UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

TÂMARA GUINDO MESSIAS

Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí

Piracicaba
Estado de São Paulo – Brasil
Julho - 2008

TÂMARA GUINDO MESSIAS
Bióloga

Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, para obtenção de título de mestre em Ciências.

Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente
Orientadora: Profa. Dra. Regina Teresa Rosim Monteiro

Piracicaba
Estado de São Paulo – Brasil
Julho – 2008

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Messias, Tâmara Guindo
Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí / Tâmara Guindo Messias; orientadora Regina Teresa Rosim Monteiro. - - Piracicaba, 2008.
125 p.: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Bacia hidrográfica 2. Bioensaios 3. Ecotoxicologia 4. Metais 5. Sedimentologia fluvial I. Título

CDU 504.5

Dedico

Aos meus pais José Pedro Messias e Neide Guindo Messias
por fornecerem todos os alicerces da minha vida, me ensinando
os precisos valores da honestidade, perseverança, humildade,
justiça e principalmente o respeito.
Enfim, pela vida, amor e exemplos.

A minha irmã Solimar e ao meu cunhado Leonardo que mesmo distante
sempre me apoiaram e incentivaram nos caminhos da vida.

Ao Fernando, meu querido namorado e fiel companheiro,
pelo carinho, compreensão, apoio e por toda ajuda conferida,
especialmente na elaboração desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Regina Teresa Rosim Monteiro, pela oportunidade, orientação, carinho, dedicação e amizade durante todo o curso.

Ao Prof. Dr. Cássio Hamilton Abreu Júnior pela disposição, orientação e concessão do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas (CENA/USP) para a realização das análises de metais e a técnica Henriqueta M. G. Fernandes pelos ensinamentos e auxílio no laboratório.

Ao Prof. Dr. Plínio B. de Camargo e a técnica Fabiana Cristina Fracassi pelos ensinamentos e disposição do Laboratório de Ecologia Isotópica (CENA/USP) para a realização das determinações de carbono e nitrogênio.

Ao Prof. Dr. Osny O. S. Bacchi, ao técnico Roberto Oliveira e ao doutorando Robson Arthur pelo auxílio e disposição do Laboratório de Física do solo (CENA/USP) para a realização das análises granulométricas.

Ao Centro de Energia Nuclear na agricultura - CENA/USP pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Antônio Carlos Ferreira e Ivan Canale, pelo auxílio nas coletas e na realização das análises físicas, químicas e biológicas.

Ao Dr. Eduardo Dutra de Armas pelos ensinamentos, orientações e auxílios nas análises estatísticas.

Aos colegas Luiz Fernando Romanholo e Mário Aguiar, pela boa vontade e auxílio nas coletas.

À técnica Rosângela Aparecida De Gaspari Rocha pela disponibilidade e auxílio no laboratório e por garantir as freqüentes risadas.

A todos os amigos e colegas do laboratório, Luiz, Mário, Majú, Cristiane, Geórgia, Gabriela, Maria Alice, Nuno, em especial a Vivian, Laise e Milena pela ajuda nesse trabalho e por todos os momentos divertidos no laboratório.

Aos amigos Adriana, Márcia, Sheila, Ana, Ricardo, Fabiana (Lira) pela amizade e alegria.

A Deus por me conceder a vida e por mais uma conquista.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho e, caso tenha esquecido alguém, por favor, me desculpe.

RESUMO

MESSIAS, T.G. **Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí.** 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Meio Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

A bacia do rio Corumbataí localizada na região central do estado de São Paulo, abrange parte dos municípios de Analândia, Corumbataí, Santa Gertrudes, Rio Claro, Itirapina, Ipeúna, Charqueada e Piracicaba, durante seu percurso os rios: Passa Cinco, Ribeirão Cabeça e Ribeirão Claro, considerados seus principais afluentes, influenciam significativamente nas características de suas águas. Os testes de toxicidade vêm sendo utilizados e reconhecidos mundialmente como uma ferramenta eficaz no biomonitoramento e na avaliação da qualidade das águas e dos sedimentos. Visando avaliar e entender o decréscimo da qualidade da água e do sedimento do rio Corumbataí, após a afluência das águas do Ribeirão Claro foram analisadas amostras em cinco pontos de coleta: dois no Ribeirão Claro, dois no rio Corumbataí e um no rio São Joaquim. Foram realizados testes ecotoxicológicos com *Hydra attenuata*, *Pseudokirchneriella subcapitata, Chironomus xanthus*, *Lactuca sativa* e *Dapnhia magna*, determinações físicas, químicas e biológicas para avaliação do IQA e quantificação dos elementos químicos: Be, Al, Na, Mg, Ca, K, V, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, Th, Tl, U por Espectrofotometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS). As coletas ocorreram trimestralmente de Abril de 2006 a Maio de 2007. Os resultados das quantificações dos elementos químicos foram comparados aos limites determinados pela Resolução CONAMA 357/05, e observados valores de Al, Fe, Hg e Pb, acima do recomendado. As análises físicas, químicas e biológicas mostraram que o oxigênio dissolvido (OD), fósforo total, nitrogênio amoniacal, demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5dias}) e os coliformes fecais estão fora dos padrões recomendados. A avaliação do IQA aponta Classificação Ruim para todas as amostras do rio São Joaquim, para o Ribeirão Claro três Ruins, uma Boa e uma Imprópria, mostrando a importância destes afluentes para a piora das águas do rio Corumbataí. Todas as amostras de água e sedimento apresentaram toxicidade para pelo menos um dos organismos utilizados, principalmente para *H. attenuata*, *P. subcapitata* e *C. xanthus*. A sensibilidade da *H. attenuata* esteve diretamente relacionada à presença dos coliformes fecais, Cu, Ag, Ni e Zn, enquanto que a da *P. subcapitata* esteve relacionada à presença de Zn, Na, DBO e diminuição do OD, segundo as análises estatísticas de redundância (RDA) rodadas pelo R estatístico. Os elementos químicos Al e Fe estiveram presentes nas amostras de água e sedimento, acima do recomendado pelo CONAMA para rios de Classe 2, assim como o Mn, o qual teve sua concentração elevada pelas chuvas, enquanto que os elementos Be, V, Cr, Co, Ni, As, Cu, Cd, Sb, Ba, Pb, Zn e U estiveram abaixo ou próximo aos limites. O sedimento apresentou os elementos biodisponível na seguinte ordem decrescente: Mn > Zn > Ba > Pb > Cu > V > Cr > Co > Ni > As > U > Be > Ag > Cd > Se > Hg > Sb, quando retirado o Al e o Fe. Os rios São Joaquim e Ribeirão Claro influenciaram negativamente a qualidade da água do rio Corumbataí.

Palavras chave: qualidade de água, bioensaio, elementos químicos, sedimento, IQA, metais

ABSTRACT

MESSIAS, T.G. **Influence of Water and sediment toxicity of the São Joaquim and Ribeirão Claro Rivers on the Corumbataí River Basin.** 2008. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Meio Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

The Corumbataí river basin located on Central region in São Paulo State is composed by part of Anâlandia, Corumbataí, Rio Claro, Itirapina, Ipeúna, Charqueada and Piracicaba municipality. The principal's affluents rivers are Passa Cinco, Ribeirão Cabeça and Ribeirão Claro that have influence on water characteristics of Corumbataí river. The toxicity test has been recommended as an efficient tool for biomonitoring and evaluation of water and sediment quality. With the aim of evaluate and understand the decrease of water and sediment qualities of Corumbataí river five sampling sites were selected: two on Ribeirão Claro river, two on Corumbataí river and one on São Joaquim river. Ecotoxicity tests were performed with *Hydra attenuata*, *Pseudokirchneriella subcapitata, Chironomus xanthus*, *Lactuca sativa* and *Dapnhia magna*. For evaluation o IQA, were carried out physical, chemical and biology determinations as well chemical elements quantification by ICP-MS, such as: Be, Al, Na, Mg, Ca, K, V, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, Th, Tl and U. The water samples were collected every three mouth from April 2006 to May 2007. The chemical elements quantification results were compared with values standardized by CONAMA 357/05 Resolution. The Al, Fe, Hg e Pb concentration were over the ones recommended. The physical, chemical and biology assays showed that the dissolved oxygen, total phosphorus, ammonia nitrogen, biochemical oxygen demand and fecal coliforms were out of the standard recommendation. The IQA evaluation classified all water samples from São Joaquim River as Bad, the Ribeirão Claro three water samples were Bad, one Good and another Improper. So it showed the importance of these affluents on the decrease of Corumbatai river water quality. All the water and sediment samples showed toxicity at least for one organism tested, mainly for *H. attenuata*, *P. subcapitata* e *C. xanthus*. The *H. attenuata* sensity were directly affected by fecal coliforms, Cu, Ag, Ni and Zn, meanwhile the *P. subcapitata* were affect by Zn, Na, DBO and lowest level of OD, as obtained by redundancy analysis (RDA) on R statistics program. The chemical elements Al and Fe were present on water and sediment sample, over the recommend concentration of CONAMA 357/05 Resolution for rivers of Class 2 as the same for the Mn, which had high concentration after rain. On the other hand the elements Be, V, Cr, Co, Ni, As, Cu, Cd, Sb, Ba, Pb, Zn and U were below or near the limits. The sediment showed the chemical elements in this order: Mn > Zn > Ba > Pb > Cu > V > Cr > Co > Ni > As > U > Be > Ag > Cd > Se > Hg > Sb, when the Al and Fe where not considered. The São Joaquim and Ribeirão Claro rivers had a negative influence on Corumbataí river water quality.

Key words: water quality, bioassay, chemical elements, sediment, IQA, metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto aérea da região dos Lagos de Santa Gertrudes-SP..... 19

Figura 2 – Mapa dos pontos de coleta 40

Figura 3 – Estágios progressivos de intoxicação e degeneração de *H. attenuata* 46

Figura 4 – Determinações da condutividade elétrica (a), pH (b), oxigênio dissolvido (c), fluoretos (d), sólidos totais (e), turbidez (f), dos rios São Joaquim (RSJ), Ribeirão Claro montante (RCM), Corumbataí montante (CM), Ribeirão Claro Jusante (RCJ) e Corumbataí jusante (CJ)..... 61

Figura 5 – Determinações de N-Total (a), N-NO_3 (b), N-NH_3 (c), P-Total (d), P solúvel (e), P-PO_4^{3-} (f), dos rios São Joaquim (RSJ), Ribeirão Claro montante (RCM), Corumbataí montante (CM), Ribeirão Claro jusante (RCJ), Corumbataí jusante (CJ)..... 63

Figura 6 – Teste de normalidade com as variáveis normais..... 93

Figura 7 - Resultado da análise de redundância (RDA) com os organismos *H. attenuata* e *P. subcapitata* com as variáveis físicas, químicas, biológicas e as concentrações de elementos químicos das amostras de água..... 95

Figura 8 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Ag com o Sb e temperatura. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 96

Figura 9 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância dos coliformes fecais com Na e OD. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT) 97

Figura 10 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância dos Coliformes fecais com a DBO, K e pH. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 98

Figura 11 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Cu com o As, Be, Ca, Co, condutividade, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th e U. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)... 101

Figura 12 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Cu com o Al, Ba, Cd, K, Mg e V. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 102

Figura 13 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do K com o Ca, Mo, Na, Ni e Sb. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 103

Figura 14 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do K com coliformes fecais, Cu e DBO. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 104

Figura 15 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Ni com Ca, Condutividade elétrica, Cr, Cu, K, Mo, Na, Sb e U. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT) 106

Figura 16 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Ni com As, Ba, Cd, Co, Pb e Th. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 107

Figura 17 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância da DBO com coliformes fecais, condutividade, Hg, K e Mn. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 109

Figura 18 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Na com Ca, coliformes fecais, condutividade, K e Ni. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT) 110

Figura 19 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Na com o Hg e o Ti. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 111

Figura 20 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do OD com o coliformes fecais e pH. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total..... 111

Figura 21 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Zn com o Fe, Mn, Pb e Ti. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)..... 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da qualidade da água conforme IQA 25

Tabela 2 - Valores norteadores dos elementos químicos em sedimento de rio..... 38

Tabela 3 - Pluviosidade mensal e dos 5 dias antecedentes ao da coleta (mm) nos municípios de Piracicaba e Rio Claro 41

Tabela 4 - Soluções-estoque para manutenção da cultura de *P. subcapitata* 43

Tabela 5 - Soluções utilizadas para manutenção da cultura de *C. xanthus* 44

Tabela 6 - Programa utilizado na digestão das amostras de água 53

Tabela 7 - Programa utilizado na digestão das amostras de sedimento..... 54

Tabela 8 - Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da água 65

Tabela 9 – Quantidade de elementos fotossitetizantes (Clorofila – a) na água..... 66

Tabela 10 - Número mais provável (NMP) de coliformes totais e fecais nas amostras de água. Valores multiplicados por 10^2 67

Tabela 11 - Índice de qualidade de água e valores de referência 68

Tabela 12 - Classificação toxicológica do sedimento utilizando *C. xanthus* 69

Tabela 13 - Valores de CL_{50} (%, 48h) para *D. magna* 70

Tabela 14 - Valores de CE_{50} (%, 96h) para *H. attenuata* 71

Tabela 15 - Classificação toxicológica para *H. attenuata* 71

Tabela 16 - Valores de CI_{50} (%, 72h) para *P. subcapitata* 72

Tabela 17 - Valores em % da inibição do crescimento das raízes de alface 74

Tabela 18 - Porcentagem média das frações granulométricas do sedimento 75

Tabela 19 – Porcentagem média de carbono e nitrogênio dos sedimentos 76

Tabela 20 - Média, em ppb ($\mu g\ L^{-1}$), dos elementos químicos da água de Abril/06 78

Tabela 21 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Julho/06 79

Tabela 22 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Outubro/06 80

Tabela 23 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Fevereiro/07 81

Tabela 24 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Maio/07 82

Tabela 25 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Abril/06 84

Tabela 26 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Julho/06 84

Tabela 27 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Outubro/06 85

Tabela 28 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Fevereiro/07 85

Tabela 29 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Maio/07 86

Tabela 30 - Porcentagem da representação dos elementos químicos dos rios 87

Tabela 31 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Abril/06.. 88

Tabela 32 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Julho/06 . 89

Tabela 33 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Outubro/06 90

Tabela 34 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Fevereiro/07 91

Tabela 35 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Maio/07.. 92

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 REVISÃO DA LITERATURA 17

2.1 Bacia do Corumbataí 17

2.2 Índices de qualidade da água - IQA 24

2.3 Sedimento 29

2.4 Toxicologia 30

2.5 Elementos traços 35

3 MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1 Área de estudo e Metodologia das Coletas 38

3.2 Pluviometria 41

3.3 Preparo e Manutenção dos Organismos Testes 41

3.3.1 *Hydra attenuata* 41

3.3.2 *Daphnia magna* 42

3.3.3 *Pseudokirchneriella subcapitata* 43

3.3.4 *Chironomus xanthus* 44

3.4 Testes de toxicidade 45

3.4.1 *Hydra attenuata* 45

3.4.2 *Daphnia magna* 46

3.4.3 *Pseudokirchneriella subcapitata* 47

3.4.4 *Chironomus xanthus* 48

3.4.5 *Lactuca sativa* 49

3.5 Análise Microbiológica da água 49

3.5.1 Coliformes Totais e Fecais (*Escherichia coli*) 49

3.5.2 Temperatura, Oxigênio Dissolvido, Condutividade Elétrica e pH da água 49

3.5.3 Nitrato, Fósforo, Sólidos Totais, Fluoretos e DBO 50

3.6 Análises Físicas do sedimento 50

3.6.1 Classificação granulométrica 50

3.6.2 Determinação do Carbono e Nitrogênio 51

3.7 Determinação dos elementos químicos na água e no sedimento 51

3.7.1 Determinação dos elementos químicos totais da água 53

3.7.2 Determinação dos elementos químicos "pseudo-totais" no sedimento 54

3.7.3 Determinação dos elementos químicos trocáveis em sedimento 54

4 ESTATÍSTICA 55

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 56

5.1 Análises Físicas e Químicas da Água 57

5.1.1 Condutividade elétrica da água 57

5.1.2 Potencial Hidrogênionico (pH) e Temperatura 57

5.1.3 Oxigênio Dissolvido 58

5.1.4 Fluoretos 59

5.1.5 Turbidez 59

5.1.6 Sólidos dissolvidos totais 60

5.1.7 Nitrogênio Total, Nitrato e Nitrogênio Amoniacal Total 62

5.1.8 Fósforo Total, Fósforo Solúvel e $P\text{-}PO_4^{3-}$ 62

5.2 Análises Biológicas da Água 64

5.2.1 DBO 64
5.2.2 Análise de Pigmentos Fotossintetizantes (Clorofila - a) 65
5.2.3 Coliformes Totais e Fecais (*E. coli*) 66
5.3 Índice de Qualidade das águas (IQA) 67
5.4 Toxicidade das amostras de água e sedimento 69
5.4.1 *Chironomus xanthus* 69
5.4.2 *Daphnia magna* 70
5.4.3 *Hydra attenuata* 70
5.4.4 *P. subcapitata* 72
5.4.5 *Lactuca sativa* 73
5.5 Análises Físicas e Químicas do sedimento 75
5.5.1 Granulometria 75
5.5.2 Carbono e nitrogênio 76
5.6 Elementos químicos nas amostras de água e sedimento 77
5.6.1 Elementos químicos totais da água 77
5.6.2 Elementos químicos trocáveis do sedimento 83
5.6.3 Elementos químicos totais no sedimento 87
5.7 Análise estatística 92
5.7.1 Análise de redundância (RDA) na água total (AT) 94
5.7.2 Correlação da Ag, Ni, K, Cu e coliformes fecais na água total (AT) 96
5.7.3 Correlação da DBO, Na, OD e Zn nas amostras de água total (AT) 108
6 CONCLUSÃO 113
REFERÊNCIAS 118

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a conservação da água dos mananciais tem crescido nos últimos anos, aumentando consecutivamente a procura por mecanismos capazes de reduzir os impactos ambientais desses sistemas. A disponibilidade de água com qualidade compatível com as necessidades do ser humano e, com características que suportem a biodiversidade natural da flora e fauna tem reduzido exponencialmente nos últimos anos com a entrada e o acúmulo de substâncias tóxicas nos sistemas aquáticos, comprometendo não somente a agropecuária e os sistemas de abastecimento de água, mas a sociedade como um todo.

Praticamente toda atividade humana na face deste planeta constitui-se em uma fonte potencial de contaminação dos ecossistemas aquáticos e terrestres. Entre as substâncias tóxicas que chegam aos ecossistemas aquáticos por despejos de efluentes ou transportados pela chuva, os elementos químicos merecem especial atenção devido à alta ação residual e ao seu efeito acumulativo na cadeia trófica.

A Portaria 357/2005 do CONAMA estabelece padrões que define os limites máximos permissíveis, em termos de: coliformes, oxigênio dissolvido, DBO, nitrogênio, fósforo, sólidos, entre outros parâmetros, nos quais estão incluídas as diversas substâncias químicas, hidrocarbonetos, pesticidas e os testes ecotoxicológicos utilizados para avaliar a qualidade da água.

A decisão por um programa de testes de toxicidade aquática visa corrigir as limitações encontradas nas análises químicas ambientais, cujas concentrações menores que os limites de detecção dos métodos analíticos, ou difíceis de serem analisadas, podem apresentar-se como um perigo potencial para os organismos aquáticos. A abordagem ecotoxicológica associada às analises físico-químicas têm permitido que as indústrias desenvolvam programas de tratamento

de seus efluentes, de modo a reduzir ou eliminar os efeitos tóxicos que as comunidades aquáticas presentes nos corpos receptores estão sujeitas.

Para avaliar e caracterizar o sistema bacia hidrográfica deve-se considerar todas as relações e interações dos fatores físicos, químicos, biológicos, socioeconômicos e culturais. Conseqüentemente, o que se deve preservar em uma bacia hidrográfica não são somente suas águas ou seu solo, mas a "teia complexa de relações existentes", entre todos os seus componentes naturais e antrópicos.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do rio São Joaquim e Ribeirão Claro na qualidade das águas e sedimentos do rio Corumbataí. Para isso foram realizadas medidas dos parâmetros físicos, químicos e biológicos da água, utilizados nas determinações dos IQA, avaliação dos elementos químicos por espectrofotometria de massa com fonte de plasma induzido - ICP-MS e, testes ecotoxiclógicos com os organismos; *Hydra attenuata*, *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Chironomus xanthus* e *Lactuca sativa*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O planeta Terra constitui-se de 25% de terra e 75% de água, mas no interior dos continentes estão disponíveis menos de 1% da água de todo ecossistema aquático da superfície do planeta e apenas 0,1% são doce e possivelmente potáveis. No Brasil estão disponíveis 12% de toda água doce, possivelmente potável, do mundo, e mesmo assim apresenta conflitos relacionados ao seu uso e distribuição, já que 70% estão concentradas na bacia Amazônica, onde vivem 7% da população, os 30% restante estão distribuídos nas outras regiões do país, onde se concentram 93% da população brasileira.

Ao longo da extensão do planeta são observados variações de clima, topografia e distribuição de alimentos, originando os mais variados habitats essenciais à manutenção e preservação da diversidade biológica, os quais são caracterizados e limitados pela disponibilidade hídrica fundamental a existência dos seres vivos. As espécies desenvolvem mecanismos de adaptação como forma de sobreviver e proliferar no meio ambiente, por isso, mesmo em regiões de condições adversas e variadas contém organismos da mesma espécie e/ou de espécies diferentes habitando nesses ambientes (FAGANELLO, 2006).

2.1 Bacia do Corumbataí

A bacia do Corumbataí está localizada na porção centro-leste do Estado de São Paulo a 170 km da capital paulista, em uma área de drenagem de 1.700 km^2, entre os paralelos 22º05'-22º30' de latitude sul e os meridianos 47º30'- 47º50' a oeste de Greenwich, em domínios da bacia do Paraná (JARDIM, 2004).

Com nascente em Analândia, esta bacia abrange parte dos municípios de Analândia, Corumbataí, Itirapina, Ipeúna, Santa Gertrudes, Rio Claro, Charqueada e Piracicaba, divide-se em

cinco sub-bacias: Passa Cinco, Ribeirão Claro, baixo, médio e alto Corumbataí. Durante seu percurso, três rios influenciam significativamente nas características de suas águas: Passa Cinco, Ribeirão Cabeça e Ribeirão Claro, considerados seus principais afluentes (REIS, 2004).

O clima da região é do tipo subtropical, seco no inverno e chuvoso no verão, com temperatura média dos meses mais quente superior a 25ºC. O período seco se estende pelos meses de março a setembro, com menos de 20% das precipitações totais anuais, destes os meses mais secos são julho e agosto, o período chuvoso se prolonga de outubro a fevereiro, com mais de 80% das precipitações anuais (VIADANA, 1992).

A ocupação inicial da bacia do Corumbataí foi impulsionada pela expansão cafeeira no Estado de São Paulo e acelerada pela ferrovia. A partir da década de 30 a plantação de café começou a ser substituída pela cana-de-açúcar, atualmente a maior de todo o Estado de São Paulo. A utilização de fertilizantes e agrotóxicos, nas plantações de cana-de-açúcar, associado ao manejo inadequado do solo e à remoção e/ou redução das matas ciliares, tem acarretado em diferentes graus de impacto nos ecossistemas aquáticos das áreas adjacentes. O arraste de solo junto com compostos tóxicos para as águas, torna-as impróprias para o consumo humano, industrial, agrícola e para manutenção da fauna e flora aquática nas suas variadas formas de vida (MONTEIRO, et al., 2008).

No entorno da bacia do rio Corumbataí, além da cana-de-açúcar, o aumento das instalações de indústrias de cerâmica está cada vez mais freqüente, principalmente na região de Rio Claro, Santa Gertrudes e Piracicaba, por isso essa região é denominada de Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, o maior centro cerâmico das Américas, com 22 indústrias, responsável por mais de 50% da produção nacional de pisos e revestimentos cerâmicos esmaltados do Brasil (MOURA, 2006).

A instalação das indústrias cerâmicas se deve ao afloramento da formação Corumbataí abundante em argila, a principal matéria-prima utilizada. A extração da argila ocorre nos solos das regiões próximas as indústrias há mais de trinta anos, e como conseqüência dessa extração ficam as cavas abandonadas cobertas de: água das chuvas ou do aqüífero freático, de resíduos líquidos e sólidos gerados por estas empresas (Figura 1), modificando completamente a paisagem natural, conhecida atualmente como a "Região dos Lagos de Santa Gertrudes" (MOURA, 2006).

Figura 1 – Foto aérea da região dos Lagos de Santa Gertrudes-SP
Fonte: MOURA, 2006

O município de Santa Gertrudes possui como manancial de abastecimento público, o rio São Joaquim, afluente do Ribeirão Claro que é afluente do rio Corumbataí. Cerca de dois anos após o início das atividades das indústrias de cerâmica, o município teve sua captação de água interrompida por no mínimo duas vezes ao ano, pelo excesso de turbidez e sólidos nas águas do rio São Joaquim, originários do Pólo cerâmico de Santa Gertrudes (MENDES, 2004).

Na elaboração dos pisos e revestimentos cerâmicos esmaltados são utilizados chumbo, zinco, cromo, níquel, cobre, boro, entre outros. A disponibilidade desse material proporciona um ambiente potencialmente tóxico, tanto pela disposição dos resíduos sólidos como pelo

lançamento de efluentes gasosos ou líquidos, em mananciais, constituindo-se em significativa fonte de contaminação ou poluição ambiental (FAGUNDES, 1997).

Ao longo da bacia do Corumbataí são observadas situações que influenciam a ocorrência e permanência de efeitos negativos (PALMA-SILVA, 1999):

- Lançamento de esgoto residencial e efluente industriais;
- Disposição inadequada de resíduos sólidos;
- Crescimento desordenado de áreas urbanas, mesmo em municípios com plano diretor;
- Erosão e assoreamento devido ao desmatamento de matas ciliares, atividades mineradoras e manejo inadequado de áreas agrícolas;
- Ocupação ilegal das residências nas áreas no entorno de voçorocas;
- Alteração do perfil longitudinal e transversal dos córregos, degradação da paisagem, devido principalmente a extração mineral e o acúmulo desordenado de rejeitos, não obedecendo ao que já está previsto pela lei;
- Intensa impermeabilização do solo pela utilização do asfalto para a pavimentação das ruas e pelo aumento das construções principalmente nas áreas urbanas, ampliação da rede de esgoto sem o devido acompanhamento e conhecimento das redes mais antigas, acúmulo de lixo nas vias públicas, acarretando no aumento do escoamento superficial e nas inundações;
- Predominância de monoculturas na região, a cana-de-açúcar, com seus efeitos negativos: queimadas, retirada das matas, aplicação de vinhaça, herbicidas, fertilizantes e outros;
- Escavações e pilhas de rejeitos próximos aos rios, às áreas urbanas e/ou distritos rurais, assoreando os corpos de água, criando áreas de risco e degradação da paisagem;

- Alterações nas margens dos rios e ocupação da Área de Preservação Permanente em alguns portos de areia.

As águas superficiais constituem-se em um recurso natural importante, sua qualidade deve ser preservada tendo em vista a rentabilidade econômica e suas principais utilizações. A expressão "qualidade da água" não se refere a um grau de pureza absoluto ou mesmo próximo disso, mas sim a um padrão tão próximo quanto possível do "natural" da água, tal como se encontra nos rios e nascentes, antes do contato com o homem. Além disso, há um grau de pureza desejável, o qual depende de seu uso que inclui abastecimento, irrigação, utilização industrial, pesca, entre outros (BRANCO, 1991).

Os corpos d`água no Brasil são enquadrados de acordo com a Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) podendo apresentar até 4 classes de qualidade baseadas em parâmetros indicadores de qualidade da água, assim quanto ao uso ao qual se destina:

Classe especial: águas destinadas ao abastecimento doméstico sem prévia ou simples desinfecção e a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;

Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças e de frutas cultivadas rente ao solo e consumidas cruas, e à agricultura de espécies destinadas à alimentação humana;

Classe 2: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de plantas e hortaliças e de plantas frutíferas e a agricultura;

Classe 3: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras e à dessedentação de animais;

Classe 4: águas destinadas exclusivamente à navegação, à harmonia paisagística e aos usos menos exigentes.

As águas da Classe especial deverão ser mantidas nas condições naturais do corpo d'água.

Nas águas das Classes 1, 2 e 3 observam condições e padrões a serem seguidos em relação aos: ensaios ecotoxicológicos, materiais flutuantes, óleos e graxas, substâncias causadoras de gosto e odor, corantes artificiais, coliformes, DBO, OD, turbidez, cor, pH, substâncias que formem depósito objetáveis, sólidos totais, nutrientes, fenóis, detergentes, solventes, elementos químicos, organoclorados, carbamatos e outras substâncias orgânicas e inorgânicas tóxicas, cancerígena ou de outro efeito nocivo.

Para as águas de Classe 4 as restrições são para materiais flutuantes, odor e aspecto, óleos e graxas, substâncias sedimentáveis; limites quantitativos para fenóis, OD e pH.

O rio Corumbataí está enquadrado na Classe 2, por isso alguns limites e condições de qualidade de água devem ser respeitados segundo a Resolução CONAMA 358/2008:

- pH: 6,0 a 9,0
- Oxigênio Dissolvido (OD): 5,0 mg L^{-1}
- Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5dias}): 5 mg L^{-1}
- Clorofila a: 10 µg L^{-1}
- Coliformes totais e fecais: 5000 e 1000 NMP/100
- Fósforo total: 0,030 mg L^{-1}
- Turbidez: 100 UNT
- N-Nitrato: 10 mg L^{-1}
- N-Nitrito: 1 mg L^{-1}

- N-Amoniacal: 0,5 a 3,7 mg L^{-1}, dependendo do pH
- Alumínio dissolvido: 0,1 mg L^{-1}
- Antimônio: 0,005 mg L^{-1}
- Arsênio total: 0,01 mg L^{-1}
- Bário total: 0,7 mg L^{-1}
- Berílio total: 0,04 mg L^{-1}
- Boro total: 0,5 mg L^{-1}
- Cádmio total: 0,001 mg L^{-1}
- Chumbo total: 0,01 mg L^{-1}
- Cobalto total: 0,05 mg L^{-1}
- Cobre dissolvido: 0,009 mg L^{-1}
- Cromo total: 0,05 mg L^{-1}
- Ferro dissolvido: 0,3 mg L^{-1}
- Manganês total: 0,1 mg L^{-1}
- Mercúrio total: 0,0002 mg L^{-1}
- Níquel total: 0,025 mg L^{-1}
- Prata total: 0,01 mg L^{-1}
- Selênio total: 0,01 mg L^{-1}
- Urânio total: 0,02 mg L^{-1}
- Vanádio total: 0,1 mg L^{-1}
- Zinco total: 0,18 mg L^{-1}
- Fenol: 0,001 mg L^{-1}
- Sólidos totais: 500 mg L^{-1}

2.2 Índices de qualidade da água - IQA

Visando padronizar e facilitar a interpretação, a divulgação dos dados sobre qualidade de água e o tipo de tratamento a ser utilizado, a CETESB (CETESB, 2005) utiliza o índice de qualidade de água – IQA, determinado pela somatória do produto ponderado de nove parâmetros selecionados entre os indicadores de qualidade de água, que são: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20ºC), coliformes fecais, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez, conforme equação (1):

$$IQA = \prod_{i=1}^{n} q_i^{w_i} \tag{1}$$

Onde:

IQA: Índice de qualidade das águas, um número entre 0 e 100;
qi : qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva "curva média de variação de qualidade", em função de sua concentração ou medida;
wi : peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, equação (2), sendo que:

$$\sum_{i=1}^{n} w_i = 1 \tag{2}$$

Onde:

n: número de parâmetros que entram no cálculo do IQA.

No caso de não se dispor do valor de algum dos 9 parâmetros, o cálculo do IQA é inviabilizado (CETESB, 2005).

Para cada um desses parâmetros (temperatura, pH, OD, DBO, coliformes fecais, resíduo total e turbidez) são estabelecidas curvas de variação da qualidade da água de acordo com a sua

condição, dentro de uma escala de 0 a 100. Conforme o valor do IQA, a água é classificada para abastecimento público, de acordo com a escala apresentada na Tabela 1 (CETESB, 2005).

Tabela 1 - Classificação da qualidade da água conforme IQA

ÍNDICE DE QUALIDADE	QUALIDADE DA ÁGUA
100-80	Ótima
79-52	Boa
51-37	Aceitável
36-20	Ruim
19-0	Imprópria

Fonte: CETESB, 2005.

As variações de temperatura da água fazem parte do regime climático natural, a queda de temperatura da água reduz a agitação térmica das moléculas e aumenta o número de pontes de hidrogênio, resultando no aumento da densidade da água. A interação da temperatura e da densidade é importante para a fauna aquática, principalmente nos sistemas subtropicais e tropicais, nos quais estas são proporcionais. Os processos físicos, químicos e biológicos são afetados pela temperatura, o aumento desta diminui a solubilidade do oxigênio na água, em intensidade semelhante ao aumento da demanda de oxigênio pelos peixes. As temperaturas elevadas da água aumentam a solubilidade de vários compostos químicos e podem aumentar o efeito deletério dos poluentes sobre a vida aquática (PALMA-SILVA, 1999).

O pH pode ser considerado como uma das variáveis ambientais mais importantes, e é uma das mais difíceis de se interpretar. Tal complexidade é resultante dos inúmeros fatores que podem influenciá-lo. Nas águas naturais os valores de pH tem variado de 5 a 9, sendo a

determinação desta indispensável para o conhecimento dos compostos presentes nessas águas. Os valores de pH estão diretamente relacionado com a concentração de íons de H^+ e OH^- nas águas, suas concentrações são fortemente influenciadas por sais, ácidos e bases presentes no meio, valores extremos podem afetar o processo de tratamento de água, além de contribuir com a corrosão das estruturas das instalações hidráulicas e do sistema de distribuição (SALATI, 1996).

A condutividade elétrica da água fornece a indicação das variações da composição da água, especialmente na sua concentração mineral, particularmente sensível as variações dos sólidos dissolvidos, à medida que a concentração de sólidos dissolvidos aumenta a condutividade elétrica também aumenta. A condutividade elétrica em águas superficiais é normalmente mais elevada quando a infiltração de águas subterrâneas fornece uma porção significativa do fluxo de água. Em águas superficiais naturais varia de 50 a 1500 $\mu S\ cm^{-1}$, sendo que despejos industriais podem elevar este valor a 10.000 $\mu S\ cm^{-1}$ (CETESB, 1995).

O oxigênio dissolvido é uma variável que apresenta relações com a temperatura, salinidade, turbulência da água e pressão atmosférica, mas suas flutuações diárias e sazonais estão mais relacionadas com as variações de temperatura, atividade fotossintética e vazão dos rios, já os processos de biodepelação e reaeração controlam as concentrações do oxigênio dissolvido. Os níveis de oxigênio dissolvido podem ser reduzidos com a decomposição dos resíduos orgânicos e oxidação dos resíduos inorgânicos, as concentrações baixas desta variável são particularmente perigosas para os organismos aquáticos, valores inferiores a 4,0 $mg\ L^{-1}$ produzem efeitos deletérios na maioria dos microorganismos aquáticos (CONNOLLY et al., 2004).

A turbidez da água é atribuída principalmente às partículas sólidas em suspensão, que diminuem a claridade e reduzem à transmissão da luz do meio, estas são provocados por plânctons, algas, detritos orgânicos e outras substâncias como: zinco, ferro, composto de

manganês e areia, resultantes do processo natural de erosão e escoamento superficial ou da ação antrópica, como o lançamento de esgotos e efluentes das atividades industriais. No tratamento de água a turbidez pode reduzir a eficiência da cloração, pela proteção física dos microrganismos do contato direto com os desinfetantes (DELLAMATRICE, 2005).

Os sólidos totais presentes nas águas geralmente são classificados como sólidos dissolvidos, capazes de atravessar folhas de vibras de vidro, e os sólidos em suspensão, os quais são retirados pelas folhas de fibras de vidro. Nas águas naturais os sólidos dissolvidos estão constituídos principalmente por carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos, nitratos de cálcio, magnésio e potássio. Os minerais contidos nas águas naturais podem ser diluídos (águas de chuva) ou aumentar pela adição de despejos industriais (PROBST et al., 1992).

Os compostos de flúor estão comumente presentes em águas superficiais, subterrâneas, alimentos e produtos higiene como: chás, peixes, arroz e cremes dentais. A solubilidade do fluoreto e a quantidade em que esse se encontra na água dependem da natureza da formação rochosa da velocidade da corrente, da porosidade dessas rochas e da temperatura local. O conteúdo de fluoretos tende a ser mais elevados em águas temperadas e alcalinas, embora em águas subterrâneas tenha se registrado as maiores concentrações. Nos processos de tratamento de águas, para abastecimento publico, os fluoretos são utilizados normalmente, em doses controladas porque em concentrações muito elevadas, podem eventualmente causar fluoroses dentárias e danos no esqueleto das crianças ou adultos (CETESB, 1995).

O nitrogênio é considerado um dos elementos mais importantes no metabolismo dos ecossistemas aquáticos, sua concentração pode limitar a produção primária, aumentar a proliferação de microorganismos e apresentar potencial tóxico aos organismos aquáticos. Nos processos de degradação do nitrogênio são formados compostos como: amônia, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, entre outros, o nitrato está presente na maioria das águas superficiais e

são oriundos de fontes humanas, animais e dos fertilizantes, por isso podem refletir a condição de saneamento da água. O nitrogênio amoniacal constitui-se na somatória da amônia (NH_3) com o íon amônio (NH_4^+), encontrado naturalmente nas águas superficiais ou subterrâneas resulta da decomposição da matéria orgânica, por isso altos níveis indicam poluição doméstica ou industrial (BRIGANTE et al., 2003).

O fósforo é um elemento não metálico limitante da produção primária do ecossistema, ocorre em várias formas orgânicas e inorgânicas, dissolvido ou particulado. O fósforo é oriundo de fontes naturais como as rochas da bacia de drenagem, material particulado da amostra e decomposição de organismos, além das fontes artificiais, como os esgotos e o deflúvio superficial agrícola, que carreia compostos químicos oriundos de fertilizantes. O fosfato inorgânico $P\text{-}PO_4^3$ é a principal forma de fósforo assimilável pelos vegetais aquáticos, para tanto sua quantificação é imprescindível e variável de acordo com o pH (ARAGÃO, 2001).

As medidas de DBO e DQO são utilizadas para medir o conteúdo de matéria orgânica na água através do consumo de oxigênio. A DBO refere-se exclusivamente ao conteúdo de matéria orgânica mineralizada por atividades dos microorganismos e são influenciadas pela temperatura e pela quantidade de nutrientes na água. São excelentes indicadores do comprometimento das condições do meio, mas não deve ser tomada como elemento de valor absoluto na determinação da qualidade e da potabilidade da água. Constituí elemento de fundamental importância em todo estudo ou medida que tenha por objetivo a preservação ecológica dos mananciais e a proteção de sua fauna, flora e microbiota (BRANCO, 1991).

As bactérias do grupo coliforme indicam a qualidade higiênico-sanitária de um ambiente, a presença de bactérias coliforme nem sempre está diretamente relacionada à contaminação fecal. Já as análises de coliformes fecais indicam exclusivamente a contaminação fecal, oriunda de esgotos e da possível presença de agentes patogênicos. A ingestão dessa água sem tratamento

representa riscos à saúde da população que podem estar expostos a doenças de veiculação hídrica, como poliomielite, gastrenterite, cólera, hepatite, além de dermatoses, conjuntivite, otite, entre outras (MURRAY, 2000; TORTORA, 2000).

2.3 Sedimento

Compondo a estrutura do leito dos rios estão os sedimentos, considerado o resultado de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos, influenciando o metabolismo de todo sistema. Portanto, é um dos compartimentos mais importantes e complexos a ser estudados na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido ao fato de serem os principais armazenadores de compostos orgânicos e inorgânicos como os cátions metálicos: arsênio, bário, bromo, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, originários principalmente de efluentes industriais (ADAMS, 1995).

Sua composição pode variar desde totalmente mineral a predominantemente orgânica, dependendo dos fatores naturais (geoquímicos) e antrópicos. A granulometria do sedimento exerce influência significativa na quantidade de compostos tóxicos presentes nesse substrato, nos sedimentos argilosos (partículas menores do que 63 μm) são observados valores mais baixos de IQA, numa proporção de duas a sete vezes menores do que em sedimentos arenosos (>63μm, <2mm). A concentração de Ni, Cr, Zn e As, na fração areia geralmente são menores, porque grânulos mais grossos tendem a ter quantidade menor de elementos traços devido à sua menor superfície específica (CORBI, 2006).

A avaliação dos sedimentos através de testes de toxicidade tem como vantagem principal diagnosticar qual a porção biodisponível de um contaminante, uma vez que essa porção pode ser muito diferente da quantidade total determinada pelas análises químicas, já que constituem uma fonte de contaminação primária para os organismos bentônicos e, secundária para a coluna

d'água. Além do mais, em locais contaminados por mais de um composto ou por uma mistura de compostos químicos, os testes de toxicidade são as únicas ferramentas capazes de diagnosticar esse potencial tóxico (SETAC, 1993).

No Brasil, a Resolução 344/04 (Brasil, 2004) é a única vigente para contaminação de sedimento. Esta resolução foi elaborada para estabelecer diretrizes e procedimentos para a avaliação do material a ser dragado, visando o gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras. Ao longo das considerações, a resolução aponta a necessidade de subsidiar e harmonizar a atuação dos órgãos ambientais, pressupondo a adoção de padrões comuns de qualidade ambiental.

2.4 Toxicologia

A toxicologia surgiu com os primeiros seres humanos, antes mesmo dos registros históricos, quando o homem em sua busca de alimentos observou que vários vegetais eram nocivos ao organismo (OGA, et al., 2003).

A toxicologia ambiental e a ecotoxicologia são termos utilizados para descrever o estudo científico dos efeitos adversos causados aos organismos vivos pelas substâncias químicas ou outro material antropogênico liberado no ambiente e, está fundamentada no princípio de que a resposta dos organismos vivos depende da dose do tóxico a que foram submetidos, do tempo de exposição, da idade e das condições de saúde do organismo (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

A ecotoxicologia é uma ciência que envolve uma serie de áreas de pesquisa em que os mecanismos observados nos ecossistemas são resultantes de combinações de um infinito número de processos, os quais podem ser observados desde os níveis de estrutura atômica e molecular até níveis mais altos de integração biológica (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Segundo a Resolução CONAMA 357/05, as possíveis interações entre substâncias naturais e contaminantes passíveis de causarem danos aos organismos deverão ser investigadas utilizando-se de ensaios ecotoxicológicos (bioensaios), toxicológicos ou outros métodos cientificamente reconhecidos.

Os testes de toxicidade são realizados em condições padronizadas, nos quais os organismos-testes são expostos, em laboratório, à amostras coletadas em campo e à diferentes diluições destas, as quais contêm um ou mais contaminantes. O objetivo é medir os possíveis efeitos destes contaminantes e o grau de resposta associado às concentrações (SETAC, 1993).

Os bioensaios são essenciais quando se pretende avaliar um corpo de água e seus possíveis potenciais de causar toxicidade aos organismos, podendo ser utilizados para determinar e estabelecer: a toxicidade de agentes químicos; a presença de efluentes líquidos e lixiviados de resíduos sólidos; os critérios e padrões de qualidade das águas; os limites máximos de lançamentos de efluentes líquidos em corpos hídricos; o tratamento dos efluentes líquidos; a sensibilidade dos organismos aquáticos e os impactos resultados de acidentes ambientais (ARENZON, 2004).

A toxicologia aquática teve seu desenvolvimento acelerado, em função do conhecimento da toxicidade dos efluentes líquidos complexos e das interações entre os agentes tóxicos presentes nos efluentes e seus efeitos à biota aquática. Por isso, os testes de toxicidade mais desenvolvidos são os aplicados em sistemas aquáticos, estes podem prevenir e diagnosticar a qualidade da água, principalmente nos ambientes sujeitos a emissões constantes de contaminantes de difícil identificação. Essa técnica utiliza os testes de toxicidade como ferramenta capaz de observar o impacto que as substâncias químicas puras ou misturas complexas exercem sobre os organismos vivos, abrangendo todo ou apenas algumas etapas do ciclo de vida (JARDIM, 2004).

Os organismos utilizados para avaliação da toxicidade podem ser de diferentes níveis tróficos e/ou funcionais, de preferência os organismos devem pertencer aos níveis tróficos padronizados mundialmente. Como por exemplo, os produtores primários representados por *Lactuca sativa* e *Pseudokirchneriella subcapitata*, os consumidores primários *Daphnia magna* e os consumidores secundários *Hydra attenuata* e *Chironomus xanthus*. A importância no uso de mais de uma espécie está fundamentada na informação de que nenhuma espécie é sensível a todas as substâncias tóxicas e sua sensibilidade varia de acordo com o agente tóxico e com as condições ambientais (RODRIGUES, 2002).

Na seleção dos organismos e das espécies algumas condições foram observadas como: sensibilidade constante a diversos agentes químicos, obtendo assim, resultados precisos, com boas repetibilidade e reprodutibilidade; possibilidade de manutenção em laboratório, pequeno porte e ciclo de vida curto; espécies presentes em épocas restritas e em pequeno número devem ser desconsideradas em favor daquelas abundantes e disponíveis ao longo do ano; importância para a estrutura e funcionamento do sistema por fim, espécies com estabilidade genética e que possibilitem a obtenção de lotes uniformes de organismos. Nesse caso se encaixam os organismos: *H. attenuata*, *D. magna*, *C. xanthus*, *P. subcapitata* e *L. sativa* (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

H. attenuata são celenterados de água doce, pertencentes ao filo Cnidária e a classe Hydrozoa, encontrados em todos os corpos de águas continentais, exceto na Antártida e em profundidades com ausência de oxigênio. Os indivíduos da classe Hydrozoa são organismos sésseis, que se locomover contraindo ou curvando a haste corporal e os tentáculos, reproduzem-se por brotamento e alimentam-se de microcrustáceos. *H. attenuata* possuem simetria radial, o corpo principal é um cilindro alongado de 2 a 25 mm de comprimento, possui um circulo de cinco ou seis tentáculos, no centro da coroa de tentáculos encontra-se a boca (MASSARO, 2006).

H. attenuata são organismos atrativos para estudos ecotoxicológicos por apresentarem mudanças morfológicas em condições de progressiva intoxicação, sua estrutura corporal intensificam seu potencial de detectar toxicidade, ocorrem em vários ambientes de água doce, fácil cultivo e manutenção em laboratório, os testes são de simples realização e baixo custo (TROTTIER et al., 1997).

D. magna é um microcrustáceo de água doce, vulgarmente designado de pulga d'água devido aos movimentos específicos das segundas antenas que lhe dão a aparência de se deslocar em pequenos saltos. Apresentam carapaça ao longo do seu 1,5 mm de comprimento, se alimentam de algas e são as principais presas de vários peixes. Em condições naturais reproduzem-se por partenogênese cíclica, durante a maior parte do ano suas populações naturais são constituídas predominantemente por fêmeas, sendo os machos apenas abundantes na primavera e outono ou quando ocorrem condições ambientais desfavoráveis como, por exemplo, variações de temperatura ou grande densidade e subseqüente acumulação de produtos excretores (ARAUCO, 2005).

Em laboratório, onde as condições ambientais são favoráveis e constantes, não ocorre a reprodução sexuada, e *D. magna* reproduz-se apenas partenogenicamente eliminando a variabilidade de ordem genética dos bioensaios. O seu ciclo de vida varia entre 40 dias a 25 ºC, e 56 dias a 20ºC. Quando mantida em laboratório, esta espécie tem juvenil de dois em dois dias e precisa de 6 a 10 dias para dar origem aos primeiros juvenis que são libertados nas trocas da carapaça (ARAUCO, 2005).

C. xanthus são insetos aquáticos pertencentes à família dos chironomidae, essa família apresenta uma riqueza de espécie que se adaptam facilmente a todos os tipos de ambientes e vivem em casulos a poucos centímetros do sedimento constituindo a proporção mais significativa da biomassa bentônica. Possuem coloração vermelha devido à presença de hemoglobina, o que os

ajuda a tolerar períodos com baixas concentrações de oxigênio e auxilia na realização dos testes, desempenham papel importante na ciclagem de nutrientes e na dieta de aves e peixes de água doce. São de fácil manutenção em laboratório e ciclo de vida curto (PAMPLIN, 1999).

P. subcapitata (antiga *Selenastrum capricornutum*) pertence ao filo Chlorophyta, o gênero Pseudokirchneriella faz parte da classe Chlorophyceae, nessa classe são encontrados organismos unicelulares e fotoautotróficos com simetria externa radial ou próxima de radial. Este gênero compreende de seis a oito espécies distribuídas pelo mundo, com células lunadas, isoladas ou em grupos constituindo colônias múltiplas, armazena seus alimentos como amido verdadeiro e têm parede celular rígida composta de celuloses com substâncias pépticas. Como todas as algas do filo chlorophyta de água doce possuem distribuição cosmopolita em solos e corpos d'água, motivo pelo qual tem sido amplamente utilizada em estudos de ecotoxicidade de poluentes ambientais, além de serem recomendadas no registro de agentes químicos e pesticidas por órgão ambientais nacionais e internacionais (OLIVEIRA, 2007).

Os efeitos tóxicos de determinada amostra-teste são avaliados por meio de variáveis biológicas como: letalidade, imobilidade, alterações no desenvolvimento, crescimento, reprodução, metabolismo, fisiologia e comportamento dos organismos-teste. Os testes ecotoxicológicos podem ser de dois tipos, agudo (compreendem os efeitos das substâncias tóxicas) e crônico (fornece informações complementares sobre a toxicidade não detectada nos testes agudos). Os testes de toxicidade fornecem informações sobre a letalidade relativa de um material, sendo delineado para determinar a concentração suficiente para causar efeito adverso a 50% dos organismos teste (CL_{50}). Essa concentração é estimada pela exposição a uma série de concentrações de uma solução e as respostas dos organismos são observadas (MELLETI, 1997).

Os testes de toxicidade aguda medem os efeitos dos agentes tóxicos sobre as espécies durante uma curta fase da vida, em um período de 24 a 96 horas de exposição, são utilizados

cinco concentrações e um controle (com sobrevivência de no mínimo 90%, para ser aceitável). As respostas obtidas são os "end points", valores resultantes de medidas específicas feitas durante ou após a conclusão do teste de toxicidade. O critério utilizado para *D. magna* é o CL_{50}, pois a morte é observada nesses organismos, entretanto para alguns invertebrados a morte não é facilmente determinada e nesse caso é estimado o CE_{50}, cujo efeito observado é a imobilização. Em organismos como as algas são estimadas o CI_{50}, cujo efeito observado é a inibição do crescimento, neste caso a morte e a imobilização não são detectados (DELLAMATRICE, 2005).

2.5 Elementos traços

Desde o início da civilização o homem extrai, utiliza e descarta os mais diversos recursos naturais, entre eles, as substâncias químicas, as quais têm tido como destino os ecossistemas aquáticos. Entre as substâncias químicas, os elementos químicos têm recebido atenção especial por se tratarem de poluentes conservativos, não biodegradáveis, que atravessam um ciclo hidrológico global, no qual a água é o principal caminho. O acúmulo de elementos químicos nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse sob vários aspectos, como destino, efeitos e comportamento desses contaminantes nas cadeias alimentares (GARDOLINSKI, 1998).

Os elementos químicos são inadequadamente chamados de "metais pesados" ou "metais-traço", estes elementos constituem parte integrante do ambiente e da matéria viva, ocorrendo naturalmente em pequenas concentrações, na ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm). Entre estes, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto, molibdênio e boro são alguns que se destacam por serem essenciais aos seres vivos, ainda que em quantidades mínimas, pois participam de processos fisiológicos, como a cadeia respiratória (Fe e Cu integram os citocromos). O mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e níquel não têm função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos e seus efeitos sobre os elementos da biota

normalmente são deletérios, mesmo os elementos traços que possuem função biológica, quando em concentrações muito elevadas podem causar toxicidade aos organismos (OCHIAI, 1995).

Os efeitos tóxicos dos elementos químicos sobre a biota dependem de vários fatores, entre eles a forma físico-química do elemento (especiação) e as características físico-químicas da água e do sedimento. A especiação é uma característica bastante importante para a biodisponibilidade e a toxicidade, uma vez que, diferentes espécies químicas de um mesmo elemento apresentam diferentes efeitos biológicos (ADAMS, 1995).

Os elementos químicos dissolvidos ou ligados ao material particulado estão presentes em águas superficiais sob diferentes formas. Na fase solúvel, formada por íons hidratados, complexos orgânicos e/ou inorgânicos e por espécies associadas com dispersões coloidais heterogêneas, encontrados em mais de um estado de valência. As diferentes espécies de elementos químicos coexistem no ambiente aquático, o equilíbrio e a diferenciação destes nem sempre ocorre, por isso a identificação das diferentes formas dos elementos químicos presentes é importante para o entendimento das relações entre as fases solúvel, particulada, sedimentada e biológica para a identificação da toxicidade e biodisponibilidade (FÖRSTNER, 1993).

As principais fontes de introdução dos elementos químicos nos ecossistemas aquáticos são os processos físicos e químicos naturais (lixiviação de solos e rochas e atividades vulcânica), as atividades humanas, envolvendo a mineração e as indústrias de fundição, galvanoplásticas, automobilísticas, de fertilizantes, cerâmicas e de papel utilizam e descartam grande quantidade de elementos metálicos como cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco (MENDES, 2004).

O cobre é um metal marrom avermelhado, macio e utilizado mundialmente nas indústrias elétricas, na construção civil, em equipamentos de transporte, refrigeração, equipamento hidráulico e nas indústrias de cerâmica, onde o óxido de cobre é utilizado como catalisador e corante dos pisos e azulejos. Devido à freqüente utilização mundial do cobre, a liberação de

fontes naturais para o ar e água é significativa, embora sua forma físico-química determine seu comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota. A biodisponibilidade decresce com a complexação e adsorção do cobre a matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês hidratados e é influenciada pelo pH e dureza da água, nas quais as concentrações variam entre 1,0 e 20 $\mu g\ L^{-1}$ (BONANCI, 2001).

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes, vindo depois do ferro, oxigênio, magnésio e do silício, por isso tem sido detectado em diferentes pontos da biosfera. Nos mananciais as concentrações de níquel são geralmente menores do que 10 $\mu g\ L^{-1}$ e são transportados por partículas precipitadas com material orgânico ou depositados nos sedimentos. Uma das principais vias de exposição ao níquel é o tabaco, este pode conter aproximadamente 4 $\mu g\ kg^{-1}$, por isso, o pulmão é o órgão de acúmulo para as exposições em longo prazo (SILVA et al., 2003).

O zinco é um dos elementos mais comuns do planeta Terra, sendo encontrado no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos, sua distribuição no ambiente ocorre por processos naturais e por atividades antropogênicas. O zinco é um metal essencial e tanto a sua ausência quanto a exposição excessiva pode trazer efeitos nocivos. Uma das principais fontes de contaminação dos solos e águas tem sido o recebimento de esgotos não tratados, grande parte do zinco na água deposita-se no fundo, entretanto uma pequena quantidade pode permanecer dissolvida na água ou como uma fina suspensão (BONANCI, 2001).

A mobilização dos elementos químicos em lagos ou reservatórios depende da natureza do contaminante e das características do sistema em questão, tais como circulação, estratificação térmica e mistura, que definem, por exemplo, a velocidade e a direção das plumas de contaminação. A concentração de elementos químicos no sedimento depende do tamanho e composição dos grãos, sendo maior em argila e menor em areia. Uma vez sedimentados, as

reações de oxi-redução, muitas delas mediadas biologicamente pelos microorganismos presentes, determinarão a mobilidade e a forma desses contaminantes (MATSUI et al., 1991).

A CETESB (2005) definiu valores norteadores das concentrações de alguns elementos químicos, em sedimento de rios como parâmetro de proteção da vida aquática, segundo classificação de valores guias estabelecida pelo "Canadian Council of Ministers of the Environment" para elementos traços (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores norteadores dos elementos químicos em sedimento de rio

Elementos	Tel [a] ($\mu g\ g^{-1}$)	Pel [b] ($\mu g\ g^{-1}$)
As	5,9	170
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Hg	0,17	0,48
Ni	18	35,9
Zn	123	315

a Tel "Threshold effect level", concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos.
b Pel "Probable effect level", concentrações acima deste valor são freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo e Metodologia das Coletas

A área estudada localiza-se na sub-bacia do rio Corumbataí, nos municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes e Piracicaba. Os pontos de amostragem foram selecionados, a partir de vários estudos ecotoxicológicos, análises dos elementos químicos e de resíduos de pesticidas realizadas

desde a nascente do rio Corumbataí em Analândia até sua foz no rio Piracicaba (JARDIM, 2004; ZAMBETTA, 2006; ARMAS, 2006), também foi levado em conta à facilidade de acesso e a localização de pontos a montante da afluência do rio São Joaquim e Ribeirão Claro e a jusante da afluência desses (Figura 2).

A seguir estão apresentadas as coordenadas geográficas dos cinco pontos de coletas, visualizados nas Figura 2:

- Rio São Joaquim, 23k 0237154 UTM 7514669 563 m;
- Ribeirão Claro Montante, 23k 0237153 UTM 7514670 562 m;
- Rio Corumbataí Montante, 23k 0233396 UTM 7511791 525 m;
- Ribeirão Claro Jusante, 23k 0233846 UTM 7511767 517 m;
- Rio Corumbataí Jusante, 23k 0230076 UTM 7507748 509,7 m.

Foram realizadas coletas de água e sedimento, no período da manhã, nas diferentes estações do ano, nas seguintes datas: 17/04/06, 25/07/06, 02/10/06, 05/02/07 e 28/05/07. As amostras de água foram coletadas com auxílio de um balde de aço-inox de 10 L, no meio do leito do rio, armazenadas em frascos de polietileno de 1 L, previamente lavados em solução de ácido nítrico 10% por 24 h, enxaguados em água Milli-Q e secados em estufa de circulação de ar. As amostras foram mantidas em caixa de isopor com gelo para o transporte até o laboratório, onde foram refrigeradas a 4ºC até o momento da execução dos testes de toxicidade, os quais não ultrapassaram três dias de armazenagem (U.S.EPA, 2000).

Para a realização das determinações de coliformes totais e *Escherichia coli*, a água foi coletada em Bag-Nasco estéril de 100 mL de capacidade, com tiossulfato de sódio, segundo as recomendações de APHA (2005).

As amostras de sedimento foram coletadas na calha dos rios com auxílio de um aparato de aço-inox, elaborado no laboratório de Ecologia Aplicada do CENA/USP, conforme Zambetta (2006), acondicionadas em sacos plásticos de polietileno e mantidas em caixa de isopor com gelo para o transporte até o laboratório. Essas amostras foram refrigeradas a 4ºC no escuro até o momento da execução dos testes de toxicidade, os quais não ultrapassaram seis semanas de armazenagem (BURTON, 1991).

Figura 2 – Mapa dos pontos de coleta

3.2 Pluviometria

Os dados de pluviometria dos anos de 2006 e 2007 de Piracicaba foram obtidos na Estação Metereológica da ESALQ-USP (2008), e os de Rio Claro foram obtidos junto ao DAEE (2008), estes dados se referem à precipitação total mensal e precipitação dos cinco dias que antecederam as datas das coletas (Tabela 3). Os municípios apresentam distribuição pluviométrica semelhante, o período chuvoso se estendeu de setembro a março, com precipitação de 80% do total anual, o período seco se estendeu de abril a agosto com precipitação de 20% do total anual.

Tabela 3 - Pluviosidade mensal e dos 5 dias antecedentes ao da coleta (mm) nos municípios de Piracicaba e Rio Claro

	Piracicaba		Rio Claro	
Data das Coletas	Pluviosidade mensal (mm)	Pluviosidade 5 dias (mm)	Pluviosidade mensal (mm)	Pluviosidade 5 dias (mm)
Abril/06	31,7	5,5	94,5	1,6
Julho/06	28,1	0,0	22	0,0
Outubro/06	74,9	11,6	152,3	29,2
Fevereiro/07	228,3	0,3	183,3	3,3
Maio/07	55,7	44,3	52,2	20,6

3.3 Preparo e Manutenção dos Organismos Testes

3.3.1 *Hydra attenuata*

As culturas de *H. attenuata* foram iniciadas a partir de indivíduos adultos cedidos pelo laboratório de Ecotoxicologia do Saint. Lawrence Centre, Montréal, Canadá e cultivadas segundo a metodologia recomendada por Trottier et al, (1997). Os organismos foram cultivados em

recipientes circulares de 20 cm de diâmetro e 300 mL de capacidade e em meio de cultura preparado com $CaCl_2.2H_2O$ e N-tris (hydroximetil) metil 1-2 aminoetanosulfonico (Tampão TES), dissolvidos em 1 L de água destilada e, ajustado o pH para 7,00 ± 0,1. As culturas foram mantidas em incubadora a temperatura de 20 a 24ºC, sob fotoperíodo de 12 h de luz e escuro.

Na alimentação das *H. attenuata* foi utilizado *Artemia salina* (camarões brine). Os cistos de *A. salina* foram colocados para eclodir em 7 g de NaCl dissolvidos em 500 mL de água destilada e, mantido sob aeração e aquecimento por 24 h. As *A. salina* eclodias foram retiradas, lavadas com o meio de cultivo e administradas como alimento para *H. attenuata*, após um período de 1 a 2 h o meio de cultivo era trocado para eliminar os exoesqueletos regurgitado.

3.3.2 *Daphnia magna*

As culturas de *D. magna* foram iniciadas em Julho de 2004, com fêmeas cedidas pelo laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP e mantidas segundo as normas da OECD (1998). Os organismos foram cultivados em Becker de 2 L de capacidade, com 20 fêmeas, em meio de cultura apresentando dureza de 250 ± 25 mg L^{-1} $CaCO_3$ e pH entre 7 e 8, após aeração de 48 h.

O meio de cultivo da cultura estoque das fêmeas foi trocado três vezes por semana, juntamente com a retirada dos filhotes e restos da alimentação. As fêmeas foram alimentadas com uma suspensão de alga *P. subcapitata*, com densidade de alga de 10^5 indivíduos mL^{-1} e mais uma solução de fermento biológico (5g L^{-1}) e ração para trutas (5g L^{-1}), dissolvidos em água destilada e aerados por sete dias. O sobrenadante utilizado foi filtrado em camada de gases. A metodologia para cultivo da *P. subcapitata* encontra-se descrito no item 3.3.3.

3.3.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

As culturas de *P. subcapitata* foram iniciadas a partir de inóculo cedidos pelo Laboratório de Ecotoxicologia do Saint Lawrence Center, Montréal, Canadá, provenientes de Culturas Americanas (ATCC n. 22662) e mantidas segundo as recomendações de Blaise et al (2000). Na preparação do meio de cultivo foram utilizados macro e micro nutrientes, na forma de cinco soluções-estoque (Tabela 4), essenciais ao crescimento e desenvolvimento dessa micro-alga. O meio de cultivo continha 1 mL de cada solução estoque para cada 1 L de água destilada, pH de 7,00 ± 0,01 e autoclavado por 30 min a 121ºC. A cultura foi encubada no meio de cultivo em temperatura ambiente, sob iluminação contínua de 4.000 ± 10% lux e, agitadas manualmente três vezes ao dia. Semanalmente as algas foram sub-culturadas, assegurando o suprimento das células.

Tabela 4 - Soluções-estoque para manutenção da cultura de *P. subcapitata*

Solução estoque *	Compostos	Quantidade utilizada em 500 mL
Micro nutrientes 1	$MgCl_2.6H_2O$	6,08 g
	$CaCl_2.2H_2O$	2,20 g
	H_3BO_3	92,8 mg
	$MnCl_2.4H_2O$	208,0 mg
	$ZnCl_2$	1,64 mg
	$FeCl_3.6H_2O$	79,9 mg
	$CoCl_2.6H_2O$	0,714 mg
	$Na_2MoO_4.2H_2O$	3,63 mg
	$CuCl_2.2H_2O$	0,006 mg
	$Na_2EDTA.2H_2O$	150,0 mg
Macro nutriente 2	$NaNO_3$	12,75 g
Macro nutriente 3	$MgSO_4.7H_2O$	7,35 g
Macro nutriente 4	K_2HPO_4	0,522 g
Macro nutriente 5	$NaHCO_3$	7,50 g

* Blaise et al (2000)

3.3.4 *Chironomus xanthus*

As culturas de *C. xanthus* foram iniciadas em Julho de 2004, com desovas cedidas pelo laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, da Escola de Engenharia de São Carlos/USP e mantida segundo as recomendações de Fonseca e Rocha (2004), e U.S.EPA (2000) para *Chironomus tentans*. Os organismos foram cultivados em bandejas plásticas contendo sedimento de referência, água reconstituída e aeração contínua. No preparo do meio de cultivo (água reconstituída) foi utilizado 3,50 mL da solução nº. 1 e 1,75 mL da solução nº. 2, para cada 1 L de meio (Tabela 5). A dureza permaneceu entre 40 a 48 mg $CaCo_3$ L^{-1}, pH ficou entre 7,2 e 7,6 e a condutividade próxima de 160 µS cm^{-1}.

Para a cultura estoque foi utilizado um sedimento de referência, livre de contaminantes, coletado próximo ao local dos testes. Após a coleta do sedimento de referência, este foi lavado em água destilada, seco em estufa a 70ºC por 24 horas, passado em peneira de 0,5 mm de abertura e queimado em mufla a 500ºC por 2 h, para retirada da matéria orgânica e contaminante volátil. Os organismos foram alimentados três vezes por semana com uma solução de ração de peixe (10 g L^{-1}), batidas em liquidificador por 1 min, filtradas em camadas de gazes e armazenadas em geladeira por um período de até uma semana.

Tabela 5 - Soluções utilizadas para manutenção da cultura de *C. xanthus*

Solução estoque *	Compostos	Quantidade utilizada em 1 L
Solução 1	$CaSO_4.2H_2O$	1,5 g
Solução 2	KCl	0,2 g
	$NaHCO_3$	4,8 g
	$MgSO_4.7H_2O$	6,1 g

* Fonseca e Rocha (2004)

3.4 Testes de toxicidade

Quando se estuda a toxicidade da água natural sabe-se que esse efeito nem sempre depende de uma única espécie química, alguns fatores podem afetar os resultados dos ensaios de toxicidade com organismos aquáticos, como: os estágios de vida, tamanho, idade e estado nutricional dos organismos. Por isso, antes do início dos testes alguns cuidados foram tomados para que os resultados fossem confiáveis e respondesse apenas as amostras avaliadas, como a utilização de organismos da mesma idade e proveniente da mesma cultura (SANTOS, 2008).

Nos testes de toxicidade foram incluídos os controles negativo e os positivo com NaCl como substância de referência, conforme Santos et al (2007) estes visaram confirmar a autenticidade do método, dos materiais e dos reagentes empregados.

Nos testes de toxicidade com sedimento, as amostras foram pesadas e distribuídas em recipientes mantendo a proporção de 4:1, água destilada/sedimentos, respectivamente. A solução foi agitada manualmente por aproximadamente 1 min e sedimentada por 24 h, o líquido sobrenadante (elutriato) foi retirado e armazenado em frascos de polietileno previamente lavados. O elutriato foi utilizado como 100% e diluído com meio de cultura para 75%, 50%, 25% e 12,5% para exposição dos organismos teste, na avaliação do sedimento.

3.4.1 *Hydra attenuata*

A metodologia utilizada foi a proposta por Trottier et al (1997). As amostras de água bruta e sedimento (elutriato) foram preparadas adicionando 14,7 mg de $CaCl_2.H_2O$, 11 mg de tampão TES para cada 100 mL da amostra de pH 7,00 ± 0,1 e diluída em meio de *H. attenuata* nas concentrações de 100%, 75%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25 % utilizando como controle negativo o meio de cultura.

Foram adicionados 4 mL da amostra e três *H. attenuata* saudáveis e sem broto por repetição em placas de poliestireno contendo 12 cavidades (3 repetições X 6 concentrações). A duração deste teste foi de 96 h, com observações realizadas com o auxílio de uma lupa (Leica, modelo Zoom 2000), a cada 24 h de exposição. Os efeitos avaliados foram mortalidade e danos morfológicos, efeitos sub-letais (Figura 3). Os danos morfológicos observados se apresentaram em estágios progressivos, primeiramente surgi o aparecimento de bulbos na extremidade dos tentáculos dos organismos (Estágio de "Bulbos"), posteriormente tem o encurtamento dos tentáculos (Estágio "Curto"), e em ambiente com maior toxicidade ocorre perda dos tentáculos (Estágio "Tulipa") e finalmente a morte do organismo. Estimativas de CE_{50} e CL_{50} foram realizadas. Posteriormente, segundo Arkhipchuk et al (2006), as amostras foram classificadas em: indícios de toxicidade (81-100%), moderadamente tóxica (80-61%), tóxica (60-41%), altamente tóxica (40-21%) e extremamente tóxica (20-0%).

Figura 3 – Estágios progressivos de intoxicação e degeneração de *H. attenuata*

3.4.2 *Daphnia magna*

A metodologia utilizada foi à proposta por Dutka (1997). Nas amostras de água e sedimento com *D. magna*, grupos de cinco neonatos com até 24 h de idade foram colocados em

frascos de polietileno contendo 30 mL da amostra a ser testado por 48 h, as amostras sem diluição, e diluída em água reconstituída para 75%, 50% e 25%, no controle negativo somente foi utilizado água reconstituída (OECD, 1998). Para todas as estações de coleta, e em todas as diluições foram feitas quatro réplicas, inclusive nos controles.

3.4.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

A metodologia utilizada foi proposta por Blaise et al (2000). Algumas condições de exposição foram respeitadas para que os resultados fossem aceitos, como: o coeficiente de variação do controle foi inferior a 40% e a densidade de células aumentou por um fator de no mínimo 16 vezes, no período de 96 h.

Iniciando esse experimento foi selecionada uma cultura-estoque de *P. subcapitata* de aproximadamente 6 dias, 25 mL do meio 18x (descrito no item 3.3.3) e uma solução tampão de 1 mL da solução estoque 5, dissolvida em 1 L de água destilada, os quais foram preparados e autoclavados por 30 min a 121ºC, no dia anterior. O número de células presente nessa cultura-estoque foi determinado com o auxílio de uma câmara de Neubauer e um microscópico óptico (da marca Carl Zeiss Jena modelo Jenamed 2). Em um tubo falcon de 50 mL de capacidade foi pipetado o inóculo, a solução tampão e 18 mL de meio de cultivo, obtendo assim, uma concentração final igual a 2,6 x 10^6 cél mL^{-1} (BLAISE et al., 2000), a qual foi utilizada na inoculação das células nas amostras ambientais avaliadas.

Para os testes com as amostras de água e sedimento, populações de *P. subcapitata* do inóculo foram expostas à amostra sem diluição (100%), e diluída em frascos contendo meio de cultivo apropriado nas concentrações 75%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25%. Os frascos permaneceram

vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua (4.000 ± 10% lux) com lâmpadas frias fluorescentes, por 72 h, realizando agitação manual três vezes ao dia.

Após esse período foi contado o número de algas presente nas amostras testadas, verificando a inibição do crescimento desses organismos. Segundo Blaise e Férard (2005) este efeito fitotóxico é agudo, uma vez que corresponde de 8-9 gerações de células.

3.4.4 *Chironomus xanthus*

A metodologia utilizada na realização dos testes de toxicidade aguda foi descrita por Fonseca e Rocha (2004). Em frascos de polipropileno de 300 mL de capacidade foram pesados 40 g de sedimento e adicionado 160 mL de meio de cultivo (na proporção de 1:4), esse material foi manualmente agitado por 1 min e deixado descansar por 24 h. No dia seguinte foram expostas seis larvas de 10 dias de idade (estando no 2º ou 3º ínstar) em cada réplica, totalizando três réplicas para cada ponto de coleta. Apenas no primeiro dia do teste as larvas foram alimentadas com 1 mL de uma solução preparada com ração de peixes (10 g L^{-1}). Os testes foram realizados a 25 ± 1ºC, realizando medidas de pH, oxigênio dissolvido e condutividade no início e no final do teste, nos controles foi utilizado sedimento de referência, o mesmo utilizado nas culturas-estoque.

Neste teste os pontos de coleta foram caracterizados em: Tóxico (mortalidade > 50%), Indício de toxicidade (11 a 50% de mortalidade) e não tóxico (mortalidade < 10%), como proposto por Barbosa (2000).

3.4.5 *Lactuca sativa*

A metodologia empregada foi à proposta por Dutka (1989). Foram colocadas 20 sementes de alface (*L. sativa*) sobre papel de filtro Whatman n.1 em placa de Petri de poliestireno (∅ = 9 cm) contendo 2 mL de cada diluição da amostra (100%, 75%, 50% e 25%), a ser avaliada. As amostras foram incubadas no escuro envoltas por folhas de alumínio e mantidas a 25ºC por 72 h, em ausência total de luz. Foi avaliado o crescimento das radículas em relação ao controle (água destilada). Segundo Dellamatrice (2005), a estimativa da toxicidade foi determinada pelo CI_{50}, % de inibição do crescimento das raízes em relação ao controle, utilizando a equação:

$$\% \text{ inibição} = \frac{\text{comprimento médio amostra} - \text{comprimento médio controle}}{\text{Comprimento médio do controle}} \times 100$$

3.5 Análise Microbiológica da água

3.5.1 Coliformes Totais e Fecais (*Escherichia coli*)

As análises de coliformes totais e *E. coli* foram realizadas nos laboratórios da Bioagri, Piracicaba, utilizando a metodologia do Substrato-Enzimático para quantificação de *E. Coli* segundo APHA (2005).

3.5.2 Temperatura, Oxigênio Dissolvido, Condutividade Elétrica e pH da água

As determinações de temperatura, pH e oxigênio dissolvido foram realizadas em campo, utilizando o aparelho Digimed DM2. As medidas de condutividade foram realizadas em laboratório, utilizando o condutivímetro Digimed CD21.

3.5.3 Nitrato, Fósforo, Sólidos Totais, Fluoretos e DBO

As determinações dos seguintes nutrientes foram realizadas nos laboratórios do SEMAE-Piracicaba: N-Total (CETESB, 1978d), Amônia (CETESB, 1978b), Nitrato (CETESB, 1978c), P-Total, P-solúvel, P-PO_4^{3-} (CETESB, 1978a), turbidez (NTU) e Sólidos Totais (CETESB, 1978e). As medições de fluoretos foram feitas com auxílio de um fluorímetro, marca Thermo Orion, modelo 96-09. As análises de Clorofila-a seguiram a metodologia de NEN 6520 (1981).

3.6 Análises Físicas do sedimento

Para as análises granulométricas e dos elementos químicos, as amostras de sedimento foram secas a 40ºC em estufa de circulação forçada por um período de 3 a 4 dias, ou até secar completamente, posteriormente foram moídas e destorroadas em peneira de 2,0 mm de abertura, utilizadas nas análises granulométricas. As amostras de sedimento utilizadas na determinação dos elementos químicos foram passadas em peneira de 0,5 de abertura, e armazenadas em sacos plásticos até a realização das análises.

3.6.1 Classificação granulométrica

Na classificação granulométrica do sedimento em argila e silte (<63 µm) e areia (>63 µm , <2 mm) foi utilizado o método de análise física de solo recomendado por Gee e Bauder (1986). Inicialmente foi preparado uma solução dispersante de hidróxido sódio com 4 g de NaOH e 10 g de hematofosfato de sódio para cada litro de água destilada. Foram pesadas 40 g da amostra, adicionado 250 mL de água destilada e 100 mL de solução dispersante, essa solução foi colocada em um agitador de tombo por 16 h. Após esse período as amostras foram colocadas em provetas, aferidas para 1 L, homogeneizadas por 1 min. As medidas foram realizadas com um densímetro

em 30'', 1', 90' e 1440', determinando assim, a quantidade de argila presente nos sedimentos. Um fator de correção da umidade foi utilizado, para isso pesou-se 10 g da amostra, as quais foram colocadas em estufa de circulação forçada a 100ºC por 24 h, após esse período foram pesadas novamente. Os cálculos para determinação de areia, silte e argila estão descritos em Gee e Bauder (1986), esta análise foi realizada no laboratório de Física do Solo do CENA.

3.6.2 Determinação do Carbono e Nitrogênio

As determinações de carbono e nitrogênio foram realizadas no laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP. As amostras de sedimento foram destorroadas e moídas em peneira de 250 mm, pesadas e queimadas em meio oxidante e, os gases produzidos contendo C e N foram purificados e separados por cromatografia gasosa em analisador elementar. Os compostos separados foram carreados a um espectrômetro de massas, realizando a medida da concentração elementar do carbono (%C) e nitrogênio (%N), comparativamente as concentrações dos padrões. O teor de C e N foi reportado em porcentagem de massa da amostra analisada (MARTINELLI et al., 1998; OMETTO et al., 2002).

O erro analítico foi baseado em amostras de padrão de solo LECO, sendo para o carbono 5% e para o nitrogênio 7%. Os limites de detecção foram de: 0,1% para o carbono e 0,01% para o nitrogênio.

3.7 Determinação dos elementos químicos na água e no sedimento

As amostras de água utilizada nas análises dos elementos químicos foram preservadas na hora da coleta com 3 mL de ácido nítrico 1:1 (Merck Purificado 1x a 10%), com pH de aproximadamente 2, e mantidas em câmara fria a 4ºC até a realização dos testes.

Na determinação dos elementos químicos foi utilizado o ICP-MS Agilent 7500ce, com sistema de reação octopolo (cela de reação), do Laboratório de Análise e Referência em Amostras Ambientais e Fertilizantes – LARAFER (FINEP/MCT nº 01.04.0389.00), do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas Professor Eurípedes Malavolta (CENA/USP).

Os elementos determinados nesse equipamento foram Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V e Zn, em amostras de água e sedimento por espectrometria de massas com plasma (ICP-MS), com base em métodos da USEPA (1998).

Os ácidos HCl e HNO_3 utilizados na preservação, lavagem e digestão das amostras, de qualidade suprapur-Merck foram purificados por destilação no equipamento SubPUR/DuoPUR-Milestone. A água utilizada na preparação de todas as soluções de trabalho foi obtida através de um sistema de purificação Milli-Q (Gradiente, modelo A10), resistividade 18,2 $M\Omega\ cm^{-1}$.

Todos os materiais utilizados na realização desse teste foram descontaminados em solução de ácido nitrito 10% por 48 h, lavados com água Milli-Q, secados em estuda de circulação de ar e em seguida foram fechados e guardados até a sua utilização.

No preparo das amostras e nas quantificações pelo ICP-MS foram utilizadas soluções multielementares (tune, padrões de calibração, padrões de verificação de calibração e padrões internos, com certificados de análises, Agilent), ácidos (dupla subdestilação) e gases (argônio com 99,999% de pureza e, para reação e colisão, hidrogênio e hélio, com 99,9999%) de grau analítico ICP-MS, de alta pureza.

As curvas de calibração foram estabelecidas em 10, 100, 1000, 10.000 e 20.000 $\mu g\ L^{-1}$ para Ca, Fe, Mg e K; de 0,1; 0,5; 1,0; 10, 100 e 200 µg L-1 para a determinação de Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Th, U, V e Zn e de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 $\mu g\ L^{-1}$ para o Hg. O método de quantificação por ICP-MS apresenta faixa linear dinâmica de trabalho consistente, de 0,05 a 20.000 $\mu g\ L^{-1}$; e limites de detecção (DL, 3σB) e concentrações

equivalente de fundo (BEC, concentração equivalente a zero de contagem) variando de 0,0003 a 0,897 $\mu g\ L^{-1}$ e de 0,001 a 1,555 $\mu g\ L^{-1}$, respectivamente. Os limites de detecção do método (LDM) variaram de 0,002 a 20,077 $\mu g\ L^{-1}$ para os elementos químicos totais e dissolvidos na água; 0,45 a 2.008 $\mu g\ kg^{-1}$ para os elementos químicos trocáveis no sedimento; e 0,9 a 4.015 $\mu g\ kg^{-1}$ para os elementos químicos totais do sedimento.

3.7.1 Determinação dos elementos químicos totais da água

Para a digestão das amostras de água foi utilizado uma adaptação do método 3015A da USEPA (1998). Em frascos de microondas foram pipetados 22,5 mL da amostra, 2 mL de HNO_3 (Merck Purificado 1x a 10%) e 0,5 mL de HCl (Carlos Erba Purificado 1x a 10%), fechados e colocados no microondas. Para a digestão das amostras, o sistema de microondas foi programado conforme Tabela 6, nos 10 min iniciais ocorreu o aquecimento e nos 20 min finais ocorreu a desaceleração do sistema. A abertura dos frascos foi realizada em capela, evitando qualquer fonte de contaminação e, as amostras foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL de capacidade, devidamente e o volume foi aferido 50 mL com água Milli-Q. As amostras foram armazenadas em câmara fria até a realização das leituras no ICP-MS.

Tabela 6 - Programa utilizado na digestão das amostras de água

Programa	Tempo (min)	Temperatura ºC	Potência Bar	Energia W
1	10	170	25.0	1000
2	10	170	25.0	1000
3	20	-	-	0

3.7.2 Determinação dos elementos químicos "pseudo-totais" no sedimento

A metodologia utilizada para a digestão de amostras de sedimento foi adaptada do método 3051 da USEPA (1998). Em frascos de microondas foi pesado 0,5 g da amostra de sedimento, 5 mL de HNO_3 (Merck Purificado 1x a 10%) e 3 mL de HCl (Carlos Erba Purificado 1x a 10%). O sistema de microondas foi programado conforme Tabela 7, nos 20 min finais ocorreu à desaceleração do sistema. A abertura dos frascos foi realizada em capela, evitando qualquer fonte de contaminação, em seguida as amostras foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL de capacidade. O volume foi aferido para 50 mL com água Milli-Q. As amostras foram armazenadas em câmara fria até a realização das leituras no ICP-MS.

Este processo de digestão utilizado pode ser considerado um preparo para detecção e quantificação dos elementos químicos "pseudo-totais", pois os elementos químicos retidos na matriz silicatada do sedimento não foram digeridas.

Tabela 7 - Programa utilizado na digestão das amostras de sedimento

Programa	Tempo (min)	Temperatura ºC	Potencia Bar	Energia W
1	1	100	25.0	1000
2	5	180	25.0	1000
3	9	180	25.0	1000
4	20	-	-	0

3.7.3 Determinação dos elementos químicos trocáveis em sedimento

A metodologia utilizada para a extração dos elementos químicos trocáveis foi à proposta por Silvério (1999). Em frascos de poliestireno de tampa transparente (100 mL de capacidade),

previamente lavados e descontaminados foram pesados 2,5 g da amostra de sedimento preparado como descrito no item 3.6, adicionado 25 mL de HCl 1M e agitado por 12 h a 50 rpm. As amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro quantitativo framex 389_3 faixa azul e funis descontaminados, conforme item 3.7. O extrato foi armazenado em tubo Falcon de 50 mL de capacidade, em câmara fria até a realização das leituras no ICP-MS, não ultrapassando três dias de armazenagem (ZAMBETTA, 2006).

4 ESTATÍSTICA

A estimativa da toxicidade foi determinada pelo método Trimmed Spearman-Karber (HAMILTON et al., 1977), para *H. attenuata*, *D. magna* e *P. subcapitata*, calculou-se os valores de CE_{50}, CL_{50} e CI_{50}, respectivamente. Para o organismo *H. attenuata* foram calculados os CE_{50} baseadas no aparecimento que quaisquer danos morfológicos, efeitos sub-letais, constituindo um "end point" mais sensível. Para *D. magna* somente foi calculado o CL_{50}. Para *P. subcapitata* foi calculado o CI_{50}, porcentagem de inibição do crescimento do organismo-teste em relação ao controle.

Para as análises estatísticas adotou-se o software R: A language and environmental for statistcal computing (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2004). Os resultados foram previamente submetidos à análise gráfica explanatória para averiguação de normalidade por meio de QQ-plots, boxplots e histogramas, e posteriormente as variáveis estudadas foram correlacionadas entre si, utilizando o método de correlação linear simples.

O método utilizado foi o de Análise de Redundância (RDA) que consiste em uma técnica de ordenação direta baseada em cálculos de distância Euclidiana e assume relações lineares entre as variáveis explanatórias e dependentes, sendo indicadas para a ordenação de medições de

potenciais tóxicos da água e do sedimento, em função das análises físicas, químicas, biológicas e concentrações dos elementos químicos e/ou outras possíveis variáveis ambientais (FONSECA, 2006).

Segundo Hair et al. (1995), a análise de redundância pode ser vista como uma extensão lógica de regressão múltipla, a qual envolve uma única variável dependente e diversas variáveis independentes métricas. Na análise de redundância o objetivo é correlacionar simultaneamente diversas variáveis dependentes (variáveis de critério) com diversas variáveis métricas independentes (variáveis preditoras). Assim a RDA identifica uma estrutura ótima para cada grupo de variáveis que maximize o relacionamento entre grupos de variáveis dependentes e independentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conhecimento das concentrações dos diversos parâmetros é de relevante importância tanto para a verificação do atendimento da condição da água a sua classe de enquadramento quanto para as recomendações dos diferentes usos dos recursos hídricos, como: balneabilidade, irrigação, abastecimento público e industrial, pecuária, entre outros, realizadas em decorrência dos valores das concentrações de um conjunto de parâmetros. Assim os valores das concentrações dos diversos parâmetros estudados servem para subsidiar o plano de bacia que irá sugerir o enquadramento dos rios pelo CONAMA 358/08 (BRASIL, 2008).

5.1 Análises Físicas e Químicas da Água

5.1.1 Condutividade elétrica da água

A condutividade elétrica da água registrada em Outubro/06, Fevereiro/07 e Maio/07 foram acima do padrão para águas naturais - 100 µS cm^{-1}, conforme a Figura 4a, principalmente em Outubro/06, quando foram registrados os maiores valores. Comparando os resultados de Outubro/06, Fevereiro/07 e Maio/07 dos pontos RCM (351, 302 e 219 µS cm^{-1}) e RCJ (227, 193 e 173 µS cm^{-1}) percebe-se que após o deságüe do rio São Joaquim (RSJ) no Ribeirão Claro (RCJ), a condutividade diminuiu. Baseado no ponto RCM foi possível constatar que o município de Rio Claro exerceu efeito negativo na condutividade do Ribeirão Claro nos períodos de chuva (Tabela 3), a condutividade elétrica é sabidamente um dos indicativos de poluição em uma bacia hidrográfica (SILVA et al., 2003). Observou-se, em todas as coletas, que mesmo depois que o Ribeirão Claro montante (RCM) recebe as águas do RSJ, com menor condutividade, sua condutividade ainda permanece alta. Comparando-se os dois pontos localizados no rio Corumbataí montante e jusante (CM e CJ), observa-se a forte influência do Ribeirão Claro no aumento da condutividade elétrica das águas do rio Corumbataí.

5.1.2 Potencial Hidrogênionico (pH) e Temperatura

As determinações de pH dos pontos CM e CJ mostraram uma leve tendência à alcalinidade, nessa região ocorre a predominância de rochas da formação Corumbataí que são os: argilitos (33%), arenitos (51%) e calcários (10%) (ARMAS et al., 2007). Em Outubro/06 foram observados os valores de 5,45 e 5,90 no RSJ e RCM, respectivamente (Figura 4b), essa tendência

a acidificação das águas pode estar relacionada aos 29,2 mm de chuvas observadas nos cinco dias que antecederam a coleta, já que na bacia do Corumbataí o pH encontra-se próximo a 7.

Os dados de temperatura das águas apresentaram variações decorrentes do regime climático normal das variações sazonais e diurnas. As medidas de temperatura geralmente realizadas na superfície podem ser influenciadas por fatores como latitude, altitude, estações do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (SALATI, 1996).

Assim observaram-se águas ligeiramente mais frias nos pontos iniciais das coletas, com temperatura aumentando de 1 a 2ºC, decorrente do aquecimento natural dos dias. A temperatura mínima observada foi 17,1ºC em Julho/06 e a máxima foi de 26,7ºC em Fevereiro/07.

5.1.3 Oxigênio Dissolvido

Os níveis de oxigênio dissolvido (OD) determinados nas amostras variaram de 0,59 a 10,83 mg L^{-1} (Figura 4c). Os valores observados na água dos pontos RSJ (3,03 e 3,34 mg L^{-1} em Julho/06 e Fevereiro/07), RCM (0,59 e 3,54 mg L^{-1} em Outubro/06 e Maio/07) e RCJ (3,72 mg L^{-1} em Julho/06), estiveram abaixo do recomendado pelo CONAMA, para rios de Classe 2, sendo enquadrados como rios de Classe 4 (mínimo de 2,0 mg L^{-1}), águas destinadas exclusivamente para navegação e harmonia paisagística, apresentando dificuldades na manutenção da vida aquática e depuração deste sistema. Os níveis de oxigênio dissolvido foram menores no ponto RCM quando houve maior incidência de chuvas (Outubro/06 e Maio/07), porque o material carreado pelas chuvas para dentro do Ribeirão Claro resultou na diminuição da concentração de oxigênio dissolvido em suas águas. Nos pontos RSJ e RCJ, os níveis de oxigênio dissolvido foram menores no período de seca (Julho/06), nesse caso, essa variação pode estar relacionada com o aumento da concentração do despejo de esgoto doméstico, já que esse resultado coincide

com o aumento da quantidade de fósforo e nitrogênio da água. Para todos os pontos amostrados, na coleta de Outubro/06 houve declínio dos níveis de OD, assim como maior precipitação nos dias que antecederam a coleta.

5.1.4 Fluoretos

Os resultados obtidos nas análises de fluoretos estiveram dentro dos limites estabelecidos, durante todo o período analisado (Figura 4d). Os fluoretos são utilizados normalmente no tratamento das águas distribuídas a população e nas indústrias de cerâmicas, estes elementos apresentam características de alta volatilidade e, embora tenha sido encontrado valores inferiores ao limite de 1,4 mg L^{-1} definido pela legislação, requerem especial atenção por aumentar concomitantemente com o recebimento de esgoto urbano.

5.1.5 Turbidez

As medidas de turbidez efetuadas estiveram abaixo de 100 UNT, valores recomendado para rios de Classe 2 (Figura 4f), o Ribeirão Claro e o rio São Joaquim apresentaram os níveis mais elevados durante todo o período estudado, principalmente em Julho/06 e Outubro/06.

A coleta de Julho/06 caracterizou-se por uma coleta de período seca, pela ausência de precipitação nos cinco dias antecedentes as da coleta, embora durante o mês tenha ocorrido 22 mm de chuva, o que pode explicar os valores de 43 e 41 UNT encontrados nos RCJ e RSJ, respectivamente. Esses valores também podem estar relacionados com a presença de esgoto na água, como observado e discutido a partir dos níveis de nitrogênio, fósforo e coliformes fecais, itens 5.1.7, 5.1.8 e 5.2.3.

5.1.6 Sólidos dissolvidos totais

Os valores de sólidos dissolvidos totais não ultrapassaram os limites estabelecidos de 500 mg L^{-1}, para rios de Classe 2, com exceção ao RCM em Outubro/06 que ultrapassou esse limite alcançando 544 mg L^{-1} (Figura 4e).

Os valores de sólidos dissolvidos totais encontrados apresentaram elevação em Julho/06 e Outubro/06, quando comparado às outras coletas, em outubro/06 isso ocorreu provavelmente devido aos 29,2 mm de chuva que antecederam a coleta. Já em Julho/06 esse fator pode ter ocorrido pelas chuvas do início do mês, ou mais provavelmente pela presença do esgoto doméstico, como discutido no item acima. Em Maio/07, período de início de seca, os valores não ultrapassaram 200 mg L^{-1}.

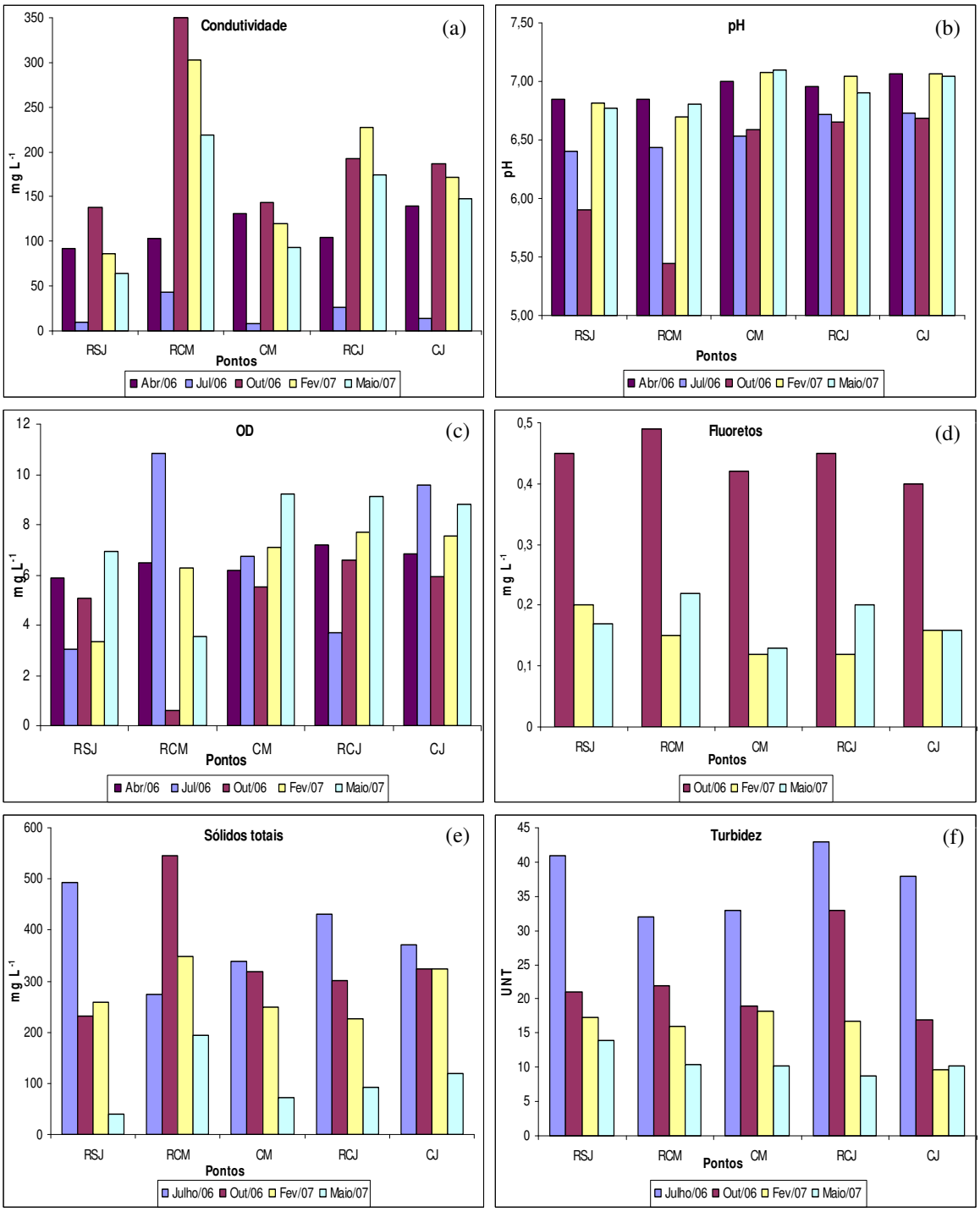


Figura 4 – Determinações da condutividade elétrica (a), pH (b), oxigênio dissolvido (c), fluoretos (d), sólidos totais (e), turbidez (f), dos rios São Joaquim (RSJ), Ribeirão Claro montante (RCM), Corumbataí montante (CM), Ribeirão Claro Jusante (RCJ) e Corumbataí jusante (CJ)

5.1.7 Nitrogênio Total, Nitrato e Nitrogênio Amoniacal Total

A determinação de nitrogênio total demonstra a contribuição da abundância global de nutrientes presentes nas águas e conseqüentemente o nível de eutrofização da mesma. Os maiores valores de nitrogênio total observado em Julho/06 foram de 15,80 mg L^{-1}, no RSJ e 15,42 mg L^{-1}, no RCJ. A concentração máxima de N-Total foi observada em Outubro/06, 19,00 mg L^{-1} no RCJ (Figura 5a).

O limite de nitrato definido pelo CONAMA para rios de Classe 2 é de 10 mg L^{-1}, mostrando que as concentrações encontram-se abaixo desse limite em todos os pontos de coleta (Figura 5b). Em julho/07 os valores de nitrogênio amoniacal encontrados nos pontos RSJ e RCJ foram 4,89 mg L^{-1} e 8,79 mg L^{-1}, respectivamente (Figura 5c), esses valores não se enquadraram nos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA, para rios de Classe 2 com pH <7,5. A concentração elevada de amônia nas águas é preocupante devido ao seu potencial tóxico para Daphídeos, peixes e outros organismos aquáticos, principalmente quando sua presença está relacionada ao produto da degradação do nitrogênio de origem animal e protéica, o qual mostra a influência dos esgotos domésticos na qualidade das águas (BRIGANTE et al., 2003).

5.1.8 Fósforo Total, Fósforo Solúvel e P-PO_4^{3-}

Os limites de fósforo total foram definidos em 0,030 mg L^{-1} para rios de Classe 2. Todos os pontos amostrados apresentaram níveis de fósforo total em torno de 10x acima do limite (Figura 5d), mostrando a presença de material contaminante oriundo de esgoto urbano e de áreas agrícolas tratados com fertilizantes (PALMA-SILVA, 1999).

Na coleta de Julho/06, os valores de fósforo variaram de 3x no RCM a 45x no RCJ, acima do limite, nesse período também foi observado a efetiva presença do nitrogênio (Figura 5), coliformes fecais (Tabela 10) e aumento da turbidez e dos sólidos totais dissolvidos (Figura 4).

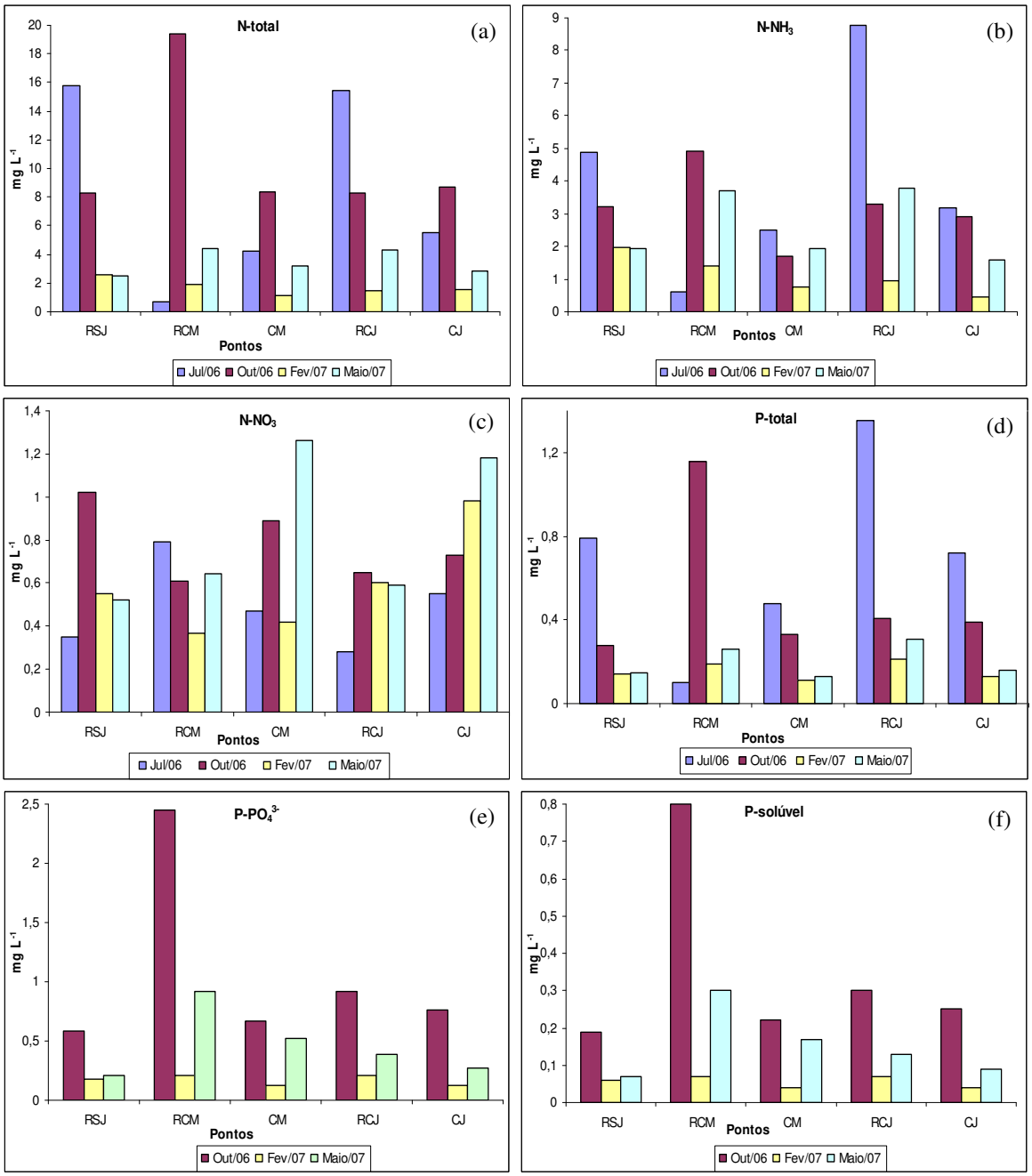


Figura 5 – Determinações de N-Total (a), N-NO_3 (b), N-NH_3 (c), P-Total (d), P solúvel (e), P-PO_4^{3-} (f), dos rios São Joaquim (RSJ), Ribeirão Claro montante (RCM), Corumbataí montante (CM), Ribeirão Claro jusante (RCJ), Corumbataí jusante (CJ)

5.2 Análises Biológicas da Água

5.2.1 DBO

Os valores de DBO são utilizados para classificar águas limpas ou poluídas, águas com teores de DBO inferiores a 4 mg L^{-1} são consideradas mais limpas e águas com teores superiores a 10 mg L^{-1} são definidas como mais poluídas, nos esgotos domésticos esses teores podem variar de 100 a 300 mg L^{-1} (CETESB, 1995).

Os resultados mostraram indícios de poluição orgânica ao longo da sub-bacia estudada, praticamente todas as amostras analisadas apresentaram teores de DBO acima de 10 mg L^{-1} (Tabela 8), com exceção do RCJ e CJ em Abril/06 e RCM em Julho/06. Em Maio/07, os teores encontraram-se variando entre 100 a 200 mg L^{-1}, esses valores são compatíveis aos encontrados em esgotos domésticos, mostrando a alta contaminação e o comprometimento da manutenção das condições para sobrevivência da flora, fauna e microorganismos aquáticos.

No RCM, em Outubro/06 o teor de DBO encontrado foi de 203 mg L^{-1} e o OD neste ponto foi de 0,59 mg L^{-1}. Os maiores aumentos de DBO_5, em um corpo de água, segundo Branco (1991) são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica, a presença de alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio da água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática.

Tabela 8 - Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da água

	DBO $_{5dias}$ (mg L^{-1})				
	Abril/06	Julho/06	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	11,9	17,3	101	87,4	198,3
RCM	10,3	4,1	203	25,4	189,3
CM	16,9	10,8	41	69,2	152,3
RCJ	4,5	16,6	36	14,6	140,7
CJ	4,0	11,6	143	75,8	124,9

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.2.2 Análise de Pigmentos Fotossintetizantes (Clorofila - a)

Os níveis de clorofila - a nos pontos amostrados estiveram dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA, com exceção do RSJ em Outubro/06, onde foi encontrada a maior concentração do período estudado de 174 µg L^{-1} (Tabela 9), uma resposta clara da eutrofização desse sistema, no qual foram observados os valores mais elevados de carbono e nitrogênio. Sendo os rios classificados em eutróficos, mesotróficos e oligotróficos, nas diferentes épocas do ano.

Os níveis de clorofila - a mais altos foram encontrados em Outubro/06. Concentrações elevadas de clorofila nas águas dos rios podem interferir no tratamento dessa água, pois indicam a presença e o crescimento de algas, as quais podem trazer sabor, odor e algumas podem eliminar toxinas nas águas.

Tabela 9 – Quantidade de elementos fotossitetizantes (Clorofila – a) na água

Clorofila – a ($\mu g\ L^{-1}$)			
Pontos	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	174 - E	4,91 - M	2,23 - O
RCM	4,90 - M	0,45 - O	2,23 - O
CM	8,48 - M	17,41 - E	1,34 - O
RCJ	7,59 - M	3,57 - O	5,36 - M
CJ	8,48 - M	0,89 - O	1,34 - O

E = Eutrófico; M = Mesotrófico; O = Oligotrófico
Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.2.3 Coliformes Totais e Fecais (*E. coli*)

Nas amostras analisadas, os teores de coliformes totais e fecais encontravam-se acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA 2005 de 5.000 NMP/100 mL e 1.000 NMP/100 mL, respectivamente, para rios de Classe 2 (Tabela 10). Em Outubro/06 foram observados os maiores números de coliformes totais e fecais, em torno de 2.420 x 10^2, o aumento na concentração de coliformes nos rios relacionou-se diretamente com o início das chuvas fortes, as quais carrearam materiais orgânicos armazenados nos solos no período de estiagem (MESSIAS et al., 2006).

O rio Corumbataí (pontos CM e CJ), mostrou melhores condições sanitárias quando comparado com o rio São Joaquim e Ribeirão Claro (RSJ, RCM e RCJ), estes recebem o esgoto das cidades de Rio Claro e Santa Gertrudes tornando-as impróprias para banho e fontes transmissoras de doenças conhecidas como de veiculação hídricas (CETESB, 1995).

Tabela 10 - Número mais provável (NMP) de coliformes totais e fecais nas amostras de água. Valores multiplicados por 10^2

		Coliformes Totais e Fecais (NMP/100 mL)				
		RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ
Abril/06	Total	>2420	>2420	325,5	307,6	920,8
	Fecal	410,6	410,6	101,7	104,6	172,3
Julho/06	Total	>2420	613	2419	>2420	1732,9
	Fecal	648,8	14,8	167	>2420	204,6
Out/06	Total	>2420	>2420	>2420	>2420	>2420
	Fecal	1413,6	>2420	517,2	>2420	579,4
Fev/07	Total	>2420	>2420	613,1	1203,3	816,4
	Fecal	198,6	>2420	101,2	214,2	122,3
Maio/07	Total	103,9	850	137,4	410	60,9
	Fecal	410	1198	920,8	410	387,7

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.3 Índice de Qualidade das águas (IQA)

Nos cálculos do IQA pode-se observar que houve predomínio da classificação de qualidade Aceitável e Ruim, com exceção do RCM o qual em Julho/06 classificou-se com qualidade Boa e, em Outubro/06 recebeu a classificação de águas Imprópria (Tabela 11).

Na coleta de Outubro/06 foi observado um decréscimo acentuado da qualidade da água de todos os pontos analisados, os quais se apresentaram com qualidade Ruim nos Pontos RSJ, CM e CJ e Imprópria no RCM. Os Pontos CM e CJ foram os quais apresentaram as melhores condições das águas, em três das quatro coletas, classificaram-se como águas de qualidade Aceitável.

Tabela 11 - Índice de qualidade de água e valores de referência

Índice de qualidade de água - IQA				
Pontos	Julho/06	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	**28**	**28**	**32**	37
RCM	62	**15**	37	**27**
CM	47	**31**	41	38
RCJ	**27**	37	39	37
CJ	46	**31**	41	39
Valores de Referência do IQA				
Ótima	Boa	Aceitável	Ruim	Imprópria
100-80	79-52	51-37	**36-20**	**19-0**

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Alguns dos municípios que fazem parte da bacia do rio Corumbataí tratam o esgoto doméstico. Na região de Rio Claro percebe-se que este tratamento não está sendo eficaz como deveria como observado nos resultados acima. Segundo Zambetta (2006), o rio Corumbataí nos anos de 2004 e 2005 foi enquadrado como águas de qualidade Boa, após a confluência com o Ribeirão Claro, recebeu qualidade Aceitável e conclui que o recebimento das águas do Ribeirão Claro influenciou negativamente o IQA do rio Corumbataí, por despejar parte do esgoto do município de Rio Claro, sem tratamento nenhum, no rio Corumbataí. A grande quantidade de matéria orgânica adicionada, aliada a menor velocidade das águas do rio devido à topografia menos inclinada, causa uma diminuição nos valores de oxigênio dissolvido e aumento da DBO influenciando no aumento do IQA obtido. Além disso, a grande quantidade de coliformes fecais provenientes dos efluentes domésticos contribuiu para a redução nos valores do IQA.

5.4 Toxicidade das amostras de água e sedimento

5.4.1 *Chironomus xanthus*

Durante o período estudado, os pontos RCM, RCJ e CM foram classificados como tóxicos em todas as coletas, enquanto que os pontos RSJ e CJ foram classificados como potencialmente tóxicos em Outubro/06, Fevereiro/07 e Maio/07 para *C. xanthus* (Tabela 12). A coleta de Julho/06 apresentou maior toxicidade, todos os pontos de coleta apresentaram mortalidade superior a 50% dos organismos avaliados, nesse mesmo período o sedimento apresentou concomitantemente alta toxicidade para *H. attenuata* e *P. subcapitata*.

C. xanthus é um organismo bentônico, que vive em íntimo contato com o sedimento, provavelmente, devido a isso foi o organismo que mais respondeu aos efeitos tóxicos deste compartimento dos ambientes aquáticos estudados.

Tabela 12 - Classificação toxicológica do sedimento utilizando *C. xanthus*

Pontos de Coleta	Classificação toxicológica - *C. xanthus*			
	Julho/06	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	Tóxico	Potencial Tóxico	Potencial Tóxico	Potencial Tóxico
RCM	Tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico
CM	Tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico
RCJ	Tóxico	Tóxico	Tóxico	Tóxico
CJ	Tóxico	Potencial Tóxico	Potencial Tóxico	Potencial Tóxico

Tóxico (mortalidade>50%); Potencial Tóxico (11 a 50% de mortalidade); Não Tóxico (mortalidade<10%).
Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.4.2 *Daphnia magna*

Todas as amostras de água não apresentaram toxicidade, no período estudado, para este organismo (Tabela 13). Nas amostras de sedimento foi observado indícios de toxicidade em Abril/06 no RSJ e CM e em Outubro/07 no CM e RCJ.

Os menores valores de CL_{50} foram os encontrados no sedimento do CM, segundo Monteiro et al (2008), isso está relacionado a aderência das moléculas dos herbicidas as partículas finas do sedimento, já que esse ponto compõem-se predominantemente de argila e silte, em torno de 42% e 31%, respectivamente (Tabela 18).

Tabela 13 - Valores de CL_{50} (%, 48h) para *D. magna*

	CL_{50} - *D. magna*									
Pontos	Abril/06		Julho/06		Outubro/06		Fevereiro/07		Maio/07	
	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.
RSJ	NT	95,9	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
RCM	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
CM	NT	69,6	NT	NT	NT	77,5	NT	NT	NT	NT
RCJ	NT	NT	NT	NT	NT	82,2	NT	NT	NT	NT
CJ	NT	NT	NT	NT	NT	100	NT	NT	NT	NT

* NT – Não Tóxico
Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.4.3 *Hydra attenuata*

Nos testes com *H. attenuata* foi calculado o CE_{50}, concentração que causa efeito a 50% dos organismos-testes, após um período de 96 h de exposição dos organismos. O sedimento de Abril/06 e Outubro/06 apresentaram alta toxicidade em torno de 30 a 40% (Tabela 14), nos pontos

do RSJ e RCJ, já os pontos RCM e CM apresentaram CE_{50} em torno de 50%, sendo caracterizados como tóxico (Tabela 15).

Tabela 14 - Valores de CE_{50} (%, 96h) para *H. attenuata*

EC_{50} - *H. attenuata*										
Pontos	Abril/06		Julho/06		Outubro/06		Fevereiro/07		Maio/07	
	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.
RSJ	64,2	32,4	34,1	71,9	93,1	40,5	93,1	75,4	93,1	93,1
RCM	69,9	52,7	93,1	95,3	72,5	64,2	NT	95,3	77,5	70,1
CM	72,8	52,9	82,5	93,1	NT	95,3	NT	NT	66,7	93,1
RCJ	56,5	42,5	27,8	52,9	86,6	41,9	NT	95,3	71,9	86,6
CJ	NT	86,6	70,3	93,1	95,3	81,9	NT	93,1	86,6	95,3

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Tabela 15 - Classificação toxicológica para *H. attenuata*

Classificação toxicológica – *H. attenuata*										
Pontos	Abril/06		Julho/06		Outubro/06		Fevereiro/07		Maio/07	
	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.
RSJ	MD	AT	AT	MD	ID	AT	ID	MD	ID	ID
RCM	MD	T	ID	ID	MD	MD	NT	ID	MD	MD
CM	MD	T	ID	ID	NT	ID	NT	NT	MD	ID
RCJ	T	T	AT	T	ID	T	NT	ID	MD	ID
CJ	NT	ID	MD	ID	ID	ID	NT	ID	ID	ID

NT – Não tóxico; ID – indícios de toxicidade; MD – moderadamente tóxico; T – tóxico; AT – altamente tóxico; ET – extremamente tóxico (ARKHIPCHUK, 2005)

Nos testes com a água, os valores de CE_{50} em Julho/06 foram os mais baixos de todo o período estudado principalmente o RCJ com toxicidade alta, em torno de 27% e o RSJ em torno de 30%, nesse período a água apresentou-se mais tóxica que o sedimento em todos os pontos amostrados. Em Fevereiro/07 a água não apresentou toxicidade para os pontos RCM, CM, RCJ e CJ, para o sedimento desse mesmo período somente o CM não apresentou potencial tóxico.

Nesse estudo não foi detectado a classificação de extremamente tóxico para a água e o sedimento, resumidamente a toxicidade seguiu a disposição em ordem decrescente: RSJ>RCJ>RCM>CJ>CM.

5.4.4 *P. subcapitata*

Nos testes com *P. subcapitata*, todos os pontos apresentaram toxicidade elevada, principalmente para o sedimento dos pontos RSJ e CJ, a toxicidade esteve abaixo de 60% (Tabela 16). As partículas em suspensão podem ter inibido a reprodução das algas, pela ausência de luz, assim como pode ter se dado pela presença de herbicidas, fertilizante e outros produtos oriundos das plantações e outras atividades antrópicas (ARMAS et al., 2007; MONTEIRO, et al., 2008). As amostras de sedimento tiveram uma maior tendência à toxicidade nas coletas onde houve maior incidência de chuvas (Outubro/06 e Maio/07), com quase todos os valores de CI_{50} (72 h) abaixo de 50%.

Tabela 16 - Valores de CI_{50} (%, 72h) para *P. subcapitata*

	CL_{50} - *P. subcapitata*									
Pontos	Abril/06		Julho/06		Outubro/06		Fevereiro/07		Maio/07	
	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.	Água	Sed.
RSJ	67,4	6,6	24,9	34,2	49,1	16,8	62,6	57,9	34,3	28,4
RCM	70,3	75,9	16,7	17,2	27,9	20,9	65,3	71,6	38,1	21,4
CM	58,5	15,6	51,7	21,3	95,3	12,1	90,6	12,5	30,5	16,5
RCJ	60,4	52,9	54,8	69,2	92,4	22,5	57,1	88,1	20,7	10,3
CJ	40,1	45,3	24,7	33,7	57,7	36,1	50,9	64,8	20,3	23,8

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Em Julho/06 os valores de CI_{50} da água estiveram abaixo de 55%, esse fator provavelmente se deu pela presença de esgoto doméstico, aumentando os sólidos totais, a turbidez e a presença de nitrogênio e fósforo, principalmente no RSJ, RCM e CJ.

5.4.5 *Lactuca sativa*

Nos testes com *L. sativa* foi calculada a concentração de inibição ou estímulo do crescimento das raízes expostas as amostras de água e sedimento valores negativos indicam inibição, enquanto que valores positivos indicam o estímulo. O estímulo é dado, normalmente, pela presença de compostos nitrogenados e fosforados e a inibição pela presença de resíduos de herbicidas. As amostras de sedimento apresentaram estímulo potencial para o crescimento das raízes no período estudado, principalmente nas coletas de Fevereiro/07 e Maio/07, nos pontos RSJ, CM e CJ, onde o estímulo variou de 40% a 107%, enquanto que na coleta de Julho/06, os pontos RCJ e CJ apresentaram inibição do crescimento variando de 1% a 4% (Tabela 17).

Nos testes com a água, a coleta de Abril/06 foi a qual apresentou maior inibição do crescimento, nas amostras puras (100%) a inibição variou de 16% no RCJ a 2% no RSJ, já as amostras puras de Outubro/06 foram inibidas nos pontos RCJ e CJ, variando de 16% a 4%, respectivamente. As amostras de água estimularam o crescimento das raízes nas coletas de Julho/06, Fevereiro/07 e Maio/07, exceto para o RCM, nas concentrações de 100% e 75%.

Tabela 17 - Valores em % da inibição do crescimento das raízes de alface

% de Inibição do crescimento das raízes										
Ponto	Amostra	Água					Sedimento			
	%	Abr/06	Jul/06	Out/06	Fev/07	Mai/07	Abr/06	Jul/06	Fev/07	Mai/07
RSJ	25	-4	11	5	30	5	3	-6	60	47
	50	-8	7	-2	23	-2	9	9	38	52
	75	-5	5	-3	28	16	11	13	53	54
	100	-2	2	4	33	11	12	6	57	107
RCM	25	17	21	3	27	28	5	8	25	35
	50	2	15	2	16	6	4	8	33	29
	75	7	3	6	16	-2	1	8	44	46
	100	-3	2	32	20	-2	5	11	39	46
CM	25	9	30	1	11	22	5	0	57	63
	50	0	26	-2	17	18	17	0	63	86
	75	1	4	5	-9	13	2	0	19	28
	100	-7	5	11	16	13	8	8	60	95
RCJ	25	9	10	0	15	18	10	-3	59	38
	50	0	9	31	16	-1	12	-1	58	67
	75	-7	5	-6	9	0	15	-4	54	76
	100	-16	13	-16	9	14	17	2	62	57
CJ	25	0	12	7	8	10	12	4	39	44
	50	-1	6	6	-2	1	12	4	40	49
	75	-4	11	4	3	10	13	-1	44	67
	100	-10	3	-4	0	10	13	-3	70	90

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.5 Análises Físicas e Químicas do sedimento

5.5.1 Granulometria

A análise granulométrica dos sedimentos (Tabela 18) revelou que as frações >63 µm (areia) predominaram em quase todos os pontos. Notou-se também que a ocorrência de uma pequena variação da natureza granulométrica, refletiu uma resposta, do sedimento, às variações sazonais. Na estrutura do ponto CM percebeu-se o predomínio das partículas <63 µm, argila e silte, em torno de 70%, diferentemente do ocorrido nos outros pontos, já no ponto RCJ os níveis de argila e silte estiveram em torno de 40%, seguidos pelo RSJ, em torno de 20%.

Tabela 18 - Porcentagem média das frações granulométricas do sedimento

Pontos	**Média (%)**			
	Areia	Argila	Silte	Total
RSJ	80,0±8,1	16,4±4,1	3,60±5,0	100
RCM	91,1±7,4	7,50±5,5	1,40±1,9	100
CM	27,3±6,1	41,9±3,8	30,8±6,0	100
RCJ	61,7±11	20,3±2,6	18,0±9,0	100
CJ	92,8±3,0	5,30±1,5	1,90±1,9	100

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

As frações granulométricas <63 µm recebem especial atenção nas discussões sobre a contaminação de sedimentos por substâncias químicas, as quais têm preferência em se adsorverem. Segundo Förstner (1990), as variações na granulometria podem estar relacionadas com solos erodidos e transportados da bacia de drenagem para dentro dos corpos d'água, os quais

se apresentam como vetores de partículas que reagem com os contaminantes existentes e com os transportados para o meio aquático.

5.5.2 Carbono e nitrogênio

Os valores médios de matéria orgânica dos sedimentos foram determinados em todos dos períodos amostrados, o carbono variou de 0,13 a 4,04% e, o nitrogênio variou de 0,011 a 0,452% (Tabela 19). As porcentagens de carbono e nitrogênio observadas em Outubro/06 no RCJ foram 4x superior as obtidas nesse mesmo ponto nas outras épocas de coleta.

Tabela 19 – Porcentagem média de carbono e nitrogênio dos sedimentos

% C					
Pontos	Abril/06	Julho/06	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	0,82	0,43	1,45	0,70	0,56
RCM	0,63	3,01	0,24	0,24	0,33
CM	2,06	3,06	2,29	2,04	2,34
RCJ	1,10	1,62	4,04	1,44	0,81
CJ	0,13	0,30	0,28	0,31	0,23
% N					
Pontos	Abril/06	Julho/06	Outubro/06	Fevereiro/07	Maio/07
RSJ	0,064	0,037	0,123	0,051	0,045
RCM	0,059	0,209	0,023	0,023	0,026
CM	0,150	0,212	0,170	0,162	0,167
RCJ	0,091	0,142	0,452	0,114	0,073
CJ	0,011	0,032	0,031	0,026	0,020

Pontos de coleta: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

A coleta de Julho/06 caracterizava-se por uma coleta de seca, por isso esperavam-se valores mais baixos do que o encontrado, já que a concentração de carbono e nitrogênio tem relação direta com o aumento das chuvas e das cargas de esgoto, os valores encontrados variaram de 0,30 a 3,06% de carbono e 0,032 a 0,209% para o nitrogênio. No CM os valores não apresentaram grandes variações ao longo do período estudado e os valores foram freqüentemente os mais altos, provavelmente pelo fato do sedimento desse ponto ser composto por aproximadamente 40% de argila.

5.6 Elementos químicos nas amostras de água e sedimento

A utilização do ICP-OES possibilitou a detecção de 26 elementos químicos presentes nas amostras de água e de sedimento. Foi dado ênfase a 19 dos 26 elementos químicos detectados, os quais foram: Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, e U. A escolha foi baseada na Resolução CONAMA 357/05, na qual esses elementos apresentam limites definidos, para rios de Classe 2, os quais foram utilizados para comparar os resultados obtidos.

Alguns elementos como o Ca, Na, Mg e K, constituintes naturais da bacia do Corumbataí encontram-se geralmente em concentrações elevadas. O Ca e o Mg constituinte do mineral dolomita encontram-se presente em depósitos calcáreos, o K constitui o mineral microclina, enquanto que o Na contribui com os aportes atmosféricos e antropegênicos (BORTOLETTO, 1999).

5.6.1 Elementos químicos totais da água

Nas amostras de água analisadas nos períodos de Abril/06 (Tabela 20), Julho/06 (Tabela 21), Outubro/06 (Tabela 22), Fevereiro/07 (Tabela 23) e Maio/07 (Tabela 24), o Al e o Fe estiveram

acima dos limites estabelecidos para Classe 2 de rios, na coleta de Abril/06, o Ponto do RSJ apresentou os níveis mais altos desses elementos, em torno de 75x e 33x (7416 e 9889 µg L^{-1}) acima do limite e, de 7 a 3x acima dos resultados obtidos nos outros pontos, nessa mesma coleta.

O Fe e o Al normalmente se ligam a outros elementos químicos, auxiliando-os no transporte ou mesmo na deposição destes no sedimento, já que a ocorrência de Al solúvel se dá apenas em pH menor que 5,5. Segundo Santos (2004), em alguns crustáceas como *D. magna*, elevadas concentrações de Al (> 320 µg L^{-1}) e baixo pH (<5,5), podem afetar a regulação de íons e de Ca, causando perdas de Na^+ e Cl^-. Embora essa situação tenha ocorrido em Outubro/06 no RCM, não foi detectado toxicidade na água e no sedimento, para a *D. magna*.

Tabela 20 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Abril/06

1ª Coleta Água							
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	VPM(1)	LDM(1)
Be	0,2	0,03	0,05	0,03	0,05	40	0,014
Al	7416*	1301*	1397*	1038*	1655*	100	0,018
V	26	3,9	4,7	4,2	5,2	100	0,007
Cr	4,7	1,2	2,6	1,4	1,8	50	0,009
Mn	125*	111*	80	75	72	100	0,005
Fe	9889*	3636*	2425*	3503*	2894*	300	0,450
Co	2,3	0,65	10,0	0,62	0,78	50	0,004
Ni	2,9	1,4	2,0	0,94	1,7	25	0,014
Cu	10*	2,7	3,7	3,9	3,5	9,0	0,020
Zn	27	18	14	24	24	180	0,037
As	1,09	0,71	0,56	0,68	0,67	10	0,014
Se	0,02	<LDM	0,05	<LDM	<LDM	10	0,020
Ag	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10	0,006
Cd	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	1,0	0,009
Sb	0,15	0,08	0,07	0,11	0,07	5,0	0,005
Ba	50	37	57	38	51	700	0,013
Hg	0,73*	2,5*	0,5*	0,44*	0,47*	0,2	0,057
Pb	7,9	1,3	1,2	1,9	1,8	10	0,009
U	0,24	0,07	0,08	0,07	0,09	20	0,006

* Acima do limite estabelecido / (1)VMP = Valores máximos permitidos para rios de Classe 2

(1) LDM = limite de detecção do método

Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Os valores de Mn encontrados nas análises de água foram predominantemente superiores ao limite, principalmente nos períodos de chuva, nos rios São Joaquim e Ribeirão Claro. A elevação da concentração de Mn na água, nos períodos de chuva, pode estar relacionada à ressuspensão do material particulado do sedimento ou a entrada de materiais carreados pelas chuvas. Segundo a CETESB (1995), as concentrações de Mn total em águas naturais normalmente são menores que 100 µg L^{-1}, mas nesse estudo, nos rios São Joaquim e Ribeirão Claro foram encontrados valores de 228 µg L^{-1} no RSJ a 154 µg L^{-1} no RCJ, sua presença excessiva pode causar alterações na cor e no sabor das águas.

Tabela 21 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Julho/06

2ª Coleta Água							
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	VPM[(1)]	LDM
Be	0,01	0,01	0,01	0,01	ND	40	0,014
Al	289*	539*	399*	378*	243*	100	0,018
V	2,0	2,2	2,6	2,2	2,2	100	0,007
Cr	0,65	0,98	1,10	1,25	1,13	50	0,009
Mn	109*	44	113*	90	88	100	0,005
Fe	1613*	1137*	1129*	1124*	3169*	300	0,450
Co	0,44	0,20	2,4	0,47	0,75	50	0,004
Ni	0,85	0,85	1,6	2,4	1,9	25	0,014
Cu	1,7	1,2	2,7	3,4	1,7	9,0	0,020
Zn	11	17	17	16	150	180	0,037
As	0,27	0,37	0,35	0,40	0,36	10	0,014
Se	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10	0,020
Ag	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,12	10	0,006
Cd	0,01	0,13	0,02	0,01	0,01	1,0	0,009
Sb	0,04	0,05	0,09	0,06	0,05	5,0	0,005
Ba	25	23	45	23	23	700	0,013
Hg	0,15	0,11	0,10	0,08	0,15	0,2	0,057
Pb	0,66	1,17	0,89	1,28	0,64	10	0,009
U	0,03	0,03	0,05	0,07	0,03	20	0,006

* Acima do limite estabelecido

[(1)] LDM = limite de detecção do método

Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Os elementos Be, V, Cr, Co, Ni, As, Cd, Sb, Ba, Pb e U mantiveram-se abaixo ou próximo aos limites estabelecidos ao longo desse estudo, principalmente nos rios São Joaquim e no Ribeirão Claro, onde foram encontradas as maiores concentrações, exceto para o Ba e o Co que foram mais elevados no CM.

Os valores de Cu obtidos na água variaram de 1,0 a 11 µg L^{-1}, sendo que seu limite foi estabelecido em 9,0 µg L^{-1} para rios de Classe 2, os que excederam o limite foram os rios São Joaquim e Ribeirão Claro. Em experimentos desenvolvidos na represa de Guarapiranga o Cu foi utilizado como um eficiente algicida, posteriormente percebeu-se que essa concentração era mais tóxica aos invertebrados, como os microcrustáceos, e aos peixes do que as algas (ESPÍNDOLA et al., 2003).

Tabela 22 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Outubro/06

3ª Coleta Água							
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	VPM[(1)]	LDM
Be	0,03	0,02	0,05	0,05	0,06	40	0,014
Al	1489*	1351*	2378*	2045*	2294*	100	0,018
V	6,4	5,0	7,4	7,6	7,8	100	0,007
Cr	1,3	2,8	3,1	3,8	2,5	50	0,009
Mn	228*	140*	101*	154*	131*	100	0,005
Fe	2973*	4223*	2659*	3888*	2885*	300	0,450
Co	1,3	0,68	0,91	1,1	0,97	50	0,004
Ni	1,4	3,2	2,3	3,0	2,3	25	0,014
Cu	2,9	9,6*	3,9	4,6	3,9	9,0	0,020
Zn	40	48	25	38	23	180	0,037
As	0,67	1,01	0,88	0,93	0,97	10	0,014
Se	0,02	<LDM	<LDM	<LDM	0,06	10	0,020
Ag	<LDM	<LDM	<LDM	0,03	<LDM	10	0,006
Cd	0,03	0,04	0,05	0,08	0,03	1,0	0,009
Sb	0,10	0,14	0,11	0,14	0,11	5,0	0,005
Ba	44	39	60	43	51	700	0,013
Hg	0,29*	0,08	0,12	0,14	0,13	0,2	0,057
Pb	1,9	2,1	2,4	4,2	2,7	10	0,009
U	0,06	0,13	0,11	0,12	0,11	20	0,006

* Acima do limite estabelecido

[(1)] LDM = limite de detecção do método

Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Nas análises de águas, as concentrações de Zn observadas estiveram abaixo do limite de 180 µg L^{-1}, variando de 11 a 150 µg L^{-1}, embora freqüentemente as concentrações de Zn mantiveram-se abaixo de 50 µg L^{-1}. Segundo Rodrigues (2002), concentrações de Zn superior a 15 µg L^{-1} podem interferir nas taxas de fixação e absorção do carbono, reduzindo conseqüentemente a população de fitoplâncton e diatomáceas, o que pode explicar a alta toxicidade da água para *P. subcapitata*.

Tabela 23 - Média, em ppb (µg L^{-1}), dos elementos químicos da água de Fevereiro/07

	4ª Coleta Água						
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	VPM[(1)]	LDM
Be	0,02	0,03	0,14	0,03	0,11	40	0,014
Al	1212*	1609*	4320*	1496*	3637*	100	0,018
V	5,8	5,6	13	5,9	11	100	0,007
Cr	1,1	3,0	3,6	1,4	4,2	50	0,009
Mn	101*	124*	182*	91	147*	100	0,005
Fe	3173*	3759*	6099*	3426*	5241*	300	0,450
Co	0,71	0,58	1,8	0,63	1,38	50	0,004
Ni	1,0	1,9	2,3	1,2	2,1	25	0,014
Cu	2,1	2,6	4,0	2,1	3,8	9,0	0,020
Zn	25	21	35	11	14	180	0,037
As	0,54	1,1	1,1	0,83	1,1	10	0,014
Se	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,03	10	0,020
Ag	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10	0,006
Cd	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03	1,0	0,009
Sb	0,05	0,07	0,09	0,07	0,09	5,0	0,005
Ba	37	48	85	45	68	700	0,013
Hg	0,17	0,18	0,25*	0,26*	0,17	0,2	0,057
Pb	2,5	1,2	2,5	1,3	2,4	10	0,009
U	0,05	0,10	0,19	0,07	0,19	20	0,006

* Acima do limite estabelecido

[(1)] LDM = limite de detecção do método

Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

O mercúrio total na água variou de 0,05 a 2,5 µg L^{-1}, valores acima do limite de 0,2 µg L^{-1} foram observados nas coletas de Abril/06, Outubro/06 e Fevereiro/07 nos rios São Joaquim e Ribeirão Claro. Segundo Azevedo (2003) níveis de 1-10 µg L^{-1} normalmente causa toxicidade

aguda para a maioria das espécies de invertebrados aquáticos, além de acumularem-se na cadeia trófica e, para efeito de comparação a concentração de Hg na água da baía de Minamata, no Japão, quando recebia os rejeitos da fábrica que causou a doença de Minamata, variava de 1,6 a 3,6 $\mu g\ L^{-1}$.

A concentração dos elementos Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, As, Ba, Hg, Pb e U nas amostras de águas, apresentaram-se mais elevados nas coletas de Outubro/06 e Fevereiro/07, com exceção do RSJ em Abril/06, o qual apresentou os maiores valores de quase todos os elementos estudados. Essa ocorrência foi contraria a descrita por Dornfeld (2006), onde os elementos químicos diminuíram nos períodos de maior pluviosidade devido à diluição ocasionada pelas chuvas. Os elementos Co, Ni, Cu, Se e Cd não apresentaram relação com o aumento ou diminuição das chuvas, mas provavelmente com a concentração dos materiais orgânicos nos pontos de coleta.

Tabela 24 - Média, em ppb ($\mu g\ L^{-1}$), dos elementos químicos da água de Maio/07

	5ª Coleta Água						
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	VPM[1]	LDM
Be	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	40	0,014
Al	670*	965*	1037*	547*	866*	100	0,018
V	4,0	4,0	4,7	3,9	4,7	100	0,007
Cr	0,73	3,1	1,6	1,2	1,2	50	0,009
Mn	146*	97	73	107*	81	100	0,005
Fe	2197*	2402*	1589*	2064*	1696*	300	0,450
Co	0,76	2,4	0,49	1,2	0,56	50	0,004
Ni	0,64	7,2	1,6	4,9	1,9	25	0,014
Cu	1,0	8,3	2,4	11*	3,2	9,0	0,020
Zn	26	34	16	12	13	180	0,037
As	0,39	0,88	0,43	0,66	0,50	10	0,014
Se	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10	0,020
Ag	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10	0,006
Cd	0,01	0,04	0,03	0,01	0,03	1,0	0,009
Sb	0,03	2,57	0,06	1,28	0,20	5,0	0,005
Ba	31	51	47	38	46	700	0,013
Hg	0,09	0,09	0,13	0,06	0,05	0,2	0,057
Pb	0,89	1,5	0,69	2,1	0,77	10	0,009
U	0,03	0,08	0,06	0,06	0,08	20	0,006

* Acima do limite estabelecido

[1] LDM = limite de detecção do método

Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.6.2 Elementos químicos trocáveis do sedimento

Os estudos mais recentes sobre poluição ambiental causada por elementos químicos têm dado ênfase na quantificação dos elementos químicos biodisponíveis no sedimento (ZAMBETTA, 2006), uma vez que estes podem ser incorporados pelos organismos causando toxicidade em diferentes níveis. Por outro lado, nem sempre tem sido obtida uma relação entre as concentrações dos elementos químicos no sedimento total e os biodisponíveis (USEPA, 2000).

No presente estudo, os resultados obtidos das analises dos elementos químicos totais e biodisponíveis apontam para uma maior concentração dos elementos nas partículas de sedimento, diferentemente do obtido por Dornfeld (2006), que encontrou os elementos Cd, Pb, Cr e Mn em maiores concentrações nas amostras biodisponíveis, concluindo que estes elementos (mais tóxicos) ligam-se fracamente as partículas de sedimento.

A preferência da aderência dos elementos químicos ao sedimento está diretamente relacionada à sua composição granulométrica. A composição granulométrica e a porcentagem de material orgânico são dois fatores que interferem na concentração dos elementos químicos nesses compartimentos, como pode ser percebido na comparação da Tabela 18, Tabela 19 e os resultados das Tabela 25, Tabela 26, Tabela 27, Tabela 28 e Tabela 29.

Dentre os elementos químicos trocáveis do sedimento analisados, o Al e o Fe foram os que ocorreram em maiores concentrações, em torno de 16% e 79% quando comparado aos outros elementos que compõem toda a estrutura da bacia. Nos rios São Joaquim e Ribeirão Claro foram observados os maiores índices, no RCJ a concentração do Al e do Fe foram 5 vezes maior a encontrada no CJ, em todas as coletas. O Fe e Al comportaram-se inversamente a presença de chuva, sua concentração foi maior nos períodos seco.

Tabela 25 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Abril/06

1ª coleta sedimento Biodisponível						
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	LDM*
Be	0,26	0,14	0,46	0,26	0,07	0,003
Al	1478	1236	2087	1687	395	0,004
V	24	14	28	19	3,4	0,002
Cr	2,6	2,7	3,4	3,9	0,77	0,002
Mn	184	38	43	128	81	0,001
Fe	5205	4112	4642	7778	1382	0,06
Co	3,18	1,70	2,81	3,25	1,16	0,009
Ni	0,89	0,81	1,47	2,05	0,37	0,003
Cu	12	10	26	18	2,2	0,004
Zn	33	40	43	69	5,8	0,008
As	0,22	0,16	0,44	0,29	0,10	0,003
Se	0,10	0,06	0,14	0,09	0,03	0,004
Ag	0,05	0,10	0,27	0,17	0,03	0,001
Cd	0,04	0,04	0,12	0,08	0,01	0,002
Sb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,001
Ba	30	19	62	51	10	0,003
Hg	0,03	0,01	0,05	0,03	0,01	0,013
Pb	54	7,9	26	22	2,0	0,002
U	0,46	0,30	0,91	0,45	0,12	0,001

* LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Tabela 26 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Julho/06

2ª coleta sedimento biodisponível						
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	LDM*
Be	0,14	0,48	0,51	0,87	0,07	0,003
Al	864	2455	2967	5298	372	0,004
V	27	25	34	50	3,3	0,002
Cr	4,83	5,08	8,02	17	0,93	0,002
Mn	51	446	118	472	40	0,001
Fe	4667	17843	7108	27326	1509	0,06
Co	1,7	4,6	3,8	17	1,2	0,009
Ni	0,82	1,8	2,8	8,6	0,57	0,003
Cu	5,9	104	27	64	2,9	0,004
Zn	25	26	76	510	11	0,008
As	0,14	0,72	0,53	0,92	0,11	0,003
Se	0,05	0,15	0,15	0,27	0,03	0,004
Ag	0,03	0,75	0,58	1,21	0,09	0,001
Cd	0,03	0,10	0,33	0,58	0,02	0,002
Sb	0,01	0,02	0,07	0,03	0,01	0,001
Ba	15	82	80	287	15	0,003
Hg	0,01	0,03	0,02	0,03	0,01	0,013
Pb	16	13	42	372	2,9	0,002
U	0,26	1,31	0,97	1,76	0,12	0,001

* LDM = Limite de detecção do método /Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Tabela 27 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Outubro/06

3ª coleta sedimento biodisponível						
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	LDM*
Be	0,28	0,03	0,39	0,36	0,10	0,003
Al	1542	356	1848	2548	471	0,004
V	26	4,97	24	23	4,30	0,002
Cr	3,6	2,9	3,3	6,9	1,2	0,002
Mn	105	4,6	133	87	67	0,001
Fe	6801	1265	7340	13106	1794	0,06
Co	3,0	0,64	3,2	5,0	1,8	0,009
Ni	1,3	0,75	1,7	3,7	0,62	0,003
Cu	13	3,8	16	31	3,4	0,004
Zn	55	40	34	227	12	0,008
As	0,22	0,11	0,41	0,52	0,13	0,003
Se	0,09	0,02	0,12	0,13	0,03	0,004
Ag	0,07	0,05	0,35	0,83	0,12	0,001
Cd	0,06	0,03	0,11	0,24	0,02	0,002
Sb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001
Ba	36	7,2	55	104	21	0,003
Hg	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,013
Pb	29	2,1	20	117	3,0	0,002
U	0,45	0,08	0,74	0,83	0,16	0,001

* LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Tabela 28 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Fevereiro/07

4ª coleta sedimento biodisponível						
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	LDM*
Be	0,21	0,02	0,35	0,27	0,04	0,003
Al	1131	326	2178	1623	314	0,004
V	21	2,4	24	18	2,8	0,002
Cr	2,9	1,9	4,0	3,3	0,8	0,002
Mn	98	4,1	289	123	13	0,001
Fe	4800	861	8577	7354	922	0,06
Co	2,5	0,6	2,8	2,9	0,5	0,009
Ni	1,1	3,4	1,5	1,5	0,31	0,003
Cu	7,7	3,5	12	15	1,9	0,004
Zn	37	26	28	52	9,0	0,008
As	0,17	0,09	0,52	0,29	0,09	0,003
Se	0,07	0,01	0,12	0,10	0,02	0,004
Ag	0,04	0,04	0,18	0,13	0,07	0,001
Cd	0,04	0,02	0,14	0,05	0,01	0,002
Sb	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	0,001
Ba	30	7,1	62	47	7,2	0,003
Hg	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,013
Pb	22	2,4	18	19	1,9	0,002
U	0,35	0,08	0,79	0,46	0,08	0,001

* LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Tabela 29 - Média dos biodisponíveis no sedimento, em ppm (mg kg^{-1}) em Maio/07

5ª coleta sedimento – biodisponível						
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	LDM*
Be	0,45	0,03	0,44	0,23	0,03	0,003
Al	2297	477	3025	1846	457	0,004
V	42	3,1	29	16	3,1	0,002
Cr	6,9	2,3	5,5	3,1	2,4	0,002
Mn	138	6,0	242	183	5,5	0,001
Fe	10560	1210	9883	7725	1240	0,06
Co	4,2	0,72	3,1	3,5	0,71	0,009
Ni	1,9	1,5	2,2	1,9	1,6	0,003
Cu	16	4,9	19	13	4,6	0,004
Zn	83	47	45	65	44	0,008
As	0,35	0,11	0,55	0,29	0,11	0,003
Se	0,15	0,02	0,16	0,10	0,02	0,004
Ag	0,12	0,08	0,35	0,15	0,06	0,001
Cd	0,18	0,04	0,20	0,07	0,04	0,002
Sb	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,001
Ba	58	7,8	82	42	8,0	0,003
Hg	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,013
Pb	45	2,5	25	15	2,3	0,002
U	0,72	0,11	1,1	0,38	0,11	0,001

* LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Excluindo o Al e o Fe da estrutura geral da bacia obteve-se Mn > Zn > Ba > Pb > Cu > V > Cr > Co > Ni > As > U > Be > Ag > Cd > Se > Hg > Sb , diferentemente do encontrado por Falqueto (2008) ao longo do rio Corumbataí, os quais foram: Ba > V > Cr > Zn > Cu > Ni > Co > Pb > As > U > Se > Ag > Sb > Hg > Cd.

No RCJ na coleta de Julho/06 foi encontrada a maior concentração de todos os elementos químicos trocáveis avaliados, por isso foi dada especial atenção a porcentagem de concentração desses elementos, os quais foram Zn > Mn > Pb > Ba > Cu > V, os outros elementos foram inferiores a 1% e estão descritos na Tabela 30.

Tabela 30 - Porcentagem da representação dos elementos químicos dos rios

% dos Elementos químicos			
Elementos	Com Fe e Al	Sem Fe e Al	RCJ Julho/06
Be	0,003	0,1	0,05
Al	16	*	*
V	0,2	6,3	2,8
Cr	0,05	1,3	0,93
Mn	1,6	42	26
Fe	79	*	*
Co	0,04	0,9	0,9
Ni	0,02	0,5	0,5
Cu	0,28	7,7	3,5
Zn	0,88	16	28
As	0,003	0,10	0,05
Se	0,001	0,03	0,02
Ag	0,004	0,08	0,07
Cd	0,001	0,03	0,03
Sb	0,000	0,00	0,00
Ba	0,64	15	16
Hg	0,000	0,01	0,00
Pb	0,61	10	21
U	0,006	0,2	0,10

* Valores excluídos dos cálculos

5.6.3 Elementos químicos totais no sedimento

Nas análises do sedimento total foram utilizados os valores de Tel e Pel como norteadores das concentrações dos elementos químicos nesse compartimento e os efeitos biológicos associados (CETESB, 2005). Na ausência de valores norteadores da CETESB para o Mn e o Fe consideraram-se nesse caso os valores sugeridos por THOMAS (1987).

Os elementos químicos estudados tiveram comportamento semelhante. Na coleta de Julho/06 foi observada a maior concentração de todos os elementos, total e biodisponível, esse aumento pode estar relacionado com a diminuição da pluviosidade e a maior probabilidade de decantação das partículas, nesse período.

A concentração de Fe nos RSJ, RCM e RCJ foram superiores ao limite de 17000 mg L^{-1}, em praticamente todas as coletas, enquanto que o CM esteve acima desse limite nos períodos de seca de Julho/06 e Maio/07 e o CJ esteve abaixo do limite em todas as coletas.

Tabela 31 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Abril/06

1ª coleta de sedimento								
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	Tel	Pel	LDM[(1)]
Be	0,51	0,23	0,88	0,49	0,11	-	-	0,006
Al	19102	12752	33972	18579	3869	-	-	0,007
V	93	60	56	71	18	-	-	0,003
Cr	17	12	22	14	4	37,3	90	0,004
Mn	231	82	93	179	103	-	300***	0,003
Fe	27138	17808	16848	23383	5800	-	17000***	0,110
Co	5,9	3,5	4,7	5,7	1,9	-	-	0,002
Ni	5,2	3,6	7,5	6,3	1,4	18	35,9	0,006
Cu	26	18	38*	29	4,0	35,7	197	0,009
Zn	36	43	48	67	10	123	315	0,017
As	1,7	1,2	3,8	2,3	0,8	5,9	17	0,006
Se	0,24	0,14	0,50	0,23	0,09	-	-	0,009
Ag	0,08	0,09	0,39	0,21	0,03	-	-	0,003
Cd	0,09	0,06	0,18	0,09	0,01	0,6	3,5	0,004
Sb	0,25	0,13	0,37	0,20	0,07	-	-	0,002
Ba	58	27	159	86	20	-	-	0,006
Hg	0,05	0,03	0,23*	0,13	0,02	0,17	0,48	0,025
Pb	63*	10	42*	31	4,0	35	91,3	0,004
U	0,85	0,40	1,62	0,81	0,22	-	-	0,003

*Acima dos valores de Tel **Acima dos valores de Pel *** Thomas (1987)
[(1)] LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

Os elementos Cr e Cd estiveram abaixo do Tel e Pel em todo o período estudado, enquanto que os elementos Ni, Cu, Zn, As e Hg foram superiores ao Tel em pelo menos umas das coletas realizadas. No RCJ em Julho/06 foram encontradas as maiores concentrações de Ni (22,51 µg Kg^{-1}), Cu (39 µg Kg^{-1}) e Zn (160 µg Kg^{-1}) do período estudado. Segundo Corbi (2006) o Ni presente em rejeitos sólidos, lamas de esgoto, rejeitos de mineração, sedimento e solo não contaminados geralmente não ultrapassam 7 µg L^{-1}, na água.

Tabela 32 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Julho/06

	2ª coleta sedimento							
Elementos	RSJ	RCM	CM	RCJ	CJ	Tel	Pel	LDM[(1)]
Be	0,17	0,65	0,60	0,45	0,08	-	-	0,006
Al	9699	50076	39109	30656	3954	-	-	0,007
V	140	61	64	75	22	-	-	0,003
Cr	21	25	28	23	4,4	37,3	90	0,004
Mn	128	411	126	239	54	-	300***	0,003
Fe	28932	29912	19618	28755	6210	-	17000***	0,110
Co	5,1	6,0	4,8	14,4	1,8	-	-	0,002
Ni	3,5	8,1	8,1	22,5*	1,5	18	35,9	0,006
Cu	12	30	36*	39*	4,3	35,7	197	0,009
Zn	26	19	42	160*	11	123	315	0,017
As	0,74	6,3*	4,4	3,2	0,57	5,9	17	0,006
Se	0,16	0,64	0,67	0,50	0,09	-	-	0,009
Ag	0,07	1,05	0,81	0,92	0,09	-	-	0,003
Cd	0,05	0,17	0,41	0,36	0,04	0,6	3,5	0,004
Sb	0,13	0,45	1,44	0,38	0,08	-	-	0,002
Ba	34	225	197	278	38	-	-	0,006
Hg	0,02	0,09	0,46*	0,19*	0,02	0,17	0,48	0,025
Pb	39	31	61	256**	5,1	35	91,3	0,004
U	0,52	2,4	1,7	1,5	0,23	-	-	0,003

*Acima dos valores de Tel **Acima dos valores de Pel *** Thomas (1987)
[(1)] LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

No CM o valor de Hg foi em torno de 3 vezes superior ao Tel, variando de 20 a 280 µg kg^{-1} com exceção da coleta de Abril/06, em todas as coletas foi observado em pelo menos um dos pontos, valor superior ao recomendado. Segundo Azevedo (2003) o aumento da toxicidade do Hg está diretamente relacionada com a elevação da temperatura. Concentrações de Hg superiores a 5 µg kg^{-1} causam toxicidade aos microorganismos e invertebrados aquáticos, principalmente nas larvas que são mais susceptíveis do que os adultos da mesma espécie. Nos peixes de água doce as CL_{50} variam de 33 µg kg^{-1} a 400 µg kg^{-1}.

Tabela 33 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Outubro/06

3ª coleta sedimento								
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	Tel	Pel	LDM[(1)]
Be	0,19	0,02	0,29	0,26	0,06	-	-	0,006
Al	18356	3643	31266	29052	6002	-	-	0,007
V	92	11	49	66	19	-	-	0,003
Cr	15	4,0	18	20	5,0	37,3	90	0,004
Mn	128	14	132	107	72	-	300***	0,003
Fe	22945	3275	16148	24058	5884	-	17000***	0,110
Co	4,6	0,91	3,9	9,5	2,3	-	-	0,002
Ni	4,8	1,3	6,0	17	1,7	18	35,9	0,006
Cu	16	5,0	18	29	5,0	35,7	197	0,009
Zn	20	19	16	80	8,0	123	315	0,017
As	1,03	0,42	2,5	2,3	0,68	5,9	17	0,006
Se	0,25	0,07	0,45	0,58	0,14	-	-	0,009
Ag	0,14	0,05	0,40	1,14	0,14	-	-	0,003
Cd	0,09	0,04	0,13	0,38	0,05	0,6	3,5	0,004
Sb	0,19	0,05	0,38	0,34	0,08	-	-	0,002
Ba	70	15	147	213	39	-	-	0,006
Hg	0,06	0,03	0,18*	0,19*	0,08	0,17	0,48	0,025
Pb	42*	4	32	145**	5	35	91,3	0,004
U	0,74	0,13	1,2	1,3	0,28	-	-	0,003

*Acima dos valores de Tel **Acima dos valores de Pel *** Thomas (1987)
(1) LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

O As variou de 0,34 µg kg^{-1} a 6,3 µg kg^{-1} no RCM em Julho/06, com média de 1,78 µg kg^{-1} de peso seco, diferentemente do observado nas amostras de água, onde o As não apresentou valores elevados. Segundo Burton (1991), a presença do sedimento, devido a sua capacidade de adsorção pode atenuar a toxicidade das amostras de água contaminadas com arsênio, em um de seus estudos as culturas de *D. magna* foram expostas a águas contaminadas com arsênio, da ordem de 30 a 100 mg L^{-1}, e estas tiveram a sobrevivência prolongada na presença de sedimento comparado com a ausência.

Tabela 34 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Fevereiro/07

	4ª coleta sedimento							
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	Tel	Pel	LDM[(1)]
Be	0,14	0,01	0,22	0,18	0,03	-	-	0,006
Al	16629	3166	33089	20659	3161	-	-	0,007
V	78	11	45	67	16	-	-	0,003
Cr	12	4,0	17	13	3	37,3	90	0,004
Mn	130	13	247	157	32	-	300***	0,003
Fe	20025	3018	15508	21398	3960	-	17000***	0,110
Co	4,3	0,70	3,6	4,9	0,95	-	-	0,002
Ni	4,1	0,85	5,2	5,2	0,95	18	35,9	0,006
Cu	12	3	12	18	3,0	35,7	197	0,009
Zn	15	11	11	29	7,0	123	315	0,017
As	0,94	0,34	2,51	1,59	0,42	5,9	17	0,006
Se	0,24	0,06	0,43	0,25	0,11	-	-	0,009
Ag	0,12	0,03	0,30	0,19	0,05	-	-	0,003
Cd	0,09	0,03	0,24	0,13	0,04	0,6	3,5	0,004
Sb	0,16	0,08	1,31	0,21	0,05	-	-	0,002
Ba	78	11	151	86	16	-	-	0,006
Hg	0,05	0,02	0,18*	0,09	0,03	0,17	0,48	0,025
Pb	32	3	29	27	3	35	91,3	0,004
U	0,61	0,12	1,21	0,72	0,23	-	-	0,003

*Acima dos valores de Tel **Acima dos valores de Pel *** Thomas (1987)
[(1)] LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

O Pb foi superior ao Pel no RCJ, em torno de 2 a 3 vezes, nas coletas de Julho/06 e Outubro/06 e, superior ao Tel no RSJ em Abril/06 e Outubro/06, no CM no período de seca. Os valores variaram de 3.000 a 256.000 µg kg^{-1} em peso seco.

Segundo Azevedo (2003), o chumbo apresenta alta toxicidade aguda para invertebrados aquáticos em concentrações superiores a 1.000 µg kg^{-1} para organismos de água doce e 2.500 µg kg^{-1} para organismos marinhos. A CL_{50}, em 96 h, para peixes varia de 1 a 27 mg kg^{-1} e em plantas valores superiores a 15.000 µg kg^{-1} podendo se acumular na cadeia trófica.

Tabela 35 – Média, em ppm (mg kg^{-1}) dos elementos químicos totais do sedimento - Maio/07

	5ª coleta sedimento							
Elementos	RSJ (1)	RCM (2)	CM (3)	RCJ (4)	CJ (5)	Tel	Pel	LDM[(1)]
Be	0,35	0,06	0,81	0,39	0,09	-	-	0,006
Al	11512	3292	33056	14202	4282	-	-	0,007
V	94	10	55	69	16	-	-	0,003
Cr	16	4,0	24	11	5,0	37,3	90	0,004
Mn	132	14	249	209	64	-	300***	0,003
Fe	24215	3620	20938	22205	5832	-	17000***	0,110
Co	4,6	1,0	4,6	5,4	1,4	-	-	0,002
Ni	3,9	1,5	7,6	5,2	1,6	18	35,9	0,006
Cu	12	5	20	15	4	35,7	197	0,009
Zn	34	34	31	40	12	123	315	0,017
As	0,79	0,42	3,38	1,38	0,62	5,9	17	0,006
Se	0,12	0,07	0,60	0,35	0,10	-	-	0,009
Ag	0,07	0,07	0,38	0,14	0,04	-	-	0,003
Cd	0,23	0,05	0,23	0,11	0,06	0,6	3,5	0,004
Sb	0,18	0,18	0,53	0,28	0,10	-	-	0,002
Ba	48	10	161	67	23	-	-	0,006
Hg	0,05	0,03	0,28*	0,07	0,03	0,17	0,48	0,025
Pb	33	3	37*	22	5	35	91,3	0,004
U	0,56	0,18	1,7	0,64	0,22	-	-	0,003

*Acima dos valores de Tel **Acima dos valores de Pel *** Thomas (1987)
(1) LDM = Limite de detecção do método / Pontos: RSJ (Rio São Joaquim), RCM (Ribeirão Claro montante), CM (Corumbataí montante), RCJ (Ribeirão Claro jusante) e CJ (Corumbataí jusante)

5.7 Análise estatística

Nos resultados de água foi realizado o teste de distribuição dos dados e observou a predominância da não normalidade dos dados, exceto para o arsênio, cálcio, cromo, DBO, potássio, molibdênio e a temperatura (Figura 6), que apresentaram normalidade de todos os dados. Com base nesses resultados foi selecionada a correlação de Kendall com 1% e 5% de significância, para ser utilizada na discussão dos dados, já que essa geralmente não sofre interferência dos dados discrepantes.

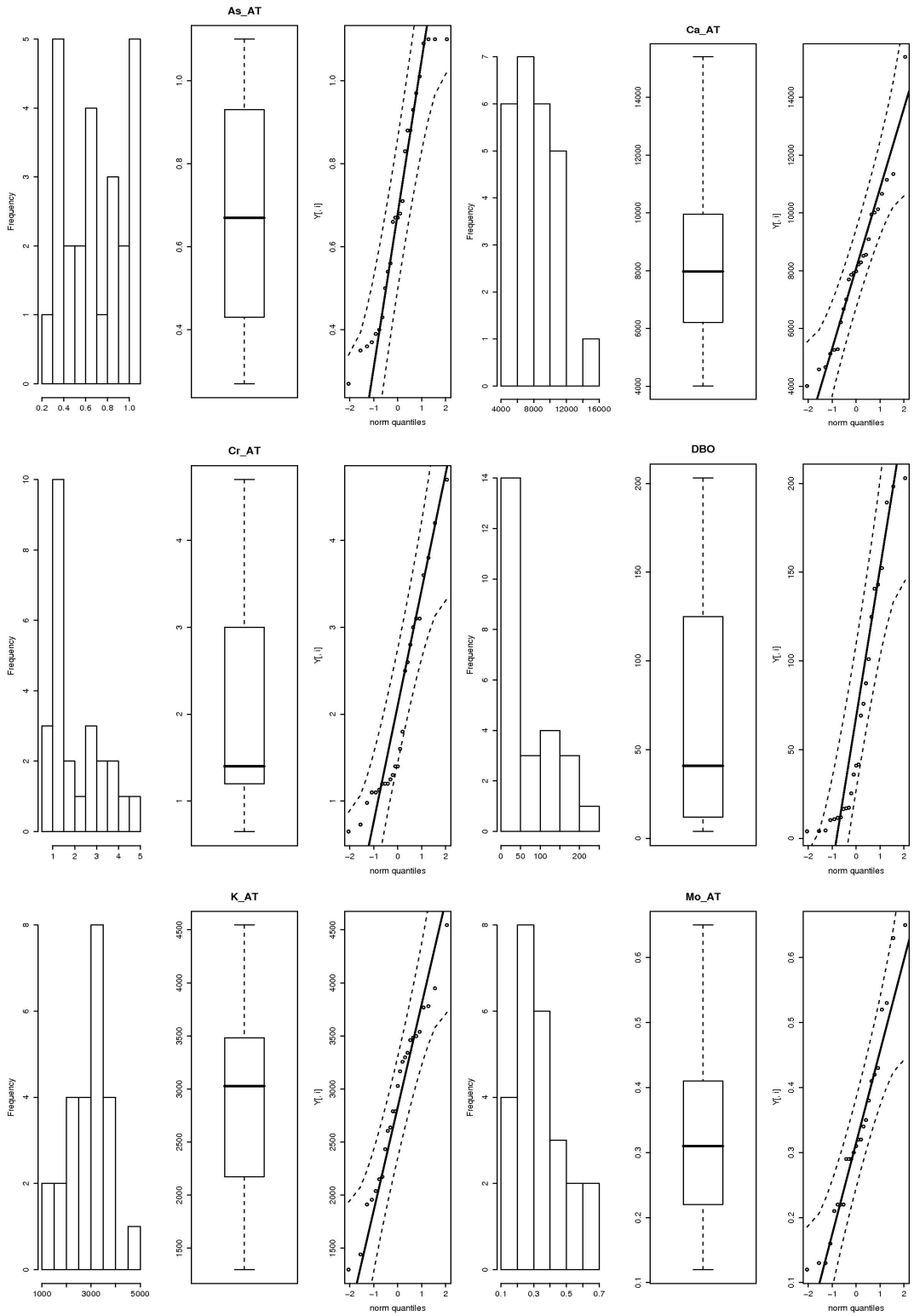


Figura 6 – Teste de normalidade com as variáveis normais

5.7.1 Análise de redundância (RDA) na água total (AT)

No método estatístico Trimmed Spearman-Karber realizado para determinação do CE_{50} e CI_{50}, o aumento da toxicidade está diretamente relacionados com a diminuição da concentração da amostra necessária para causar efeitos tóxicos nos organismos. Nesse caso, as respostas das análises estatísticas de redundância (RDA) apresentam-se de forma semelhante. O comprimento e a posição das variáveis apontadas pelas setas indicam o grau de importância e influência desta na toxicidade, quanto mais distante a variável estiver do organismo o seu potencial de toxicidade se mostra mais efetivo, principalmente nos casos de as setas apontarem para quadrantes opostos.

O comprimento e a angulação das setas indicam o seu grau de importância. A menor distância entre as setas, que representam as variáveis físicas, químicas, biológicas e os elementos químicos, e os pontos de coleta, indica a influência do primeiro sobre o segundo fator.

Para *H. attenuata*, os Pontos que apresentaram maior toxicidade foram RSJ e RCJ nas coletas de Abril/06 e Julho/06, a análise mostra que essa toxicidade se deu principalmente pela presença da Ag, Cu, coliformes fecais, Ni e K nesses pontos amostrados localizados no 3º quadrante. O rio Corumbataí no Ponto CM (Abril/06, Outubro/06 e Fevereiro/07) e o CJ (Outubro/06 e Fevereiro/07), localizados no 1º quadrante foram menos tóxicos, e a toxicidade foi devida, principalmente, a presença do Mg, Ca e da condutividade elétrica da água (Figura 7).

Para *P. subcapitata*, a coleta mais tóxica foi a de Maio/07 para os Pontos RSJ, RCM e CJ, por causa da DBO, OD, Na e Zn, enquanto que na coleta de Julho/06 (RCM e CJ) e Outubro/06 (RCM) a toxicidade foi influenciada pelo Na e Zn, como pode ser observado no 4º quadrante. As coletas de Abril/06 (RCM e CM) e Outubro (CM e RCJ) juntamente com as variáveis As, Be, Cr, Fe, V e temperatura, praticamente não influenciaram na toxicidade desse organismo.

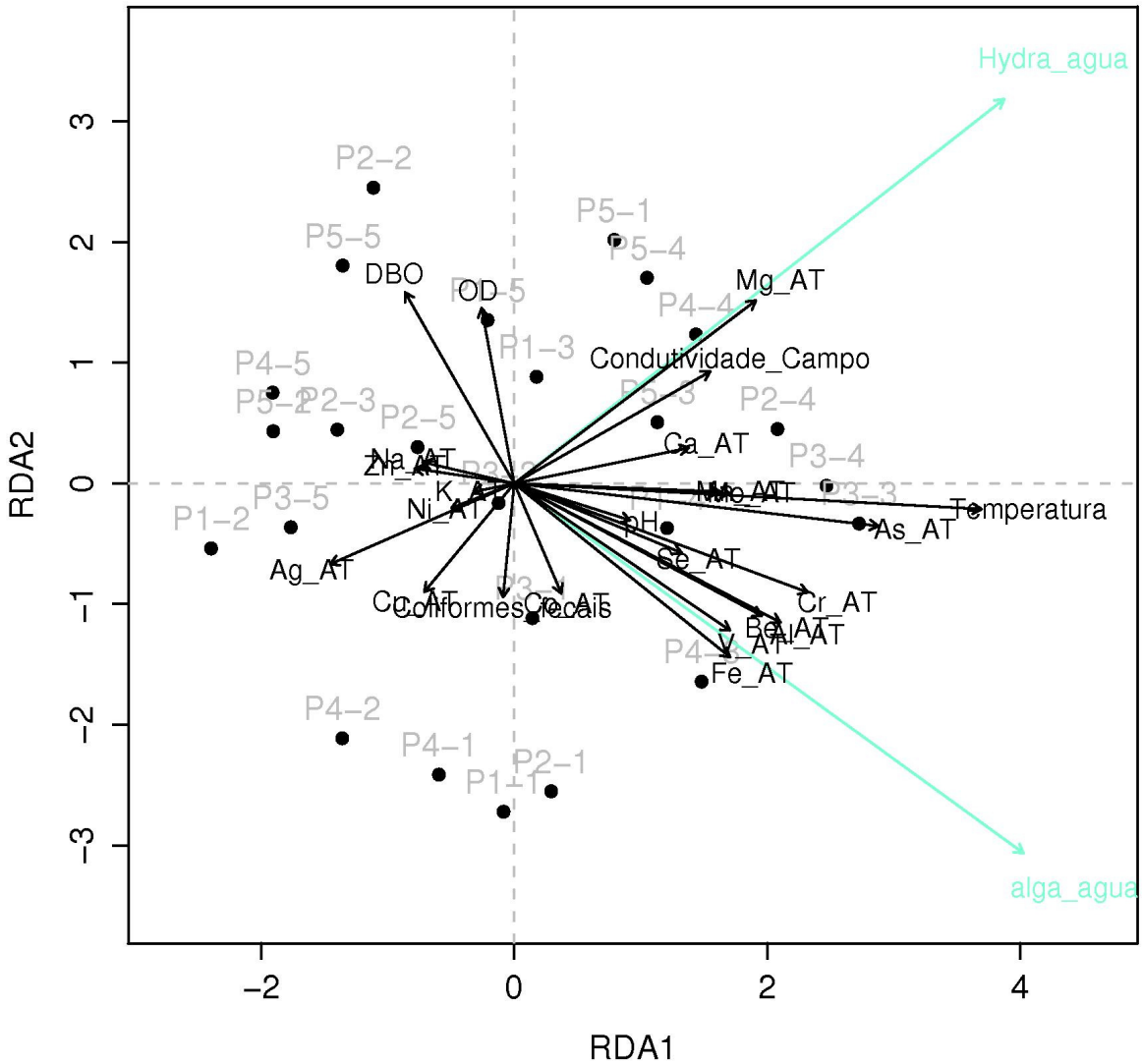


Figura 7 - Resultado da análise de redundância (RDA) com os organismos *H. attenuata* e *P. subcapitata* com as variáveis físicas, químicas, biológicas e as concentrações de elementos químicos das amostras de água

Legenda da Figura 7:
P1-1 a P5 -1 = RSJ, RCM, CM, RCJ e CJ (Coleta de Abril/06)
P1-2 a P5 -2 = RSJ, RCM, CM, RCJ e CJ (Coleta de Julho/06)
P1-3 a P5 -3 = RSJ, RCM, CM, RCJ e CJ (Coleta de Outubro/06)
P1-4 a P5 -4 = RSJ, RCM, CM, RCJ e CJ (Coleta de Fevereiro/07)
P1-5 a P5 -5 = RSJ, RCM, CM, RCJ e CJ (Coleta de Maio/07)

5.7.2 Correlação da Ag, Ni, K, Cu e coliformes fecais na água total (AT)

As variáveis Ag, Ni, K, Cu e coliformes fecais influenciaram na toxicidade da água para o organismo *H. attenuata*, por isso foi dado ênfase a essas variáveis, verificando a correlação destas com todas as outras variáveis estudadas. A prata se correlacionou ao antimônio e a temperatura ao nível de 5% de significância (Figura 8), o sinal negativo observado na correlação da temperatura com a toxicidade representa a correlação inversa, enquanto uma aumenta a outra diminui.

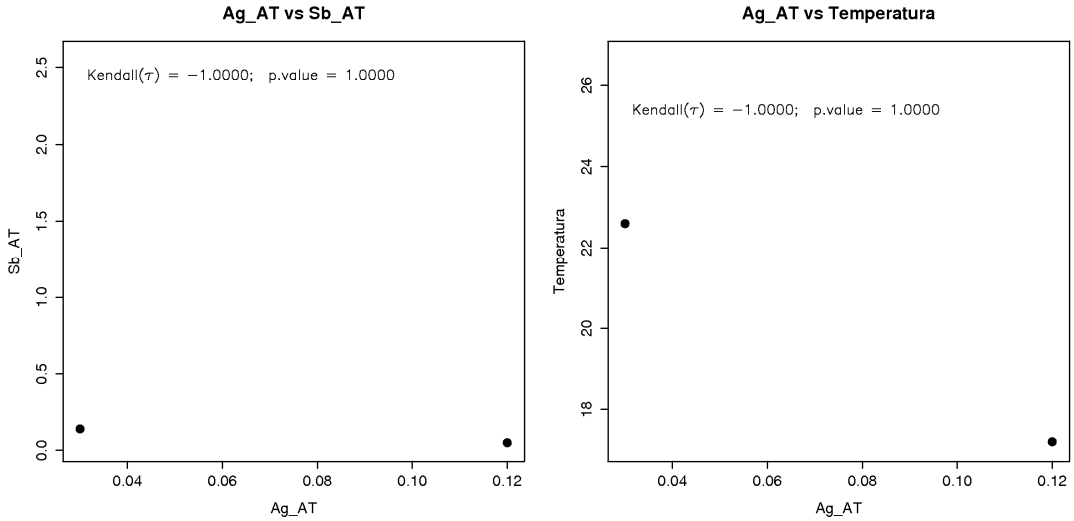


Figura 8 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Ag com o Sb e temperatura. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

Os coliformes fecais se correlacionaram positivamente com o sódio e negativamente com o oxigênio dissolvido (OD) ao nível de 1% de significância (Figura 9), enquanto que com as variáveis DBO e K se correlacionaram positivamente e negativamente com o pH ao nível de 5% de significância (Figura 10). Inferindo que os coliformes fecais, Na, DBO e K comportaram-se de forma semelhante no ambiente estudado e, o aumento desse coliforme se deu com a diminuição do OD e do pH, conseqüentemente acidificação do meio.

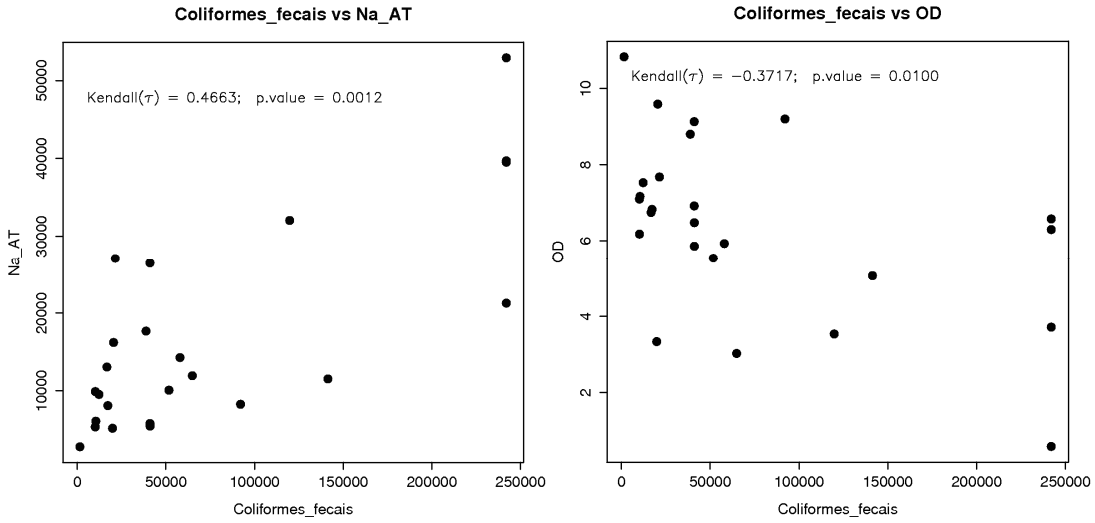
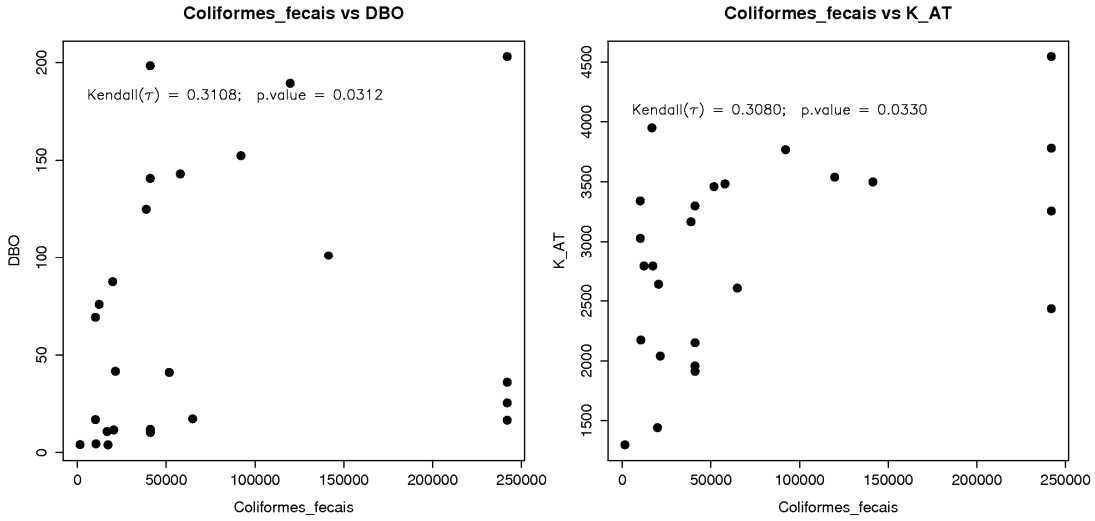


Figura 9 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância dos coliformes fecais com Na e OD. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)



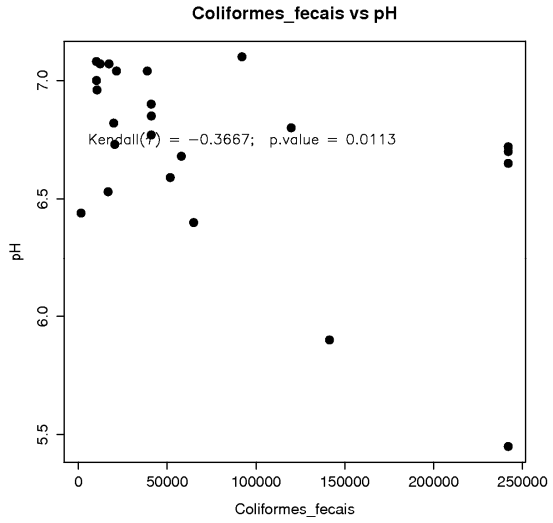
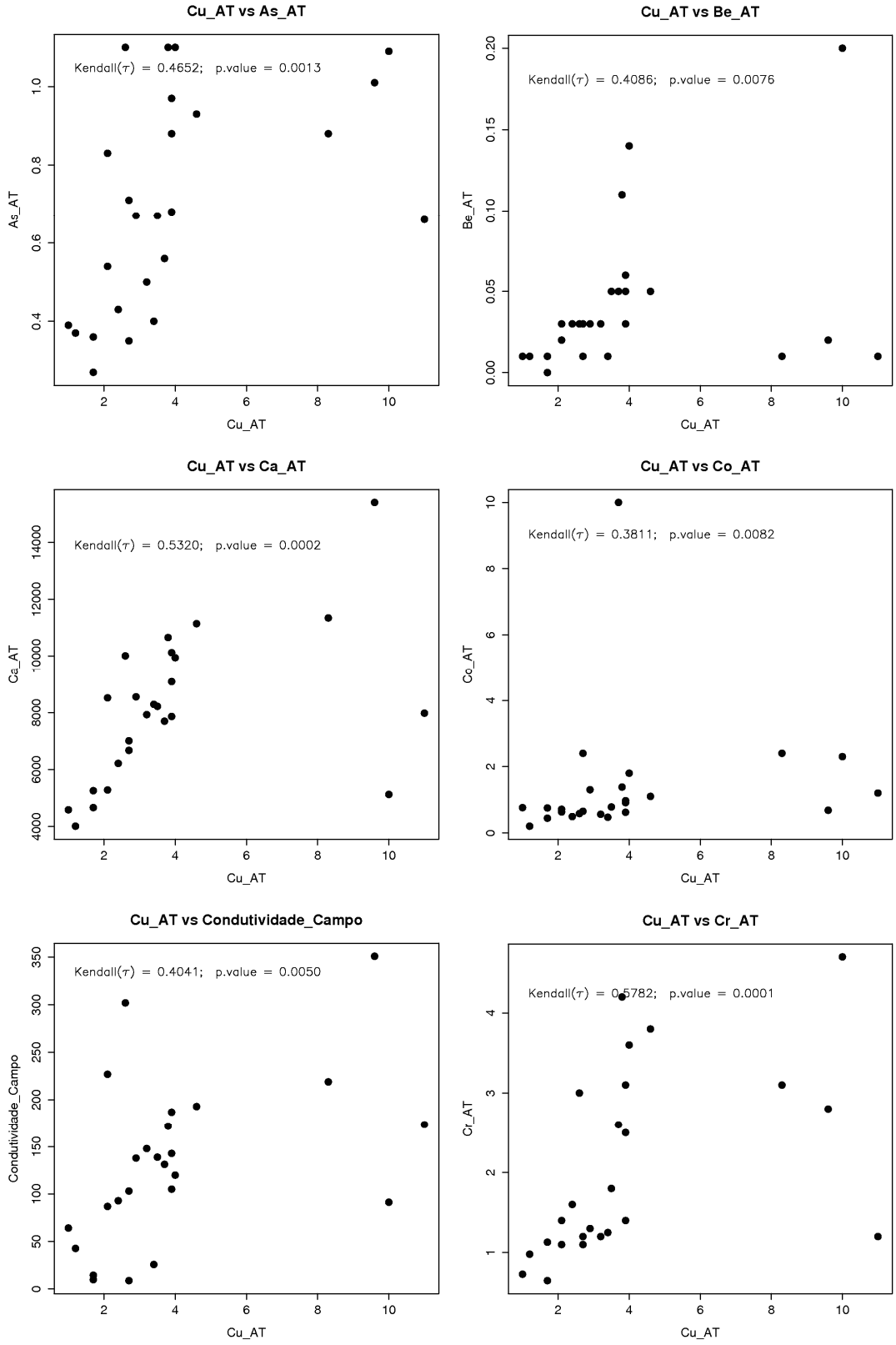
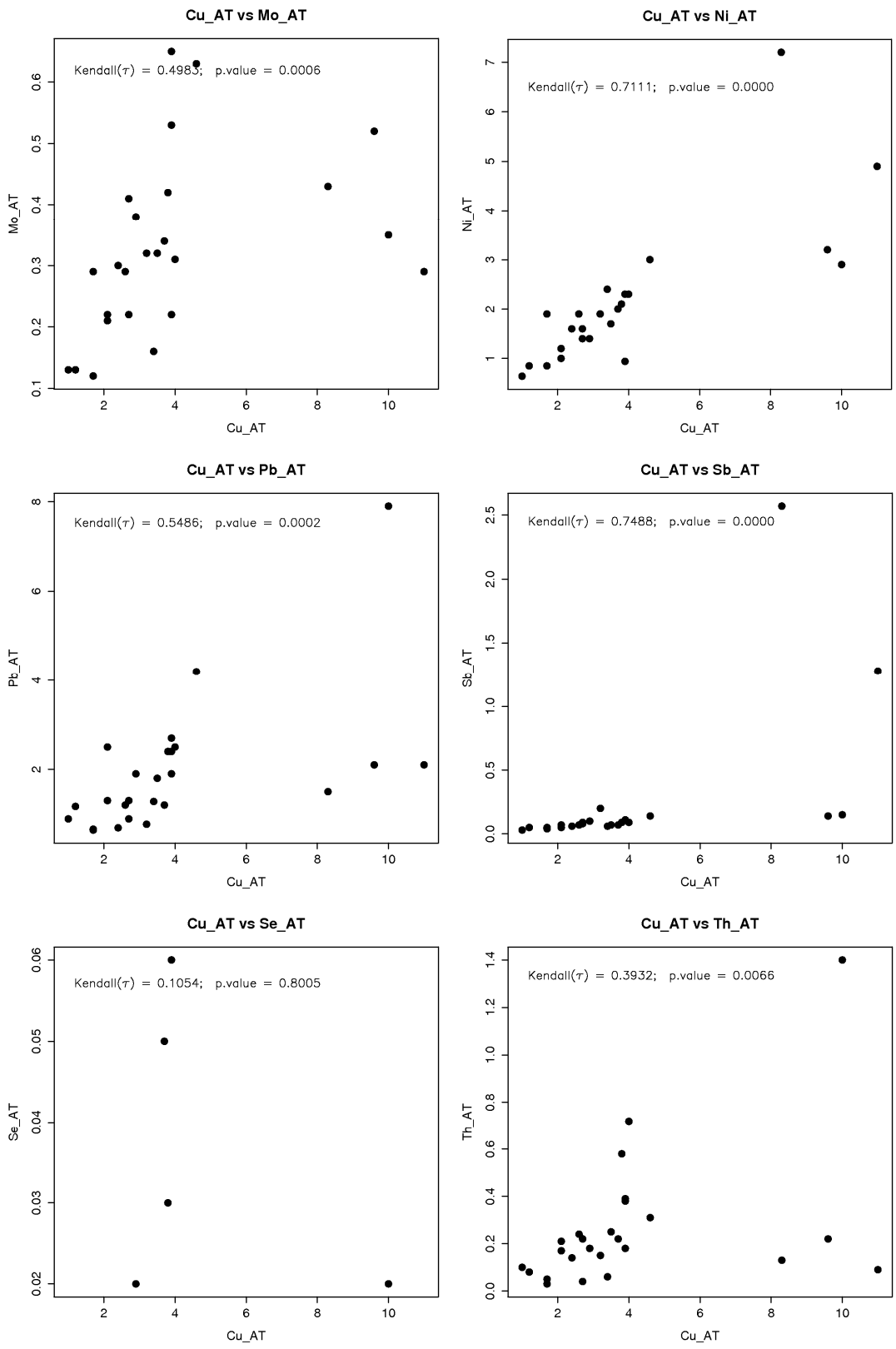


Figura 10 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância dos Coliformes fecais com a DBO, K e pH. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

O cobre se correlacionou positivamente com o As, Be, Ca, Co, condutividade, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th e U ao nível de 1% de significância (Figura 11), o Ni – 0,7111, Sb – 0,7488 e U – 0,6250 com o Cu obtiveram a não correlação de 0.0000, inferindo um alta correlação, mesmo com os valores de Kendall próximo a 0,7. As variáveis Al, Ba, Cd, K, Mg e V se correlacionaram positivamente ao nível de 5% de significância (Figura 12). Das variáveis discutidas individualmente, o Cu foi à variável que apresentou o maior número de correlações e todas positivas.


Cu_AT vs As_AT
Kendall(τ) = 0.4652; p.value = 0.0013
As_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Be_AT
Kendall(τ) = 0.4086; p.value = 0.0076
Be_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Ca_AT
Kendall(τ) = 0.5320; p.value = 0.0002
Ca_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Co_AT
Kendall(τ) = 0.3811; p.value = 0.0082
Co_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Condutividade_Campo
Kendall(τ) = 0.4041; p.value = 0.0050
Condutividade_Campo
Cu_AT
Cu_AT vs Cr_AT
Kendall(τ) = 0.5782; p.value = 0.0001
Cr_AT
Cu_AT


Cu_AT vs Mo_AT
Kendall(τ) = 0.4983; p.value = 0.0006
Mo_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Ni_AT
Kendall(τ) = 0.7111; p.value = 0.0000
Ni_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Pb_AT
Kendall(τ) = 0.5486; p.value = 0.0002
Pb_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Sb_AT
Kendall(τ) = 0.7488; p.value = 0.0000
Sb_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Se_AT
Kendall(τ) = 0.1054; p.value = 0.8005
Se_AT
Cu_AT
Cu_AT vs Th_AT
Kendall(τ) = 0.3932; p.value = 0.0066
Th_AT
Cu_AT

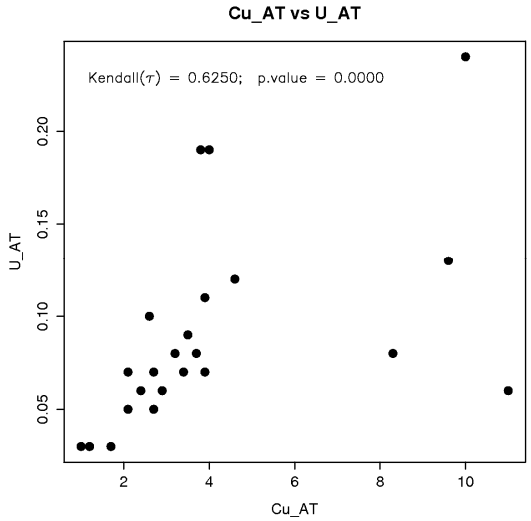
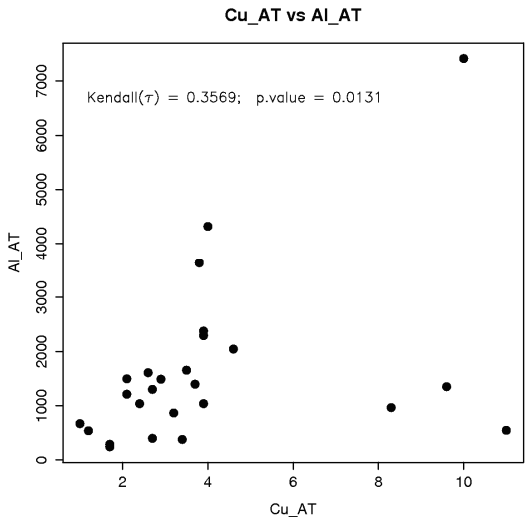
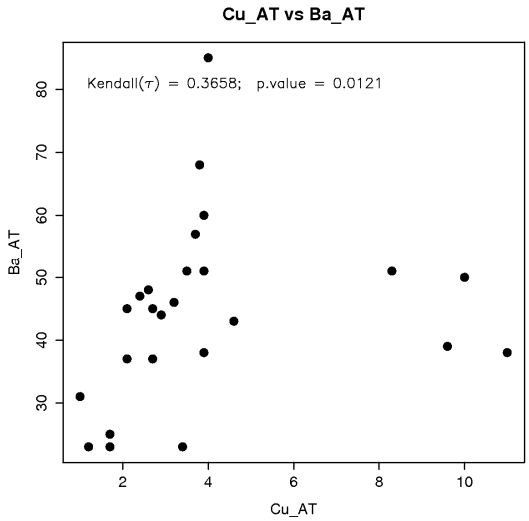


Figura 11 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Cu com o As, Be, Ca, Co, condutividade, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th e U. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)





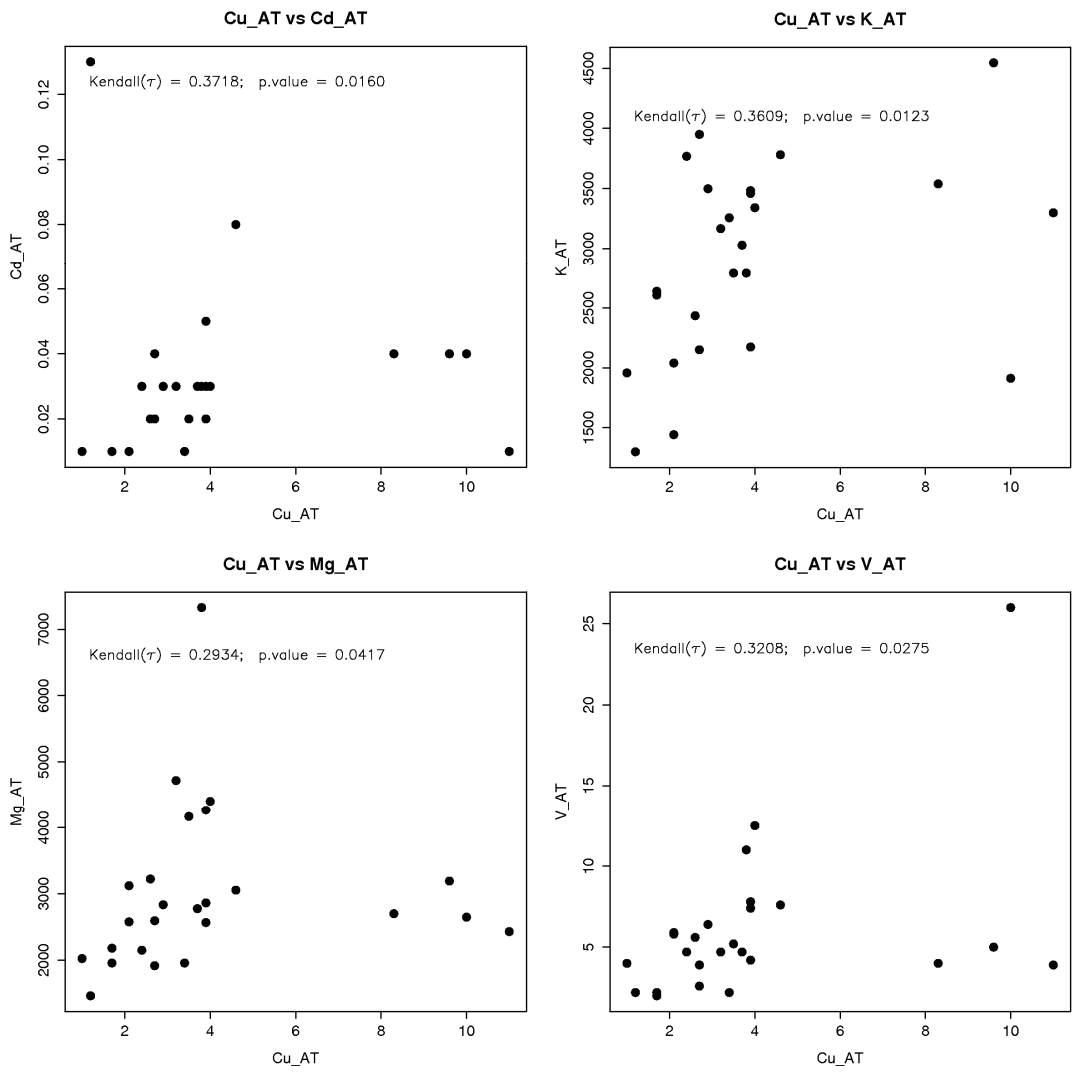


Figura 12 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Cu com o Al, Ba, Cd, K, Mg e V. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

O potássio se correlacionou com Ca, Mo, Na, Ni e Sb ao nível de 1% de significância (Figura 13), enquanto que as variáveis coliformes fecais, Cu e DBO se correlacionaram ao nível de 5% de significância (Figura 14). O K correlacionou-se apenas positivamente com as variáveis, a maior correlação observada foi de 0,5381 com o Mo.

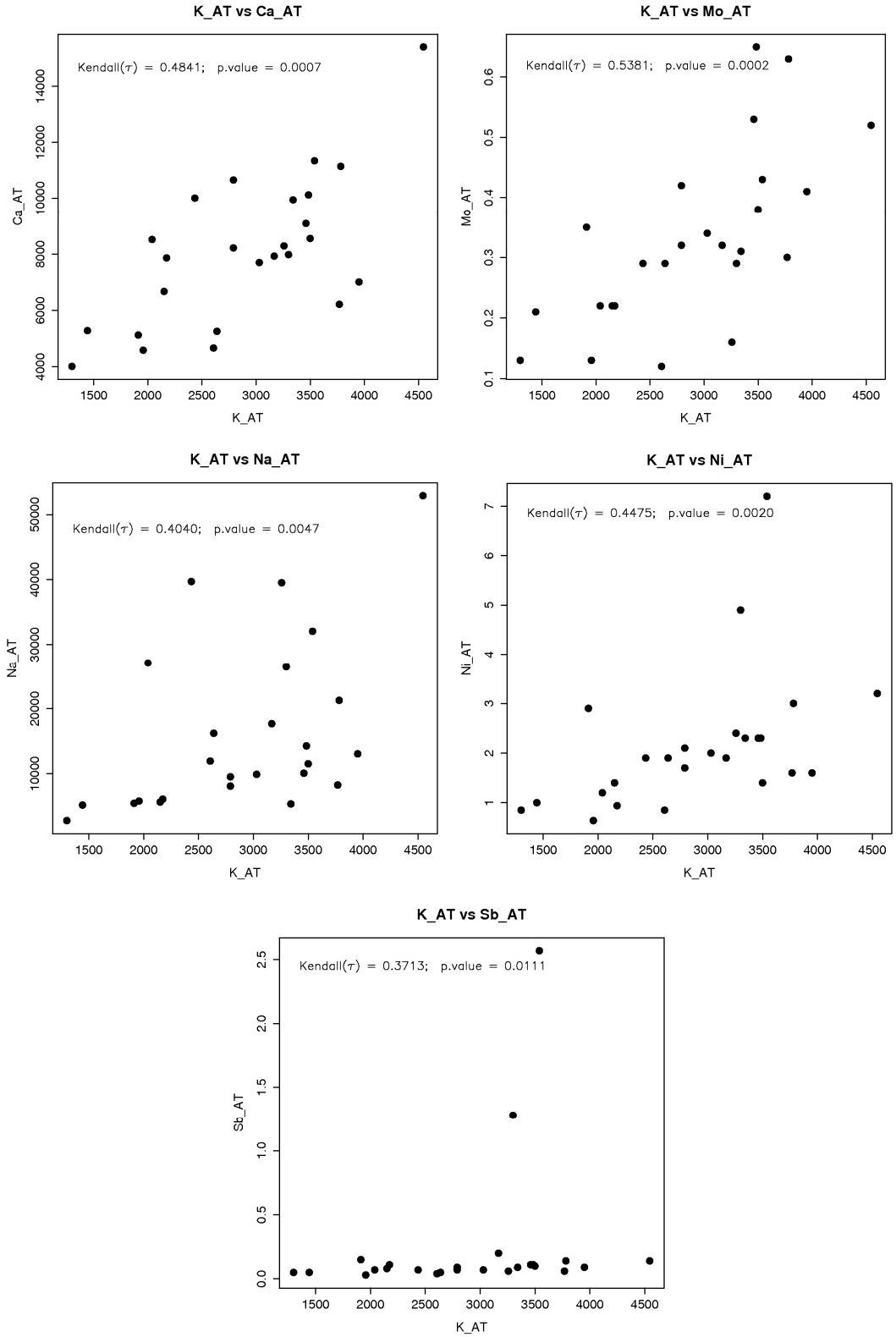


Figura 13 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do K com o Ca, Mo, Na, Ni e Sb. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

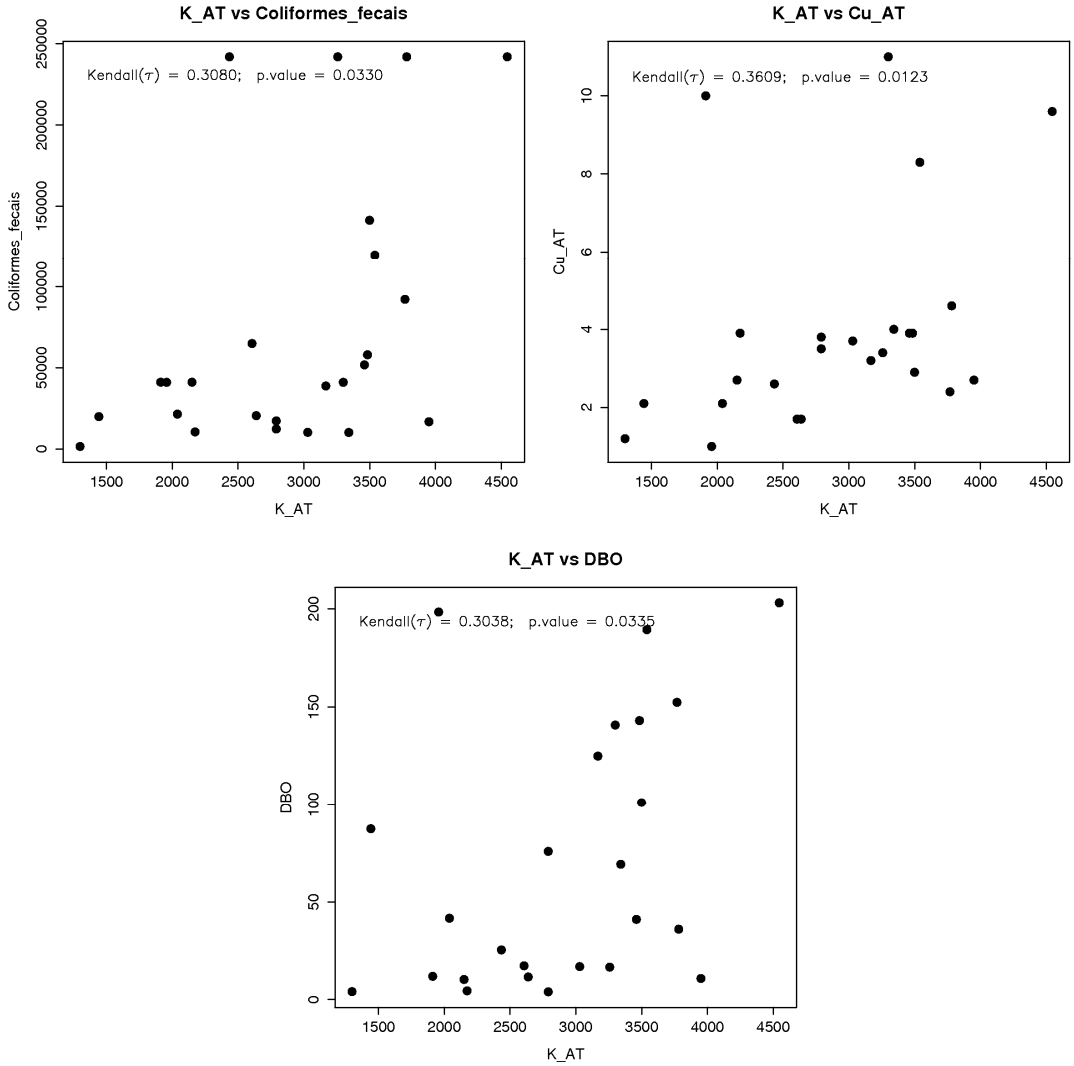
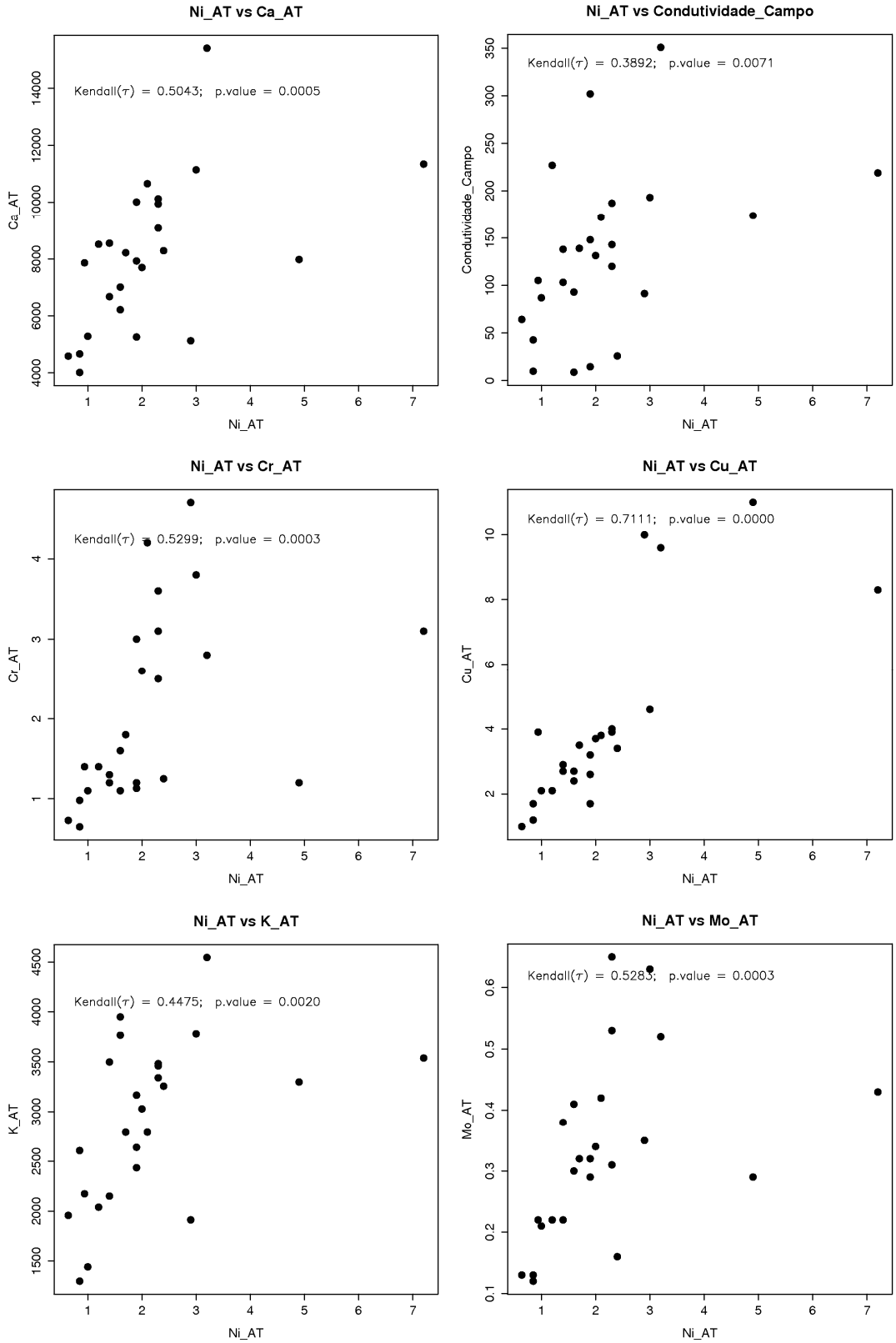


Figura 14 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do K com coliformes fecais, Cu e DBO. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

O níquel se correlacionou positivamente com o Ca, condutividade, Cr, Cu, K, Mo, Na, Sb e U ao nível de 1% de significância (Figura 15), o Cu – 0,7111, Mo – 0,5283 e Sb – 0,5680 foram os que mais se correlacionaram com o Ni, com níveis de não correlação de 0,0000, 0,0003 e 0,0001, respectivamente. As variáveis As, Ba, Cd, Co, Pb e Th se correlacionaram positivamente ao nível de 5% de significância (Figura 16). O Ni assim como o Cu só apresentou correlações positivas nas amostras analisadas.


Ni_AT vs Ca_AT
Kendall(τ) = 0.5043; p.value = 0.0005
Ca_AT
Ni_AT
Ni_AT vs Condutividade_Campo
Kendall(τ) = 0.3892; p.value = 0.0071
Condutividade_Campo
Ni_AT
Ni_AT vs Cr_AT
Kendall(τ) = 0.5299; p.value = 0.0003
Cr_AT
Ni_AT
Ni_AT vs Cu_AT
Kendall(τ) = 0.7111; p.value = 0.0000
Cu_AT
Ni_AT
Ni_AT vs K_AT
Kendall(τ) = 0.4475; p.value = 0.0020
K_AT
Ni_AT
Ni_AT vs Mo_AT
Kendall(τ) = 0.5283; p.value = 0.0003
Mo_AT
Ni_AT

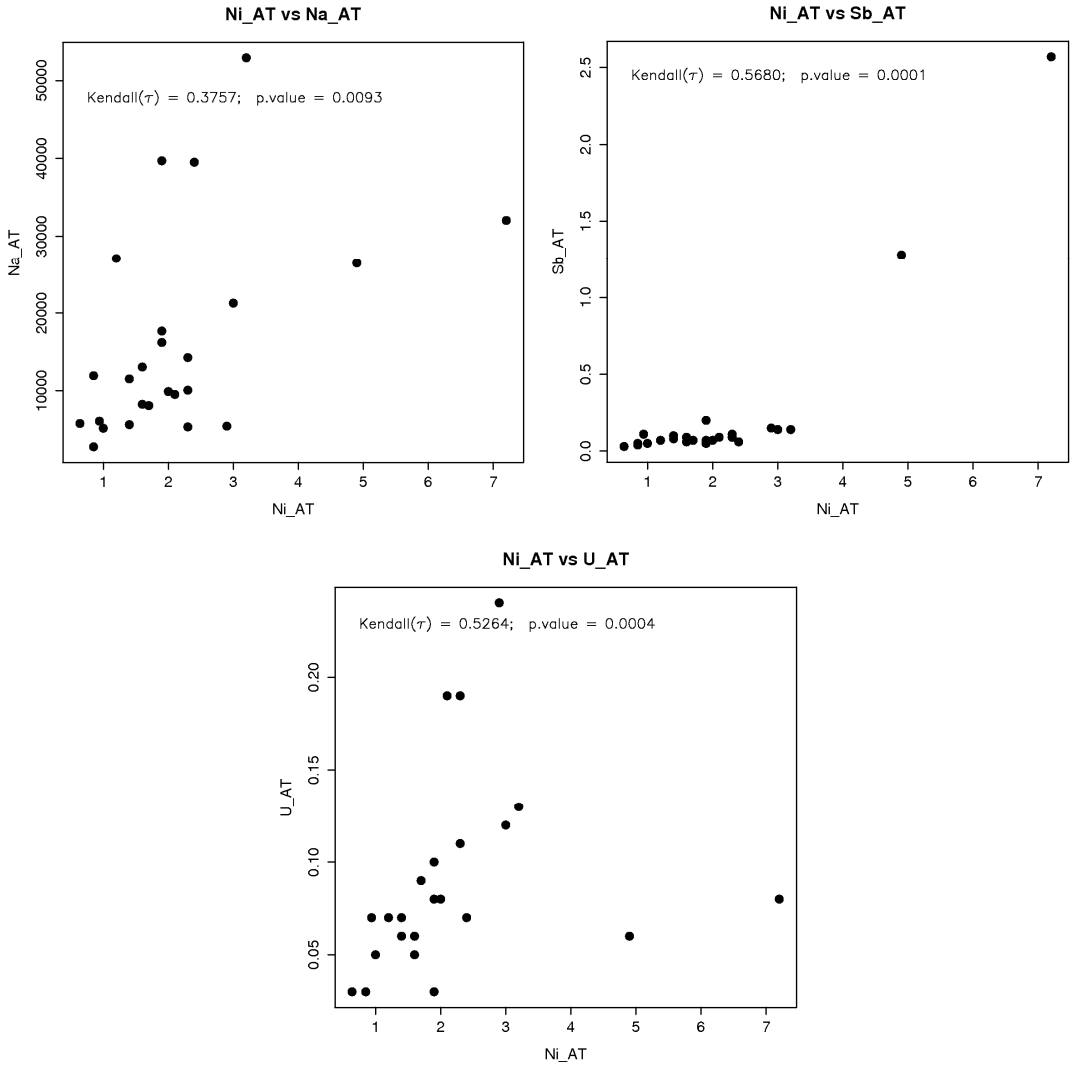


Figura 15 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Ni com Ca, Condutividade elétrica, Cr, Cu, K, Mo, Na, Sb e U. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

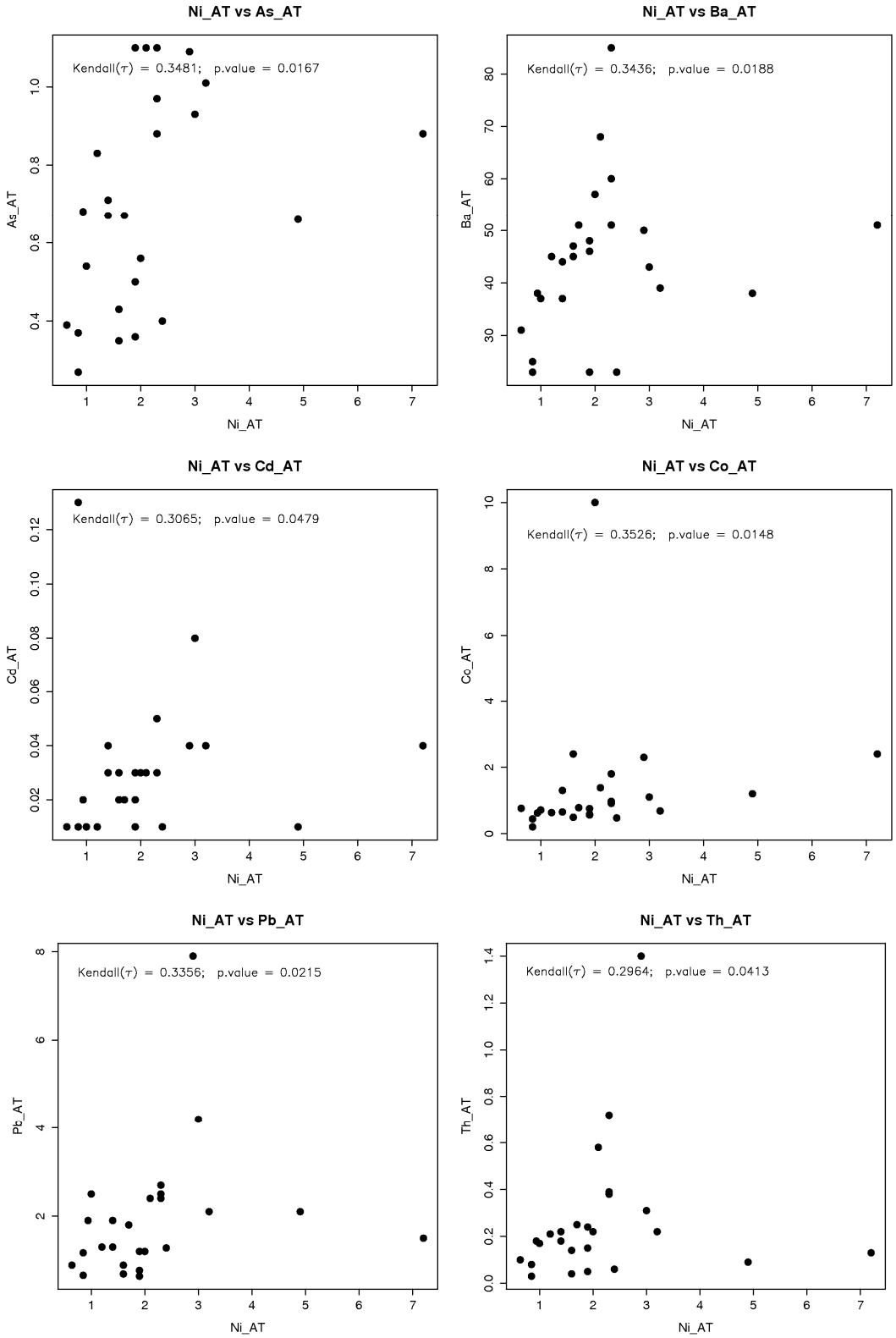
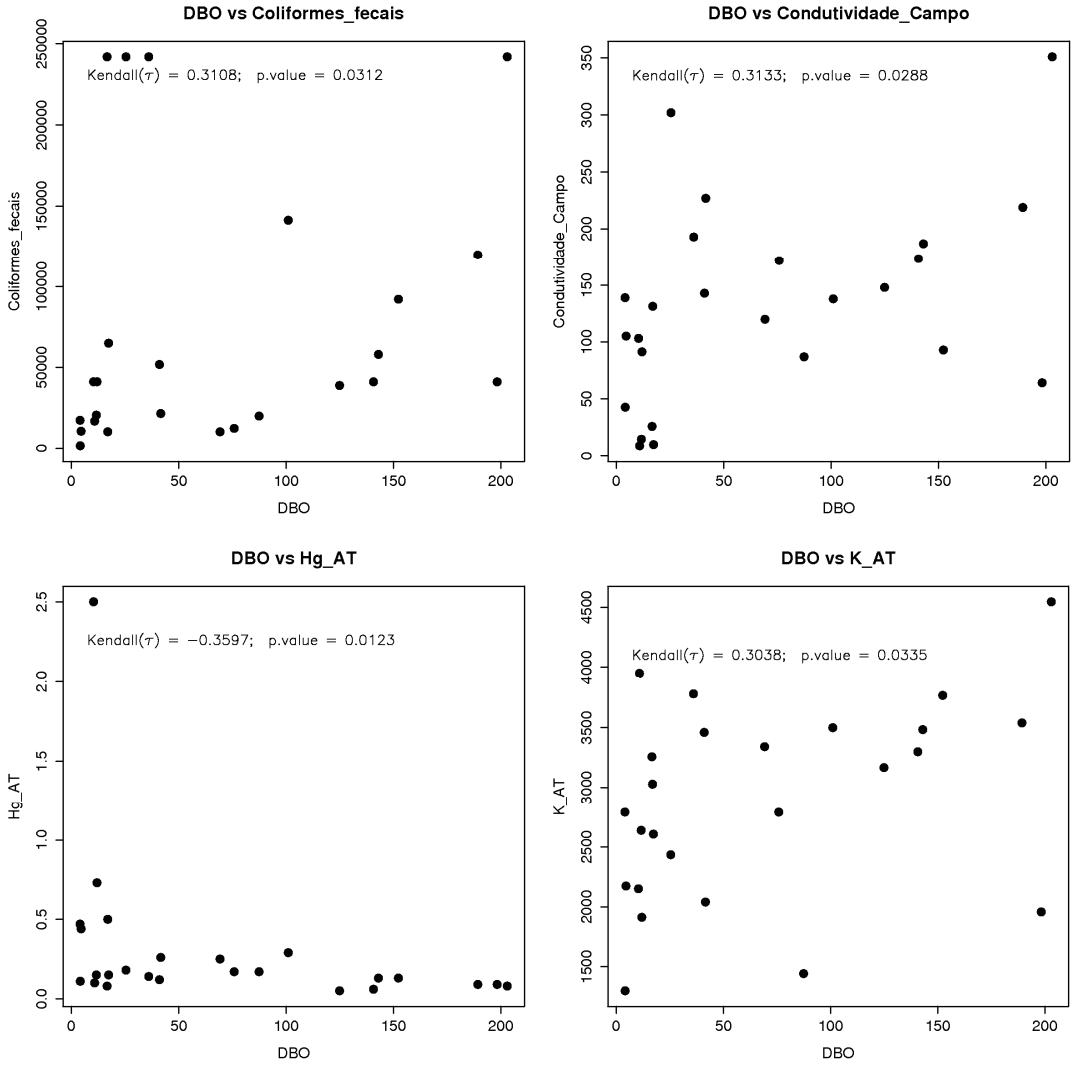


Figura 16 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Ni com As, Ba, Cd, Co, Pb e Th. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

5.7.3 Correlação da DBO, Na, OD e Zn nas amostras de água total (AT)

As variáveis DBO, Na, OD e Zn influenciaram na toxicidade da água para o organismo *P. subcapitata*, assim como no item anterior (5.7.2) foram avaliadas as correlações destas com todas as outras variáveis estudadas. A DBO se correlacionou positivamente com os coliformes fecais, condutividade, K e Mn, e negativamente com o Hg ao nível de 5% de significância (Figura 17). A DBO foi umas das variáveis que apresentou correlações apenas de 5% de significância.



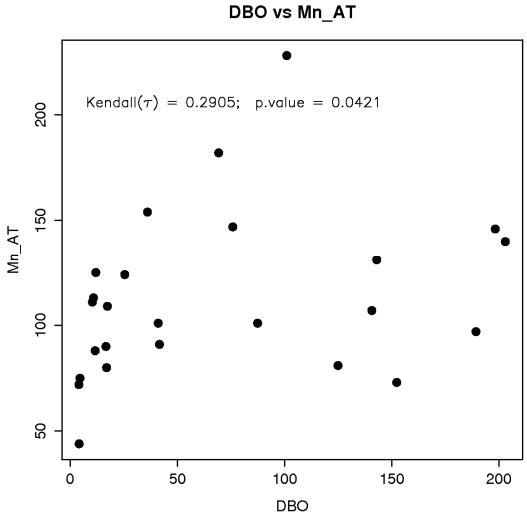
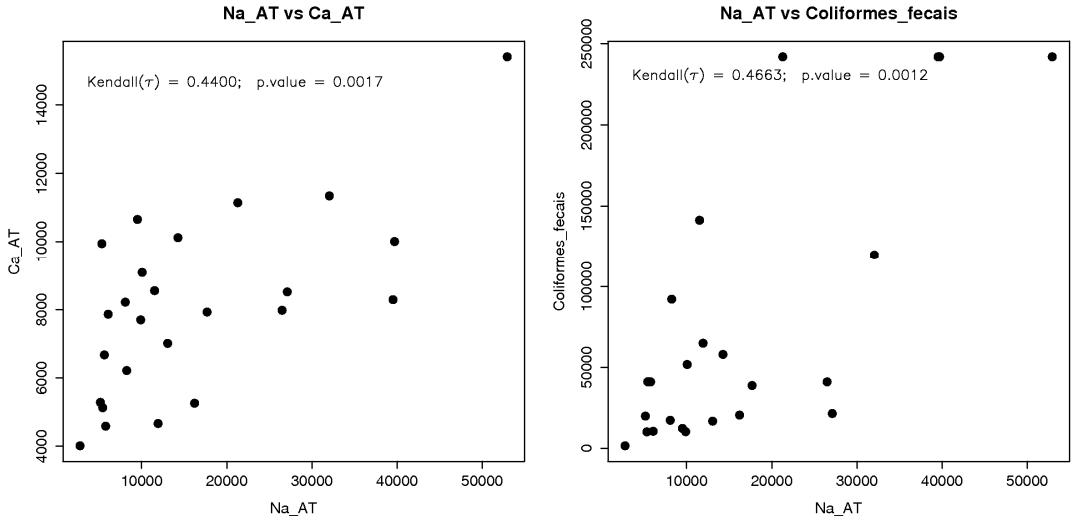


Figura 17 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância da DBO com coliformes fecais, condutividade, Hg, K e Mn. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

O sódio se correlacionou positivamente com o Ca, K, Ni, condutividade e coliformes fecais ao nível de 1% de significância (Figura 18), os que mais se correlacionaram foram os coliformes fecais e a condutividade elétrica com níveis de não correlação de 0,0012. As variáveis Hg e Ti se correlacionaram negativamente com o Na ao nível de 5% de significância (Figura 19).



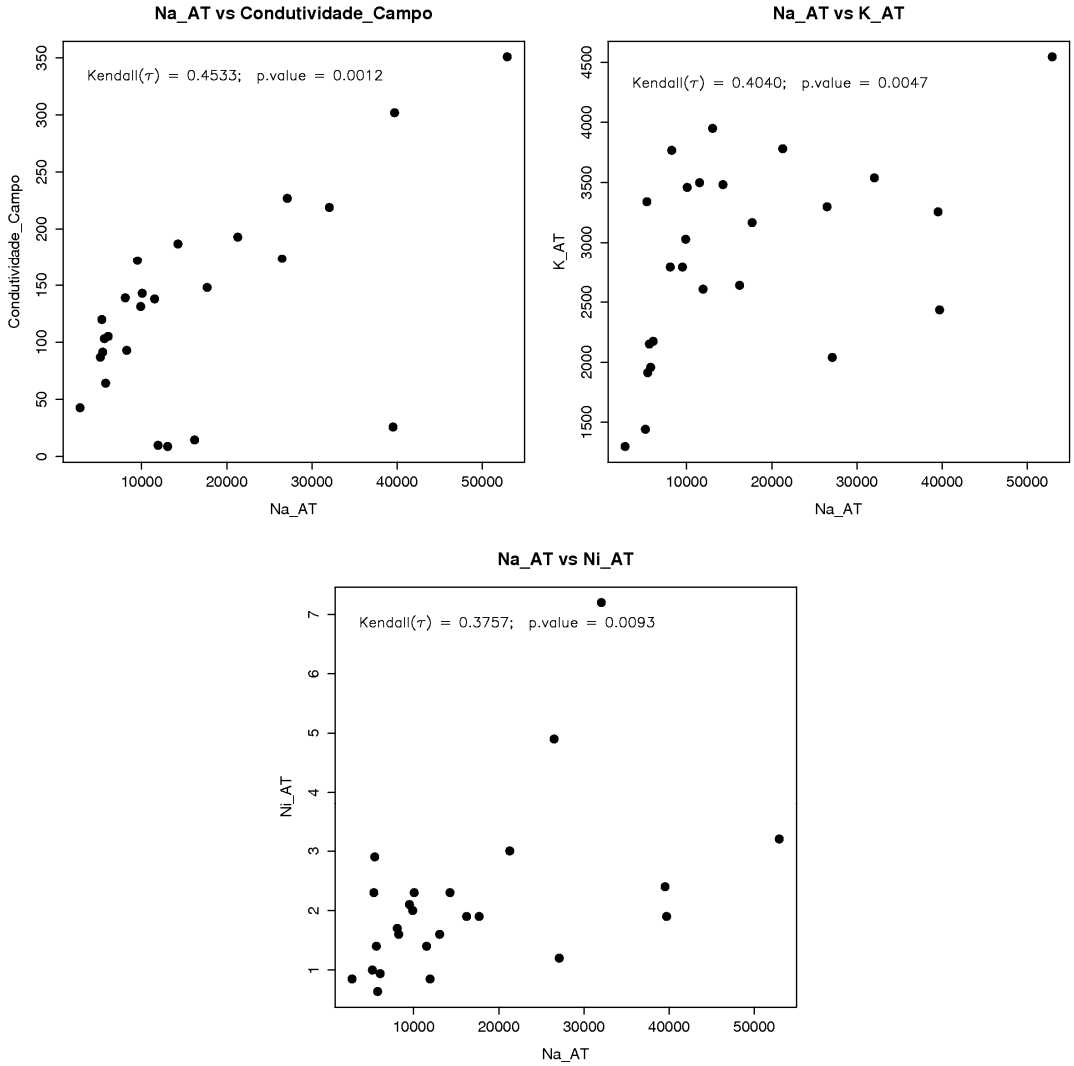


Figura 18 - Correlação de Kendall ao nível de 1% de significância do Na com Ca, coliformes fecais, condutividade, K e Ni. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

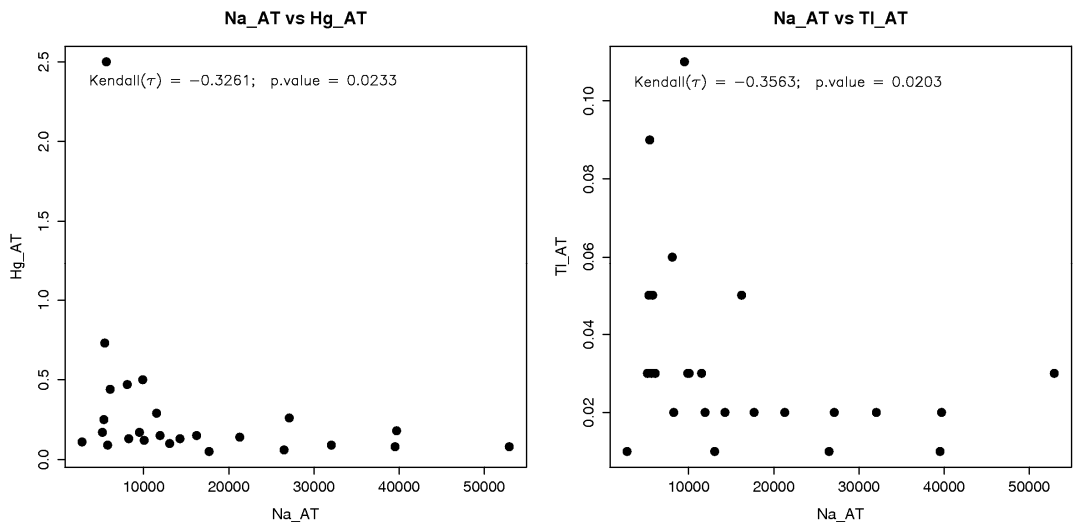


Figura 19 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Na com o Hg e o Ti. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

O oxigênio dissolvido (OD) se correlacionou negativamente com os coliformes fecais e positivamente com o pH ao nível de 5% de significância (Figura 20), com todas as outras variáveis não foi observado correlação.

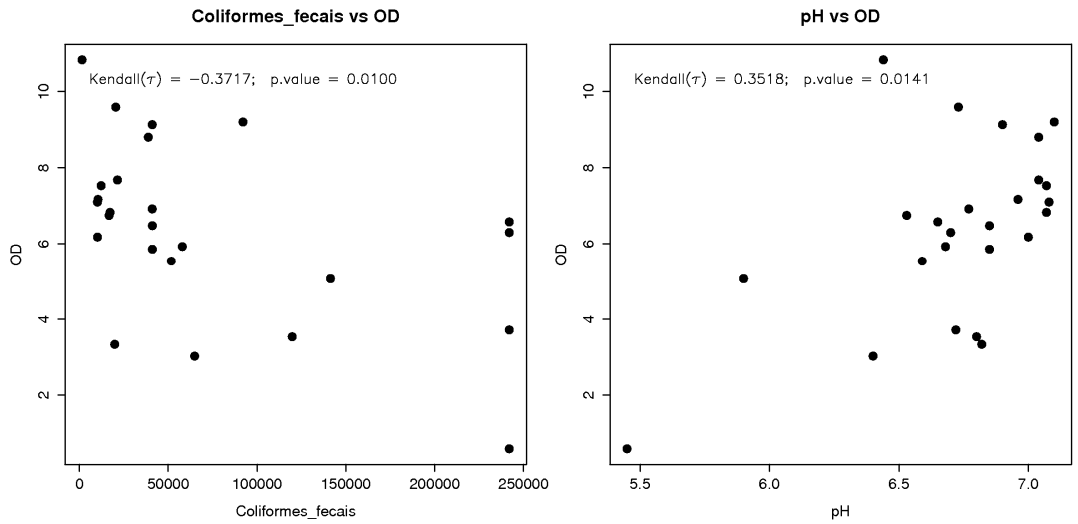


Figura 20 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do OD com o coliformes fecais e pH. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total

O zinco se correlacionou positivamente com o Fe, Mn, Pb e Ti ao nível de 5% de significância (Figura 21), nesse caso não foi observado correlação ao nível de 1% de significância.

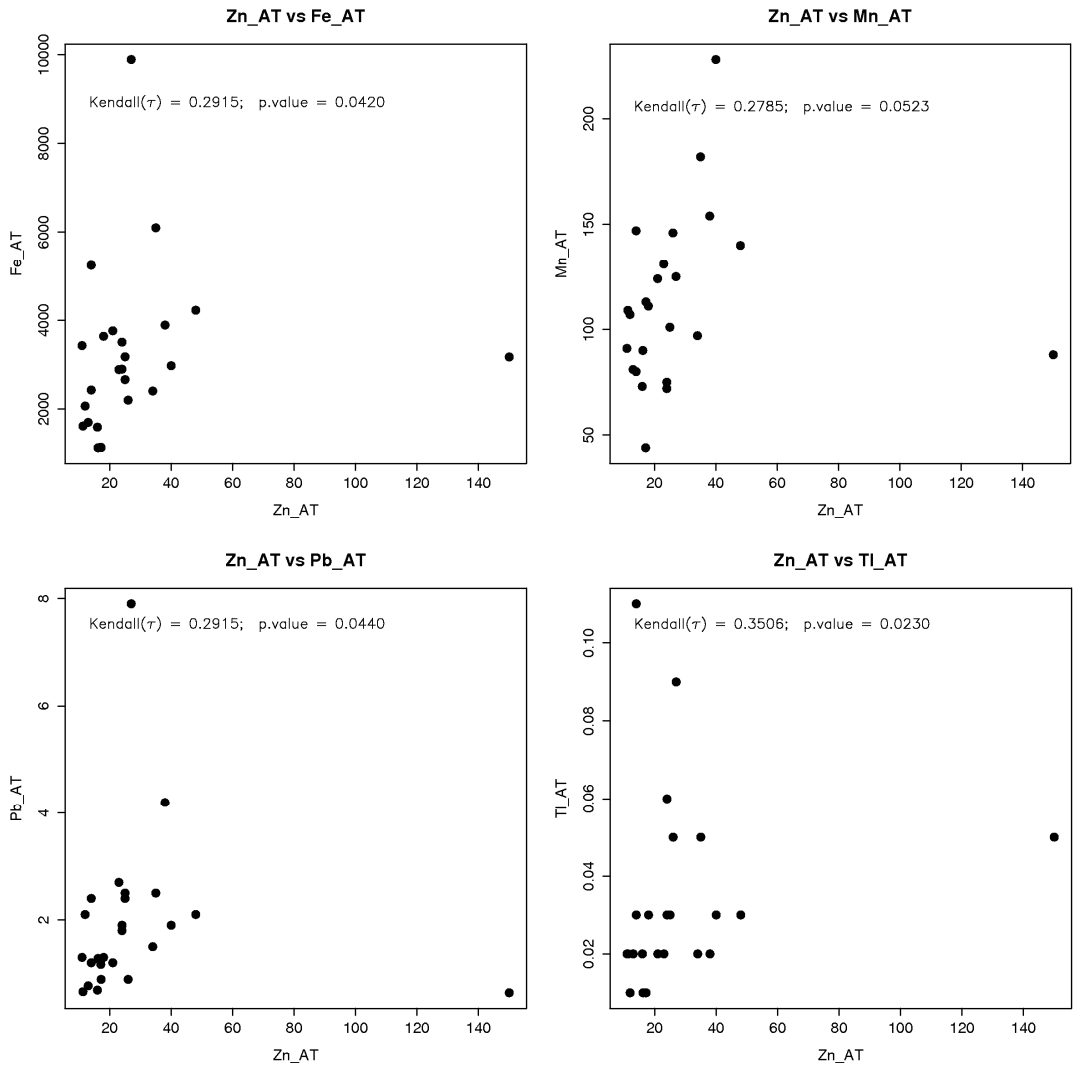


Figura 21 - Correlação de Kendall ao nível de 5% de significância do Zn com o Fe, Mn, Pb e Ti. Valores em µg L^{-1} (ppb), na água total (AT)

6 CONCLUSÃO

De acordo com os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 357/05, para rios de Classe 2, as amostras dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro montante e jusante estão em condições não conformes para o oxigênio dissolvido (OD), fósforo total, nitrogênio amoniacal, demanda bioquímica de oxigênio (DBO_{5dias}) e de coliformes totais. Os altos níveis de fósforo total, nos locais amostrados indicam tendências desses corpos de água à eutrofização, mostrando a deterioração do sistema em termos de níveis de carga orgânica oriunda dos efluentes domésticos e industriais.

Todas as amostras analisadas apresentaram toxicidade para pelo menos um dos organismos utilizados nos testes de toxicidade, mostrando a importância do uso desses testes na caracterização e no controle ambiental, sobretudo pela complexidade dos sistemas naturais e das possíveis interações entre seus componentes.

Os organismos *P. subcapitata*, *H. attenuata*, *C. xanthus*, *D. magna* e *L. sativa* foram capazes de identificar a toxicidade das amostras de água e sedimento, por isso podem ser considerados testes adequados para avaliação dessas amostras ambientais.

P. subcapitata para as amostras analisadas, mostrou a maior sensibilidade quando comparado com os outros organismos testados. A toxicidade da água seguiu a ordem decrescente: CJ > RCM > RSJ > RCJ > CM, e a do sedimento: CM > RSJ > CJ > RCM > RCJ.

O organismo *D. magna* não indicou toxicidade quando expostos as amostras de água dos diferentes locais de coleta, porém indicou toxicidade para o solubilizado (elutriato) das amostras de sedimento em duas épocas de coleta, em ordem decrescente: CM > RCJ > RSJ.

O organismo *C. xanthus* foram capazes de identificar a toxicidade de todas as amostras de sedimento, principalmente nos sedimentos constituídos por partículas <63 µm. Nesse caso, os

resultados da toxicidade com *C. xanthus* e as determinações granulométricas se complementaram. Em ordem decrescente de toxicidade foi observado: RCM = CM = RCJ > RSJ = CJ.

L. sativa apresentou resultados CI_{50} com grandes variações de crescimento e inibição foram observadas pequenas inibições nos Pontos RCJ > CJ > RSJ, nos outros pontos amostrados foram observados incrementos no crescimento das raízes, provavelmente devido à alta concentração de nitrogênio e fósforo nessas amostras.

O teste com H. attenuata apresentou toxicidade para a maior parte das amostras de água e sedimento, e esta toxicidade está relacionada com o aumento no número de *E. coli*. A ordem decrescente de toxicidade para água foi: RCJ > RSJ > RCM > CM > CJ, e para o sedimento: RSJ > RCJ > RCM > CM > CJ.

A caracterização granulométrica dos sedimentos confirmou-se como uma ferramenta essencial no entendimento da toxicidade, quanto maior a porção de areia, menor a toxicidade aos organismos. O sedimento do rio Corumbataí apresentou-se predominantemente arenoso, com índices de toxicidade menor, enquanto que a estrutura sedimentar dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro foram predominantemente constituídos por partículas <63 µm, e apresentou índices de toxicidade maior, para os organismos testados. A granulometria se correlacionou com a presença dos elementos químicos, de forma semelhante à correlacionada com a toxicidade.

A qualidade da água avaliada pelo IQA foi classificada predominantemente como Aceitável e Ruim. No Ribeirão São Joaquim todas as amostras de água apresentaram-se dentro da classe Ruim e o Ribeirão Claro além de classificar-se como Ruim, classificou-se como Boa e Imprópria. O IQA mostrou a piora na qualidade da água do rio Corumbataí após receber o afluente Ribeirão Claro, mostrando que este manancial precisa receber atenção das autoridades para melhora da qualidade do ambiente e do rio Corumbataí.

As concentrações dos elementos químicos foram menores no período seco, que se estende de junho a setembro, com o aumento da pluviosidade foi observado o aumento da concentração dos elementos químicos na água e no sedimento, isso demonstra o aporte de materiais, transportados pelas águas das chuvas, na bacia hidrográfica.

Os elementos químicos Al e Fe estiveram presentes nas amostras de água, acima do recomendado pelo CONAMA para rios de Classe 2, o mesmo ocorreu com o Mn, o qual teve sua concentração elevada nas épocas de chuva. Concentrações elevadas de Al, Fe e Mn são encontrados normalmente nas águas brasileiras, as quais estão diretamente relacionadas as estruturas das bacias hidrográficas, por isso esses valores eram esperado.

Os elementos Be, V, Cr, Co, Ni, As, Cd, Sb, Ba, Pb e U mantiveram-se abaixo ou próximo aos limites estabelecidos ao longo desse estudo, principalmente nos rios São Joaquim e no Ribeirão Claro, onde foram encontradas as maiores concentrações, exceto para o Ba e o Co que foram mais elevados no CM. Os elementos Cu e Zn estiveram próximos aos limites estabelecidos para rios de Classe 2, por isso merecem atenção especial em próximos estudos.

Foi identificada uma contaminação de mercúrio, o qual esteve acima dos limites estabelecidos, principalmente em Abril/06 no RCM, onde a concentração do elemento foi de 2,5 $\mu g\ L^{-1}$, valor elevado, considerando o limite de 0,2 $\mu g\ L^{-1}$ para a água, essa contaminação pontual, provavelmente foi de origem industrial.

Comparando as análises dos elementos químicos “pseudo-totais” e os biodisponíveis do sedimento foi encontrado uma maior concentração de elementos retidos nas frações das amostras de sedimento “pseudo-totais”, estando os elementos combinados de forma a não afetar os organismos vivos.

Em todas as amostras de elementos biodisponíveis do sedimento, os elementos Fe e o Al ocorreram em maiores concentrações, em torno de 16 e 79%. Quando o Fe e o Al foram

excluídos dos cálculos, a média geral dos elementos nas amostras seguiu a ordem decrescente: Mn > Zn > Ba > Pb > Cu > V > Cr > Co > Ni > As > U > Be > Ag > Cd > Se > Hg > Sb.

As concentrações dos elementos químicos totais do sedimento mostraram Ni, Cu, Zn, As e Hg em níveis superiores ao Tel em pelo menos uma das amostras. O Pb esteve presente em concentrações superiores ao Pel no Ribeirão Claro jusante nas coletas de Julho/06 e Outubro/06.

Segundo as análises estatísticas de redundância (RDA) rodadas pelo R estatístico e suas respectivas correlações simples mostraram as variáveis ambientais que mais contribuíram para com a toxicidade observada nos bioensaios.

A análise de correlação da toxicidade dos elementos químicos para a *H. attenuata* mostrou que de todos os parâmetros analisados, os que influenciaram foram: Ag, Ni, Cu, K e coliformes fecais. A Ag se correlacionou diretamente com o Sb e inversamente com a temperatura (com o aumento diminui a toxicidade da Ag). Por outro lado, os coliformes fecais estiveram diretamente correlacionados com o Na, K e DBO e inversamente com o OD e o pH. O Cu, Ni e K foram às variáveis que apresentaram os maiores números de correlações e, todas positivas.

A toxicidade de *P. subcapitata* foi influenciada pelas variáveis Na, Zn, OD e DBO. A DBO se correlacionou positivamente com K, Mn, condutividade elétrica e com os coliformes fecais, e inversamente com o Hg. O Na se correlacionou positivamente com o Ca, K, Ni, condutividade elétrica e coliformes fecais e negativamente com o Hg e o Ti. O Zn apresentou apenas correlações positivas com o Fe, Mn, Pb e Ti. O OD apresentou apenas correlações inversas, diferentemente dos outros elementos que apresentaram predominantemente correlações positivas, estas foram com o pH e os coliformes fecais.

As concentrações dos elementos químicos presentes nas amostras de água do Ribeirão Claro e rio São Joaquim foram maiores que as concentrações observadas no rio Corumbataí

montante, mostrando a influência negativa, em termos de aporte de elementos químicos, destes rios na qualidade das águas do rio Corumbataí.

No sedimento as concentrações dos elementos químicos biodisponíveis e totais foram elevadas principalmente nas amostras coletadas nos rios São Joaquim, Ribeirão Claro jusante e Corumbataí montante, a concentração dos elementos químicos nesses pontos esteve relacionada as frações granulométricas menores e a ocorrência das chuvas, que carrearam partículas e elementos químicos para os rios.

Os resultados indicaram o decréscimo da qualidade do rio Corumbataí, principal fonte de abastecimento, irrigação, recreação e dessedentação de animais de oito municípios, inclusive Piracicaba. Mostram também clara urgência na intervenção e necessidade de tratamento adequado dos efluentes domésticos e industriais, principalmente de Rio Claro e Santa Gertrudes visando diminuir o descarte de substâncias potencialmente tóxicas nessa bacia, além da necessidade do incentivo do reflorestamento, recuperação das margens e instaurar um processo de biorremediação dos sedimentos desses rios.

REFERÊNCIAS

ADAMS, W. J. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JUNIOR., G. A.; CAIRNS, J. R. **Handbook of ecotoxicology**. Boca Raton: Lewis Publisher, 1995. p. 25-46.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Methods 9223 A- Introduction; 9223 B-Enzyme Substrate coliform Test. 21. ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2005. 15 p.

ARAGÃO, L. A. P.; SARMENTO, R.; LISBÃO JUNIOR., L. Gerenciamento do aporte de fósforo a cursos d'água provenientes da aplicação de fertilizantes no solo em bacia hidrográfica com plantio comercial. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 14., 2001, Aracajú. **Anais...** Aracajú: ABRH, 2001. 1 CD-ROM.

ARAUCO, L. R. R. **Efeito da presença de sedimento na Toxicidade Aguda do Sulfato de Cobre e do Triclorfon para três espécies de Daphnia**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2005.

ARENZON, A. **Ensaios ecotoxicológicos no monitoramento da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas**. 2004. 94 f. Tese (Doutorado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

ARKHIPCHUK, V. V.; BALISE, C.; MALINOVSKAYA, M. V. Use of hydra for chronic toxicity assessment of waters intended for human consumption. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 142, p. 200-211, 2006.

ARMAS, E. D. **Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) na sub-bacia do rio Corumbataí.** 2006. 187 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABARKELI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 1119-1127, 2007.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Rima Editora, 2003. 340 p.

BARBOSA, R. **Avaliação do impacto de efluentes (lodos) de Estações de Tratamento de Água à biota aquática através de testes de toxicidade**. 2000. 199 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

BLAISE, C.; FÉRARD, J. F. (Ed). **Small-scale freshwater toxicity investigations**. V. 1. Toxicity test methods. Dordrecht: Springer Science, 2005. 551 p.

BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay. **Journal of Environmental Toxicology**, New York, v. 15, p. 352-359, 2000. Special Issue: Watertox Bioassays

BONACIN, A. L. S. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em áreas degradadas por indústrias cerâmicas – Região dos lagos de Santa Gertrudes, SP.** 2001. 229 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BORTOLETTO JUNIOR, M. J. B. **Balanço de alteração e erosão química na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, SP**. 1999. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Cento de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

BRANCO, S. M. Água e o homem. In: PORTO, R. L.; BRANCO, S. M.; CLEARY, R. W.; COIMBRA, R. M.; EIGER, S.; LUCA, S. J.; NOGUEIRA, V. P. Q.; PORTO, M. F. A. A. **Hidrologia ambiental.** São Paulo: EDUSP, 1991. p. 3-25.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de março de 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. 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**, Brasília, DF, 17 de março de 2005.

BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E. L. G. **Limnologia fluvial**: um estudo no rio Mogi-guaçu. São Carlos: RIMA, 2003. 278 p.

BURTON JUNIOR, G. A. J. Assessing the toxicity of freshwater sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Chelsea, v. 10, p. 1585-1601, 1991.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL. **Norma Técnica L5.128**: Determinação de fósforo em águas: método do ácido ascórbico. São Paulo: CETESB, 1978a. 17 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL. **Norma Técnica L5.136**: Determinação de nitrogênio amoniacal em águas: método da nesslerização com destilação prévia: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1978b. 13 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL. **Norma Técnica L5.137**: Determinação de nitrato em águas: método do ácido fenoldissulfônico: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1978c. 9 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL. **Norma Técnica L5.139**: Determinação de nitrogênio orgânico e nitrogênio total em águas: método da determinação de nitrogênio em forma de amônia: método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1978d. 12 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL. **Norma Técnica L5.149**: Determinação de resíduos em águas: método gravimétrico. São Paulo: CETESB, 1978e. 14 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL – CETESB. **Avaliação da qualidade das águas de São Paulo**. Diretoria de Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia, São Paulo, 1995. 94 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL – CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo de 2004**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2005. 307 p.

CONPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL – CETESB. **Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 1992. 17 p.

CHAPMAN, P. M. The implications of hormesis to ecotoxicology and ecological risk assessment. **Human & Experimental Toxicology**, Basingstoke, v. 20, p. 499-505, 2001.

CONNOLLY, N. M.; CROSSLAND, M. R.; PEARSON, R.G. Effect of low dissolved oxygen on survival, emergence, and drift of tropical stream macroinvertebrates. **Journal of the North American Benthological Society**, Lawrence, v. 23, p. 251-270, 2004.

CONNOR, J. A.; FERGUSON, M. A. **Essential medical genetic**. London: Smith Blackwell Scientific Publications, 1993. 260 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Avaliação da qualidade das águas**: Diretoria de Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia. São Paulo: CETESB, 1995. 94 p.

CORBI, J.J.; STRIXINO, S.T.; SANTOS, A.; GRANDE, M.D. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Água Residuárias de Americana, SP.** 2005. 137 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Base de dados da estação meteorológica**. Comunicação eletrônica. Disponível em: <http://daee.sp.gov.br>. Acesso em: jun. 2008.

DORNFELD, C. B. **Utilização do Chironomus sp. (Díptera, Chironomidae) para avaliação da qualidade de sedimentos e contaminação por metais.** 2000. 211 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

DUTKA, B. J. **Methods for microbiological and toxicological analysis of water, wastewaters and sediments.** Ottawa: National Water Research Institute (NWRI), Environmental Canada, 1997. 317 p.

DUTKA, B. **Short-term root elongation toxicity bioassay**. Methods for toxicological analysis of waters, waste waters and sediments. Ottawa: National Water Research Institute, Environment Canada, 1989. (NWRI Publication, VIII/120-VIII/122).

ESALQ. Departamento de Ciências Exatas. **Base de dados da estação meteorológica automatizada**: Dados diários. Piracicaba, 2008. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lce/automatica/pagina5.html>. Acesso em: 25 abr. 2008.

ESPÍNDOLA, E. L. D.; BRIGANTE, J.; DORNFELD, C. B. Estudos ecotoxicológicos no rio Mogi-Guaçu. In: ESPÍNDOLA, E. L. D.; BRIGANTE, J. (Org.). **Limnologia fluvial**. São Carlos: Rima, 2003. p. 57-84.

FAGANELLO C. R. F. **O manejo da água de irrigação via instrumentos de cobrança como ferramenta de gestão de recursos hídricos.** 2006. 96 f. Qualificação (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FAGUNDES, A. Manual prático de introdução à cerâmica. Lisboa: Caminho, 1997. 394 p.

FALQUETO, M. A. **Avaliação do Índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP.** 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

FARQUHAR, G. D. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Molecular Biology**, Palo Alto, v. 40, p. 503-537, 1989.

FONSECA, G. P. S. **Análise da poluição difusa na bacia do rio Teles Pires com técnicas de geoprocessamento**. 2006. 171 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de ciências humanas e animais, Universidade Federal de Mato Grosso, Mato Grosso, 2006.

FONSECA, A. L.; ROCHA, O. Laboratory cultures of the native species *Chironomus xanthus* (Diptera-Chironomidae). **Acta Limnologica Brasiliensia**, São Carlos, v. 16, p. 153-161, 2004.

FÖRSTNER, U. Metal speciation-general concepts and applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p. 5-23, 1993.

GARDOLINSKI, P. C. F. C. **Extração seqüencial de metais em sedimentos e determinação por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS), utilizando o método da diluição isotópica.** 1998. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle size analysis, hidrometer. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: ASA; SSSA, 1986. cap. 15, p. 383-411.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W.C. **Multivariate Data Analysis**. Fourth Edition, ED. Prentice Hall, New Jersey, 1995.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 11, p. 714-719, 1977. Correction, v. 12, p. 417, 1978.

JARDIM, G. M. **Estudos ecotoxicológicos da água e do sedimento do Rio Corumbataí**. 2004. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MARTINELLI, L. A.; ALMEIDA, S.; BROWN, I. F.; MOREIRA, M. Z.; VICTORIA, R. L.; STERNBERG, L. S. L.; FERREIRA, C. A. C.; THOMAS, W. W. Stable carbon isotope ratio of tree leaves, boles and fine litter in a tropical forest in Rondônia, Brazil. **Oecologia,** Berlin, v. 114, p. 170-179, 1998.

MASSARO, F.C. **Estudos ecotoxicológicos com *Hydra viridissima* (Cnidária Hydrozoa)**. 2006 95 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MATSUI, S.; BARRETT, B. F. D.; BANERJEE, J. (Ed.). **Guielines of lake management**. Otsu: ILEC – UNEPE, 1991. 170 p. (Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs, 4).

MELETTI, P. C. Avaliação da qualidade da água na bacia do rio Piracicaba, SP, através de parâmetros ecotoxicológicos. 1997. 149 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D.; QUEIROZ, D. C. N. Lixiviação e contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas. In: KARAM, D.; MASCARENHAS, M. H. T.; SILVA, J. B. **A ciência das plantas daninhas na sustentabilidade dos sistemas agrícolas**. Viçosa: SBCPD, 2008. 381 p.

MENDES, J. C. T. **Caracterização fitogeográfica como subsidio para a recuperação e a conservação da vegetação na Bacia do Rio Corumbataí.** 2004. 121 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MESSIAS, T. G.; FERREIRA, A. C.; CANALE, I.; MONTEIRO, R. T. R. Avaliação da qualidade da água do rio Corumbataí, através de análises físicas, químicas e biológicas no período de 2003 a 2005. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA – ECOTOX, 9., 2006, São Pedro. **Resumo...** São Carlos: Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia, 2006. p. 190.

MOURA, A. N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando Acidithiobacillus sp**. 2006 145 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MURRAY, P. R. **Microbiologia médica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000. 73 p.

NEM 6520. Water: Spectrophotometric determination of chlorophyll a content. Nederlands Normalisatie instituut, Delft: NEM. 1981. 18 p.

OCHIAI, E. I. Toxicity of heavy metals and biological defense, principles and applications in bioinorganic chemistry. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 72 p. 479-483, 1995.

OECD. **Guidelines for testing of chemicals**: *Daphnia magna* reproduction test, n. 211. Paris, 1998.

OGA, S.; SIQUEIRA, M. E. P. B. **Fundamentos de toxicologia.** 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 420 p.

OLIVEIRA, A. C. **Toxicidade de elementos-traços para consumidores primários na presença de exopolissacarídeos produzidos por organismos fitoplanctônicos (Chlorophyceae e Cianophyceae)**. 2007. 183 f. Dissertação (Mestrado em ciências da engenharia ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

OMETTO, J. P. H. B.; FLANAGAN, L. B.; MARTINELLI, L. A.; MOREIRA, M. Z.; HIGUCHI, N.; EHLERINGER, J. R. Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon Basin, Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 16, n. 4, p. 156.1-56.10, 2002.

PALMA-SILVA, G. M. **Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do Rio Corumbataí-SP.** 1999. 155 f. Dissertação (Mestrado em Manejo Integrado de Recursos) – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 1999.

PAMPLIN, P. A. Z. **Avaliação da qualidade ambiental da represa de Americana (SP-Brasil) com ênfase no estudo da comunidade de macroinvertebrados bentônicos a parâmetros ecotoxicológicos.** 1999. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

PROBST, J. L.; SUCHET, A. P. Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion the Maghreb, North Africa. **Journal des Sciences Hidrologiques**, Oxford, v. 37, n. 6, p. 624-637, 1992.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A language and environmental for statistical computing. Vienna: R Foundation fos Statistical Computing. Disponível em http://www.r-project.org. Acesso em 20 fev. 2008.

REIS, L. V. S. **Cobertura forestal e custo do tratamento de águas em bacias hidrográficas de abastecimento público: caso de mananciais do município de Piracicaba**. 2004. 215 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

RODRIGUES, L. H. R. **Avaliação da sensibilidade de Raphidocelis subcapitata (Chlorococcales, Chlorophyta) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrometria.** 2002. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

SALATI, E. **Diagnóstico ambiental sintético e qualidade da água como subsídio para o planejamento regional integrado da bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, SP**. 1996. 199 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SANTOS, M. A. P. F. Avaliação da qualidade da água e sedimento da sub-bacia do rio Corumbataí (SP) por meio de testes ecotoxicológicos. 2008. 186 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SANTOS, M. A. P. F.; VICENSOTTI, J.; MONTEIRO, R. T. R. Sensitivity of four test organisms (*Chironomus xanthus*, *Daphnia magna*, *Hydra attenuata* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) to NaCl: an alternative reference toxicant. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Rio Grande, v. 2, p. 229-236, 2007.

SANTOS, M. A. P. F. **Influência de substancias húmicas nas características biônomicas, toxicidade e bioacumulação de cobre por *Ceriodaphnia silvestrii* Daday (Crustácea, Clodocera)**. 2004. 126 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SILVA, A. M.; SCHULZ, H. E.; CAMARGO, P. B. **Erosão e hidrossedimentologia em bacias hidrográficas**. São Carlos: Rima, 2003. 138 p.

SILVÉRIO, P. F. **Partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos do sedimento.** 1999. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

SOCIETY OF ENVIROMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY - SETAC. Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments. In: WORKSHOP ON SEDIMENT TOXICITY ASSESSMENT, 1993, Renesse. Renesse: SETAC, 1993.

THOMAS, R. L. A protocol for the selection of process-oriented remedial options to control *in situ* sediment contaminants. Ecological effects of *in situ* sediment contaminants. **Hydrobiology**, Sofia, v. 149, p. 247-258, 1987.

TORTORA, G. J.; FUNKLE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Porto Alegre: Artes Médicas Sul, 2000. 729 p.

TRIMER, R. O meio aquático. In: Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J. G. L. **Introdução a engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2004. 305 p.

TROTTIER, S.; BLAISE, C.; KUSUI, T; JOHNSON, E.M. Acute toxicity assessment of aqueous samples using a microplate-based *Hydra attenuata* assay. **Environmental Toxicology and Water Quality**, New York, v. 12, p. 265-271, 1997.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**. 2. ed. Washington, 2000. (EPA-600/R-99/064).

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3015A**: Toxicological Review of Hexavalent Chromium: method microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. Washington: USEPA, 1998. 18 p.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A**: Toxicological Review of Hexavalent Chromium: method microwave assisted digestion of sediments and sludges, soils and oils. Washington: USEPA, 1998. 25 p.

VIADANA, A. G. **Perfis ictiobiogeográficos da bacia do Rio Corumbataí, SP**. 1992. 174 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

ZAGATO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática** – Princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2006, 464 p.

ZAMBETTA, P. M. A. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Se) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.