentro de uma reserva florestal, não havendo assim, suficiente atividade antropogênica que pudesse causar um aumento na concentração de fluoreto. Não foram encontradas diferenças entre as regiões profunda e sub-litoral para todas as represas (Figura 6.13).

Para a campanha 4, o fluoreto praticamente manteve-se em um valor constante ao longo de todas as represas, em torno de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Um pequeno aumento, porém não significativo, foi observado em Bariri provavelmente pela influência das entradas dos Rios Jaú e Bauru a montante desta barragem (Figura 6.14).

Novamente observou-se aqui o processo de contaminação avançado o qual se encontra o Rio Tietê na região metropolitana de São Paulo, visto que Rasgão apresentou os maiores valores para fluoreto,  $0,63 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas regiões. Ficou evidenciado também, para ambas coletas, o decréscimo da concentração de fluoreto ao longo da cascata de represas.

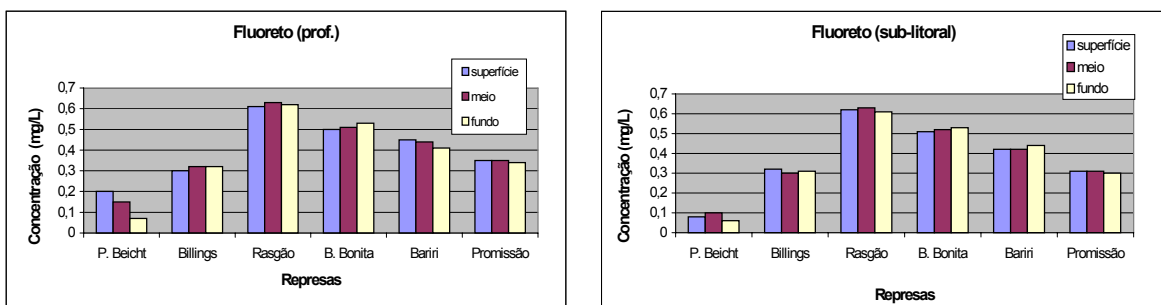


FIGURA 6.13 – Distribuição espacial da concentração de fluoreto nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1.



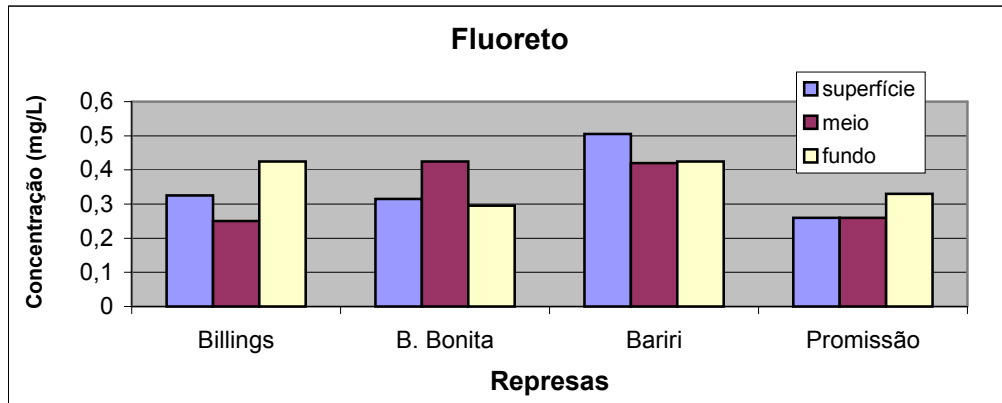


FIGURA 6.14 – Distribuição espacial da concentração de fluoreto na campanha 4.

No meio aquático, a sílica, sob a forma solúvel, é um composto de fundamental importância, pois é utilizada pelas diatomáceas na elaboração de sua carapaça. Além das diatomáceas, que são os produtores primários mais importantes na maioria dos lagos, outros organismos, como as crisomónadas e heliozoários também utilizam sílica para a construção de seus esqueletos (ESTEVES, 1988). Sendo assim, a presença de sílica reativa pode significar em um aumento na população de diatomáceas acarretando mudanças no pH e no oxigênio dissolvido da coluna d'água.

Para sílica reativa na campanha 1, os maiores valores de concentração foram obtidos para a represa de Promissão,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , seguido de Bariri, Rasgão e Barra Bonita. Billings foi a que mostrou os menores valores,  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.15).

Não houveram, também, diferenças significativas entre as regiões profunda e sub-litoral.

Assim como foi observado na campanha 1, Promissão foi a represa com os maiores valores de concentração para sílica,  $10,9 \text{ mg L}^{-1}$  do meio da coluna d'água, na campanha 4 (Figura 6.16).

BARBOSA *et al.* (1999) também obteve essa inversão na cascata de represas para este nutriente inorgânico, o que pode estar refletindo um maior (crescente) transporte e erosão de solos nas bacias hidrográficas que têm vocação para uma intensa agricultura.

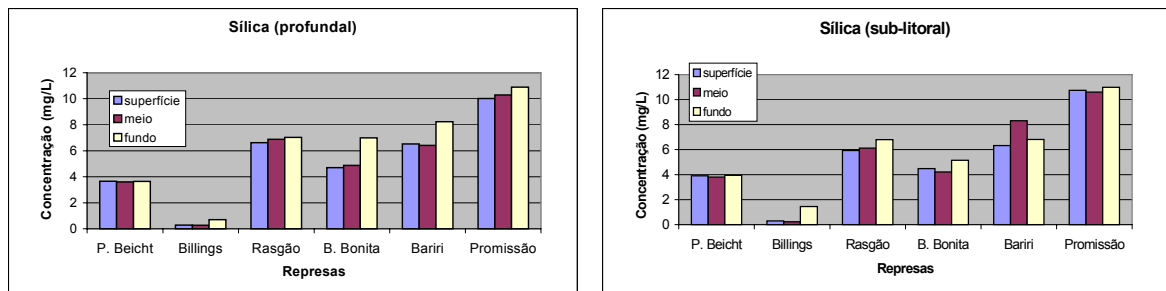


FIGURA 6.15 – Distribuição espacial da concentração de sílica nas zonas profundal e sub-litoral na campanha 1.

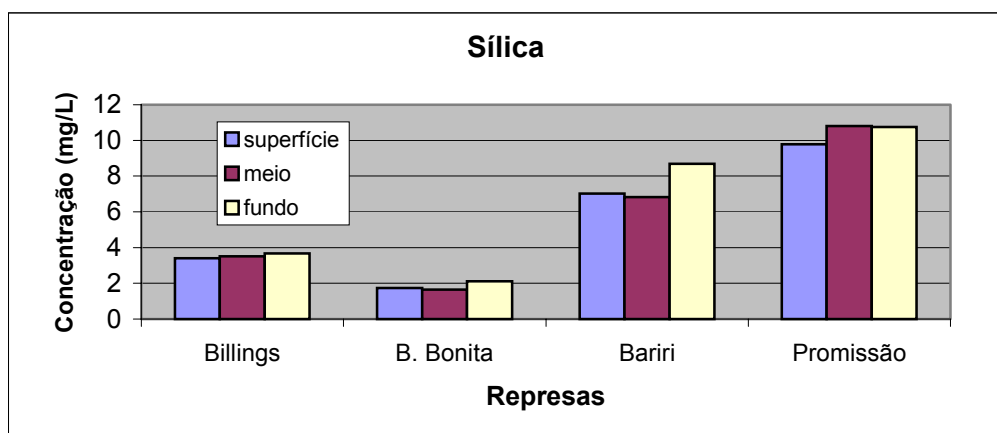


FIGURA 6.16 – Distribuição espacial da concentração de sílica na campanha 4.

A distribuição vertical de sulfato é fortemente influenciada pela concentração de oxigênio. Em colunas d'água que apresentam condições aeróbicas, a forma predominante de enxofre é a oxidada (sulfato). Por outro lado, lagos que apresentam parte da coluna d'água anóxica, além de sulfato, podem também apresentar gás sulfídrico.

As represas de Rasgão, Barra Bonita e Bariri apresentaram valores similares, 26, 23 e 23  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, para a concentração de sulfato, na campanha 1. Não foram detectadas quantidades apreciáveis para a represa de Pedro Beicht. Para as represas Billings e Promissão foram obtidos valores intermediários de 10  $\text{mg L}^{-1}$  para as duas represas (Figura 6.17). Este perfil de gradiente revela, mais uma vez, a forte contaminação antropogênica oriunda da região metropolitana de São Paulo, visto que sulfato é proveniente, principalmente, de esgotos tanto industriais como domésticos. Pedro

Beicht, por ficar dentro de uma reserva natural não apresenta valores de sulfato, evidenciando que nesta represa há uma baixa contaminação proveniente da atividade humana.

Entre as regiões profunda e sub-litoral, uma pequena diferença foi verificada na superfície da represa de Rasgão, porém para todas as outras represas, não houve diferença significativa.

Para as represas de Barra Bonita e Bariri foram obtidos valores similares para este analito na campanha 4, em torno de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Para as represas de Promissão e Billings foram obtidos valores similares,  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . As entradas do Rio Piracicaba a montante da represa de Barra Bonita e os Rios Jaú e Bauru a montante de Bariri podem ser os responsáveis por este aumento da concentração de sulfato no médio Tietê (Figura 6.18).

Os dados para ambas amostragens foram semelhantes entre si nos valores encontrados, inclusive com a verificação de uma diminuição no gradiente de concentração ao longo da cascata de represas.

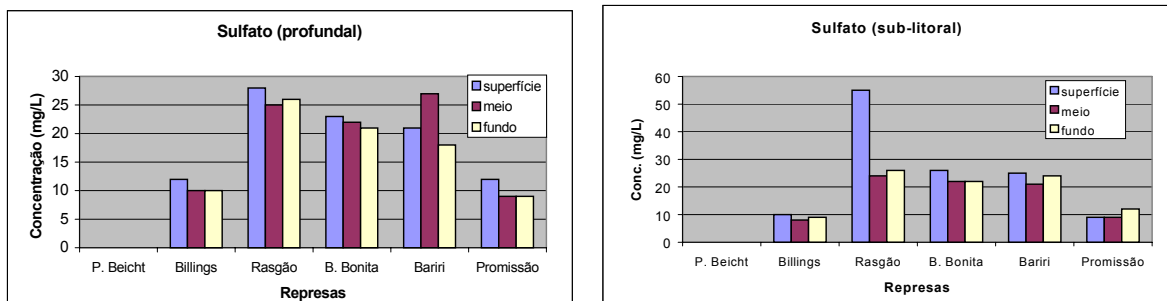


FIGURA 6.17 – Distribuição espacial da concentração de sulfato nas zonas profunda e sub-litoral na campanha 1.

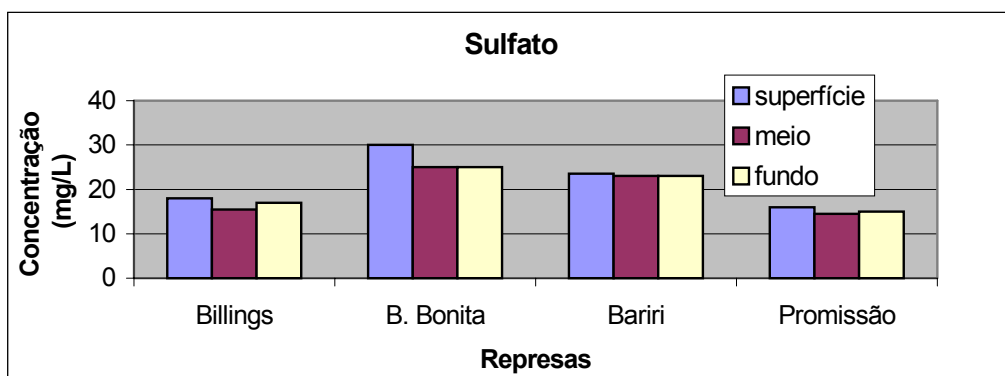


FIGURA 6.18 – Distribuição espacial da concentração de sulfato na campanha 4.

O carbono orgânico dissolvido (COD) origina-se principalmente da decomposição de plantas e animais e a partir de produtos de excreção destes organismos. O COD é formado por um grupo de compostos que são tanto biológica como quimicamente diferenciados. Os principais componentes do COD são: proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos. Estes últimos são ainda pouco conhecidos cientificamente e se caracterizam pela complexidade e heterogeneidade de sua estrutura e composição química.

A concentração de COD está relacionada com o estado trófico do lago e com o tipo de influência à qual o mesmo está submetido (muita contribuição alóctone, lançamento de esgotos, etc.) (OHLE, 1972a citado em ESTEVES, 1988)

Observando-se os valores de concentrações de carbono orgânico dissolvido, os mesmos sugerem que há um aumento nos níveis de poluição na parte média do Rio Tietê representada pelas represas de Barra Bonita e Bariri, com valores de 9,8 e 7,3 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, visto que esses valores são comparáveis com aqueles encontrados na represa Billings, que fica em uma região industrializada/povoada e extremamente impactada.

Para a represa de Promissão foram encontradas concentrações relativamente altas, em torno de 5,0 mg L<sup>-1</sup>, isto pode estar relacionado com crescente adução de esgotos tanto doméstico como industriais a qual esta região do Rio Tietê vêm sofrendo ao longo dos anos. Pelo fato desta represa fazer parte de uma região de intensa agricultura (principalmente cana de açúcar) e grande atividade pecuária, eventualmente, as enxurrada provocadas pelas chuvas também contribuem para o arraste de matéria orgânica da bacia hidrográfica para dentro da coluna d'água (Figura 6.19).

As análises de carbono orgânico dissolvido foram feitas somente na campanha 4.

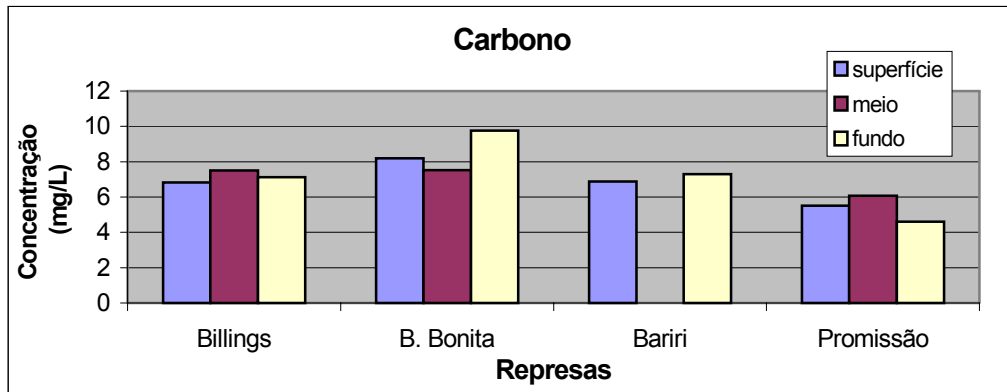


FIGURA 6.19 – Distribuição espacial da concentração de carbono orgânico dissolvido na campanha 4.

### 6.2.2 – Variáveis físico-químicas

As Tabelas 6.6 e 6.7 se referem aos dados físico-químicos obtidos para a campanha 1 (regiões profunda e sub-litoral) e a Tabela 6.8 refere-se a campanha 4.

TABELA 6.6 - Dados físico-químicos da coluna d'água das diferentes represas estudadas na região profunda na campanha 1.

	Coordenadas		pH	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	E <sub>H</sub> (mV)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
P. Beicht 4,0 m *	23° 43,139' S 46° 53,745' WO	superfície	7,16	9,5	330	0,021
		meio	7,13	9,7	338	0,023
		fundo	7,00	9,8	304	0,019
Billings 12,5 m *	23° 43,344' S 46° 39,611' WO	superfície	8,70	9,8	376	0,161
		meio	7,49	5,7	318	0,168
		fundo	7,18	1,2	348	0,176
Rasgão 9,20 m *	23° 23,120' S 47° 01,512' WO	superfície	7,16	0,3	350	0,413
		meio	7,22	0,4	035	0,428
		fundo	7,18	0,3	005	0,438
B. Bonita 21 m *	22° 31,488' S 48° 31,892' WO	superfície	9,08	13	278	0,308
		meio	7,58	8,9	265	0,296
		fundo	7,04	1,5	120	0,316
Bariri 22 m *	**	superfície	7,28	4,6	340	0,276
		meio	7,17	2,2	323	0,291
		fundo	7,10	1,4	312	0,293
Promissão 23 m *	21° 19,511' S 49° 44,606' WO	superfície	8,15	7,2	395	0,171
		meio	7,95	4,0	360	0,167
		fundo	7,44	2,2	376	0,154

(\*) profundidades máximas da coluna d'água no ponto amostral no dia da coleta

(\*\*) não foram feitas devido a problemas com o GPS

TABELA 6.7 - Dados físico-químicos da coluna d'água das diferentes represas estudadas na região sub-litoral na campanha 1.

	Coordenadas		pH	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	EH (mV)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
P. Beicht 2,8 m *	**	Superfície	7,47	9,8	280	0,019
		meio	6,94	9,5	342	0,019
		fundo	7,10	9,4	335	0,019
Billings 4,5 m *	23° 43,189'S 46° 39,098' WO	superfície	8,88	8,9	433	0,165
		meio	7,82	6,6	337	0,172
		fundo	7,34	5,2	309	0,168
Rasgão 4,5 m *	**	superfície	7,44	1,0	283	0,414
		meio	7,35	0,4	175	0,388
		fundo	7,38	0,4	043	0,379
B. Bonita 4,8 m *	22° 31,414'S 49° 44,662'WO	superfície	9,17	12	290	0,315
		meio	8,72	9,7	170	0,288
		fundo	8,05	7,5	113	0,295
Bariri 4,0 m *	**	superfície	7,38	5,1	269	0,293
		meio	7,19	3,2	247	0,300
		fundo	7,16	3,4	268	0,292
Promissão 4,5 m *	**	superfície	8,12	7,4	338	0,157
		meio	8,15	7,4	323	0,159
		fundo	8,15	7,2	308	0,142

(\*) profundidades máximas da coluna d'água no ponto amostral no dia da coleta

(\*\*) não foram feitas as leituras das coordenadas

TABELA 6.8 - Dados físico-químicos da coluna d'água para as represas Billings, Bariri, Promissão e Barra Bonita na campanha 4.

	Coordenadas		pH	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	E <sub>H</sub> (mV)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
Billings 11,7 m *	23° 43,494'S 46° 39'537'WO	superfície	7,03	3,05	358	0,218
		meio	7,32	3,47	295	0,205
		fundo	6,92	1,22	282	0,200
B. Bonita 24,2 m *	22° 31,433'S 48° 31,939'WO	superfície	7,23	7,39	354	0,307
		meio	7,02	4,99	283	0,307
		fundo	6,89	2,30	247	0,305
Bariri 22,9 m *	22° 09,584'S 48° 44,851'WO	superfície	7,38	7,63	316	0,268
		meio	7,32	6,59	257	0,268
		fundo	7,05	0,77	214	0,277
Promissão 22,2 m *	21° 19,067'S 48° 31,762'WO	superfície	7,97	8,93	369	0,149
		meio	8,00	8,25	289	0,150
		fundo	6,76	1,40	206	0,144

(\*) profundidades máximas da coluna d'água no ponto amostral no dia da coleta

O pH, por definir o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução, é uma importante variável a ser considerada, pois os organismos aquáticos, em geral, estão adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas do pH podem acarretar o desaparecimento dos seres nela presentes (CETESB, 2001).

Para os ambientes em estudo, em ambas campanhas de coletas, os valores de pH variaram dentro de uma faixa correspondente à neutralidade (7 – 8), com exceção das represas de Barra Bonita, Promissão e Billings na campanha 1, que nas camadas mais superficiais apresentaram valores maiores.

Uma explicação para isso pode estar no fato de que as coletas foram feitas em um período do ano (estiagem nos meses de outubro/novembro) em que ocorre florações muito intensas de algas



devido as elevadas concentrações de nutrientes na coluna d'água, refletida nos dados obtidos por este trabalho, que são essenciais para esta intensa produção primária, elevando os valores de pH, devido a alta eficiência na absorção do CO<sub>2</sub>.

Para todos os ambientes estudados, houve um decréscimo no pH com o aumento da profundidade, o que é ocasionado pela oxidação anaeróbia da matéria orgânica que adiciona CO<sub>2</sub> no hipolímnio. Ácidos orgânicos provenientes do COD também contribuem para este abaixamento do pH.

Os níveis de oxigênio dissolvido (OD) tem papel determinante na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção dos processos naturais de auto-depuração em sistemas aquáticos e estações de tratamento de esgotos (CETESB, 2001).

Para a campanha 1, na região profunda na represa de Rasgão, foram obtidos os menores valores para oxigênio dissolvido (0,3 mg L<sup>-1</sup>). Nas represas Billings, Barra Bonita e Promissão foram encontrados os maiores valores de OD para as camadas superficiais, sendo que os mesmos decrescem com o aumento da profundidade até aproximadamente, 1,2, 1,5 e 2,2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Em Bariri foram obtidos valores baixos em toda coluna d'água variando de 4,6 até 1,4 mg L<sup>-1</sup>. Pelo fato da represa de Pedro Beicht ter uma coluna d'água com pouca profundidade (2,8 m), a mesma está em constante circulação o que a torna super saturada com valores médios de 9,6 mg L<sup>-1</sup>.

Para a região sub-litoral, a tendência de decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido entre as represas foram as mesmas, variando em algumas delas apenas nos valores, assim como evidenciado na Tabela 6.7.

Os menores valores para a campanha 4 foram obtidos para a represa Billings, alcançando 1,22 mg L<sup>-1</sup> no fundo da coluna d'água. As represas de Barra Bonita e Bariri tiveram valores semelhantes para esta variável, enquanto que Promissão foi a represa com os maiores valores, alcançando 8,93 mg L<sup>-1</sup> na superfície.

Ficou evidente para todas as represas em ambas as coletas, a anoxia das camadas mais profundas o que interfere diretamente nos fluxos difusivos que ocorrem na interface sedimento-água. Esses valores baixos de oxigênio dissolvido e conseqüente anoxia das camadas mais profundas influencia, por exemplo, os processos de denitrificação (MANAHAN, 1993).

A condutividade elétrica é a expressão numérica da capacidade de uma água em conduzir corrente elétrica. A condutividade da água depende das concentrações iônicas e da temperatura. A condutância específica fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos são adicionados, a condutividade específica da água aumenta, visto que estes sólidos aumentam a concentração iônica da água. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2001).

Para as represas estudadas na campanha 1, as que apresentaram maiores valores de condutividade elétrica foram as que aparentavam maior quantidade material particulado em suspensão (observados a olho nu no momento das coletas) o que faz aumentar a composição iônica da água. A represa de Rasgão apresentou os maiores valores de condutividade, seguido das represas de Barra Bonita, Bariri, Billings, Promissão e por último a represa Pedro Beicht.

Com relação a campanha 4, a represa de Barra Bonita foi a que apresentou os maiores valores de condutividade elétrica, seguido das represas de Bariri, Billings e Promissão.

A descarga do Rio Piracicaba a jusante de Barra Bonita pode estar contribuindo para o aumento da condutividade nesta represa, visto que este rio atravessa uma região com alta densidade demográfica e traz consigo uma grande carga de material particulado em suspensão na coluna d'água proveniente de esgotos doméstico e industriais.

Ambas coletas mostraram a mesma tendência para esta variável, isto é, a represa de Barra Bonita com os maiores valores de condutividade seguido pelas represas de Bariri, Billings e Promissão, enfatizando a provável contribuição do Rio Piracicaba como principal fonte de material particulado.

O potencial redox fornece uma avaliação direta do status redox da coluna d'água. Para ambientes com menor teor de oxigênio dissolvido a tendência é que tenham valores mais baixos para o potencial redox. Nas represas estudadas na campanha 1, a represa de Rasgão, com baixos valores de oxigênio, mostrou baixos valores de potencial redox. Para esta represa, na região profunda, o potencial redox variou de 283 mV na superfície para 43 mV no fundo da coluna d'água, enquanto que na região sub-litoral a variação foi de 350 mV na superfície para 5 mV no fundo. Como para Pedro Beicht obtiveram-se valores altos de oxigênio dissolvido, foram obtidos também altos valores para potencial redox, variando de 280 a 335 mV na região profunda para 330 a 304 mV na região sub-litoral.

Para ambas campanhas, seguindo o perfil do oxigênio dissolvido, o potencial redox também diminui com a profundidade enfatizando a tendência a anoxia das camadas profundas. Esta variável também influencia nos fluxos difusivos na interface sedimento-coluna d'água (AZCUE et al., 1996)

### **6.3 - Estudos detalhados na coluna d'água para a represa de Barra Bonita**

O objeto deste estudo foi um detalhamento da coluna d'água da represa de Barra Bonita, amostrada a cada 2 metros, desde a superfície até o fundo (interface sedimento-água).

Para o nitrato, nitrito e amônio ocorreram oscilações nas concentrações ao longo da coluna d'água, o que pode ser explicado por correntes internas formadas em virtude do ponto de coleta ser bem próximo à barragem. Esta represa, além de geração de energia elétrica, também tem um grande fluxo de navios cargueiros, sendo assim a dinâmica da coluna d'água próxima a barragem é muito grande fazendo

com que haja mistura das camadas de água acarretando essas oscilações.

Em estudos sazonais realizados na represa de Barra Bonita, não raro, detectam-se condições biogeoquímicas da coluna d'água que refletem uma significativa homogeneização da mesma devido ao manejo deste ambiente para a produção de energia elétrica, bem como devido a ação de ventos. Essas tendências, mais uma vez, refletem a dinâmica típica de represas como a de Barra Bonita, que sofrem influência de seus manejos, mas que também são fortemente influenciada por fenômenos naturais.

Para a concentração do íon nitrato ocorreram variações entre 0,55 até 1,15 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6.20). Com relação ao nitrito esses valores variaram de 6 até 9 µg L<sup>-1</sup> (figura 6.21). O teor do íon amônio variou no intervalo de 0,015 e 0,035 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6.22).

Os dados obtidos para nitrogênio orgânico total revelam uma tendência para a diminuição da concentração com o aumento da profundidade, obtendo-se valores médios de 0,35 mg L<sup>-1</sup> até 12 metros de profundidade e de 0,25 mg L<sup>-1</sup> nos últimos 8 metros.

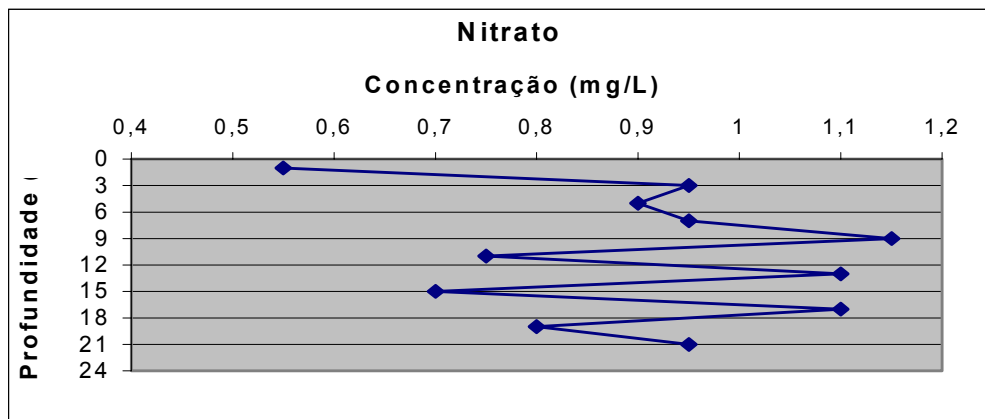


FIGURA 6.20 – Distribuição espacial da concentração de nitrato da coluna d'água.

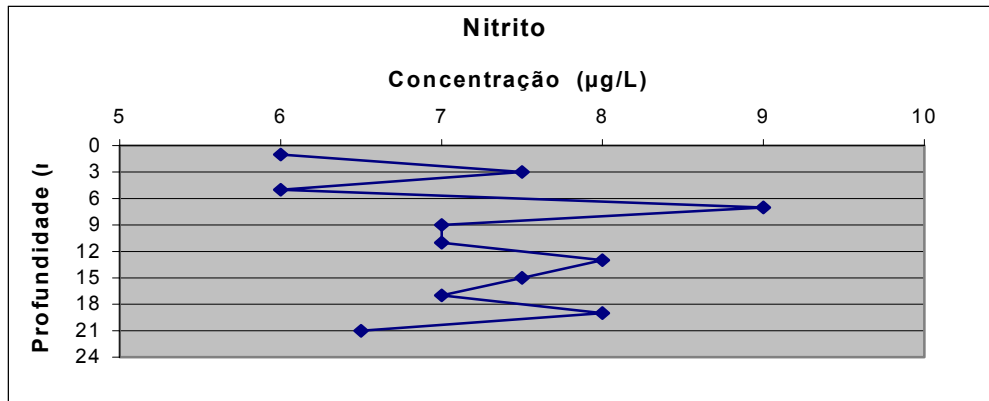


FIGURA 6.21 – Distribuição espacial da concentração de nitrito na coluna d'água.

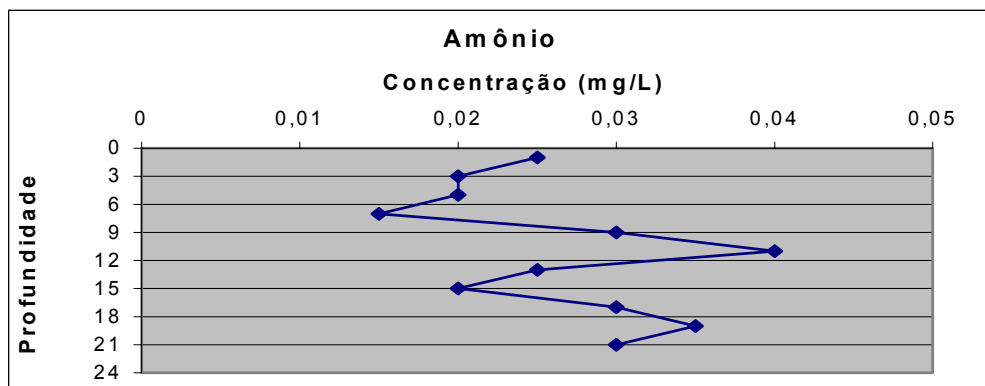


FIGURA 6.22 – Distribuição espacial da concentração de amônio na coluna d'água.

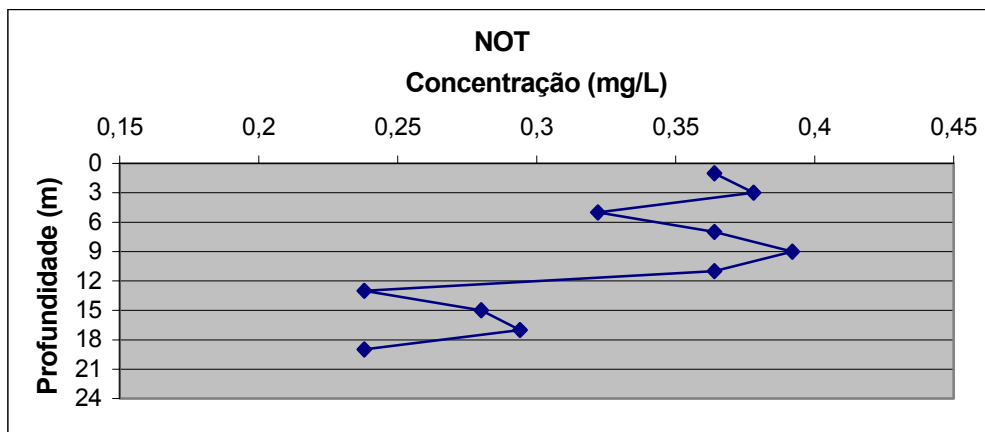


FIGURA 6.23 – Distribuição espacial da concentração de nitrogênio orgânico (NOT) total na coluna d'água.

As espécies referentes ao ortofosfato tem um pico de concentração na superfície,  $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ , depois ocorre uma oscilação variando de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  na profundidade de 3 metros até  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  no fundo da coluna, como evidenciado na Figura 6.24.

Este pico de concentração na superfície da coluna d'água coincide com o início do período de estiagem, período o qual ocorre uma aumento na concentração deste analito devido a diminuição do volume da represa, ocasionando um grande floração de algas. No estudo de variação sazonal realizado por este trabalho de mestrado mostrou claramente esta tendência ao longo de um ano hidrológico.

A concentração de fósforo total demonstra um ligeiro acréscimo com o aumento da profundidade, partindo-se de 0,036 mg L<sup>-1</sup> na superfície até 0,084 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6.25). Esta variação pode estar relacionada ao padrão de circulação de água devido ao seu manejo para a geração de energia elétrica.

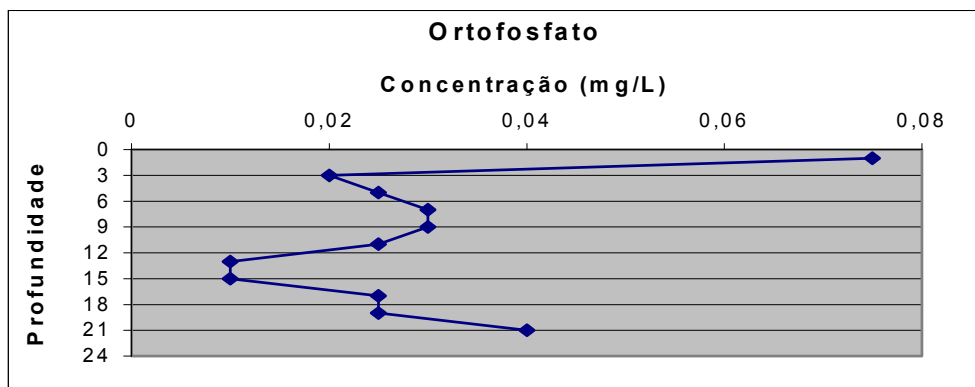


FIGURA 6.24 – Distribuição espacial da concentração de ortofosfato na coluna d'água.

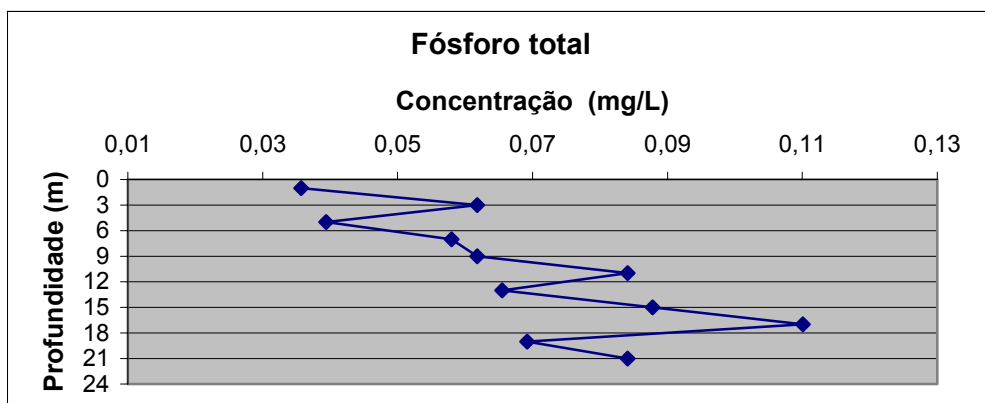


FIGURA 6.25 – Distribuição espacial da concentração de fósforo total na coluna d'água.

A concentração de cloreto manteve-se praticamente constante até, aproximadamente, 15 metros de profundidade, com valor médio de  $16 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.26). Nos últimos 7 metros ocorreu uma variação na concentração em um intervalo de 13 e  $18 \text{ mg L}^{-1}$ , isto pode representar, provavelmente, um “retrato” fiel do dia de coleta a qual poderiam estar sendo formadas correntezas internas devido ao manejo da represa para a produção de energia elétrica

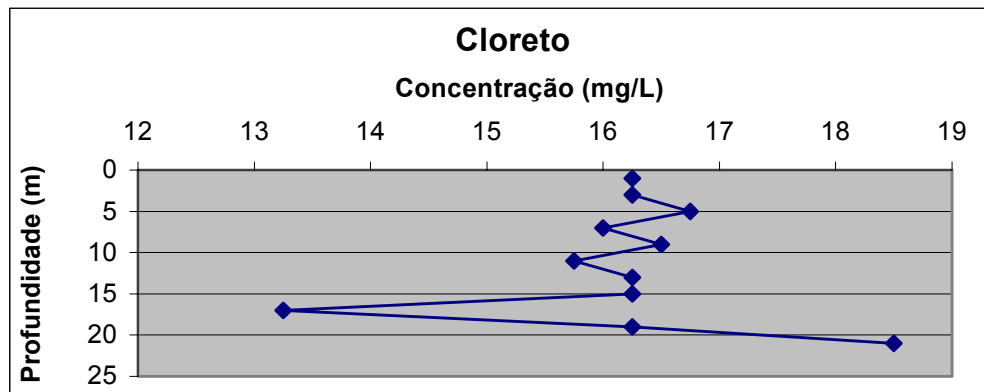


FIGURA 6.26 – Distribuição espacial da concentração de cloreto na coluna d'água.

O fluoreto apresentou uma leve tendência a diminuir a sua concentração com o aumento da profundidade, obtendo-se um valor máximo de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  na superfície e  $0,29 \text{ mg L}^{-1}$  em 15 metros, a partir desta profundidade observa-se uma variação entre  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  a 16 metros e  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  a 20 metros. Pela análise da variação de fluoreto, nota-se que este analito tem uma tendência a diminuir sua concentração com o aumento da profundidade, sendo que esta variação encontrada na coluna d'água decorre do manejo desta represa para a produção de energia elétrica, visto que o ponto de amostragem é muito próximo à barragem (~500 metros) o que ocasiona correntezas internas que levam a essas variações (Figura 6.27).

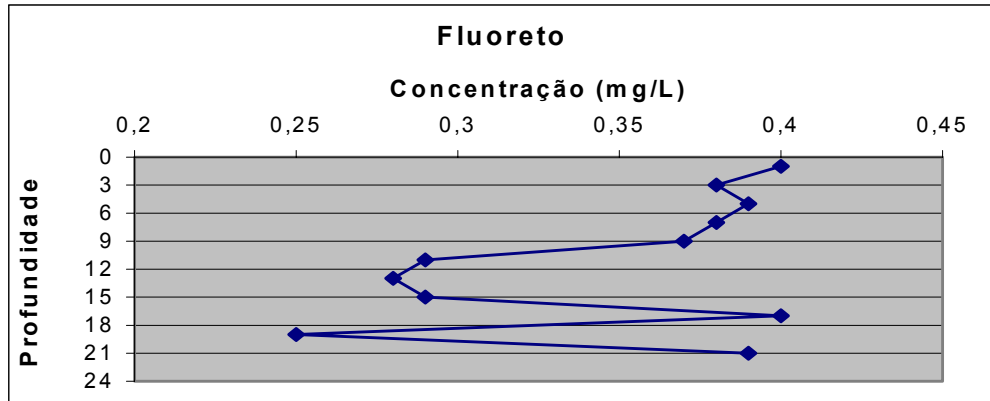


FIGURA 6.27 – Distribuição espacial da concentração de fluoreto na coluna d'água.

Foi observada uma diminuição na concentração de sílica com a profundidade, variando de  $6,1 \text{ mg L}^{-1}$  na superfície até  $3,34 \text{ mg L}^{-1}$  nas camadas mais profundas (Figura 6.28).

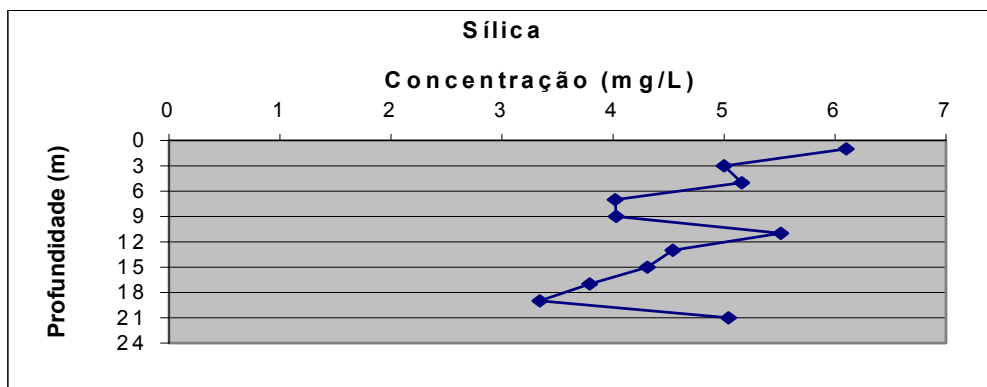


FIGURA 6.28 – Distribuição espacial da concentração de sílica na coluna d'água.

Observou-se um pico de concentração para o sulfato nas camadas mais superficiais,  $24 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas camadas intermediárias, até 12 metros, obteve-se um valor médio de  $19 \text{ mg L}^{-1}$ , e nas camadas mais profundas ocorre um pequeno aumento no valor médio passando a  $22 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.29). A existência de correntezas internas na região da barragem pode ter causado este distúrbio nessas camadas mais profundas da coluna d'água.



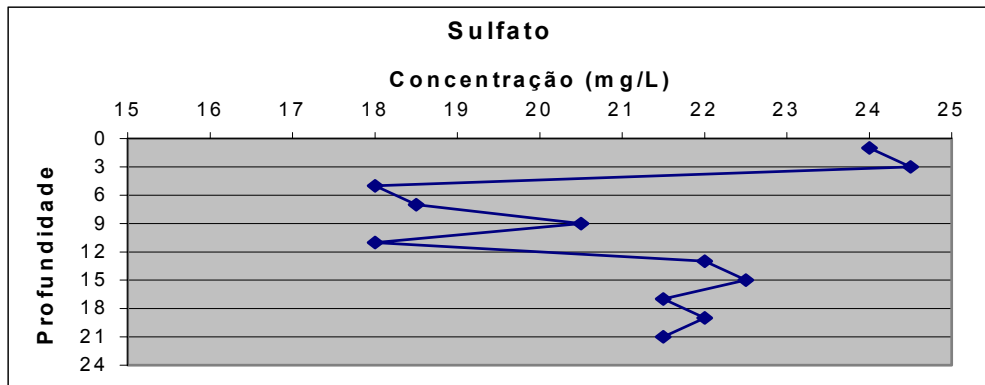


FIGURA 6.29 – Distribuição espacial da concentração de sulfato na coluna d'água.

Pelos dados de concentrações obtidos para carbono orgânico dissolvido nota-se uma clara tendência de diminuição da concentração com o aumento da profundidade (valor máximo na superfície de  $5,5 \text{ mg L}^{-1}$  e mínimo de  $3,8 \text{ mg L}^{-1}$  no fundo) (Figura 6.30). Mais uma vez, esta tendência, relaciona-se com fonte de carbono na superfície (i.e., decomposição de algas e aporte externo); em profundidade, o carbono é oxidado e sua concentração tende a diminuir (pela ação de organismos anaeróbios que decompõem o carbono orgânico a ácidos orgânicos, metano e dióxido de carbono) (THURMAN, 1985).

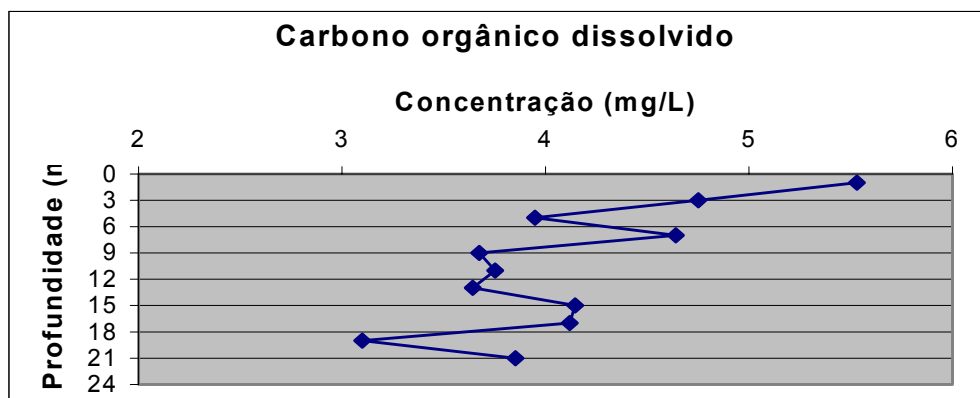


FIGURA 6.30 – Distribuição espacial da concentração de carbono orgânico dissolvido na coluna d'água.

TABELA 6.9: Dados físico-químicos da coluna d'água para a represa de Barra Bonita (coordenada do ponto de amostragem: 22° 31,484'S 48° 31,871'WO)

Profundidade (m)	pH	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	E <sub>H</sub> (mV)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
0 - 2	7,23	6,9	171	0,283	22.9
2 - 4	7,28	7,1	170	0,285	21.4
4 - 6	7,10	6,7	254	0,300	20.6
6 - 8	7,25	6,6	178	0,300	20.2
8 - 10	7,16	6,5	203	0,302	19.8
10 - 12	7,12	6,4	222	0,302	19.6
12 - 14	7,12	6,3	227	0,303	19.5
14 - 16	7,04	6,2	220	0,303	19.4
16 - 18	7,04	*	275	0,304	*
18 - 20	7,07	*	227	0,300	*
20 - 22	7,06	*	247	0,298	*

(\*) Cabo do oxímetro Yellow Spring não alcançou estas profundidades

O pH variou dentro de uma faixa de neutralidade (pH =7) com um leve decréscimo com o aumento da profundidade ocasionado pela oxidação da matéria orgânica que adiciona CO<sub>2</sub> no hipolímnio e, provavelmente, não só este CO<sub>2</sub> ocasiona o abaixamento do pH, mas também os ácidos orgânicos provenientes do COD que é alto.

As principais fontes de oxigênio para os ambientes aquáticos são a atmosfera e a fotossíntese, sendo a decomposição da matéria orgânica e a respiração dos organismos os responsáveis fundamentais por perdas deste gás, o que explica o decréscimo das concentrações de oxigênio com a profundidade tornando a coluna d'água anóxica e, conseqüentemente, a decomposição da matéria orgânica processar-se por via anaeróbia no hipolímnio.

Para a represa de Barra Bonita os valores de concentrações de oxigênio dissolvido, praticamente, mantiveram-se constantes em torno de 6,5 mg L<sup>-1</sup>, porém não foi possível fazer as medidas após 16 metros devido ao comprimento do cabo do oxímetro, mas nota-se uma tendência à diminuição dos valores com o aumento da profundidade.

O valor de condutividade elétrica praticamente manteve-se constante com a variação da profundidade na coluna d'água da represa de Barra Bonita, com valor médio de  $0,300 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Pelo fato das camadas inferiores da coluna d'água apresentarem-se anóxicas, esperava-se que o potencial redox diminuísse com o aumento da profundidade, porém na represa de Barra Bonita ocorreu o inverso, obtendo-se 171 mV na superfície e 247 mV no fundo.

Essa tendência, pode ser, novamente, o resultado da dinâmica desse ambiente, típicos do dia da coleta. Além do movimento difusivo vertical, responsável principalmente pela ressuspensão de sedimentos e pela desestabilização de gradientes verticais de temperatura e salinidade, a ação do vento sobre a coluna d'água promove a dispersão de material biótico e abiótico em suspensão por movimento advectivo horizontal das massas d'água (MILLET & CECCHI, 1992). Ainda, de acordo com PANOSSO *et al.* (1998), a ação dos ventos sobre as lagoas e represas deve influenciar sobremaneira os variáveis físico-químicos da água, os processos de ciclagem de nutrientes e a produtividade desses ecossistemas, além de constituir um importante fator controlador da dinâmica das comunidades planctônicas.

A temperatura também demonstrou somente uma tendência a diminuir com o aumento da profundidade como é o caso da represa de Barra Bonita, embora não foi possível a realização de leituras a partir de 16 metros.

#### 6.4 - Variações sazonais de nutrientes e variáveis físico-químicas na coluna d'água em Barra Bonita

Os valores de precipitação mostrados na Figura 6.31 refletem uma tendência anual para pluviometria na bacia do Rio Tietê isto é, no inverno há a predominância de uma clima seco com baixa precipitação, enquanto no verão há um significativo aumento das chuvas, características deste período.

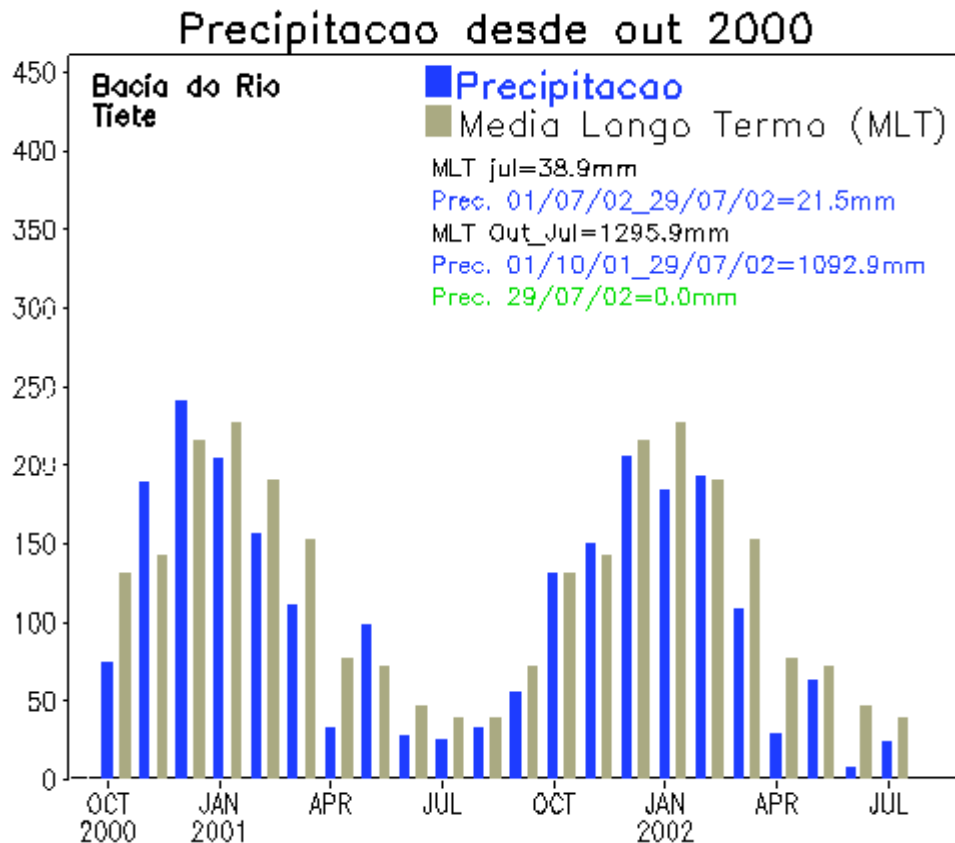


FIGURA 6.31 – Precipitação anual média para o período de estudo, em toda a bacia do Rio Tietê (Fonte: CPTEC – 2002)

Todas as amostragens foram feitas em um único ponto ao longo dos meses, localizado na seguinte coordenada: 22° 31,449'S 48° 31,891'WO e a profundidade média foi de 23 m

O valor de concentrações para todos os analitos na coluna d'água são médias entre as águas de superfície, meio e fundo.

Para o nitrato, os valores de concentração máxima, 1,9 e 2,9 mg L<sup>-1</sup> para coluna d'água e água intersticial, respectivamente, foram obtidos no período de menor índice pluviométrico da bacia hidrográfica do Rio Tietê, enquanto que os

menores valores foram obtidos para o período de chuvas,  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  para a coluna d'água e  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  para água intersticial (Figura 6.32).

Em um estudo semelhante feito por TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, (1990) na mesma represa, foram levantados dados para o nitrato referentes aos anos de 1983/1984, e foi observada a mesma tendência o que é uma indicação de que a distribuição deste analito está associada ao tempo de residência da represa e o regime de chuvas regional.

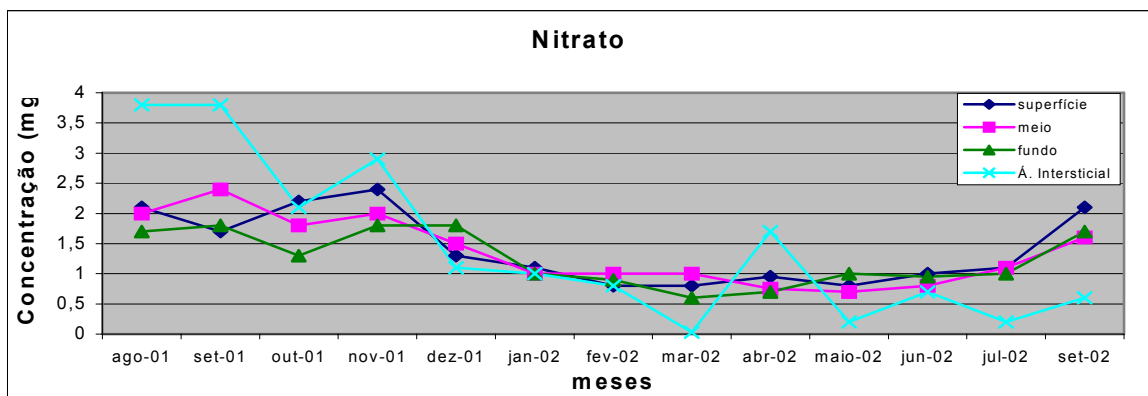


FIGURA 6.32 – Variação temporal da concentração de nitrato.

Para o nitrito, uma tendência similar a obtida para o nitrato foi evidenciada, isto é, a concentração aumenta no período de seca obtendo-se valores máximos de  $218 \mu\text{g L}^{-1}$  na coluna d'água e  $62 \mu\text{g L}^{-1}$  para água intersticial e diminui nas chuvas, com valores mínimos de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $9 \mu\text{g L}^{-1}$  coluna d'água e água intersticial, respectivamente (Figura 6.33). Para este analito, diferentemente de nitrato, amônio e nitrogênio total, as concentrações estão expressas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

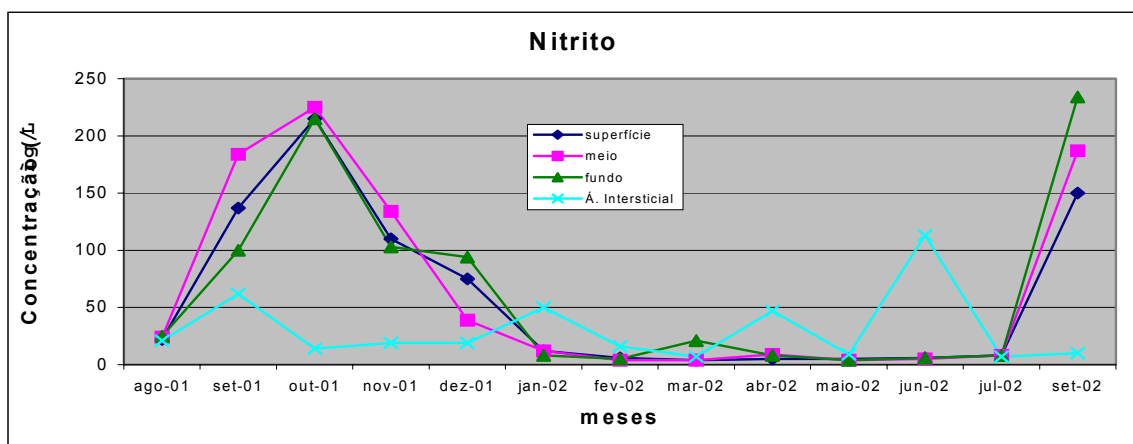


FIGURA 6.33 – Variação temporal da concentração de nitrito.

Para a concentração de amônio obteve-se um valor máximo de  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  na estiagem (setembro/2001) e mínimo de  $0,08 \text{ mg L}^{-1}$  na cheia (janeiro/2002), para a coluna d'água. TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, (1990) também obtiveram este padrão de variação sazonal de amônio em Barra Bonita, inclusive com a obtenção, também, de um pico de concentração em setembro/1984, isto é, no período de seca

Com relação a água intersticial para amônio houve uma inversão obtendo-se a concentração máxima no período de cheia,  $36,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e concentração mínima no período de seca,  $13,7 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.34).

Pelo fato da água intersticial ter uma quantidade muito maior de amônio do que a coluna d'água, pode-se inferir que este nutriente, ao entrar no reservatório tende a se acumular no sedimento devido a processos diagenéticos que ocorrem na interface sedimento-água. Sendo assim, como o amônio é proveniente da descarga de matéria orgânica industrial ou doméstica, no período em que se tem um aumento de chuvas, principalmente na cabeceira do Rio Tietê, ocorre um arraste deste nutriente pela cascata de represas com um aumento da concentração no sedimento e, conseqüentemente, na água intersticial. Este efeito já pode estar sendo potencialmente sentido na represa de Barra Bonita.

Outro fator a se considerar é que as demais espécies de nitrogênio (nitrito e nitrato) presentes na coluna d'água sofrem reações de amonificação, principalmente o nitrato, nas camadas anóxicas mais profundas, aumentando a concentração de amônio que, conseqüentemente, se acumula nas águas intersticiais.

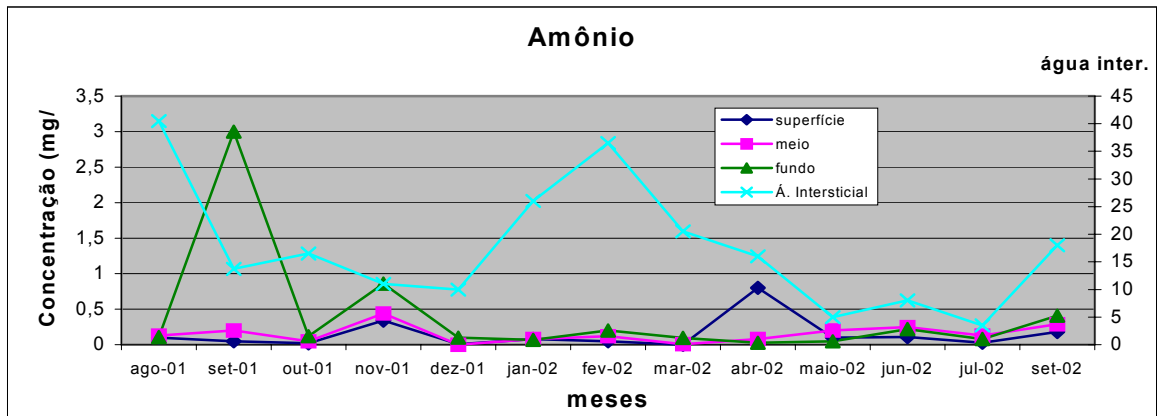


FIGURA 6.34 – Variação temporal da concentração de amônio.

Para a coluna d'água, a tendência para nitrogênio orgânico total é a mesma que foi obtida para os outros elementos da série nitrogenada, isto é, no período de estiagem ocorre um aumento na concentração alcançando-se valores de  $1,9 \text{ mg L}^{-1}$  na superfície, o que acompanha o aumento de floração de algas nesta profundidade. Na época das cheias obtém-se valores em torno de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , ocasionado pela diluição proveniente das chuvas (Figura 6.35).

Observa-se, no entanto, que ocorre o inverso para a água intersticial, isto enfatiza o arraste de espécies nitrogenadas pela cascata de represas, que é trazido pelas chuvas, se concentrando no sedimento e, conseqüentemente, nas águas intersticiais.

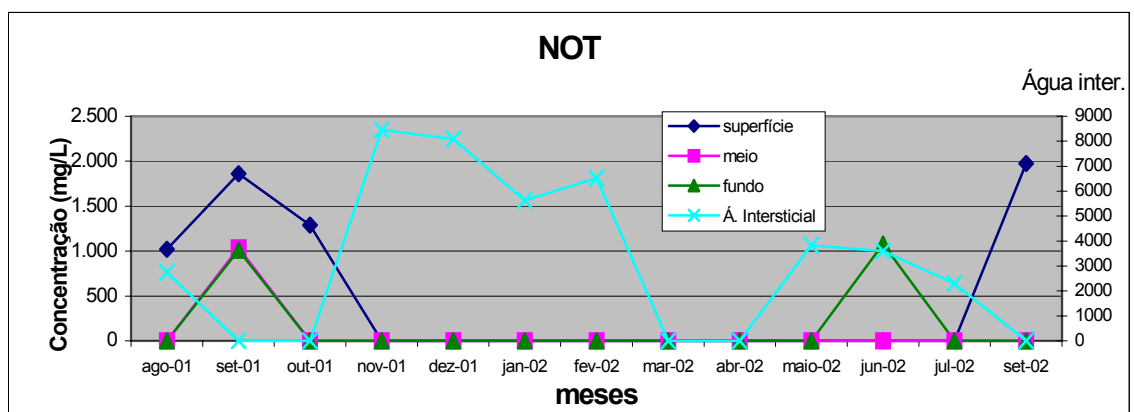


FIGURA 6.35 – Variação temporal da concentração de nitrogênio orgânico total (NOT).

Para estes quatro analitos, as tendências refletem uma maior concentração dos mesmos no período de estiagem visto que o volume da represa diminui, enquanto que na estação das chuvas ocorre uma diluição destes nutrientes pelo aumento no volume do reservatório, fato este que também foi observado por OISHI (1996) no Rio Tietê em 1996.

De acordo com TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI (1990), o ciclo sazonal dos eventos limnológicos mostram ser dominados por fatores climatológicos tais como a pluviosidade, isto faz que com o aumento das chuvas, a tendência da maioria dos nutrientes é diminuir sua concentração na coluna d'água em virtude da entrada de água proveniente das chuvas, o que acarreta na diluição dos mesmos.

No período de seca ou estiagem, ocorreu um aumento na produção de algas na coluna d'água, fato este que também foi observado por COSTA (2001) no mesmo ponto amostral, o que correlaciona a floração de algas com a elevação da concentração da série nitrogenada, principalmente nitrato, e outros nutrientes favoráveis à alta produtividade neste período do ano.

As concentrações de fosfatos e nitratos são importantes variáveis para se avaliar a qualidade de corpos de água. Os processos de fotossíntese e respiração têm um importante papel no processo de auto-purificação das águas. Altas concentrações dessas espécies aceleram o crescimento de vegetação em sistemas aquáticos e aumentam a quantidade de oxigênio consumido devido a decomposição das mesmas ao longo da coluna d'água (JONNALAGADDA & MHERE, 2001). Isto explica o aumento significativo de algas nos período de seca, visto que neste período houve um aumento nas concentrações de ambos analitos nas águas da represa de Barra Bonita.

Com relação à coluna d'água, o pico de concentração de ortofosfato deu-se no período de seca, com valor de  $190 \mu\text{g L}^{-1}$  para a água de superfície, enquanto que o valor mínimo foi registrado na estação das chuvas,  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ , também para a água da superfície. Para a água intersticial a mesma tendência foi verificada, no período de menor precipitação obteve-se a maior concentração ( $1730 \mu\text{g L}^{-1}$ )



enquanto que para o período de maior precipitação foi obtida a menor concentração ( $60 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Figura 6.36).

A baixa pluviosidade na época de estiagem ocasiona a diminuição da vazão natural da represa fazendo com que aumente a concentração de nutrientes na coluna d'água. Segundo STRASKRABA (1999) a retenção de nutrientes aumenta com o aumento do tempo de retenção desses ambientes.

Os valores de fósforo total corroboram aqueles obtidos para o ortofosfato, onde os maiores valores de concentração tanto para coluna d'água como para água intersticial foram obtidos no período de seca,  $0,23$  e  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

No período de maior precipitação, os valores de concentração de fósforo total atingiram valores nulos tanto para a coluna d'água quanto para a água intersticial (Figura 6.37).

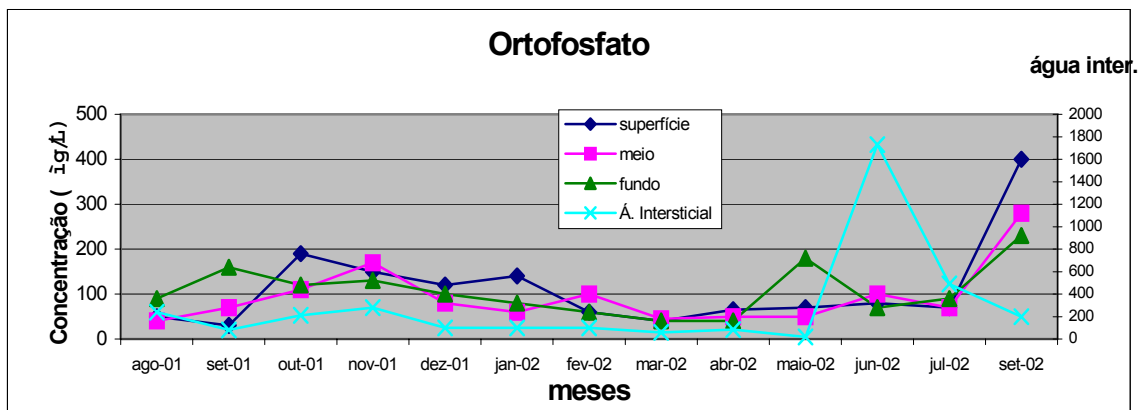


FIGURA 6.36 – Variação temporal da concentração de ortofosfato.

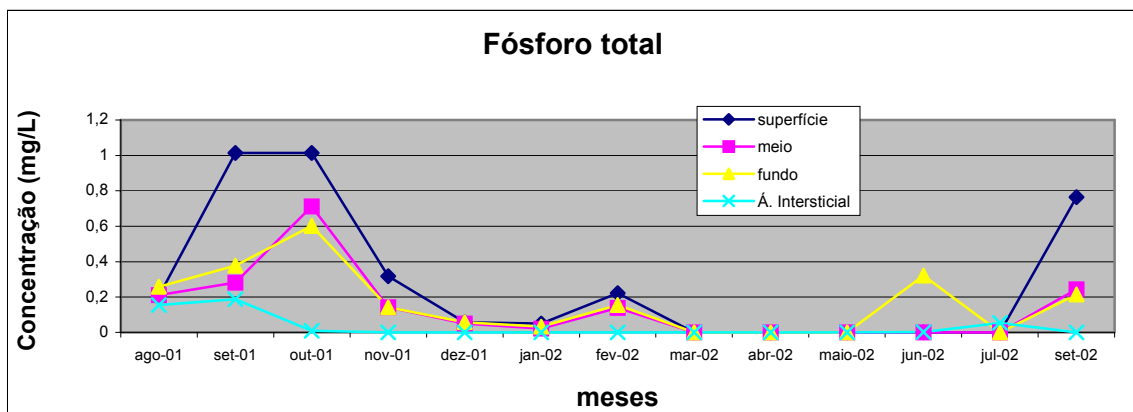


FIGURA 6.37 – Variação temporal da concentração de fósforo total.

As concentrações de cloreto tanto para coluna d'água como para água intersticial tiveram seus picos máximos no período de maior precipitação, alcançando valores de 50 e 55 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Com o início do período de seca estes valores de concentrações tendem a diminuir obtendo-se valores de 11,8 mg L<sup>-1</sup> para coluna d'água e 13,2 mg L<sup>-1</sup> para água intersticial, isto reflete o caráter conservativo desta variável, visto que mesmo a diluição causada pelas águas das chuvas não foi suficiente para diminuir a concentração do mesmo (Figura 6.38).

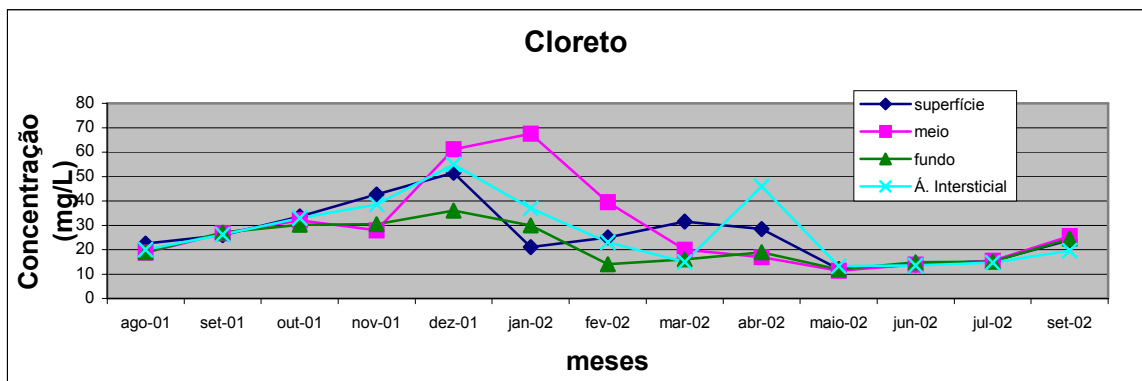


FIGURA 6.38 – Variação temporal da concentração de cloreto.

Analisando-se as concentrações de fluoreto ao longo da coluna d'água, observou-se um pico nos valores, também, no período de estiagem (0,46 mg L<sup>-1</sup>) enquanto que no período de cheia foi obtido o valor mínimo (0,07 mg L<sup>-1</sup>). Para a água intersticial ocorreu o inverso, no período de estiagem obteve-se a menor concentração (0,23 mg L<sup>-1</sup>) enquanto que o valor máximo foi obtido no período de cheia (1,76 mg L<sup>-1</sup>) (Figura 6.39).

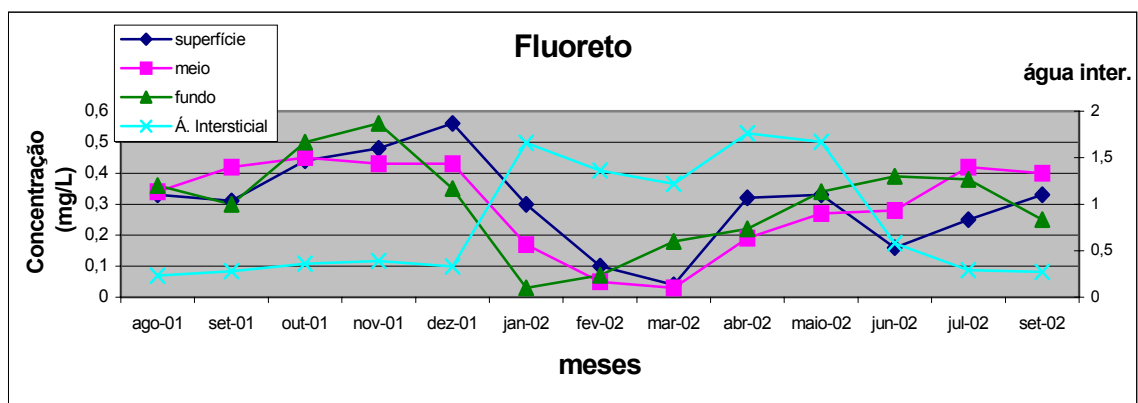


FIGURA 6.39 – Variação temporal da concentração de fluoreto.

Para a sílica, na coluna d'água (valores médios das águas de superfície, meio e fundo) houve um aumento na concentração com valores mínimos na estiagem (1,83 mg L<sup>-1</sup>), e valores máximos na cheia (7,4 mg L<sup>-1</sup>). Isto pode estar refletindo a entrada de solos para dentro da represa por lixiviação ocasionado pelo escoamento das águas das chuvas.

Em relação à água intersticial, o máximo de concentração foi obtido na estiagem (38,6 mg L<sup>-1</sup>) e o mínimo na cheia (18,8 mg L<sup>-1</sup>) (Figura 6.40).

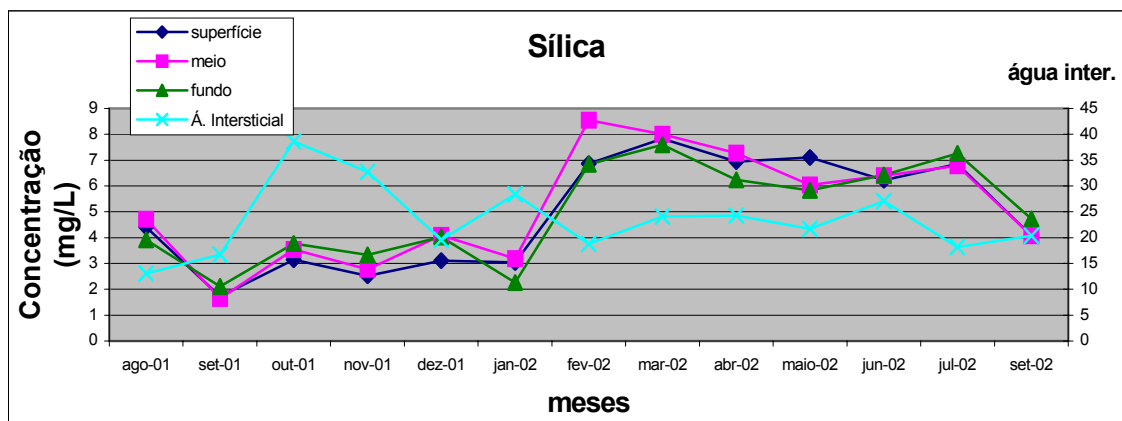


FIGURA 6.40 – Variação temporal da concentração de sílica

Para o sulfato, o período de estiagem também representou o máximo de concentração (27 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que o período de cheia houve um decréscimo da concentração alcançando o valor de 16 mg L<sup>-1</sup> para a coluna d'água. Para a água intersticial um pico de concentração foi obtido no período de estiagem (265 mg L<sup>-1</sup>) sendo que depois, praticamente, não foi encontrado sulfato (<LD), ficando o valor médio em 1 mg L<sup>-1</sup> (Figura 6.41).

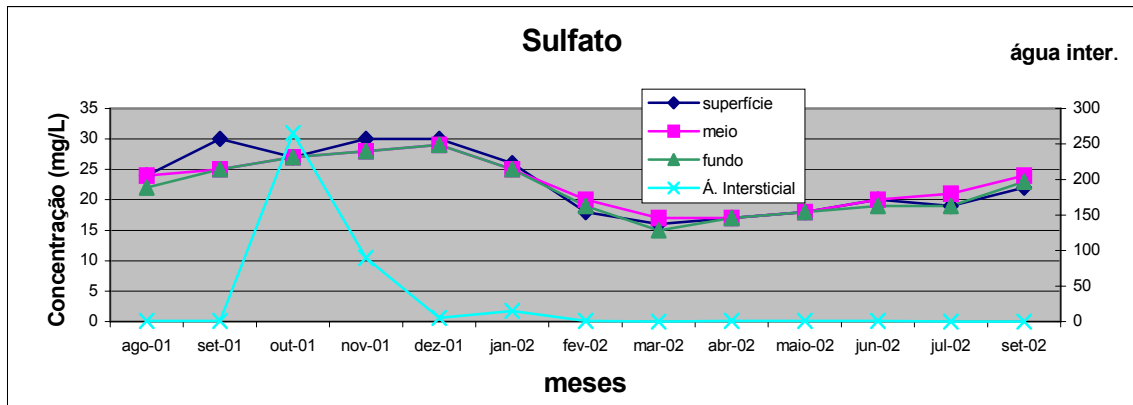


FIGURA 6.41 – Variação temporal da concentração de sulfato.

Para a coluna d'água não houve variações significativas na concentração de carbono orgânico dissolvido ao longo do estudo, sendo que a concentração permaneceu em torno da média  $5,94 \pm 1,04$  mg L<sup>-1</sup> (N=12). Para a água intersticial houve um aumento no período de cheia alcançando um pico de  $25,56$  mg L<sup>-1</sup> com uma tendência a diminuir com a chegada do período de estiagem (Figura 6.42).

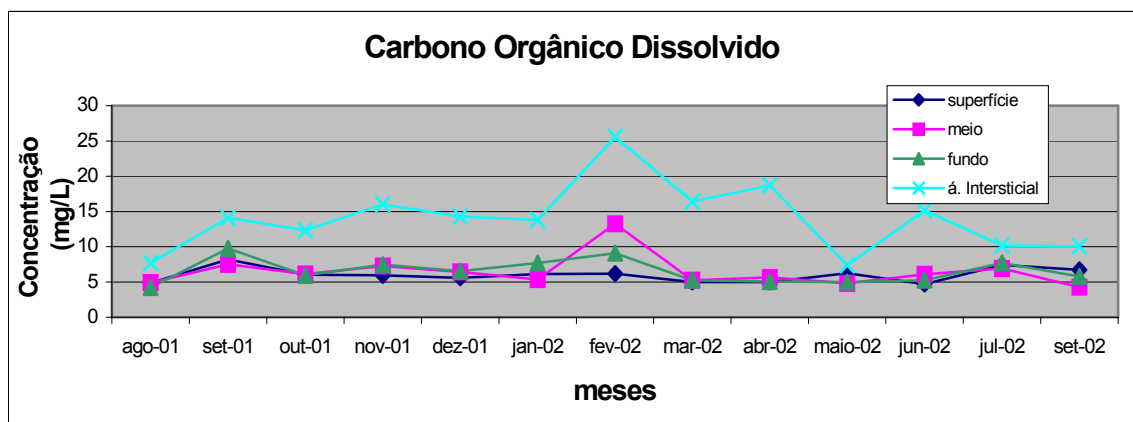


FIGURA 6.42 – Variação temporal da concentração de carbono orgânico dissolvido.

O pH praticamente permaneceu inalterado por todo o período de estudo, obtendo-se um valor médio de 7. Um pico de pH de 9,54 foi obtido na água de superfície no período de estiagem, o que pode estar relacionado com a grande proliferação de algas neste período de estudo.

Essas algas, por meio da fotossíntese podem aumentar o pH do meio, pois esses organismos fotossintetizantes retiram CO<sub>2</sub> da água

para fixar o carbono e liberam  $O_2$  para a água (ESTEVEES, 1998) (Figura 6.43). Estudo semelhante desenvolvido por COSTA (2001) no mesmo ponto amostral do presente trabalho, isto é, a montante da barragem, também obteve um pico de concentração no período de maior floração de algas

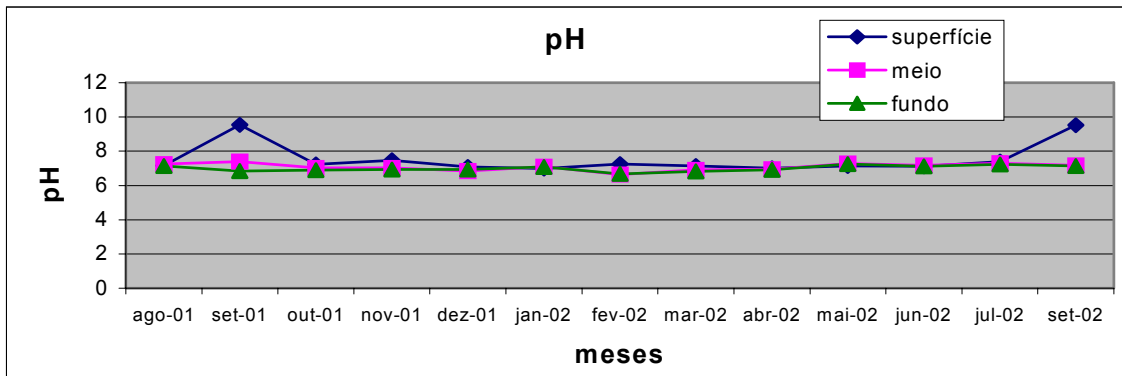


FIGURA 6.43 – Variação temporal para o pH.

No período de estiagem, na água da superfície, houve um pico na porcentagem de saturação (122 %), também devido ao “*bloom*” de algas presentes nesta profundidade, fato este que também foi evidenciado por COSTA (2001) em 2000 e TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI (1990) no período de 1983/1984, ambos no mesmo ponto amostral deste trabalho. Com o aumento da pluviosidade este valor tende a diminuir até alcançar um valor mínimo de 55%, também na água superficial. Na coluna d’água, a água das camadas superficiais sempre apresenta valores maiores de oxigênio dissolvido em relação as água de fundo devido às condições anaeróbias na interface sedimento-água (Figura 6.44); medidas do potencial redox corroboram esta observação (Figura 6.45).

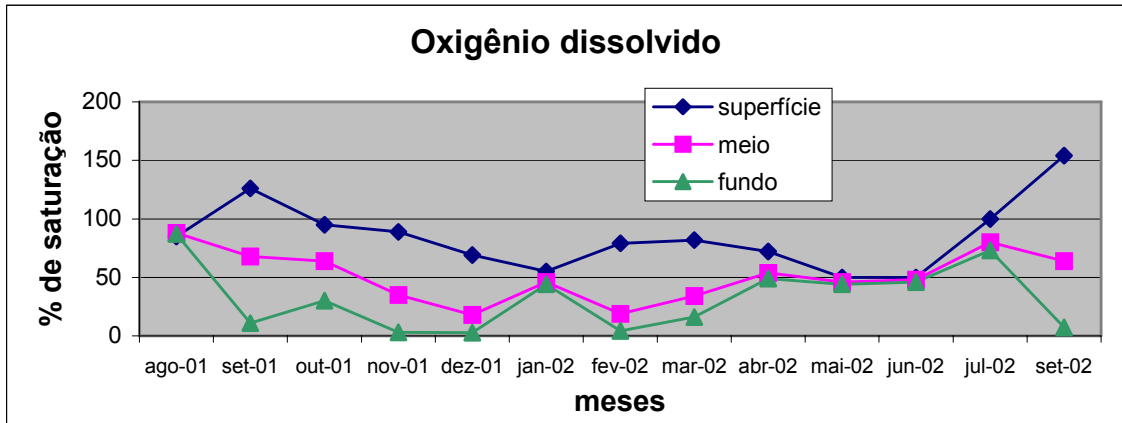


FIGURA 6.44 – Variação temporal para o oxigênio dissolvido.

Seguindo a mesma tendência do oxigênio dissolvido, o potencial redox alcança maior valor no período de estiagem (354 mV) para a água de superfície, diminuindo com o aumento das chuvas (65 mV) (Figura 6.45). Dentro da coluna d'água as águas superficiais sempre apresentaram um valor maior de  $E_H$  que as águas do fundo.

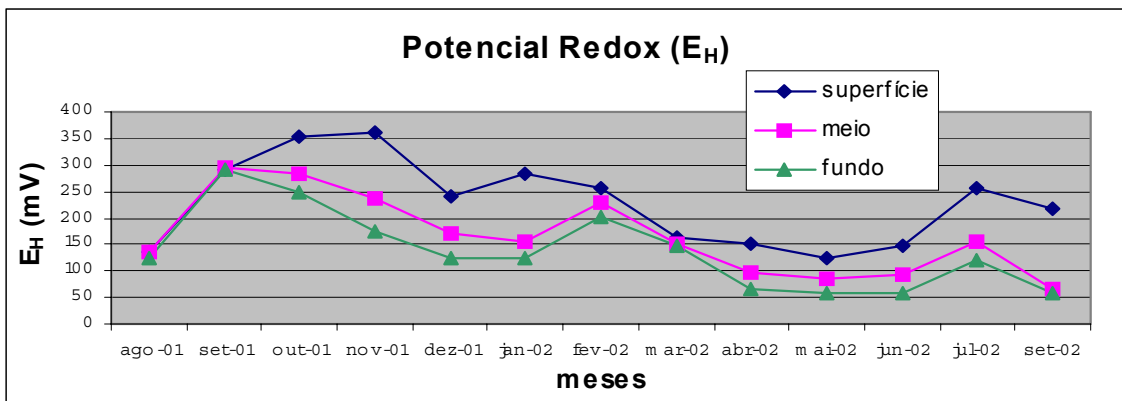


FIGURA 6.45 – Variação temporal para o potencial redox ( $E_H$ ).

O período de estiagem, devido a uma maior evaporação da água, apresentou uma tendência em concentrar as espécies dissolvidas, o que acarretou em um aumento na condutividade elétrica. No presente estudo, um valor máximo de  $306 \text{ mS cm}^{-1}$  (média das águas de superfície, meio e fundo) foi determinado na estiagem (julho-setembro/2001 e abril-julho/2002).

Com o aumento das chuvas (outubro/2001 a março/2002), a condutividade teve uma tendência a diminuir em decorrência da diluição da coluna d'água em virtude da entrada das águas das chuvas,

alcançando  $154 \text{ mS cm}^{-1}$  (Figura 6.46). TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI (1990) também obtiveram um pico da condutividade no período de maior tempo de residência da água na represa de Barra Bonita. Estudo similar de variação sazonal (mas também usando isótopos estáveis de O-18 e deutério da água) feito por MOZETO *et al.* (1991) nas lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu e no próprio rio, mostrou que um aumento na concentração de espécies dissolvidas na coluna d'água no período de seca é o responsável pelo aumento da condutividade.

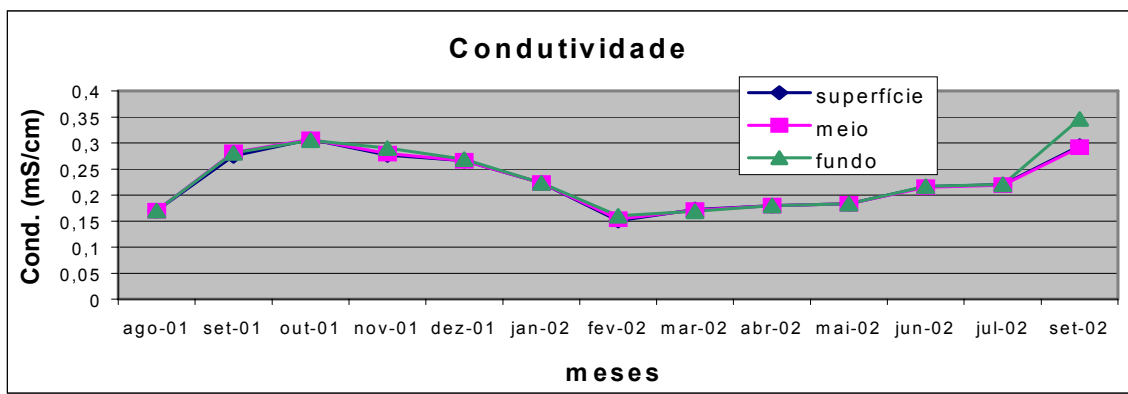


FIGURA 6.46 – Variação temporal para condutividade.

A temperatura seguiu praticamente as estações climáticas anuais. Maiores valores foram obtidos para o verão (novembro /2001 a março/2002), enquanto que no inverno (agosto a outubro/2001 e junho a julho/2002) foram obtidas as menores temperaturas (Figura 6.47).

Segundo GIANI (1994), diferenças de temperatura entre a superfície e o fundo podem afetar o conteúdo de oxigênio próximo aos sedimento, pois devido a temperaturas maiores na zona eufótica, reações químicas e bioquímicas são de quatro a nove vezes mais rápidas que a zona temperada. Assim, modelos químicos são fortemente dependentes da temperatura da coluna d'água.

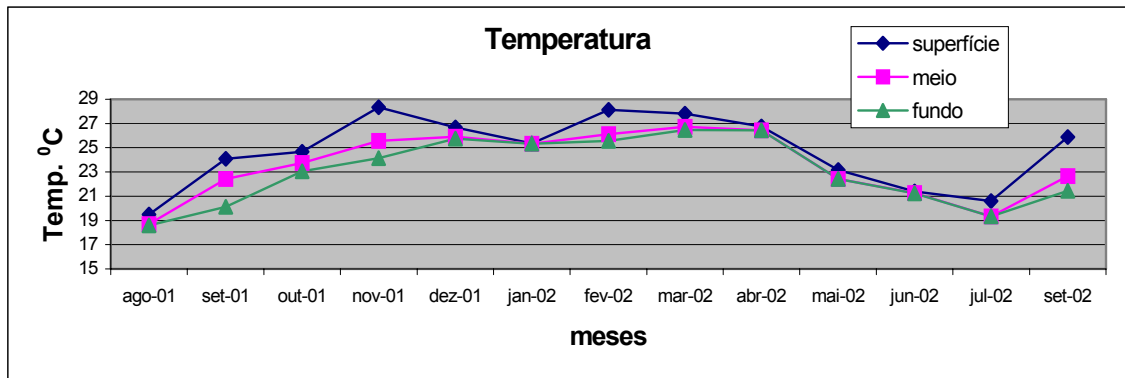


FIGURA 6.47 – Variação temporal para a temperatura.

## 6.5 - Fluxos difusivos de nutrientes entre o sedimento e a coluna d'água

Nas Tabelas 6.10, 6.11 e 6.12, apresentadas a seguir, são mostrados os dados de concentração dos vários nutrientes e outros íons analisados para a água da interface (profundidade: -10 cm) e nas águas intersticiais até uma profundidade total de 20 cm nos sedimentos das represas Billings, Barra Bonita e Bariri.



TABELA 6.10 – Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa Billings.

Prof. (cm)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	P - total (mg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	N - total (mg L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	COD (mg L <sup>-1</sup> )
-10 *	0,01	0,12	0,16	1,15	0,04	1,11	20,00	0,43	3,68	17,0	7,12
2	0,03	0,03	52,50	7,50	0,11	26,74	25,00	0,23	11,49	117,5	17,13
5	0,04	0,03	69,00	3,00	0,03	35,42	50,75	0,28	11,13	232,5	14,30
8	0,18	0,05	121,00	1,88	0,02	51,94	27,25	0,25	13,23	415,0	14,12
11	0,25	0,04	132,00	0,88	0,02	56,21	22,25	0,49	12,83	420,0	14,11
14	0,26	0,10	141,00	1,63	0,01	69,72	22,25	0,46	14,73	565,0	13,44
17	0,55	0,06	157,00	1,00	0,02	80,08	22,25	0,37	18,73	695,0	15,08
20	0,53	0,00	161,00	1,05	0,01	72,38	24,25	0,40	17,26	580,0	14,56

\* Profundidade correspondente a água de interface

TABELA 6.11 – Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Barra Bonita.

Prof. (cm)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	P total (mg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	N total (mg L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	COD (mg L <sup>-1</sup> )
-10 *	0,16	0,38	3,50	1,70	0,01	0,46	27,00	0,30	2,11	25,0	9,76
2	0,08	0,18	13,75	3,80	0,06	4,69	26,25	0,28	16,66	1,0	14,09
5	0,01	0,09	12,25	1,00	0,01	4,40	27,25	0,31	17,73	34,0	9,05
8	0,19	0,08	7,50	0,55	0,01	3,91	26,75	0,11	16,73	35,5	23,46
11	0,22	0,07	9,00	1,50	0,07	5,54	24,50	0,19	17,01	97,5	14,09
14	0,11	0,40	6,25	0,70	0,01	6,05	23,00	0,13	17,35	97,5	ND
17	0,06	0,06	7,25	1,10	0,03	5,18	31,25	0,25	22,61	270,0	ND
20	0,60	0,08	9,50	3,70	0,02	6,37	30,75	0,18	21,28	237,0	13,27

\* Profundidade correspondente a água de interface

TABELA 6.12 – Concentrações de nutrientes nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Bariri.

Prof. (cm)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	P total (mg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	N total (mg L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	COD (mg L <sup>-1</sup> )
-10 *	0,12	0,27	0,65	1,35	0,10	0,62	27,50	0,43	8,69	23,0	7,30
2	0,12	0,01	9,00	7,13	0,22	5,60	26,50	0,28	22,55	75,0	13,20
5	0,34	0,01	10,50	6,63	0,08	7,00	23,75	0,29	38,98	165,0	15,10
8	0,46	0,22	19,50	4,85	0,05	10,00	21,25	0,23	39,59	165,0	12,00
11	0,45	0,42	20,00	5,25	0,04	12,32	32,25	0,26	38,59	185,0	11,00
14	0,18	0,04	25,50	3,13	0,04	13,36	21,25	0,13	37,30	182,0	9,94
17	0,28	0,18	28,00	6,83	0,02	12,26	18,25	0,26	42,63	185,0	9,30
20	0,18	0,05	29,50	2,75	0,02	12,22	21,25	0,15	37,36	175,0	9,16

\* Profundidade correspondente a água de interface

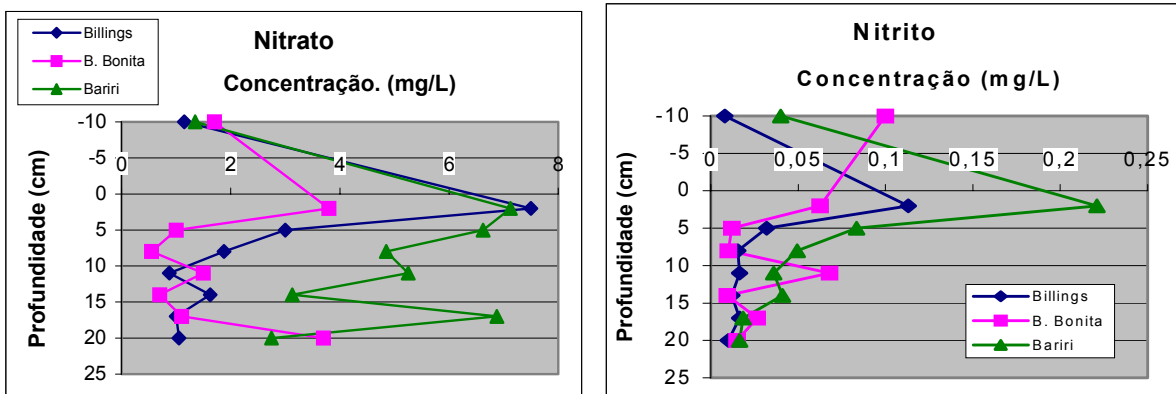


FIGURA 6.48 – Perfis das concentrações de nitrato e nitrito nas águas intersticiais dos sedimentos.

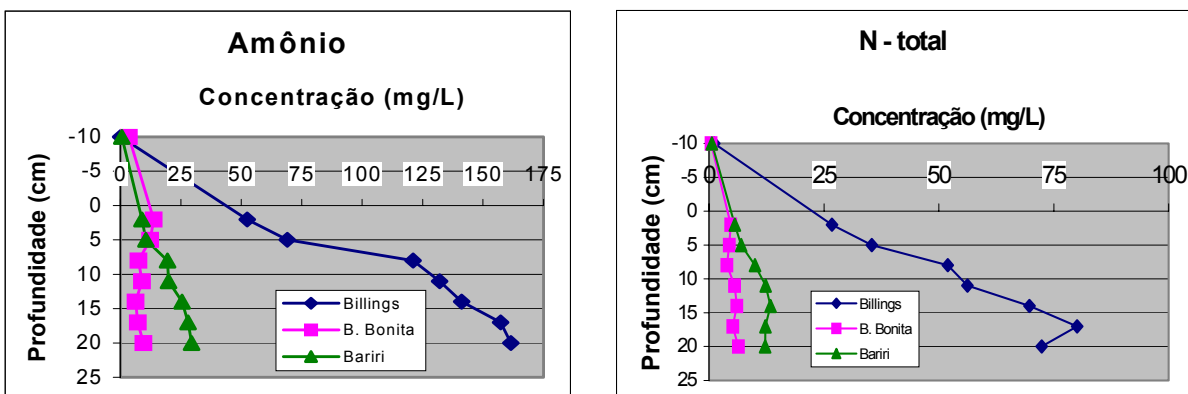


FIGURA 6.49 – Perfis das concentrações de amônio e nitrogênio total nas águas intersticiais dos sedimentos.

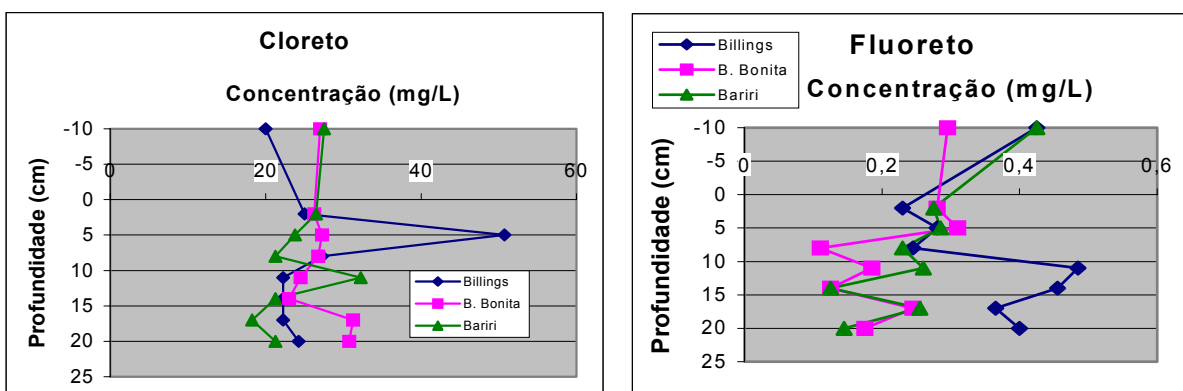


FIGURA 6.50 – Perfis das concentrações de cloreto e fluoreto nas águas intersticiais dos sedimentos.

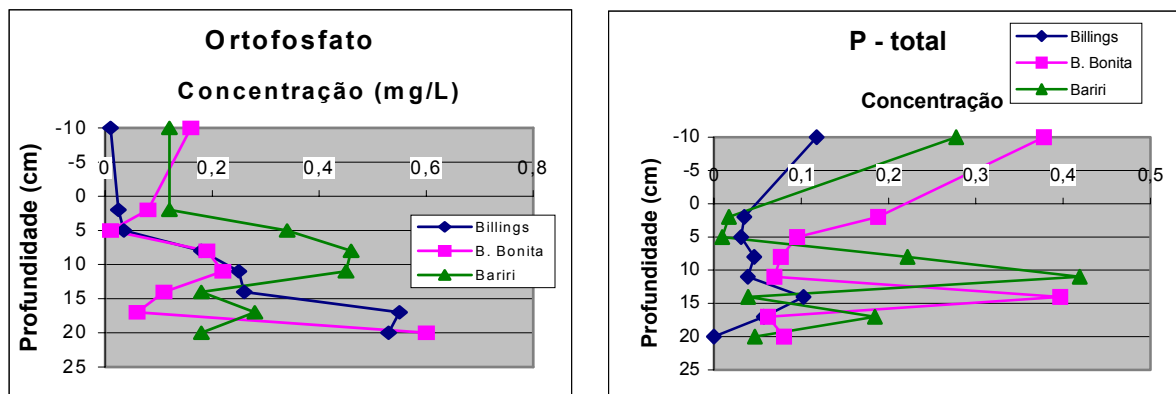


FIGURA 6.51 – Perfis das concentrações de ortofosfato e fósforo total nas águas intersticiais dos sedimentos.

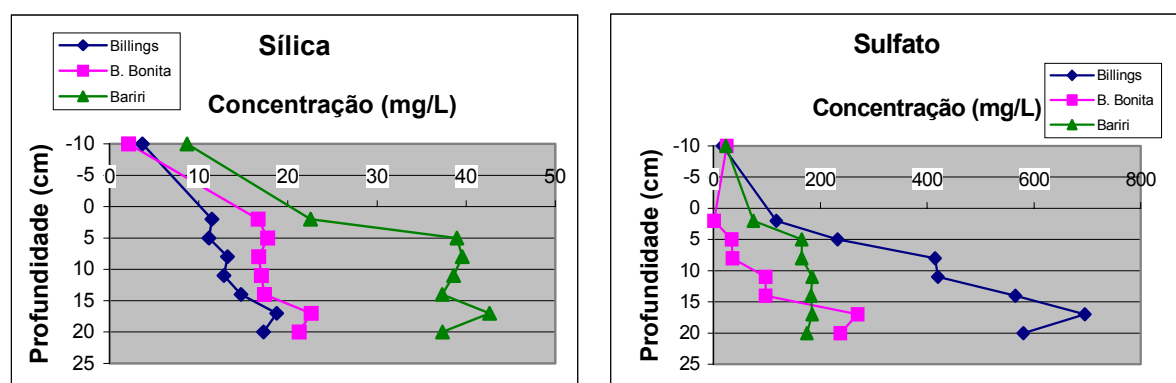


FIGURA 6.52 – Perfis das concentrações de sílica e sulfato nas águas intersticiais dos sedimentos.

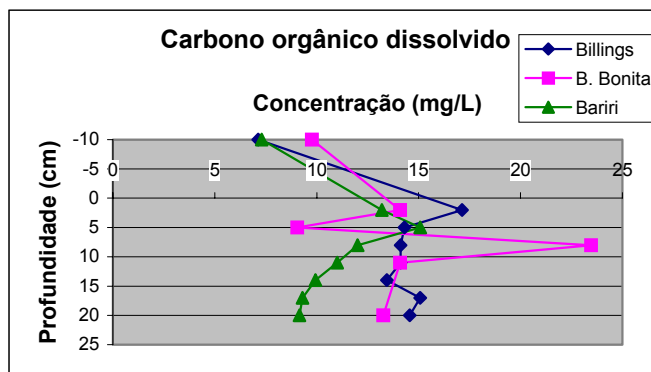


FIGURA 6.53 – Perfis das concentrações de carbono orgânico dissolvido nas águas intersticiais dos sedimentos.

Os perfis de concentrações medidos refletem claramente a diferença entre as camadas oxidadas e reduzidas. A concentração de nitrato, por exemplo, tende a diminuir com o aumento da profundidade devido ao processo de desnitrificação que ocorre nas camadas mais profundas do epilímnio (Figura 6.48); decorrente disto, as concentrações de amônio aumentam com a profundidade (Figura 6.49).

A concentração de sílica reativa (Figura 6.52) também aumenta com a profundidade devido a dissolução da sílica amorfa (Van ECK & SMITS, 1986).

A tendência natural do sulfato é diminuir sua concentração com a profundidade devido a redução do sulfato a sulfeto nas camadas anóxicas, porém produção e consumo de sulfato podem ocorrer simultaneamente, e a formação pode exceder o consumo do mesmo em águas intersticiais. Uma possível explicação para isto está no fato desses ambientes apresentarem altas concentrações de ferro e manganês na água intersticial, e sendo esses elementos receptores de elétrons podem promover a oxidação dos sulfetos ocasionando a produção de sulfatos (URBAN, 1991). Outra possível explicação é a dinâmica muito intensa dessas represas tanto para a produção de energia elétrica quanto a ocasionada pelo clima (ventos, por exemplo) o que ocasiona também ressuspensão dos sedimentos com conseqüente oxidação (Figura 6.52).

A seguir, na Tabela 6.13, são apresentados os dados de fluxos difusivos obtidos para as variáveis estudadas.

TABELA 6.13 – Fluxos bidirecionais de espécies dissolvidas de nutrientes na interface água-sedimento (fluxos negativos: sedimento  $\square$  coluna d'água; fluxos positivos: coluna d'água  $\square$  sedimento (BL = Billings; BA = Bariri; BB = Barra Bonita)).

Espécie	Ambiente	Prof.do pico de conc. (cm)	$\square$	$\square C/\square Z$	Coef. Dif. Ds (cm <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Fluxo (mg cm <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BL	1,5	0,86	0,522	374	-178
	BA	1,5	0,88	0,502	385	-170
	BB	1,5	0,84	0,182	364	- 55,6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	BL	1,5	0,86	0,009	375	-2,90
	BA	1,5	0,88	0,015	385	-5,08
	BB	1,5	0,84	0,003	366	-0,92
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	BL	19,5	0,76	6,03	389	-1782
	BA	19,5	0,82	1,14	400	-520
	BB	1,5	0,84	0,89	379	-284
Cl <sup>-</sup>	BL	7,5	0,86	0,375	399	-129
	BA	10,5	0,82	3,67	410	-1234
	BB	4,5	0,81	0,33	389	-105
F <sup>-</sup>	BL	-10	0,86	-0,017	287	+4,18
	BA	-10	0,88	-0,013	295	+3,39
	BB	-10	0,84	-0,001	280	+0,31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BL	16,5	0,72	38,5	210	-5821
	BA	10,5	0,82	12,2	216	-2164
	BB	16,5	0,66	17,9	205	-2426
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	BL	16,5	0,72	0,035	166	-4,18
	BA	7,5	0,80	0,057	171	-7,75
	BB	10,5	0,84	0,035	162	-4,76

Os perfis de concentrações de elementos traços em sedimentos têm sido extensivamente utilizados para interpretar a história do ambiente aquático onde esses sedimentos se acumulam

(HALLBERG, 1991; OWENS E CORNWELL, 1995). No entanto, após o sedimento ser depositado, bioturbação e processos diagenéticos recentes acarretam significativas mudanças no  $E_H$  e outras propriedades do compartimento o que pode alterar a mobilidade e a biodisponibilização de tais elementos (ALLER, 1984; KRAMER *et al.*, 1991). No contexto da química dos sedimentos, a água intersticial é o meio de transporte de diferentes compostos e a rota pela qual os mesmos se tornam biodisponíveis e tóxicos, daí ser de suma importância sua extração e análise. Sendo assim, os sedimentos podem agir como fontes ou sumidouros para certos elementos traços (PETERSEN *et al.*, 1995; RIEDEL *et al.*, 1997). Muitos contaminantes estão adsorvidos no material particulado em suspensão (MPS) os quais podem ser transportados para dentro do sedimento por floculação e sedimentação. Na interface sedimento-água, particularmente dentro da camada óxica, ocorre um aumento no processo de mineralização. Essas reações podem mudar os minerais as quais os elementos traços estão ligados, juntamente com suas especiações e, portanto, mudar a mobilidade desses elementos traços. Assim, processos diagenéticos podem redissolver uma porção do material depositado dentro da água intersticial, através de fluxos difusivos, resultado de um gradiente de concentração na interface sedimento-água, ocasionando um transporte desses contaminantes dissolvidos do sedimento para a coluna d'água. (LYONS & FITZGERALD, 1980; CICERI *et al.*, 1992).

Levando-se em consideração esses processos que ocasionam a sedimentação ou a liberação de elementos traços para a coluna d'água, pode-se fazer um estudo para a determinação de fluxos de espécies químicas solúveis na interface sedimento-água, utilizando-se do gradiente de concentração  $(dC / dZ)_{z=0}$  entre a interface sedimento-água, de acordo com a lei de Fick em uma dimensão (AZCUE *et al.*, 1996) representado pela equação abaixo:

$$F = - D_s \left( \frac{dC}{dZ} \right)$$



onde  $F$  é o fluxo difusivo da espécie de nutriente ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ),  $\phi$  é a porosidade da camada com o pico de concentração, e  $D_s$  é o coeficiente de difusão na água intersticial ( $\text{cm}^2 \text{ ano}^{-1}$ ). Para o cálculo do fluxo difusivo, algumas considerações devem ser feitas: a) a posição da interface sedimento-água deve ser conhecida; b) viscosidade e efeitos de junção de carga são negligenciáveis; c) não há precipitação ou liberação biogênica de espécies dissolvidas próximo a interface sedimento-água; d) o gradiente de concentração é linear, tanto é que  $(dC/dZ)_{z=0}$  é equivalente a  $\phi C/\phi Z$  (LERMAN, 1979).

O coeficiente de difusão ( $D_s$ ) é estimado da relação empírica  $D_s = \phi^n D$ , onde  $n$  é uma constante ( $n=2$ , LERMAN, 1979) e  $D$  é o coeficiente de difusão a diluição infinita, corrigido pela relação Stokes-Einstein (LI & GREGORI, 1974) para a temperatura *in situ* da água de 25°C.

Os perfis de concentrações das diferentes espécies estudadas demonstram serem os fluxos de natureza bidirecional para diferentes espécies, ou seja, os sedimentos podem ser tanto fonte como sumidouro das mesmas. O gradiente de concentração entre a água da interface e as águas intersticiais determina o transporte da espécie por difusão ascendente ou descendente (do sedimento para a coluna d'água ou vice-versa ou de uma dada camada mais profunda para outra menos profunda ou vice-versa nos sedimentos). Deve-se salientar, entretanto, que fluxos avaliados somente invocando-se o processo de difusão são conservativos, ou seja, subdimensiona-se o transporte dessas espécies.

Com relação ao nitrato pode estar ocorrendo o processo de mineralização (nitrificação), pois como essas represas são significativas fontes de  $\text{NH}_4^+$  proveniente da decomposição da matéria orgânica, esses íons são transformados em  $\text{NO}_3^-$  (processo de nitrificação), e estes são liberados à coluna d'água.

Como há acúmulo de cloreto nas águas superficiais e intersticiais (várias fontes antropogênicas), os sedimentos são também fonte significativa deste elemento para a coluna d'água. Para o fluoreto, embora em quantidade inferior, o sedimento está agindo como

um sumidouro para este ânion, embora como citado acima, eventos de bioturbação podem remobilizá-lo para a coluna d'água.

Íons sulfato estão sendo liberados à coluna d'água em grandes quantidades como demonstrado pelos altos valores obtidos de fluxo, o que permite uma realimentação contínua do processo de redução de sulfato a sulfeto na interface sedimento-coluna d'água.

Íons ortofosfato têm uma tendência a aumentar sua concentração dentro das águas intersticiais devido a decomposição da matéria orgânica (Van ECK & SMITS, 1986), o que faz com que os sedimentos de ambientes que tenham uma carga maior de matéria orgânica, ao se decompor, se comportem como fonte dessa espécie química,

MOZETO *et al.* (2001) em estudo similar na represa de Guarapiranga (RMSP) com níveis tróficos similares aos ambientes em questão, também obtiveram perfis de concentrações de ortofosfato que demonstram ser o sedimento uma fonte do mesmo à coluna d'água.

Os sedimentos são fontes de carbono orgânico dissolvido a julgar pelo gradiente de concentração existente entre as águas intersticiais e a coluna d'água (Figura 6.53), o mesmo acontecendo com nitrogênio orgânico total (Figura 6.49), ocorrendo o inverso para o fósforo total (Figura 6.51), porém não é possível calcular os fluxos correspondentes dado não se conhecer a natureza das espécies em questão.

## **6.6 – Comparações com estudos pretéritos**

O que se pode inferir a respeito dos dados obtidos comparativamente para as represas Billings (Tabela 6.14), Barra Bonita (Tabela 6.15), Bariri (Tabela 6.16) e Promissão (Tabela 6.17) é que, fundamentalmente, as análises revelam um aumento nas concentrações dos nutrientes principais usualmente empregados na avaliação do processo de eutrofização de um ambiente (série nitrogenada, ortofosfato e fósforo total) ao longo do período de tempo abrangido. Alguns valores, em determinados anos de avaliação, variam ao longo

de uma tendência, o que reflete a dinâmica natural destes ambientes e suas perturbações devido ao manejo e uso das represas.

A condutividade também reflete este processo de eutrofização visto que o seu aumento ao longo do período de estudo infere na entrada de sólidos dissolvidos provenientes de esgotos, tanto domésticos como industriais. Medidas de oxigênio dissolvido refletem variações pontuais, já que seu aumento está relacionado com problemas específicos tal como a proliferação de algas provenientes do excesso de nutrientes, isto é, depende diretamente do período de amostragem assim como a hora que foram feitas as medidas.

Especificamente para a represa de Barra Bonita, medidas altas para teores de oxigênio sempre acompanham altos valores para o pH, o que enfatiza o problema de proliferação das algas, visto que altas taxas de fotossíntese desses organismos acarretam no aumento do pH.

Ainda para a represa de Barra Bonita, o processo de eutrofização é evidente através dos resultados das análises de nitrato, amônio e nitrogênio orgânico total, já que essas variáveis estão relacionadas diretamente com descarga de esgotos tanto domésticos como industriais e também pela atividade de agricultura. A concentração de nitrato citado por GUNTZEL (2000) em 1978/1979 foi de  $0,29 \text{ mg L}^{-1}$  e por este projeto de mestrado foi de  $1,50 \text{ mg L}^{-1}$  no ano 2000; para o amônio em 1979/1980 foi obtido  $0,027 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo que a partir de 1995 através do sistema de monitoramento da CETESB já se pode observar o aumento deste variáveis, chegando a  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  e posteriormente a  $0,45 \text{ mg L}^{-1}$  pelas análises feitas pelo **Projeto QualiSed** em 2000; o nitrogênio orgânico total parte de valores de concentração de  $0,27 \text{ mg L}^{-1}$  em 1979/1978 (GUNTZEL, 2000) e em 1985 já alcança um valor de  $3,3 \text{ mg L}^{-1}$  sendo que em 2001 foi obtido  $5,53 \text{ mg L}^{-1}$ , ambos pelos dados levantados pela CETESB.

A represa de Bariri acompanha a tendência observada para a represa de Barra Bonita. A concentração de nitrato partiu de  $0,18 \text{ mg L}^{-1}$  em 1979/1980 chegando a valores de  $2,25 \text{ mg L}^{-1}$  através do monitoramento feito pela CETESB. Para o amônio, GUNTZEL (2000) obteve a concentração de  $0,014 \text{ mg L}^{-1}$  em 1979/1980 enquanto que em

2000 este valor subiu para  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  pelos dados levantados pelo **Projeto QualiSed**.

Outro fato relevante é que as represas de Barra Bonita e Bariri tem concentrações iguais de nitrato, senão maiores do que as da represa Billings, uma represa com elevado grau de eutrofização por se encontrar em uma região com alta densidade demográfica e industrial, recebendo assim, uma grande carga de esgotos e efluentes. Este fato evidencia, também, que a entrada do Rio Piracicaba a montante de Barra Bonita e dos rios Jaú e Bauru a montante da represa de Bariri, são responsáveis pela entrada de contaminantes na parte média do Rio Tietê.

Uma das hipóteses levantadas por este projeto de mestrado é a atenuação da contaminação ao longo do Rio Tietê desde a região metropolitana de São Paulo até o seu deságüe no Rio Paraná, este fato é evidente através da análise dos dados levantados para a represa de Promissão. Os resultados obtidos para essa represa para os nutrientes é, na maioria da vezes, menor do que para as outras represas estudadas. Mesmo levando-se em consideração a evolução dos níveis de contaminação ao longo dos anos, o que se observa para a represa de Promissão é que existe uma tendência a aumentar as concentrações, porém sempre mantendo-se abaixo dos valores obtidos para as represas de Barra Bonita e Bariri.

Comparando-se os valores obtidos com aqueles referentes aos padrões de qualidade da água da Resolução CONAMA 20/86 para águas de classe 2, que é a classe desses ambientes aquáticos, nota-se que em nenhum dos casos, os dados ultrapassam esses padrões. Isto demonstra que esses ambientes ainda estão dentro dos padrões de qualidade da classe 2; no entanto, dado o progressivo aumento da contaminação oriunda da região metropolitana de São Paulo via Rio Tietê, bem como via rios como o Piracicaba, Jaú e Bauru, tudo leva a crer que, se nada for feito em termos de abatimento da poluição nas fontes, esses padrões podem ser ultrapassados em futuro próximo, o que poderá comprometer a qualidade da água desses mananciais e, de forma quase que irreversível.

TABELA 6.14 – Dados comparativos para a represa Billings.

Variáveis	Conama 20/86	1992 **	1995 **	1996 **	1998 **	1999 **	2000 ***	2000 **	2001 ***	2001 **
Temperatura		22	24	21	22	27	24	23	25	21
Disco de secchi							0,4		0,4	
Oxig. Dissol.	> 5,0	7,1	7,8	5,0	11,3	9,7	9,8	9,4	3,1	13,2
pH	6,0 a 9,0	9,5	8,4	6,6	9,7	9,2	8,7	9,2	7,0	9,1
Condutividade		0,290	0,176	0,154	0,164	0,157	0,161	0,157	0,218	0,176
Potencial redox							376		358	
Cloreto	250	36,0	20,5	100	16,2	15,7	19,5	16,7	23,3	16,9
Nitrato	10	2,8	0,32	0,34	0,27	< 0,20	1,0	0,29	0,95	0,63
Nitrito	1	0,020	< 0,01	< 0,01	0,010	0,008	0,17	0,01	0,072	0,02
Amônio		0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,70	0,06	8,5	< 0,02
Nitrogênio total		2,5	5,3	7,25	2,88	4,98		1,62	4,102	0,39
Ortofosfato		0,315	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,007	0,01	< 0,007	0,055	0,02
Fósforo total		0,36	0,05	0,04	0,05	< 0,09		0,11		< 0,03
Sílica							0,28		3,4	
Sulfato	250						12		18	
Fluoreto	1,4						0,30		0,33	
COD									6,82	

\*\* CETESB – Relatórios de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo

\*\*\* Projeto QualiSed (este estudo)

TABELA 6.15 – Dados comparativos para a represa de Barra Bonita.

Variáveis	Conama 20/86	1978/1979 *	1979/1980 *	1995 **	1996 **	1998 **	1999 **	2000 ***	2000 **	2001 ***	2001 **
Temperatura		27,7	24,7	18,0	26,0	25,0	26,0	26,2	28	28,3	29
Disco de secchi		0,7	2,0		1,3			0,6		1,2	
Oxig. Dissol.	> 4,0	7,20	7,20	6,60	9,00	9,80	12,8	13,3	8,6	6,77	21,5
pH	6,0 a 9,0	8,2	7,5	6,7	6,2	8,9	9,3	9,1	7,3	7,5	10
Condutividade		0,113	0,118	0,157	0,223	0,206	0,247	0,308	0,261	0,277	0,261
Potencial redox								278		360	
Cloreto	250			13,5	22,4	19,7	33,0	27,0	33,6	26,3	28,9
Nitrato	10	0,29	0,24	1,25	1,05	2,09	3,77	1,50	3,37	1,70	3,26
Nitrito	1	0,003	0,008	0,006	0,060	0,112	0,650	0,216	0,362	0,137	0,15
Amônio		0,051	0,027	0,040	< 0,08	0,140	0,090	0,450	0,09	0,055	< 0,02
Nitrogênio total			0,271	3,300	1,710	3,09	6,05		3,23	1,288	5,53
Ortofosfato		0,018	0,010			< 0,006	< 0,006	0,010	0,06	3,000	0,03
Fósforo total	0,025			0,015	0,038	0,016	0,016		0,122	< 0,004	< 0,03
Sílica		3,3	4,0					4,7		1,7	
Sulfato	250							23		30	
Fluoreto	1,4						2,00	0,50		0,32	
COD										8,2	

\* Guntzel (2000)

\*\* CETESB – Relatórios de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo

\*\*\* Projeto QualiSed (este estudo)

TABELA 6.16 – Dados comparativos para a represa de Bariri.

Variáveis	Conama 20/86	1978/1979 *	1979/1980 *	1995 **	1996 **	1998 **	2000 ***	2000 **	2001 ***	2001 **
Temperatura		27,2	25,9	25,0	29,0	24,0	28,5	27	24,3	24
Disco de secchi		0,7	2							
Oxig. Dissol.	> 5,0	5,9	7,3	4,3	6,9	4,6	4,6	3,7	5,8	7,7
pH	6,0 a 9,0	7,7	7,5	7,2	7,1	7,1	7,3	6,9	7,3	7,9
Condutividade		0,122	0,111	0,235	0,200	0,221	0,276	0,253	0,181	0,205
Potencial redox							340		176	
Cloreto	250			22,5	19,2	23,9	27,0	32,6	29,0	21
Nitrato	10	0,53	0,18	1,35	0,83	2,95	1,10	2,79	2,25	0,93
Nitrito	1	0,004	0,008	0,070	0,14	0,243	0,128	0,235	0,132	0,049
Amônio		0,031	0,014	0,27	0,15	0,12	2,0	0,21	0,14	0,11
Nitrogênio total				2,25	2,2	4,35		4,12	0,686	1,94
Ortofosfato		0,014	0,007	< 0,008	< 0,0008	< 0,006	0,22	0,08	0,19	
Fósforo total	0,025			0,044	0,014	< 0,01		0,119	< 0,004	0,034
Sílica		4,2	2,1				6,5		7,0	
Sulfato	250						21		24	
Fluoreto	1,4						0,45		0,50	
COD									6,88	

\* Guntzel (2000)

\*\* CETESB – Relatórios de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo

\*\*\* Projeto QualiSed (este estudo)

TABELA 6.17 – Dados comparativos para a represa de Promissão.

Variáveis	Conama 20/86	1978/1979 *	1979/1980 *	1995 **	1996 **	1998 **	1999 **	2000 ***	2000 **	2001 ***	2001 **
Temperatura		27,8	27,3	26,0	27,0	25,0	24,0	27,1	28	25,5	25
Disco de secchi		3,2	2,5							3,5	
Oxi. Dissol.	> 5,0	6,10	7,70	8,10	8,10	8,70	7,90	7,16	6,3	7,00	6,2
pH	6,0 a 9,0	7,7	8,1	7,3	7,4	8,7	8,3	8,2	7,4	7,8	7,6
Condutividade		0,085	0,080	0,182	0,169	0,180	0,100	0,171	0,134	0,133	0,155
Potencial redox								395		307	
Cloreto	250			17,1	19,2	19,4	9,80	9,10	12,3	11,25	11,1
Nitrato	10	0,043	0,033	1,1	0,98	0,048	0,79	0,20	< 0,30	0,30	< 0,3
Nitrito	1	0,0042	0,0012	0,010	0,010	0,0081	0,011	0,0050	0,004	0,0075	0,004
N. total				0,123	0,890	0,9000	1,11		0,95	0,56	1,56
Amônio		0,030	0,0053	0,090	0,090	< 0,08	< 0,08	0,040	< 0,08	0,030	0,22
Ortofosfato		0,007	0,005			< 0,006		0,06		0,2	
Fósforo total	0,025	3,0	3,4	0,123	< 0,010	0,029	< 0,01		0,046	< 0,004	< 0,019
Sílica								10		9,8	
Sulfato	250							12		16	
Fluoreto	1,4							0,35		0,26	
COD										5,51	

\* Guntzel (2000)

\*\* CETESB – Relatórios de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo

\*\*\* Projeto QualiSed (este estudo)



## 6.7 - Interpretação quimiométrica

### 6.7.1 Análise de componentes principais

A Análise de Componentes Principais (do inglês: PCA ou *principal component analysis*) é um método estatístico eficiente para transformar dados complexos para que as informações mais importantes se tornem mais evidentes. O novo conjunto de dados é uma combinação linear dos dados originais.

Esses dados originais são normalizados para remover os efeitos das diferentes escalas e unidades das medidas e transformados em concordância com as suposições do sistema PCA.

Para este trabalho foi feito um tratamento PCA na coluna d'água para as seis represas do projeto (Pedro Beicht, Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão) para ambas regiões de amostragem (profunda e sub-litoral) levando-se em consideração as três profundidades de coleta (superfície, meio e fundo).

Este tratamento teve o objetivo de se verificar quais são as variáveis mais relevantes para cada represa isoladamente. A figura 6.54 mostra que duas componentes principais acumulam cerca de 83% da variância. Neste caso foram usadas um universo de 8 variáveis: nitrato, nitrito, amônio, cloreto, ortofosfato, sulfato, fluoreto e sílica reativa

	<b>Variance</b>	<b>Percent</b>	<b>Cumulat</b>
<b>PC 1</b>	<b>154.705</b>	<b>55.2528</b>	<b>55.2528</b>
<b>PC 2</b>	<b>77.4149</b>	<b>27.6481</b>	<b>82.9002</b>
<b>PC 3</b>	<b>30.7288</b>	<b>10.9743</b>	<b>93.8745</b>
<b>PC 4</b>	<b>6.85334</b>	<b>2.44762</b>	<b>96.3221</b>
<b>PC 5</b>	<b>4.44622</b>	<b>1.58794</b>	<b>97.9011</b>
<b>PC 6</b>	<b>2.97257</b>	<b>1.06163</b>	<b>98.9717</b>
<b>PC 7</b>	<b>1.00029</b>	<b>0.67439</b>	<b>99.6461</b>

Figura 6.54 – Análise de componentes principais

O gráfico das amostras (PC1 X PC2) separou as represas de acordo com suas características próprias e individuais e, confrontado-se este gráfico com o gráfico dos pesos (PC1 X PC2), nota-se que para a represa de Rasgão as principais variáveis são ortofosfato, amônio, sulfato e fluoreto; para as represas de Barra Bonita nitrato e nitrito; para a represa Billings teve um correlacionamento com nitrito; na represa de Bariri cloreto, fluoreto e sulfato foram importantes enquanto que nas represas de Pedro Beicht e Promissão estão mais correlacionados com a sílica (Figura 6.55).

Isto demonstra a forte influência de amônio e ortofosfato com ambientes muito impactados como é o caso da represa de Rasgão, enquanto que ambientes com menor contaminação antropogênica (represas de Pedro Beicht e Promissão) sofrem influência somente de sílica reativa, o que é proveniente do crescente transporte e erosão de solos das bacias hidrográficas.

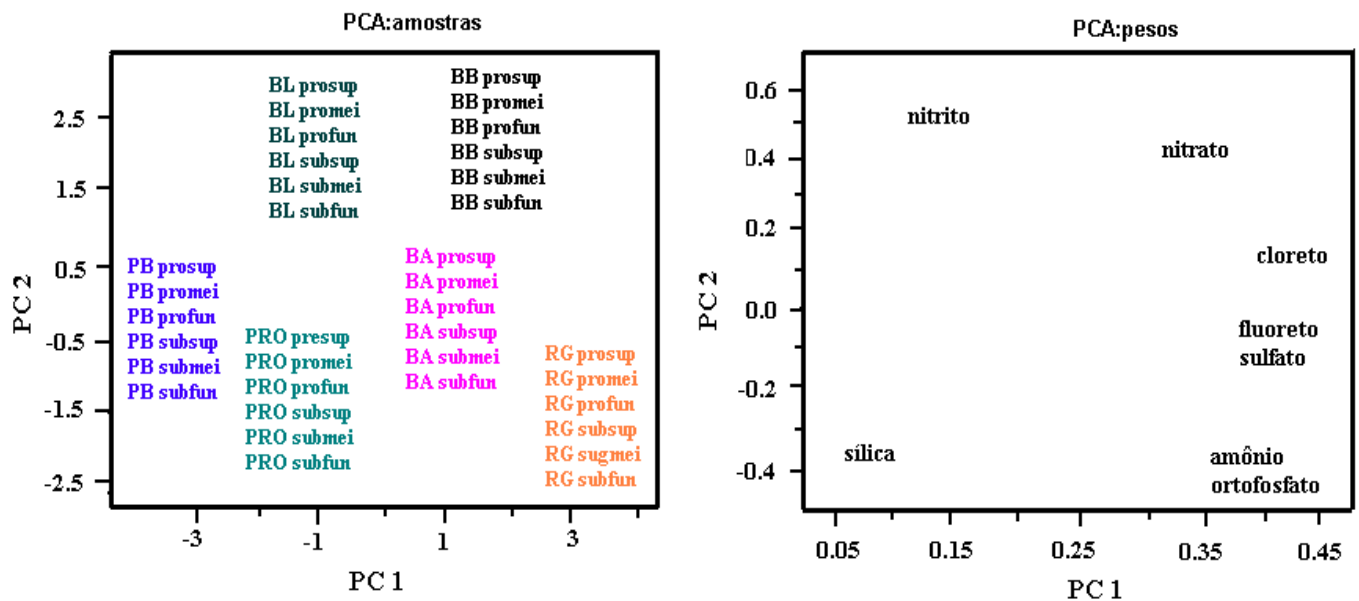


FIGURA 6.55 – Análise de componentes principais (amostras x pesos)

### 6.7.2 Análise hierárquica de agrupamentos (clusters)

O objetivo desta análise é o de agrupar os dados em clusters com atributos semelhantes. Os resultados aparecem na forma de dendogramas dos quais se pode visualizar as correlações entre as amostras ou variáveis.

Pela análise do dendograma (Figura 6.56) observa-se a separação das represas em dois grupos distintos, um é formado pelas represas de Pedro Beicht e Promissão e o outro grupo é composto pelas represas Bariri, Barra Bonita, Billings e Rasgão, sendo que neste segundo grupo, as represas de Bariri e Barra Bonita formaram um sub-grupo com características semelhantes.

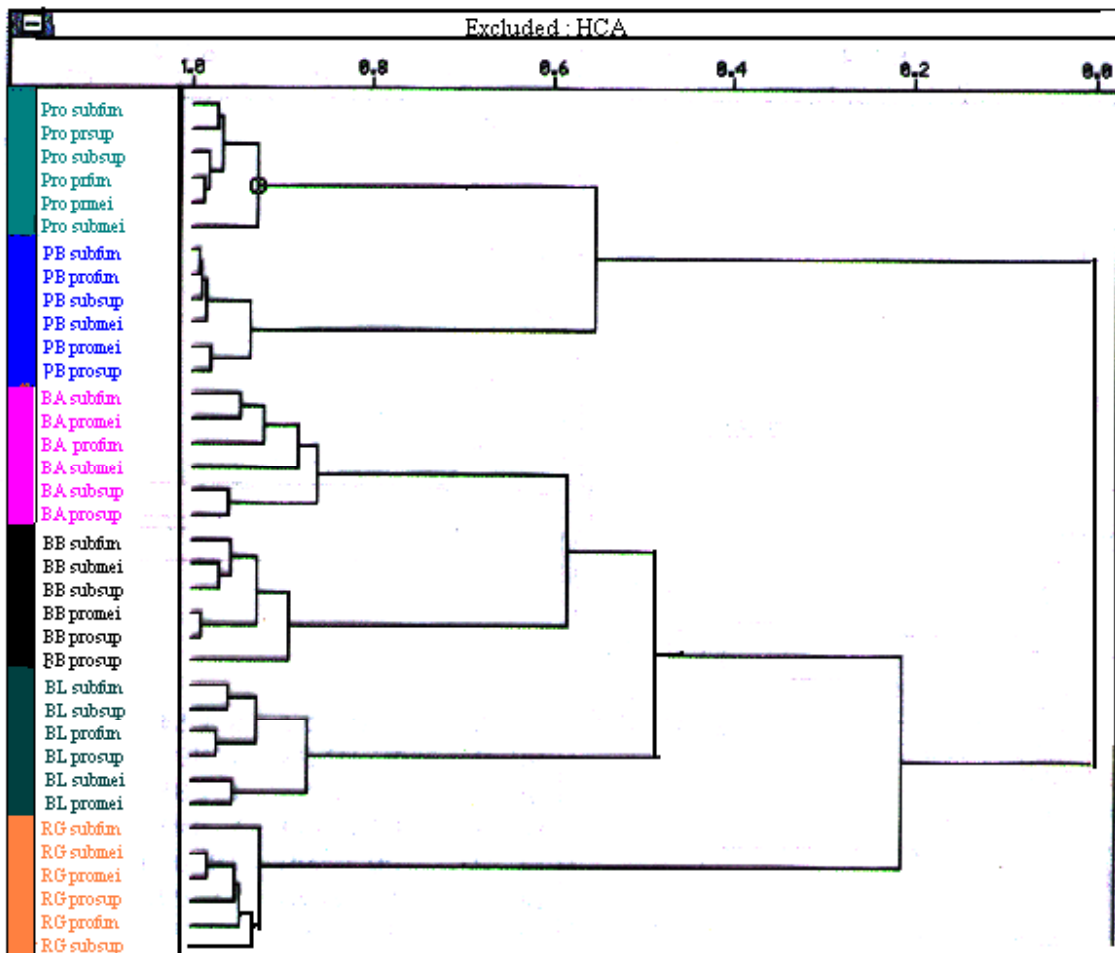


FIGURA 6.56 – Análise hierárquica de agrupamentos.

## 7 – CONCLUSÕES

Uma abordagem pertinente na análise dos dados da campanha 1 (que, aliás, é uma das hipóteses levantadas por este trabalho), refere-se a uma eventual atenuação das concentrações de nutrientes ao longo da cascata de represas estudada. Considerando apenas as represas de Barra Bonita, Bariri e Promissão (porque esta é a única e real cascata que pode ser considerada no sistema do Rio Tietê feita neste estudo), nota-se, à exceção da sílica reativa, para todos os outros nutrientes analisados, que as concentrações da coluna d'água diminuem nesta direção. Uma explicação para esta tendência pode estar nas diferenças de uso e ocupação dos solos das bacias em questão, onde a descarga do Rio Piracicaba à montante da represa de Barra Bonita, deve ter um papel significativo. Esta observação é reforçada pelo fato de que esta represa apresenta concentrações bem mais altas na coluna d'água dos nutrientes estudados.

Ainda com referência aos dados da campanha 1, na qual as coletas foram feitas em duas regiões distintas em cada represa (litoral e sub-litoral), uma das tendências mais aparentes que os dados mostram, é que, fundamentalmente, não há diferenças nas concentrações dos nutrientes analisados nem nas propriedades biogeoquímicas entre essas regiões de amostragem. Este comportamento está no fato de que as colunas d'água das represas estudadas serem ambientes homogêneos, isto é, a massa de água está em constante circulação pela represa, principalmente por situarem-se próximos às barragens o que torna a circulação ainda mais dinâmica.

As propriedades biogeoquímicas demonstraram que as represas mais impactadas apresentam interfaces sedimento-água mais anóxicas, como por exemplo os casos da cascata Barra Bonita - Bariri - Promissão. Mesmo a represa de Promissão já mostra níveis de anaerobiose tão severos quanto aos das represas de Rasgão e Billings. Esses dados apontam novamente para um severo estado de degradação da qualidade da água de represas tão a jusante quanto Bariri e Promissão. Deve-se considerar que isto está ocorrendo em (ou

num futuro muito próximo passará a ter) sérias implicações à qualidade da água, da biota e do ambiente como um todo.

Com relação a distribuição ao longo da coluna d'água na represa de Barra Bonita, que foi objeto de estudo da campanha 2, nota-se que não houve diferenças significativas nas variações das concentrações com o aumento da profundidade. Variações observadas podem estar relacionadas com erros de processamento e/ou analíticos, assim como correntezas internas ocasionadas por ventos fortes, ressaltando novamente a dinâmica inerente a este ambiente.

Para a maioria dos nutrientes analisados no estudo de variação sazonal na campanha 3, no período de cheia ocorreu a diminuição das concentrações dos analitos, ocasionado pela diluição devido a entrada das água das chuvas e diminuição no tempo de residência. Isto demonstra que estes elementos devem ter origem antropogênica (esgotos urbanos e industriais), uma vez que possivelmente estão sendo simplesmente diluídos no período de chuvas. Mesmo com o arraste aumentado de nutrientes (dissolvidos e particulados) típico deste período, estas fontes locais (fontes difusas da bacia de drenagem) não são significativamente fortes para se contrapor à carga de esgoto, que no período das secas, devido à evaporação aumentada, causa aumentos nas concentrações das espécies estudadas.

Com relação aos fluxos difusivos, os perfis obtidos para os elementos, na sua maioria, os picos de concentrações foram obtidos nos primeiros centímetros da camada de sedimento, ressaltando a importância dos processos redox que ocorrem nesta região que podem mobilizar esses analitos para a coluna d'água, dados estes levantados através da campanha 4.

Os fluxos das espécies estudadas, através da análise de seus perfis de concentrações, são de natureza bidirecional, quer para diferentes espécies ou mesmo para uma espécie específica. Isto demonstra que o processo de difusão não é o vetor de transporte de espécies somente na interface sedimento-coluna d'água, mas também entre camadas de sedimentos afastadas da mesma.

Os fluxos obtidos levam em consideração o estado estacionário do processo de difusão, porém eventos de bioturbação que ocorrem nas camadas mais profundas próximas ao sedimento podem levar a remobilização desses elementos à coluna d'água.

Os dados das comparações com estudos pretéritos revelam que com o passar dos anos há uma tendência a aumentar as concentrações dos analitos estudados, o que evidencia o aumento do processo de eutrofização o qual estas represas estão sofrendo.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBUHL, H.; BUHRER, H. Zur tecnick der entnahme ungestorer grosse proben von sedimenten; ein verbesserter bohrlot. Schwieiz.z. *Hydrol.*, **37**: 175-186, 1975
- APHA, Standard methods: for examination of water and wastewater. 16<sup>th</sup> Edition, 1985
- ALLER, R. C.; The importance of relict burrow structures and burrow irrigation in controlling sedimentary solute distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*; 48 (10): 1929-1934. 1984
- AZCUE, M. J., ROSA, F., MUDROCH. A.; Distibution of major and trace elements in sediments and pore water of Lake Erie. *J. Great Lakes Res.* 22 (2): 389-402. 1996
- BARBOSA, F.A. R. et al.; The cascading reservoir continuum concept (CRCC) and its application to the River Tietê-basin, São Paulo State, Brazil; In: *Theoretical reservoir ecology and its applications* TUNDISI, J. G., STRASKRABA M.; p 425-437, 1999
- CALIJURI, M. C. ; SANTOS A. C. A. Short-term changes in the Barra Bonita reservoir ( São Paulo, Brazil): emphasis on the phytoplankton communities, *Hydrobiologia.* 330 (3): 163-175, 1996.
- CETESB. Behaviour of Billings reservoir according to changes in hydrological operacional procedures of Tietê river system, Technical Report. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brazil, 1984.
- CETESB. Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo., São Paulo, CETESB, *Série Relatórios*, 1992, 1995, 1996, 1998, 1999, 2000, 2001
- CICERI, G. et al.; 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*; **235**: 501-517. 1992
- CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Plano Estadual de Recursos Hídricos. Primeiro Plano do Estado de São Paulo- Síntese. São Paulo, DAEE. 120pp. 1990
- COSTA, J.B.; *Avaliação Ecotoxicológica da Água e Sedimento de Tributários do Reservatório de Barra Bonita (Médio Tietê Superior-SP)*. Tese de doutorado EESC, USP, São Carlos / SP.281p. 2001
- ESTEVEZ, F. A., Fundamentos de limnologia. Ed. Interciência/FINEP, Rio de Janeiro, 575p. 1988

- GIANI, A. Limnology in Pampulha Reservoir: some general observations with emphasis on the phytoplankton community. Ecology and human impact on lakes and reservoirs in Minas Gerais with special reference to future development and management strategies. p 151-163, 1994
- GUNTZEL, A.M.; *Variações Espaço-Temporais da Comunidade Zooplanctônica nos Reservatórios do Médio e Baixo Rio Tietê/Paraná, SP*. Tese de doutorado. Ecologia e Recursos Naturais / UFSCar, São Carlos/SP. 2000
- HALLBERG, R. A.; Environmental implications of metal distribution in Baltic Sea sediments. *Ambio*. 20(7): 309-316. 1991
- JONNALAGADDA, S.B.; MHERE, G.; Water quality of the Odzi River in the eastern highlands of Zimbabwe. *Wat. Res.* 35 (10): 2371-2376. 2001
- KRAMER, K. J. M.; MISDORP, R., BERGER, G., AND DUIJTS, R.; Maximum pollutant concentrations at the wrong depth: a misleading pollution history in a sediment core. *Marine Chemistry* 36 (1-4): 183-198. 1991
- LERMAN, A. Chemical exchange across sediment-water interface. *Annu Rev Planet Sci*; 6:281-303. 1979
- LI, Y-H., GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta*; 38 (5):703-714. 1974
- LYONS, W.B., FITZGERALD, W.F. Trace metal fluxes to nearshore Long Island Sound Sediments. *Mar Pollut Bull*; 11 (6):157-161. 1980
- MANAHAN, S. E.; Fundamentals of environmental chemistry; Ed: Lewis Publishers; 1993
- MILLET, B.; CECCHI, P.; Wind-induced hydrodynamic control of the phytoplankton biomass in a lagoon ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 37(1): 140-146, 1992
- MOHAMMED, S. M., JOHNSTONE, R .W.; Spatial and temporal variations in water column nutrient concentrations in a tidally dominated mangrove creek: Chwaka Bay, Zanzibar. *Ambio*. 24 (7-8): 482-486. 1995
- MOZETO, A. A. et al.; Water Biogeochemistry in Mogi Guaçu River floodplain oxbow lakes (Jataí Ecological Estation, São Paulo, Brazil). Phosphorus cycles in terrestrial and aquatic ecosystems – Regional workshop 3: South and Central America. p 54-69. 1991



- MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A.; Estimates of benthic fluxes of nutrients across sediment and water interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil). *Sci. Tot. Environ.* **266** (1-3): 135-142, 2001
- OWENS, M., & CORNWELL, J.C.; Sedimentary evidence for decreased heavy metal inputs to the Chesapeake Bay. *Ambio* 24 (1):24-27. 1995
- PARAGUASSU, A.B., NILSON, G., LANDIM, P.M.B., FÚLFARO, V.J. Considerações sobre o assoreamento no Reservatório Álvaro S. Lima (Bariri). In: Tundisi, J.G. (ed.). *Limnologia e manejo de represas*. São Carlos: EESC/USP. p.139-164, 1988.
- PANOSSO, R.F., ATTAYDE, J.L., MUEHE, D & ESTEVES, F.A.; Morfometria de quatro lagoas costeiras fluminenses: implicações para seu funcionamento e manejo. In: ESTEVES, F. A. (ed). *Ecologia das lagoas costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)*. NUPEM. Macaé, p. 91-108, 1998
- PEDROSA, P., & REZENDE, C.E.; As muitas faces de uma lagoa. *Ciência Hoje*, 26(153): p41-47, 1999
- PETERSEN, W. et al.; Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Mar. Freshwater Res.*, 46 (1): 19-26. 1995
- PETTERSSON, K. & BOSTROM, B.; Phosphorus exchange between sediment and water in lake Balaton. In: *Sediments and water interactions. Proceedings of the third international. Symposium on interactions between sediments and water*. Geneva, Switzerland, august 27-31/1984 – Edited by Peter G. Sly. New York, 1986
- RIEDEL, G.F., SANDERS, J.G., OSMAN, R.W.; Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: water column oxygen concentrations and benthic infauna. *Estuar Coast Shelf Sci*; 44 (1): 23-38. 1997
- SCHARF, W; Integrated water quality management of the Grobe Dhunn reservoir. *Wat. Sci. Tech.* 37(2) pp 351-359. 1998
- STANDARD METHODS; For examination of water and wastewater. 16<sup>th</sup> Edition, 1985
- STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. Reservoir water quality management. Guidelines of lake management handbook – vol.9. Japão : ILEC/UNEP, 229p. 1999.

- THURMAN, E.M.; Organic geochemistry of natural waters. In: *Developments in biogeochemistry* Martinus Nighoff and W. Jank publishers dordrecht, Netherlands, 1985
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Limnology and eutrophication of Barra Bonita reservoir, S. Paulo State, Southern Brazil. *Arch. Hydrobiol. Beih.* p. 661-676, 1990.
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; CALIJURI, M.C. Limnology and management of reservoirs in Brazil. In: STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G.; DUNCAN, A. Eds. Comparative reservoir limnology and water quality management. Netherlands : Kluwer Academic Publishers. p. 25-55, 1993.
- URBAN, N. R.; Retention of sulfur in lake sediments. In: Environmental chemistry of lakes and reservoirs. Edited by Lawrence A. Baker . Developed from a symposium sponsored by the division of environmental chemistry, Inc., at the 201<sup>st</sup> National Meeting of the american chemical society, Atlanta, Georgia, april 14-19, 1991
- Van ECK, G. Th, M.; SMITS, J. G. C.; Calculation of nutrient fluxes across the sediment-water interface in shallow lakes. In: *Sediments and water interactions. Proceedings of the third international. Symposium on interactions between sediments and water.* Geneva, Switzerland, august 27-31/1984 – Edited by Peter G. Sly. New York, 1986
- [http://www.cetesb.sp.gov.br/informacoesambientais/qualidade\\_dos\\_rios/parametros.html](http://www.cetesb.sp.gov.br/informacoesambientais/qualidade_dos_rios/parametros.html) (acessado em novembro-2001)
- [http://www.cptec.inpe.br/%7energia/bacia\\_ti.shtml](http://www.cptec.inpe.br/%7energia/bacia_ti.shtml) (acessado em julho-2002)
- <http://www.emae.sp.gov.br/rasgao.htm> (acessado em março-2002)