

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR NUTRIENTES, ELEMENTOS
MAIORES E ELEMENTOS-TRAÇO NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS
DO ARROIO SAPUCAIA – RS**

MELISSA FRANZEN

ORIENTADORA:

Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki (Instituto de Geociências)

CO-ORIENTADORAS:

Profa. Dra. Maria Lídia Medeiros Vignol Lelarge (Instituto de Geociências)

Profa. Dra. Teresinha Guerra (Instituto de Biociências – Ecologia)

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Milton Laquintinie Formoso (Instituto de Geociências)

Profa. Dra. Maria Tereza Raya Rodrigues (Instituto de Biociências – Ecologia)

Prof. Dr. Jorge Alberto Villwock (Instituto de Meio Ambiente – PUC)

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de
mestre em Geociências

Franzen, Melissa

Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos do Arroio Sapucaia – RS./
Melissa Franzen – Porto Alegre: UFRGS, 2001.
[XII + 93 f]. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS – BR, 2001.

1. Geoquímica. 2. Contaminação 3. Elementos-traço. 4. Nutrientes. 5. Bacia hidrográfica. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca do Instituto de Geociências
Renata Cristina Grün CRB 10/1113

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas ou instituições que contribuíram para a realização deste estudo:

Às minhas orientadoras Ana Maria Pimentel Mizusaki, Maria Lídia Vignol Lelarge e Teresinha Guerra pelo apoio, incentivo e orientação neste trabalho, especialmente pelo carinho e consideração que sempre demonstraram.

Ao CNPq e ao Programa de Pós-graduação de Geociências da UFRGS, na pessoa do coordenador da Pós-graduação, Luis José Tomazelli e aos secretários Roberto Martins Pereira, Hugo Luis Silva de Araújo e Carlos Elinton de Oliveira.

Ao Centro de Ecologia da UFRGS, professores e técnicos, pelo apoio no decorrer deste trabalho, onde foram desenvolvidas as análises das águas.

Ao Prof. Milton Laquintinie Formoso pelo apoio na realização das análises químicas.

Aos Profs. Ruth Hinrichs e André Sampaio Mexias, dos laboratórios de Fluorescência e Difração de Raios-X, e ao pessoal dos laboratórios do Centro de Pesquisa em Geoquímica (CPGq) da UFRGS: Júlio Carlos Zeitter, Sandra Anderson Machado, Luiz Carlos Carvalho Flores e Renato Silveira da Silva.

Ao Prof. Arthur Bastos, pela acolhida na etapa de geoprocessamento e aos amigos Rose, Maurício e Lobão, pela amizade e ajuda na elaboração dos mapas.

Ao pessoal do Geoprocessamento do Centro de Ecologia da UFRGS, Hasenack, Eliseu e José Luis e ao SIG - PRÓ-GUAÍBA, a atenção da Heloísa e da Rejane, pela disponibilização de dados e auxílio que sempre demonstraram.

À Shirley Nielsen pelas saídas a campo com pessoal da METROPLAN, por me levar a interagir com diferentes profissionais da área ambiental e pelo exemplo de dedicação e profissionalismo que demonstrou.

À FEPAM, na pessoa da Eng. Química Dra. Elba Calesso Teixeira e, no Laboratório de Análises Químicas, à Maria Lucia Kolowski Rodrigues, gentís colaboradoras nas rotinas que envolveram as análises químicas.

Aos amigos Luis Carlos Zancan Filho e Gilson Spanemberg pelo auxílio e por se mostrarem sempre dispostos a colaborar e adicionar ao longo do processo de aprendizagem.

Ao Luciano Laybauer, amigo das causas ambientais, por ensinamentos práticos e pelas conversas sempre esclarecedoras.

Aos amigos Clarissa, Marcos e André, presentes em todos os momentos importantes e divertidos vividos desde a graduação, todo meu carinho.

Aos meus pais, Ivete e Tarso, pelo apoio que tenho recebido ao longo de toda a vida, dando condições e incentivo nas escolhas e pelo convívio alegre e prazeroso em família.

E a todos aqueles que foram envolvidos ou simplesmente mostraram-se solidários ao longo deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
2. ÁREA DE ESTUDO.....	4
2.1. Localização	4
2.2. Aspectos climáticos.....	6
2.3. Aspectos geológicos e geomorfológicos	6
2.4. Solos	12
2.5. Vegetação	13
2.6. Condições sócio-econômicas e ambientais.....	14
2.7. Qualidade das águas.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1. Introdução.....	25
3.2. Finalidade dos parâmetros hidrogeoquímicos	26
3.3. Obtenção dos dados primários	27
3.3.1. Medidas de vazão.....	27
3.3.2. Amostragem.....	28
3.3.3. Análises das águas.....	31
3.3.4. Balanço de massas.....	33
3.3.5. Sedimentos.....	36
3.3.6. Nível de base natural.....	44
3.3.7. Índices de poluição.....	44
4. ANÁLISE DOS DADOS PRIMÁRIOS DE CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES, ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS-TRAÇO NAS ÁGUAS DO ARROIO SAPUCAIA.....	46
4.1. Introdução.....	46
4.2. Descrição da vazão.....	47

4.3. Análise descritiva dos parâmetros analisados.....	48
4.4. Cálculo dos fluxos de elementos maiores e elementos-traço.....	54
4.5. Incremento de fluxo.....	61
4.5.1. Segregação das componentes natural e antrópica dos incrementos totais de fluxo entre os segmentos fluviais.....	63
5. ANÁLISE DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS SUPERFICIAIS DA CALHA DO ARROIO SAPUCAIA.....	68
5.1. Introdução.....	68
5.2. Granulometria.....	69
5.3. Mineralogia.....	72
5.4. Composição química dos sedimentos fluviais do Arroio Sapucaia.....	74
5.5. Comparação dos resultados de concentração de Cu e Fe ₂ O ₃ por diferentes procedimentos analíticos.....	78
5.6. Nível de Base Natural.....	80
5.7. Fator de contaminação.....	81
5.8. Índice de Geoacumulação	82
6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização, principais acessos e divisão municipal na bacia do Arroio Sapucaia.....	5
Figura 2	Mapa de relevo na bacia do Arroio Sapucaia.....	7
Figura 3	Mapa geológico simplificado.....	9
Figura 4	Coluna geológica simplificada.....	10
Figura 5	Localização das potenciais fontes de impacto ambiental na área....	18
Figura 6	Porcentagem da geração de resíduos sólidos, área e população dos municípios na bacia do Arroio Sapucaia.....	19
Figura 7	Esquema da segmentação do arroio.....	30
Figura 8	Distribuição espacial das concentrações dos nutrientes ao longo do Arroio Sapucaia.....	49
Figura 9	Distribuição espacial da concentração de sílica ao longo do Arroio Sapucaia.....	50
Figura 10	Distribuição espacial da concentração de Fe ao longo do Arroio Sapucaia.....	51
Figura 11	Distribuição espacial da concentração de Al ao longo do Arroio Sapucaia.....	52
Figura 12	Distribuição espacial da concentrações de Zn e Ni ao longo do Arroio Sapucaia.....	52
Figura 13	Distribuição espacial das concentrações de Cu, Pb e V ao longo do Arroio Sapucaia.....	53
Figura 14	Distribuição espacial das concentrações de Cd e Cr ao longo do Arroio Sapucaia.....	53

Figura 15	Gradientes espaciais dos fluxos específicos dos nutrientes nas águas do Arroio Sapucaia.....	58
Figura 16	Gradientes espaciais dos fluxos específicos de sílica nas águas do Arroio Sapucaia.....	58
Figura 17	Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Fe nas águas do Arroio Sapucaia.....	59
Figura 18	Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Al e Zn nas águas do Arroio Sapucaia.....	60
Figura 19	Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Ni, Cu, Pb e V nas águas do Arroio Sapucaia.....	60
Figura 20	Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Cd e Cr nas águas do Arroio Sapucaia.....	61
Figura 21	Percentual granulométrico dos sedimentos superficiais no Arroio Sapucaia.....	70
Figura 22	Percentual granulométrico de areia, silte e argila nas estações S5 e S7.....	71
Figura 23	Difratometria de raios-x para rocha total no ponto S1.....	72
Figura 24	Difratogramas de raios-x da $F < 2\mu\text{m}$ para amostra S1.....	73
Figura 25	Distribuição das concentrações de elementos traço ao longo do Arroio Sapucaia.....	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Coleta de lixo domiciliar nos municípios da bacia.....	19
Quadro 2	Principais problemas ambientais verificados na bacia do Arroio Sapucaia.....	22
Quadro 3	Finalidade, significado e unidades dos parâmetros físicos e químicos das águas e valores máximos preconizados pela legislação.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores médios obtidos para as variáveis analisadas por Guerra <i>et al.</i> (1999) nas quatro estações amostrais do Arroio Sapucaia, no período de setembro a outubro de 1998.....	24
Tabela 2	Classificação das águas doces em função dos usos preponderantes.....	26
Tabela 3	Localização e descrição dos pontos de amostragem no Arroio Sapucaia: coordenadas, área da seção, vazão e área drenada.....	29
Tabela 4	Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados nos sedimentos do Rio Reno.....	45
Tabela 5	Área da seção transversal dos pontos amostrados e vazão medida no Arroio Sapucaia.....	47
Tabela 6	Área, vazão, limites de qualidade e concentração total nos pontos amostrados nas águas do Arroio Sapucaia.....	49
Tabela 7	Fluxos totais dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço analisados nas águas do Arroio Sapucaia (t/ano).....	55
Tabela 8	Fluxos específicos dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas do Arroio Sapucaia (t/km ² /ano).....	57
Tabela 9	Incrementos dos fluxos totais anuais nas águas do Arroio Sapucaia (t/ano).....	62
Tabela 10	Razões fluxo metal/fluxo Pb na estação de controle S1.....	64
Tabela 11	Segregação das Componentes Natural e Componente Antrópica dos incrementos de fluxos (t/ano) dos nutrientes e sílica nas águas do Arroio Sapucaia.....	64
Tabela 12	Segregação das Componentes Natural e Componente Antrópica dos incrementos de fluxos (ton/ano) dos elementos traço nas águas do Arroio Sapucaia.....	67
Tabela 13	Granulometria dos sedimentos segundo escala Wentworth (em mm) do Arroio Sapucaia e teor de matéria orgânica (M.O.).....	71

Tabela 14	Composição química dos sedimentos do Arroio Sapucaia sob forma de óxidos (%).....	74
Tabela 15	Concentração dos elementos traço nos sedimentos do arroio Sapucaia em mg/kg.....	75
Tabela 16	Comparação dos resultados de concentração total de Cu e Fe ₂ O ₃ por diferentes técnicas analíticas.....	79
Tabela 17	Concentrações do ponto de amostragem S1, do folhelho padrão e das médias mundiais nos sedimentos utilizadas para o cálculo do Fator de Contaminação dos metais nos sedimentos do Arroio Sapucaia (mg/kg).....	80
Tabela 18	Fator de Contaminação (FC) por metais nos sedimentos do Arroio Sapucaia.....	81
Tabela 19	Índice de Geoacumulação – Igeo, nos sedimentos do Arroio Sapucaia utilizando como nível de base natural o folhelho padrão.....	82
Tabela 20	Índice de Geoacumulação – Igeo, nos sedimentos do Arroio Sapucaia utilizando como nível de base natural o ponto S1.....	82

RESUMO

A bacia hidrográfica do Arroio Sapucaia está situada na região metropolitana de Porto Alegre (RS), tendo suas nascentes inseridas em área rural. Já os seus cursos médio e inferior percorrem áreas urbanas caracterizadas por atividades antrópicas diversas. Assim, pode-se supor que este arroio apresente problemas específicos de contaminação. Com o propósito de verificar esta possibilidade, foi realizada uma avaliação geoquímico-ambiental das suas águas bem como dos sedimentos de fundo, com base na análise de nutrientes, elementos maiores e elementos-traço. Para o estudo do comportamento geoquímico das águas do arroio Sapucaia utilizou-se os modelos de Balanço de Massa, através dos cálculos de fluxos naturais e antrópicos dos elementos identificados. A análise dos sedimentos de fundo foi efetuada através do uso dos índices de contaminação, o que permitiu a identificação das fontes e distribuição dos eventuais poluentes. Os resultados das concentrações dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas foram comparados com os padrões de qualidade das águas, previstos pela legislação vigente. Em relação aos nutrientes, as águas do arroio Sapucaia enquadram-se na Classe 3, que identifica uma contaminação por efluentes domésticos. Para os elementos maiores, as concentrações estão acima dos valores médios para a Classe 2, enquanto para os elementos-traço os valores apresentam-se sistematicamente inferiores aos estabelecidos pelos limites de classe do CONAMA 20/86. Por sua vez, os sedimentos de fundo também mostraram contaminação que os permite enquadrar como moderadamente poluídos. Conclui-se assim, que os métodos empregados neste estudo mostraram-se adequados para o alcance dos objetivos pretendidos. Foram obtidos dados que podem ser utilizados para subsidiar o aprimoramento da gestão ambiental da bacia hidrográfica do Arroio Sapucaia.

ABSTRACT

The hydrographic basin of Sapucaia stream, located in Porto Alegre metropolitan region, has its fountains in the rural area. But, the medium and lower portions of this stream are located in urban areas characterized by a diversity of anthropogenic activities. So, it is possible that the stream may show specific contamination problems. Concerning this possibility and in order to verify this problem, it was performed an evaluation of its waters and also bedstream sediments in a geochemical-environmental point of view. The nutrients, major and trace elements were analysed. For the study of the geochemical behavior of the stream water it was used the dynamic approach based on mass balance models, associated to determination of natural and anthropogenic fluxes of the identified elements. The bedstream sediments were analysed with the application of the contamination index, that led to identify the sources and the distribution of eventual contaminant elements. The obtained results of the nutrient concentrates, major and trace elements in the waters were compared with the water quality standards as expected on actual legislation. Then, in relation to nutrients, the Sapucaia waters are settled in Class 3, indicating a domestic effluent contamination. For the major elements, the concentrates are higher than the medium values of Class 2 and the trace elements are systematically lower than the established by CONAMA 20/86 limit class. The bedstream sediments are clearly contaminated and then classified as moderately polluted. So, analyzing all points, it is possible to say that the methodology here applied is considered adequate to reach the wanted objectives. The achieved data can be used to subsidize the improvement of the environmental administration of the Sapucaia hydrographic basin.

1. Introdução

Uma bacia hidrográfica, manejada de forma adequada, é ponto vital para o desenvolvimento equilibrado de uma região pois dentre todos os problemas ambientais, a contaminação das águas é aquele que apresenta conseqüências mais devastadoras (CORSON, 1995). Os recursos hídricos, base de todo um ciclo econômico, estão diretamente ligados às condições de vida da população. O solo, a vegetação, os rios e o ar interagem num ciclo fechado – o ciclo hidrológico. A mesma água que irriga o solo e alimenta os lençóis subterrâneos, evapora e retorna à terra sob a forma de chuva, para escoar e realimentar os mananciais (PRÓ-GUAÍBA, 1998).

Define-se como bacia hidrográfica ou de captação a unidade básica funcional através da qual opera o sistema de denudação, com limites definidos, e dentro da qual os elementos apresentam relações claras, tanto estruturais (morfológicas) quanto funcionais (fluxo de matéria e energia através do sistema).

Sob o ponto de vista do gerenciamento, a bacia hidrográfica é considerada como unidade de planejamento e intervenção da gestão ambiental, já que consiste num dos caminhos preferenciais de boa parte das relações causa-efeitos que envolvem o meio hídrico (Lanna 1993, IBAMA 1995).

Segundo Rebouças (1994) e Wartchow (1994), o gerenciamento das bacias hidrográficas deve ser norteado por uma abordagem sistêmica, na qual são considerados todos os elementos que constituem ou influem no meio ambiente. A ocupação do espaço físico deve respeitar a proteção/recuperação da água, do solo e da vegetação. Com efeito, todas as substâncias lançadas em um corpo de água serão integradas a este ou ao seu sedimento de fundo (Teixeira & Fyfe, 1994).

A caracterização dos sedimentos de fundo em ambientes aquáticos alterados pelo homem, tem sido estudada por inúmeros autores (Förstner & Wittmann, 1981; Baisch, 1994; Salomons, 1995; Laybauer, 1995; Rantararo 1996; Ansari *et al.*, 2000; Guerra, 2000 entre outros), identificando modificações na concentração de elementos-traço em sedimentos recentes, explicadas por emissões de origem antropogênica durante a deposição.

Para poder-se discriminar as contaminações, se de origem antrópica ou natural torna-se necessário estabelecer qual o *background* natural, quer dizer a assinatura geoquímica dos elementos presentes naturalmente nas rochas de uma determinada área. O estabelecimento do *background* natural possibilita determinar qual é o *excesso*, proveniente da intervenção antropogênica (Baisch, 1994; Laybauer, 1995; Rantararo, 1996; Guerra, 2000).

O sítio hidrológico e geomorfológico, textura sedimentar e mineralogia são importantes parâmetros que afetam a mobilidade dos metais e sua dispersão em sistemas fluviais e estuarinos. O comportamento dos contaminantes em águas superficiais nestes sistemas é regulado por processos de transporte, dispersão e sedimentação, visto a grande interação destes com o material particulado. O tamanho de grão é o mais importante fator de controle entre sedimentos de fundo e em suspensão e sua capacidade para concentrar e reter elementos-traço. O regime de distribuição de águas e sedimentos é responsável pela dispersão ou retenção dos contaminantes, dependendo das feições geomorfológicas que caracterizam o ambiente fluvial (Ansari *et al.*, 2000).

Alguns trabalhos de diagnóstico e avaliação ambientais previamente realizados na área da Bacia do Arroio Sapucaia motivaram o prosseguimento dos estudos. Entre os mais recentes, podemos citar Guerra *et al.* (1999b), que avaliaram o comprometimento da qualidade das águas, e Kiang *et al.* (1998), que demonstraram a vulnerabilidade do lençol freático na área em que se encontra a Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP). Com base nestes trabalhos e com o intuito de investigar a possibilidade de que as inúmeras indústrias e atividades impactantes que ocorrem na bacia possam estar contribuindo para a contaminação das águas,

procedeu-se à análise de nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos de fundo do Arroio Sapucaia.

1.1. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação das águas do Arroio Sapucaia visando a quantificar a contaminação urbana e industrial, tanto por nutrientes quanto metais pesados. Para tanto será utilizado o método de balanços de massa (Tchobanoglous & Schroeder, 1987; Travassos, 1994, Hatje, 1996, entre outros) com vistas à identificação das componentes natural e antrópica dos incrementos de fluxos de nutrientes e elementos maiores e elementos-traço. Também será analisada a influência destas contaminações nos sedimentos de fundo. A análise destes resultados servirá como subsídio à gestão ambiental do Arroio Sapucaia.

1.2. Objetivos específicos

- i) Caracterização da vazão no Arroio Sapucaia;
- ii) análises descritiva e dinâmica da qualidade das águas por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço;
- iii) determinação de balanço de massa e identificação das componentes natural e antrópica dos incrementos de fluxos de nutrientes, elementos maiores e elementos-traço;
- iv) análise sedimentológica dos sedimentos fluviais superficiais da calha do Arroio Sapucaia através da granulometria e mineralogia;
- v) mineralogia da fração fina ($FF < 2\mu\text{m}$) dos sedimentos associados;
- vi) determinação do teor de matéria orgânica (M.O.) nos sedimentos;
- vii) caracterização química dos sedimentos nas frações finas.

2. ÁREA DE ESTUDO

2.1. Localização

A bacia hidrográfica do Arroio Sapucaia (coordenadas UTM 476000 E e 504000 E; 6704000 N e 6692000 N) localiza-se nos municípios de Sapucaia do Sul, Gravataí, Cachoeirinha, Esteio, Canoas e Novo Hamburgo (parte), na região metropolitana de Porto Alegre, e o seu talvegue serve como limite entre os municípios de Esteio/Canoas e Sapucaia do Sul/Cachoeirinha. Limita-se ao sul com as bacias dos Arroios Demétrio e Brigadeira, ao norte com as bacias dos Arroios José Joaquim e do Quilombo, a leste com o Rio dos Sinos. As suas nascentes estão no município de Gravataí em altitudes que variam entre 250 m e 350 m, seguindo no sentido leste-oeste por um percurso de, aproximadamente, 28 km até desembocar no Rio dos Sinos. A figura 1 apresenta a localização, principais acessos e divisão municipal na bacia do Arroio Sapucaia.

A bacia do Arroio Sapucaia possui uma área de 133,1 Km², inserida na Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos e, segundo DMAE/CORSAN (1983), é um dos principais contribuintes deste.

A região ocupada pela Bacia do Rio dos Sinos engloba 25 municípios em seus 3.700 Km² de área, mas são sobretudo as grandes populações das cidades de Novo Hamburgo, São Leopoldo, Gravataí, Esteio, Canoas e Sapucaia do Sul que fazem dessa a região mais densamente povoada e, conseqüentemente, a mais poluída do Estado. Assim deduz-se que a Bacia do Arroio Sapucaia deva contribuir ativamente para essa estimativa em virtude de receber alta carga de poluição doméstica e industrial dos municípios que atravessa (METROPLAN, 2001).

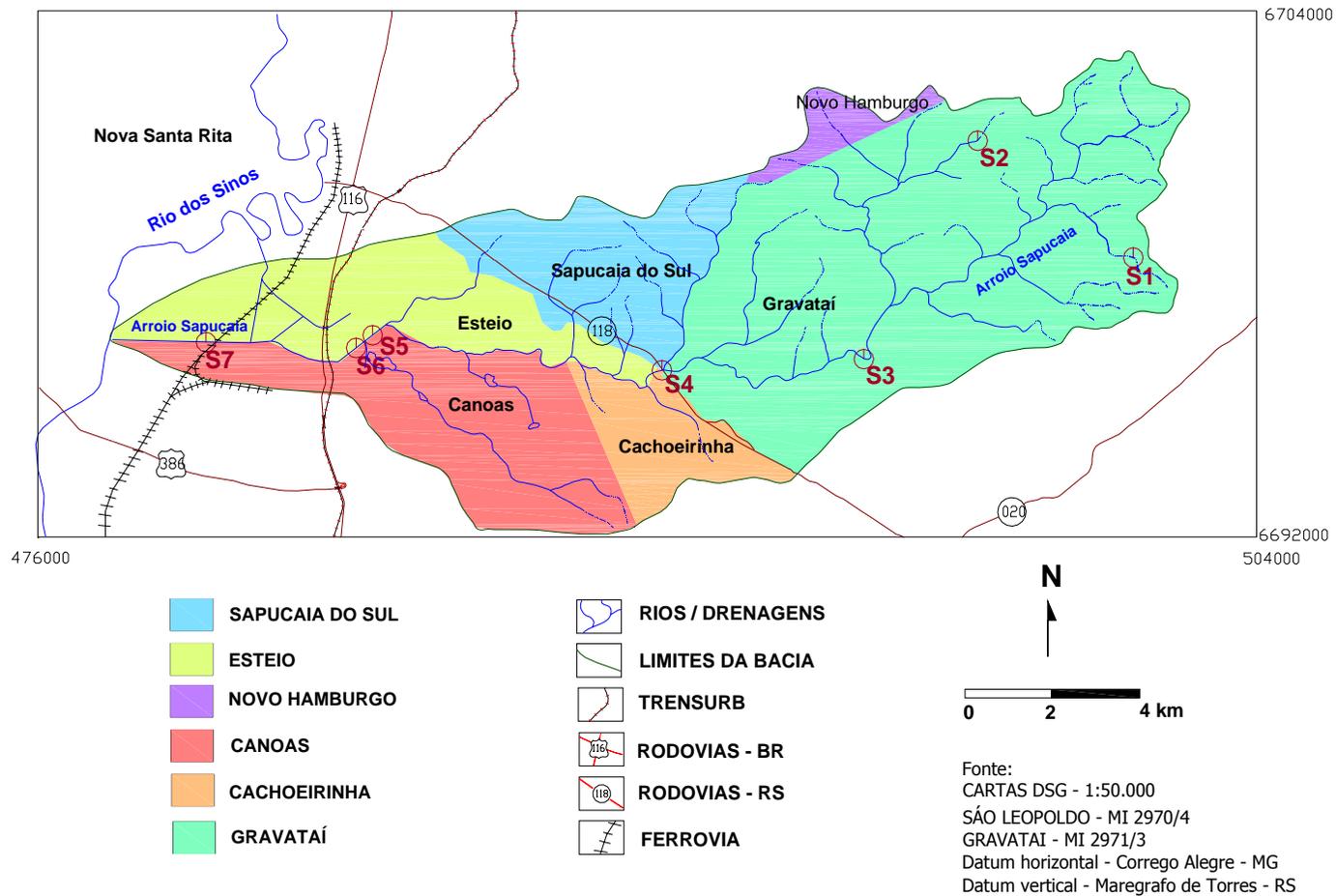


FIGURA 1: Localização da área de estudo, a divisão municipal na microbacia do arroio Sapucaia, principais acessos e estações de amostragem.

2.2. Aspectos Climáticos

A área da bacia do Arroio Sapucaia pode ser inserida no Domínio Climático da região de Porto Alegre, que é de clima úmido a subúmido. A variação de temperatura é muito significativa, pois a região está situada numa faixa limítrofe entre a influência de massas de ar tropicais e polares. Em consequência, apresenta grande atividade frontal, isto é, há passagens de frentes frias e frentes quentes numa alternância semanal (IBGE, 1986).

A temperatura média anual é de 19,7°C, sendo as extremas situadas entre -0,6°C e 40,4°C. A precipitação pluviométrica é de 1390 mm por ano, sendo que a média mensal varia entre 90 e 160 mm. A média anual de umidade relativa do ar é de 76%, observando-se uma evaporação de 778 mm por ano. Normalmente, nos quatro primeiros meses do ano, verifica-se uma deficiência hídrica de 119 mm, sendo que deste total 73 mm se concentram no mês de janeiro. Já nos meses de maio e junho, há reposição e de julho a outubro um excedente de 200 mm (principalmente concentrados nos meses de agosto e setembro). O esgotamento, praticamente de toda a umidade contida no solo, ocorre nos meses de novembro e dezembro (IBGE, 1986).

2.3. Aspectos geomorfológicos e geológicos

A bacia do Arroio Sapucaia encontra-se nos Domínios Morfoestruturais das Bacias e Coberturas Sedimentares, tendo como Unidade de Relevo a Depressão Periférica da Bacia do Paraná. Coberta com matas e campos, a Depressão Periférica é formada por rochas sedimentares associadas à Bacia do Paraná (Ramgrab *et al.*, 1997). As mais baixas altitudes situam-se cerca de 6 metros acima do nível do mar na foz do Arroio Sapucaia, apresentando relevo de planície fluvial. Até os 200 metros, podem ainda apresentar relevo de coxilhas suaves e na porção norte da Bacia, morros com formas tabulares e cônicas, de diversas altitudes, sobressaem-se das terras baixas. O mapa de relevo da bacia do Arroio Sapucaia é representado na figura 2.

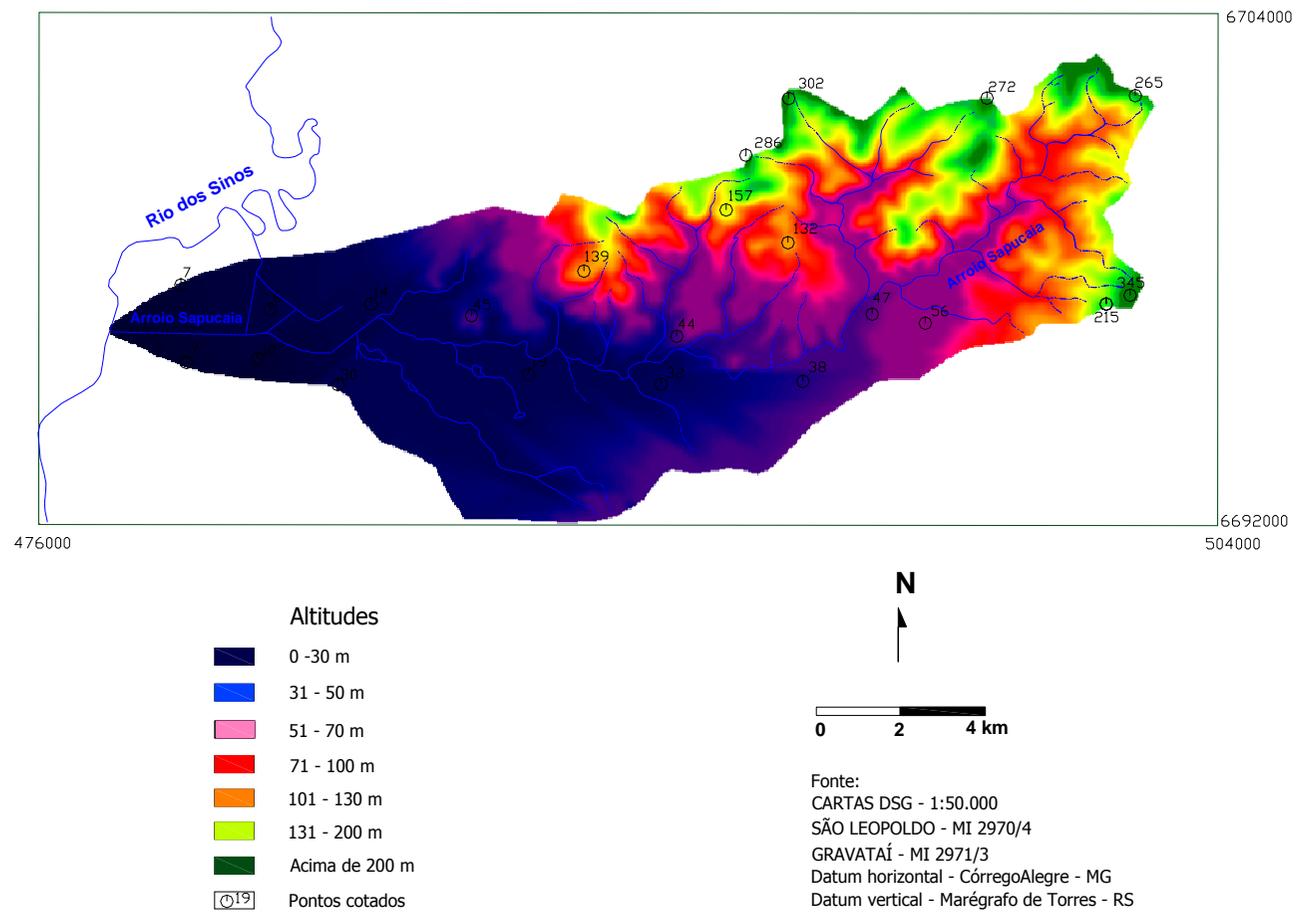


Figura 2: Mapa do relevo (2D) na microbacia do arroio Sapucaia: pontos cotados e hidrografia.

A Unidade de Relevo Planície Fluvial, representada na área de estudo pela planície aluvial do Rio dos Sinos e foz do Arroio Sapucaia, é uma área sazonalmente alagada ocupada pela cultura do arroz.

A região ocupada pela bacia hidrográfica do Arroio Sapucaia abrange tanto rochas paleozóicas da Bacia do Paraná como sedimentos quaternários. A figura 3 apresenta o mapa geológico simplificado da área de estudo.

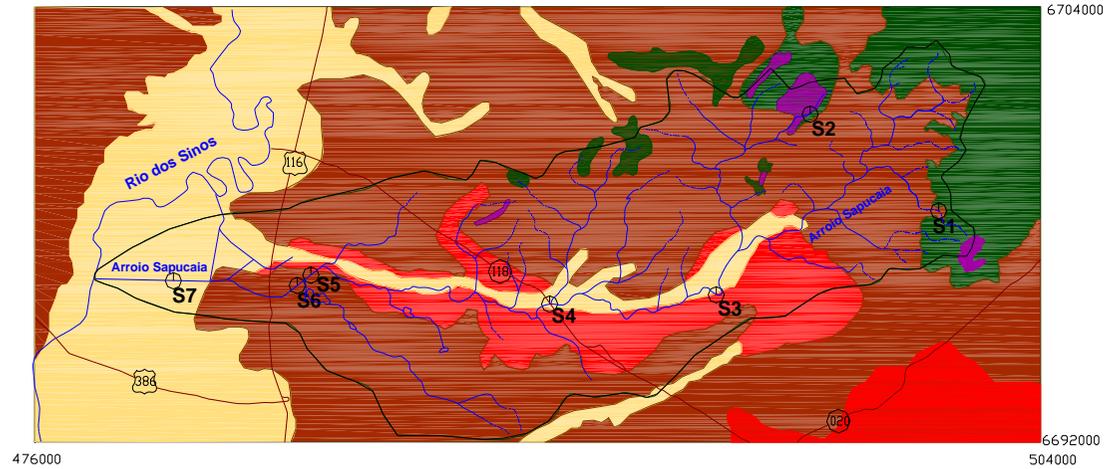
O registro da Bacia do Paraná no Estado do Rio Grande do Sul é constituído por um pacote de rochas sedimentares de idade permo-triássica, recoberto pelos derrames vulcânicos de composição basáltica a riodacítica, de idade juro-cretácea, da Formação Serra Geral. A figura 4 apresenta a coluna geológica simplificada, com base em Zeltzer *et al.* (1992).

As unidades aflorantes na área de estudo pertencem ao Grupo Passa Dois (Formação Rio do Rasto), Grupo Rosário do Sul (Formação Sanga do Cabral) e Grupo São Bento (Formações Botucatu e Serra Geral), conforme mapeamento geológico da Folha de São Leopoldo executado por Zeltzer *et al.* (1992). A descrição das unidades aflorantes na área de estudo é apresentada a seguir:

Grupo Passa Dois (Formação Rio do Rasto)

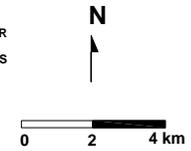
A Formação Rio do Rasto é a unidade sedimentar mais antiga presente nesta região (Paleozóico, Permiano Superior), aflorando junto ao leito do Arroio Sapucaia e imediações. Segundo Zeltzer *et al.* (1992), esta formação é composta por arenitos finos e muito finos, lenticulares, siltitos e argilitos com cores avermelhadas, esverdeadas e amareladas. Observam-se abundantes estruturas sedimentares, destacando-se as laminações plano-paralelas, estratificações cruzadas tangenciais de pequena e grande escala, estratificações lenticulares de pequeno porte com lentes conectadas (Andreis *et al.*, 1984).

O ambiente deposicional da Formação Rio do Rasto é inferido, segundo Zeltzer *et al.* (1992), como sendo lagunar e deltáico.



- CENOZÓICO**
- Quaternário: Sedimentos depositados nas calhas e várzeas dos rios. Essencialmente lamas, areias quartzosas com seixos e grânulos.
- MESOZÓICO**
- Grupo São Bento
- Formação Serra Geral: Sills e diques de diabásio, gabros e piroclásticas.
 - Fm. Botucatu: Arenitos quartzosos, finos à médios. Estratificação cruzada em cunha e tangenciais de médio à grande porte. Cores róseas à esbranquiçadas.
- Grupo Rosário do Sul
- Fm. Sanga do Cabral: Arenitos grossos a finos, subarcosianos à arcosianos, cores avermelhadas. Estratificação cruzada acanalada, tangencial ou planar. Associa-se raramente com siltitos maciços ou laminados. No topo predominam arenitos eólicos. Depósitos interdunas. Contém icnofósseis.
- PALEOZÓICO**
- Grupo Passa Dois
- Fm. Rio do Rastro: Arenitos finos a muito finos, lenticulares, siltitos e argilitos com cores avermelhadas, esverdeadas e amareladas. Laminação plano-paralela, estratificação cruzada tangencial, estratificação lenticular, raros icnofósseis e restos de troncos vegetais.

- RIOS / DRENAGENS
- LIMITES DA BACIA
- TRENSURB
- RODOVIAS - BR
- RODOVIAS - RS
- FERROVIA



Fonte:
 CARTAS DSG - 1:50.000
 SÃO LEOPOLDO - MI 2970/4
 GRAVATAÍ - MI 2971/3
 Datum horizontal - Córrego Alegre
 Datum vertical - Marégrafo de Torres - RS

Mapa geológico da Folha de São Leopoldo
 Acta Geologica Leopoldensia - Série Mapas n1 -1992

Figura 3: Mapa geológico da região da microbacia do arroio Sapucaia. Extraído e modificado de Zelter et al. 1992.

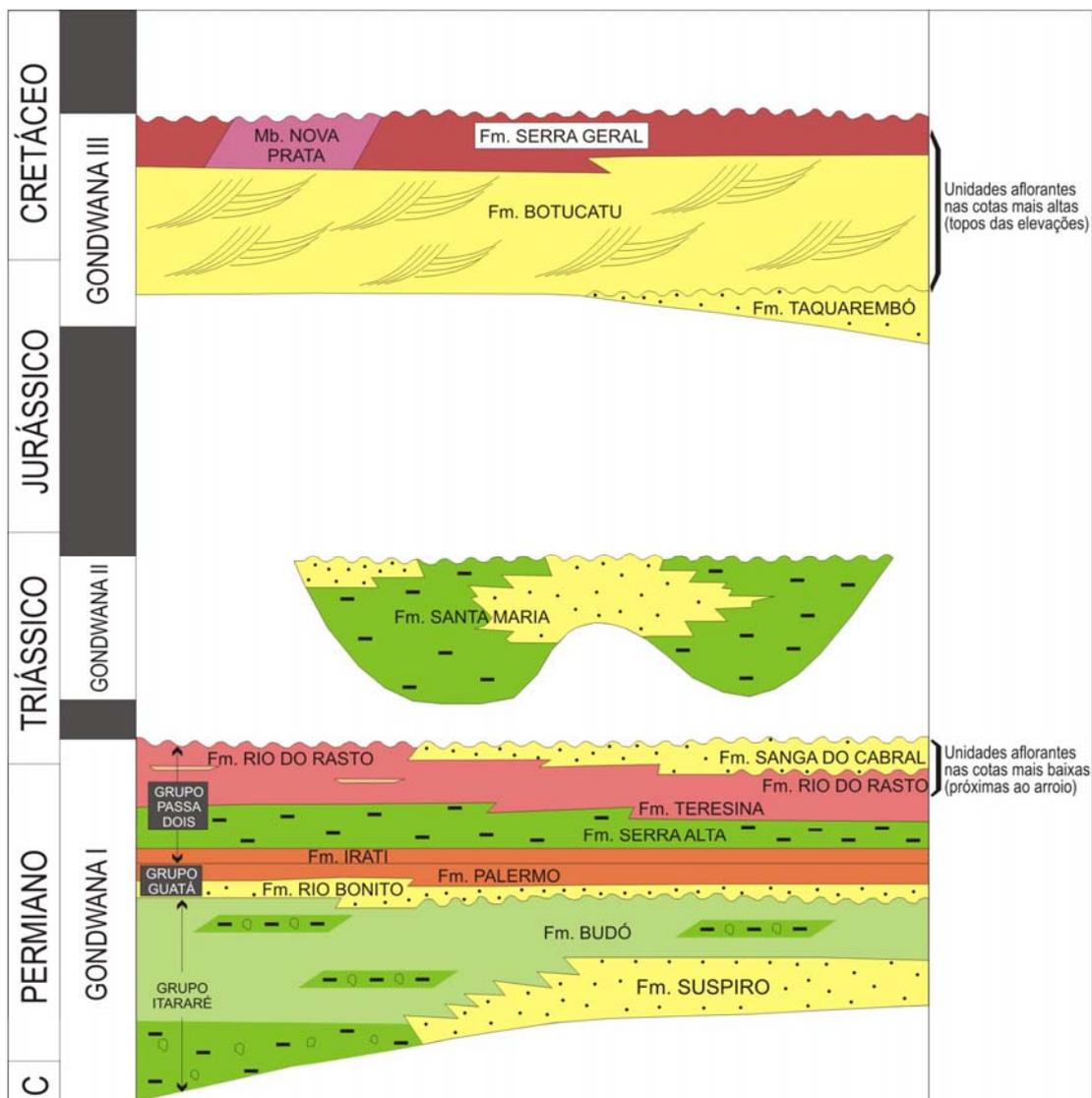


Figura 4: Coluna geológica simplificada.

Rosário do Sul

A Formação Sanga do Cabral, pertencente ao Grupo Rosário do Sul, é a outra unidade aflorante nesta folha (Zeltzer *et al.*, 1992). É composta predominantemente por arenitos grossos a finos, subarcoseanos a arcoseanos, vermelhos, com estratificações cruzadas acanaladas, tangenciais ou planares, associados a escassos siltitos maciços ou laminados. O ambiente foi inferido como fluvial meandrante. Seu contato inferior com a Formação Rio do Rasto é gradacional.

Grupo São Bento

O Grupo São Bento é formado pelas formações Botucatu e Serra Geral. A este pacote é atribuída idade juro-cretácea.

A Formação Botucatu é caracterizada por arenitos avermelhados, finos a médios, normalmente bimodais, quartzosos, friáveis, com grãos foscos e geralmente bem arredondados. Localmente, e com maior frequência na parte basal, ocorrem arenitos argilosos mal selecionados. Estratificações cruzada, planar e acanalada de grande porte são características marcantes desta unidade. As características litológicas e sedimentares indicam deposição eólica em ambiente desértico, com desenvolvimento de rios meandranes e pequenas lagoas, apresentando contato discordante com o Grupo Rosário do Sul. Esta unidade evidencia-se nos morros de cotas mais altas da região, como nos Morros Sapucaia, da Pedreira e das Cabras.

A Formação Serra Geral é composta por uma sucessão de derrames basálticos, subordinadamente derrames vitrofíricos e também lentes de arenito eólico interderrames são observados.

Na região de estudo, a ocorrência deste magmatismo é restrita, porém, *sills* e diques de diabásio que podem ser correlacionados a esta formação são constatados em diversos pontos.

A ocorrência mais significativa situa-se no município de Gravataí, localidade de Santa Tecla, onde aflora uma intrusão de forma elipsoidal de olivina gabro, numa área de aproximadamente 6 km², bordejada nos flancos sudoeste e oeste por diabásios toleíticos. Este conjunto é intrusivo nas Formações Sanga do Cabral e Botucatu (Viero & Roisenberg, 1992).

Quaternário

Corresponde a sedimentos recentes depositados principalmente ao longo das calhas e das zonas de várzeas do Rio dos Sinos, onde se encaixa o Arroio Sapucaia. Constituem-se essencialmente de seixos, grânulos e areias quartzosas de canais fluviais e lamias das zonas de várzeas.

2.4. Solos

Conforme o levantamento pedológico 1:1.000.000 do Projeto Radam-Brasil (IBGE, 1986), na Depressão Central Gaúcha, especificamente na área ao norte da cidade de Porto Alegre, a principal classe de solo verificada é do Podzólico Vermelho-Amarelo (I), álico, distrófico e eutrófico. São solos minerais, não hidromórficos, caracterizando-se pela presença de horizonte B textural, com considerável iluviação de argila.

Na área de estudo, estes solos são derivados dos arenitos das Formações Botucatu e Sanga do Cabral (Zeltzer *et al.*, 1992). São solos medianamente profundos a profundos, na sua maioria bem drenados e com baixa capacidade de troca de cátions (CTC). São caracterizados por uma baixa fertilidade natural e apresentam reduzidos valores da soma e saturação em bases.

Subordinadamente, podem ocorrer os tipos Podzólico Vermelho Escuro (II) e o Latossolo Castanho Avermelhado (III).

O Podzólico Vermelho Escuro (II), com teor de Fe_2O_3 superior a 15%, desenvolve-se a partir de arenitos, siltitos e lamitos. São solos normalmente abrupáticos, com horizonte B argiloso, álico ou distrófico, de baixa fertilidade natural e altamente suscetíveis à erosão.

O Latossolo Castanho Avermelhado (III), que tem ocorrência ao norte da Bacia, relacionado então com os derrames da Formação Serra Geral, é um solo relativamente profundo, muito argiloso e com boa fertilidade.

Entre o Podzólico Vermelho Amarelo (I), ao sul da bacia, e o Latossolo Castanho Avermelhado (III) ao norte, desenvolve-se uma região com solo de transição, onde se localiza a bacia do Arroio Sapucaia, que apresenta características de ambos grupos mencionados.

O Podzólico Vermelho Escuro (II) ocupa quase sempre as cotas mais elevadas desta região geomorfológica.

Além destes, as áreas sob influência das drenagens formam solos aluviais eutróficos e, em planícies de inundação, planossolos eutróficos, de textura arenosa média à argilosa (IBGE, 1986.). São exemplos as áreas da foz do Arroio Sapucaia e a planície de inundação do Rio dos Sinos.

2.5. Vegetação

A região em que se situa a Bacia do Arroio Sapucaia, por encontrar-se em uma Área de Tensão Ecológica – contato Savana / Floresta Estacional, apresenta a interpenetração de floras de ambas as fitoregiões (IBGE, 1986).

Originariamente, a região era coberta por florestas de várzea, matas palustres, campos alagados e banhados. A vegetação nativa da região do Arroio

Sapucaia era composta por um grande número de Mirtáceas, com a presença de muitas lianas e epífitas. No entanto, hoje, a vegetação ciliar nativa do Arroio Sapucaia foi praticamente eliminada. Está restrita a *Eucalyptus sp* e taquaruçus, como representantes de maior porte, e alguns indivíduos isolados de *Erythrina sp* (conhecida como *corticeira do banhado*) de pequeno porte. Na maior parte de sua extensão, a vegetação limita-se a gramíneas lenhosas, compostas e leguminosas. Na zona rural da bacia praticamente não existe mata ciliar, e nos raros pontos onde ela ainda existe é composta por maricás, cinamomos e taquarais (CEPEMAR, 1998). Nas proximidades da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), no município de Esteio, a vegetação é principalmente associada a reflorestamento (Pedrozo, 1995).

2.6. Condições sócio-econômicas e ambientais

O levantamento elaborado pela METROPLAN (2001) para o Programa Integrado de Recuperação de Áreas Degradadas verificou que o crescimento da área urbana ocupada na bacia do Arroio Sapucaia como um todo vem ocorrendo no sentido oeste-leste, de forma descontínua. A ocupação do solo urbano ocorre com maior frequência nos municípios de Esteio, Sapucaia do Sul e Canoas. Em Esteio, quase todo o território já foi parcelado e ocupado, restando poucas glebas no setor leste que se mantêm como interstícios sem ocupação urbana. Em Canoas, há ainda grandes glebas vagas situadas entre a mancha urbana atual e o limite municipal com Cachoeirinha. A maior frente de crescimento da área ocupada está em Sapucaia do sul, na porção sudeste do município, onde o parcelamento está começando a atingir os morros. É preciso que os novos projetos respeitem os condicionantes do sítio e de seu potencial para evitar a criação de problemas de degradação, erosão e vossorocas que já se verificam em algumas frentes de urbanização. Entre os parcelamentos implantados, há muitos vazios, de modo que seria mais adequado e racional preenchê-los antes de expandir a mancha urbana.

Junto às nascentes do Arroio Sapucaia, a ocupação do solo não gera conflitos com a ocupação. Nos períodos de cheias, há elevação do nível das águas inundando as áreas baixas marginais inseridas nas planícies aluviais de seus tributários. A fraca densidade populacional nessa área torna-a menos suscetível aos processos erosivos. O problema se agrava nas áreas urbanas dos municípios de

Esteio e Sapucaia do Sul, particularmente suscetíveis à erosão devido à grande quantidade de solos expostos. O transporte de sedimentos ocorre durante as chuvas, ao longo da rede de drenagem. Desta maneira, as condições de transporte e características hidráulicas do sistema de drenagem modificam-se a cada evento de chuvas fortes, principalmente em áreas desprovidas de vegetação. O contexto social desses municípios faz com que uma parcela significativa da população viva em áreas de ocupação irregular ou impróprias (encostas, planícies de inundação, etc.). Essas zonas de risco (escorregamento, inundações e vossorocas) a que estão expostas as populações dessas vilas, em função das condições precárias de infraestrutura, representam uma fonte de assoreamento nas redes de drenagem do arroio (METROPLAN, 2001).

As atividades econômicas desenvolvidas na bacia do Arroio Sapucaia incluem: pecuária e agricultura (mais desenvolvidas em Gravataí), indústrias de transformação (maiores concentrações em Canoas, Gravataí e Cachoeirinha), e comércio (com os maiores números de empregados em Canoas e Gravataí). A densidade demográfica urbana cresceu em todos os municípios e a população rural foi reduzida nos municípios de Sapucaia do Sul e Gravataí, sendo que a maioria da população é de baixa renda (Guerra *et al.*, 1999b).

As diversas atividades industriais na bacia incluem os setores de petróleo, metal-mecânico, plástico, cimento, químico e metalúrgico, que resultam na geração de uma considerável variedade de tipos e quantidades de resíduos industriais. Os efluentes líquidos são por vezes lançados *in natura*, principalmente por médias e pequenas empresas, ou tratados, característica dos efluentes das grandes indústrias (METROPLAN, 2001).

No levantamento sócio-econômico da bacia do Arroio Sapucaia, realizado pelos alunos do Curso Técnico de Monitoramento Ambiental do Centro de Ecologia da UFRGS (CENECO), em 1998 (Guerra *et al.*, *op cit.*), foram aplicados questionários junto à população ribeirinha dos cinco municípios, excetuando Novo Hamburgo por sua pequena representatividade em área, contemplando informações sócio-econômicas, de saneamento básico, condições de saúde da população e os principais problemas ambientais verificados na Bacia.

Em resposta ao questionamento sobre qual o tipo de abastecimento de água, 78% dos entrevistados afirmaram possuir água encanada tratada, 14% disseram obter água de poços artesianos e 6% indicaram os poços pouco profundos como forma de abastecimento de água.

De todos os setores censitários amostrados no município de Gravataí, na área da bacia hidrográfica, nenhum apresentou água encanada tratada, sendo o abastecimento doméstico suprido por água subterrânea. Outra grande incidência de abastecimento de água por poços foi constatada no setor censitário número 64 do município de Esteio, situado junto a ponte sobre o Arroio Sapucaia na RS-118.

A demanda de água na bacia do Arroio Sapucaia é de 69,7% para o suprimento da população urbana; 14,41% para irrigação e de 11,2% para o abastecimento industrial. Assim, verifica-se que estes três usos correspondem a mais de 95% do total (Guerra *et al.*, 1999b).

Quanto ao tipo de esgotamento sanitário, o total das observações registra que 49% dos domicílios apresentam esgoto ligado à rede cloacal, 22% apresentam esgoto tipo fossa/sumidouro e 2% das moradias utilizam *casinhas* sépticas. Contudo, o despejo de esgoto *in natura* no Arroio Sapucaia foi verificado tanto indiretamente, via rede pluvial (10% dos domicílios), como diretamente no arroio (16% dos domicílios) (Guerra *et al.*, *op cit.*).

Entre as fontes de impactos ambientais observadas na região, encontra-se a disposição irregular de lixo junto ao lado sul do Parque de Exposições Assis Brasil, ocupando área de várzea. Em Canoas, nas áreas de difícil acesso de caminhões de coleta convencional, foram construídas lixeiras comunitárias, porém, uma parcela da população local não dispõe o lixo adequadamente e a outra parcela nem chega a levar o mesmo até a caixa coletora. Em Sapucaia do Sul, apesar do recolhimento apresentar uma boa eficiência na coleta regular, ainda existem focos de lixo. Em Gravataí, existe um número significativo de focos de lixo, relacionado à questão de eficiência da coleta e fatores culturais, ação de sucateiros e carroceiros que lançam os resíduos de modo indiscriminado ao longo da faixa de domínio. Este

município mantém em operação, no distrito de Santa Tecla, um local de disposição final de resíduos sólidos provenientes, também, de Esteio, Cachoeirinha e Porto Alegre. A área de bacia pertencente à Novo Hamburgo caracteriza-se pela presença de morros onde encontram-se as nascentes, ao norte, e tem como principal atividade a extração de arenito. Nestas áreas, as habitações são irregulares, sem infra-estrutura urbana e com pequenos focos de lixo. A figura 5 apresenta a localização das potenciais fontes de impacto ambiental existentes na área.

Considerando a questão dos resíduos sólidos como um dos principais problemas ambientais verificados nesta bacia, METROPLAN (2001) cita 3 indicadores de criticidade para a Gestão Municipal dos Resíduos Sólidos: a geração de cada município, a frequência de coleta e a forma de disposição final adotada.

Como a maior parte da população da Bacia concentra-se no trecho do Arroio Sapucaia, entre as rodovias BR 116 e RS 118, junto aos municípios de Cachoeirinha, Canoas, Esteio e Sapucaia do sul, é acentuada a problemática em relação aos resíduos sólidos em razão da própria concentração populacional. A geração de resíduos localizada neste trecho tem características bastante diversas.

Observa-se na figura 6 que a maior contribuição na geração de resíduos corresponde aos municípios de Esteio (33.548 kg/dia), Sapucaia do Sul (17.221 kg/dia) e Canoas (15.051 kg/dia), sendo que a metade do total gerado na bacia do Arroio Sapucaia provém do município de Esteio.

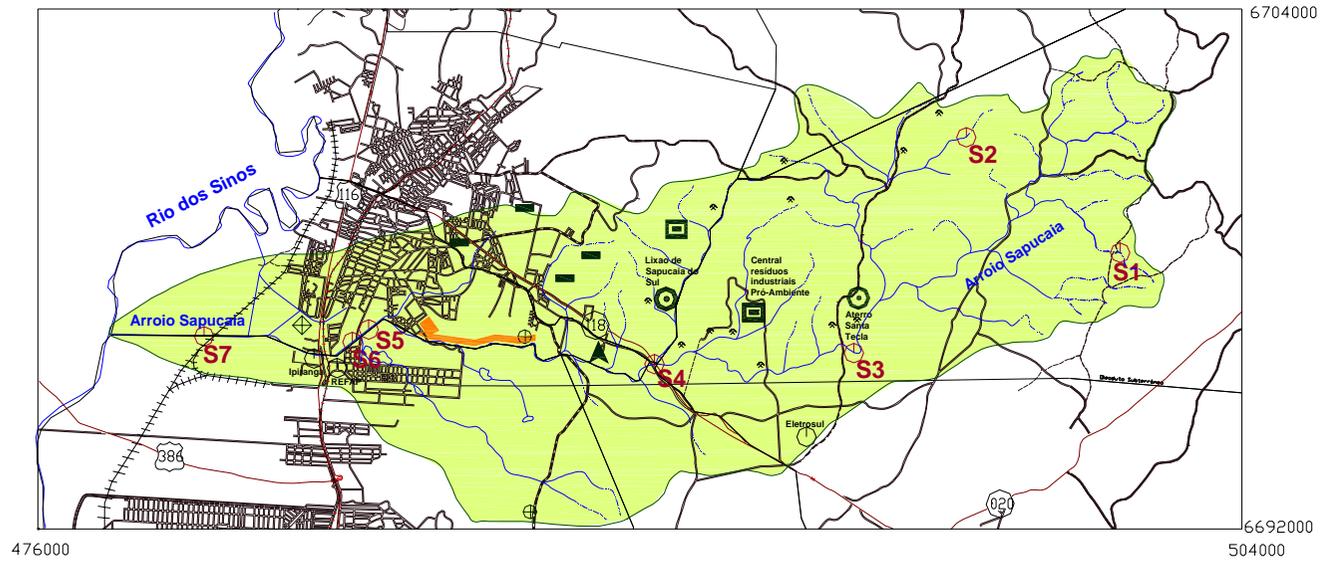


FIGURA 5: Localização das potenciais fontes de impacto ambiental na microbacia do arroio Sapucaia.

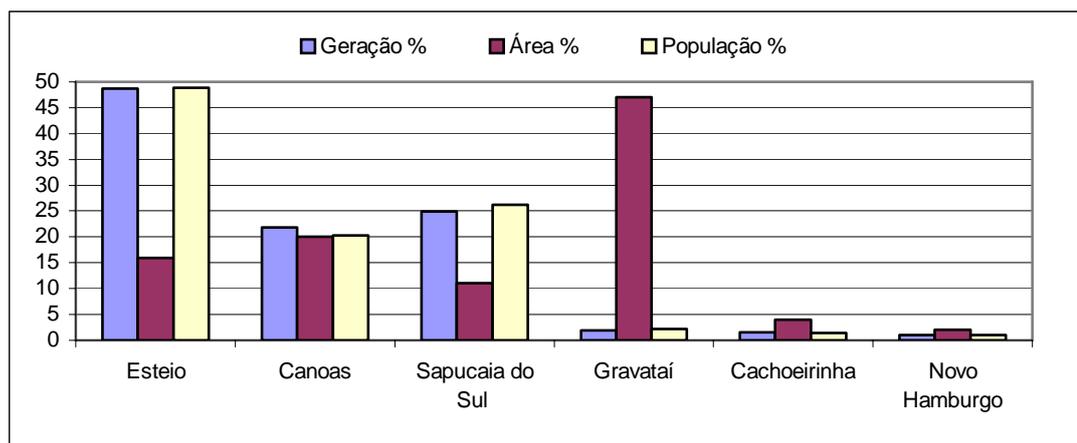


Figura 6: Porcentagem de geração de resíduos sólidos, área e população dos municípios na Bacia do Arroio Sapucaia. Fonte: METROPLAN (2001).

Quanto à situação dos municípios frente à coleta de lixo domiciliar na área da bacia, METROPLAN (2001) propõe um diagnóstico que foi esquematizado e é apresentado a seguir no quadro 1.

Quadro 1: Coleta de lixo domiciliar nos municípios da área da bacia do Arroio Sapucaia (modif. METROPLAN, 2001).

MUNICÍPIO	FREQUÊNCIA DE COLETA DO LIXO DOMICILIAR
Esteio	➤ Coleta regular 3 vezes por semana, não contando mais com sistema de coleta seletiva desde 1997.
Canoas	➤ A frequência é de três vezes por semana e o sistema de coleta seletiva é realizado exclusivamente através de postos de entrega voluntária (PEV's). Próximo ao bairro Guajuviras, está localizada a atual área de disposição final de resíduos do município.
Sapucaia do Sul	➤ A coleta de lixo é administrada de forma mista pelo município e uma empresa privada, e fundamentado na colocação de lixeiras comunitárias ou <i>containers</i> . A coleta regular é realizada duas vezes por semana para os diversos pontos da cidade e diariamente no centro.
Gravataí	➤ Coleta domiciliar realizada pela prefeitura nas áreas rurais. A frequência de coleta nas vilas rurais é de 1 ou 2 vezes por semana, enquanto em localidades mais remotas a coleta é assistemática. O município tem o aterro sanitário Santa Tecla, que recebe resíduos dos municípios de Esteio, Cachoeirinha e Porto Alegre.
Cachoeirinha	➤ Nas áreas compreendidas dentro da bacia a coleta regular é realizada 1 e 2 vezes por semana, nos condomínios Túnel Verde e Jardim Betânia, respectivamente, apresentando-se deficiente em função da existência de focos de lixo.

Em relação à disposição final dos resíduos sólidos na bacia do Arroio Sapucaia, são dois os locais utilizados: o *lixão* de Sapucaia do Sul, que recebe apenas os resíduos deste município, e o aterro da localidade de Santa Tecla, em Gravataí, que após convênio firmado entre os municípios, recebe praticamente todo lixo dos municípios de Cachoeirinha, Esteio, Gravataí e parte dos resíduos de Porto Alegre, sendo administrado por este último, através do Departamento Municipal de Limpeza Urbana de Porto Alegre (DMLU). Este aterro substituiu o *lixão* que ali existia, onde já havia sido depositado em torno de 1 milhão de toneladas de lixo, em aproximadamente 12 hectares de área, resultante de oito anos de exposição desordenada (Nunes, 1998).

A Central de Resíduos Industriais Pró-Ambiente, em Gravataí, e o Aterro Industrial Multiserviços, em Sapucaia, completam o cenário da disposição de resíduos sólidos Classes I, II e III (NBR 10.004/1987 *apud* CETESB, 1993) na área da bacia. O Aterro Multiserviços, o mais recente empreendimento do gênero na região, está localizado a aproximadamente 400 metros do sopé do Morro Sapucaia, que é o cartão postal da cidade de Sapucaia do Sul.

Em relação às águas subterrâneas, a localização destes aterros, em cotas elevadas nos segmentos superior e médio da bacia, é justificada pelo fato de serem áreas de litologias argilosas, o que impermeabilizaria o aquífero, que ainda se encontraria bastante profundo nestas localidades (informação verbal, DMLU, 2000).

Entretanto, o Diagnóstico do Lençol Freático da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), realizado por Kiang *et al.* (1998), forneceu informações geofísicas detalhadas sobre as características do substrato sedimentar numa região que corresponde aos cursos médio e inferior do arroio, e com isto, os autores avaliaram os pontos potenciais de contaminação das águas subterrâneas na área compreendida dentro dos limites da Refinaria. Métodos geoeletricos tais como sondagem vertical (SEV), testes de *slug* e de bombeamento foram utilizados para simulação do transporte de contaminantes sob a Refinaria no caso de algum vazamento. As principais conclusões deste trabalho em relação ao Arroio Sapucaia foram:

1. Existem dois aquíferos na área da REFAP, predominantemente de granulometria arenosa, separados por um nível mais argiloso, sendo que o aquífero superior tem uma profundidade mínima de 50 cm;
2. um ponto de recarga artificial do aquífero está situado junto à bacia de aeração da REFAP, que devido à falta de impermeabilização, intercepta o lençol a 1,0 m de profundidade;
3. a descarga das águas subterrâneas sob a Refinaria ocorre no Arroio Sapucaia, onde a contribuição maior das águas deve ser oriunda do aquífero superior;
4. simulações de fluxo de potenciais plumas de contaminantes apontaram sua localização restrita ao aquífero superior, bem próximo da superfície do lençol freático, e que uma zona de alta transmissividade favoreceria a retenção dos contaminantes nesta área.

Este diagnóstico salienta que as descargas de águas subterrâneas sob a Refinaria ocorrem no Arroio Sapucaia, com contribuição maior oriunda do aquífero superior, fato que demonstra o risco de contaminação da água superficial via solo e águas subterrâneas.

Os principais problemas ambientais verificados na bacia do Arroio Sapucaia foram resumidos no quadro 2.

Quadro 2: Principais problemas ambientais verificados na bacia do Arroio Sapucaia (Franzen, em preparação).

Municípios	Problemas	Causa	Conseqüência	Sugestão
Esteio	Ocupação irregular das margens do arroio.	Baixa renda da população	Esgoto lançado <i>in natura</i> . Erosão das margens e assoreamento do arroio.	Relocação dessas moradias e reflorestamento com espécies nativas.
Esteio e Canoas	Lançamento de efluentes industriais sem tratamento.	Pequenas indústrias que não possuem sistema de tratamento de efluentes.	Poluição por metais pesados.	Incentivar a implantação e manutenção de ETEs. Fiscalização por parte dos municípios.
Cachoeirinha e Esteio	Focos de resíduos sólidos dispostos inadequadamente	Insuficiente frequência de coleta de lixo domiciliar	Lixo disposto em locais inapropriados ou largado no arroio.	Aumento da frequência de coleta de lixo, incentivo a prática de compostagem e implantação de coleta seletiva.
Sapucaia do Sul e Gravataí	Disposição final de resíduos sólidos.	Falta de fiscalização municipal e da FEPAM.	Anos de disposição à céu aberto sem controle do lixiviado. Impacto e poluição no solo, águas superficiais e subterrâneas	Adoção de rotinas utilizadas em aterros de disposição controlada; conclusão da atividade com recuperação dessas áreas; monitoramento da qualidade das águas.
Sapucaia do Sul e Gravataí	Aterros industriais.	Falta de fiscalização municipal e da FEPAM.	Impacto visual em áreas verdes cujas potencialidades deveriam ser aproveitadas para conservação e preservação dos recursos naturais.	Efetiva fiscalização pelos municípios. Cassação da Licença quando necessário.
Sapucaia do Sul e Gravataí	Atividades irregulares de extração mineral.	Falta de fiscalização das Prefeituras e FEPAM	Erosão e assoreamento Disposição de rejeitos em situação de risco para a população e não recuperação do passivo ambiental.	Zoneamento ambiental da bacia estabelecendo as áreas possíveis de extração mineral, fiscalização dos órgãos responsáveis e recuperação das áreas degradadas.
Gravataí Cachoeirinha e Sapucaia do Sul	Loteamentos abandonados.	Perda do poder aquisitivo	Erosão e assoreamento.	Recomposição da cobertura vegetal.

2.7. Qualidade das Águas

As águas do Arroio Sapucaia têm múltiplas funções e destinam-se à dessedentação de animais, pesca, irrigação, recreação e diluição de despejos domésticos e industriais. A contribuição de descargas de esgoto doméstico neste arroio é oriunda principalmente dos municípios de Canoas e Esteio. As descargas

industriais associam-se a empresas como a Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), BR Distribuidora, Shell Distribuidora, Ipiranga Distribuidora, COEMSA, Febernatti, Nacional Supermercados, Bettanin, Plásticos San Remo e Primafer, entre outras, localizadas nos municípios de Canoas e Esteio (Pedrozo, 1995).

No alto e médio curso da bacia, a água é utilizada para consumo humano (áreas rurais), irrigação de hortifrutigranjeiros e dessedentação de animais. No baixo curso (região de influência de indústrias) ocorrem despejos industriais e domésticos, lixívia de lixo e irrigação de culturas de arroz localizadas nas margens, próximo à foz. Grande parte dos moradores usuários da água habita as regiões rurais mais próximas às nascentes, onde foi verificado que os usos mais frequentes são o banho e a pesca para o consumo de peixes. Nas vilas ribeirinhas ao arroio (baixo curso), embora os adultos respondessem ao questionário que não fazem uso da água, as crianças banhavam-se em regiões altamente desaconselháveis para a balneabilidade (Guerra *et al.*, 1999b).

A situação das águas superficiais na bacia do Arroio Sapucaia é refletida nas análises físicas, químicas e biológicas das águas levantadas por Guerra, *et al.* (1999b). A tabela 1 apresenta os resultados dessas análises nas águas.

No período amostrado, verifica-se que o pH apresenta valores médios próximos a 7,0. Em relação ao oxigênio dissolvido, nas estações S3 e S4, as águas apresentam-se em situação mais crítica com valores de 5,1 e 4,9 mg/L de oxigênio dissolvido, respectivamente. Isto se reflete nos elevados valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), com valores de 12,3 mg/L e 15,9 mg//L nestas mesmas estações de amostragem. Estes elevados valores de DBO₅ podem ser relacionados com o aumento de despejos de origem orgânica, que numa situação extrema poderia levar até a completa extinção do oxigênio na água.

Os valores de nitrato são baixos, quando comparados com o limite de 10 mg/L, estabelecido no CONAMA N.20/1986. Os autores observaram valor mínimo de 0,06 mg/L na estação S1 e um valor máximo de 0,28 mg/L na estação S2.

Observou-se que as concentrações médias de fósforo total aumentam em direção à foz. Todas as estações amostradas apresentam valores altos ou até muito acima dos limites do CONAMA (0,025 mg/L). O valor mínimo observado (0,018 mg/L) verificado na estação S1 e o valor máximo na estação S4 (0,44 mg/L).

Assim como houve um acréscimo significativo de fósforo na água, a quantidade de coliformes fecais sofre um acréscimo considerável a partir da passagem do Arroio Sapucaia pela área urbana em direção a foz, onde é freqüente o lançamento de efluentes de origem doméstica *in natura* no arroio. O valor médio mínimo analisado corresponde a 658 UFC/100 ml para a estação S1 (nascente) e o valor máximo corresponde a 116900 UFC/100 ml na estação de amostragem S4.

Tabela 1: Valores médios obtidos para as variáveis analisadas por Guerra *et al.* (1999b) nas quatro estações amostrais do Arroio Sapucaia, no período de setembro e outubro de 1998.

Variáveis	Curso Superior	Curso Médio		Curso Inferior
	Estação S1	Estação S2	Estação S3	Estação S4
pH	6,7	6,9	6,9	6,9
O ₂ (mg/L)	7,8	6,9	5,1	4,9
Saturação O ₂ (%)	81,3	75,1	56,3	56,2
DBO ₅ (mg/L)	0,7	6,1	12,3	15,9
Nitrato - NO ₃ (mg/L)	0,06	0,28	0,22	0,26
Fósforo total (µg/L)	18,4	63,9	256,2	440,3
Colif. fecais (UFC/100 ml)	658	1457	62100	116900

Assim, com relação à qualidade, as águas fluviais são pouco oxigenadas em função da demanda bioquímica de oxigênio ser elevada, com valores muito altos de fósforo e de bactérias (coliformes fecais), o que reflete a grande contribuição de efluentes domésticos.

O levantamento realizado por Guerra *et al.* (1999b) estimou o Índice de Qualidade de Água (IQA) para cada uma das estações amostrais do Arroio Sapucaia. No período de coleta (outubro, 1999), as águas fluviais da estação S1 apresentaram qualidade boa, na estação S2 a qualidade foi aceitável e nas estações S3 e S4 mostraram-se ruins, ou seja, o IQA das águas do Arroio Sapucaia perde qualidade de montante a jusante de forma significativa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

O comportamento geoquímico das águas do Arroio Sapucaia é demonstrado através da caracterização dos fluxos naturais e quantificação dos fluxos de cargas de origem antropogênica, calculadas pelo método de Balanço de Massa (Tchobanoglous & Schroeder, 1985; Travassos, 1994; Hatje, 1996). Este método exige que sejam medidas tanto as concentrações de elementos cuja presença possa ser considerada natural como dos contaminantes previamente escolhidos.

As concentrações dos metais pesados nas águas podem ser entendidas sob um enfoque descritivo, que se presta à comparação com os padrões de qualidade das águas (CONAMA, 1992) e padrões de potabilidade (Portaria nº 36 de 1990 – Ministério da Saúde); ou numa abordagem dinâmica, como será tratada adiante. A abordagem dinâmica leva em consideração a vazão e, sendo assim, os fluxos são entendidos para cada segmento contíguo do curso d'água.

A comparação das concentrações totais em águas e sedimentos de fundo, executada em um perfil longitudinal ao longo do arroio, permite detectar anomalias metálicas e possíveis fontes de contaminação. Os sedimentos são utilizados para identificação das fontes pontuais e distribuição dos poluentes, refletindo a qualidade do sistema aquático (Föerstner & Wittman, 1981).

3.2. Finalidade dos parâmetros hidrogeoquímicos

Considerando os padrões de qualidade embasados legalmente e que devem ser cumpridos pelas entidades envolvidas com a água a ser utilizada, foram medidos alguns dos parâmetros contemplados pela Resolução CONAMA N. 20/1986.

A tabela 2 apresenta um resumo dos usos preponderantes das classes relativas à água doce, em que a Classe Especial pressupõe os usos mais nobres, e a Classe 4, aqueles considerados como os menos nobres. A cada uma dessas classes corresponde uma determinada qualidade a ser mantida num corpo de água, e essa qualidade é expressa na forma de padrões, referidos na Resolução CONAMA N. 20, de 18/06/1986.

Tabela 2: Classificação das águas doces em função dos usos preponderantes pela Resolução CONAMA N° 20 de 1986 (extraído de Von Sperling, 1996)

Uso	Classes de Usos				
	Especial	1	2	3	4
Abastecimento doméstico	x	x (a)	x (b)	x (b)	
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	x				
Recreação de contato primário		x	x		
Proteção das comunidades aquáticas		x	x		
Irrigação		x (c)	x (d)	x (e)	
Aqüicultura		x	X		
Dessedentação de animais				x	
Navegação					x
Harmonia paisagística					x
Usos menos exigentes					x

(a) após tratamento simples; (b) após tratamento convencional; (c) hortaliças e frutas rentes ao solo; (d) hortaliças e plantas frutíferas; (e) culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

No quadro 3 foram relacionados os parâmetros medidos neste estudo e os valores máximos preconizados pela legislação. Isto visando o esclarecimento da finalidade de sua medida bem como o seu significado e comparação com as concentrações medidas nas análises das águas do Arroio Sapucaia. Os padrões de qualidade expostos são os limites estabelecidos para a Classe 3, que ainda se presta ao abastecimento público, após tratamento convencional.

Quadro 3: Finalidade, significado e unidades dos parâmetros físicos e químicos das águas e valores máximos preconizados pelo CONAMA (Nº20/1986).

Parâmetro	Finalidade, Significado e Unidade	CONAMA Nº20/1986 (Classe 3)
Área de drenagem	Área de influência de escoamento das águas. Expressa em km ² .	-
Vazão	Descarga líquida numa seção total do arroio que permite verificar a carga que escoo no momento da coleta. Utilizada para os cálculos de Balanço de Massas. Expressa em m ³ /s.	-
Fósforo total	Concentrações de fósforo na água estão associados com a eutrofização da mesma, provocando o desenvolvimento de algas e outras plantas aquáticas desagradáveis. Raramente atinge concentrações de 1,0 mg/L	0,025
Nitratos (NO ₃)	É a principal forma de nitrogênio e as concentrações superiores a 5 mg/L demonstram condições sanitárias inadequadas, pois suas principais fontes são dejetos humanos e animais. Expresso em mg/L.	< 10 mg/L
SiO ₂	Abundante na crosta terrestre também sob a forma solúvel, como íon silicato ou ácido silicílico e sob a forma coloidal, que caracteriza-se por suspensões que transmitem turbidez à água. Expresso em mg/L.	-
Cu	Determina possíveis efeitos tóxicos nas águas de abastecimento, nas águas receptoras de efluentes e para a saúde humana quando ultrapassa as concentrações impostas pela legislação. Expressos em mg/L.	0,5 mg Cu/L
Fe		5,0 mg Fe/L
Zn		5,0 mg Zn/L
Ni		0,025 mg Ni/L
V		0,1 mg V/L
Al		0,1 mg Al/L
Cd		0,01 mg Cd/L
Pb		0,05 mg Pb/L

3.3. Obtenção de dados primários

3.3.1. Medidas de vazão

As medidas de vazão constituem uma etapa preliminar para efetuar os cálculos de fluxo visando a abordagem dinâmica proposta neste trabalho. As medidas de vazão foram realizadas pelo método do tubo de Pitot (Fill, 1987). O tubo de Pitot destina-se a medidas expeditas de velocidade de escoamento em cursos d'água, sendo descrito como um tubo de vidro em forma de L, com as duas extremidades abertas. O segmento de maior tamanho fica na posição vertical, enquanto o segmento de menor comprimento é mergulhado na posição paralela ao fluxo d'água, de modo que a abertura da extremidade fique voltada de encontro à correnteza em profundidades previamente estabelecidas.

O fluxo de água agindo sobre a abertura de entrada causa elevação do nível d'água no interior do tubo acima da superfície do curso d'água, sendo

registradas três medidas por vez e utilizada a média destas. A velocidade da água pode ser relacionada com esta elevação (Δh) pela seguinte expressão:

$$V = \sqrt{2 \cdot g \cdot \Delta h}$$

Onde:

V= velocidade da água (m/s)

g= aceleração da gravidade (m/s²)

Δh = variação de altura (m)

Neste trabalho, as medidas foram executadas em intervalos igualmente espaçados ao longo da seção transversal do arroio, em três níveis de profundidades: à superfície, meia profundidade e ao fundo.

3.3.2. Amostragem

A coleta de amostras de águas e sedimentos foi efetuada no dia 24 de janeiro de 2000 quando o clima era quente e seco e as águas do arroio estavam muito baixas, caracterizando um cenário crítico em relação à diluição dos contaminantes. A escolha dos pontos de amostragem foi planejada de modo que se obtivesse um conjunto de dados representativo da situação do ambiente natural e degradado. Foram analisadas amostras de água e sedimentos, com objetivo de caracterizar o meio abiótico e a influência das fontes antrópicas.

Ao longo do Arroio Sapucaia foram estabelecidos 7 pontos de amostragem visando as análises de fósforo total (P total), nitrato (NO₃), sílica e metais (Fe, Al, Zn, Ni, Cu, Cd, Pb, V e Cr). Os pontos de amostragem coincidem aos amostrados por Guerra *et al.* (1999b), acrescidos de três novos pontos: nascente (**S2**), após o aterro em Santa Tecla (**S3**) e após a saída de efluentes da REFAP (**S6**), conforme ilustrado nas figuras 1 e 7. A localização das estações de amostragem na bacia do Arroio Sapucaia é apresentada e descrita na tabela 3.

Tabela 3: Localização e descrição dos pontos de amostragem no Arroio Sapucaia: coordenadas, área da seção, vazão e área drenada.

Pontos de amostragem	Coordenadas UTM	Localização	Justificativa	Área seção (m ²)	Vazão (m ³ /s)	Área drenada (km ²)
S1	501161,45 6698376,99	Curso superior do arroio: Nascente Morro Itacolomi. Munic. Gravataí; Mesmo Ponto S1 de Guerra <i>et al.</i> (1999b).	Ponto controle	0,02	0,01	0,67
S2	497587,93 6701039,75	Curso superior do arroio: Nascente Morro Quebradente. Munic. Gravataí.	Ponto controle. Montante aterro de Santa Tecla	0,05	0,02	1,08
S3	494972,72 6696062,43	Curso Médio do arroio: Município de Gravataí.	Jusante Aterro Sanitário Santa Tecla	0,30	0,14	48,07
S4	490336,36 6695807,55	Curso Médio do arroio: Limite Munic. Sapucaia do Sul/Esteio sob ponte da RS 118. Ponto S2 de Guerra <i>et al.</i> (1999b).	Área urbana	0,47	0,20	74,26
S5	483692,78 6696610,83	Curso Inferior do arroio: Montante saída efluentes REFAP. Ponto S3 de Guerra <i>et al.</i> (1999b).	Área urbana. Montante do arroio Guajuviras e Estação de tratamento Esgoto (ETE) da CORSAN.	0,45	0,19	105,80
S6	483312,08 6696318,33	Curso Inferior do arroio: Jusante entrada do arroio Guajuviras.	Jusante saída efluentes da REFAP.	0,39	0,25	120,49
S7	479867,70 6696456,78	Curso Inferior do arroio: após a ponte do acesso pela Ipiranga. Ponto S4 de Guerra <i>et al.</i> (1999b).	Próximo à foz do Arroio Sapucaia no Rio dos Sinos.	0,34	0,15	128,77

As coletas de água foram realizadas no eixo central da seção do arroio, em uma profundidade de aproximadamente 10 cm da superfície. Os frascos utilizados para a amostragem foram previamente lavados com HNO₃ 0,1N em banhos de 2 horas e depois enxaguados três vezes com água destilada e deionizada; secos à temperatura ambiente e mantidos cobertos até o momento da coleta. Inicialmente os frascos foram aclimatados com água do arroio antes da coleta. No campo foram conservados a uma temperatura de cerca de 5°C. No final da coleta os frascos com as amostras foram levados ao laboratório para análise. A temperatura da água, expressa em °C, foi determinada *in situ* para cada ponto de amostragem, em termômetro de mercúrio.

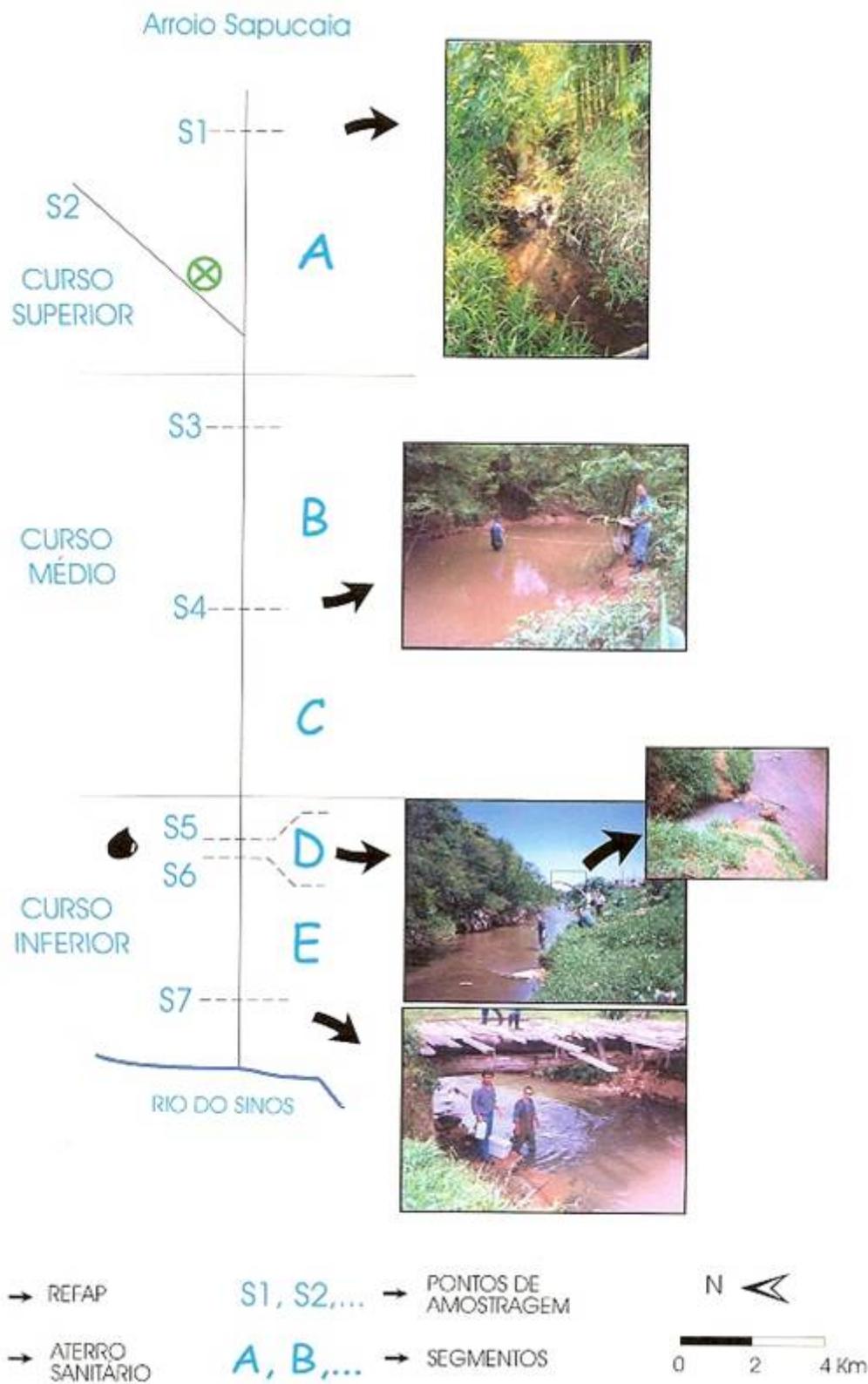


Figura 7: Esquema da segmentação do Arroio Sapucaia (A-E).

Os sedimentos foram amostrados nas mesmas estações, tendo sido coletados 2 kg de material que foram acondicionados em frascos de polietileno de boca larga. O material da camada superficial dos sedimentos de fundo no arroio foi coletado com draga do tipo *Eckman*, preservando do efeito de lavagem e perda da fração fina. As amostras de sedimentos para análise de metais foram imediatamente refrigeradas quando da coleta e, no laboratório, congeladas até o momento da preparação para análise. Nos mesmos pontos também foram coletados separadamente cerca de 200 gramas de amostras de sedimento destinadas à análise granulométrica, às quais foram condicionadas em sacos plásticos.

Os sedimentos coletados foram utilizados para as seguintes análises:

- i) de granulometria e de mineralogia do sedimento total;
- ii) determinação do teor de matéria orgânica (M.O.);
- iii) de mineralogia (identificação na lupa binocular), mineralogia da rocha total ($F < 62 \mu\text{m}$) e da fração fina ($FF < 2 \mu\text{m}$)
- iv) químicas na fração $F < 62 \mu\text{m}$.

3.3.3. Análises das Águas

As análises de água foram realizadas nos Laboratórios de Análises Químicas do Centro de Ecologia da UFRGS. Para o fósforo total foi utilizado o método do ácido ascórbico (NBR 12772 - ABNT, 1990). O nitrato foi determinado através do método do salicilato de sódio de acordo com APHA (1995) e a determinação da sílica foi realizada de acordo com Golterman *et al.* (1978). O Fe, Zn e Cr foram determinados em Espectrofotometria de atomização em chama de ar/acetileno em aparelho Perkin Elmer, modelo 2380. Al, Cd, Cu, Pb, Ni e Cr foram determinados em Espectrofotometria por atomização eletrotérmica em aparelho Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000; seguindo a metodologia proposta por Perkin Elmer (1982) e APHA (1995). A seguir serão descritas as análises realizadas.

- Fósforo total:

Método do ácido ascórbico: o molibdato de amônio e o tartarato de potássio antimônio reagem em meio ácido com o ortofosfato formando ácido

fosfomolibdico que é reduzido a molibdeno azul através do ácido ascórbico. O resultado é lido no espectrofotômetro em 880 nm conforme Golterman *et al.* (1978).

- Nitrato:

Método do salicilato de sódio: o nitrato reage com o salicilato de sódio em meio de NaOH – tartarato formando um nitrito derivado de coloração amarela. A intensidade da reação equivale à quantidade de nitrato presente. A leitura é feita em absorvância da solução no espectrofotômetro a 420 nm (APHA1995).

- Silica:

A determinação da sílica foi feita pelo método do Silicato Reativo (Golterman, 1978). Neste método a amostra reage com Molibdato de Sódio formando um complexo de cor amarela, caso não desenvolva cor, é adicionado Cloreto Estanhoso que então torna a solução azul. A leitura é feita em absorvância da solução no espectrofotômetro a 365nm ou 815 nm, respectivamente.

As formas da sílica que são reativas ao molibdato incluem os silicatos simples dissolvidos, ácido silicílico, sílica monomérica e uma fração indeterminada de sílica polimérica. A sílica presente no ambiente aquático é proveniente, principalmente, da decomposição de minerais que contém sílica, como os feldspatos (ASTM, 1996).

- Elementos-traço:

Para a determinação das concentrações de metais totais, 100ml de amostra de água foram colocados em copo de Becker aberto para solubilizar o material particulado e evaporar o solvente. As amostras passaram por uma lenta digestão com ácido nítrico em chapa térmica mantendo temperatura inferior a 150°C. Ao término da digestão, a solução restante foi filtrada em papel de filtro de 0,45 µm (modelo R41 da marca Reagen) e imediatamente colocada em um balão volumétrico de 100 ml, completando-se o volume total com água deionizada. A solução assim obtida foi transferida para um frasco de polietileno e deixada sob refrigeração até o momento da análise.

O método da absorção atômica é baseado na absorção de energia quando átomos são excitados e seus elétrons mudam de órbita, por um breve instante. Na volta para suas órbitas iniciais, o suplemento de energia é liberado sob forma de emissão eletromagnética, conhecida para cada elemento. É necessário o conhecimento prévio da amostra, pois as radiações emitidas pelos elementos quando excitados são comparadas com padrões conhecidos de cada elemento, fornecendo uma análise química semi-quantitativa, em termos de abundância dos elementos químicos individualmente.

3.3.4. Balanço de Massa

Diversos trabalhos de caracterização dos gradientes espaciais de metais pesados ao longo de rios, sobretudo nos afluentes do Lago Guaíba no Rio Grande do Sul, utilizaram o método de balanço de massas (Travassos & Bidone, 1995; Hadje, 1996; Ortiz, 1999; Spanemberg, 1999; Guerra, 2000; entre outros).

O método de balanço de massas foi desenvolvido para solucionar questões que a abordagem descritiva não avalia, quais sejam: (a) identificar os gradientes espaciais de concentração de metais pesados ao longo de um rio; (b) quantificar as cargas de metais de origem antrópica lançadas às correntes; (c) avaliar, hierarquizar e priorizar os segmentos fluviais críticos e, conseqüentemente, as medidas de controle da poluição em função do risco de exposição das populações humanas (Guerra, 2000).

Para contemplar estas questões foi desenvolvido um modelo de balanço de massas dos fluxos dos metais que, com o uso de uma abordagem dinâmica, foi capaz de diferenciar as componentes antrópica e natural destes fluxos e, ainda, fornecer os dados básicos para o conhecimento da qualidade das águas em cada segmento compondo setores. A geração de contaminação em cada setor deverá ser atentamente considerada quando do estabelecimento de critérios de qualidade de água regionalizados.

A utilização do balanço de massas envolve a quantificação de toda massa contaminante que entra, sai ou se acumula no sistema, ou segmento de sistema, sempre com limites estabelecidos, por exemplo os segmentos contíguos de um rio ou arroio, e definindo as interrelações entre esses fenômenos (Tchobanoglous & Schroeder, 1987). O esquema genérico para balanço de massa adaptado por Bidone (1992) assume a seguinte forma:

Transferência de Massa (exportação, acumulação ou equilíbrio)	=	Fluxo Afluyente (<i>input</i>)	-	Fluxo Efluyente (<i>output</i>)	±	Massa Interna (adicionada, transformada ou suprimida)
---	---	--	---	---	---	---

Os fluxos (afluyente e efluyente) são definidos unicamente pelo produto das variáveis: vazão e concentração dos contaminantes na água, no caso, os metais pesados.

$$\text{Fluxo (g/s)} = \text{Concentração (g/m}^3\text{)} \times \text{Vazão (m}^3\text{/s)}$$

O modelo ambiental de transporte fluvial utilizado para estimar a distribuição espacial dos contaminantes pode identificar variações de concentração dos metais pesados nos segmentos de fluxo, que são definidos entre dois pontos de amostragem. O termo referente à massa interna na equação geral do balanço de massa está relacionado à processos hidrogeoquímicos que ocorrem dentro de cada compartimento ou segmento do rio.

A aplicação do Balanço de Massas pressupõe o predomínio das condições de fluxo laminar, o que pode ser considerado um cenário crítico quanto à capacidade de suporte do meio receptor das cargas metálicas antrópicas. O estado operacional do balanço de massa é definido como estacionário, considerando que não haja variação do volume de água no segmento fluvial durante o período de tempo considerado na análise, pois as vazões de entrada e saída do segmento são consideradas constantes (Ortiz, 1999).

Tendo em vista que o termo *Transferência de Massa* da formulação proposta para o balanço de massas pode ser expresso como $dC/dt \cdot \Delta V$, e considerando-se que não há variação no volume d'água ($\Delta V=0$), o termo da esquerda da equação é igual a zero e o esquema geral pode ser simplificado como:

$$0 \text{ (zero)} = \text{Fluxo Afluente} - (\text{Fluxo Efluente} \pm \text{Massa Interna})$$

A partir destes pressupostos, considera-se que, se a massa interna for negativa, o fluxo de entrada (fluxo afluente) é maior do que o fluxo de saída (fluxo efluente) e, neste caso, houve retirada de metais na coluna d'água e incorporação ao estoque sedimentar. Por outro lado, se a massa interna for positiva, uma carga de metais foi adicionada ou gerada no segmento considerado, seja a partir de sua liberação pelos sedimentos, seja pela existência de fontes emissoras, naturais e/ou antrópicas, no segmento fluvial sob análise.

Para avaliar a origem da massa interna, ou incremento de fluxo, e segregá-la em suas componentes natural e antrópica, diversos autores utilizaram a estratégia baseada na *assinatura geoquímica de fonte*, originalmente proposta por Bidone (1992) e primeiramente testada por Travassos (1994), Laybauer (1995) e Hatje (1996), utilizando um elemento químico conservativo e abundante como fonte natural de contribuição.

A equação geral empregada no balanço de massas pode, então, ser sintetizada na seguinte equação, conforme Hatje *et al.* (1998):

$$CA = (FEMe - FAME) - [(FEEi - FAEi) \times (FEMeC / FEEiC)]$$

Onde:

CA é a componente antrópica do incremento total de fluxo no segmento considerado; **FEMe** o fluxo efluente do metal; **FAME** o fluxo afluente do metal; **(FEMe - FAME)** é o incremento total do fluxo do metal no segmento considerado; **FEEi** o fluxo efluente do elemento indicador de fonte natural; **FAEi** o fluxo afluente do elemento indicador de fonte natural; **(FEEi - FAEi)** é o incremento total de fluxo do elemento indicador de fonte natural no segmento considerado; **FEMeC** o fluxo

efluente do metal no segmento de controle ('background'); **FEEiC** o fluxo efluente do elemento indicador de fonte natural no segmento de controle; **(FEMeC/ FEEiC)** é a razão entre os fluxos efluentes do metal e do elemento indicador de fonte natural na saída do segmento de controle (que é idêntica à razão das concentrações metal/ elemento indicador na saída do segmento de controle, a qual pressupõe-se que seria aproximadamente constante caso os incrementos antropogênicos de metais pesados fossem negligenciáveis ao longo do arroio); e assim, tem-se que **[(FEEi – FAEi) × (FEMeC/ FEEiC)]** corresponde à componente natural do incremento total de fluxo no segmento fluvial considerado.

3.3.5. Sedimentos

- Granulometria:

Método da distribuição granulométrica por peneiramento, efetuado á partir de 200g de amostra coletada para este fim. As análises granulométricas são feitas com o objetivo de discriminar as amostras em termos granulométricos. Efetuada a etapa de preparação das amostras, com a retirada dos sais solúveis, secagem e quarteamento, procedeu-se à separação via úmido em peneira com abertura de 62 µm. As partículas maiores que 62 µm foram secas em estufa e posteriormente peneiradas em intervalos de phi (φ) inteiro (segundo a Escala de Wentworth (1922), *apud*. Suguio, 1973). A fração inferior a 62 µm, correspondente as granulometrias silte e argila, foi separada pelo método da pipetagem, que se baseia na Lei de Stokes. A individualização do percentual da fração silte - argila foi adotada apenas nos casos onde a fração de finos foi superior a 5 % do peso da amostra total de acordo com Suguio (1973).

Espera-se identificar qual a efetiva contribuição da fração $F < 62 \mu\text{m}$, bem como das outras diferentes classes granulométricas presentes nos sedimentos. Isto se justifica uma vez que os metais pesados têm tendência a acumular-se na fração fina (Förstner & Wittmann, 1981), por outro lado, a abundância de outras classes granulométricas não seria propícia ao aprisionamento dos metais, disponibilizando-os para a coluna d'água.

- **Matéria Orgânica:**

O teor de matéria orgânica (M.O.) na fração fina pode ser estabelecido por queima ou ignição, que consiste na pesagem de alíquotas de 1 grama de amostra, em cadinhos de porcelana, previamente tarados e, posterior calcinação a uma temperatura de 550°C, durante 4 horas. A concentração da M.O. é obtida pela diferença percentual de perda de massa após calcinação (Allen, 1989).

- **Análise Química**

Após o lento descongelamento das amostras, segregou-se a fração $F < 62 \mu\text{m}$ de diâmetro (sílto-argilosa) a úmido em peneira de PVC com malha de nylon. A amostra que passa pela malha é coletada em potes de polietileno com capacidade para 2 litros e seca em estufa à temperatura não superior a 50° C. Quando as amostras estão secas são homogeneizadas em graal de ágata e condicionadas em frascos para posterior análise.

As análises químicas das amostras de sedimentos foram realizadas no Laboratório da Fluorescência de Raios-x do Instituto de Geociências, no aparelho Rigaku Modelo RIX 2000, em condições de 40 Kv e 20 mA. As amostras foram preparadas sob a forma de duas pastilhas: uma vítrea e outra prensada. A primeira destina-se à análise dos elementos maiores, sendo necessário apenas 1g de amostra. A pastilha prensada destina-se à análise de elementos-traço, quando então são necessários 10 g da amostra sob forma de pó.

Utilizou-se a técnica da Fluorescência de Raios-X no material coletado nos sete pontos de amostragem, visando à determinação da composição química geral das amostras em termos de elementos maiores e elementos-traço. Este método é fundamentado na emissão de energia secundária (fluorescente) quando da excitação dos átomos da amostra por Raios-X. Cristais com espaçamentos conhecidos são utilizados para difratar os Raios-X emitidos. O comportamento dos elementos e a simplicidade do espectro são vantagens que se somam à boa

exatidão e reprodutibilidade dos resultados, além da ampla capacidade de detecção (Dutra & Gomes, *apud* Formoso *et al.*, 1984).

A irradiação e excitação dos átomos de uma dada substância por meio de um feixe de Raios-X resulta na produção de radiação secundária (fluorescente), característica dos elementos presentes na amostra. As emissões passam por colimadores que as transformam em um feixe de raios paralelos, que irá incidir sobre a superfície plana de um cristal analisador. Os Raios-X são então difratados pelo cristal, segundo a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Conhecendo-se as intensidades dessas radiações, é possível não apenas a identificação dos elementos componentes, como também a determinação de sua quantidade relativa.

Paralelamente, utilizou-se outra técnica para verificação dos resultados obtidos e complementação de elementos que possuem limites de detecção muito altos. A Espectrometria de Absorção Atômica (AA) é indicada para quantificação de elementos traços e menores, como metais não solúveis. Dosagens de Cu e Cr foram feitas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS, num aparelho Perkin Elmer 703.

O princípio da dosagem por AA é utilizado para medir a concentração do elemento, da seguinte maneira: entre as radiações emitidas, a frequência de ressonância é parcialmente absorvida, isolada por um monocromador e medida a intensidade transmitida, resultante da intensidade incidente diminuída da que foi absorvida. A comparação entre intensidade (radiação) incidente e transmitida fornece a absorvância (A), que é proporcional à concentração do elemento na amostra. Assim, medidas de abundância são calibradas com padrões de concentração conhecidos e a reta $A = f(C)$ é construída. Medidas de absorvância para qualquer amostra são convertidas em concentração por interpolação gráfica. O método requer o ajuste do aparelho em função dos elementos a serem analisados (Trescasses *apud* Formoso, 1984).

A análise por AA requer a passagem da amostra ao estado líquido, conhecimento prévio da sua composição mineralógica, sendo a solubilização feita por ataque ácido. A técnica de solubilização mais adequada depende da mineralogia

e resistência dos minerais constituintes aos reagentes químicos, dos elementos procurados, da quantidade de matéria orgânica e finalidade da análise. Análises para investigação ambiental, caso presente, procuram identificar os metais potencialmente disponíveis para o meio aquático, que se caracterizam por serem facilmente extraídos com a utilização de ácidos fracos, o que denominamos de ataque parcial.

Por outro lado, a extração total de metais engloba tanto os elementos ligados à matriz cristalina, característicos de uma contribuição natural, quanto aqueles fracamente ligados e potencialmente disponíveis para o meio. A determinação de metais totais é capaz de avaliar o nível de *background* natural, o grau de contaminação nos sedimentos e a possível formação de estoques de metais de origem antrópica (Guerra, 2000). A extração total não permite avaliar o risco potencial de liberação dos metais, mas fornece uma informação mais completa quando não se dispõe de maior quantidade de análises.

Na abertura das amostras de sedimento, foram utilizadas duas combinações de ácidos diferenciadas para solubilização total das amostras, aquecidas em chapa quente a 150°C. A segunda metodologia teve o objetivo de otimizar o procedimento, diminuindo o número de adições e manuseio com ácidos. Duplicatas foram feitas para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

Pesou-se 1+1 g de amostra, para a duplicata, queimando a M.O. em cadinho de platina e Bico de Bunsen a 600°C por 5 minutos. A queima é feita porque a alta porcentagem de M.O. atrapalha o ataque total dificultando a completa solubilização. Após resfriar, as amostras foram transferidas para cadinhos de teflon e adicionados os ácidos específicos.

A primeira digestão teve a seguinte seqüência de ácidos: 2HF:1HNO₃ (10:5 ml) aquecendo até quase a secura do líquido. Após esfriar adicionou-se a mistura: HClO₄:HF:HCl (2:5:5 ml), operando-se nas mesmas condições. Esta combinação é indicada para solubilizar amostras que contém ilmenita, porém, não se observando a dissolução de todos os sólidos, adicionou-se 2 ml de HClO₄ e o resíduo foi lavado com água régia HCl:HNO₃ (3:1 ml). Finalmente adicionou-se 10

ml de HCl 1:1, transferindo seu conteúdo quantitativamente para copo de becker, completando-se com água deionizada a 40 ml e levado à chapa quente até a fervura. A esta solução foi adicionada água destilada e deionizada até completar 100 ml, transferindo-se o conjunto para os frascos de análise.

Verificando que a primeira digestão foi muito demorada devido às quatro etapas de adição de ácidos, procedeu-se outra forma de digestão em que o primeiro ataque foi idêntico ao da primeira digestão: 2HF:1HNO₃. Já no segundo ataque utilizou-se uma proporção diferente para a mesma mistura de ácidos HClO₄:HF:HCl (5 ml de cada). Após a secura passou-se diretamente ao ataque final com 10 ml de HCl 1:1 e todas as amostras foram completamente solubilizadas. Assim, este segundo procedimento foi o selecionado para a abertura de todas as amostras.

- Ferro Total

A determinação do ferro total foi feita por volumetria, através do método do Dicromato de Potássio (modif. Ohlweiler, 1968). Neste método o Fe III é reduzido a Fe II com Cloreto de Estanho, até que a coloração amarela do íon Fe III desapareça. É adicionado Cloreto de Mercúrio à solução e forma-se um precipitado branco e sedoso, que se torna verde com a adição de Difenilamina Sulfonato de Bário (indicador). A titulação é feita com adição da solução padrão de Dicromato de Potássio até que a coloração verde passe para um verde-acizentado e, depois continua-se adicionando o dicromato de potássio, gota a gota, até o aparecimento da cor violeta. Calcula-se a percentagem de ferro na amostra através do volume de dicromato gasto na titulação. Os procedimentos analíticos foram desenvolvidos junto ao Laboratório de Geoquímica do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq).

- **Análise Mineralógica:**

A análise mineralógica da fração superior a 62 μm foi feita inicialmente com a utilização de lupa binocular no Laboratório de Sedimentologia do Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica do Instituto de Geociências da UFRGS (CECO).

As frações $F < 62 \mu\text{m}$ e fina ($FF < 2 \mu\text{m}$) foram identificadas com a técnica de difratometria de Raios-X (DRX). As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq) da UFRGS, em um difratômetro Siemens D5000, com as seguintes especificações: tubo de cobre, comprimento de onda de $1,5422 \lambda$, 40 Kv e 30 mA.

O método baseia-se no fenômeno da difração dos Raios-X aplicado à análise de minerais. Cada elétron de um átomo, quando excitado por uma radiação X monocromática, provoca um campo elétrico flutuante e a dispersão de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e de mesmo comprimento de onda que os Raios-X incidentes. Então quando um feixe de Raios-X atinge uma estrutura cristalina, cada átomo difrata os Raios-X, produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam em diversas tangentes comuns às ondas. Essas tangentes são as resultantes da difração em fase (interferência com reforço) e correspondem às ordens de difração (Formoso, 1984).

Considerando os diversos planos de um cristal (com distâncias interplanares características), as condições para difração em fase dependem dos diferentes caminhos percorridos pelo feixe de Raios-X, sendo expressa pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação (conhecida, porque é monocromática);

- θ = ângulo complemento ao de incidência;
- n = ordem de difração, número inteiro;
- d = distância interplanar, valor a ser determinado.

O resultado é um difratograma onde as estruturas minerais são identificadas por meio de análise dos espaçamentos d principais e secundários característicos para cada espécie mineral.

Análises pelo Método do Pó são utilizadas para identificação da mineralogia total da amostra, neste caso, da fração silte + argila. No entanto, o principal interesse quando da aplicação da técnica de difração de Raios X (DRX) é a identificação da mineralogia da fração fina. Nesta fração, em geral, estão concentrados os argilominerais (Formoso, 1984).

A identificação dos argilominerais é feita pelo Método da Dispersão, que propicia a concentração da FF < 2 μ m e orientação preferencial das partículas segundo o plano de clivagem principal $\{001\}$, intensificando as reflexões basais. Devido às semelhanças que certos argilominerais podem apresentar, faz-se necessário aplicar determinados tratamentos diferenciados para sua perfeita identificação.

Assim, a preparação das amostras baseou-se nos procedimentos descritos por Alves (1987), obedecendo à seguinte rotina:

1. Limpeza da matéria orgânica, por intermédio da oxidação com água oxigenada (Jackson, 1975);
2. moagem, caso necessário, até uma granulometria em torno de 200 mesh; montagem de uma lâmina para análise da mineralogia total usando a técnica do esfregaço; difratometria incluindo o intervalo de 2 a 72° (2 θ);
3. dispersão mineralógica - aproximadamente 5 gramas da amostra, após a moagem, são colocados num tubo de ensaio de vidro com 50 ml de água destilada, acrescenta-se uma solução de pirofosfato de sódio (2 gramas/litro) como defloculante e submete-se à ação do

ultrassom, operando sob condições de 80 watts e 60 hertz, durante aproximadamente 5 minutos.

4. separação da FF < 2 μm - a suspensão estável é colocada na centrífuga. A FF > 2 μm se concentra no fundo do tubo e o sobrenadante (que corresponde à FF < 2 μm), é transferido para outro tubo de ensaio e novamente concentrado com a centrífuga;
5. montagem de 2 lâminas com o material concentrado na FF < 2 μm , usando a técnica de dispersão para orientação dos argilominerais (Gibbs, 1965). As lâminas são secas à temperatura ambiente;
6. difratometria da amostra seca ao ar incluindo o intervalo de 2 a 32° (2 θ);
7. difratometria da amostra submetida a uma atmosfera de etilenoglicol, utilizado para identificação dos argilominerais expansivos, tais como as esmectitas;
8. difratometria da amostra aquecida – a segunda lâmina com o material seco ao ar é aquecida a 490 - 500 °C em um forno, por aproximadamente 5 horas;
9. análise, comparação dos difratogramas e identificação dos argilominerais. A interpretação dos difratogramas seguiu o procedimento padrão de Brown & Brindley (1980).

3.3.6 Nível de Base Natural

Para avaliar o nível de contaminação por metais pesados nos sedimentos é necessário estabelecer os níveis naturais ou *background* de cada elemento no ambiente, que correspondem aos teores produzidos por processos de origem natural.

Existem diferentes formas para quantificar os níveis naturais dos elementos, sendo que neste estudo optou-se por utilizar os valores encontrados nas nascentes do próprio arroio, conforme proposto por Förstner & Wittmann (1981).

Para tal, optou-se por utilizar a nascente S1, cujo substrato é sedimentar e semelhante às demais estações de amostragem (com exceção de S2), de forma que uma maior área de influência aumente a representatividade do *background*.

3.3.7 Índices de poluição

Entre os diferentes tipos de índices ou indicadores de contaminação ou poluição de metais pesados nos sedimentos, optou-se pela aplicação do Fator de contaminação (FC) e do Índice de Geoacumulação (Igeo).

- Fator de Contaminação por metais pesados nos sedimentos

O Fator de Contaminação (FC) é definido como o quociente entre a concentração do metal no sedimento e o seu nível de base natural (NBN) ou *background* no sedimento (Tomlinson *et al.*, 1980 *apud* Forstner, 1989).

$$FC = Me_s / NBN_{Me_i}$$

Onde:

FC = Fator de contaminação

Me_s = concentração do metal no sedimento

NBN_{Me} = "background" ou concentração natural do metal na área de estudo.

- Cálculo do Índice de Geoacumulação

O Índice de Geoacumulação (Igeo) é um indicador de poluição causada por metais pesados no ambiente aquático. Ele é estabelecido com base nos sedimentos do Rio Reno (Müller, 1979):

$$Igeo = \log_2 C_n / (1,5 \times B_n)$$

Onde,

C_n = Concentração do elemento n na fração fina ($FF < 2 \mu m$) do sedimento;

B_n = *background* geoquímico do elemento no folhelho padrão

1,5 = fator para minimizar variações do background causadas por diferenças litológicas.

Este índice é agrupado numa escala de sete intervalos (0 a 6), representando graus de poluição crescentes (tabela 4), onde o valor mais elevado reflete um enriquecimento superior ao *background* de aproximadamente 100 vezes ($2^6=64 \times 1,5$).

Tabela 4: Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados nos sedimentos do Rio Reno.
(modif. Müller, 1979)

Intensidade de poluição	Acumulação no sedimento	Classe Igeo
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 – 5	5
Fortemente poluído	3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 – 3	3
Moderadamente poluído	1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 – 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

4. ANÁLISE DOS DADOS PRIMÁRIOS DE CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES, ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS-TRAÇO NAS ÁGUAS DO ARROIO SAPUCAIA

4.1. Introdução

A análise dos dados primários de concentração de nutrientes, elementos maiores e traço nas águas do Arroio Sapucaia será feita utilizando duas abordagens distintas, mas não completamente dissociadas: as abordagens descritiva e dinâmica.

A abordagem descritiva é assim designada por apresentar como principal característica o fato de ser estática ou pontual, e essencialmente qualitativa. Já a abordagem dinâmica abrange os diferentes aspectos desenvolvidos no balanço de massa, compondo estruturas matemáticas deriváveis em função do tempo, que permitem o estabelecimento de diferentes cenários de simulação passíveis de calibração e validação (Guerra, 2000).

As concentrações obtidas nas análises das águas do Arroio Sapucaia, quando comparadas com os critérios de qualidade de águas fluviais estabelecidos pela legislação brasileira, fornecem uma análise descritiva, essencialmente qualitativa, útil para checar se a qualidade da água é aceitável para o uso ao qual ela se destina. Entretanto, esta abordagem não contempla a realização de prognósticos a cerca do comportamento dos poluentes, uma vez que a hidrodinâmica do meio é desconsiderada (Ward & Loftis, 1983).

A abordagem dinâmica em balanços de massa vem sendo utilizada em estudos sobre contaminação dos recursos hídricos para modelagem dos fluxos de metais pesados (Laybauer, 1995; Hadje, 1996; Ortiz, 1999; Spanemberg, 1999; Guerra, 2000), com ênfase para a segregação da componente antrópica dessas concentrações. Ao contrário da abordagem descritiva, a abordagem dinâmica busca a identificação de segmentos críticos em termos de adição de cargas antropogênicas (Hadje *et al.*, 1998).

4.2. Descrição da Vazão

A descarga fluvial ou vazão (representada pela letra Q) é expressa em m^3/s e constitui o volume de água que escoar da seção molhada em um intervalo de um segundo. Sob o ponto de vista da qualidade da água, a hidrodinâmica atua como um fator condicionante nos processos de transporte, diluição, deposição, sedimentação e ressuspensão dos poluentes e, dessa maneira, exerce influência na variação dos fluxos transportados (Horowitz *et al.*, 1990). Logo, a hidrodinâmica configura cenários em relação à criticidade da qualidade das águas, estabelecendo a capacidade de suporte do meio.

Como não existem medidas de vazão rotineiras disponíveis no Arroio Sapucaia, foram utilizados os dados de vazão, registrados em um levantamento realizado por Guerra *et al.* (1999b), caracterizando período de primavera e os dados medidos no dia da coleta realizada em janeiro de 2000, caracterizando um período de *déficit* hídrico (Tab. 5). Este fato está de acordo com o balanço hídrico realizado por Spanemberg (1999) na bacia do Rio dos Sinos, região onde encontra-se inserida a bacia do Arroio Sapucaia. No que tange às medidas de temperatura no período da coleta, os resultados apresentaram valores em torno de 19°C.

Tabela 5: Área da seção transversal dos pontos amostrados e vazão medida no Arroio Sapucaia

Ponto	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Área seção transversal (m^2)	0,02	0,05	0,89	1,42	1,35	1,17	1,37
Vazão ¹ (m^3/s) JAN/00	0,01	0,02	0,41	0,61	0,58	0,76	0,61
Vazão ² (m^3/s) OUT/98	0,01	-	-	0,71	1,35	-	1,35

¹ Vazão medida no período de coleta deste trabalho e ² vazão medida por Guerra *et al.* (1999b)

Os dados da tabela 5 dão a noção das dimensões do arroio e volume de água transportado, indicando tratar-se de uma pequena bacia associada a um estreito arroio. Observam-se decréscimos de vazão entre os pontos S4 e S5, relacionado, em parte, à dragagem localizada verificada no período de coleta deste trabalho, e nos pontos S6 e S7, com perda de água do arroio para irrigação nas várzeas próximo ao ponto S7, corroborando o que foi verificado por Guerra *et al.* (1999b).

É importante ressaltar que os valores de vazão são bastante variáveis ao longo do ano, sendo que em períodos de *superávit* hídrico os fluxos hidrogeoquímicos podem aumentar consideravelmente. A comparação dos valores acima relacionados, demonstra que as medidas de vazão realizadas em diferentes épocas refletem diferentes cenários em relação ao volume de água transportado. No que se refere ao balanço hídrico, um volume maior de precipitação no mês de outubro aumenta a área da seção (volume) do arroio e, conseqüentemente, a vazão no período.

4.3. Análise descritiva das concentrações dos parâmetros analisados

A tabela 6 apresenta as concentrações totais dos elementos medidos neste estudo, onde constam também os limites estabelecidos para as Classes 1, 2 e 3 de usos das águas, de acordo com o CONAMA N.20/1986 (CONAMA, 1992). Foram analisados os nutrientes (P total e NO_3), os constituintes maiores (SiO_2 , Fe e Al) e os elementos traços Zn, Ni, Cu, Cd, Pb, V e Cr.

O parâmetro fósforo (P total) encontra-se acima dos limites do CONAMA 20/86 para as Classes 1, 2 e 3 em todos os pontos amostrados (Fig. 8), com acréscimo a partir do ponto S5 e diminuindo na foz. Nos pontos S5, S6 e S7 os valores de fósforo total encontram-se 36%, 53% e 39%, respectivamente, acima dos limites permitidos. Todos os valores de nitrato (NO_3) encontram-se abaixo dos

limites estabelecidos pelo CONAMA (Tab 6), apresentando-se mais elevado apenas no ponto S4.

Tabela 6: Área, vazão, limites de qualidade para as águas e concentração total nos pontos amostrados nas águas do Arroio Sapucaia

Parâmetros e Unidade	Limite de detecção	CONAMA			Pontos Amostrados							
		Classe 1	Classe 2	Classe 3	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
Área	Km ²	-	-	-	0,73	0,89	48,1	74,3	105,8	120,5	128,8	
Vazão	m ³ /s	-	-	-	0,01	0,02	0,41	0,61	0,58	0,76	0,61	
P tot ⁽¹⁾	(mg/L)	-	0,025	0,025	0,025	0,06	0,05	0,05	0,05	0,92	1,32	0,97
NO3	(mg/L)	-	10	10	10	0,1	0,15	0,42	1,86	0,19	0,14	0,09
Sílica	(mg/L)	-	-	-	-	15,8	4,85	25,4	3,64	30,3	24,2	13,3
Fe	(mg/L)	3,0 ug/L	0,3	0,3	5	12,3	0,48	1,73	1,73	1,15	2,94	2,08
Al	(mg/L)	30,0 ug/L	0,1	0,1	0,1	0,20	0,07	0,34	0,13	0,48	0,26	0,18
Zn	(mg/L)	0,8 ug/L	0,18	0,18	5	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06
Ni	(µg/L)	0,1 ug/L	25	25	25	3,34	1,11	3,79	4,79	10,0	4,02	23,1
Cu	(µg/L)	0,02 ug/L	20	20	500	1,6	1,44	1,93	1,47	2,44	2,64	1,45
Cd	(µg/L)	0,003 ug/L	1	1	10	0,03	0,03	0,06	0,03	0,01	0,04	0,05
Pb	(µg/L)	0,05 ug/L	30	30	50	1,16	0,46	1,46	1,1	2,6	1,77	1,27
V	(µg/L)	0,4 ug/L	100	100	100	1,75	3,53	2,51	1,77	1,81	1,6	3,04
Cr ⁽²⁾	(µg/L)	0,01 ug/L	50	50	50	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

⁽¹⁾ Os limites estabelecidos pelo CONAMA aqui apresentados referem-se ao PO₄ total e

⁽²⁾ ao Cr⁶⁺

Com relação aos elementos maiores, a sílica (Fig. 9) mostra claramente a assinatura da rocha fonte no ponto S1 com um valor de 15,8 mg/L, bastante distinto do apresentado no ponto S2, com valor de 4,85 mg/L. Salienta-se que as rochas do ponto S1 são oriundas da Formação Botucatu (arenito) e o ponto S2 é representado por rochas ígneas. A concentração média de sílica em rios tropicais é de aproximadamente 13 ± 4 mg/L (Berner & Berner, 1987). Provavelmente, a sílica presente no ponto S1 é associada à lixiviação do arenito Botucatu presente na área de estudo.

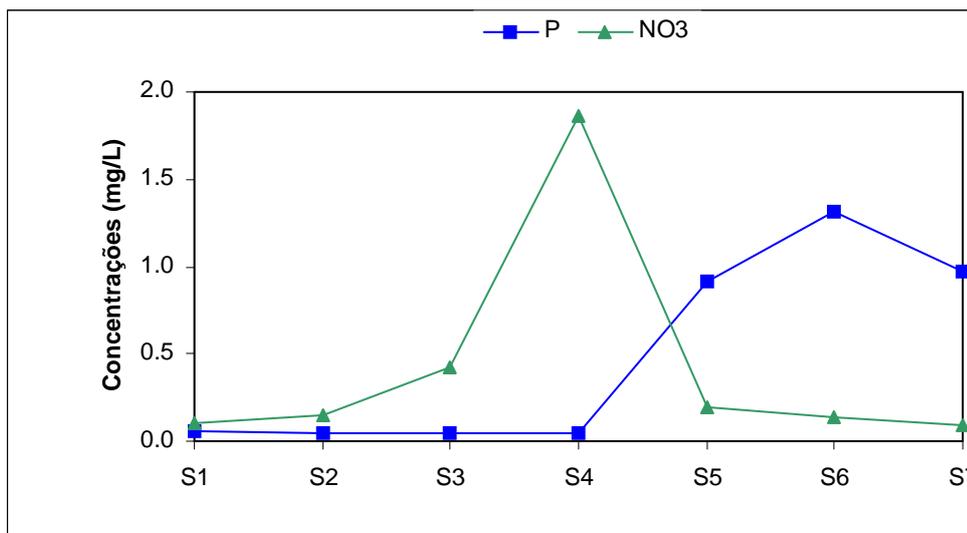


Figura 8: Distribuição espacial das concentrações dos nutrientes ao longo do Arroio Sapucaia.

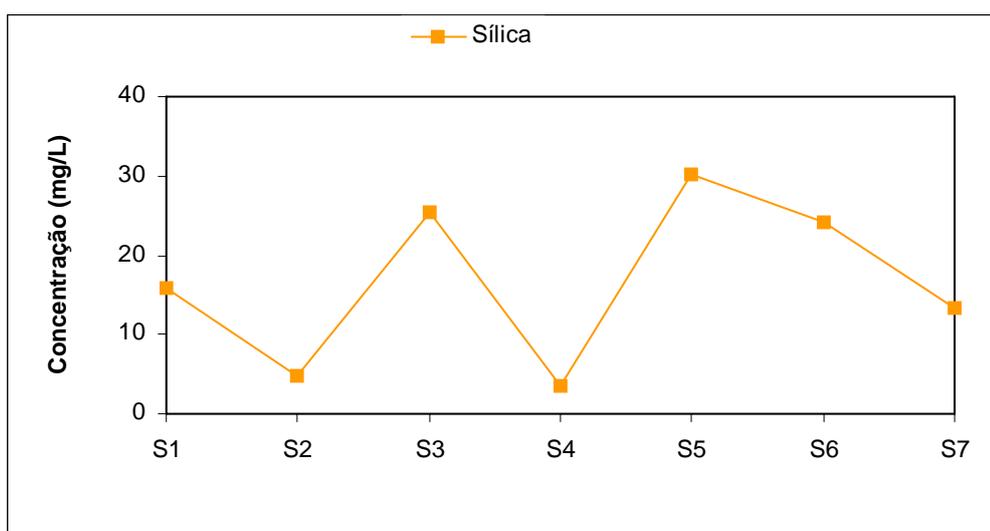


Figura 9: Distribuição espacial da concentração de sílica ao longo do Arroio Sapucaia

Todas as concentrações de Fe encontram-se acima dos limites do CONAMA 20/1986. No ponto S1, o valor medido é 41% superior às Classes 1 e 2, e 2,5% acima da Classe 3 de usos das águas (Fig 10).

As análises de água bruta realizadas por Ortiz (1999), no trecho inferior do rio Caí, em um período de vazante, nos mostram que as concentrações de Fe foram de 2,44 mg/L. Já Spanemberg (1999), verificou que as concentrações

médias de Fe no trecho inferior do rio dos Sinos para o período de 1980 a 1995 correspondem a 1,98 mg/L e para o período vazante em 1998, foram de 2,85 mg/L neste mesmo trecho. Observou-se que os dados de concentração de ferro obtidos no trecho inferior do Arroio Sapucaia (2,08 mg/L), em período de vazante, podem ser consideradas como semelhantes aos dados obtidos por aqueles autores.

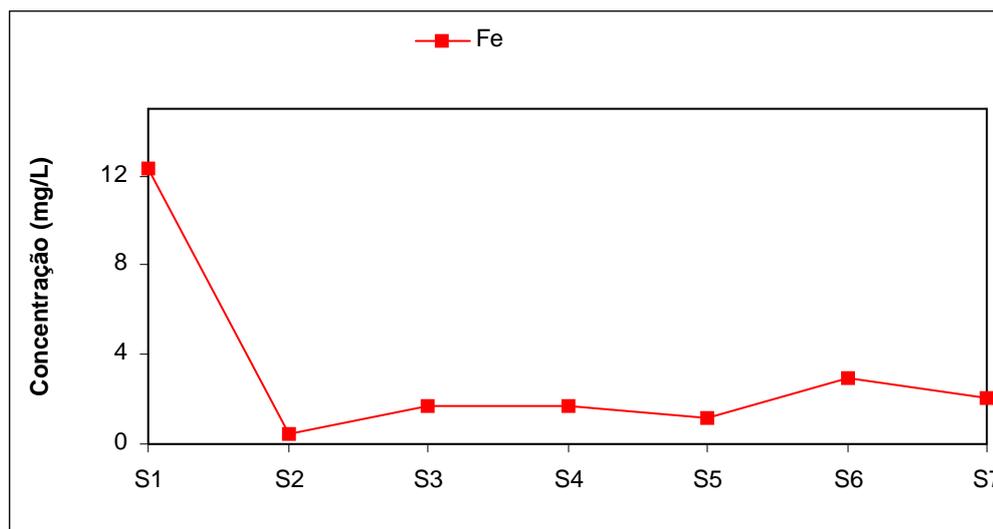


Figura 10: Distribuição espacial da concentração de Fe ao longo do Arroio Sapucaia

Com exceção do ponto S2 com concentrações de 0,07 mg/L de Al (Fig.11), todos ou outros pontos amostrados apresentam concentrações de alumínio acima dos limites do CONAMA. Nos pontos S3 e S5, as concentrações estão 3,4% e 4,8% acima dos valores para Classe 1, 2 e 3.

Os metais Zn, Ni, Cu, Cd, Pb, V e Cr apresentam valores sistematicamente inferiores àqueles estabelecidos pelos limites de classes de uso das águas pela resolução N.20 do CONAMA/1986. Na figura 12 observa-se que não há variação espacial de Zn nos pontos S2, S3 e S4, e um acréscimo de concentração acontece no ponto S5. Para o Ni, verifica-se que há um leve acréscimo nas concentrações a partir de S2, progressivamente maiores em S5 e S7.

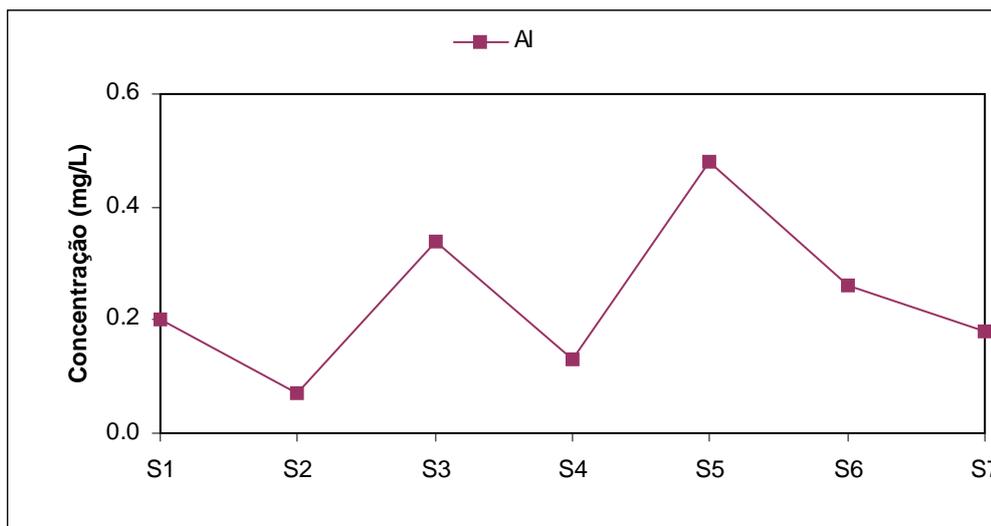


Figura 11: Distribuição espacial da concentração de Al ao longo do Arroio Sapucaia

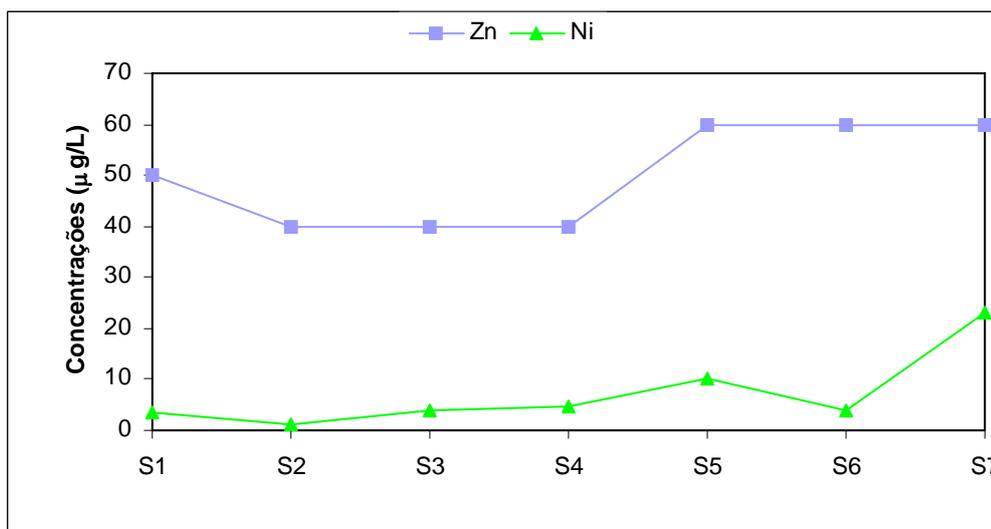


Figura 12: Distribuição espacial das concentrações de Zn e Ni ao longo do Arroio Sapucaia

O Cu e o Pb têm comportamentos similares em termos da distribuição espacial das concentrações ao longo dos pontos de amostragem, enquanto que V apresenta um comportamento totalmente inverso aos elementos acima citados, ou seja, apresenta valores decrescentes para os pontos S3, S4 e S5 e acréscimo na concentração para o ponto S7 (Fig.13).

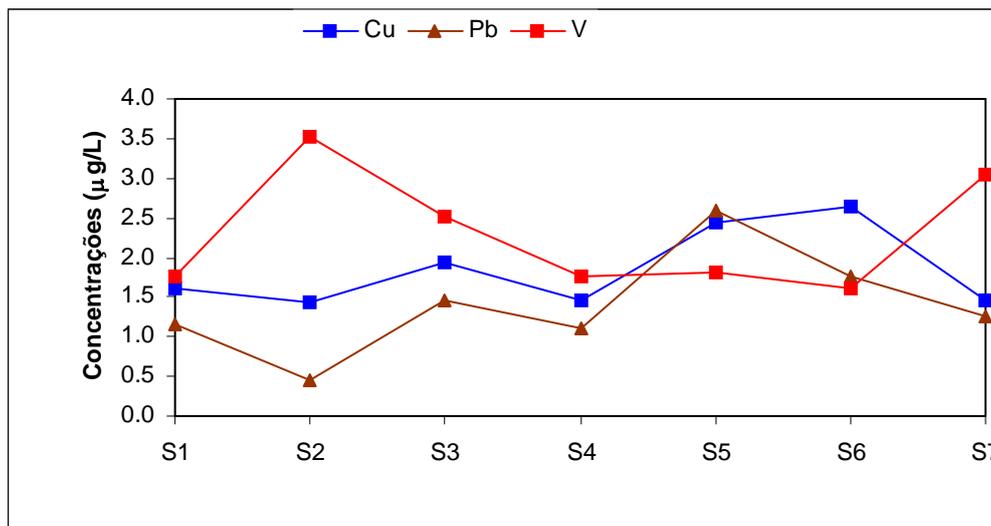


Figura 13: Distribuição espacial das concentrações de Cu, Pb e V ao longo do Arroio Sapucaia

Apesar dos baixos valores de concentração de Cd, verifica-se um acréscimo em S3, S6 e S7 variando de 0,04 a 0,06µg/L. Quanto ao Cr as concentrações são as mesmas do limite de detecção do aparelho (Fig. 14).

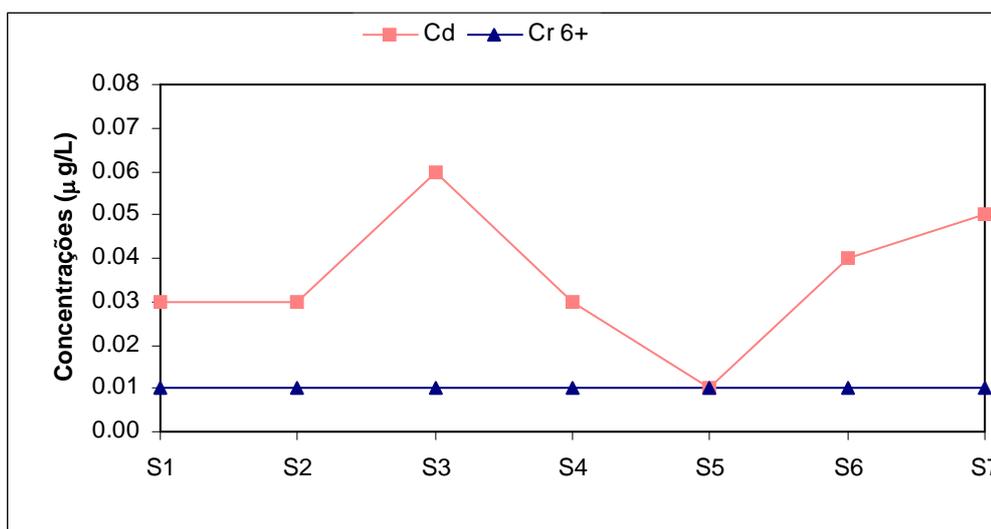


Figura 14: Distribuição espacial das concentrações de Cd e Cr ao longo do Arroio Sapucaia

As concentrações de zinco deste trabalho apresentam valores mínimos de 0,04 a máximos de 0,06 mg/L. Estes valores são semelhantes às

concentrações de zinco (0,02 mg/L), analisadas pela FEPAM no período de 1980 a 1995, e observado por Spanemberg (1999) no curso inferior do rio dos Sinos.

Com relação ao Ni, os dados analisados por Spanemberg (*op. cit.*) mostram concentrações muito baixas no rio dos Sinos (0,01 mg/L), enquanto que neste estudo as concentrações próximo da foz são consideravelmente mais elevadas (23,1 mg/L). Verificou-se também que as concentrações de Cu deste trabalho apresentam valores mais elevados de montante para jusante como pode ser observado na tabela 6, com valor mínimo de 1,45 mg/L a um máximo de 2,64 mg/L. Salienta-se que no trecho final do rio dos Sinos, próximo da foz do arroio Sapucaia, as concentrações médias de Cu correspondiam a 0,005 mg/L, para análises efetuadas no período de 1980 a 1995, e para o período de 1998, a concentração média foi de 0,031 mg/L.

Observou-se também que tanto para o Pb quanto para o Cr, as concentrações analisadas neste trabalho (Pb = 0,46 a 2,6 mg/L e Cr = 0,01 mg/L), correspondem a valores muito próximos aos observados por Spanemberg (1999) ou seja, Pb = 0,01 e 0,009 mg/L e Cr = 0,009 e 0,011 mg/L.

4.4. Cálculo dos fluxos de elementos maiores e elementos-traço nas águas do Arroio Sapucaia

Com o propósito de compreender alguns processos e rotas potencialmente importantes envolvidos entre a origem e a distribuição dos elementos, torna-se necessário à incorporação de uma variável dinâmica, ou seja a vazão. O cálculo dos fluxos dos elementos nas águas superficiais é definido unicamente pelas variáveis vazão e concentração.

$$\text{Fluxo Total} = \text{Vazão (m}^3/\text{s)} \times \text{Concentração (mg/L ou } \mu\text{g/L)}$$

Este cálculo de fluxo é aplicado a cada parâmetro e em cada ponto amostrado no arroio. Os fluxos calculados a partir das concentrações totais têm,

aqui, função de identificar tendências da evolução dos fluxos. A tabela 7 apresenta os fluxos totais anuais para os sete pontos amostrados, ao longo do Arroio Sapucaia.

Tabela 7: Fluxos totais dos elementos maiores e elementos-traço analisados nas águas do Arroio Sapucaia (t/ano)

Parâmetros	Pontos de Amostragem						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
P	0,14	0,24	4,85	7,22	126,31	237,47	140,06
NO₃	0,24	0,71	40,76	268,57	26,09	25,19	13,00
Silica	0,04	0,02	2,47	0,53	4,16	4,35	1,92
Fe	29,12	2,27	167,90	249,80	157,89	528,91	300,34
Al	0,46	0,32	33,29	18,34	66,45	46,23	26,28
Zn	0,12	0,19	4,17	6,06	8,65	11,15	8,66
Ni	0,01	0,01	0,37	0,69	1,37	0,72	3,34
Cu	0,004	0,01	0,19	0,21	0,33	0,47	0,21
Cd	0,0001	0,0001	0,0056	0,0036	0,0012	0,0074	0,0075
Pb	0,003	0,002	0,14	0,16	0,36	0,32	0,18
V	0,004	0,02	0,24	0,26	0,25	0,29	0,44
Cr	0,00002	0,00005	0,0010	0,0014	0,0014	0,0018	0,0014

De uma forma geral observa-se que há uma tendência de aumento de fluxos totais dos nutrientes, elementos maiores e metais ao longo do Arroio Sapucaia, desde as nascentes até a foz.

Os fluxos de fósforo total são relativamente baixos nos pontos S1 (0,14 t/ano) até S4 (7,2 t/ano). A partir de S5 até S7 os valores de fluxos totais são mais elevados (126,31 t/ano, 237,47 t/ano e 140,06 t/ano, respectivamente) pelo fato de serem localizados em áreas intensamente urbanizadas.

Observa-se que o fluxo total de NO₃ é anormalmente elevado no ponto S4 (268,57 t/ano), tendo uma forte redução em direção à foz (13,0 t/ano no ponto S7).

Os elementos maiores, Sílica e Al apresentam uma diminuição dos fluxos totais no ponto S4 (0,53 t/ano de Sílica e 18,34 t/ano de Al), enquanto que o

Fe apresenta fluxos totais elevados nos pontos S4 (249,8 t/ano), S6 (528,91 t/ano) e S7 (300,34 t/ano).

Quanto aos elementos traço Zn, Ni e V, observa-se um aumento sistemático nos valores de fluxos totais desde as nascentes até a foz. O Cu e Pb aumentam seus fluxos até o ponto S6 (mínimo de 0,004 t/ano no ponto S1 e máximo de 0,47 t/ano no ponto S6 para o Cu e mínimo de 0,003 t/ano em S1 e máximo de 0,34 t/ano em S5 para o Pb), reduzindo-se no ponto S7 (0,21 t/ano de Cu e 0,18 t/ano de Pb). O Cd tem seu fluxo total reduzido em S4 (0,0036 t/ano) e em S5 (0,0012 t/ano).

Embora sejam os fluxos totais utilizados no cálculo do balanço de massas, eles expressam mais as variações da vazão do que a distribuição dos metais. Por isso emprega-se o cálculo de fluxos específicos, diminuindo o peso excessivo da vazão, visto que considera a área drenada de forma acumulativa. Esta estratégia visa a normalização dos valores de fluxos, com possibilidade de melhor visualização dos gradientes geoquímicos existentes. A equação utilizada para o cálculo dos fluxos específicos é a seguinte:

$$\text{Fluxo Específico} = \text{Fluxo Total (t/ano)} / \text{Área de Drenagem (km}^2\text{)}$$

A Tabela 8 apresenta os valores de fluxos específicos dos nutrientes, elementos maiores e traços nas águas do Arroio Sapucaia.

Os fluxos específicos de fósforo total são inferiores aos fluxos específicos de nitrato até o ponto S5, quando há uma inversão da tendência e se tornam maiores em fósforo, conforme a figura 15. À montante do ponto S4 ocorre a influência do aterro sanitário controlado denominado Santa Tecla, no município de Gravataí. Observa-se que a diminuição dos fluxos específicos de nitrato pode ser explicada por um consumo preferencial de oxigênio, pela presença de carga orgânica (esgoto) proveniente de áreas intensamente urbanizadas dos municípios de Sapucaia do Sul, Esteio e Canoas.

Tabela 8: Fluxos específicos dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas do Arroio Sapucaia (t/km²/ano)

Parâmetros	Pontos de Amostragem						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
P_t	0,19	0,27	0,10	0,10	1,19	1,97	1,09
NO₃	0,32	0,80	0,85	3,62	0,25	0,21	0,10
Silica	0,051	0,026	0,051	0,007	0,039	0,036	0,015
Fe	39,88	2,55	3,49	3,36	1,49	4,39	2,33
Al	0,636	0,355	0,693	0,247	0,628	0,384	0,204
Zn	0,16	0,21	0,09	0,08	0,08	0,09	0,07
Ni	0,011	0,006	0,008	0,009	0,013	0,006	0,026
Cu	0,005	0,008	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002
Cd	9,73E-05	1,60E-04	1,17E-04	4,86E-05	1,17E-05	6,12E-05	5,83E-05
Pb	3,76E-03	2,45E-03	2,95E-03	2,14E-03	3,37E-03	2,64E-03	1,42E-03
V	0,006	0,019	0,005	0,003	0,002	0,002	0,003
Cr	3,24E-05	5,32E-05	2,02E-05	1,94E-05	1,3E-05	1,49E-05	1,12E-05

Os valores de fluxos específicos de sílica apresentam uma tendência de diminuir em direção à foz, com exceção do ponto S4 (Fig. 16). Este mesmo comportamento é observado para os fluxos específicos do Al (Fig. 18). Si e Al apresentam o mesmo padrão de ocorrência, bastante variável, ao longo do Arroio Sapucaia, ambos sofrendo um aumento considerável em S5. A disponibilidade destes íons está associada ao processo de hidrólise dos aluminossilicatos, e as diferenças de concentração são devido às características geoquímicas de cada um deles, apresentando o Al um comportamento mais móvel do que o Si.

Os fluxos específicos de Fe apresentam-se praticamente constantes de montante à jusante (Fig. 17). Observa-se que no ponto S1, os valores dos fluxos específicos de Fe são em torno de 10 vezes superiores aos outros valores. A coleta foi efetuada em janeiro, em período de seca e o nível da água neste ponto era muito baixo (vazão = 0,01 m³/s). Foi observado em campo a formação de precipitados de hidróxidos de ferro na forma de gel. Estas ocorrências podem justificar os valores elevados dos fluxos específicos de ferro no ponto S1.

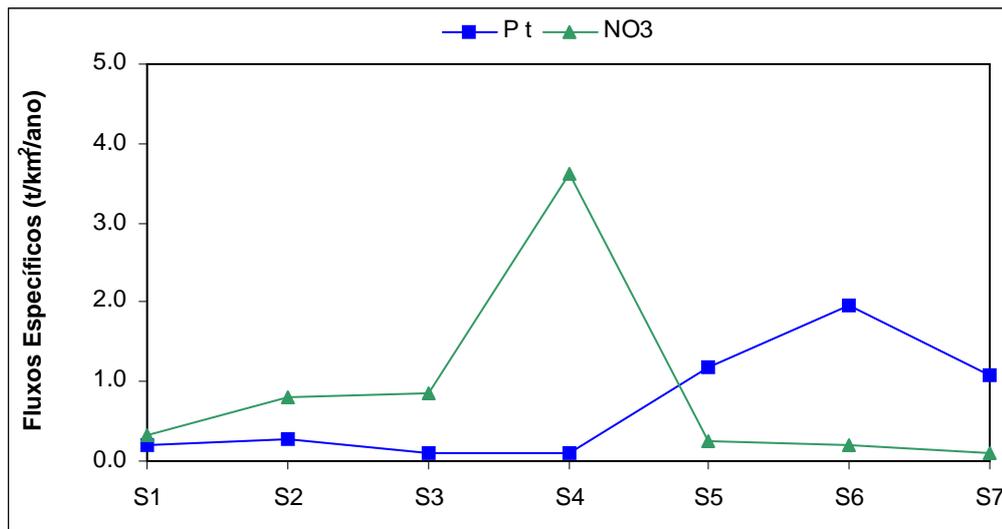


Figura 15: Gradientes espaciais dos fluxos específicos dos nutrientes nas águas do Arroio Sapucaia

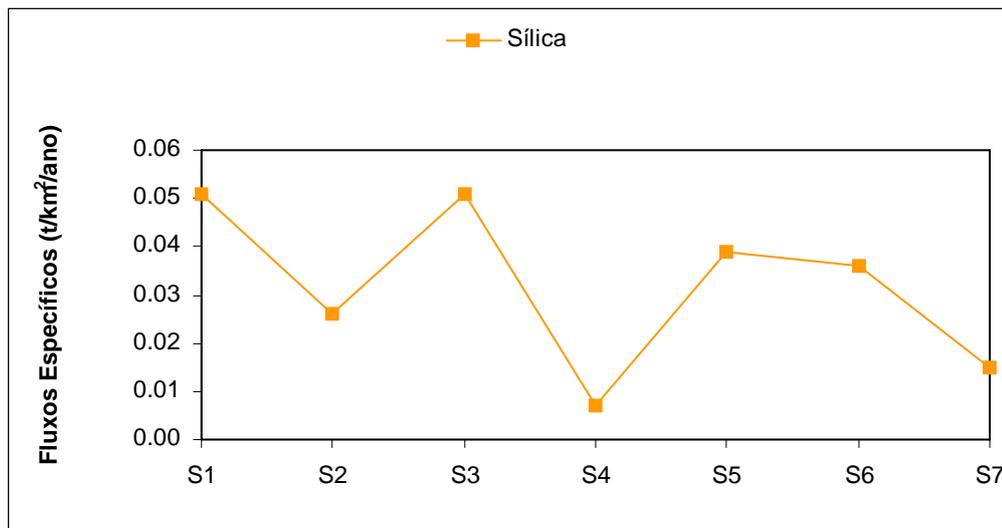


Figura 16: Gradientes espaciais dos fluxos específicos de sílica nas águas do Arroio Sapucaia

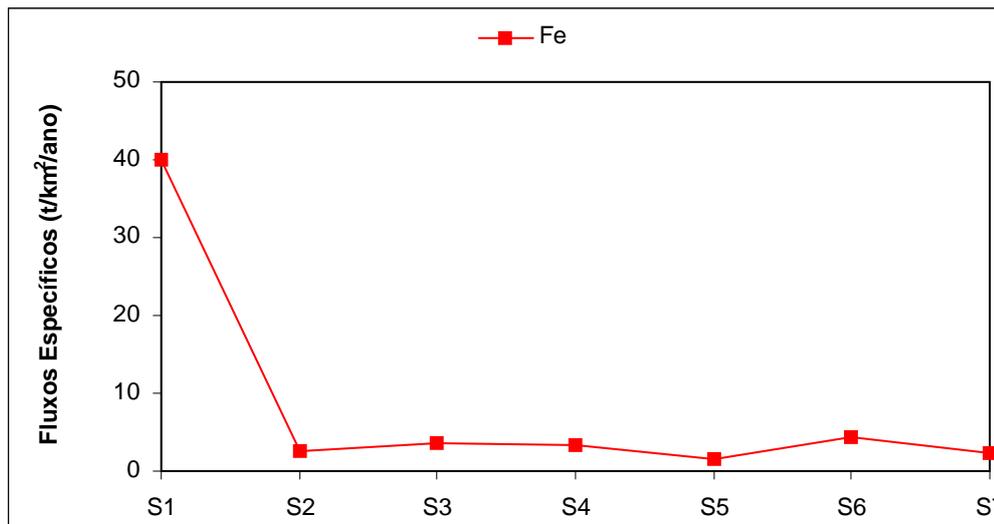


Figura 17: Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Fe nas águas do Arroio Sapucaia

Os gradientes espaciais dos fluxos específicos dos elementos-traço podem ser divididos em três tipos de comportamento:

Para Zn, Cu, Pb, V e Cr observa-se um mesmo padrão de comportamento com uma leve tendência de diminuição de montante a jusante (Fig. 18, 19 e 20). O gradiente espacial do Ni apresenta uma diminuição dos fluxos específicos em S2 e S6 e um valor bem mais elevado no ponto S7 (Fig. 19). Este fato pode estar associado à presença de duas áreas de disposição irregular de resíduos sólidos situadas próximas à área de influência do ponto S7 (METROPLAN, 2001). Os fluxos específicos de Cd são mais elevados a montante do que a jusante do Arroio Sapucaia (Fig. 20).

Os dados de fluxos específicos para o Fe, Zn e Ni deste trabalho mostram uma ordem de grandeza acima daqueles obtidos por Streck (2001), em área de mineração de carvão na região de Candiota, RS. Por outro lado a comparação dos fluxos específicos obtidos para Al e Cu são similares em ambos os trabalhos.

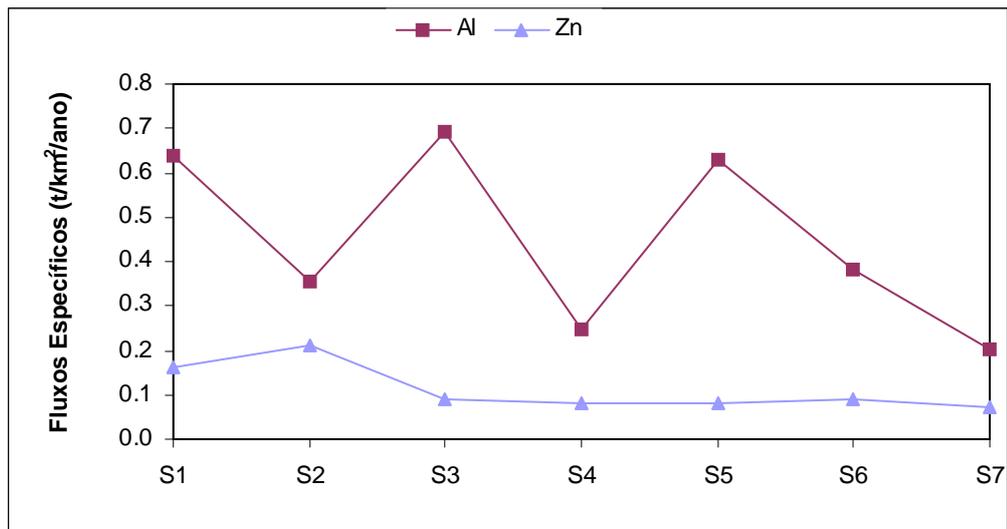


Figura 18: Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Al e Zn nas águas do Arroio Sapucaia

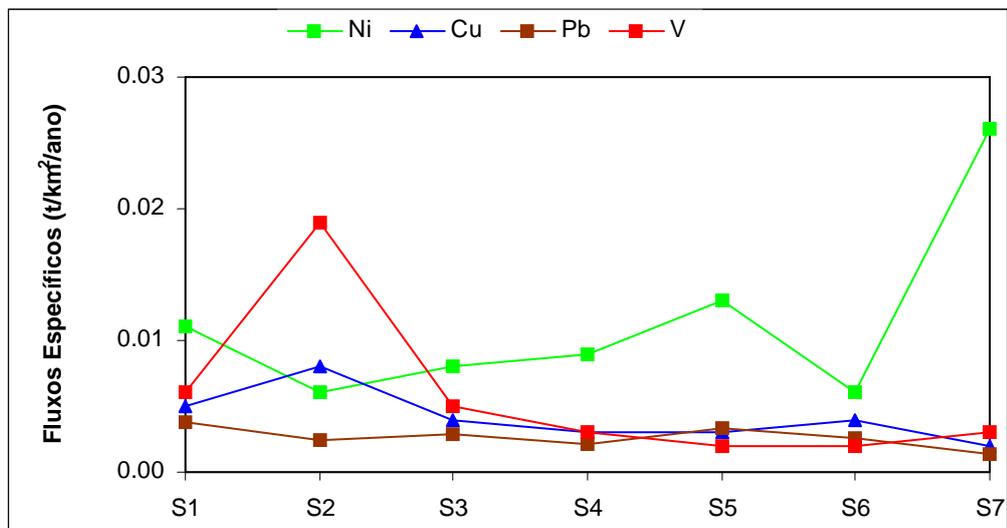


Figura 19: Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Ni, Cu, Pb e V nas águas do Arroio Sapucaia

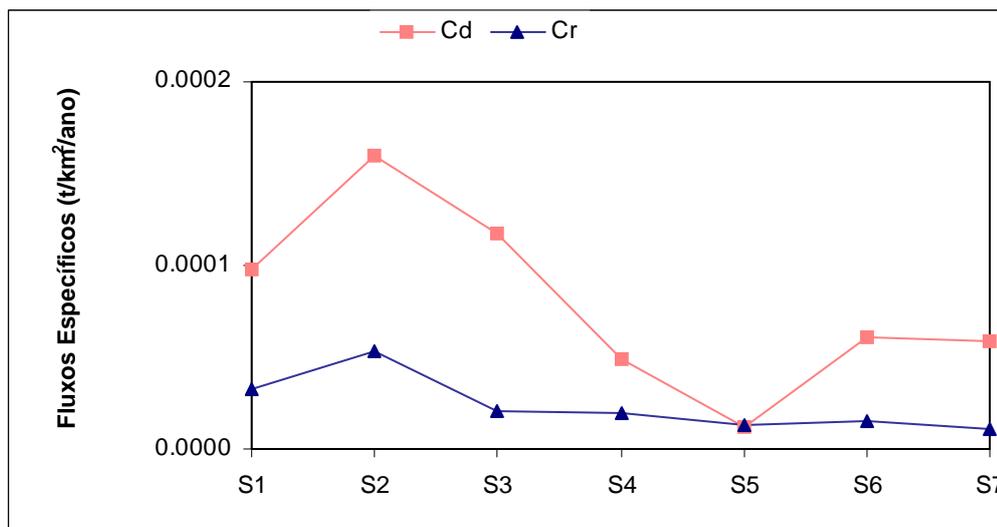


Figura 20: Gradientes espaciais dos fluxos específicos de Cd e Cr nas águas do Arroio Sapucaia

4.5. Incremento de Fluxo

O incremento de fluxo, utilizado para separar a contribuição de cada segmento considerado, é estimado pela diferença entre o fluxo total efluente e afluente dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço.

Para a análise dos incrementos de fluxo (Tab. 9) consideraram-se os pontos de amostragem e os limites de cinco segmentos fluviais denominados A, B, C, D e E apresentados na figura 7 (pag.30).

Como as estações S1 e S2 representam as nascentes de dois braços do arroio, procedeu-se à soma dos fluxos totais nestes pontos amostrados considerando a área de influência da drenagem dos pontos S1 e S2 como o segmento A.

O resultado do incremento é analisado da seguinte forma: se for negativo o fluxo de entrada é maior do que o fluxo de saída e, neste caso, houve

retirada de metais da coluna d'água. Porém, se for positivo, uma carga de metais foi adicionada ou originada neste segmento.

Tabela 9: Incrementos dos fluxos totais anuais nas águas do Arroio Sapucaia (t/ano)

Parâmetros	Segmentos no Arroio Sapucaia				
	A	B	C	D	E
	S3-(S1+S2)	S4 - S3	S5 - S4	S6 - S5	S7 - S6
P	4,47	2,37	119,09	111,16	-74,45
NO₃	39,81	227,81	-242,49	-0,90	-10,06
Sílica	2,40	-1,94	3,63	0,19	-2,12
Fe	136,51	81,90	-91,91	371,02	-179,33
Al	32,51	-14,95	48,11	-20,22	-15,65
Zn	3,87	1,89	2,58	2,50	-1,07
Ni	0,35	0,32	0,68	-0,65	3,16
Cu	0,18	0,02	0,12	0,14	-0,23
Cd	0,005	-0,002	-0,002	0,006	0,001
Pb	0,137	0,017	0,198	-0,039	-0,105
V	0,223	0,012	-0,007	0,039	0,223
Cr	0,0009	0,0005	-0,00007	0,0004	-0,0001

A análise dos incrementos de fluxos totais nos diferentes segmentos do curso d'água mostra o comportamento dos parâmetros analisados em relação à incorporação ou retirada à coluna, permitindo as seguintes observações:

- O **segmento A** representa uma área essencialmente rural no município de Gravataí e evidencia um nítido aumento nos valores de fluxos em todos os parâmetros. É importante salientar que o Fe se destaca neste segmento por apresentar um incremento de fluxo expressivo, proveniente do ponto S1;
- O **segmento B** sofre um acréscimo no incremento de fluxo total de NO₃ evidenciando a influência dos depósitos de resíduos e aterro sanitário Santa Tecla em áreas próximas. Neste segmento foram observados incrementos de fluxos negativos de sílica, Cd, e Al. Houve uma redução de quase 50% no incremento de fluxo de ferro.
- O **segmento C** apresenta um acréscimo significativo de fósforo total (5024,9%), sílica, Zn, Ni, Cu, Pb e Al. Neste segmento se observa uma diminuição na carga de NO₃ e Fe.

- O **Segmento D** representa um compartimento de significativa importância devido à entrada do Arroio Guajuviras trazendo consigo os efluentes provenientes das lagoas de estabilização da REFAP. Neste caso observamos um acréscimo nos fluxos totais de Fe, Cu, Cd, e Cr enquanto que o fósforo, sílica e Zn, apresentam incrementos positivos menos significativos.
- O **segmento E** pode ser caracterizado como local de acumulação de cargas dos nutrientes, elementos maiores e elementos-traço e incorporação destes aos estoques sedimentares, como pode ser observado na tabela 9, onde há os incrementos de fluxos negativos para fósforo total, nitrato, sílica, Fe, Al, Zn, Cu, Pb e Cr. Com exceção de Ni, Cd e V que apresentaram incremento de fluxo total positivo, ou seja, exportação para o rio dos Sinos, a sílica evidenciou a maior carga retida neste segmento (1115%), seguida de Cd (164,3%), P (66%), Fe (48,3%), Zn (42,8%) e Cr (25%). Ortiz (1999), Spanemberg (1999) e Guerra (2000) observaram situação semelhante para os rios Caí e dos Sinos e também para o arroio do Conde, respectivamente. Os autores acima citados salientam que o acúmulo de materiais sedimentares de granulometria fina é favorecido em porções dos cursos d'água onde o canal é mais largo e as correntes menos velozes, associado ao fenômeno de represamento das águas junto à sua foz, provocando a perda de competência do meio hídrico e auxiliando na decantação de partículas em suspensão aos estoques sedimentares.

4.5.1. Segregação das componentes natural e antrópica dos incrementos totais de fluxo entre os segmentos fluviais

Para verificar a origem da massa interna e segregá-la em suas componentes natural e antrópica utilizou-se a estratégia de assinatura geoquímica de fonte (Travassos, 1994; Travassos & Bidone, 1995; Laybauer, 1995; Hadje, 1997), assumindo a hipótese de que as concentrações de Pb nas águas do Arroio Sapucaia são, na sua essência, de origem natural, devido aos valores obtidos na nascente S1 e também a pequena variação das concentrações ao longo do arroio.

A componente natural é estimada pelo produto entre o incremento de fluxo do metal e uma razão, que corresponde ao quociente entre o fluxo do metal e o fluxo do elemento indicador no ponto controle S1, de acordo com o que foi apresentado no capítulo 3.

A tabela 10 apresenta as razões de fluxos utilizando o Pb no ponto controle S1 como elemento indicador de fonte natural. Então, a partir dos dados de incrementos de fluxos relacionados anteriormente, procedeu-se ao cálculo dos balanços de massas realizados com base nos dados primários.

Tabela 10: Razões fluxo metal/fluxo Pb na estação de controle S1

P	NO₃	Sílica	Fe	Zn	Ni	Cu	Cr	Cd	Al	V
0,1	0,1	13,6	10,6	0,04	2,9	1,4	0,01	0,03	169	1,5

As componentes natural e antrópica dos incrementos de fluxo para nutrientes e sílica podem ser vistos na tabela 11.

Tabela 11: Segregação das Componentes Natural e Componente Antrópica dos incrementos de fluxos (t/ano) dos nutrientes e sílica nas águas do Arroio Sapucaia

Segmento		P total	NO₃	Sílica
A	S3-(S1+S2)	4,5	39,8	2,4
	NATURAL	0,5	1,5	2,4
	ANTRÓPICA	4,0	38,4	0,0
B	S4 - S3	2,4	227,8	-1,9
	NATURAL	0,3	0,8	0
	ANTRÓPICA	2,1	227,0	-1,9
C	S5 - S4	119,1	-242,5	3,6
	NATURAL	12,9	-242,5	3,6
	ANTRÓPICA	106,1	0,0	0,0
D	S6 - S5	111,2	-0,9	0,2
	NATURAL	12,1	0,0	0,2
	ANTRÓPICA	99,1	-0,9	0,0
E	S7 - S6	-74,5	-10,1	-2,1
	NATURAL	-8,1	-10,1	-2,1
	ANTRÓPICA	-66,4	0,0	0,0

Os incrementos de fósforo total em todos os segmentos são considerados de origem antrópica (89%) e de origem natural (11%). Há exportação de fósforo total em todos os segmentos do arroio, com exceção do segmento E (Fig. 7, pg.30). Já o nitrato tem uma contribuição antrópica elevada apenas no segmento B, entre o curso superior e o curso médio do arroio. Os valores negativos de suas cargas indicam que o nitrato está sofrendo um processo de sedimentação expressiva, principalmente no segmento C (242,5 t/ano) como incremento antropogênico e de forma menos expressiva nos segmentos D e E do curso inferior do Arroio Sapucaia.

A sílica nos segmentos A, C, D e E é inteiramente de origem natural, tendo uma contribuição das nascentes (2,4 t/ano) no segmento A e uma expressiva contribuição no segmento C do curso médio do arroio (3,6 t/ano).

No segmento B a sílica é de origem antrópica, porém salienta-se que os valores negativos dos fluxos das cargas indicam deposição da mesma. Isto pode ser ocasionado pelo alargamento da calha do arroio, à jusante da área de influência do aterro sanitário Santa Tecla e de áreas de extração de argila. O segmento E se caracteriza pela expressiva sedimentação de fósforo, nitrato e sílica.

As componentes natural e antrópica dos incrementos de fluxo para os elementos-traço são representados na tabela 12.

Tabela 12: Segregação das Componentes Natural e Componente Antrópica dos incrementos de fluxos (t/ano) dos elementos traço nas águas do Arroio Sapucaia

	Segmento	Fe	Al	Zn	Ni	Cu	Cd	V	Cr t
A	S3-(S1+S2)	136,5	32,509	3,9	0,4	0,18	0,0054	0,22	0,0009
	NATURAL	4,7	32,509	0,4	0,4	0,18	0,0054	0,223	0,0009
	ANTRÓPICA	131,8	0,0	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
B	S4 - S3	81,9	-14,951	1,9	0,3	0,02	-0,0020	0,012	0,0005
	NATURAL	2,5	0,0	0,2	0,3	0,02	0,0	0,012	0,0005
	ANTRÓPICA	79,4	-14,951	1,7	0,0	0,0	-0,0020	0,0	0,0
C	S5 - S4	-91,9	48,111	2,6	0,7	0,12	-0,0024	-0,007	-0,0001
	NATURAL	0,0	48,111	2,6	0,7	0,12	0,0	0,0	0,0
	ANTRÓPICA	-91,9	0,00	0,0	0,0	0,0	-0,0024	-0,007	-0,0001
	S6 - S5	371,0	-20,215	2,5	-0,7	0,14	0,0061	0,039	0,0004

	Segmento	Fe	Al	Zn	Ni	Cu	Cd	V	Cr t
D	NATURAL	116,0	0,00	2,5	0,0	0,14	0,0061	0,039	0,0004
	ANTRÓPICA	255,0	-20,215	0,0	-0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
E	S7 - S6	-179,3	-15,647	-1,1	3,2	-0,23	0,0014	0,223	-0,0001
	NATURAL	-77,7	-15,647	-1,1	0,0	-0,23	0,0	0,0	-0,0001
	ANTRÓPICA	-101,7	0,00	0,0	3,2	0,0	0,0014	0,223	0,0

Com relação aos incrementos de fluxo dos elementos-traço analisados neste trabalho, verificamos que no segmento A o Al, Ni Cu, Cd, V e Cr tem participação essencialmente da componente natural, enquanto que o Fe e o Zn tem participação expressiva da componente antrópica. Possivelmente a principal fonte natural destes elementos-traço seria o intemperismo e o mau uso do solo, associado aos processos erosivos das partes mais elevadas, junto às nascentes dos arroios. Quanto à participação da componente antrópica de ferro e zinco seriam necessários estudos mais aprofundados na área.

No segmento B as cargas naturais e antrópicas são atenuadas para todos os metais pela baixa declividade da área da bacia de drenagem do arroio, pelo aumento da largura da calha, pela conseqüente redução da energia hidrológica e, principalmente pela diluição.

No segmento C a ocorrência de incrementos antrópicos negativos de Fe, Cd, V e Cr indicam a retirada das cargas, seja por processos de sedimentação seja diluição. São expressivos os incrementos naturais positivos de Al (48,1 t/ano) associado ao Zn (2,6 t/ano), Ni (0,7 t/ano) e Cu (0,12 t/ano) neste segmento.

No segmento D a contribuição do Fe (371 t/ano) é significativa tanto como componente antrópica, quanto natural. Com relação ao Al, este apresenta incrementos antrópicos de 20,21 t/ano mostrando sua deposição junto aos sedimentos superficiais do Arroio Sapucaia.

O segmento E apresenta incrementos negativos para o Fe, Zn, Cu, Al e Cr indicando a retirada das cargas poluentes por processos de sedimentação e não por processos de diluição visto que neste segmento houve redução na vazão.

Os elementos-traço Ni, Cd e V apresentam incrementos de fluxos antrópicos positivos, ou seja, estes elementos traço são exportados para o rio dos Sinos.

5. ANÁLISE DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS SUPERFICIAIS DA CALHA DO ARROIO SAPUCAIA

5.1. Introdução

A sedimentação fluvial é um processo capaz de retirar da coluna da água os poluentes adsorvidos ao material em suspensão, como colóides inorgânicos e matéria orgânica (Ortiz, 1999). Os sedimentos funcionam não somente como um compartimento ambiental estocador de metais, como constituem também uma fonte potencial de contaminantes. Deste modo, representam um compartimento ambiental fundamentalmente envolvido nos mecanismos reguladores da geoquímica das águas fluviais (Forstecue, 1980, Förstner & Wittmann, 1981; Drever, 1982; Förstner & Schoer, 1984).

O sedimento de fundo ou superficial é considerado como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático (Esteves, 1988). Este autor salienta ainda que neste meio ocorrem processos biológicos, físicos e/ou químicos que influenciam todo o sistema.

O sedimento constitui, então um compartimento integrador e um meio concentrador de elementos-traço em um ambiente aquático (Förstner & Wittmann, 1981).

Os metais pesados retidos nos sedimentos encontram-se geralmente nas frações mais finas (silte e principalmente argila), constituindo um estoque, que é utilizado quando o sistema precisa se reequilibrar (Förstner & Schoer, 1984). Mudanças oxi-redutoras do ambiente aquoso podem liberar os contaminantes sob a

forma de íons, tornando-os disponíveis para serem integrados na cadeia alimentar. Quando esses íons são metais pesados, tornam-se nocivos aos seres vivos, pois não fazem parte do seu metabolismo.

Neste trabalho, procurou-se dar especial atenção à caracterização do sedimento de fundo, através da análise do comportamento de alguns parâmetros físicos e químicos, bem como do conteúdo de elementos-traço, seu potencial de mobilização e formação de estoques de origem antrópica.

5.2. Granulometria

Os resultados das análises referentes as frações granulométricas e do teor de matéria orgânica são apresentados na tabela 13 e figura 21. Considera-se fração fina a soma das frações silte mais argila e que tem uma granulometria inferior a 62 μm (segundo Wentworth).

Tabela 13: Granulometria dos sedimentos segundo escala Wentworth (mm) do Arroio Sapucaia e teor de matéria orgânica em %

Intervalos Granulométricos	Pontos de Amostragem						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Seixo: ≥ 4 mm	0	2,8	0	10,5	0	0	0
Grânulo: $\geq 2,00$	0	8,1	0,2	19,8	0	0,7	0
Areia muito grossa: $\geq 1,00$	0,4	10,4	0,5	8,1	0,2	3	1,6
Areia grossa: $\geq 0,50$	8,9	30,4	6,3	17,0	2,9	46,2	7,3
Areia média: $\geq 0,25$	28,8	25,4	31,4	22,0	9,0	35,1	20,5
Areia fina: $\geq 0,125$	38,2	15,5	49,2	18,2	14,5	8,1	5,6
Areia muito fina: $\geq 0,062$	19	4,9	11,1	3,4	50	6	10
Silte e argila: $< 0,062$	4,6	2,4	1,4	1,0	23,4	0,9	55
M.O. (%)	17,4	22,1	12,2	13,5	13,6	20	15,1

A análise dos resultados mostra que nos sedimentos predominam os intervalos granulométricos da fração areia (segundo escala de Wentworth). Nos pontos S2 e S4, são identificadas todas as frações granulométricas. No pontos S2 e S6, as porcentagens predominantes são as de areia média (25,4% e 35,1% respectivamente) e grossa (30,4% e 46,2% respectivamente) e no ponto S4 predominam areia média (22,0%) e grânulo (19,8%).

A figura 22 mostra a proporção percentual das três principais frações granulométricas nos pontos S5 e S7. Estes apresentaram as maiores porcentagens de fração fina nos sedimentos analisados correspondendo a 23,4% e 55%, respectivamente. Como citado anteriormente, no capítulo 3 (análise dos incrementos de fluxos), os sedimentos localizados no curso inferior do Arroio Sapucaia, por suas características granulométricas, são mais suscetíveis em reter elementos-traço e poluentes.

Os teores de matéria orgânica variam de 12,2 a 22,1%. Nos pontos S1 e S2, os teores observados (17,4% e 22,1%) são de origem vegetal. Nos pontos S6 e S7, os teores de matéria orgânica observados (20,0% e 15,1%) são de origem antropogênica proveniente do esgoto e resíduos sólidos (Fig.7).

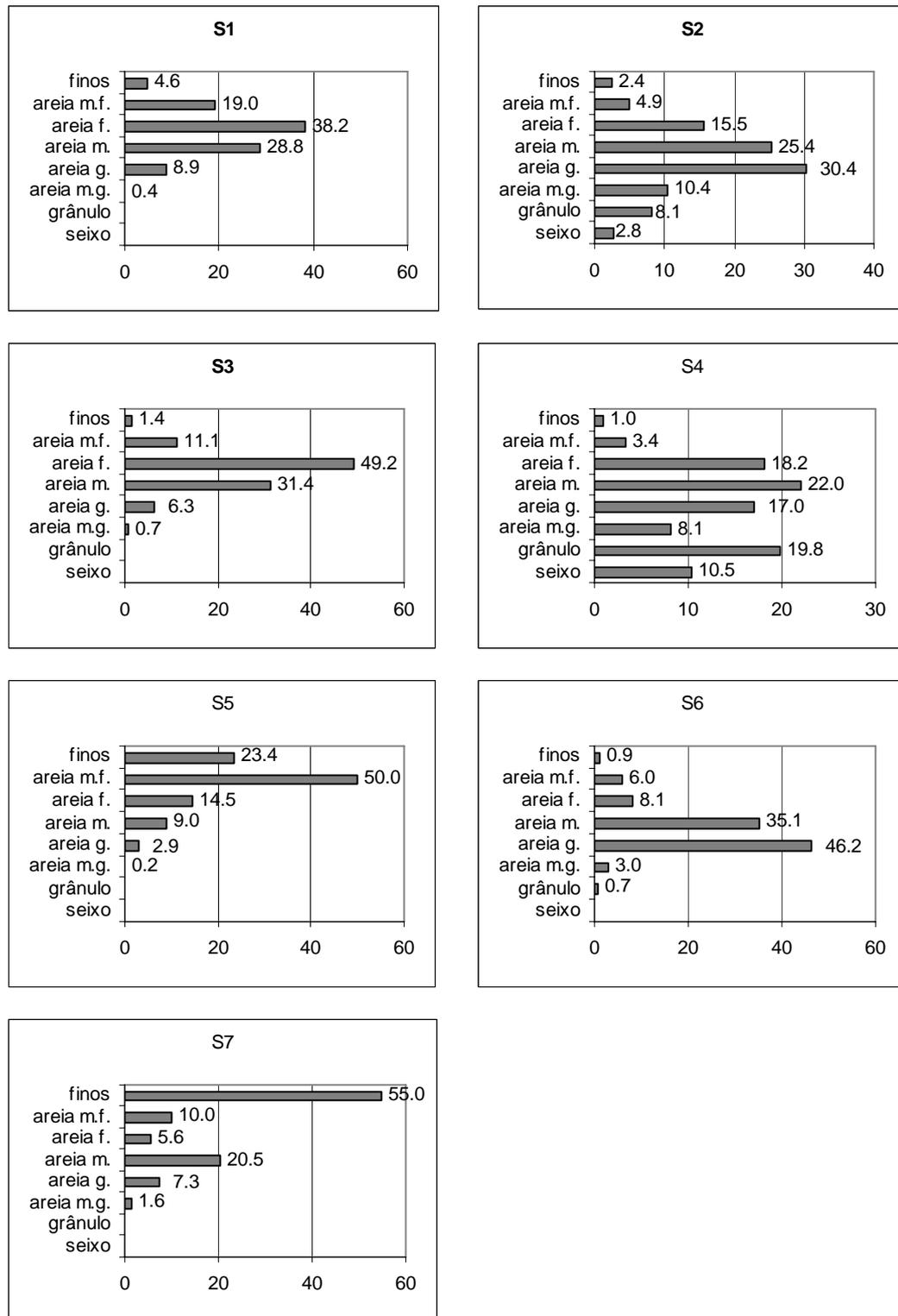


Figura 21: Percentual granulométrico dos sedimentos superficiais no Arroio Sapucaia

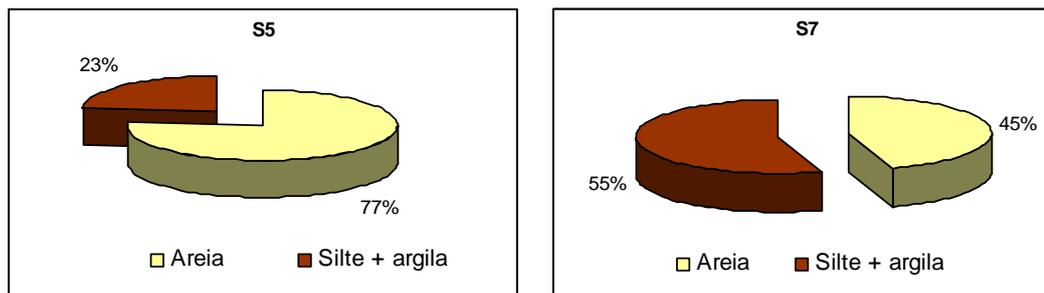


Figura 22: Percentual granulométrico de areia, silte e argila nas estações S5 e S7.

5.3. Mineralogia

Foi efetuada a identificação mineralógica das frações $F > 62\mu\text{m}$, $F < 62\mu\text{m}$ e da $FF < 2\mu\text{m}$. A análise da $F > 62\mu\text{m}$ foi obtida com lupa binocular, sendo reconhecida a seguinte associação mineralógica (estimativa visual):

- 70 - 80% quartzo
- 5 - 10% feldspato
- 5 - 15% opacos
- 5 - 10% acessórios

A identificação mineralógica das frações $F < 62\mu\text{m}$ e da $FF < 2\mu\text{m}$ foram realizadas por meio da técnica de Difração de Raios-X e complementaram as observações acima citadas.

O difratograma de Raios-X em rocha total da amostra do ponto S1 foi escolhido para ilustrar a composição mineralógica referente ao conjunto de pontos amostrados do Arroio Sapucaia visto serem muito similares (Fig. 23). Identificou-se quartzo, feldspato, caolinita e secundariamente, traços de ilita, goethita e magnetita.

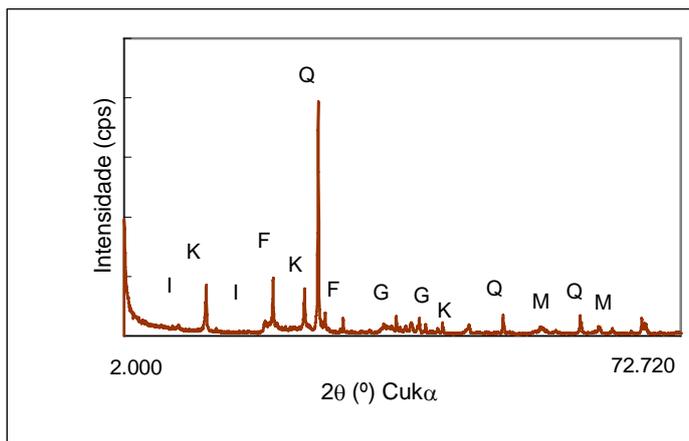


Figura 23: Difractometria de Raios-X para rocha total no ponto S1 (método do pó): I- ilita; K- caolinita; F- feldspato; Q-quartzo; G- goethita e M- magnetita.

A mineralogia da fração FF < 2 μ m, correspondente a todas as amostras, é apresentada na figura 24 onde identifica-se caolinita, ilita, interestratificados ilita/esmectita no ponto S1.

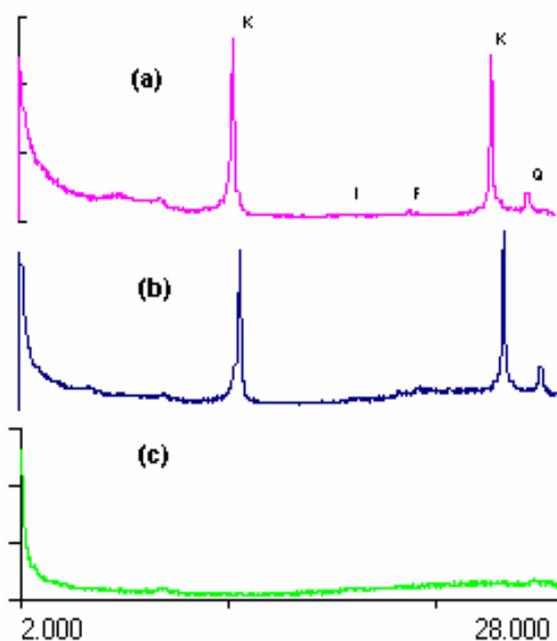


Figura 24: Difractogramas de Raios-X da FF < 2 μ m para amostra do ponto S1 pelo método da dispersão: a) amostra natural; b) amostra glicolada e c) amostra calcinada. K= caolinita; I=ilita; I/S= ilita/esmectita.

5.4. Composição química dos sedimentos fluviais do Arroio Sapucaia

A composição química dos elementos analisados neste trabalho foi determinada na $F < 62 \mu\text{m}$, através da técnica de Fluorescência de Raios-X e apresentada sob forma de óxidos. Os resultados encontram-se na tabela 14.

Tabela 14: Composição química dos sedimentos ($F < 62 \mu\text{m}$) do Arroio Sapucaia sob forma de óxidos (%)

Pontos	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
S1	0,46	51,3	10,6	16,6
S2	0,26	40,0	15,6	19,4
S3	0,19	57,4	5,1	20,0
S4	0,34	56,5	6,6	18,5
S5	0,51	60,7	4,7	16,1
S6	0,76	53,1	4,9	16,6
S7	0,62	55,5	5,8	19,5

Os teores de P_2O_5 , de uma maneira geral são variáveis, com valores diferenciados para as nascentes S1 e S2, apresentando um decréscimo em S3, para em seguida apresentar teores cada vez mais elevados de montante para jusante. No ponto S7 observa-se novamente um decréscimo, talvez associado a um efeito de diluição da foz. Em S1 o teor de 0,46% de óxido de fósforo está provavelmente associado aos elevados teores de matéria orgânica no sedimento. Observa-se uma tendência de um aumento nos valores de óxido de fósforo nos pontos S5, S6 e S7, todos situados no curso inferior, onde o arroio recebe cargas domésticas e industriais.

Observou-se que os teores de SiO_2 nos sedimentos (Tab.14) tem o mesmo comportamento das concentrações totais de sílica na água (Tab. 6) ao longo do Arroio Sapucaia. Para os pontos de amostragem S1 até S6 os valores apresentam as mesmas variações entre os segmentos amostrados.

Os teores de Fe_2O_3 são mais elevados nas amostras de sedimento no curso superior (10,6% em S1 e 15,6% em S2) do que nos cursos médio (5,1% em S3 e 6,6% em S4) e inferior (4,7% em S5, 4,9% em S6 e 5,8% em S7). Comparando estes resultados com os dados de concentração total de ferro nas águas, verificamos que no ponto S1 estes teores também são elevados. Para o ponto S2, a concentração de ferro na água é três vezes menor do que aquela do ponto S1. De S3 a S7 as concentrações de ferro são relativamente baixas, variando de 1,15 mg/L no ponto S5 a 2,94 mg/L no ponto S6.

No que se refere à análise dos teores de óxidos de alumínio nos sedimentos pode-se concluir que eles são muito semelhantes ao longo do Arroio Sapucaia, com teores mínimos de 16,1% e máximos de 20,0%.

As concentrações totais dos elementos traços nos sedimentos do Arroio Sapucaia são apresentados na tabela 15 e figura 25.

Tabela 15: Concentração dos elementos-traço nos sedimentos ($F < 62\mu\text{m}$) do Arroio Sapucaia em mg/kg

Pontos Amostrados	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	V
S1	61	20	21,1	0,09	38	132
S2	145	436	89,9	0,13	17	323
S3	97	72	32	0,08	24	141
S4	87	34	25,3	0,08	30	139
S5	290	26	45,3	0,07	36	121
S6	643	71	48	0,07	36	189
S7	458	50	49,8	0,07	32	155

No ponto de amostragem S2, do curso superior do Arroio Sapucaia (nascente) os elementos-traço Zn, Ni, Cu, Cd e V apresentam o mesmo comportamento com concentrações sistematicamente superiores às aquelas do ponto de amostragem S1, também nascente. Apenas a concentração de Pb é mais elevada no ponto S1 (38 mg/kg) em oposição àquela do ponto S2 (17 mg/kg).

Os elementos Cd e Pb têm comportamentos conservativos (suas concentrações totais não variam significativamente) e com exceção do ponto S2 são similares ao longo de todo o curso do arroio Sapucaia.

No segmento compreendido entre os pontos de amostragem S3 e S4 quase todas as concentrações totais de elementos-traço têm uma tendência a diminuição, com exceção do Pb. Entre S4 e S5, esta tendência de diminuição se conserva para Ni, Cd e V. Ao contrário, para os elementos Zn, Cu e Pb há um acréscimo das suas concentrações totais neste segmento.

No segmento entre os pontos S5 e S6 as concentrações tendem novamente a aumentar para Zn, Ni, Cu e V, e são sensivelmente as mesmas para Cd e Pb, para em seguida diminuir no ponto S7. No caso do Zn o aumento de sua concentração inicia a partir de S3 (97 mg/kg) para atingir um valor máximo de 643 mg/kg em S6.

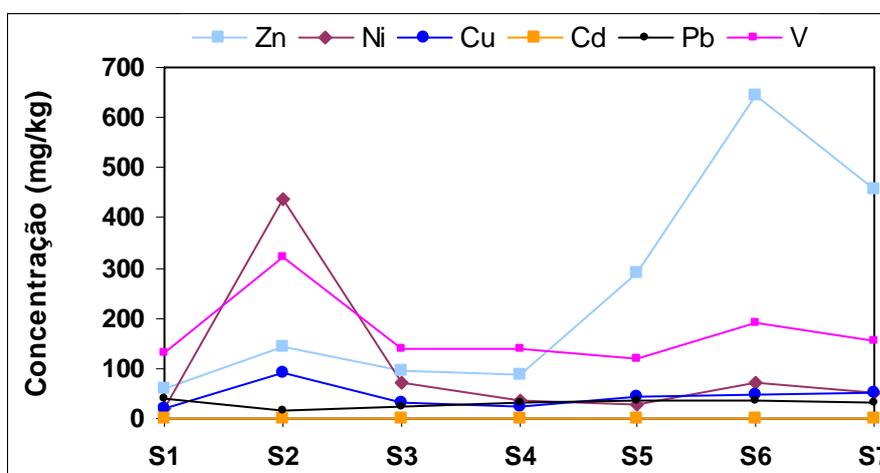


Figura 25: Distribuição das concentrações de elementos-traço ao longo do Arroio Sapucaia

As concentrações de Zn medidas nos pontos de amostragem variam entre 61 (ponto controle) e 643 mg/kg (S6). A comparação das concentrações obtidas ao longo do arroio com o ponto controle demonstra um enriquecimento deste metal ao longo da área de estudo. As concentrações mais altas encontram-se nos segmentos C, D e E, curso inferior do arroio. Os valores médios mundiais de Zn em sedimentos são de 95 mg/kg (Turekian & Wedepohl, 1961). O teor deste

elemento no folhelho médio é de 120 mg/kg e em rochas basálticas é de 105 mg/kg. Travassos (1994) apresenta concentrações médias em torno de 117 mg/kg e Rodrigues (1997) observou concentrações médias de 136 mg/kg para os sedimentos do Rio Caí. Guerra (2000) verificou uma concentração total média de 28,4 mg/kg de Zn nos sedimentos do Rio Jacuí, na região do Baixo Jacuí.

Observa-se que a concentração total de Zn no ponto S2 (145 mg/kg) está de acordo com as concentrações médias deste elemento em rochas basálticas como observado nos trabalhos de Travassos e de Rodrigues (op. cit.).

Quando comparamos os valores medidos de Zn em S6 (643 mg/kg) com os valores encontrados para o Rio Reno em seus trechos moderadamente poluídos (520 mg/kg) podemos inferir que o segmento S6 do Arroio Sapucaia apresenta valores superiores àqueles deste segmento considerado do Rio Reno (Förstner & Wittmann, 1981).

As concentrações totais em Ni ao longo do arroio têm um valor mínimo de 20 mg/kg (S1) e um máximo de 436 mg/kg em S2. Segundo Cordani & Vandoros (1967) as concentrações em Ni das rochas basálticas da Bacia do Paraná variam entre 36 e 76 mg/kg. O valor encontrado em S2 é anormalmente elevado e pode estar associado com litologias mais ricas neste elemento. Nos cursos médio e inferior do arroio, as concentrações em Ni são similares àquelas encontradas na literatura para os valores médios mundiais dos sedimentos (52 mg/kg) e para o folhelho médio (68 mg/kg). Rodrigues (1997) apresenta valores variando numa faixa de 7,7 a 71,2 mg/kg para os sedimentos do Rio Cai e Guerra (2000) mostra concentrações totais médias de 4,0 mg/kg para os sedimentos do Rio Jacuí. Portanto, verifica-se que as concentrações totais em Ni no Arroio Sapucaia são superiores àquelas encontradas pelos autores acima citados.

As concentrações totais de Cu no Arroio Sapucaia variam de 21,1 (S1) a 89,9 mg/kg (S2). A comparação dos valores de concentração observados com o ponto controle demonstra enriquecimento do metal. A média mundial de Cu em sedimentos é de 33 mg/kg e o teor do folhelho médio é de 39 mg/kg. O teor médio encontrado em rochas basálticas é de 90 mg/kg, o que está de acordo com

as concentrações observadas no ponto S2. Travassos (1994) mediu valores médios totais de 69 mg/kg e Rodrigues (1997) de 102 mg/kg para o Rio Caí. Guerra (2000) cita valores médios totais de 12,3 mg/kg de Cu em sedimentos do Rio Jacuí. Cordani e Vandoros (1967) encontraram valores compreendidos entre 68 e 300 mg/kg de Cu na composição média dos basaltos da Bacia do Paraná.

As concentrações totais de Cd distribuem-se entre 0,07 e 0,13 mg/kg nos sedimentos. Todos os valores encontrados no Arroio Sapucaia estão abaixo dos valores médios mundiais (0,3 mg/kg), do folhelho médio (0,22 mg/kg), do Rio Caí-RS (1,1 mg/kg), Baixo Jacuí (4,3 mg/kg) e próximo dos valores médios encontrados para rios não poluídos (0,10 mg/kg).

As concentrações totais de Pb nos sedimentos variam de 17 a 38 mg/kg. A média mundial dos teores de Pb nos sedimentos é de 19 mg/kg e o teor do folhelho médio de 23 mg/kg. Os valores obtidos para este elemento nos sedimentos do Arroio Sapucaia são muito similares àqueles determinados por Rodrigues (1997) com um valor médio de 34,8 mg/kg e superiores a valor médio obtido por Guerra (2000) de 14,6 mg/kg.

Os teores totais de V tem um valor mínimo de 121 mg/kg no ponto S5 e um valor máximo de 323 mg/kg no ponto S2. Os teores médios mundiais estão em torno de 250 mg/kg e no folhelho médio correspondem a 130 mg/kg. Segundo Cordani & Vandoros (1967) as rochas basálticas da Bacia do Paraná apresentam um valor médio compreendido entre 320 e 500 mg/kg. Salienta-se que o valor mais elevado observado nos sedimentos do Arroio Sapucaia (323 mg/kg) no ponto S2 é provavelmente originário de litologias basálticas.

5.5. Comparação dos resultados de concentração de Cu e Fe₂O₃ por diferentes procedimentos analíticos

Foram realizadas comparações entre as técnicas analíticas de Fluorescência de Raios-X e Absorção Atômica para a determinação do Cu, e

Fluorescência de Raios-X e Titulação para o Fe_2O_3 . A finalidade deste procedimento foi a verificação da reprodutibilidade dos resultados entre estas diferentes técnicas.

A tabela 16 apresenta a comparação dos resultados de concentração total para o Cu, obtidos pelas técnicas de Fluorescência de Raios-X e Absorção Atômica, assim como aqueles obtidos para o óxido de ferro pelas técnicas de Fluorescência de Raios-X e Titulação.

Tabela 16: Comparação dos resultados de concentração total de Cu (mg/kg) e Fe_2O_3 (%) nos sedimentos, por diferentes técnicas analíticas

Pontos de amostragem	Cu				Fe_2O_3			
	FRX	AA	M $\pm 1\sigma$	Δ (%)	FRX	Tit.	M $\pm 1\sigma$	Δ (%)
S1	21,1	20,	20,6 \pm 0,8	5	10,6	9,8	10,2 \pm 0,6	7,5
S2	89,9	90,	90,0 \pm 0,1	0,1	15,6	14,6	15,1 \pm 0,7	6,4
S3	32,0	31,7	31,5 \pm 0,7	3,1	5,1	4,8	5,0 \pm 0,2	5,9
S4	25,3	25	25,3 \pm 0,4	1,2	6,6	6,2	6,4 \pm 0,3	6,1
S5	45,3	46	45,7 \pm 0,5	1,5	4,7	4,5	4,6 \pm 0,1	4,3
S6	48,0	47	47,5 \pm 0,7	2,1	4,9	4,5	4,7 \pm 0,3	8,2
S7	49,8	51	50,4 \pm 0,8	2,4	5,8	5,3	5,6 \pm 0,3	8,6

FRX= concentrações determinadas por fluorescência de Raios-X; AA= concentrações determinadas por Absorção Atômica; Tit.=concentrações determinadas por titulação; M =média aritmética das concentrações obtidas pelas duas técnicas; σ = desvio-padrão; Δ = diferença entre as duas medições em %.

Levando-se em conta as precisões analíticas das diferentes técnicas empregadas, ou seja para a Fluorescência de Raios-X da ordem de 5%, para a Absorção Atômica em torno de 2% e para a Titulação de 10% (ver cap.3- Materiais e Métodos), e analisando-se os resultados apresentados na tabela 16, observa-se que as concentrações podem ser consideradas como idênticas dentro dos limites das técnicas empregadas. As concentrações de Cu determinadas por FRX e AA são bastante semelhantes e têm uma diferença de no máximo 5%, o que corresponde à precisão analítica da fluorescência de Raios-X. No que tange as concentrações de Fe_2O_3 , mais uma vez os resultados são idênticos visto que a precisão pelo método da titulação é da ordem de 10%.

5.6. Nível de Base Natural

Os níveis de base naturais (NBN) utilizados neste estudo são os encontrados na região das nascentes, mais especificamente no sopé do Morro Itacolomi (S1). Nesta área o relevo é de colinas suaves e o substrato sedimentar.

As concentrações de metais encontradas em S1 e utilizadas como *background* para os cálculos do Fator de Contaminação dos sedimentos estão dispostas na tabela 17, bem como aquelas concentrações definidas para o folhelho médio e para os valores médios mundiais dos sedimentos.

Tabela 17: Concentrações do ponto de amostragem S1, do folhelho padrão e das médias mundiais dos sedimentos utilizadas para o cálculo do Fator de Contaminação dos metais nos sedimentos do Arroio Sapucaia (mg/kg).

Nível de Base Natural (NBN) e concentração média de metais	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	V
NBN em S1¹	61	20	21,1	0,09	38	132
Folhelho padrão²	120	68	39	0,22	23	130
Média mundial sedimentos³	95	52	33	0,30	19	250

¹ Concentração no ponto S1 nas nascentes do Arroio Sapucaia; ² EPA apud Rodrigues (1997); ³ Turekian & Wedephol (1961)

As concentrações de Zn, Ni, Cu e Cd para o ponto S1, que correspondem ao *background* ou valor de referência natural da região estudada, apresentam valores abaixo das concentrações destes metais no folhelho padrão e abaixo dos valores médios mundiais para sedimentos.

A concentração de Pb no ponto S1 encontra-se acima do valor médio para o folhelho padrão e duas vezes superior à concentração média mundial para os sedimentos. De acordo com Baisch (1994) o Pb é o único elemento que tem altos valores nos sedimentos a montante do Rio dos Sinos, também observado para os rios Caí e Gravataí. Guerra (2000) verificou que as concentrações de Pb nos sedimentos do Rio Jacuí, em Rio Pardo, correspondem a 33,4 mg/kg e a região do Baixo Jacuí apresenta concentrações de Pb igual a 34,1 mg/kg.

Já o V tem valores acima dos valores médios do folhelho padrão e abaixo dos valores médios mundiais para sedimentos.

5.7 Fator de contaminação

O Fator de Contaminação (FC) relaciona a concentração do metal no sedimento e a sua concentração natural na região. Os valores do FC calculados para os metais nas estações do Arroio Sapucaia são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Fator de Contaminação (FC) por metais nos sedimentos do Arroio Sapucaia

Pontos de Amostragem	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	V
S3	1,59	3,60	1,52	0,89	0,63	1,07
S4	1,43	1,70	1,20	0,89	0,79	1,05
S5	4,75	1,30	2,15	0,78	0,95	0,92
S6	10,54	3,55	2,27	0,78	0,95	1,43
S7	7,51	2,50	2,36	0,78	0,84	1,17

FC < 1: não há enriquecimento nos sedimentos.

FC ≥ 1: há enriquecimento por metais nos sedimentos.

Para os elementos Zn, Ni, Cu e V observa-se enriquecimento a partir do ponto S3 do Arroio Sapucaia, considerando-se para tanto os valores superiores à unidade. Salienta-se que no ponto S6 os sedimentos apresentam-se mais enriquecidos para estes metais, justamente à jusante do recebimento dos efluentes da REFAP. Os sedimentos do Arroio Sapucaia não registram contaminação para os elementos Cd e Pb.

5.8. Índice de Geoacumulação

A estimativa do Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais para os sedimentos do Arroio Sapucaia são apresentados nas tabelas 19 e 20. Os níveis de base utilizados foram o folhelho padrão e o *background* natural da área de estudo.

A análise dos dados obtidos na tabela 19 (Igeo estimado à partir do nível de base do folhelho padrão) e na tabela 20 (Igeo estimado à partir do nível de base natural do ponto S1) nos mostra o mesmo comportamento de enriquecimento em metais nos sedimentos superficiais da calha do arroio Sapucaia.

Ao se comparar os dados obtidos nas tabelas 19 e 20 com a tabela 4 (pg.44) do capítulo Materiais e Métodos, verificamos que os metais Zn, Ni, Cu, Cd, Pb e V apresentam acumulação nos sedimentos entre 0 (zero) e 1 (um) tendo Classe Igeo 1 e considerados como pouco à moderadamente poluídos.

Tabela 19: Índice de Geoacumulação nos sedimentos do Arroio Sapucaia utilizando como NBN* o folhelho padrão

Pontos de Amostragem	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	V
S1	0,03	0,04	0,08	0,00	0,15	0,04
S2	0,04	0,09	0,11	0,00	0,12	0,04
S3	0,04	0,06	0,09	0,00	0,13	0,04
S4	0,04	0,05	0,08	0,00	0,14	0,04
S5	0,05	0,05	0,09	0,00	0,15	0,04
S6	0,05	0,06	0,10	0,00	0,15	0,04
S7	0,05	0,06	0,10	0,00	0,14	0,04

*NBN=Nível de base natural

Tabela 20: Índice de Geoacumulação nos sedimentos do Arroio Sapucaia utilizando como NBN* os sedimentos do ponto S1

Pontos de Amostragem	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	V
S1	0,06	0,14	0,14	0,00	0,09	0,04
S2	0,08	0,29	0,21	0,00	0,07	0,04
S3	0,07	0,21	0,16	0,00	0,08	0,04
S4	0,07	0,17	0,15	0,00	0,09	0,04
S5	0,09	0,16	0,17	0,00	0,09	0,03
S6	0,10	0,20	0,18	0,00	0,09	0,04
S7	0,10	0,19	0,18	0,00	0,09	0,04

*NBN=Nível de base natural

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os problemas ambientais verificados ao longo da bacia do Arroio Sapucaia têm início ainda na área rural, onde estão localizadas atividades de extração mineral e aterros para disposição de resíduos sólidos. Os cursos médio e inferior são caracterizados por intensa urbanização e insuficiente rede de captação e tratamento de esgoto sanitário. No curso inferior, a ocupação das margens do arroio por moradias irregulares resulta no despejo direto de efluentes domésticos e resíduos sólidos nas águas.

Os valores de vazão medidos neste estudo são compreendidos entre 0,01 m³/s e 0,76 m³/s, caracterizando uma situação de *déficit* hídrico e menor capacidade de diluição dos poluentes.

Com relação aos nutrientes, verificou-se que o fósforo total encontra-se acima dos limites do CONAMA 20/86 para as Classes 1, 2 e 3, enquanto o nitrato apresenta valores abaixo dos limites estabelecidos por lei. No ponto S6, a jusante da saída dos efluentes da REFAP, o fósforo total apresenta concentração acima de 50% dos limites. Os fluxos específicos do fósforo total são inferiores aos fluxos específicos de nitrato até o ponto S5, quando há uma inversão da tendência e se tornam maiores em fósforo. Salienta-se que a montante do ponto S4 ocorre a influência do Aterro Sanitário Santa Tecla. Observa-se que a diminuição dos fluxos específicos de nitrato pode ser explicada por um consumo preferencial de oxigênio pela presença de carga orgânica (esgoto) proveniente de áreas intensamente urbanizadas dos municípios de Sapucaia do Sul, Esteio e Canoas.

Apesar do comportamento variável da sílica ao longo do arroio, apenas os pontos S3 e S5 encontram-se com concentrações acima dos valores médios quando comparados com os rios tropicais (13 ± 4 mg/L). Todos os valores

de concentração de ferro e alumínio apresentam-se acima dos limites do CONAMA 20/86 para Classes 1 e 2. Os valores de fluxos específicos do ferro no arroio são praticamente constantes, enquanto que os fluxos específicos do alumínio apresentam-se variáveis de montante a jusante.

As concentrações de metais nas águas fluviais apresentam valores sistematicamente inferiores aqueles estabelecidos pelos limites de classes de uso das águas pelo CONAMA 20/86. Os fluxos específicos de metais indicam uma tendência de redução em direção à foz.

Os incrementos de fluxo dos elementos maiores e elementos-traço Si, Al, Ni, Cu, Cd, V e Cr no segmento A tem origem natural, enquanto que para o Fe e Zn a maior participação é da componente antrópica (97% e 90%).

No segmento B as cargas naturais e antrópicas são atenuadas para todos os metais pela baixa declividade da área da bacia de drenagem do arroio, por mudanças na largura da calha, pela conseqüente redução de energia hidrológica e, principalmente pela diluição. No segmento C observam-se incrementos naturais positivos de Al, Zn, Ni e Cu, e incremento antrópico negativo de Fe, Cd, V e Cr indicando retirada das cargas, seja por processos de sedimentação, seja por diluição. No segmento D as componentes antrópica e natural para os elementos Zn, Ni, Cu, Cd, V e Cr não são significativas. Neste segmento, o Fe apresenta componentes antrópica e natural significativas, enquanto que o Al apresenta incrementos antrópicos negativos. O segmento E apresenta incrementos negativos para o Fe, Zn, Cu, Al e Cr indicando retirada das cargas poluentes por processos de sedimentação. Exclui-se a retirada destas cargas por processos de diluição visto que houve redução na vazão. Os metais Ni, Cd e V são exportados para o Rio dos Sinos, pois apresentam incrementos de fluxos antrópicos positivos.

Verificou-se que há predominância da fração areia nos sedimentos desde as nascentes até o ponto S6 e fração finos (silte + argila) no ponto S7. Os teores de matéria orgânica nos sedimentos do curso superior do Arroio Sapucaia são de origem orgânica enquanto que nos cursos médio e inferior são de origem antrópica.

Foram identificados quartzo, feldspato, caolinita e pequenas quantidades de illita, goethita e magnetita nas frações $F < 62\mu\text{m}$ e da $FF < 2\mu\text{m}$ dos sedimentos. A composição química, apresentada sob a forma de óxidos na fração $< 62\mu\text{m}$ dos sedimentos superficiais de fundo do Arroio Sapucaia mostrou que, de uma maneira geral o P_2O_5 tem um acréscimo de montante para jusante, com exceção do ponto S1. O teor de SiO_2 nos sedimentos tem o mesmo comportamento das concentrações de sílica na água e os teores de Fe_2O_3 são mais elevados no curso superior do que nos cursos médio e inferior do arroio. Entretanto o Al_2O_3 apresenta teores semelhantes ao longo do arroio desde montante a jusante.

Com relação às concentrações de elementos-traço nos sedimentos superficiais, o Zn, Ni, V e Cu apresentam o mesmo comportamento mostrando concentrações superiores aos do ponto S1 (nascente). Verificou-se também que houve um enriquecimento de Zn e Ni ao longo do arroio, com concentrações mais altas no curso inferior.

Quando se comparam as concentrações dos elementos-traço nos sedimentos das nascentes com os valores do folhelho padrão e valores médios mundiais, verificou-se que o Zn, Ni, Cu e Cd apresentam valores abaixo das concentrações no folhelho padrão e também abaixo dos valores médios mundiais para sedimentos. No entanto o V apresenta concentrações acima dos valores médios do folhelho padrão e abaixo dos valores médios mundiais. Já as concentrações de Pb nos sedimentos do Arroio Sapucaia estão acima dos valores médios para o folhelho padrão bem como da concentração média mundial de sedimentos. Todavia os valores encontrados para o arroio Sapucaia estão bem abaixo da faixa de concentração considerada pela EPA para sedimentos moderadamente poluídos, de 90-200 mg/kg

O cálculo do fator de contaminação, com base no nível de base natural dos sedimentos analisados mostrou que houve enriquecimento de Zn, Ni, Cu e V a partir do ponto S3, ou seja, a partir do curso médio do arroio, porém os sedimentos apresentam-se mais enriquecidos nestes metais a partir do ponto S6, à jusante da entrada dos efluentes da REFAP.

Ainda na análise dos sedimentos, quando se calculou o índice de geoacumulação com base nos dados do folhelho padrão, verificou-se que os sedimentos do Arroio Sapucaia são pouco a moderadamente poluídos para os metais analisados.

Considerando que as informações levantadas demonstram incrementos antrópicos significativos para os nutrientes e metais nos cursos médio e inferior do arroio, sugere-se o monitoramento da qualidade das águas e sedimentos do Arroio Sapucaia, em pontos específicos de entrada das cargas contaminantes mais expressivas (P, Fe, Ni, Zn, V e Cu), juntamente com os parâmetros de rotina e outros que possam ocorrer.

A análise de sedimentos constitui uma ferramenta útil para diagnóstico das condições prevalentes no ambiente aquático, uma vez que este compartimento pode reter os poluentes, sendo particularmente importante na identificação de possíveis fontes pontuais de contaminação. Sua análise não requer amostragens de alta frequência (semanal, mensal) e, segundo Laybauer (1998), a variação sazonal não é tão significativa. O monitoramento dos elementos-traço em sedimentos fluviais deverá contemplar também a fração lábil, uma vez que esta fração contém os metais pesados de origem antropogênica potencialmente disponíveis.

A determinação dos metais fracamente ligados aos sedimentos e material particulado em suspensão nas águas também pode ser utilizada para uma avaliação de risco à saúde humana, fornecendo informações a respeito da biodisponibilidade destes poluentes para a biota.

Por fim, trabalhos de diagnóstico e monitoramento ambientais são importantes instrumentos para identificação de problemas ambientais provocados pela intervenção humana, para o rastreamento de suas principais fontes e como subsídio para a intervenção por parte dos órgãos ambientais municipais e estaduais em caso de contaminação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 12.772/1992: Água - Determinação de fósforo**. Método de ensaio. 9 p.
- ALLEN, S.E. 1989. **Chemical analysis of ecological materials**. 2° ed. London: Blackwell Scientific Publications, 368 p.
- ALVES, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobrás. **Bol. Geoc. Petrobrás**, **1(2)**:157-175.
- ANDREIS, R.R., LAVINA, E.L. & PAIM, P.S.G. 1984. Geologia da folha de São Leopoldo – RS. In: BARBERENA, M.C. (coord.). **Geologia dos Recursos Minerais do Sul do Brasil, sub-projeto V: Mapeamento Geológico, Estratigrafia, Recursos Minerais e Paleontologia do Permiano Superior e Triássico do Rio Grande do Sul, 2**, Mapeamento Geológico. Relatório Final, Mapa n.9, p.36-42.
- ANSARI, A.A.; SINGH, I.B.; TOBSHALL, H.J. 2000. Importance of geomorphology and sedimentation processes for metal dispersion in sediments and soils of the Ganga Plain: identification of geochemical domains. **Chemical Geology** **162**: 245-266.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1995. **Standart Method for the Examination of Water and Wastewater**. Washington. 1298 p.
- ASTM–AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1996. Standart test method for silica in water. **Annual Book of Standarts: Water, v.11.04**, p.55-58.
- BACHI, F.A .; BARBOSA, E.G.; TOLDO Jr., E.E. 1998. Estudo da sedimentação do Guaíba. **Revista ECOS**, **17**.
- BAISCH, P.R. 1994. **Les oligo-elements metalliques du systeme fluvio-lagunaire dos Patos (Bresil) - Flux et Devenir**. Tese de Doutorado em Geologia Marinha, L'Université de Bordeaux I. France. 230 p.
- BAISCH, P.R. 1998. Chemistry and distribution of trace elements in the Patos lagon, South Brazil. In: WASSERMAN, J.C., SILVA-FILHO, E.V., VILLAS-BOAS, R. (Eds) **Environmental geochemistry in the tropics**. Springer-Verlag Berlin, Lectures Notes in Eath Sciences 72, p.97-126.
- BERNER, E.K. & BERNER, R.A.R. 1987. **Global water cycle**. Geochemistry and environmental. New Jersey, Prentice Hall. 397p.

- BIDONE, E.D. & CASTILHOS, Z.C. 1993. **Avaliação de risco e gestão em poluição ambiental** (Notas de Aula). Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, UFF. Niterói, RJ. 173 p.
- BIDONE, E.D. 1992. **Geoquímica dos processos supergênicos** (Notas de Aula). Niterói. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, UFF. 60 p.
- BIDONE, E.D. 1996. **Abordagem geoquímica em estudos de gestão ambiental** (Notas de Aula). Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS. Porto Alegre, RS. 75 p.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. 1980. **X ray diffraction procedures for clay mineral identification**. Mineralogical Society, London. p. 305-359.
- CEPEMAR – Engenharia Meio Ambiente e Energia. 1998. **Ampliação da REFAP – Relatório de Impacto Ambiental Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP**. Relatório Técnico. 171 p.
- CETESB- Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 1988. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo. 150 p.
- CETESB- Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 1989. Programa Nacional de Controle da Poluição – PRONACOP. **Diagnóstico do Estado do Rio Grande do Sul, vol. I – Poluição Industrial**. Relatório Final. São Paulo. 303 p.
- CETESB- Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 1993. **Resíduos sólidos industriais**. São Paulo. 2º ed. 233p.
- COIMBRA, R.M.; FERREIRA, L.C.H.; DEWES, R.; MARQUES, J.L.; ÁVILA, F.A.; CASTRO, C.A.S. 1988. **Mecânica de correntes do Guaíba: relatório síntese**. DNAEE e CPRM. Porto Alegre, RS. 61 p.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1992. **Resoluções CONAMA: 1984 A 1991**. Brasília. 4ºed. 245 p.
- CORDANI, U.G. & VANDOROS, P. 1967. Basaltic rocks of the Paraná basin. In: Bigarella, J.J., Becker, R.D., Pinto, J.D. (Eds). **Problems in Brazilian Gondwana geology**. Curitiba, Imprensa da Universidade do Paraná. p. 207-231.
- CORSON, W.H. 1995. **MANUAL GLOBAL DE ECOLOGIA: O que você pode fazer a respeito da crise do meio ambiente**. São Paulo. Ed. Augustus. 413p.
- DMAE/CORSAN. 1983. **Projeto Rio Guaíba: Relatório Técnico preliminar**. Relatório Interno. Porto Alegre, RS. 179 p.
- DREVER, J.I. 1982. **The geochemistry of natural waters**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall. 388 p.

- ESTEVES, F. de A. 1988. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência/ FINEP. 575 p.
- FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. 1983. **Métodos de determinação de metais em água**. Porto Alegre.
- FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. 1991. **Diagnóstico da poluição Industrial e Doméstica da Bacia Hidrográfica do Guaíba**. Relatório.
- FILL, H.D. 1987. Informações hidrológicas. In: Barth, F.T.; Pompeu, C.T.; Fill, H.D.; Tucci, C.E.M.; Kelman, J. & Braga Jr., B.P.F. **Modelos para gerenciamento de recursos hídricos**. São Paulo. Coleção ABRH v. 1, p. 95-210.
- FORMOSO, M.L.L.; TRECASSES, J.J.; DUTRA, C.V. & GOMES, C.B. (coord.) 1984. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo, Editora Edgard Blücher. 218 p.
- FORSTECUE, J.A.1980. Environment geochemistry: A holistic approach. In: BILLINGS, W.D., GOLLEY, F., LANGE, O., OLSON, J.S. (Eds.). **Ecological Studies 35**, New York, Springer-Verlag. 374p.
- FÖRSTNER, U. & SCHOER, J. 1984. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In: IAEA – TECDOC – 302. **Sediments and Pollution in Waterways**. Viena: IAEA, p.137-158.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. 1981. **Metal Pollution in the aquatic environment**. Berlin, Springer-Verlag, 486 p.
- FÖRSTNER, U. 1989. Environment impact. In: Bhattacharji, S.; Fridman, G.M.; Neugebauer, H.J., **Contaminated sediments**. Berlin, Springer-Verlag, Lecture Notes in Earth Sciences, 21 Berlin, Springer-Verlag, p.1-157.
- GIBBS, R.J. 1965. Error due to segregation in quantitative clay mineral. X ray diffraction mounting technique. **The American Mineralogist**, **50**: 741-751.
- GOLTERMAN, H. L., CAYNO, R. S., OHNSTAD, M. A. M. 1978. **Methods for physical and chemical analysis of freshwater**. IBP Handbook, n. 8., 2º ed., Oxford Blacwell Sci. Publ.
- GUERRA, A.J.T., SILVA, A.S. da, BOTELHO, R.G.M. 1999a. **Erosão e conservação dos solos: conceitos, temas e aplicações**. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 340 p.
- GUERRA, T. 2000. **Estudo da Contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na avaliação econômico-ambiental da mineração de carvão na região do Baixo Jacuí, Rio grande do Sul, Brasil**. Niterói, RJ. 257p. Tese de Doutorado em Geoquímica Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.

- GUERRA, T.; PEDROZO, C.; ARENZON, A.; HARTZ, S. M.; HASENACK, H.; CAON, J. E. M. de A.; PORTELA, C. M. S.; GUNTZEL, C. E.; BECKER, F. G.; SPANEMBERG, G.; MENDES, I. L. V.; ZANCAN F., L. C.; MONTEIRO, N. J. C.; PADILHA, R. S.; BORDIM, A. G.; REBELLO, A.; OLIVEIRA, E.; PULGATI, F. H.; STANKIEVICH, F. J.; MACIEL, J. B. R.; CARVALHO, J. M. M.; TUCHTENHAGEN, L.; CASAREGGIO J., L. R.; MACEDO, M. A.; DENICOL, M. R.; PULGATI, M. H.; ZAVALIK, M. T.; BAGINSKI, M.; CASTRO, N. de; PIMENTEL, P.; GINAR, R.; BUSIN, R. & OLIVEIRA, W. T. F. 1999b. **Avaliação ambiental da microbacia do Arroio Sapucaia, RS**. Relatório do Curso Técnico em Controle e Monitoramento Ambiental. Porto Alegre, Centro de Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- HÅKANSON, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. **Water Research**, **14**: 975-1001.
- HATJE, V. 1996. **Contaminação por metais pesados no Rio dos Sinos - RS: Uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa**. Niterói, RJ. 101p. Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- HATJE, V.; BIDONE, E.D. & MADDOCK, J.L. 1998. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos River, Rio Grande do Sul State, South Brazil. **Environmental Technology**, **19**: 483-487.
- HOROWITZ, A.J., RINELLA, F.A., LAMOTHE, P., MILLER, T.L., EDWARDS, T.K., ROCHE, R.I. & RICKET, D.A. (1990) - Variations in suspended sediment and associates trace elements concentrations in selected riverine cross sections. **Environ. Sci. Technol.** **24**: 1313-1320.
- HUH, Y.; TSOI, M.Y.; ZAITSEV, A. & EDMOND, J.M. 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: I- Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. **Geochim. et Cosmochim. Acta** **62** (10): 1657-1676.
- IBAMA. 1995. **Gerenciamento da Bacia Hidrográfica: aspectos conceituais e metodologias**. IBAMA/DIRPED/DEDIC/DITEC, Brasília, 170 p.
- IBGE - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1986. Levantamento dos recursos naturais. **Projeto RADAMBRASIL**, vol. 33. Rio de Janeiro. 796 p.
- JACKSON, M.L. 1975. Soil Chemical analysis advanced course. Madison, 2º ed. 895p. (editado pelo autor).
- KIANG, C.H.; MALAGUTTI F⁰, W.; BRAGA, A.C.O.; DOURADO, J.C.; CORTEZ, A.T.; SCHIOZER, D.; ELIS, V.R.; VIDAL, A.C. & PEDE, M.A.Z.. 1998. **Diagnóstico do lençol freático da Refinaria Alberto Pasqualini-REFAP**. Relatório da FUNDUNESP - Fundação para o Desenvolvimento da UNESP. São Paulo. 90p.
- LANNA, A.E. 1993. Gerenciamento de Bacia Hidrográfica: conceitos, princípios e aplicações ao Brasil. **Recursos Hídricos**, **29**, Porto Alegre: IPH/UFRGS, 72 p.

- LAYBAUER, L. 1995. **Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas do Camaquã, RS.** Porto Alegre. 164p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LAYBAUER, L. 1998. Importância da caracterização do sedimento de fundo em diagnósticos ambientais de ecossistemas aquáticos: uma proposta metodológica. In: II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 1998, Porto Alegre, RS. **Anais...**Porto Alegre, p. 510-515.
- MALO, B.A. 1987. Partial extraction of metals aquatic sediments. **Environmental Science & Technology** 11 (3): 277-282.
- METROPLAN – Fundação para o Planejamento e Desenvolvimento da Região Metropolitana de Porto Alegre. 2001. **Caracterização da sub-bacia hidrográfica do Arroio Sapucaia.** Relatório do Programa Integrado de Recuperação de Áreas Degradadas, Porto Alegre, RS.
- MILANI, E.J. 1997. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-oriental.** Porto Alegre, 2v. Tese de Doutorado em Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande Sul.
- MIZUSAKI, A.M.P. 1992. **Comportamento do Rb e Sr em sedimentos recentes: Implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares.** São Paulo, 140p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP.
- MÜLLER, G. 1979. Schwermetallen in den Sedimenten des Rheins. **Veranderrugen seit, Umschau, 79:** 778 - 783.
- NUNES, N. 1998. Convênio entre municípios da região metropolitana viabiliza instalação de aterro sanitário coletivo em Gravataí. **Revista ECOS, 13,** p.24-26.
- ODUM, E. P. 1971. **Environment, Power and Society.** New York, John Wiley & Sons. 331 p.
- OHLWEILER, O.A. 1968. **Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica.** v.4. Ed. da Universidade de Brasília. 1113p.
- ORTIZ, L.S. 1999. **Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil.** Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 111 p.
- PAIS, I & JONES Jr., J.B. 1997. **The handbook of trace elements.** Boca Ranton, Florida, St. Lucie Press. 223p.

- PEDROZO, C. da S. 1995. **Biomonitoramento do efluente final líquido da Refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS, através de testes de toxicidade com *Daphnia similis*, Claus, 1879 (Cladocera: Crustacea)**. Porto Alegre, 77p. Dissertação de Mestrado em Zoologia, Instituto de Biociências, Pontifícia Universidade Católica.
- PERKIN-ELMER. 1982. **Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy**. 332 p.
- PORTARIA Nº 36, de 19 de janeiro de 1990 - Ministério da Saúde. **Estabelece normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano**. 11p.
- PRÓ-GUAÍBA – Programa para o Desenvolvimento Racional, Recuperação e Gerenciamento Ambiental da Bacia Hidrográfica do Guaíba. 1998. **Baía de todas as águas: Preservação e gerenciamento ambiental na Bacia Hidrográfica do Guaíba**. Porto Alegre, Secretaria da Coordenação e Planejamento do Estado do Rio Grande do Sul, Secretaria Executiva do Pró-Guaíba, 112 p.
- RAMGRAB, G.E., WILDNER, W. & CAMOZZATO, E. 1997. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Porto Alegre. Folha SH.22-Y-B. Estado do Rio Grande do Sul**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). 140p.
- RANTATARO, J. 1996. Antropogenic impact on recent sediment in Jätkäsaari harbour basin, Helsinki, Finland: A comparison with the geochemistry of unpolluted glacial clay. In: **Report of Investigation 134**, Geological Survey of Finland, Expoo 1996. 47p.
- REBOUÇAS, A. C. 1994. Água e desenvolvimento econômico. *In: Águas, Seminário - Mananciais e usos, Saneamento e Saúde, Política e Legislação*. Sec. Mun. Meio Ambiente, Salvador, p. 23-52.
- RODRIGUES, M.L.K. 1997. **Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica do Rio Caí**. Porto Alegre. 124p. Dissertação de Mestrado em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SALOMONS, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, 52: 5-23.
- SANTOS, P. de S. 1975. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo, Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo. 340p.
- SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMAZI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F. & NOGUEIRA, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, RS, **Anais...** SBG v.1, p.41-65.

- SHEPARD, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratio. **J. Sediment. Petrol.**, **24**: 151-158.
- SPANEMBERG, G. da S. 1999. **Estimativa das concentrações e fluxos de metais pesados de origem antrópica no rio dos Sinos, RS, como suporte à avaliação do incremento potencial de risco toxicológico à saúde humana**. Porto Alegre, 131p. Dissertação de Mestrado em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- STRECK, C. D'A. 2001. **Estudo da qualidade das águas superficiais e estimativa dos fluxos de elementos-traço na região de Candiota, RS**. Porto Alegre, 132 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Pontifícia Universidade Católica.
- SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo. 317p.
- TCHOBANOGLIOUS, G. & SCHROEDER, E.D. 1987. **Water quality: characteristics, modelling, modification**. Chicago, Addison- Wesley. 768p.
- TEIXEIRA, J. & FYFE, W. 1994. Notas preliminares sobre a toxidez potencial dos sedimentos do leito do Ribeirão Claro e da cinza hospitalar, por metais pesados, em Rio Claro - SP. **Geociências, São Paulo**, **13**(1): 243-261.
- TRAVASSOS, M.P. & BIDONE, E.D. 1995. Avaliação da contaminação por metais pesados na bacia do Rio Caí - RS através de uma análise dinâmica. In: Santana, R. (Ed.). **Desenvolvimento Sustentável dos recursos hídricos**. Rio de Janeiro, RJ: ABRH Publicações 1 (3): 205-211.
- TRAVASSOS, M.P. 1994. **Gestão em poluição ambiental: Caso da poluição por metais pesados no rio Caí – RS**. Niterói, RJ. 204p. Dissertação de Mestrado em Geoquímica. Universidade Federal Fluminense.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bull. Geol. Soc. American**, 72: 175-192.
- VIERO, A. P. & ROISENBERG, A. 1992. Evolução magmática de uma intrusão mesozóica de olivina gabro, em Gravataí, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, 1992, São Paulo. **Anais...São Paulo, SBG**. p.450-451.
- VON SPERLING, M. 1996. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v.1. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 243 p.
- WARD, R.C. & LOFTIS, J.C. 1983. Incorporating the stochastic nature of water quality into management. In: **Journal of WPCF**, **55** (4): 408-414.
- WARTCHOW, D. 1994. **Aspectos de Planejamento da Infra-estrutura e do Saneamento Urbano nas cidades brasileiras**. Sec. Mun. Meio Ambiente, Salvador, p. 155-168.

ZELTZER, F., PAULA, C. de C. & NOWATZKI, C.H. 1992. Mapa Geológico da Folha de São Leopoldo – RS. In: **Acta Geológica Leopoldensia**: Estudos Tecnológicos, Série Mapas n.1, São Leopoldo, p. 3-14.