

CAPÍTULO 19

APLICAÇÕES DE SULFATO DE COBRE NO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, SP: DISTRIBUIÇÃO NO MEIO E EFEITOS SOBRE A COMUNIDADE PLANCTÔNICA

Frederico G. de Souza Beghelli¹, André Henrique Rosa¹, Paula Yuri Nishimura², Patrícia do Amaral Meirinho², Bruna F. Leonardi¹, Fábio Sicca Guiduce¹, Julio Cesar Lopez-Doval², Marcelo Pompêo² & Viviane Moschini-Carlos¹

1 - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Sorocaba, Sorocaba, Brasil. 2- Departamento de Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
E-mail: fred_sb@hotmail.com

RESUMO

Dentre os problemas reportados para a manutenção da qualidade de ambientes aquáticos e da água para abastecimento, a eutrofização artificial é um dos mais recorrentes e preocupantes devido a múltiplos fatores, inclusive pelo risco de proliferação de cianobactérias produtoras de toxinas. Uma prática comum de manejo para se evitar o crescimento descontrolado do fitoplâncton é a utilização de algicidas, dentre outros o sulfato de cobre. Tais aplicações são recorrentes em reservatórios paulistas, dentre os quais o reservatório Guarapiranga com potenciais efeitos adversos como contaminação dos sedimentos, águas e biota e alterações nas comunidades. O presente estudo verificou a distribuição do cobre nas águas e sedimentos do reservatório Guarapiranga e sua interação com variáveis físico-químicas e comunidades planctônicas. Foram detectados valores elevados de cobre nas águas e nos sedimentos com uma distribuição espacial marcada. Além disso, foram observados efeitos adversos sobre as comunidades zooplânctônica e fitoplânctônica com alterações em sua estrutura e composição. Recomenda-se o estudo de formas alternativas de se combater o crescimento do fitoplâncton no reservatório e, principalmente, a tomada de medidas que atuem na redução das causas da eutrofização.

1 INTRODUÇÃO

Como ambientes artificiais, os reservatórios exibem características próprias a sua condição que pode ser teoricamente definida como intermediária a de rios – que é a original – e a de lagos. Esta situação pode resultar na compartimentalização do reservatório que, a princípio, pode ser dividido em duas ou três zonas, conforme influências a montante, ocorrendo a progressiva alteração de condições de um ambiente lótico para lêntico, exibindo um gradiente na turbulência, taxa de sedimentação, extensão da zona eufótica, oxigenação – especialmente do fundo – composição dos sedimentos e concentração de nutrientes (THORNTON et al., 1982; KARMAKAR et al., 2011).

Dado as interações entre a biota e os fatores abióticos no ambiente, as diferentes comunidades respondem a estes gradientes frequentemente exibindo estrutura e composição características de cada compartimento (VANÍ KOVÁ et al. 2010; RYCHTECKY; ZNACHOR, 2011; BEGHELLI et al., 2012; 2014a). Mas a situação real torna-se mais complexa, pois este gradiente pode ser alterado de forma mais ou menos permanente quando o reservatório é receptor de múltiplos rios e córregos ou ainda de outros reservatórios. Além disso, é de grande importância a operação da barragem que controla não somente o fluxo dentro do reservatório, mas também a altura da tomada de água na zona mais a jusante (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008; RIGOSI; RUESA, 2012; SMOLAR-ZVANUT; MIKOS, 2014).

Um dos principais problemas relatados no Brasil e no mundo em ambientes aquáticos continentais é a eutrofização acelerada das águas, especialmente em reservatórios, que ocorre devido a uma somatória de fatores sendo os principais a entrada de fertilizantes utilizados em culturas ao longo das bacias hidrográficas, o enriquecimento orgânico por material lixiviado de áreas de pastagem e o despejo de efluentes domésticos e industriais, ricos em nitrogênio e fósforo.

Este aporte excessivo de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, leva a um rápido aumento na abundância do fitoplâncton reduzindo a penetração da luz na coluna da água e promovendo a morte dos organismos mais sensíveis (CORRELL, 1998; DANIEL, SHARPLEY; LEMUNYON, 1998; FONTANA et al., 2014; QUIRÓS et al., 2006; KHAN et al., 2014).

O processo gera duas consequências imediatas: a alteração da comunidade fitoplanctônica que passa a ser dominada por espécies mais resistentes e com vantagens adaptativas sob tais condições (O'NEIL et al., 2012; PADISÁK; REYNOLDS, 1998) e o acúmulo de matéria orgânica – proveniente da morte deste grande número de algas (ZIMMERMAN; CANUEL, 2000).

A maior disponibilidade de matéria morta favorece a rápida proliferação de bactérias aeróbicas que acabam por consumir grande quantidade de oxigênio, provocando a depleção do gás. Como consequência, pode ocorrer grande mortalidade de organismos aeróbios, como peixes (ESCOBAR et al., 2013), além da produção de mau cheiro resultante das atividades de decomposição anaeróbia (MÜZZINO LU et al., 2000) bem como a possibilidade de produção de gosto ruim na água como consequência da produção de compostos orgânicos como geosmina e 2-metilisborneol produzidos por diferentes grupos de organismos associados às condições de eutrofização (PARINET; RODRIGUEZ; SÉRODES, 2010). Outra consequência de grande relevância é a proliferação de cianobactérias potencialmente tóxicas (CODD, 2000).

Diante dos prejuízos ecológicos, sociais e econômicos que a eutrofização pode acarretar (PRETTY et al., 2003), órgãos ambientais e as empresas distribuidoras de água trabalham monitorando as concentrações de clorofila-a nas águas e muitas vezes utilizam algicidas para controlar a proliferação do fitoplâncton (CETESB, 2011; 2012), largamente ainda em uso no Brasil. No país é comum a aplicação de sulfato de cobre pentahidratado por ser de baixo custo e apresentar rápida resposta. Porém, o Cu é um elemento essencial aos seres vivos em baixas concentrações, mas que tende a provocar danos em concentrações elevadas (WHO, 2004).

Aplicações periódicas podem gerar uma série de efeitos adversos tais como acúmulo de grandes concentrações nos sedimentos (ARSLAN et al., 2010) com potencial de contaminação das águas (ATKINSON; JOLLEY; SIMPSON, 2007), alteração na composição e abundância de diferentes comunidades (HAVENS, 1994; LE JEUNE et al., 2006; SANTORO et al., 2009) e bioacumulação (CHIBA et al., 2011; YOUSAFZAI et al., 2011).

As aplicações tendem a se tornar pouco efetivas ao longo do tempo devido às alterações provocadas na estrutura das comunidades fitoplanctônicas e seleção artificial de cianobactérias resistentes ao tratamento, implicando na necessidade de concentrações cada vez maiores para um tratamento progressivamente menos eficaz (GARCÍA-VILLADA et al., 2004).

Em relação à ingestão por humanos, o limite para Cu dissolvido é de $0,009 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para corpos d'água classes I e II e de $0,013$ para classe III (Resolução CONAMA 357/2005). A Organização Mundial de Saúde (OMS) e o Ministério da Saúde (Portaria MS nº 2914/11) não recomendam ingestão de água com concentrações superiores a $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ observado o limite máximo de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por dia (WHO, 2004). Ainda segundo a OMS, dentre os efeitos agudos observados estão principalmente problemas gastrintestinais como náuseas, vômitos e diarreia, mas em casos mais graves, hematúria, hemólise intravascular, metahemoglobina, toxicidade hepatocelular, insuficiência renal e oligúria. Porém, estudos mais recentes têm demonstrado maior preocupação com a ingestão de Cu e seus efeitos crônicos relacionando-a ao mal de Alzheimer (BREWER, 2012) e outras disfunções neurológicas. Desta forma, Pal et al. (2014) recomenda rever os níveis de segurança para valores substancialmente inferiores a $0,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Diante do exposto, foram objetivos deste trabalho: determinar as concentrações de Cu dissolvido ou aderido a material particulado em suspensão e sedimento bem como verificar sua distribuição na represa de Guarapiranga (Estado de São Paulo) e sua interação com variáveis físico-químicas. Procurou-se também verificar relações entre as concentrações de Cu e a estrutura das comunidades fitoplanctônica e zooplanctônica.

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 RELEVÂNCIA E CONTEXTO REGIONAL

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é a região metropolitana mais populosa do Brasil (e da América do Sul) com população superior a 19,6 milhões de habitantes, 99% deles vivendo em área urbana ou urbanizada, conforme Censo do ano de 2010 (IBGE, 2010). Está inserida quase na sua totalidade em uma das bacias com menor disponibilidade hídrica por habitante do país, a bacia do Alto Tietê necessitando, portanto, transpor água de outras bacias como a dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (WHATELY; DINIZ, 2007).

Um fator agravante na região é a intensa poluição de seus corpos d'água e mananciais como os rios Tietê (MORTATTI et al., 2013), Pinheiros (ROCHA et al., 2011), Rio Grande (FURLAN, 2013), represas Guarapiranga (FONTANA et al., 2014; POMPEO et al., 2013) e Billings (MOSCHINI-CARLOS et al., 2009).

A Represa de Guarapiranga teve sua construção iniciada em 1906 visando à produção de energia elétrica e regularização da vazão do rio Tietê, além de atividades de recreação. Em 1929 foi inaugurada a primeira adutora na represa que passou a ser a principal fornecedora de água para abastecimento da cidade de São Paulo. Diante de sucessivos episódios de escassez hídrica ela passou a receber água do rio Capivari-Monos em 1963 e em 2000 foi implantado o sistema de transferência das águas do braço Taquaquecetuba, da represa Billings, para a Guarapiranga.

Atualmente o sistema Guarapiranga-Taquaquecetuba é o segundo maior fornecedor de águas para a RMSP com produção média de $14 \text{ m}^3/\text{s}$. A represa ocupa uma área intensamente urbanizada de 630 km^2 sendo responsável pelo abastecimento de cerca de 20% da população da RMSP, o que corresponde a 3,7 milhões de pessoas (SABESP, 2008).

2.2 O USO DE SULFATO DE COBRE NO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA

De acordo com dados da SABESP, publicados pela CETESB (2007; 2008; 2009; 2011; 2012), a represa de Guarapiranga é o manancial paulista que mais recebeu aplicação de algicidas ao longo dos anos. Entre os anos 2010 e 2011, houve aumento de aproximadamente 22 toneladas por

ano nas aplicações de sulfato de cobre (Figura 1). Não houve a publicação destes valores nos relatórios referentes aos anos de 2009, 2012 e 2013.

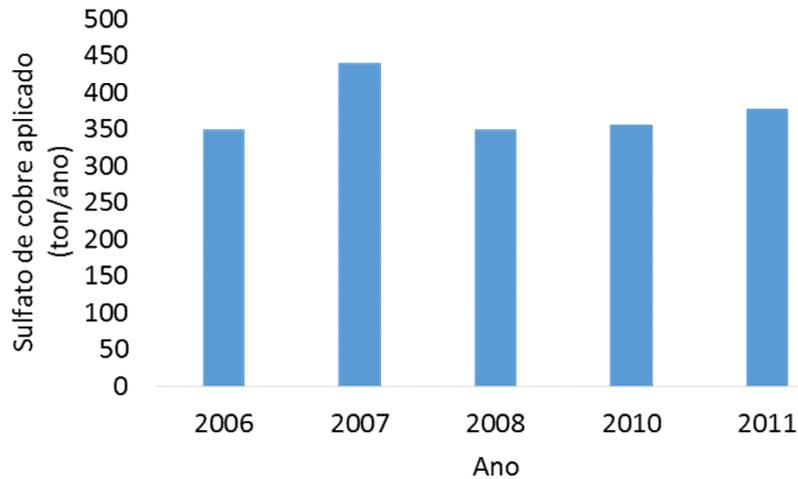


Figura 1: Quantidade de sulfato de cobre aplicado por ano no reservatório de Guarapiranga, SP. Valores estimados a partir dos gráficos publicados em CETESB (2007; 2008; 2009; 2010; 2011).

Observa-se que a despeito de tais aplicações, não há qualquer indicativo de melhora na qualidade das águas da Guarapiranga, tendo ocorrido, inclusive a piora em todos os índices ao longo dos anos. Considerando-se o índice de preservação da vida aquática - IVA, utilizado pela CETESB e que inclui além do estado trófico, a concentração de substâncias tóxicas - cobre, zinco, chumbo, cromo, mercúrio, níquel, cádmio e surfactantes – e variáveis chamadas como essenciais como pH, oxigênio dissolvido e toxicidade, a qualidade variou de regular a péssima (CETESB, 2013).

A CETESB (2013) tem registrado sedimentos com qualidade “péssima” na represa Guarapiranga, onde as concentrações de Cu encontram-se acima dos valores de PEL – “probable effect level” – faixa de concentração em que há grande probabilidade - em geral, acima de 50% - de efeitos tóxicos sobre os organismos (CEQG, 2001). Pompêo et al. (2013) obtiveram valores muito acima de PEL para o sedimento da Guarapiranga corroborando com os dados da CETESB.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras para análises de Cu na água e nos sedimentos bem como leituras *in situ* foram realizadas em outubro de 2010 ao longo do reservatório Guarapiranga em nove pontos amostrais. Para comparação com dados biológicos, os pontos utilizados foram os mesmos utilizados no trabalho de Nishimura et al. (2014): EG1, EG2 e EG3 próximos à entrada do rio Embu-Guaçu; P1 e P3 próximos a entrada do rio Parelheiros; EM próximo a entrada do rio Embu-Mirim; C1 e C2 correspondendo ao corpo central do reservatório e o ponto B, mais próximo a barragem (Figura 2).

Foram realizadas leituras *in situ* das seguintes variáveis: oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica, com sonda YSI modelo 556. As medidas foram tomadas a cada 50 cm. As médias por ponto foram utilizadas nas análises.

Amostras integradas da coluna d’água foram coletadas utilizando-se um tubo de PVC com 3 m x 0,72 cm. A determinação das formas particulada (Cu_{pag}) e dissolvida (Cu_{dag}) de Cu na água deu-se por meio de filtração através de membrana de acetato de celulose com 0,2 μ m de abertura de poro. A digestão ácida para liberação dos metais das amostras de água foi realizada conforme metodologia descrita em APHA (2005).

Com relação ao Cu do sedimento (Cu_{sed}), foram coletadas amostras com uma draga do tipo Ekman de 225 cm², e uma alíquota da parte central foi retirada para as análises. As amostras foram secas em estufa a 40 °C e maceradas. A digestão ácida foi realizada conforme metodologia 3050B

descrita em US-EPA (1996). As leituras foram realizadas em aparelho de ICP-OES (Agilent Technologies 700).

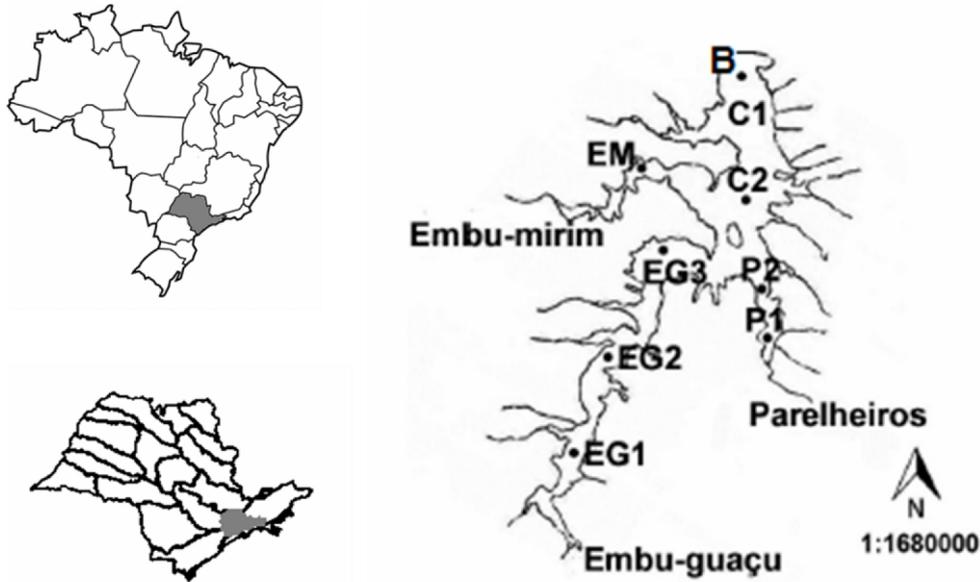


Figura 2: Mapas destacando o Estado de São Paulo a bacia hidrográfica, a qual pertence a represa de Guarapiranga. Na esquerda, mapa da represa com os pontos amostrados, baseado no mapa de Nishimura et al. (2014).

Dados de abundância, abundância relativa, riqueza de espécies e dominância em relação às comunidades zooplânctônica e fitoplânctônica foram obtidos a partir dos dados publicados por Nishimura et al. (2014).

Foram realizadas análises de cluster pelo método de Ward a partir de matrizes de dados abióticos padronizados em escores z e dados bióticos de abundância relativa por espécie de forma a se obterem três dendrogramas: um referente às variáveis abióticas - pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, Cu dissolvido, Cu particulado na água e Cu total do sedimento - um ao zooplâncton e outro ao fitoplâncton. A partir destes dendrogramas foram determinados os grupos mínimos a serem considerados para análises de efeito do Cu sobre as comunidades e entre o metal e variáveis físico-químicas correlacionadas.

A partir de uma matriz de dados abióticos padronizados por meio de escores z por variável, foram realizadas análises de variância (ANOVA) considerando-se os grupos obtidos pela análise de cluster.

A seguir foram realizadas análises de variância (ANOVA) fatorial para verificar a ocorrência de diferenças entre os dois grupos, um a “montante” e outro a “jusante”, em relação às variáveis abióticas. Uma segunda ANOVA, desta vez com design em bloco, foi realizada para testar as relações entre as variáveis preditoras pH, oxigênio dissolvido e profundidade, em função das concentrações de Cu na água e nos sedimentos. Posteriormente foram realizadas análises de regressão linear entre as formas de Cu e as variáveis significativas da análise anterior com o objetivo de identificar como se dão tais relações (LOGAN, 2010).

Com relação ao componente biótico foram calculadas as abundâncias relativas por ponto amostral além de riqueza (número de espécies), dominância de Simpson e densidade de organismos. Com os dados de abundância relativa, foram realizadas análises de componentes principais – uma em relação ao fitoplâncton e outra em relação ao zooplâncton - considerando-se todos os táxons identificados a fim de se obterem as espécies distintivas dos grupos obtidos na análise de cluster.

Foram então verificadas as relações entre as variáveis biológicas e as diferentes formas de Cu no ambiente bem como inter-relações entre as variáveis biológicas por meio de *dotplots*. A partir desta análise prévia, foram realizadas as seguintes análises: ANOVA em bloco quando havia uma

relação não contínua entre as variáveis, mas que demonstrava a distinção entre os dois grupos e análises de regressão linear quando a relação observada era linear.

Os seguintes softwares foram utilizados para as análises: PAST 2.17c, 2013 (HAMMER et al., 2001), R (R CORE TEAM, 2013) e Excel 2013 (MICROSOFT CORPORATION).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando-se a distribuição das diferentes formas de Cu no reservatório e as variáveis físicas e químicas que podem influenciar sua disponibilidade, observa-se que, pelo menos dois grupos são fortemente distintos. Estes grupos correspondem, aproximadamente, à divisão espacial do reservatório em um ambiente mais a montante, representado pelo (EG1, EG2, EG3, P1 e P2), com características mais lóxicas, por estar sob maior influência de rios, e um ambiente mais a jusante, com características mais lênticas (EM, C1, C2 e B) (Figura 3, Abiótico), localizados mais próximos à barragem.

Esta distinção parece se refletir na composição da comunidade zooplancônica onde há ainda a distinção entre as áreas de maior influência de cada rio formador, sendo visível um segundo nível de distinção entre pontos sob influência do rio Embu-Guaçu (EG1, EG2 e EG3) e do córrego Parelheiros (P1 e P2) bem como entre os pontos mais centrais da represa (C1, C2 e B) e o ponto sob influência do rio Embu-Mirim (Figura 3, Zooplâncton).

Já com relação ao fitoplâncton, este mesmo padrão não é observado com exceção do agrupamento entre EG1 e EG2 recorrente nos três dendrogramas indicando a situação particular destes dois pontos (Figura 3, Fitoplâncton).

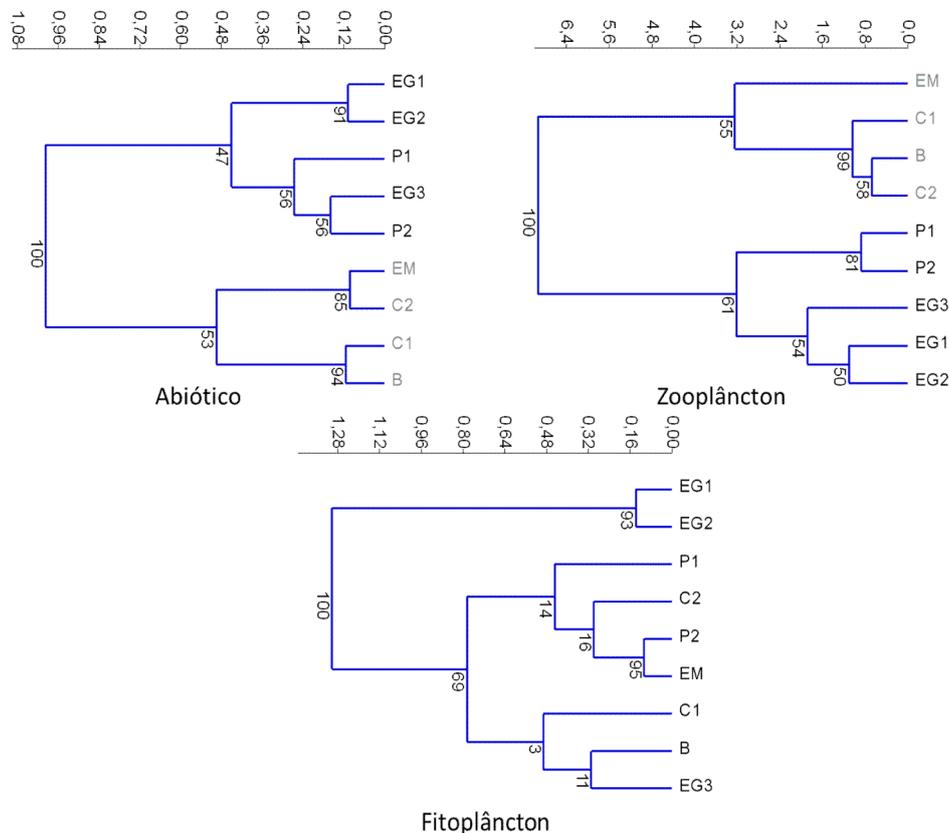


Figura 3: Análises de cluster a partir de dados abióticos padronizados (Cu na água e no sedimento, oxigênio dissolvido, pH e profundidade) e a partir da abundância relativa das diferentes espécies de zooplâncton e fitoplâncton, baseado em Nishimura et al. (2014).

Considerando-se as variáveis oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, extensão da zona eufótica, diferentes formas de nitrogênio e fósforo, Nishimura et al. (2014) delimitaram três grupos distintos ao invés de dois. A principal diferença entre os trabalhos consiste no fato de que o presente visa compreender a distribuição do Cu e sua influência sobre as comunidades de forma que o conjunto de dados abióticos é diferente: no presente estudo foram incluídas as concentrações de Cu na água e nos sedimentos e profundidade não consideradas no estudo de Nishimura. Porém, não foram consideradas variáveis relacionadas a eutrofização e produtividade como nitrogênio, fósforo e clorofila-a.

Com relação à caracterização abiótica, a região denominada aqui como “montante” (EG1, EG2, EG3, P1 e P2) em comparação com a região “jusante” apresentou valores significativamente menores para Cu particulado na água (Cu_{pag} , $p=0,029$) e no sedimento (Cu_{sed} , $p=7,27 \times 10^{-5}$) além de pH ($p=0,004$), oxigênio dissolvido ($p=0,049$) e profundidade ($p=0,046$). Não foi observada diferença significativa em relação ao Cu dissolvido (Cu_{dag} , $p=0,138$).

Apenas um ponto amostral (EG3, grupo “montante” $Cu_{dag} = 0,005\text{mg/L}$) teve concentrações de Cu dissolvido condizentes com os limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005 para corpos d’água classes I e II. Os demais pontos apresentaram concentrações superiores, sendo que o ponto EM possui concentrações acima da estabelecida para classe III, que prevê a necessidade de tratamento avançado das águas em classes inferiores a II para distribuição à população e a destinação das águas das classes III e IV apenas para navegação e harmonia paisagística (Figura 4).

Por outro lado, os valores encontram-se ainda abaixo do limite de 2 mg/L determinado pelo Ministério da Saúde para água potável (portaria MS 2914/11), ressaltando-se, porém, a necessidade de se rever este limite de forma que os valores registrados na região a montante estão acima do que poderia ser considerado seguro à saúde humana considerando-se efeitos crônicos e associações com distúrbios neurológicos (PAL et al., 2014).

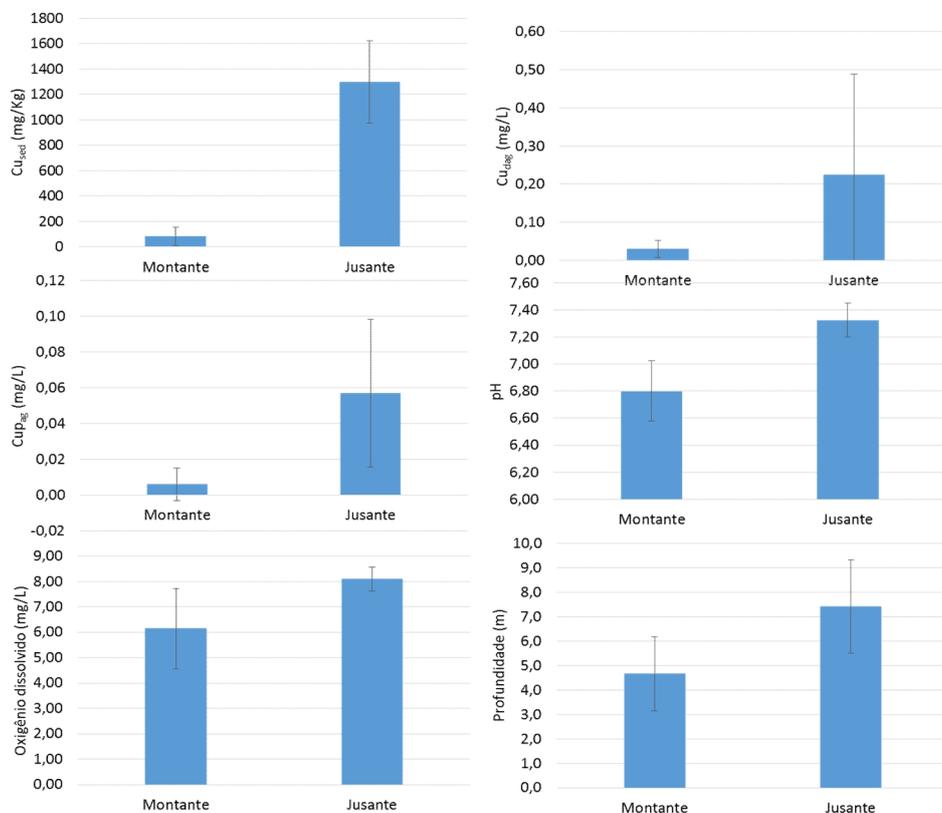


Figura 4: Médias e desvios-padrão das variáveis abióticas considerando-se as regiões “montante” e “jusante” determinadas por análise de cluster.

Considerando-se a variação dos fatores abióticos nos grupos a “montante” e a “jusante”, foram observadas relações significativas entre as formas de Cu particulado e dissolvido na água, mas não com o Cu do sedimento (Tabela 1). A ausência de relação com o Cu do sedimento, provavelmente é reflexo dos seguintes fatores: fluxo d’água, diferenças nas condições que favorecem a sedimentação e acúmulo histórico nos sedimentos frente às condições mais efêmeras das águas. Assim, as concentrações de Cu no sedimento não refletem diretamente nas concentrações da água, mas tornam-se importantes indicadores históricos e de contaminação potencial (VAROL; EN, 2012).

As formas particulada e acumulada nos sedimentos relacionaram-se às variações de pH. Por outro lado, apenas as concentrações de Cu nos sedimentos exibiram correlação com a profundidade e oxigênio (Tabela 1). Estes fatores são geralmente reconhecidos como determinantes da distribuição do Cu no meio (BECK; SAÑUDO-WILHELMY, 2007; MUÑOZ et al., 2012), mas os padrões desta influência no meio ainda não são claros. Erickson et al. (1996) observaram um padrão que corrobora com nossas observações para pH: a pH variando entre 6,53 a 7,40 há um acréscimo nas espécies orgânicas e complexos inorgânicos com o aumento do pH, o que justificaria as relações positivas observadas entre as frações Cu_{sed} e Cu_{pag} havendo consequentemente efeito do pH sobre a toxicidade do Cu.

Já com relação ao oxigênio, Muñoz et al. (2012) destacam a importância da complexação com óxidos na sedimentação do Cu e outros metais sendo, portanto, a oxigenação um fator determinante das concentrações de Cu nos sedimentos.

Regressões lineares puderam ser obtidas a partir das relações entre Cu no sedimento e pH (modelo exponencial, $R^2 = 0,80$) ou profundidade (modelo linear, $R^2 = 0,63$) (Figura 5).

Tabela 1: valores *p* para ANOVA em bloco considerando-se a distribuição das variáveis Cu dissolvido (Cu_{dag}), Cu particulado em suspensão (Cu_{pag}), Cu total nos sedimentos (Cu_{sed}), oxigênio dissolvido (OD), pH e profundidade (Prof) dentro dos grupos “montante” e “jusante”. Os valores destacados indicam relação significativa ($\alpha = 0,05$).

	Cu_{dag}	Cu_{pag}	Cu_{sed}
Cu_{dag}	---	---	---
Cu_{pag}	<u>< 0,01</u>	---	---
Cu_{sed}	0,75	0,46	---
OD	0,33	0,15	<u>< 0,01</u>
pH	0,14	<u>0,03</u>	<u>< 0,01</u>
Prof	0,75	0,46	<u>< 0,01</u>

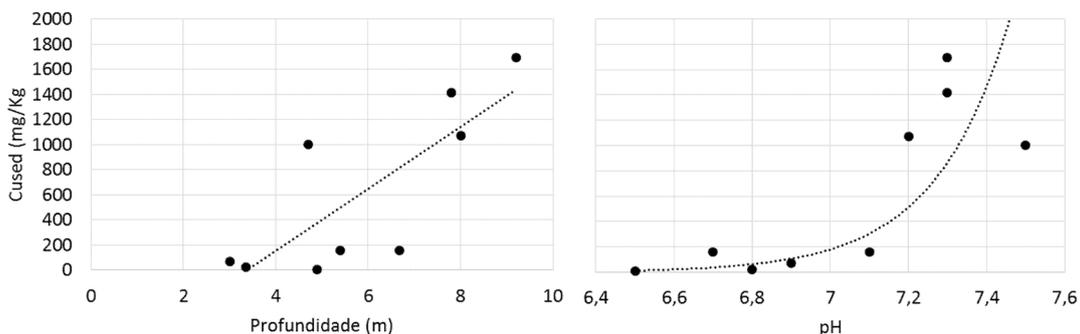


Figura 5: Regressões lineares mostrando as relações do Cu_{sed} com variações de profundidade e pH.

Estas relações sugerem alguns fatores responsáveis pelo acúmulo de Cu nos sedimentos e no material particulado, de forma que condições opostas poderiam contribuir para a ressuspensão do metal que se tornaria mais disponível a valores menores de pH e OD. Tal hipótese corrobora com resultados já documentados em outros trabalhos onde foi registrado um incremento na liberação de

Cu para a coluna d'água em resposta a redução destas variáveis (WEN; ALEN, 1999; ATKINSON; JOLLEY; SIMPSON, 2007).

Além disso, outras variáveis não abordadas neste estudo tendem a afetar a distribuição do Cu e outros metais no meio, conforme registrado nos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro por Da Silva (2013), sendo que o menor tamanho das partículas bem como maiores teores de matéria orgânica favorecem o acúmulo de Cu nos sedimentos (BEGHELLI et al., 2014b).

Apesar de não terem sido abordadas diretamente, tais relações auxiliam a compreender a correlação observada entre Cu nos sedimentos e profundidade dado a tendência de acúmulo de partículas finas e matéria orgânica onde há menor fluxo de água. Ademais, a sazonalidade deve ser considerada, pois foram observadas, anteriormente, alterações significativas em variáveis relacionadas à distribuição do Cu neste estudo como pH e OD (DA SILVA, 2013).

4.1 INTERAÇÕES COM AS COMUNIDADES PLANCTÔNICAS

4.1.1 Fitoplâncton

Com relação ao fitoplâncton, não foram observadas relações significativas entre a abundância relativa dos principais táxons distintivos dos grupos, densidade, riqueza ou dominância, proporção de grupos funcionais e qualquer uma das três formas do Cu no ambiente, porém, foi observada relação positiva entre a proporção de cianobactérias e o teor de Cu nos sedimentos ($p = 0,0027$; Figura 6).

A relação positiva entre proporção de cianobactérias e teor de Cu nos sedimentos indica que as aplicações de sulfato de cobre para redução das populações de cianobactérias devem ser repensadas.

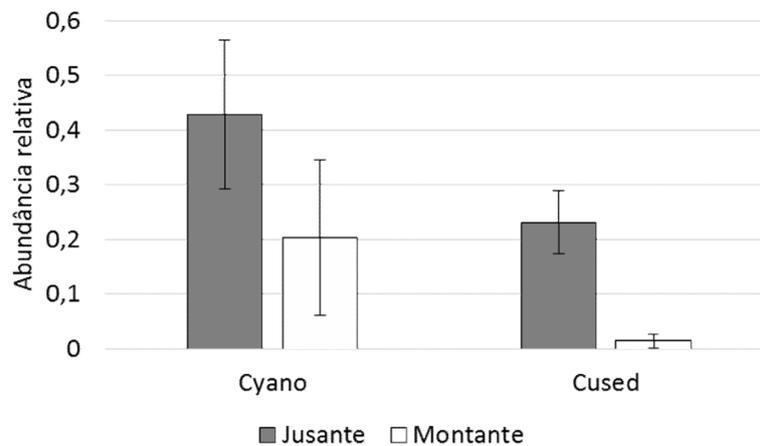


Figura 6: Abundância relativa à abundância total por ponto de cianobactérias (Cyano) e abundância relativa à somatória do Cu nos sedimentos (Cused) registrado nos pontos analisados com respectivos desvios-padrão.

Há duas hipóteses que podem explicar esta situação, sendo que ambas apontam para a necessidade de melhor manejo para controle de cianobactérias: a primeira hipótese seria a de que o tratamento simplesmente não funciona mais ou tem uma eficácia reduzida no ambiente em questão. Esta hipótese é apoiada na ausência de relação entre o fitoplâncton e as formas dissolvidas de Cu observadas e baseia-se nos processos de adaptação da comunidade ante as aplicações periódicas (ROUCO et al., 2014) considerando-se os sedimentos como testemunhos dos lançamentos ao longo do tempo (SHAFIE et al., 2013), mas desconsiderando-se eventuais diferenças na taxa de sedimentação do Cu e sua disponibilidade aos organismos.

A outra hipótese, não excludente da primeira, seria que devido às diferenças espaciais em variáveis como fluxo d'água, composição do sedimento, teor de oxigênio dissolvido e pH, o Cu fica menos tempo disponível nos compartimentos onde há condições favoráveis a adsorção do material a

partículas e sua sedimentação, de forma que a aplicação do algicida atuaria não reduzindo a concentração total de cianobactérias mas, basicamente, favorecendo o seu predomínio nas áreas de sedimentação mais intensa. Apenas o estudo destas variáveis associado às informações contínuas sobre a aplicação de algicidas no reservatório ao longo dos anos poderia confirmar estas hipóteses.

4.1.2 Zooplâncton

Com relação ao zooplâncton, foram observadas relações lineares com as concentrações de Cu em relação aos táxons *Conochilus unicornis* (Rousselet, 1892) e *Brachionus calyciflorus* (Bryce, 1931) bem como em relação ao índice de dominância de Simpson (HAMMER et al., 2001) calculado (Tabela 2, Figura 7).

Tabela 2: Valores de R^2 obtidos pela relação entre os táxons e dominância e as diferentes formas do Cu analisadas. Os valores em negrito estão fora do intervalo de confiança de 95%. $Cu_{\text{agua}} = Cu_{\text{pag}} + Cu_{\text{dag}}$

	<i>C. unicornis</i>	<i>B. calyciflorus</i>	Dominância
Cu_{dag}	0,67	0,21	< 0,01
Cu_{pag}	0,68	0,40	0,12
Cu_{agua}	0,76	0,24	0,01
Cu_{sed}	0,67	0,72	0,66

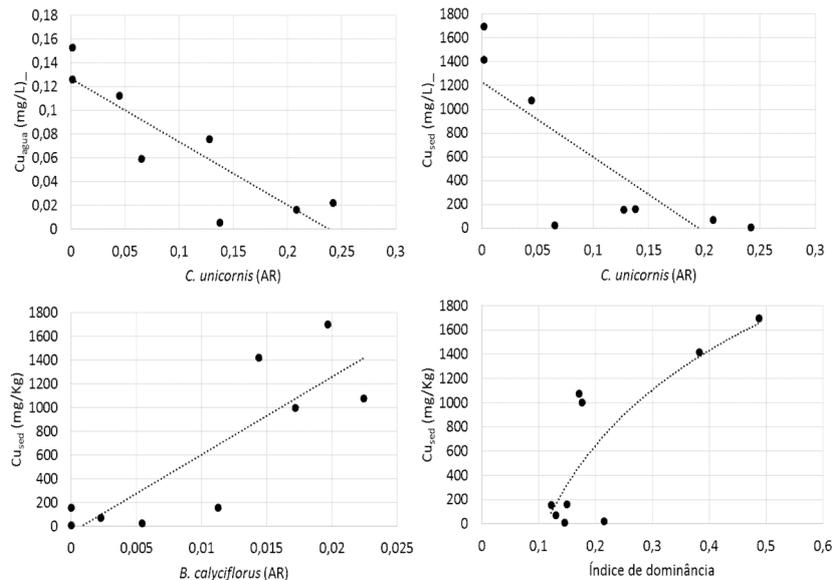


Figura 7: Relações significativas entre abundância relativa (AR) de duas espécies de rotíferos e teores de Cu nos sedimentos (Cu_{sed}) e na água (Cu_{agua}) bem como da dominância em relação ao Cu nos sedimentos.

Estes resultados indicam claramente os efeitos das concentrações de Cu nos diferentes compartimentos do sistema sobre a comunidade zooplanctônica. Há provavelmente efeitos diferenciais de toxicidade e competição com o favorecimento da espécie mais tolerante, no caso, *B. calyciflorus*. Tal inferência baseia-se ainda nas relações negativas observadas entre as duas espécies ($R^2=0,67$, $p=0,007$) e entre a espécie mais afetada pelo Cu – *C. unicornis* – e a dominância ($R^2=0,92$) (Figura 8).

Em geral, concentrações elevadas de Cu na água tendem a reduzir as populações de *B. calyciflorus* (GAMA-FLORES et al., 2007; SARMA, 2000). Porém, há indícios de que concentrações de Cu nos níveis registrados neste estudo possam colaborar para um aumento na população deste rotífero como foi observado no reservatório de Guarapiranga. Gama-Flores et al.

(2007) realizaram ensaios de toxicidade com diferentes concentrações de sulfato de cobre sobre *B. calyciflorus*. Apesar do efeito geral de redução do crescimento populacional, foi observada a tendência oposta nas menores concentrações utilizadas no ensaio: 0,0375 e 0,075 mg·L⁻¹ dado ao efeito estimulante de baixas concentrações de Cu sobre a reprodução destes organismos.

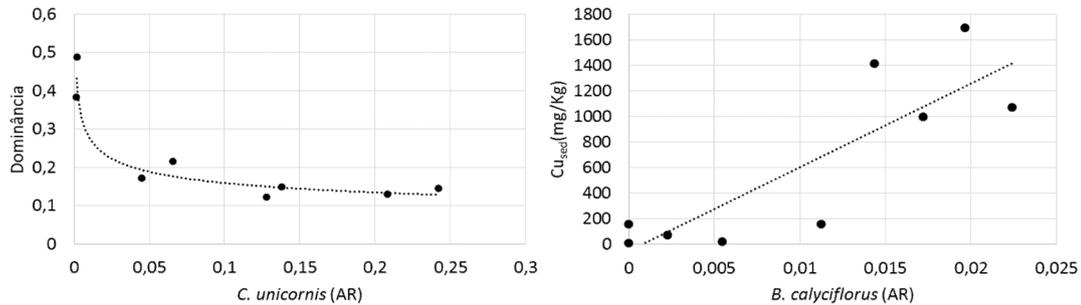


Figura 8: Relações entre dominância e abundância relativa de *C. unicornis* e entre *C. unicornis* e *B. calyciflorus*.

Observa-se ainda que no experimento em questão, ocorreu um rápido incremento da população também nas concentrações mais elevadas nos primeiros dias, apesar do resultado final ser a redução em relação ao controle. Assim sendo, é provável que no presente caso, as aplicações periódicas terminem por apresentar um efeito estimulante para *B. calyciflorus* por agregar dois elementos: exposição curta a concentrações mais elevadas seguida por exposição prolongada às concentrações menores - mas ainda tóxicas além de eventual efeito em relação à competição com espécies mais sensíveis.

Já com relação ao rotífero *C. unicornis* não há estudos que o relacionem diretamente a concentrações de Cu ou metais no meio, sua ocorrência parece estar relacionada aos ambientes menos impactados (HABERMAN; HALDNA, 2014). Nossos dados indicam ser esta uma espécie sensível à contaminação por Cu.

Estes resultados corroboram e complementam o estudo realizado no mesmo reservatório por Da Silva (2013) que realizou ensaios de toxicidade aguda e crônica. O autor registrou toxicidade aguda dos sedimentos sobre *Daphnia similis* em 60% das amostras e efeitos crônicos sobre *Chironomus xanthus* em 40% das amostras tendo atribuído os efeitos tóxicos às elevadas concentrações de Cu registradas com possibilidade de efeitos adicionais por outros poluentes, como Zn e poluentes orgânicos.

5 CONCLUSÕES

O reservatório Guarapiranga possui elevadas concentrações de Cu nas águas e nos sedimentos. Também pode ser observado um padrão espacial, estando mais contaminada a região a jusante, a partir do rio Embu-Mirim, indicando condições favoráveis ao acúmulo de Cu neste trecho e provavelmente contribuições adicionais provenientes deste tributário onde foram registradas as maiores concentrações. Dentre as variáveis que podem influenciar a distribuição do metal no meio, os presentes dados sugerem que a distribuição do Cu no reservatório está correlacionada a fatores físicos e químicos como pH, oxigênio dissolvido e profundidade.

Com relação aos efeitos sobre o plâncton, foram observadas maiores concentrações de cianobactérias na região onde há maior acúmulo de Cu, sugerindo adaptação da comunidade ao algicida. Além disso, espécies não alvo no zooplâncton foram afetadas bem como a estrutura da comunidade com possibilidade de efeitos em cascata sobre os organismos que habitam a represa.

Recomenda-se a substituição da aplicação de sulfato de Cu por outro produto não acumulativo além da elaboração de planos de ação que visem solucionar as causas da eutrofização, como recuperação de vegetação ripária, tratamento adequado dos esgotos lançados no reservatório e rios afluentes bem como disciplinamento dos usos do solo no entorno da bacia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (processos n. 2013/03494-4; 2013/08272-0; 2012/11890-4).

REFERÊNCIAS

- APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and waste water**. Washington, DC. 2005.
- ARSLAN, N.; KOÇ, B.; ÇIÇEK, A. Metal Contents in Water, Sediment, and Oligochaeta-Chironomidae of Lake Uluabat, a Ramsar Site of Turkey. **The Scientific World Journal**, v. 10, p. 1269–1281, 2010.
- ATKINSON, C. A.; JOLLEY, D. F.; SIMPSON, S. L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. **Chemosphere**, v. 69, n. 9, p. 1428–1437, nov. 2007.
- BECK, A. J.; SAÑUDO-WILHELMY, S. A. Impact of Water Temperature and Dissolved Oxygen on Copper Cycling in an Urban Estuary. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p. 6103–6108, set. 2007.
- BEGHELLI, F. G. S. et al. Relationship between space distribution of the benthic macroinvertebrates community and trophic state in a Neotropical reservoir (Itapararanga, Brazil). **Biota Neotropica**, v. 12, n. 4, p. 114–124, 2012.
- BEGHELLI, F.G.S. et al. Spatial and temporal heterogeneity in a subtropical reservoir and their effects over the benthic macroinvertebrate community. **Acta Limnologica Brasiliensia**, no prelo. 2014a.
- BEGHELLI, F. G. S. et al. Caracterização e análise de metais nos sedimentos da região litorânea de represas do Sistema Cantareira/SP. In: **Anais dos Congressos Brasileiros de Gestão Ambiental**, v.5. 2014b.
- BREWER, G. J. Copper toxicity in Alzheimer’s disease: Cognitive loss from ingestion of inorganic copper. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 26, n. 2-3, p. 89–92, jun. 2012.
- CEQG – Canadian Environmental Quality Guidelines, **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**, Canadian Council of Ministers of the Environment, 3p. 2001.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2006**, São Paulo: Série Relatórios, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 327 pg., 2007.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2007**, São Paulo: Série Relatórios, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 537 pg., 2008.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2008**, São Paulo: Série Relatórios, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 528 pg., 2009.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado De São Paulo (São Paulo). 2011. **Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo**. 2010. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acessado em: 19/01/2015.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (São Paulo). 2012. **Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo**. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acessado em: 19/01/2015.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (São Paulo). 2014. **Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo**. 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acessado em: 19/01/2015.
- CHIBA, W.; PASSERINI, M.; TUNDISI, J. Metal contamination in benthic macroinvertebrates in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 2, p. 391–399, 2011.
- CODD, G. A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. **Ecological Engineering**, v. 16, n. 1, p. 51–60, 2000.

- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no. 357** de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União., p. 58-63. 2005.
- CORRELL, D.L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. **Joenq.** 27:261–266. 1998.
- DA SILVA, D.C.V.R. **Toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo-SP.** Dissertação. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2013, 165p.
- DANIEL, T.C., SHARPLEY, A.N.; LEMUNYON, J.L. Agricultural Phosphorus and Eutrophication: A Symposium Overview. **Joenq.** 27:251–257. 1998
- ERICKSON, R. J. et al. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 181–193, 1996.
- ESCOBAR, M. T. L. et al. Eutrophic conditions during the 2010 fish kill in Bolinao and Anda, Pangasinan, Philippines. **Journal of Environmental Science and Management**, 2013.
- FONTANA, L. et al. The eutrophication history of a tropical water supply reservoir in Brazil. **Journal of Paleolimnology**, v. 51, n. 1, p. 29–43, jan. 2014.
- FURLAN, N.; ESTEVES, K. E.; QUINÁGLIA, G. A. Environmental factors associated with fish distribution in an urban neotropical river (Upper Tietê River Basin, São Paulo, Brazil). **Environmental Biology of Fishes**, v. 96, n. 1, p. 77–92, 2013.
- GAMA-FLORES, J. L. et al. Effect of pulsed exposure to heavy metals (copper and cadmium) on some population variables of *Brachionus calyciflorus* Pallas (Rotifera: Brachionidae: Monogononta). **Hydrobiologia**, v. 593, n. 1, p. 201–208, 2007.
- GARCÍA-VILLADA, L. et al. Occurrence of copper resistant mutants in the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: characterisation and future implications in the use of copper sulphate as algicide. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2207–2213, 2004.
- HABERMAN, J.; HALDNA, M. Indices of zooplankton community as valuable tools in assessing the trophic state and water quality of eutrophic lakes: long term study of Lake Vörtsjärvi. **Journal of Limnology**, v. 73, n. 2, 2014.
- HAMMER, O.; HARPER, D.A.T. & RYA, P.D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Paleontologia Electronica**, v. 4, n. 1. 9p., 2001.
- HAVENS, KE. An experimental comparison of the effects of two chemical stressors on a freshwater zooplankton assemblage. **Environmental Pollution**, v.84, p. 245 251, 1994.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Sinopse do censo demográfico 2010.** Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/sinopse/sinopse_tab_rm_zip.shtm>. Acessado em 09 de janeiro de 2015.
- KARMAKAR, S., et al. Water quality of Kaptai reservoir in Chittagong Hill Tracts of Bangladesh. **Journal of Forestry Research**, v. 22, n. 1, p. 87-92. 2011.
- KHAN, F.A. et al. Eutrophication: Global Scenario and Local Threat to Dynamics of Aquatic Ecosystems. p 17-27 . **Springer**. 2014.
- LE JEUNE, A.-H. et al. Effect of copper sulphate treatment on natural phytoplanktonic communities. **Aquatic Toxicology**, v. 80, n. 3, p. 267–280, 2006.
- LOGAN, M. Biostatistical design analysis using R: A practical guide. Wiley-Blackwell, UK, 577p. 2010.
- MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2914** de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf>. Acessado em 4 de fevereiro de 2015.

- MORTATTI, J.; DE MORAES, G.N.; PROBST, J.L. Heavy metal distribution in recent sediments along the Tietê river basin (São Paulo, Brazil), **Geochemical Journal**, v. 46, p. 13-19, 2012.
- MOSCHINI-CARLOS, V. et al. Cyanobacteria and cyanotoxin in the Billings reservoir (São Paulo, SP, Brazil). **Limnetica**, v. 28, n. 2, p. 273–282, 2009.
- MÜEZZINO LU, A. et al. Hydrogen sulfide and odor control in Izmir Bay. **Water, air, and soil pollution**, v. 123, n. 1-4, p. 245–257, 2000.
- MUÑOZ, P. et al. Geochemistry of trace metals in shelf sediments affected by seasonal and permanent low oxygen conditions off central Chile, SE Pacific (~36°S). **Continental Shelf Research**, v. 33, p. 51–68, 2012.
- NISHIMURA, P.Y. et al. Does the plankton community follow the horizontal water quality heterogeneity in a tropical urban reservoir (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil)?, *Limnética*, v. 33, n.2, p. 263-280, 2014.
- O'NEIL, J. M. et al. The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change. **Harmful Algae**, v. 14, p. 313–334, 2012.
- PADISÁK, J.; REYNOLDS, C. S. Selection of phytoplankton associations in Lake Balaton, Hungary, in response to eutrophication and restoration measures, with special reference to the cyanoprokaryotes. **Hydrobiologia**, v. 384, n. 1-3, p. 41–53, 1998.
- PAL, A.; JAYAMANI, J.; PRASAD, R. An urgent need to reassess the safe levels of copper in the drinking water: Lessons from studies on healthy animals harboring no genetic deficits. **NeuroToxicology**, v. 44, p. 58–60, 2014.
- PARINET, J.; RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-methylisoborneol). **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5847–5856, 2010.
- POMPÊO, M.; PADIAL, P. R.; MARIANI, C. F.; CARDOSO-SILVA, S.; MOSCHINI-CARLOS, V.; SILVA, D. C. V. R.; PAIVA, T. C. B.; BRANDIMARTE, A. L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104–119, 2013.
- PRETTY, J. N. et al. Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 2, p. 201–208, 2003.
- QUIRÓS, R., BOVERI, M. B.; PETRACCHI, C. A.; RENNELLA, A. M.; ROSSO, J. J.; SOSNOVSKY, A.; VONBERNARD, H. T. Los efectos de la agriculturización del humedal pampeano sobre la eutrofización de sus lagunas the effects of the pampa wetlands agriculturization on shallow lakes eutrophication. In: TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; GALLI, C. S., **Eutrofização na América do Sul: Causas, conseqüências e tecnologias de gerenciamento e controle**, Instituto Internacional de Ecologia, Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental, Academia Brasileira de Ciências, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, InterAcademy Panel on International Issues, InterAmerican Network of Academies of Sciences. 2006.
- R CORE TEAM, **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2013.
- ROCHA, P. S. et al. Sediment-contact fish embryo toxicity assay with *Danio rerio* to assess particle-bound pollutants in the Tietê River Basin (São Paulo, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 1951–1959, 2011.
- ROUCO, M. et al. The limit of the genetic adaptation to copper in freshwater phytoplankton. **Oecologia**, v. 175, n. 4, p. 1179–1188, 2014.
- RYCHTECKÝ, P.; ZNACHOR, P. Spatial heterogeneity and seasonal succession of phytoplankton along the longitudinal gradient in a eutrophic reservoir. **Hydrobiologia**, v. 663, n. 1, p. 175 -186, 2011.
- SANTORO, A. et al. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macroinvertebrates along the Basento River in the South of Italy. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 201, n. 1-4, p. 19–31, 2009.
- SABESP (2008). **Dossiê. Sistema Guarapiranga.** Disponível em: <http://memoriasabesp.sabesp.com.br/acervos/dossies/pdf/9_sistema_guarapiranga.pdf>. Acessado em 09 de janeiro de 2015.

- SARMA, S. S. S. Comparison of the sensitivity of *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus patulus* (Rotifera) to selected heavy metals under low and high food (*Chlorella vulgaris*) levels. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, n. 5, p. 735–739, 2000.
- SHAFIE, N. A. et al. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 48, n. 2, p. 182–190, 2013.
- SMOLAR-ŽVANUT, N.; MIKOŠ, M. The impact of flow regulation by hydropower dams on the periphyton community in the Soča River, Slovenia. **Hydrological Sciences Journal**, v. 59, n. 5, p. 1032-1045, 2014.
- THORNTON, K.W. et al. Reservoir water quality sampling design. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 18, n. 3, p. 471-480, 1982.
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo : Oficina de Textos, 2008 632p.
- US-EPA – Environmental Protection Agency of USA. **Method 3050-b: acid digestion for sediments, sludges and soils**. 12 p. 1996.
- VANÍ KOVÁ, I.; SEDA, J.; PETRUSEK, A. The stabilizing effect of resting egg banks of the *Daphnia longispina* species complex for longitudinal taxon heterogeneity in long and narrow reservoirs. **Hydrobiologia**, v. 643, n. 1, p. 85-95, 2010.
- VAROL, M.; EN, B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. **Catena**, v. 92, p. 1–10, 2012.
- WEN, X.; ALLEN, H. E. Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. **Science of the Total Environment**, v. 227, n. 2, p. 101–108, 1999.
- WHATELY, M.; DINIZ, L.T. **Água e esgoto na grande São Paulo: situação atual, nova lei de saneamento e programas governamentais propostos**. São Paulo Instituto Socioambiental. 80 p., 2009.
- WHO – World Health Organization. **Copper in drinking water: background document for development of who guidelines for drinking-water quality**. 31 p., 2004.
- YOUSAFZAI, AM et al. Bioaccumulation of heavy metals in common carps: Implications for human health. **Pakistan J. Zool.**, v. 44, n. 2, p. 489-494, 2012.
- ZIMMERMAN, A.R.; CANUEL, E.A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. **Marine Chemistry**, v. 69, p. 117-137, 2000.