**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”
Centro de Energia Nuclear na Agricultura**

**Avaliação do Índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas
águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP**

Milena Aímola Falqueto

**Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Ecologia Aplicada**

**Piracicaba
2008**

Milena Aímola Falqueto
Licenciatura e Bacharelado em Ciências Biológicas

Avaliação do Índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP

Orientadora:
Profª. **Dra. REGINA TERESA ROSIM MONTEIRO**

**Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Ecologia Aplicada**

Piracicaba
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Falqueto, Milena Aímola

Avaliação do Índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP / Milena Aímola Falqueto. - - Piracicaba, 2008.
116 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2008.
Bibliografia.

1. Água – Qualidade 2. Análise multivariada 3. Bacia hidrográfica – Rio Corumbataí
4. Espectrometria de massas 5. Metais 6. Sedimentologia I. Título

CDD 551.483
F196a

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e avós pelo amor incondicional, confiança e
apoio em todas as etapas de minha vida.
E ao meu eterno e grande amor, Ranieri, por seu companherismo e devoção.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado a força necessária para a concretização deste sonho e etapa de minha vida.

A profa. Regina Tereza Rosim Monteiro, pela oportunidade, amizade, orientação e compreensão em todos os momentos.

Ao prof. e pesquisador Cássio Hamilton Abreu Júnior pela orientação durante estes anos e por disponibilizar o laboratório de Nutrição Mineral (CENA) para a realização das análises de metais por ICP-MS e a técnica Henriqueta Maria Gimenes Fernandes por todos os ensinamentos técnicos e a ajuda no laboratório.

A Bioagri Ambiental, em especial a minha coordenadora, Giovana B. Falcim pela grande amiga que se tornou para mim. Me ajudou muito desde início, e deu muitas palavras de apoio nas horas difíceis. A minha gerente Joseane Bulow, pela compreensão nos momentos em que precisei estar ausente, e a Marcos Ceccato, por ter me dado a oportunidade de trabalhar neste laboratório que tanto me fez crescer profissionalmente e como pessoa.

A todos os amigos desta empresa que estiveram comigo nos momentos difíceis, em que me faziam sorrir e seguir em diante, especialmente as minhas amigas Aline Vasca e Natália Gevartosky (meninas da Micro..amo muito vocês). Agradeço também aos amigos, Carol Bergamasco, Sérgio Stenico, Cláudia, Katiane Segantini, Andreza, Júlio e tantos outros grandes amigos que fiz na Bioagri.

Aos colegas, Rogério Caldorin, Vânia Sass, João Fuentes entre outros pela orientação técnica nas análises de metais.

Agradeço aos meus amigos da cidade de Franca, Tayssa, Lilian, Priscila, Camila, e a todos os outros “mansos” que de longe sempre torceram por mim.

A meus amigos do CENA, e da pós-graduação, que sempre estiveram ao meu lado, em especial a Tâmara G. Messias, que me auxiliou nas coletas, e em todos os dias necessários. A Laise Wadt, Vivian Pietrobon, Tatiane Morgan pela alegria, amizade e ajuda na elaboração desta dissertação.

Ao Eduardo Armas e Marcelo Siri pela orientação nas análises estatísticas.

Aos meus amigos e amigas de Franca, que mesmo distante estão em meus pensamentos.

Ao laboratório de Física do Solo, e aos técnicos deste laboratório. Ao laboratório das análises de Carbono e Nitrogênio, entre eles ao Plínio Camargo.

A cidade de Piracicaba que me recebeu de maneira acolhedora e desafiadora. Lembro-me dos primeiros dias e sabia que aqui era a minha nova cidade, o meu novo destino...

E em especial agradeço a minha família, ao meu querido pai, José Inácio, por todo o incentivo, sabedoria, ensinamentos, e empenho. A minha querida mãe, Sandra, pela força, amor incondicional e exemplo de sua luta pela vida e dedicação a suas filhas. Agradeço a eles, mais esta conquista da minha vida. Agradeço a Deus todos os dias, por ter me dado a oportunidade de ser filha de pais tão maravilhosos. Amo vocês mais que tudo...

A minha irmã gêmea, Michelle, que desde o nascimento, esteve perto de mim em todos os momentos, me ensinando e me apoiando. E não menos, a minha irmã Mônica, por ser minha amiga e grande irmã, exemplo de luta pelos ideais da vida. Aos meus novos irmãos... Luis Fernando e Pedro. E ao pequeno novo membro da família, Rafael, que me transmitiu paz, nos momentos de desespero, com aquele rostinho angelical.

Ao meu grande amor, Ranieri Brandão. Para ele, não tenho palavras. Agradeço a Deus e a sua família por ter colocado uma pessoa tão especial ao meu lado. Ele, que é uma luz que apareceu em minha vida e me acompanha dia após dia. Determinado, paciente e lindo. Me ensina o que é viver, o que é amar. Já não somos dois, apenas um. Juntos, caminharemos em busca dos nossos sonhos. Serei sua companheira em todos os momentos...

Obrigado por tudo e a todos.

“Vejo o mundo como um organismo vivo do qual somos parte, não os donos, não os inquilinos, sequer os passageiros. Explorar esse mundo na escala que fazemos seria tão tolo quanto considerar supremo o cérebro e dispensável as células de outros órgãos.”

James Lovelock – autor da Teoria de Gaia

“Pensamentos tornam-se ações, ações tornam-se hábitos, hábitos tornam-se caráter, e nosso caráter torna-se nosso destino.”

James C. Hunter – O Monge e o Executivo

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Metais	18
2.1.1 Metais na coluna d'água e material particulado	19
2.1.2 Metais no sedimento	20
2.2 Classificação das águas doces	26
2.3 Índice de Qualidade da Água (IQA)	27
2.4 Área de estudo, a sub-Bacia do rio Corumbataí	28
2.4.1 Geologia e declividade	29
2.4.2 Clima	31
2.4.3 Erosão e assoreamento	32
2.4.4 Solos	33
2.4.5 Cobertura florestal e o uso do solo da sub-bacia	33
2.4.6 Indústrias	35
2.4.7 Demanda de água e disponibilidade hídrica	35
2.5 Contaminação ambiental na sub-bacia do rio Corumbataí	35
2.5.1 Metais no rio Corumbataí	40
2.6 Método de detecção de metais em água e sedimento pela espectrofotometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Pontos de Coleta	43
3.2 Coleta das amostras de água e sedimento	44
3.3 Análises Físico-Químicas e Microbiológicas da Água	44
3.4 Análise da granulometria do sedimento	45
3.5 Determinação dos teores de carbono e nitrogênio no sedimento	45
3.6 Determinação dos teores dissolvidos de metais na água	46

3.7 Determinação dos teores totais de metais na água	46
3.8 Determinação dos teores totais de metais no sedimento	47
3.9 Determinação dos teores trocáveis de metais no sedimento.....	49
3.10 Lavagem da vidraria utilizadas no preparo das amostras para determinação de metais	49
3.11 Equipamento e reagentes utilizados na Análise de metais na água e no sedimento.....	49
3.12 Verificação da qualidade analítica nas análises de metais por ICP-MS.....	51
3.13 Análise estatística multivariada.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Propriedades físicas, químicas e microbiológicas nas amostras de água	54
4.2 Teores totais e dissolvidos de metais na água	59
4.2.1 Correlação entre Sólidos Totais e os teores de metais totais na água.....	68
4.3 Classificação das águas do rio Corumbataí segundo a legislação Conama 357/05.....	70
4.4 Índice de Qualidade da Água (IQA).....	75
4.5 Granulometria do sedimento	76
4.6 Teores de carbono e nitrogênio no sedimento	76
4.7 Teores totais de metais no sedimento	77
4.7.1 Correlação entre os elementos totais no sedimento	84
4.8 Teores de metais trocáveis no sedimento	85
4.8.1 Correlação entre os elementos trocáveis no sedimento	90
4.9 Recuperação analítica na determinação dos metais em água e sedimento	90
4.10 Análise estatística multivariada das variáveis	91
4.10.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas, químicas, microbiológicas e metais totais na água	91
4.10.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas, químicas, microbiológicas e de metais totais no sedimento	93
4.10.3 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas, químicas, microbiológicas e metais na fração trocável no sedimento	94
4.11 Análise estatística multivariada para avaliação do IQA.....	96
4.11.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) para avaliação das variáveis utilizadas no IQA	96
4.11.2 Análise de componentes principais para avaliação das variáveis utilizadas no IQA	97

5 CONCLUSÃO.....	102
REFERÊNCIAS	104
ANEXO	115

RESUMO

Avaliação do Índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP

O rio Corumbataí, principal tributário do rio Piracicaba, e fonte de abastecimento da cidade de Piracicaba, vêm sofrendo degradação desde a sua nascente, na cidade de Analândia até sua foz, no rio Piracicaba. Entre 2005 e 2006, foram determinados os teores dos elementos: 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) e as propriedades físicas, químicas e microbiológicas, na água e sedimento do rio Corumbataí. As coletas foram realizadas em setembro e dezembro de 2005 e em março, junho e setembro de 2006. Na água, os elementos foram determinados na fração dissolvida, filtrando-se a amostra em campo e preservando-se com HNO_3 e na fração total, utilizando-se o método de extração aberta com o uso de HNO_3 e HCl . No sedimento, os elementos foram determinados na fração trocável, agitando-se por 12 horas em HCl 1 mol L^{-1} e na fração total, com a extração em forno microonda. Nas amostras de água, foi calculado o Índice de qualidade da água (IQA), o que demonstrou uma diminuição na qualidade ao longo dos anos, principalmente nos pontos localizados na região à jusante de Rio Claro (RJ) e Piracicaba (PI). O Fósforo Total, Turbidez, pH, OD, Clorofila-a, *Escherichia Coli*, DBO e os metais Fe e Al dissolvido, Mn, Cd e Hg total, apresentaram concentrações acima do Conama 357/2005 para rios classe 2 em diversos pontos e épocas de coleta, ao longo do rio. No sedimento, os metais Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg, Pb não apresentaram valores acima dos preconizados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento - CETESB como causadores de efeitos tóxicos. Os outros metais não possuem valores máximos de referência na legislação brasileira. Os elementos que apresentaram fração trocável maior que 50% em todos os pontos de coleta foram: Na, Ca, Mn, Tl, Co, Cu, Be, Pb. A análise estatística multivariada de componentes principais e a análise de agrupamento indica os pontos RJ e PI, como os mais comprometidos e demonstra que o IQA é um bom indicador da qualidade ao longo da bacia hidrográfica.

Palavras-chave: Rio Corumbataí; Metais; Sedimento; Água; IQA; ICP-MS; Análise estatística multivariada

ABSTRACT

Evaluation of the water quality Index (WQI) and chemical elements in the water and in the sediments of Corumbataí river-SP

The Corumbataí River, main tributary of the Piracicaba river and source of water supply to the city of Piracicaba has been suffering degradation from its waterhead in the city of Analândia to its mouth in the Piracicaba river. In 2005 and 2006 were determined the concentration of the elements, 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 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), as well as physicochemical and microbiological proprieties, in the water and sediments of the Corumbataí River. The collections were carried out in September and December of 2005 and March, June and September of 2006. In the water, the elements in the dissolved fraction were determined by filtering the sample in field and preserving themselves with HNO₃, and in the total fraction, by using the method of open extration using HNO₃ and HCl. In the sediment, the elements were determined in the exchangeable fraction, by agitating for 12 hours in HCl 1 mol L⁻¹ and in the total fraction, with the extration in microwave. In the samples of water, the water quality Index (WQI) was calculated, and the results showed a reduction in the quality throughout the years, mainly in the points located in the region downstream regions of Rio Claro, (RJ), and Piracicaba, (PI). The Total Phosphorus, Turbidity, pH, Dissolved Oxygen, Chlorophyll-a, *Escherichia Coli*, BOD and the dissolved metals Al and Fe, and total Hg, Mn, Cd presented concentrations above Conama 357/2005 for rivers class 2 in several points and periods of collection, along the river. In the sediment, the Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg, Pb did not present values above the recommended ones by Companhia de Tecnologia de Saneamento - CETESB as responsible for toxic effect. Reference values for the the other metals are not indicated in the Brazilian legislation. The elements that presented bigger exchangeable fraction than 50% in all the collection points were: Na, Ca, Mn, Tl, Co, Cu, Be, Pb. The multivaried statistical analysis of main components and the Hierarchical Cluster Analysis indicated RJ and PI points, as the most damaged and showed that the WQI is a good indicative of quality along the hydrographic basin.

Keywords: Corumbataí river; Metals; Sediment; Water; WQI; ICP-MS; Multivariate statistical analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa da localização e morfologia da sub-bacia do rio Corumbataí.....	28
Figura 2 – Distribuição das unidades litoestratigráficas na Bacia Hidrográfica do rio Corumbataí	29
Figura 3 – Mapa de possíveis locais susceptíveis a erosão na Bacia do Corumbataí.....	32
Figura 4 – Mapa da distribuição de uso e ocupação do solo	34
Figura 5 – Uso e Cobertura do Solo nas sub-bacias do rio Corumbataí.....	34
Figura 6 – Foto aérea da região dos Lagos da cidade de Santa Gertrudes-SP	38
Figura 7 – Espectrofotômetro de massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	42
Figura 8 - Mapa de localização da sub-bacia do rio Corumbataí e pontos de coleta	43
Figura 9a – Abertura das Bombas PTFE	Figura 9b – Pipetagem dos Ácidos. 48
Figura 9c – Fechamento das Bombas PTFE	Figura 9d- Digestão no Forno de Microondas
	48
Figura 10 – Gráfico dos teores totais e dissolvidos de metais na água do rio Corumbataí nas coletas de set/2005, dez/2005, jun/2006 e set/2006.....	64
Figura 11– Correlação ($p<0,05$) entre Sólidos Totais e V, U, Mn, Mg total na água	69
Figura 12 – Correlação ($p<0,05$) entre Sólidos Totais e K, Fe, Cr, Ca total na água.....	70
Figura 13 – Correlação ($p<0,05$) entre Sólidos Totais e Al, N, P total na água	70
Figura 14 – Gráfico dos teores totais de metais no sedimento do rio Corumbataí nas coletas de jun/2006 e set/2006.....	79
Figura 15 – Gráfico dos teores trocáveis de metais no sedimento do rio Corumbataí nas coletas set/2005, dez/2005, mar/2006, jun/2006 e set/2006	87
Figura 16 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas, microbiológicas e dos metais totais na água	91
Figura 17 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas e de metais totais no sedimento.....	94
Figura 18 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas e de metais trocáveis no sedimento.....	95
Figura 19 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas e microbiológicas, relacionadas ao IQA e a efluentes domésticos na água	97

Figura 20 – Biplot entre componente principal 1 e 2 considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí.....	99
Figura 21 - Screenshot plot dos componentes principais considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológica na água do rio Corumbataí	100
Figura 22 – Pesos da componente principal 1, considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí.....	100
Figura 23 – Peso da componente principal 2, considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de metais frequentemente encontrados na água e sedimento em áreas contaminadas	24
Tabela 2 – Critérios de classificação das águas doces segundo parâmetros físico-químicos e microbiológicos da legislação Conama 357	26
Tabela 3 – Critérios de classificação das águas doces segundo os metais conforme a legislação Conama 357	27
Tabela 4 – Classificação da água segundo o IQA	28
Tabela 5 – População das Cidades abastecidas pelo rio Corumbataí, 2007	29
Tabela 6 – Mineralogia das rochas na bacia do rio Corumbataí	30
Tabela 7 – Uso e ocupação do solo na sub-bacia do rio Corumbataí	33
Tabela 8 – Carga orgânica poluidora de Origem doméstica em relatório da CETESB em 2006	39
Tabela 9 - Estações de coleta e suas coordenadas	43
Tabela 10 – Programa de Funcionamento de Digestão do Sedimento no Forno Microondas ...	48
Tabela 11 – Limites de detecção do método para cada matriz analisada (MDL x fator de diluição) em $\mu\text{g L}^{-1}$	51
Tabela 12 – Resultados das variáveis pH, condutividade, OD, temperatura, DBO, <i>E. coli</i> , sólidos totais, turbidez, clorofila-a, fluoretos na água do rio Corumbataí no período de estudo	55
Tabela 13 – Resultados das variáveis P total, P solúvel, PO_4^{3-} , N total, NH_3 , na água do rio Corumbataí no período de estudo	57
Tabela 14 – Porcentagem dos teores dissolvidos dos elementos em relação aos teores totais na água do rio Corumbataí	67
Tabela 15 – Classificação da água do rio Corumbataí em classe I, II, III e IV, comparando-se os valores das variáveis obtidas no período de estudo e a legislação Conama 357 (BRASIL, 2005)	72
Tabela 16 – Resultados mínimos e máximos dos teores de metais obtidos na água do rio Corumbataí e comparação com os VMPs ⁽¹⁾ para rios Classe 2	73
Tabela 17 - Índice de Qualidade da Água (IQA) calculados na água do rio Corumbataí entre set/2005 e set/2006	75

Tabela 18 - Porcentagem de argila no sedimento do rio Corumbataí no período de estudo	76
Tabela 19 – Valores de elementos totais no sedimento comparados com os encontrados por Zambetta (2006) e os valores de Pel e Tel (“Canadian Council of Ministers of the Environment”)	82
Tabela 20 – Coeficientes de correlação ($p < 0,05$) entre os teores de As, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Zn, V, Co e Hg total no sedimento do rio Corumbataí	85
Tabela 21 – Comparação de resultados de elementos trocáveis no sedimento do rio Corumbataí em 2004/2005 (ZAMBETTA, 2006) e 2005/2006 (Presente trabalho).....	89

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de rios, lagos e mananciais é um problema ocasionado por fontes pontuais, como canalizações de esgotos, efluentes industriais, ou por fontes difusas, como águas de escoamento de solos agrícolas, que podem transportar partículas sólidas, pesticidas e fertilizantes. Contaminantes também podem penetrar no ciclo da água através da atmosfera, sendo um dos mais conhecidos, os ácidos resultantes da emissão de óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre, vindos da combustão de materiais pelas indústrias e pelos motores de veículos, os quais se precipitam na forma de chuva ácida.

A matéria orgânica, que causa o aumento da demanda química de oxigênio (DBO), os surfactantes, pesticidas, fertilizantes, óleos e graxas estão entre os contaminantes encontrados mais freqüentemente nos corpos hídricos. Entretanto, os metais e seus compostos, estão presentes em grandes quantidades em resíduos industriais, apresentando relação direta com ambientes aquáticos e áreas altamente urbanizadas (ANDRADE, 2004).

O rio Corumbataí, fonte de abastecimento de diversas cidades da região de Piracicaba, apresenta contaminação por efluentes domésticos não tratados adequadamente pelas ETEs e provavelmente por efluentes industriais. Contaminação que têm aumentado ao longo dos anos, acompanhando o desenvolvimento da região. Estudos para a determinação e quantificação de poluentes e sua toxicologia devem ser desenvolvidos de modo a nortear as decisões e ações, para combate e prevenção à poluição.

Os estudos dos metais no rio Corumbataí demonstram que estes elementos encontram-se em maior concentração no sedimento e no material particulado em suspensão, devido à características naturais e geológicas. No entanto, a água, compartimento de maior disponibilidade para os organismos, apresenta valores não quantificáveis destes elementos, ou seja, abaixo dos limites de detecção, sendo necessário o uso de novas tecnologias.

Estudos ecotoxicológicos foram realizados dentro do projeto FAPESP-01/02954 onde o rio Corumbataí foi avaliado com bioensaios de toxicidade, análise de pesticidas e metais (www.cena.usp.br/SOSCorumbatai) e no qual o presente projeto está inserido.

Este trabalho tem como objetivo monitorar a água e sedimentos em pontos estratégicos de lançamentos de efluentes industriais, domésticos e estações de tratamento de água (ETAs), em períodos trimestrais, ao longo da bacia do rio Corumbataí para análise dos elementos Al, Na, Mg, Ca, K, V, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, U utilizando

Espectrofotometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Foram determinadas variáveis físicas, químicas e microbiológicas por estarem diretamente correlacionadas aos efluentes predominantes, que são introduzidos na bacia hidrográfica. Nove destas variáveis, foram utilizadas para cálculo do Índice de Qualidade da Água - IQA, preconizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. A análise estatística multivariada por componentes principais e agrupamento hierárquico, foram utilizadas para interpretação dos resultados obtidos e avaliação do IQA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais

Na água, alguns metais apresentam efeitos benéficos, enquanto outros são potencialmente tóxicos, de acordo com o elemento e concentração da espécie química. São introduzidos nos ecossistemas naturalmente, através do intemperismo das rochas, e antropogênicamente, através de diversas atividades humanas (ESTEVES, 1998; OCHIAI, 1995).

Alguns metais como Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo são essenciais à sistemas bioquímicos complexos, como a cadeia protéica. Porém, em altas concentrações, são geralmente tóxicos. O Ni é essencial na constituição da urease em plantas. Outros metais, como Hg, Pb Cd, Cr, Tl, Th e U não têm função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos. (ESTEVES, 1998; OCHIAI, 1995; JERONYMO, 2002).

As indústrias são os principais responsáveis pelo lançamento de metais na água, sendo o Cu, Zn, Cr, Pb e o Ni os mais frequentes. Os efluentes domésticos também contém metais, como Ca, Mg, Zn, Cu, Cd e Pb. Outras fontes que contribuem para o aumento de metais na água, são as águas provenientes de áreas cultivadas contendo defensivos agrícolas e fertilizantes, e regiões de mineração (NOVOTNY, 1995; SALATI, 1996; LEITE 2002).

Os metais são poluentes persistentes no ambiente, alguns não se degradam, e outros levam longos períodos para se degradarem. Portanto, apresentam potencial para acumulação na biota aquática, podendo biomagnificar-se ao longo da cadeia alimentar (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006).

Nos ambientes aquáticos, organismos de diferentes níveis tróficos apresentam diferentes mecanismos de assimilação, que podem variar da ingestão de apenas íons em solução a metais incorporados em material biológico sólido. O acúmulo destes metais pelos organismos aquáticos é influenciado por fatores fisiológicos intrínsecos, como tamanho, idade e sexo; e fatores extrínsecos, como especiação metálica, salinidade, pH, temperatura, presença de agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, que determinam sua disponibilidade aos organismos. Estudos demonstram que Zn, Pb, Al, Mn, Fe, Ni, Cd, e Cu apresentam características susceptíveis ao acúmulo em diversos organismos aquáticos, sendo que o Zn, o Pb e o Cu parece se biomagnificar ao longo da cadeia alimentar (SALOMONS et al., 1995; PASCHOAL, 2002; CALMANO, 1983; OCHIAI, 1995).

Na água, segundo Zagatto e Bertoletti (2006), os metais se apresentam em diversas espécies químicas, nos seguintes compartimentos:

- Coluna d'água e materiais particulados;
- Sedimentos e águas intersticiais.

2.1.1 Metais na coluna d'água e material particulado

Os metais nos sistemas aquáticos podem ser transportados na fração dissolvida e particulada (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006).

Na fração dissolvida, os metais estão complexados a compostos orgânicos em solução, como substâncias húmicas aquáticas. Na fração particulada, os metais estão associados a minerais (areia, silte e argila), partículas orgânicas, microorganismos e tecidos biológicos e partículas inorgânicas cobertas por material orgânico. Ao formar tais complexos, os metais reduzem o potencial tóxico para a biota (BARCELLOS et al., 1988; SALOMONS et al., 1995).

A adsorção destes metais a partículas orgânicas e inorgânicas é influenciada pelo pH, concentração dos metais e ligantes. Em valores de pH baixo, poucos metais são adsorvidos, enquanto com pH alto a maioria dos metais catiônicos é adsorvida. Em ambientes com grande concentração de metal adsorvido, a ligação de íons metálicos fica limitada pela falta de substrato (CHUAN et al., 1996; LEITE, 2002).

O estudo das interações entre a fração dissolvida e particulada são complexas devido à grande variedade de superfícies sedimentares e ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, competindo pela complexação dos metais presentes. A quantificação dos teores totais de metais, que inclui a fração dissolvida e particulada, está associada a uma etapa de digestão que solubilize a espécie de interesse, seja pela completa destruição dos ligantes naturais. Ou ainda, pela degradação parcial de compostos como matéria orgânica (CALMANO et al., 1993).

A distribuição entre espécies dissolvidas e formas sólidas tem uma relação direta com a mobilidade e a biodisponibilidade de metais no ambiente. Espécies de metais que são filtradas através de poros de 0,45 μm são comumente descritos como dissolvidos. No entanto, a matéria coloidal em suspensão, incluída como fração dissolvida, apresenta propriedades de mobilidade e reatividade diferentes. Dentro de uma bacia hidrográfica, os rios desempenham uma função

importante de drenagem de substâncias e metais que se adsorvem aos sólidos suspensos, transportando-os para lagos, outros rios e oceanos (SUNG, 1995; LEITE, 2002).

Argila e matéria orgânica podem efetivamente adsorver e co-precipitar alguns poluentes como fosfatos, nitrogênio amoniacal, uma variedade de componentes orgânicos polares e não polares e metais tóxicos. Além disso, períodos secos apresentam maior tempo de residência da água, maior retenção de nutrientes e aumento da biomassa de algas ou cianobactérias podendo apresentar sólidos contaminados por metais. Já períodos chuvosos apresentam um maior carreamento de material alóctone devido ao início do período de chuvas, indicando as contribuições de origem internas e externas ao sistema (LEITE, 2002)

A toxicidade de alguns metais, tais como Cd, Cu e Pb, tem relação com a dureza, concentração de ácidos orgânicos, húmicos e fúlvicos. Seja na diminuição da toxicidade do Cd com o aumento da dureza para *Daphnia magna* e *Daphnia pulex*, ou pela capacidade dos ácidos húmicos e fúlvicos complexarem o Cu e Pb e diminuírem sua toxicidade. Portanto, a toxicidade dos metais não pode ser atribuída, exclusivamente, à concentração dissolvida. O teor total e o conhecimento da espécie química tóxica do metal é um aspecto determinante na avaliação de seu verdadeiro impacto ambiental (PASCHOAL, 2002).

2.1.2 Metais no sedimento

O sedimento é composto de partículas sedimentares orgânicas e inorgânicas; águas intersticiais, constituídas essencialmente por uma variedade de gases e substâncias dissolvidas; e por uma fauna diversificada. São depósitos de contaminantes persistentes e acumulam compostos orgânicos, inseticidas e herbicidas; ou inorgânicos como metais, que podem alcançar concentrações elevadas. Os metais no sedimento estão normalmente em formas insolúveis como sulfetos e carbonatos. No entanto, estes contaminantes podem ser reciclados através de agentes químicos e biológicos, podendo causar toxicidade vida aquática (ESTEVES, 1998; ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006).

Os metais adentram na coluna d'água por fontes naturais, destacando-se a intemperização das rochas e lixiviação dos solos; e por fontes antrópicas, como efluentes de resíduos domésticos e industriais. Estes metais se interagem com o material particulado e se depositam no sedimento (BURTON, 1991; SILVÉRIO, 1999).

Os principais tipos de reações que ocorrem causando a deposição no sedimento de fundo são:

- formação de óxidos Fe e Mn e/ou adsorção a argilas, carbonatos e matéria orgânica.;
- redução do sulfato a sulfetos metálicos (Fe, Cu, Ag, Zn, Hg, Ni, As e Se);
- reações alcalinas (Mn, Fe, Zn, Cd e outros elementos são precipitados com o aumento do pH e pela interação a compostos alcalinos;
- reações de troca iônica preferencialmente com argilas;
- matéria húmica: quelação (SALOMONS et al., 1995).

No sedimento, são registradas altas taxas de desnitrificação, de redução do sulfato, de metanogênese especialmente na interface sedimento-coluna d'água e nas águas intersticiais do sedimento. Nestas condições de anaerobiose, os metais ficam aprisionados no sedimento, ressuspensando quando ocorre reoxidação dos sedimentos a partir da bioturbação, pela fauna macroinvertebrada bentônica e peixes; por ventos; ou dragagens de sedimento. Todos esses processos promovem a reoxidação de sedimentos anaeróbios que têm como consequência a mobilização de metais para a fase aquosa (SILVÉRIO, 1999; ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006).

A ressuspensão dos metais para a coluna d'água, pode disponibilizar os metais, podendo ser ingeridos por organismos aquáticos. Esta fração é denominada como metais biodisponíveis. Essa fração compreende os metais fracamente ligados ao sedimento (trocáveis), que podem ser facilmente mobilizados. Vários estudos sugerem que essa fração corresponde uma pequena porcentagem da concentração total dos metais nos sedimentos; porém, como metais são bioacumulativos, não deve ser menosprezada (TAM E WONG, 1995; LACERDA, 1998; PLETTE et al., 1999).

A extração de metais totais no sedimento é o método mais utilizado para avaliar a qualidade nos sedimentos, no entanto não indica a biodisponibilidade dos mesmos. A determinação da fração biodisponível para a biota, é atualmente, uma das principais áreas de interesse em estudos de metais em ecossistemas. Como já citado anteriormente, características abióticas, como pH, salinidade, temperatura; a espécie química do metal na água e a concentração do metal no ambiente, influencia a biodisponibilidade. Muitos métodos de extração têm sido

propostos, desde o uso de ácido nítrico e clorídrico, até o ácido acético em diferentes concentrações, tempos de reação e temperaturas (SNAPE et al., 2004; MASUTTI, 2004).

Silvério (1999) verificou que há correlação entre as concentrações de metais trocáveis, extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹ e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em sedimentos do Reservatório de Billings, no estado de São Paulo. Sugeriu que o sulfeto é a principal fase controladora da partição de metais entre o sedimento e a água. Além de fornecer resultados que apresentam correlações satisfatórias com os bioensaios liberando metais associados às fases orgânicas e inorgânicas dos sedimentos com um ataque mínimo ou nulo à matriz silicato. Estes sulfetos volatilizáveis por acidificação, extraídos por ácido clorídrico, são primariamente constituídos de monossulfetos de Fe e Mn (PASCHOAL, 2002).

Em estudo realizado por Ankley (1996), sedimentos contaminados por Cd, Cu, Pb, Ni e Zn indicam, de forma predominante, a redução de biodisponibilidade e bioacumulação dos metais para a razão metal/SVA inferior a 1. No entanto, outros estudos em sedimento contaminado com Cd e Zn, sugeriram que há outros fatores atuando no controle de bioacumulação de metais a partir de sedimentos, como a matéria orgânica.

Outro método proposto para avaliar a fração potencialmente biodisponível no sedimento o da extração sequencial da Community Bureau of Reference (BCR) que pressupõe a determinação do metal em quatro fases do sedimento: 1) Trocável; 2) Ligados aos óxidos de Fe e Mn; 3) Ligados à matéria orgânica; 4) Fração Residual. (GARDOLINSKY, 1998; FARKAS et al., 2007).

No entanto, tais procedimentos são trabalhosos e caros, além de apresentar uma manipulação grande na amostra. A extração parcial com HCl é o método mais simples e relativamente seguro, que tem como alvo a fração trocável (lábil) do metal no sedimento, liberando os óxidos de Fe e Mn, aonde a maior parte dos metais estão adsorvidos.. Ela fornece uma poderosa técnica para identificar anomalias antropogênica, além de apresentar alta correlação com a fração biodisponível (AGEMIAN E CHAU, 1976; SNAPE et al., 2004).

Além disso, a granulometria do sedimento, é um fator importante no estudo dos metais no sedimento. A concentração de metais é maior em sedimentos argilosos do que em sedimentos arenosos. Reações de oxi-redução são determinantes na mobilidade e forma desses contaminantes. Em ambiente reduzidos, por exemplo, os sulfetos de Fe e Mn são liberados para a coluna d'água, e tornam-se biodisponíveis. Conjuntamente elementos normalmente adsorvidos a estes óxidos,

como o As pode ser liberado para a água. No entanto, nestas mesmas condições Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, são imobilizados na forma de sulfetos insolúveis (PASCHOAL, 2002).

A Tabela 1 demonstra valores de metais quantificados em diversas regiões do mundo consideradas como contaminadas.

Tabela 1 - Valores de metais frequentemente encontrados na água e sedimento em áreas contaminadas

(continua)

Elemento	Água	Sedimento	Referência bibliográfica
Sódio	56 mg L ⁻¹ (dissolvido) – Inglaterra	40 g kg ⁻¹ – Península Coreana	NEAL et al., 2000; CHA et al., 2007
Magnésio	10,8 mg L ⁻¹ (dissolvido) – Inglaterra	14 g kg ⁻¹ – Península Coreana	NEAL et al., 2000; CHA et al., 2007
Alumínio	6 a 269 mg L ⁻¹ em pH 2,1 a 3,4 – EUA	14 g kg ⁻¹ – Península Coreana	AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2006; CHA et al., 2007
Potássio	7,7 mg L ⁻¹ (dissolvido) – Inglaterra	28 g kg ⁻¹ - Península Coreana	NEAL et al., 2000; CHA et al., 2007
Cálcio	42 mg L ⁻¹ (dissolvido)- Inglaterra	81 g kg ⁻¹ - Coreia	NEAL et al., 2000; CHA et al., 2007
Manganês	2.700 µg L ⁻¹	11.000 µg kg ⁻¹ - Península Coreana	CHA et al., 2007
Ferro	106,5 mg L ⁻¹ – Kelang 631 a 3.326 – Brasil – MG	14.303 à 34.478 mg Kg ⁻¹ - Antártica	HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK - HSDB, 2008a; ALAM & SADIQ, 1993; JORDÃO, 1999
Vanádio	0,3 a 200 µg L ⁻¹ – EUA	150 µg L ⁻¹ – Península Coreana	ATSDR, 1992; CHA et al., 2007
Cromo	0,2-19 µg L ⁻¹ – Canadá 31-112 µg L ⁻¹ - Polônia 1-30 µg L ⁻¹ - EUA 81,4 mg L ⁻¹ - Hrazdan 0,006 à 0,168 µg mL ⁻¹ – Brasil/SP	3 a 230 µg g ⁻¹ – Brasil/RJ 6,94-1.138,25 µg g ⁻¹ – Brasil/SP	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1998; HSDB, 2008b; BAPTISTA NETO et al., 2000; ANDRADE, 2004
Cobalto	625 µg L ⁻¹ – EUA	18 a 700 mg Kg ⁻¹ - EUA 12,74 µg g ⁻¹ – Brasil/SP	ATSDR, 2004; FAVARO, 1999
Cobre	15 a 43 µg L ⁻¹ - EUA 5,3 a 13,5 µg L ⁻¹ – Brasil	5 a 213 µg g ⁻¹ – Brasil/RJ 3 a 44 µg g ⁻¹ - Itália 4 a 53 µg g ⁻¹ - China	OLSVIK et al., 2000; JORDÃO, 1999; BAPTISTA NETO et al. 2000
Zinco	1 mg L ⁻¹ – EUA	52 à 427 µg g ⁻¹ – Reino Unido ~3.700 µg g ⁻¹ - EUA 116 µg g ⁻¹ – Brasil/SP	ATSDR, 2005; HITCHCOOK E THOMAS, 1992; ATSDR, 2005; FAVARO, 1999
Arsênio	3.000 µg L ⁻¹ – Chile 5.295 a 16.700 µg L ⁻¹ - Nicarágua 10 a 30,13 µg L ⁻¹ – Nicarágua 59±2 µg L ⁻¹ - Finlândia 20 a 30 µg L ⁻¹ – Brasil/SP 2,1-350 µg L ⁻¹ – Brasil/MG	829 mg Kg ⁻¹ - Finlândia 1.043 a 3.090 mg Kg ⁻¹ - Canadá	LACAYO et al., 1992; LAMAPARELLI et al., 1996; QUEIROLO et al., 2000; MATSCHULLAT et al., 2000; LYYTIKAINEN et al., 2001; WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2001

Tabela 1 - Valores de metais frequentemente encontrados na água e sedimento em áreas contaminadas

(conclusão)

<i>Elemento</i>	<i>Água</i>	<i>Sedimento</i>	<i>Referência bibliográfica</i>
Selênio		829 mg Kg ⁻¹ – Finlândia	LYYTIKAINEM et al., 2001
Prata	790 µg L ⁻¹ – EUA	0,5 µg g ⁻¹ a 1 µg g ⁻¹ peso seco – EUA	ATSDR, 1990; LUOMA; HO; BRYAN, 1995
Cádmio	10 a 4.000 ng L ⁻¹ - EUA 1 mg L ⁻¹ – EUA	0,1 a 1,0 mg Kg ⁻¹ - EUA 29 mg Kg ⁻¹ - EUA	ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT - OECD, 1994; WHO, 2004; ATSDR, 1999
Antimônio		17,5 mg Kg ⁻¹ - EUA 270 a 900 mg Kg ⁻¹ - EUA	ATSDR, 1992
Bário	73.800 µg L ⁻¹ – EUA	54.4–121.2 e 50.3–155.3 mg Kg ⁻¹ - México 482 mg Kg ⁻¹ - EUA 180 a 2.800 mg Kg ⁻¹ - Turquia 170 mg Kg ⁻¹ - EUA	ATSDR, 2007;
Mercúrio	645 à 2.107 ng L ⁻¹ - EUA		GRAY et al., 2002
Tálio	2 g/L – EUA		ATSDR, 1992
Chumbo	0,004 a 0,23 mg L ⁻¹ – Brasil/SP	13 à 360 µg g ⁻¹ – Reino Unido	LAMAPARELLI et al.; HITCHCOOK E THOMAS, 1992
Tório	0,7 pCi L ⁻¹ – EUA		ATSDR, 1990
Urânio	155 pCi L ⁻¹ – EUA		ATSDR, 1999

2.2 Classificação das águas doces

Atualmente os corpos d'água no Brasil são classificados de acordo com a resolução nº357 de 17 março de 2005 (BRASIL, 2005) podendo apresentar 4 classes de qualidade baseadas em parâmetros indicadores de qualidade da água, assim quanto ao uso ao qual se destina (Tabela 2 e 3).

Tabela 2 – Critérios de classificação das águas doces segundo parâmetros físico-químicos e microbiológicos da legislação Conama 357

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	VMP * Classe 1	VMP * Classe 2	VMP * Classe 3	VMP * Classe 4
Turbidez (NTU)	40	100	100	>100
pH	6 a 9	6 a 9	6 a 9	6 a 9
Sólidos Totais	-	-	-	-
Temperatura	-	-	-	-
Condutividade	-	-	-	-
Oxigênio dissolvido - OD (mg L ⁻¹)	6,00	5,00	4,00	2,00
Nitrogênio Amôniacal Total (mg L ⁻¹)	3,7 ¹	3,7 ¹	13,3 ¹	13,3 ¹
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	0,025	0,05	0,15	>0,15
Fluoretos (mg L ⁻¹)	1,4	1,4	1,4	1,4
Clorofila (µg L ⁻¹)	10	30	60	>60
DBO (mg L ⁻¹)	3	5	10	>10
Coliformes Totais (NMP 100 mL ⁻¹)	-	-	-	-
Coliformes Termotolerantes (<i>Escherichia coli</i>) (NMP 100 mL ⁻¹)	100	1000	4000	>4000
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	500	500	500	500

* Valor Máximo Permitido (Art. 14 ao 17)

¹ Para amostras com pH ≤ 7,5

Fonte: Conama 357 (BRASIL, 2005)

Tabela 3 – Critérios de classificação das águas doces segundo os metais conforme a legislação Conama 357

Metal (mg L⁻¹)	VMP * Classe 1 e 2	VMP * Classe 3
Alumínio		
dissolvido	0,1	0,2
Antimônio	0,005	n.a
Arsênio total	0,01	0,033
Bário total	0,7	1
Berílio total	0,04	0,1
Boro total	0,5	0,75
Cádmio total	0,001	0,01
Chumbo total	0,01	0,033
Cobalto	0,05	0,2
Cobre dissolvido	0,009	0,013
Cromo total	0,05	0,05
Ferro dissolvido	0,3	5
Lítio total	2,5	2,5
Manganês total	0,1	0,5
Mercurio total	0,0002	0,002
Níquel total	0,025	0,025
Prata total	0,01	0,05
Selênio total	0,01	0,05
Urânio	0,02	0,02
Vanádio	0,1	0,1
Zinco	0,18	5
Arsênio total **	0,14	

Fonte: Conama 357 (BRASIL, 2005).

* Valor Máximo Permitido.

** Valores máximo para águas com consumo de peixes e outros organismos.

2.3 Índice de Qualidade da Água (IQA)

Este índice foi adaptado pela CETESB, a partir de um estudo realizado em 1970 pela "National Sanitation Foundation" dos Estados Unidos. Dos 35 parâmetros indicadores de qualidade da água inicialmente proposto, nove foram escolhidos por uma pesquisa junto a especialistas, que os consideraram relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização das mesmas para abastecimento público (CETESB, 2007). Os nove parâmetro são: OD, Temperatura, Coliformes Termotolerantes (*E.coli*), pH, DBO, nitrogênio total, fósforo, turbidez, sólidos totais. No caso de não se dispor do valor de algum dos nove parâmetros, o cálculo do IQA é inviabilizado (CETESB, 2007).

Esse índice é utilizado pela CETESB para classificação das águas do estado de São Paulo, sendo possível a utilização do mesmo para comparar a qualidade de diversos rios e diferentes regiões do estado. A partir do cálculo efetuado, pode-se determinar a qualidade das águas brutas, que é indicada pelo IQA, variando numa escala de 0 a 100, conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação da água segundo o IQA

Categoria	Ponderação
Ótima	$79 < \text{IQA} \leq 100$
Boa	$51 < \text{IQA} \leq 79$
Regular	$36 < \text{IQA} \leq 51$
Ruim	$19 < \text{IQA} \leq 36$
Péssima	$\text{IQA} \leq 19$

Fonte: CETESB, 2008

2.4 Área de estudo, a sub-Bacia do rio Corumbataí

A sub-bacia do rio Corumbataí, desenvolvida a partir do Cenozóico, localiza-se nas cuestas do arenito Botucatu, no Planalto Ocidental Paulista, na região Centro-Occidental. O rio Corumbataí, tributário do Rio Piracicaba têm como afluentes o Ribeirão Claro, Passa Cinco e Ribeirão Cabeça. Essa sub-bacia está inteiramente no Estado de São Paulo entre 22°05'S e 22°30'S de latitude e 47°30'W 47°50'W de longitude com uma área de drenagem de 1700 km². (SALATI, 1996). Faz parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos dos Rios Piracicaba, Capivari, Jundiaí - UGRHI 5 – PCJ, segundo classificação da CETESB (Figura 1).

Figura 1 – Mapa da localização e morfologia da sub-bacia do rio Corumbataí
Fonte: Adaptado CETESB, 2008a; VALENTE, 2001

A bacia do Corumbataí é responsável pelo abastecimento de cidades como Analândia (327 Km²), Corumbataí (278 Km²), Rio Claro (498 Km²) e Piracicaba (1370 Km²). Estas cidades apresentam densidades demográficas conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5 – População das Cidades abastecidas pelo rio Corumbataí, 2007

Cidade	População (hab.)
Analândia	4.166
Charqueada	13.532
Corumbataí	3.935
Ipeúna	4.938
Rio Claro	185.421
Piracicaba	358.108
Santa Gertrudes	19.940

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2007

2.4.1 Geologia e declividade

Os minerais que mais ocorrem na região são os silicatos e carbonatos, com predominância dos silicatos. No mapa representado na Figura 2, observa-se que ocorre a predominância da Formação Corumbataí (29,5% da área da bacia) e Formação Pirambóia (27,8% da área da bacia). (BORTOLETTO, 1999).

Figura 2 – Distribuição das unidades litoestratigráficas na Bacia Hidrográfica do rio Corumbataí

Fonte: UNESP (2008)

Segundo Bortoletto (1999) e Koffler (1994) o Grupo Itararé na região de Passa Cinco apresenta forte ação erosiva. A Formação Irati, apresenta calcários que levam a extração de calcário (corretor de acidez dos solos) nas pedreiras de Assistência, Ipeúna e Piracicaba. A Formação Rio Claro, apresenta arenitos que fornecem areia para a construção civil e indústrias de vidro. E a Formação Corumbataí, fornece matéria-prima para as indústrias do pólo cerâmico da região devido a ocorrência de siltitos e argilitos.

As rochas que recobrem a região da bacia do Corumbataí é composta em 51% por arenitos e conglomerados areníticos, 33% por argilitos, 8% por siltitos, folhelhos betuminosos e calcários e 8% por basaltos, diabásios e rochas intrusivas básicas associadas. A mineralogia e a concentração dos principais elementos nas amostras das rochas da bacia do Corumbataí estão representadas na Tabela 6:

Tabela 6 – Mineralogia das rochas na bacia do rio Corumbataí

Formação	Área(%)	Mineralogia	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Itararé	5	Quartzo, albita,	0,07	2,32	4,59	0,28	14,88	69,54	0,09	1,04	0,07	5,32
		microclínio, caolinita	0,01	0,60	5,04	0,18	27,08	62,83	0,03	0,47	0,04	3,08
Tatuí	4,5	Quartzo, caolinita,	0,01	0,90	0,83	0,07	15,33	76,17	0,03	0,33	0,02	1,38
		dolomita, illita	0,01	0,74	1,37	0,15	16,92	72,09	0,25	0,70	0,01	3,40
Irati (Taquaral)	3,5	Quartzo, illita, caolinita	0,01	1,25	1,49	0,14	13,90	76,52	0,05	0,65	0,01	3,87
Irati (Assistência)	0,5	Quartzo, dolomita	0,01	23,40	0,21	55,99	1,56	16,79	0,16	0,08	0,63	0,75
Corumbataí	30,5	Quartzo, illita,	0,01	1,73	1,56	0,17	17,09	67,28	0,18	0,77	0,07	4,69
		caolinita, microclínio,	0,17	2,80	5,26	18,66	10,55	54,56	0,21	0,74	0,30	5,21
		albita, hematita,	0,30	2,24	3,80	3,23	12,44	67,60	1,12	0,81	0,10	6,97
		calcita	0,06	1,39	2,62	28,24	8,31	45,81	0,26	0,70	0,81	7,55
Pirambóia	31,5	Quartzo, caolinita	0,02	1,99	2,54	1,07	16,64	72,87	0,03	0,44	0,04	2,24
			0,01	0,26	0,57	0,08	10,56	85,65	0,05	0,41	0,08	2,23
			0,01	0,34	1,13	0,05	26,85	66,62	0,05	1,40	0,02	2,48
			0,03	2,58	2,97	0,53	17,33	71,21	0,10	0,55	0,06	2,19
Botucatu	6,5	Quartzo, caolinita, illita	0,01	0,49	3,82	0,34	9,06	82,57	0,09	0,57	0,03	2,25
			0,01	0,07	0,12	0,04	25,82	67,59	0,08	3,89	0,02	1,98
Serra Geral	8,5	Quartzo, magnetita,	0,32	2,31	1,93	8,50	14,04	49,37	0,75	4,66	0,20	16,61
		augita, labradorita	0,32	4,45	1,59	10,50	13,88	48,35	0,62	3,82	0,19	15,31
Rio Claro	9,5	Quartzo, caolinita, illita	0,01	0,15	0,14	0,13	34,62	47,07	0,12	3,58	0,03	13,66
		goethita, gibbsita, rutilo	0,01	0,10	0,12	0,06	30,02	53,83	0,11	3,30	0,03	12,04
Média	100		0,07	2,51	2,08	6,42	16,9	62,7	0,20	1,45	0,14	5,66

Fonte: Conceição (2006)

A formação Corumbataí (29,5% da bacia do rio Corumbataí) apresenta rochas constituídas principalmente de Ca. Na maior parte da bacia, o Na é muito escasso presente apenas na labradorita (diabásio da Serra Geral). Já o Mg apresenta as maiores concentrações nas rochas

calcárias de Assistência (Formação Irati) que também possui Ca na sua composição. O K exibe os valores mais elevados na Formação Corumbataí e no Subgrupo Itararé. Sendo assim, as rochas sedimentares e ígneas da bacia do rio Corumbataí apresentam uma concentração de $Ca > Mg > K > Na$, sendo essa relação devido à composição mineralógica de cada formação. Outros constituintes importantes nas rochas do Corumbataí são: Al, Fe e Si (CONCEIÇÃO, 2006).

Estes minerais primários mais a solução de ataque geram minerais secundários, mais compostos da lixiviação. Na bacia do Corumbataí processos intempéricos causam uma alteração química moderada, com predomínio do processo de monossilificação (geração de argilo-minerais, tipo caolinita caracterizada pela relação 1:1 de Si:Al). Esse processo ocorre pela hidrólise parcial da rocha mãe, com parte do Si permanecendo no perfil de alteração e Na, Ca, K e Mg sendo eliminados. Assim, o Na é esperado ser lixiviado pela hidrólise da albita e labradorita, Ca pela dissolução da calcita e dolomita e pela hidrólise da labradorita e augita, Mg pela dissolução da dolomita e hidrólise da augita e K pela hidrólise do microclínio e caolinita (CONCEIÇÃO, 2006).

No alto curso, após a nascente o rio Corumbataí tem uma alta declividade apresentando cachoeiras e corredeiras. Há um forte processo erosivo, apesar do pequeno volume de água correndo sobre o fundo rochoso. No médio curso, o declive é menos acentuado e verifica-se a deposição dos sedimentos trazidos do alto curso. Folhetos e calcários do Grupo Passa Cinco são encontrados. No baixo curso, entre a Hidroelétrica da CESP e a confluência com o Rio Piracicaba, o rio é volumoso e caudaloso, estando sobre um substrato de arenito e siltitos do Grupo Tubarão (SALATI, 1996).

2.4.2 Clima

Segundo a classificação de Koppen, o clima da bacia é do tipo Cwa, sub-tropical, seco no inverno e chuvoso no verão. Considerando a latitude e altitude, verifica-se que as temperaturas médias anuais variam entre 18,1°C (Morro Grande) e 20,9°C (confluência do Ribeirão Passa Cinco com o rio Corumbataí e áreas adjacências de São Pedro). No mês de janeiro, varia entre médias de 20°C à 23,7°C enquanto que em julho as médias distribuem-se entre 14,9°C e 17,1°C.

Na bacia do rio Corumbataí chove em média de 1.300 a 1.800 mm apresentando uma estação chuvosa e outra seca. As maiores vazões de água ocorre de setembro à março (UNESP, 2007).

2.4.3 Erosão e assoreamento

O término da atividade agrícola coincide com a época de verão, com grande intensidade de chuvas o que resulta em campos desprotegidos e acentuado desgaste dos solos (BORTOLETTO, 1999).

Na Figura 3 é possível identificar as localidades de Ferraz e Itapé, onde foram instalados pontos de mineração de areia (Médio Corumbataí). A interferência antrópica criou instabilidade em todo o sistema e possibilitou aos rios tributários um trabalho erosivo à procura de novo equilíbrio. Este trabalho erosivo leva ao assoreamento transportando e acumulando sedimentos em diferentes pontos ao longo do leito do rio. Outra região com forte probabilidade de erosão são as áreas de maior declividade, como no Alto Corumbataí.

Figura 3 – Mapa de possíveis locais susceptíveis a erosão na Bacia do Corumbataí
Fonte: adaptado CENTRO DE ANÁLISE E PLANEJAMENTO AMBIENTAL - CEAPLA, 2008a

2.4.4 Solos

Os solos que mais ocorrem são o Argissolo Vermelho-Amarelado (43,46%), e o Latossolo Vermelho-Amarelo (21,58%) (OLIVEIRA E PRADO, 1984). Além de solos arenosos, ocorrem solos hidromórficos (aluviais) que são encharcados, de espessura reduzida, com matéria orgânica concentrada na camada superficial utilizados para cultivo de cebola, alho, cana e laranja e fonte de matéria-prima para cerâmicas (BORTOLETTO, 1999; ARMAS, 2006).

2.4.5 Cobertura florestal e o uso do solo da sub-bacia

Antigamente, a vegetação que recobria toda a área da bacia do rio Corumbataí, era constituída por florestas, cerrados e campos cerrados. No entanto, o desmatamento crescente na sub-bacia, sendo os primeiros responsáveis, a cafeicultura, as ferrovias com máquina a vapor e as numerosas olarias e serrarias do século XIX (KOFFER, 1993; CEAPLA, 2008b).

Observa-se, a partir da Tabela 7, a predominância de pastagens (incluindo as regiões de várzea) e plantio de cana de açúcar. A falta de cobertura vegetal em torno das margens do rio deixa o solo desprotegido e segundo Palma-Silva (1999) se relaciona com o mal uso e ocupação do solo adjacente ao rio Corumbataí prejudicando a qualidade da água, causando erosão e assoreamento do rio. A cultura da cana-de-açúcar provoca uma perda média de solo da ordem de 45 t ha⁻¹. O aumento da turbidez, especialmente na estação das chuvas, é uma consequência da erosão e provoca aumento dos custos operacionais para as estações de tratamento de água.

Tabela 7 – Uso e ocupação do solo na sub-bacia do rio Corumbataí

<i>Uso e ocupação do solo</i>				
	1980	1991	1998	2000
Pastagens	52,0%	47,0%	40,8%	44%
Cana de açúcar	20,0%	31,0%	26,4%	26%
Floresta nativa	7,0%	4,9%	9,6%	11%
Cerrado	-	1,2%	-	1,25%
Silvicultura	-	6,9%	16,5%	7,3%
Citrus	6,0%	2,1%	0,8%	3%
Culturas anuais	-	0,4%	2,3%	1%
Mineração	-	-	0,13%	0,09%

Fonte: BALLESTER, 1997; KOFFLER, 1993; VETORAZZI et al., 2000.

Analisando as sub-bacias do rio Corumbataí individualmente segundo o uso do solo (Figura 4 e 5), cada região apresenta sua característica. A sub-bacia do rio Passa Cinco apresenta a predominância de pastagens e a ocupação crescente de cana-de-açúcar na região sul. Já o alto Corumbataí tem a maior área de cerrado existente na bacia (5,24%). O médio Corumbataí apresenta a maior área urbana de 7,21%, enquanto nas sub-bacias do Ribeirão Claro e Baixo Corumbataí a cana-de-açúcar passa a ser a principal ocupação do solo (39,29% e 49,30% respectivamente) antes das pastagens (25,13% e 33,1%) (VALENTE 2001).

Figura 4 – Mapa da distribuição de uso e ocupação do solo
Fonte: Valente, 2001.

Figura 5 – Uso e Cobertura do Solo nas sub-bacias do rio Corumbataí
Fonte: Adaptado Valente, 2001.

Em 2006, esta porcentagem de uso e cobertura do solo apresentou as mesmas características conforme Levantamento Censitário de Unidades de Produção Agropecuária -

LUPA, realizado nas cidades de Analândia, Corumbataí, Rio Claro, Piracicaba e Santa Gertrudes (COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E INTEGRAL - CATI, 2008).

2.4.6 Indústrias

As atividades industriais se concentram em duas áreas: uma próxima a foz, no município de Piracicaba, onde se localiza a Usina Costa Pinto, maior consumidora industrial da bacia, além de outras grandes indústrias químicas e de papel; no município de Rio Claro, nas proximidades da área urbana, com diversas indústrias químicas, de bebidas, alimentos entre outras (BORTOLETTO, 1999).

2.4.7 Demanda de água e disponibilidade hídrica

Segundo Palma-Silva (1999) são destinados da água do rio, 54% para a população urbana, 22% para as indústrias e 14% para irrigação. A sub-bacia do rio Corumbataí apresenta uma vazão disponível de $7,403 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, sendo que a vazão média captada entre 2002-2003 foi de $3,996 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a vazão lançada novamente no rio de $1,029 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, apresentando assim um balanço hídrico ($Q_{\text{balanço hídrico}} = Q_{\text{disponibilidade hídrica}} - Q_{\text{captado}} + Q_{\text{lançado}}$) de $3,829 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, o que corresponde a uma utilização de quase 50% dos seus recursos hídricos, situação crítica e que necessita de cuidados na gestão dos recursos (PLANO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ - PBHPCJ, 2006).

2.5 Contaminação ambiental na sub-bacia do rio Corumbataí

O aumento populacional da bacia do Piracicaba tem causado diversos problemas ambientais devido ao crescimento desordenado, dentre eles a poluição do rio Corumbataí por efluentes domésticos. A captação de água para abastecimento público e industrial devolve para o rio 80% em forma de esgoto.

Estudos realizados por Salati (1996), Jardim (2004), Zambetta (2006), CETESB (2008e) observaram valores acima dos limites recomendados para critérios físico-químicos e microbiológicos das águas doce (BRASIL, 2005), que classificaram o rio como classe 3 em

diversas épocas do ano. O estudo realizado por Salati (1996) avaliou a qualidade da água do rio Corumbataí, em julho e agosto de 1994 (inverno) e janeiro e março de 1995 (verão), dividindo a área do rio a ser estudado em três partes de acordo com a declividade e influências antrópicas:

- Alto Curso: da nascente em Analândia até o distrito de Ferraz. Região apresenta declividade de $6,6 \text{ m Km}^{-1}$ com 35 km de extensão e predominância de pastagens, florestas e pequenas comunidades;
- Médio Curso: do distrito de Ferraz até Assistência. Região apresenta declividade de $1,6 \text{ m Km}^{-1}$ com 41 km de extensão. Trecho de atividades industriais, agriculturas anuais, extração de minérios e alta contribuição urbana, principalmente de Rio Claro;
- Baixo Curso: de Assistência até a foz no rio Piracicaba com declividade de $0,9 \text{ m km}^{-1}$ com 45 km de extensão, apresentando atividades da indústria canavieira.

Na região da Bacia do Piracicaba, Capivari, Jundiaí - PCJ, estão instaladas muitas usinas de açúcar e álcool. As usinas manipulam grandes quantidades de matéria orgânica e por isso são fontes potenciais de poluição. Além disso, a presença de lixões e aterros próximos a rios e córregos, são um perigo iminente de contaminação. Em 2006, os municípios de Analândia e Piracicaba foram classificados inadequados quanto ao tratamento e disposição dos resíduos domiciliares (CETESB, 2008d; HYDRO CRIA, 2007).

O uso de agrotóxicos na cana-de-açúcar, também pode causar contaminação no rio. Armas et al. (2006) realizaram estudos da biogeodinâmica dos agrotóxicos empregados na cana-de-açúcar e os herbicidas foram os produtos de maior uso detectados na bacia. Níveis quantificáveis de resíduos de ametrina, atrazina, simazina, hexazinona, glifosato e clomazona foram detectados em amostras de água, com níveis desprezíveis no sedimento. A região de Analândia, área de recarga do aquífero Guarani ao norte da bacia, apresentou os níveis mais elevados de triazinas e clomazona, sendo que ametrina se mostra presente ao longo da bacia em quantidades acima dos níveis do padrão de 2 ug L^{-1} da Portaria do Ministério da Saúde MS 518/2004. Por meio do modelo matemático SWAT, foi simulado um cenário de expansão da cana-de-açúcar, onde as regiões norte da bacia e as sub-bacias do Ribeirão Claro e rio Passa Cinco seriam as maiores exportadoras de herbicidas aos corpos hídricos (Armas, et al. 2007).

Zambetta (2006) analisou o IQA da água do rio Corumbataí, obtendo uma classificação boa ao longo do rio, e em todas as épocas de coleta (duas em período de cheia e duas em período de seca, anos de 2004 e 2005), exceção feita aos locais de coleta à jusante do município de Rio Claro e do bairro de Santa Teresinha em Piracicaba, onde, em três épocas distintas, a qualidade piorou sendo pontos classificados como Aceitável.

No entanto, é necessário considerar que efeitos induzidos por contaminantes químicos à biota nos sistemas aquáticos, podem apresentar efeitos sinérgicos, ou seja, os organismos podem estar expostos a uma mistura de diferentes substâncias ao mesmo tempo ou quase. Nesses ambientes, o efeito combinado de dois contaminantes é muito maior que o efeito individual do contaminante (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006).

A contribuição do afluente Ribeirão Claro, que transporta efluentes da cidade de Rio Claro e Santa Gertrudes, é provavelmente uma das fontes de contaminação industrial e de elementos químicos no rio Corumbataí. O estado de São Paulo é responsável por 60% da produção de pisos e revestimentos, com indústrias nas cidades de Araras, Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemápolis, Limeira, Piracicaba, Rio Claro e Santa Gertrudes sendo que esta última localizada no entorno do Ribeirão Claro, é o maior centro cerâmico das Américas com cerca de 22 indústrias (FUNDAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2006; MOURA, 2006).

A instalação destas indústrias cerâmicas, se deve ao afloramento da Formação Corumbataí com uma abundância de matéria-prima, a argila. A “região dos lagos”, em Santa Gertrudes, foi utilizada para a extração de argila e quando se exauria, a lavra era suspensa e as cavas abandonadas, passando-se a exploração para áreas do entorno (Figura 6). A água do aquífero freático, dos resíduos líquidos e sólidos, gerados pela indústria cerâmica, preencheram estas cavas formando os lagos existentes nesta região até hoje (MOURA, 2006).

Figura 6 – Foto aérea da região dos Lagos da cidade de Santa Gertrudes-SP
Fonte: MOURA, 2006

Em 2002, foi realizado estudos para determinar a contaminação do solo na “região dos lagos” em amostras coletadas em profundidades de 0,5 a 0,6 m e constatou-se valores acima dos limites permitidos em comparação a padrões de qualidade ambiental para os seguintes elementos: 2.890 mg kg^{-1} de Pb, $28,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de Co, 127 mg kg^{-1} de Cu, 1.060 mg kg^{-1} de Na, 453 mg kg^{-1} de Zn (GEO-INF, 2002).

A CETESB (2008c) constatou contaminação por metais no sedimento e também no aquífero artesiano. Embora os descartes de resíduos nos lagos tenham sido proibidos pela CETESB desde 1995, o quadro de degradação permanece na região sem solução final e Santa Gertrudes ainda está na lista de áreas contaminadas publicadas pela CETESB em novembro de 2005 (MOURA, 2006).

Messias (2008) avaliou a contribuição do Ribeirão Claro e seu afluente São Joaquim na qualidade das águas e sedimentos do rio Corumbataí, analisando a toxicidade através de bioensaios e presença de elementos químicos.

O efluente doméstico é um dos fatores principais quando se avalia a qualidade da águas. A carga orgânica poluidora expressa em termos de DBO, em kg/dia potencial é a quantidade total de poluição produzida pelo agente antes de passar por qualquer tratamento e kg/DBO/dia remanescente é a que não foi tratada. Estes são importantes parâmetros na avaliação dos tratamentos dos efluentes das cidades ao longo do rio pode ser visualizada abaixo (Tabela 8), assim como sua porcentagem de tratamento ao longo das cidades. Em relação a carga poluidora orgânica de origem industrial, também expressas em DBO foi de 23.300 DBO em kg/dia para a carga potencial e de 2.100 para a remanescente em 2003, correspondendo a uma remoção de 91,5% (PBHPCJ, 2006).

Tabela 8 – Carga orgânica poluidora de Origem doméstica em relatório da CETESB em 2006

Município	Concessão	Atendimento (%)		Carga Poluidora (DBO, em Kg/dia)		Corpo Receptor
		Coleta	Tratam.	Potencial	Remanesc.	
Analândia	PM	94	0	10.732	5.725	rio Corumbataí
Corumbataí	PM	100	100	111	22	rio Corumbataí
Rio Claro	DAE	99	30	9.923	7.565	rio Corumbataí e Rib. Claro
Piracicaba	SEMAE	95	35	18.954	13.753	rio Piracicaba, Rib. Piracicamirim e rio Corumbataí

Fonte: Adaptado de CETESB, 2008e.

Em 2005, a CETESB (2008c) em relatório anual da qualidade das águas interiores do estado de São Paulo com base na classificação do rio como Classe 2 (BRASIL, 2005) constatou que o rio Corumbataí no ponto de captação de água para Piracicaba apresentou concentrações acima do Valor Máximo Permitido - VMP para fósforo total, Mn e coliformes termotolerantes (*E.coli*), em praticamente todas as épocas do ano. Turbidez e DBO em janeiro de 2005 e oxigênio dissolvido abaixo dos limites em julho e setembro de 2005. Em 2006, no mesmo ponto, alterações acima dos VMPs foram observadas para DBO, fósforo total, Mn total, Zn total nos meses de julho e setembro de 2006. Exceto fósforo total e Mn total que apresentaram concentrações acima do VMP também em janeiro e dezembro/2006. Ni apresentou valores altos de 1,44 mg L⁻¹ em maio de 2006. Em setembro, a quantidade de organismos fitoplânctônicos aumentaram, principalmente o grupo das diatomáceas e fitoflagelados.

O trecho crítico do rio Corumbataí, situado a jusante do município de Rio Claro, que recebe os efluentes domésticos deste município e do afluente Ribeirão Claro com uma DBO média de 10,8 mg L⁻¹, comprometeu os resultados médios do OD nesta região. Próximo a confluência com o rio Piracicaba, fósforo total, coliformes termotolerantes (*E.coli*) e DBO em quase todas as épocas do ano de 2005, excederam o VMP para classe 2. Em 2006, a quantidade de fósforo total classificou esta região como eutrófica, refletindo as variações das cargas pontuais e difusas do trecho dos pontos a montante. (CETESB, 2008c; CETESB, 2008e).

Verifica-se que uma das maiores contribuições para a contaminação do rio são os efluentes domésticos. Dentre as UGRHIs do estado de São Paulo a UGRHI do rio Piracicaba/Capivari/Jundiaí, na qual se inclui a sub-bacia do rio Corumbataí é a que apresenta a

segunda menor porcentagem de tratamento de efluentes domésticos (27%) do estado (CETESB, 2008e).

2.5.1 Metais no rio Corumbataí

Tanto a bacia do Piracicaba, quanto a sub-bacia Corumbataí tem sedimentos com granulometria arenosa, o que aponta uma maior concentração de metais no material em suspensão. A bacia do rio Piracicaba, conforme Falótico (2001), apresenta as maiores concentrações de Zn, Cu, Cr e Hg no sedimento em pontos de amostragem próximos ao pólo petroquímico de Paulínia o qual, provavelmente, é a fonte responsável pelo acúmulo desses elementos. Essa autora comenta ainda que, de um modo geral, os metais concentraram-se na matéria em suspensão, com exceção do Cr, que foi predominante na fase aquosa, sugerindo que esse metal deva estar ligado à matéria orgânica dissolvida. O Mn esteve diretamente relacionado com a vazão, e o Al e Pb com a quantidade de matéria em suspensão.

O uso de adubos minerais e inorgânicos (fertilizantes fosfatados) deve também ser considerado como fonte de contaminação do rio Corumbataí. Os fertilizantes fosfatados, de acordo com sua origem, podem conter vários elementos menores e traços, incluindo-se radionuclídeos (^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K), metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e flúor. Os solos da região da bacia do rio Corumbataí apresentam baixa concentração de radionuclídeos, no entanto, Conceição e Bonotto (2006) encontraram anomalias radiométricas no solo e concluíram que aproximadamente 43 do U encontrado no rio Corumbataí, durante o período chuvoso, é de origem antropogênica devido ao uso dos fertilizantes no solo.

Bortoletto (1999), analisando os processos erosivos químicos predominantes na bacia e realizando estudo hidrogeoquímico do material dissolvido conclui que entre os cátions, o Na^+ é a espécie abundante, com contribuições dos aportes atmosféricos, antropogênicos (NaCl), e da dissolução da albita, mineral primário ($2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) dos silicatos que transforma-se em caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -mineral secundário) e relaciona-se muito com a vazão. A espécie Ca^{2+} e Mg^{2+} possuem concentrações semelhantes, e são oriundos basicamente das alterações de silicatos ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -anortita) e carbonatos (CaCO_3 -calcita e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -Dolomita) da região. Para o Mg^{2+} , o aumento de vazão, elevou os aportes desta espécie nas águas fluviais. O K^+ é o menos

abundante, e está ligado principalmente às alterações da microclina (KAlSi_3O_8), ocorrendo aportes constantes independentes da vazão e parece estar relacionado com fontes antropogênicas.

Em 2003 e 2004, análises de concentrações de metais pesados e de sulfetos presentes nos sedimentos revelaram excesso de metais em todos os pontos de coleta do rio Corumbataí. Indicando que nesses trechos os metais estão biodisponíveis e podem ser incorporados pelos organismos. As maiores concentrações de Cr foram encontradas nas estações de Rio Claro montante e Piracicaba, o que coincidiu com a toxicidade observada para *Daphnia similis* e *Daphnia magna* (JARDIM, 2004).

Segundo Zambetta (2006) não há indícios de contaminação pelos metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sr no sedimento do rio Corumbataí. A fração trocável, com exceção do alumínio, representa grande parte dos metais presentes no sedimento, indicando que pode haver aporte desses elementos de fontes externas ao meio. Os sólidos em suspensão apresentam granulometria fina e maior teor de carbono e nitrogênio, transportando os metais adsorvidos ao longo do rio, não havendo o depósito dessas partículas, pois a granulometria do sedimento é de 98% de areia. Toda a carga transportada é carregada para o rio Piracicaba. Sugere assim o monitoramento dos metais em suspensão especialmente a presença de mercúrio em uma das coletas, indicando assim contaminações pontuais.

2.6 Método de detecção de metais em água e sedimento pela espectrofotometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A espectrofotometria de massas é uma técnica analítica instrumental que teve sua origem a partir do experimento de J.J. Thomsom em 1912. A técnica permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga. Realiza análises qualitativas e quantitativas de compostos simples até moléculas muito complexas, como biopolímeros de alto peso molecular.

O plasma de argônio com acoplamento indutivo (ICP Inductively Coupled Plasma) forma-se numa tocha de quartzo, aonde são introduzidas amostras na forma de aerossol, líquida ou vapor (Figura 7). Após a nebulização, e passagem da amostra pela tocha, íons são gerados e extraídos por analisadores de massa do tipo quadrupolo, equipamento utilizado nesta monografia e; ou por campo elétrico e magnético (JERONYMO, 2002).

Figura 7 – Espectrofotômetro de massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A sensibilidade do ICP-MS pode chegar a detectar espécies em nível de pg g^{-1} . Em análises inorgânicas, tem a capacidade de detectar elementos e sua composição isotópica, constituindo-se uma ferramenta de pesquisa importante na área geoquímica, paleoambiental, hidrológica, agrônômica e ambiental. Apresenta limites de detecção (L.D.) menores que outras técnicas, sendo uma ferramenta inovadora na análises de metais em água (GINÉ, 1999).

3.2 Coleta das amostras de água e sedimento

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de um balde em aço-inox de 10 L. Já as amostras de sedimento foram coletadas com uma “concha” coletora, desenvolvida no Laboratório de Ecologia Aplicada, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA. Devido a pouca profundidade do rio e estreita camada de sedimento, não foi possível a coleta utilizando-se draga de Eckman. O procedimento para coleta consistiu em mergulhar a concha até o fundo e coletar pequenas quantidades de sedimento em diversos pontos ao longo da seção transversal do rio. Retirou-se a concha da água e esperou-se o escoamento do excesso de água. Virando-se a concha, o sedimento foi colocado em saco duplo de polietileno, acondicionados em caixa de isopor com gelo até o transporte para o laboratório, aonde foram secos em estufa de circulação forçada, em temperatura de máxima 60°C.

3.3 Análises Físico-Químicas e Microbiológicas da Água

No momento da coleta foi determinado o pH e a temperatura nas amostras de água, determinadas com o uso do equipamento Thermo Orion/modelo Orion 21; e oxigênio dissolvido com o uso do Oxímetro MicroElectro de Array YSI/modelo 95-10FT.

Amostras para análises das propriedades físico-químicas (nitrogênio, fósforo, sólidos totais, fluoretos, turbidez e condutividade) e microbiológicas (coliformes totais e termotolerantes - *Escherichia coli*) foram separadas em recipientes específicos e mantidas refrigeradas no transporte para o laboratório, onde as análises foram realizadas.

As determinações de Nitrogênio total (CETESB, 1978d), Nitrogênio Amoniacal (CETESB, 1978b), Nitrato (CETESB, 1978c), P-total, P-solúvel, e PO_4^{3-} (CETESB, 1978a), Turbidez e sólidos totais (CETESB, 1978e) e Clorofila-a (NEDERLANDS NORMALISATIE INSTITUUT, 1981), foram realizadas nos laboratórios do SEMAE Piracicaba. As determinações de fluoretos foram feitas com auxílio de um fluorímetro, marca Thermo Orion/modelo 96-09.

Os coliformes totais e Termotolerantes (*Escherichia coli*) foram realizadas por este autor, no laboratório Bioagri Ambiental, utilizando metodologia STANDARD METHODS OF WATER AND WASTEWATER 9223 B – Enzyme Substrate Coliform Test.

3.4 Análise da granulometria do sedimento

O sedimento contido em recipientes plásticos foi seco em estufa de fluxo contínuo, a 40°C, e passados em peneira de malha de 2 mm. Pesou-se 40 g da amostra e adicionou-se 100 mL HMP (hexametafosfato de sódio) e 250 mL de água estilada. Após 16 horas em agitador de tombo, a amostra foi transferida para uma proveta (1 L) e com o auxílio de uma pisseta com água, teve seu volume completado para um litro. A amostra foi agitada, com o auxílio de uma telinha de alumínio, por um minuto. Em seguida, foram realizadas leituras com hidrômetro após 30'', 1', 90'' e 1440''. Um fator de correção da umidade foi utilizado, pesando-se 10 g de amostra e colocando em estufa de circulação forçada a 100°C por 24 horas. Os cálculos para determinação de areia, silte e argila estão descritos em Gee & Bauder (1986). Esta análise foi realizada no laboratório de Física dos Solos do CENA.

3.5 Determinação dos teores de carbono e nitrogênio no sedimento

Para a determinação do carbono e nitrogênio, as amostras de sedimento foram secas a 60°C, por 24 horas e posteriormente destorroadas e moídas finamente (<250 µm). As amostras de sedimento, contendo material orgânico foram queimadas em meio oxidante e os gases produzidos contendo C e N foram purificados e separados por cromatografia gasosa em equipamento denominado analisador elementar. Os compostos separados foram carreados a um espectrômetro de massas onde foi medida a sua concentração elementar de carbono (%C) e nitrogênio (%N) comparativamente a concentração de padrões. O teor de C e N é reportado em porcentagem em massa da amostra analisada (VICTORIA et al., 1992; 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% (Carbono) e 0,01% (Nitrogênio).

3.6 Determinação dos teores dissolvidos de metais na água

A determinação foi realizada nas coletas de set/2005; dez/2005; jun/2006 e set/2006. Cerca de 250 mL de amostras de água de cada ponto foram filtradas em campo através de sistema de filtração Sartorius com membranas da marca Schleicher & Schuell de porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$ e diâmetro de $47 \pm 0,5\ \text{mm}$ previamente descontaminados. Foram filtrados 250 mL de um branco de campo inicial e final (água mili-Q), para garantir a não contaminação por metais durante a filtração.

As membranas utilizadas foram descontaminadas deixando-as de molho em HCl 0,5 N por 24 horas. Utilizando uma pinça plástica, foram lavadas com água mili Q e deixadas em recipiente protegido de luz e com água mili Q até o momento da coleta. Após a filtração foram preservados com $3\ \text{mL L}^{-1}$ de HNO_3 1:1 e mantidos sobre refrigeração até o momento da análise (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA, 2005).

A única etapa realizada no laboratório foi a adição de HCL para que amostra tivesse uma concentração (v/v) de 1,25% deste ácido. Todas as amostras foram processadas em duplicata ou triplicata (APHA, 2005). As amostras de mar/2006 não foram coletadas para esta análise.

3.7 Determinação dos teores totais de metais na água

A determinação foi realizada nas coletas de set/2005; dez/2005; jun/2006 e set/2006. Foi coletado 1 litro de água em frascos de polietileno descontaminados e preservados com $3\ \text{mL L}^{-1}$ de HNO_3 1:1, sendo mantidos sobre refrigeração ($4\ \text{a}\ 8^\circ\text{C}$) até o momento do preparo das amostras para análise. As determinações foram realizadas em triplicata, sendo que não foi realizada a coleta de mar/2006 para esta determinação (APHA, 2005).

O procedimento utilizado para abertura das amostras é uma adaptação do método 200.8 USEPA (USEPA, 1994a). Inicialmente foram pipetados 25 mL das amostras em tubos digestores com ponteiros descontaminados. Adicionou-se então, 0,5 mL HNO_3 (1:1) 0,25 mL HCl (1:1). O bloco digestor foi ligado, e a temperatura das amostras controladas com termômetro para que não ultrapassasse 85°C . Após redução do volume a aproximadamente 5 mL, a amostra foi deixada sobre refluxo utilizando um dedo frio. As amostras foram transferidas para tubos falcon de 50 mL e completou-se o volume para 10 mL.

Por este método compostos organo-metálicos voláteis não são detectados. Portanto o Hg somente apresenta resultados confiáveis quando analisado pelo método direto ou após filtração. As seguintes interferências podem ocorrer através deste método:

- A Ag e o Sb são solúveis apenas com a presença de cloro. Ao contrário, há baixa recuperação. Por isso é recomendável um processo de digestão com HCL.
- O método de digestão total solubiliza apenas pequenas concentrações de bário em concentrações desconhecidas de sulfato.
- O Mo^{98} e o Se^{82} sofrem interferências isobáricas de elementos, corrigidas através do uso de outros isótopos do elemento interferente e a sua subtração.
- Interferência de íons poliatômicos como Kr^{82} , As, Se pode ser minimizada com o uso de argônio supra puro.

3.8 Determinação dos teores totais de metais no sedimento

No sedimento, as coletas analisadas foram as de jun/2006 e set/2006. Os sedimentos foram secos em estufa de circulação forçada, em temperatura de no máximo 60°C e peneirados em malha de 2 mm para retirar folhas e outros materiais. Foram então peneirados novamente, em malha de 0,5 meshes e moídos. A abertura das amostras para análise de metais totais no sedimento, foi realizada por sistema fechado utilizando o sistema microondas (Microwave Laboratory System, modelo HPR-1000/105 rotor, marca TC Plus-Milestone) segundo a metodologia USEPA (1994b). A fração residual composta principalmente de silicatos não foi digerida. O procedimento de preparo das amostras, seguiram o procedimento descrito abaixo, representados na Figura 9:

- Uma alíquota de 0,500 g do sedimento seco foi pesado dentro do frasco de PTFE do rotor do microondas;
- Foram adicionados 5 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl concentrado;
- Os tubos foram então lacrados e colocados no rotor do microondas, com um branco analítico (5 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl concentrado) a cada rodada de amostras;
- Todas as amostras foram diluídas para 50 mL e guardadas refrigeradas até o momento da análise.

Este processo de digestão utilizado pode ser considerado um preparo para detecção e quantificação de metais “pseudo-totais”, pois os metais retidos na matriz silicatada do sedimento não foram digeridos.

Figura 9a – Abertura das Bombas PTFE

Figura 9b – Pipetagem dos Ácidos

Figura 9c – Fechamento das Bombas PTFE

Figura 9d- Digestão no Forno de Microondas

Os detalhes do programa de microondas utilizados estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 – Programa de Funcionamento de Digestão do Sedimento no Forno Microondas

Tempo (t)	Temperatura(T1)	Pressão (P)	Energia (E)
1 – 00:01:00	100°C	25 bar	1000W
2 – 00:05:00	180°C	25 bar	1000W
3 – 00:09:00	180°C	25 bar	1000W
4 – 00:20:00			

3.9 Determinação dos teores trocáveis de metais no sedimento

Os teores trocáveis foram determinados no sedimento das coletas de set/2005; dez/2005; mar/2006; jun/2006 e set/2006. Para a fração dos metais trocáveis no sedimento, pesou-se 2,5 g de sedimento seco, em frascos plásticos novos de 100 mL, com tampa de rosca transparente e descontaminados. Em seguida adicionou-se 25 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e agitou-se por 12 horas. Após este período a amostra foi filtrada através de membranas de fibra de vidro de qualidade analítica (Marca: Framex 3893 faixa azul) com auxílio de funis descontaminados. O extrato foi então acondicionado refrigerado por no máximo três dias até o momento da análise por ICP-MS (ZAMBETTA, 2006).

3.10 Lavagem da vidraria utilizadas no preparo das amostras para determinação de metais

Para a determinação de metais tomou-se o cuidado de utilizar vidrarias e frascos de coleta descontaminados, os quais foram lavados com extran 2%, e enxaguados com água de torneira (5 vezes) e água deionizada (3 vezes) colocados de molho por 24 horas em HNO₃ (10%) e lavados com água mili Q (três vezes).

Os frascos de fluorocarbono (PTFE) do rotor de microonda utilizado na digestão das amostras de sedimento para determinação de metais totais, foram lavados em água de torneira e uma vez em ácido HNO₃. Para a descontaminação dos mesmos, utilizou-se um programa de limpeza (Tabela 9) realizado no próprio equipamento de microondas (Microwave Laboratory System, modelo HPR-1000/105 rotor, marca TC Plus-Milestone).

Uma segunda etapa de limpeza no microondas foi realizada para o vaso de sensor de pressão e temperatura quando o mesmo foi utilizado. Todos os frascos PTFE foram então enxaguados três vezes com água miliQ e secados em câmara de fluxo laminar.

3.11 Equipamento e reagentes utilizados na Análise de metais na água e no sedimento

A determinação de metais (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) nas amostras de água e sedimento foram realizadas pelo Espectrofotômetro de Massa com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca Agilent

7500ce, com sistema de reação octopolo (cela de reação), no 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). Empregou-se controles de qualidade com base no método oficial da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) com base no método 6020A (<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/6020a.pdf>) do Manual SW-846 (<http://www.epa.gov/SW-846/sw846.htm>) (ABREU et al., 2006).

Todos os ácidos utilizados (HNO_3 e HCl) usados na preservação, lavagem e digestão das amostras foram purificados por destilação no equipamento SubPUR/DuoPUR-Milestone de grau analítico e eram de qualidade suprapur-Merck. A água utilizada na preparação de todas as soluções de trabalho foi obtida através de um sistema de purificação Milli-Q (Gradiente, modelo A10) com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (ABREU et al., 2006).

Para preparo da amostras e quantificação por ICP-MS, foram usadas 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 (ABREU et al., 2006).

Foram estabelecidas curvas de calibração de 10, 100, 1000, 10.000 e 20.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ca, Fe, Mg e K; de 0,1; 0,5; 1,0; 10, 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ 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 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Hg. O método de quantificação apresentou limites de detecção (DL , $3\sigma_B$) e concentrações equivalente de fundo (BEC, concentração equivalente a zero de contagem) variando de 0,0003 a 0,897 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 0,001 a 1,555 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Os limites de detecção do método (LDM) definido como a concentração mínima do analito medida e declarada com 95% ou 99% de significância estatística de que a concentração do analito é maior que zero foi determinado preparando-se sete brancos de calibração adicionados de uma concentração aproximada de cinco vezes o LDM esperado, sendo escolhido foi o primeiro ponto da curva (USEPA, 1994a).

Os LDMs calculados variaram entre 0,002 a 20,077 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os metais totais e dissolvidos na água; 0,45 a 2.008 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os metais trocáveis no sedimento; e 0,9 a 4.015 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os metais totais no sedimento (Tabela 11).

Tabela 11 – Limites de detecção do método para cada matriz analisada (MDL x fator de diluição) em $\mu\text{g L}^{-1}$

Elemento	Metais totais na Água		Metais dissolvidos na água	Metais trocáveis no sedimento	Metais totais no sedimento
	Coleta 1 e 2	Coleta 4 e 5	Coleta 1, 2, 4 e 5	Coleta 1 a 5	Coleta 4 e 5
Be	0,031	0,013	0,031	3,1	6,3
Na*	0,006	0,002	0,006	0,63	1,3
Mg*	0,001	0,0002	0,001	0,06	0,13
Al*	0,00004	0,00001	0,00004	0,0036	0,007
K*	0,0020	0,008	0,0020	2,01	4,0
Ca*	0,005	0,001	0,005	0,49	0,98
V	0,016	0,006	0,016	1,6	3,2
Cr	0,019	0,008	0,019	1,9	3,8
Mn*	0,00001	0,000005	0,00001	0,001	0,003
Fe*	0,001	0,000225	0,001	0,06	0,11
Co	0,009	0,004	0,009	0,89	1,8
Ni	0,030	0,012	0,030	3,0	6,0
Cu	0,044	0,018	0,044	4,4	8,8
Zn	0,082	0,033	0,082	8,2	16,5
As	0,030	0,012	0,030	3,0	5,9
Se	0,044	0,018	0,044	4,4	8,8
Mo	0,012	0,005	0,012	1,2	2,4
Ag	0,013	0,005	0,013	1,3	2,6
Cd	0,019	0,008	0,019	1,9	3,8
Sb	0,011	0,004	0,011	1,1	2,1
Ba	0,028	0,011	0,028	2,8	5,5
Hg	0,126	0,050	0,126	13	25,1
Tl	0,009	0,004	0,009	0,88	1,8
Pb	0,021	0,009	0,021	2,1	4,3
Th	0,005	0,002	0,005	0,45	0,9
U	0,013	0,005	0,013	1,3	2,5

* Em mg L^{-1}

3.12 Verificação da qualidade analítica nas análises de metais por ICP-MS

Para garantia da qualidade, todas as amostras foram realizadas em triplicata, utilizando-se também brancos de campo e de laboratório. Para avaliação da recuperação analítica, a adição de padrões dos analitos com concentrações conhecidas (spikes) foi preparado e analisado como uma amostra. O objetivo foi avaliar se a metodologia está sobre controle, permitindo que outro laboratório seja capaz de realizar medições seguras e exatas. Os resultados obtidos devem estar entre 85-115% para os spikes em brancos e entre 70-130% para os spikes em amostras. Fora dessa

faixa é necessário identificar as possíveis causas (USEPA, 1994a; INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO, 2003).

Spikes em brancos e na matriz da amostra foram preparados adicionando-se solução estoque Environmental Spike mix: Part #5183-4687 Agilent. A solução foi diluída para que as amostras recuperadas apresentassem uma concentração final de $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn, V e $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe, K, Ca, Na, Mg. O preparo e análise destes spikes foram realizados em triplicata e processadas simultaneamente com as amostras.

3.13 Análise estatística multivariada

Os métodos estatísticos multivariados consideram as amostras e as variáveis em seu conjunto, permitindo extrair informações complementares que a análise univariada não consegue evidenciar. Um dos objetivos da utilização da análise multivariada é reduzir a representação dimensional dos dados, organizando-os em uma estrutura que facilita a visualização de todo o conjunto de dados. As duas técnicas de análise multivariada mais conhecidas são, a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) e a Análise de Componentes Principais (PCA).

A HCA utilizada neste estudo, foi usada para classificar os pontos de coleta, pelos valores de um conjunto de variáveis, dentro de um grupo. Com este método, os pontos de coleta foram agrupados, de acordo com suas similaridades em relação aos valores das variáveis medidas. Os resultados foram apresentados na forma de dendrograma, permitindo a visualização das distâncias entre os objetos ou variáveis. Neste diagrama, a escala variou de zero (amostras similares) a 3,5 (amostras sem similaridades).

A PCA também utilizada, é uma técnica de análise multivariada baseada nas combinações lineares das variáveis originais. O novo conjunto de variáveis, denominadas componentes principais, são ortogonais entre si e, portanto, não correlacionadas. As primeiras componentes principais explicam a maior parte da variância total contida no conjunto de dados e podem ser usadas para representá-lo. Neste trabalho, a PCA foi utilizada para identificar as variáveis mais importantes na qualidade dos pontos de coleta analisados e avaliar se o IQA representa adequadamente a qualidade do rio Corumbataí (MOURA *et al.*, 2006).

A análise estatística dos dados, foi realizada através do programa Statistical Analysis System - SAS (SAS Institute Inc., 2006) para a HCA, e o programa R Development Core Team R 2.6.2 (2008) para realizar a análise de correlação de Kendall e PCA.

Os resultados de metais obtidos, foram avaliados pelo Shapiro-Wilk *normality* test do programa estatístico R Development Core Team R 2.6.2 (2008), e verificou-se que os dados não apresentam distribuição normal, utilizando a correlação de Kendall ($p < 0,05$) na discussão dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades físicas, químicas e microbiológicas nas amostras de água

Os resultados das análises realizadas no momento da coleta (pH, temperatura, OD, condutividade); a concentração da DBO, sólidos totais, fluoretos, turbidez, Clorofila-a; e a contagem de coliformes termotolerantes (*Escherichia Coli*) estão na Tabela 12. Os resultados de nitrogênio total (N total), amônia (NH₃), nitrato (NO₃), fósforo total (P total), fósforo solúvel (P solúvel), fosfato (PO₄³⁻) estão na Tabela 13. Todas estas variáveis, principalmente OD, DBO, P total e os coliformes termotolerantes (*E. coli*), influenciaram na qualidade do rio ao longo do curso do rio Corumbataí.

O pH medido variou entre 4,4 a 7,6, sendo que o pH mais baixo ocorreu em set/2005. A temperatura e o OD, variaram de 14 a 27°C e de 3,8 a 10 mg L⁻¹, respectivamente. Variações normais da temperatura, de acordo com a estação, foram observadas. O rio apresentou uma boa oxigenação nos pontos de AM (1) à RM (5). No entanto, diminuiu sua concentração nos pontos RJ (6), Rio Claro à Jusante e PI (7), em Piracicaba no período amostrado. Os valores de DBO variou entre, 1,4 a 18,6 mg L⁻¹; e a contagem de *E. Coli*, de 33 a >242.000 NMP 100 mL⁻¹, e foram mais altos no período chuvoso, em dez/2005 e mar/2006, exceto para os pontos RJ (6) e PI (7), que apresentaram os maiores valores em set/2006. Os valores de sólidos totais, 14 a 466 mg L⁻¹; e turbidez, 1,6 a 166 mg L⁻¹, variaram de acordo com o período amostrado sendo maior no início do período chuvoso, exceto pelos pontos RJ (6) e PI (7).

As variáveis clorofila-a e fluoretos, apresentaram valores entre 0,5 a 42 µg L⁻¹ e 0,08 a 0,47 mg L⁻¹. Os maiores valores de clorofila ocorreram em set/2005 e no ponto RJ (6) em set/2006. E os maiores valores de fluoretos, ocorreram em set/2005 e em set/2006. O P total, P solúvel e o PO₄³⁻, variou de 0,01 a 0,64 mg L⁻¹; 0 a 0,28 mg L⁻¹; 0,01 a 0,86 mg L⁻¹, respectivamente. Os valores de N total, NH₃ e NO₃, foram de 0,7 a 6,6 mg L⁻¹; 0,2 a 3,4 mg L⁻¹; 0,3 a 1,7 mg L⁻¹, respectivamente.

Em todo o período amostrado, os pontos RJ (6) e PI (7), na região da cidade de Rio Claro e Piracicaba, apresentaram os mais valores, justificando-se por ser uma região industrializada e por receber efluentes domésticos da cidade de Rio Claro. Além disso, a média de chuvas de 0,2, em set/2005; 44,1, em dez/2005; 42,4, em mar/2006; 0, em jun/2006; e 25,5 mm, em set/2006, influenciaram no resultado das variáveis.

Tabela 12 – Resultados das variáveis pH, condutividade, OD, temperatura, DBO, *E. coli*, sólidos totais, turbidez, clorofila-a, fluoretos na água do rio Corumbataí no período de estudo

(continua)

Ponto de coleta	pH	Condutividade	OD (mg L⁻¹)	Temperatura (°C)	DBO (mg L⁻¹)	<i>E. coli</i> (NMP 100 mL⁻¹)	Sólidos Totais (mg L⁻¹)	Turbidez (NTU)	Clorofila a (µg L⁻¹)	Fluoretos (mg L⁻¹)
set/2005										
AM (1)*	6,7	31	8,7	18,8	1,7	1,1 x 10 ³	28	15	11,16	0,150
AJ (2)*	7,6	37	9,0	18,9	1,9	< 1 x 10 ²	14	7,0	6,2	0,140
CM (3)*	7,2	40	8,7	19,1	1,5	9,2 x 10 ²	28	8,0	6,7	0,140
CJ (4)*	7,2	46	9,0	20,4	1,9	1,4 x 10 ³	15	34	12,94	0,150
RM (5)*	7,5	51	9,0	20,6	1,7	4,5 x 10 ³	35	14	11,6	0,150
RJ (6)*	7,3	228	5,9	22,7	7,7	1,1 x 10 ⁵	207	17	2,7	0,250
PI (7)*	6,8	217	4,6	23,4	5,9	5,2 x 10 ⁴	21	17	10,26	0,260
dez/2005										
AM (1)*	6,1	24	9,0	21,5	**	2,3 x 10 ³	40	8,5	1,3	0,080
AJ (2)*	4,4	35	9,1	21,6	**	2,4 x 10 ³	41	11	5,4	0,080
CM (3)*	5,3	29	9,0	22,5	**	1,5 x 10 ³	43	14	3,6	0,080
CJ (4)*	6,3	34	8,7	23,3	**	2,2 x 10 ³	63	44	7,6	0,080
RM (5)*	6,3	40	8,2	23,7	**	5,9 x 10 ³	54	21	4,0	0,080
RJ (6)*	6,8	216	6,2	24,1	**	1,6 x 10 ⁴	96	44	3,6	0,150
PI (7)*	6,4	130	5,5	24,5	**	5,5 x 10 ⁴	62	51	2,2	0,140
mar/2006										
AM (1)*	6,5	39	8,0	23,5	6,3	2,5 x 10 ²	17	16	3,6	0,140
AJ (2)*	6,6	45	8,5	23,9	7,1	6,2 x 10 ³	17	17	3,6	0,110
CM (3)*	6,0	47	7,5	25,0	3,5	6,1 x 10 ²	23	25	5,0	0,100
CJ (4)*	6,2	53	7,6	26,3	4,1	1,2 x 10 ³	42	45	3,1	0,100
RM (5)*	7,3	83	7,4	25,8	6,7	2,4 x 10 ³	72	53	5,4	0,100
RJ (6)*	7,4	165	6,1	26,6	12,3	2,0 x 10 ⁵	175	135	4,5	0,150
PI (7)*	7,0	190	6,5	27,2	8,7	3,3 x 10 ⁴	185	166	5,6	0,170

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

** Determinação não realizada

Tabela 12 – Resultados das variáveis pH, condutividade, OD, temperatura, DBO, *E. coli*, sólidos totais, turbidez, clorofila-a, fluoretos na água do rio Corumbataí no período estudo

(conclusão)

Ponto de coleta	pH	Condutividade	OD (mg L⁻¹)	Temperatura (°C)	DBO (mg L⁻¹)	<i>E. coli</i> (NMP 100 mL⁻¹)	Sólidos Totais (mg L⁻¹)	Turbidez (NTU)	Clorofila a (µg L⁻¹)	Fluoretos (mg L⁻¹)
jun/2006										
AM (1)*	6,3	25	9,5	14,7	1,9	1,0 x 10 ²	16	8,1	7,1	0,130
AJ (2)*	7,2	38	9,3	17,8	4,1	1,2 x 10 ³	26	2,3	1,8	0,120
CM (3)*	6,4	29	10,0	16,5	2,8	1,8 x 10 ³	33	1,6	4,5	0,130
CJ (4)*	6,3	35	9,8	16,8	1,5	6,3 x 10 ²	23	1,9	6,3	0,120
RM (5)*	6,5	40	9,2	17,8	1,5	3,5 x 10 ³	32	3,1	4,9	0,120
RJ (6)*	6,8	240	7,1	19,0	9,3	7,5 x 10 ³	128	1,8	1,3	0,160
PI (7)*	6,7	179	7,4	19,0	8,5	3,6 x 10 ⁴	112	4,2	0,450	0,170
set/2006										
AM (1)*	6,5	27	9,2	19,0	1,5	9,7 x 10 ²	128	9,5	2,7	0,380
AJ (2)*	6,2	32	9,0	19,2	3,2	2,8 x 10 ³	142	12	4,5	0,370
CM (3)*	6,3	36	8,9	20,2	5,5	1,5 x 10 ⁴	142	12	4,0	0,400
CJ (4)*	6,3	37	8,7	20,6	3,5	3,8 x 10 ³	193	20	6,7	0,430
RM (5)*	6,5	39	8,4	21,5	2,4	2,5 x 10 ³	134	10	5,8	0,360
RJ (6)*	6,5	186	3,8	20,9	18,0	1,7 x 10 ⁵	466	110	42,41	0,470
PI (7)*	6,4	181	3,9	22,8	18,7	4,1 x 10 ⁴	192	8,0	7,6	0,450

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

Tabela 13 – Resultados das variáveis P total, P solúvel, PO_4^{3-} , N total, NH_3 , na água do rio Corumbataí no período de estudo

(continua)

<i>Ponto de coleta</i>	Fósforo (P)			Nitrogênio (N)		
	<i>P total (mg L⁻¹)</i>	<i>P Solúvel (mg L⁻¹)</i>	<i>PO₄³⁻ (mg L⁻¹)</i>	<i>N total (mg L⁻¹)</i>	<i>NH₃ (mg L⁻¹)</i>	<i>NO₃ (mg L⁻¹)</i>
set/2005						
AM (1)*	0,02	0,01	0,03	0,89	0,55	0,64
AJ (2)*	0,26	0,02	0,07	0,87	0,30	0,53
CM (3)*	0,03	0,03	0,10	0,73	0,28	0,38
CJ (4)*	0,04	0,04	0,13	1,02	0,37	0,58
RM (5)*	0,05	0,04	0,14	0,78	0,24	0,59
RJ (6)*	0,16	0,14	0,43	4,38	2,55	0,63
PI (7)*	0,09	0,07	0,22	2,24	1,08	1,10
dez/2005						
AM (1)*	0,03	0,02	0,06	0,97	0,46	0,49
AJ (2)*	0,07	0,01	0,01	0,79	0,27	0,47
CM (3)*	0,04	0,02	0,02	0,85	0,31	0,56
CJ (4)*	0,10	0,03	0,03	0,86	0,25	0,53
RM (5)*	0,08	0,03	0,03	0,88	0,37	0,49
RJ (6)*	0,26	0,12	0,12	2,55	1,72	0,73
PI (7)*	0,23	0,12	0,12	1,64	0,44	1,10
mar/2006						
AM (1)*	0,01	0,01	0,02	1,16	0,62	0,54
AJ (2)*	0,02	0,01	0,02	0,97	0,27	0,67
CM (3)*	0,03	0,01	0,02	1,38	0,54	0,68
CJ (4)*	0,07	0,01	0,04	1,21	0,47	0,60
RM (5)*	0,08	0,01	0,04	1,52	0,64	0,54
RJ (6)*	0,20	0,10	0,31	1,50	0,41	0,64
PI (7)*	0,20	0,09	0,29	1,38	0,64	0,67

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

Tabela 13 – Resultados das variáveis P total, P solúvel, PO_4^{3-} , N total, NH_3 , na água do rio Corumbataí no período de estudo.
(conclusão)

Ponto de coleta	Fósforo (P)			Nitrogênio (N)		
	P total (mg L⁻¹)	P Solúvel (mg L⁻¹)	PO₄³⁻ (mg L⁻¹)	N total (mg L⁻¹)	NH₃ (mg L⁻¹)	NO₃ (mg L⁻¹)
jun/2006						
AM (1)*	0,07	0,04	0,11	0,86	0,31	0,53
AJ (2)*	0,08	0,01	0,04	0,95	0,43	0,48
CM (3)*	0,09	0,01	0,03	1,10	0,39	0,52
CJ (4)*	0,09	0,02	0,06	0,96	0,22	0,74
RM (5)*	0,10	0,02	0,05	1,25	0,32	1,09
RJ (6)*	0,49	0,28	0,86	3,43	2,20	0,68
PI (7)*	0,29	0,11	0,32	2,57	0,56	1,42
set/2006						
AM (1)*	0,12	0,02	0,06	1,26	0,64	0,56
AJ (2)*	0,18	0,04	0,12	1,35	0,55	0,78
CM (3)*	0,18	0,03	0,09	1,68	0,61	1,07
CJ (4)*	0,18	0,04	0,12	1,87	0,61	1,21
RM (5)*	0,24	0,12	0,36	1,67	0,43	1,29
RJ (6)*	0,64	0,13	0,39	6,64	3,41	0,84
PI (7)*	0,48	0,12	0,36	3,06	1,27	1,77

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

4.2 Teores totais e dissolvidos de metais na água

A Figura 10 mostra graficamente os teores totais e dissolvidos de metais presentes na água do rio Corumbataí no período de estudo.

Figura 10 – Gráfico dos teores totais e dissolvidos de metais na água do rio Corumbataí nas coletas de set/2005, dez/2005, jun/2006 e set/2006

O Ca, Na, K, Mg total, apresentou teores de 0,93 a 9,0 mg L⁻¹ para o Ca; 0,5 a 20 mg L⁻¹ para o Na; 0,9 a 3,8 mg L⁻¹ para o K; 0,57 a 5,4 mg L⁻¹ para o Mg. A seguinte ordem decrescente de concentração na água foi encontrada com os valores medianos: Ca > Na > K > Mg. Bortoletto (1999), analisando a alteração e erosão química na bacia do rio Corumbataí, constatou que Na > Ca > Mg > K na água, diferentemente dos resultados obtidos no presente estudo.

Verifica-se que os teores de Ca, Na, K, Mg, não apresentam concentrações tão altas, quanto às encontradas em uma região industrializada no Rio Aire (NEAL et al., 2000), com concentração média dissolvida destes elementos de 42 mg L⁻¹ para o Ca, 56 mg L⁻¹ para o Na, 7,7 mg L⁻¹ para o K e 10,8 mg L⁻¹ para o Mg.

Na Bacia do rio Corumbataí, o Ca é constituinte básico do mineral dolomita [CaMg(CO₃)₂], presente nas formações Tatuí e Irati, nos depósitos calcáreos (calcita e outros carbonatos) do baixo curso do rio, fonte de produção de cal anidro (CaO) e também, de pó calcáreo para uso agrícola. Neste mineral, o Mg também está presente. A dolomita, calcita e outros carbonatos, juntamente com, o esgoto doméstico e despejos industriais, podem contribuir para o aumento de Ca, na região do rio Corumbataí (SALATI, 1996).

O Na é uma dos metais mais abundante na bacia, conforme Bortoletto (1999), pois tem uma contribuição dos aportes atmosféricos e antropogênicos de NaCl. Além disso, o Na é originado facilmente da dissolução da albita, mineral primário comum da formação Itararé e

Corumbataí. Após sofrer erosão química, a albita transforma-se em caulinita, mineral secundário, e o Na é liberado para o ambiente e transportado para o rio.

O Mg também é constituinte do mineral dolomita, principal fonte do Mg presente na água. O Ca é liberado junto com o Mg na dissolução deste carbonato, o que justifica a correlação entre os teores de Mg e Ca ($r=0,8783$) no rio Corumbataí. O K é constituinte do mineral microclina (KAlSi_3O_8), presente na formação Itararé e do mineral illita, presente na formação Itararé, Irati, Corumbataí e Botucatu.

O Fe e o Al total, apresentou teores entre 0,15 a 5,5 mg L^{-1} e 0,75 a 5,6 mg L^{-1} , respectivamente. Estes dois elementos, apresentaram aumento na concentração, no ponto RM (3), em jun/2006, em relação aos pontos localizados à montante. Este ponto, RM (3) é próximo a uma extração de areia e localizado a jusante da cidade de Corumbataí. O Fe apresentou um pequeno aumento no ponto AM (1), em set/2005 e jun/2006 em relação às concentrações encontradas no ponto AM (1) de outras coletas.

O Al e o Fe são elementos que se ligam a outros metais e servem de transporte ou meio de deposição no sedimento. O teor de Al total apresentou correlação $>0,4$ ($p<0,05$) com os teores de Be, V, Cr, Cu, Co, Fe, Ni, Th, U. O Fe total apresentou correlação $>0,4$ ($p<0,05$) com o Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Sb, Th e U.

A toxicidade do Al à organismos aquáticos, como a *Daphnia magna*, é detectada em ambientes com elevada concentração de Al ($>0,320 \text{ mg L}^{-1}$) e baixo pH ($<5,0$), afetando o funcionamento de sistemas bioquímicos do organismo. Outro organismo que apresenta efeitos crônicos, devido o teor de Al, é a *Hyalella azteca*. Teores de Al entre 0,25 e 0,40 mg L^{-1} , em pH 4,8 aumentaram significativamente a mortalidade deste organismo, quando comparada com a referência de 0,05 mg L^{-1} . O ponto AJ (2), em dez/2005, apresentou pH 4,4 e concentração de Al total de 0,350 mg L^{-1} , situação semelhante a citada por Santos (2003).

O Mn total apresentou teores entre 0,03 a 0,2 mg L^{-1} . O Mn se liga a metais e pode formar óxidos. Neste trabalho, apresentou correlação com o V, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, K, Mo, Sb e U entre 0,4 e 0,6 ($p<0,05$). Os valores de Mn total, variou pouco entre as coletas, sendo que o ponto RJ (6), em set/2006, apresentou teores totais de 0,2 mg L^{-1} , maior concentração entre todos os pontos, o que pode estar relacionado ao material particulado ressuspensionado do sedimento do rio, ou oriundo dos arredores trazidos no início das chuvas. Segundo a CETESB, as concentrações de Mn total em águas superficiais naturais, raramente atingem 1,0 mg L^{-1} . Normalmente, este elemento

está presente em quantidades de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ou menos. Sua presença excessiva pode causar efeitos no sabor, tingimento de instalações sanitárias e aparecimento de manchas nas roupas lavadas (CETESB, 2008f).

A forma Mn (II), ligada a carbonatos, em ambientes com pH entre 4 a 7, é a que predomina na água, sendo esta espécie do metal, pouco solúvel em água. No entanto, no presente estudo, o rio Corumbataí apresentou uma porcentagem dissolvida média de 60% (BROWN et al., 1998; MARTINS, 2003).

O Zn total apresentou teores entre $0,73$ a $56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Estudos realizados por Bryan e Langston (1992) mostraram que, concentrações de Zn a partir de $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ na água, interferem nas taxas de fixação de carbono em populações naturais de fitoplâncton, diminuindo a população. Além disso, constataram que o crescimento de cultura de diatomáceas, é inibido em concentrações de Zn de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Observou-se que no rio Corumbataí, valores acima de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn total foram encontrados. Sendo estes pontos: o ponto RJ (6), em set/2005, com $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; o ponto AJ (2), em dez/2005, com $46 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; e o ponto RJ (6), em set/2006, com $56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

O Cu e o Ni total apresentaram teores variando de $0,06$ a $9,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; e $0,16$ a $3,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As maiores concentrações, foram encontradas no ponto RM (5), em set/2006, sendo as concentrações encontradas de $9,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, para o Cu e o Ni. No ponto AJ (2) e CM (3), em dez/2005, apresentaram concentrações $> 1,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e pH $< 5,5$. Estas condições, segundo Pedrozo (2003) pode levar a efeitos tóxicos significativos a diatomáceas, invertebrados sensíveis e peixes.

O Be, V, Co, Cr, Tl, Th e U, apresentou teores totais na água variando entre $0,017$ a $0,185 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,74$ a $13 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,33$ a $2,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,05$ a $5,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,009$ a $0,06 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,03$ a $0,91 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,007$ a $0,38 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Todos estes elementos, apresentaram um pequeno aumento na concentração do ponto CJ (4), em relação os pontos à montante, exceto na coleta de jun/2006. Neste ponto, processos de galvanoplastia, utiliza o Cr e o Ni como parte do processo. A correlação entre eles ($r = 0,6508$) na água do rio Corumbataí, podendo indicar fontes advindas destas indústrias de galvanoplastias.

O Hg e Pb total na água, apresentou teores entre $0,007$ a $0,70 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,02$ a $6,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, sendo que a maior concentração para o Pb, foi de $6,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto RJ (6), em set/2006. O Ba, As, Se, Mo, Ag, Sb, Cd, total apresentou teores entre 38 a $94 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,06$ a $4,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,02$ a $0,53 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,006$ a $0,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,011$ a $0,30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,009$ a $0,22 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $0,03$ a $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

L^{-1} . Os teor máximo de As na água do rio Corumbataí são menores, quando comparados à valores encontrados por Rosa (1999), no Vale do Ribeira-SP, com teores máximos de $8,1 \mu g L^{-1}$, no ano de 1998. Já o teor máximo de Ba no rio Corumbataí, de $94 \mu g L^{-1}$, são maiores no rio Corumbataí do que no Vale do Ribeira-SP, com $30 \mu g L^{-1}$.

O método de quantificação dos teores de metais na água por ICP-MS, é bastante sensível, com baixos L.D.M para os elementos determinados. A variação da concentração dos metais ao longo dos pontos de coleta no rio Corumbataí, é percebida facilmente nos gráficos da Figura 10, mesmo com os teores totais e dissolvidos de metais na faixa de $ng L^{-1}$. Exemplo disso, é o aumento dos teores de metais como o Mo, Sb, Pb, Tl, Th e U total, no ponto RJ (6), em set/2006, ponto localizado em uma região impactada por efluentes domésticos, e provavelmente por efluentes industriais clandestinos e com tratamento precário.

Comparando-se os teores de metais dissolvidos em relação aos teores totais, foi calculada uma porcentagem média dissolvida, independente dos pontos de coleta e época de coleta. A partir desta porcentagem média, podemos observar os elementos que estão potencialmente mais disponíveis para os organismos aquáticos (Tabela 14)

Tabela 14 – Porcentagem dos teores dissolvidos dos elementos em relação aos teores totais na água do rio Corumbataí

Metal	Porcentagem média dissolvida na água	Metal	Porcentagem média dissolvida na água
Ca	100,0	Mn	60,0
K	100,0	As	48,8
Mg	100,0	Ni	39,8
Na	100,0	Ag	38,7
Cr	87,0	Co	35,0
Sb	85,7	Zn	32,4
Be	85,1	Cd	28,1
Ba	75,8	Fe	16,6
Pb	71,5	V	12,2
U	61,8	Cu	11,2
Mn	60,0	Al	5,8

O Cr apresentou uma porcentagem dissolvida de 87% em relação ao teor total. Os pontos AM (1), AJ (2), CM(3) e PI (7) apresentaram até 100% de seus teores dissolvidos. Esta constatação é importante, pois o cromo dissolvido, cromo (VI) é a forma mais tóxica do cromo (ATSDR, 2000).

4.2.1 Correlação entre Sólidos Totais e os teores de metais totais na água

Os Sólidos Totais podem demonstrar prováveis fontes de metais, devido à erosão e lixiviação do solo. Ao realizar a correlação entre os elementos químicos totais na água e os resultados de Sólidos totais (Figura 11, 12 e 13), verifica-se correlação de 0,4963 para o K, 0,4825 para o Pb, 0,4127 para o Sb, 0,3692 para o Cr, 0,3586 para o Mg, 0,3533 para o V, 0,3267 para U, 0,3267 para o Mn, 0,2683 para o Fe, 0,3426 para o Ca, 0,2470 para o Al. Estes elementos são constituintes naturais do solo (BORTOLETO, 1999) e além disso, V e Sb são também pigmentos usados nas indústrias cerâmicas (MOURA, 2006). A correlação de Pearson e Spearman estão descritas na Figura 11, 12 e 13, mas não foram consideradas neste estudo.

Sabe-se, que o P e o N estão presentes principalmente em fertilizantes, e conforme a Figura 13, demonstram correlação com os sólidos totais de 0,4558 e 0,4936, respectivamente. Em relação a outros pontos analisados, houve um aumento dos teores de P e N na região do Baixo Corumbataí, pontos RJ (6) e PI (PI), na região de Rio Claro e Piracicaba. Este aumento pode constituir erosão de áreas agrícolas.

Figura 11– Correlação ($p < 0,05$) entre Sólidos Totais e V, U, Mn, Mg total na água

Figura 12 – Correlação ($p < 0,05$) entre Sólidos Totais e K, Fe, Cr, Ca total na água

Figura 13 – Correlação ($p < 0,05$) entre Sólidos Totais e Al, N, P total na água

4.3 Classificação das águas do rio Corumbataí segundo a legislação Conama 357/05

Ao comparar os resultados das variáveis físicas, químicas e microbiológicas, mencionadas na Tabela 15, em set/2005, dez/2005, mar/2006, jun/2006 e set/2006, com os valores máximos permitidos (V.M.P.) da legislação brasileira, Conama 357 (BRASIL, 2005), que estabelece os

limites para classificação das águas doce em I, II, III e IV, observou-se que as variáveis fósforo total, turbidez, pH, OD, clorofila a, coliformes termotolerantes (*E. coli*), DBO, classificaram alguns pontos, como classe 3 ou 4, em pelos menos uma das coletas, em contraste a classificação do rio Corumbataí como classe 2, com base no relatório anual da qualidade das águas interiores do estado de São Paulo, realizado em 2005 (CETESB, 2008c).

Na sub-bacia do rio Corumbataí, a região mais comprometida, localiza-se a jusante de Rio Claro, ponto RJ (6), após receber os efluentes da cidade e do afluente Ribeirão Claro; e em Piracicaba, ponto PI (7). Apenas 30 a 35% do efluente doméstico desta região é tratado atualmente, o que pode ser comprovado pela quantidade de *Escherichia coli* encontrada e a baixa concentração de OD (CETESB 2008c; CETESB, 2008e). No Alto Corumbataí, números elevados de *E. coli* também foram encontrados, o que demonstra o descarte de efluentes domésticos sem tratamento prévio no rio.

O fósforo total e a DBO encontrada no rio Corumbataí, no período de estudo classificou o rio como classe 4, principalmente na região da cidade de Rio Claro e Piracicaba, o que pode ter relação com a lixiviação de fertilizantes do solo, e devido ao uso nas plantações de cana-de-açúcar desta região (VALENTE, 2001). Além disso, a potencial carga de DBO, ocasionada pelo uso da vinhaça na agricultura, para o rio Corumbataí, pode ser outro fator importante, ainda não apresentado em nenhum relatório da CETESB.

Estudos realizados por Salati (1996) no rio Corumbataí apresentaram teores de Mn, OD, turbidez, nitrogênio amoniacal que classificaram o rio como classe 3. Neste mesmo trabalho, foi observado que a taxa de depuração do rio foi alta em torno de 89,1% principalmente no inverno, enquanto que Palma-Silva (1999) observou uma taxa de autodepuração que chegava a 70% nesta estação.

Em 2003 e 2004, Jardim (2004) analisou os mesmos sete pontos de coleta, ao longo do rio Corumbataí (Analândia montante e jusante, Corumbataí montante e jusante, Rio Claro montante e jusante, e Piracicaba). A turbidez, DBO, coliformes termotolerantes (*E. coli*) e teores de fósforo, também apresentaram valores acima dos limites estabelecidos na Resolução Conama 20/86, para rios classe 3, atual legislação na época.

Tabela 15 – Classificação da água do rio Corumbataí em classe I, II, III e IV, comparando-se os valores das variáveis obtidas no período de estudo e a legislação Conama 357 (BRASIL, 2005)

Ponto de coleta	OD	DBO	E. coli	P total	NH₃	Sólidos Totais	Turbidez	Clorofila-a	Fluoretos
set/05									
AM (1)*	I	I	III	I	II	II	I	II	II
AJ (2)*	I	I	I	II	II	II	I	I	II
CM (3)*	I	I	II	II	II	II	I	I	II
CJ (4)*	I	I	IV	II	II	II	I	II	II
RM (5)*	I	I	IV	II	II	II	I	II	II
RJ (6)*	II	III	IV	IV	II	II	I	I	II
PI (7)*	II	III	IV	III	II	II	I	II	II
dez/05									
AM (1)*	I	*	IV	II	II	II	I	I	II
AJ (2)*	I	*	IV	II	II	II	I	I	II
CM (3)*	I	*	IV	I	II	II	I	I	II
CJ (4)*	I	*	IV	III	II	II	II	I	II
RM (5)*	I	*	IV	III	II	II	II	I	II
RJ (6)*	II	*	IV	IV	II	II	IV	I	II
PI (7)*	II	*	IV	IV	II	II	IV	I	II
mar/06									
AM (1)*	I	III	III	I	II	II	I	I	II
AJ (2)*	I	III	IV	I	II	II	I	I	II
CM (3)*	I	III	IV	II	II	II	I	I	II
CJ (4)*	I	III	IV	III	II	II	I	I	II
RM (5)*	I	III	IV	III	II	II	I	I	II
RJ (6)*	I	III	IV	IV	II	II	I	I	II
PI (7)*	I	III	IV	IV	II	II	I	I	II
jun/06									
AM (1)*	I	II	I	III	II	II	I	I	II
AJ (2)*	I	II	IV	III	II	II	I	I	II
CM (3)*	I	II	IV	III	II	II	I	I	II
CJ (4)*	I	II	II	III	II	II	I	I	II
RM (5)*	I	II	IV	IV	II	II	I	I	II
RJ (6)*	I	III	IV	IV	II	II	I	I	II
PI (7)*	I	III	IV	IV	II	II	I	I	II
set/06									
AM (1)*	I	II	II	I	II	II	I	I	II
AJ (2)*	I	II	IV	I	II	II	I	I	II
CM (3)*	I	III	IV	I	II	II	I	I	II
CJ (4)*	I	II	IV	I	II	II	I	I	II
RM (5)*	I	II	IV	IV	II	II	I	I	II
RJ (6)*	IV	IV	IV	IV	II	II	IV	III	II
PI (7)*	IV	IV	IV	IV	II	II	I	I	II

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

Em relação aos metais, ao analisarmos os valores mínimos e máximos (Tabela 16), somente alguns pontos de coleta estão acima do estabelecido pela legislação Conama 357 (BRASIL, 2005) para rios classe 2.

Tabela 16 – Resultados mínimos e máximos dos teores de metais obtidos na água do rio Corumbataí e comparação com os VMPs⁽¹⁾ para rios Classe 2

Metal	rio Corumbataí				VMPs ⁽¹⁾ para rio classe 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)*
	Mínimo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto e Coleta	Máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ponto e Coleta	
Be	N.D.**	CM, em set/2005	0,18	RJ, em set/2006	40
Na ⁽³⁾	0,55	PI, em jun/2006	20	RJ, em jun/2006	— ⁽²⁾
Mg ⁽³⁾	0,57	AM, em jun/2006	5,4	RJ, em dez/2005	— ⁽²⁾
Al ^{dissolvido}	N.D.**	Muitos pontos	199 ⁽⁴⁾	AJ, em set/2006	100
K ⁽³⁾	0,93	PI, em jun/2006	3,8	PI, em set/2005	— ⁽²⁾
Ca ⁽³⁾	0,99	AM, em jun/2006	9,0	RJ, em set/2006	— ⁽²⁾
Mn	31	CM,CJ, em jun/2006	198 ⁽⁴⁾	RJ, em dez/2005	100
Fe ^{dissolvido}	40	CJ, em jun/2006	683 ⁽⁴⁾	CM, em set/2005	300
V	0,74	AJ, em set/2005	13	RJ, em set/2006	100
Cr	N.D.**	AJ, em jun/2006	5,1	RJ, em set/2006	50
Co	0,33	CJ, em jun/2006	2,1	RJ, em set/2006	50
Ni	N.D.**	CM, em jun/2006	3,7	RJ, em set/2006	25
Cu ^{dissolvido}	0,04	Muitos pontos	8,1	AJ, em set/2006	9
	N.D.**	AM,RJ,PI, em dez/2005	56	RJ, em set/2006	180
Zn	N.D.**	AJ,CM,CJ, em dez/2005	4,5	RJ, em set/2005	10
As	N.D.**	AM, em jun/2006 AJ, em set/2006	0,53	PI, em jun/2006	10
Se	N.D.**	AM,CM, em jun/2006	0,56	AM, em set/2005	— ⁽²⁾
Mo	N.D.**	AM-RM, em jun/2006	0,30	RM, jun/2006	10
Ag	N.D.**	AM, em jun/2006	1,0 ⁽⁴⁾	AJ, em jun/2006	1
Cd	N.D.**	CM, em jun/2006	0,22	RJ, em set/2006	5
Sb	38	AJ, em jun/2006	94	CJ, em set/2005	700
Hg	0,07	AM, em jun/2006	0,70 ⁽⁴⁾	PI, em set/2006	0,2
Tl	0,01	CM, em jun/2006	0,06	RJ, em set/2006	— ⁽²⁾
Pb	N.D.**	AM, em jun/2006	6,6	RJ, em set/2006	10
Th	0,02	AJ, em jun/2006	0,91	RJ, em set/2006	— ⁽²⁾
U	0,01	CM, em jun/2006	0,39	RJ, em set/2006	20

⁽¹⁾ VMP: Valor máximo permitido

⁽²⁾ Não há limites máximos estabelecidos

⁽³⁾ Teores em mg L^{-1}

⁽⁴⁾ Acima do VMP para águas classe 2

* Legislação apresenta valores em mg L^{-1} , no entanto, neste trabalho VMPs estão em $\mu\text{g L}^{-1}$

**N.D. = Não detectável, concentrações abaixo do limite de detecção do método (L.D.M.)

Verifica-se que, a concentração de Al dissolvido, de $199 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto AJ (2), em set/2006, classifica este ponto como classe 3. Esta concentração pode ser explicada por este ponto estar localizado a jusante da cidade de Analândia, e logo após o ponto de captação de água. No tratamento da água, a ser consumida na cidade, é usado sulfato de alumínio, o que explica a maior concentração de Al no ponto AJ (2).

Outro ponto com teores acima do valor máximo permitido - VMP, para rios classe 2 (BRASIL, 2005), foi o ponto RJ (6), em set/2006, com concentração de Mn total na água, de $198 \mu\text{g L}^{-1}$. Isto pode estar relacionado, ao uso deste metal na produção de esmalte porcelanizado, cerâmicas, fungicidas, rações, produtos farmacêuticos, como aditivo anti-detonante em combustíveis e/ou com o uso de adubos fertilizantes na região. Além disso, a lixiviação natural de Mn proveniente da erosão solo, pode ser responsável por estes teores na água. Os pontos PI (7), em set/2005, dez/2005 e set/2006; e o ponto CJ (4), em dez/2005, também apresentaram VMPs, acima dos estabelecidos para rios classe 2. A ocorrência de chuva, o aumento de sólidos totais nestes pontos, e a correlação dos valores de sólidos totais com os teores de Mn ($r = 0,32$), pode comprovar fontes de Mn, devido a erosão do solo.

O Fe dissolvido também apresentou concentração acima do recomendado (VMP) para rios classe 2, nos pontos: AM (1), em set/2005 e dez/2005, com 420 e $390 \mu\text{g L}^{-1}$; AJ (2), em set/2005, com $620 \mu\text{g L}^{-1}$; CM (3), em set/2005, com $680 \mu\text{g L}^{-1}$; CJ (4), em set/2005 e dez/2005, com 494 e $328 \mu\text{g L}^{-1}$; RM (5), em dez/2005, com $430 \mu\text{g L}^{-1}$, RJ (6), em dez/2005, com $600 \mu\text{g L}^{-1}$ e o ponto PI (7), em set/2005 com $460 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes pontos portanto, foram classificados como classe 3.

A contaminação pelo Fe dissolvido pode ter relação à diversas fontes antropogênicas. Erosão de solos com fertilizantes, mineração, efluentes de indústrias metalúrgicas, siderúrgicas, esgotos domésticos e até mesmo encanamentos antigos existentes. O Fe é um elemento essencial a vida aquática, no entanto, os teores de Fe dissolvido encontrados no rio Corumbataí, pode disponibilizar o Fe e bioacumular-se na cadeia trófica. Os organismos que freqüentemente acumulam Fe são algas e moluscos. Assim, o uso destes organismos, poderia ser um bioindicadores na monitorização das águas (LIMA, 2003; SHARMA et al., 2000).

O Hg apresentou concentrações de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto PI (7), em set/2006, acima do VMP de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ da classe 2. O Hg é utilizado na fabricação de baterias, lâmpadas elétricas, laboratórios químicos, produção de cloro, podendo ser também utilizados como fungicidas,

inseticidas e herbicidas. Além disso, é um poluente ambiental tóxico que está entre os metais que mais se bioconcentram na cadeia alimentar.

O Cd apresentou, valores iguais ao do VMP para classe 2, no ponto AJ (2), em jun/2006, indicando um aumento considerável, e um fato importante, visto que este metal pode se bioacumular em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos e ser um dos metais mais tóxicos para os organismos aquáticos.

4.4 Índice de Qualidade da Água (IQA)

O Índice de qualidade da água (IQA) foi calculado utilizando as variáveis: OD, Temperatura, Coliformes Termotolerantes (*E. coli*), pH, DBO, nitrogênio total (N total), fósforo total (P total), turbidez e sólidos totais, presentes na água do rio Corumbataí no período de estudo. De acordo com o IQA calculado, os pontos de coleta foram classificados nas categorias: Ótima, 79-100; Boa, 51-79; Regular, 36-51; Ruim, 19-36; Péssima, ≤ 19 (Tabela 17). Comparando-se os IQAs calculados por Zambetta (2006), durante os anos de 2004 e início de 2005, com os IQAs obtidos para os mesmos pontos de coleta, observou-se que, o rio Corumbataí continua apresentando pontos com qualidade entre boa e regular. Notou-se uma queda da qualidade nos pontos RJ (6) e PI (7), destacando-se a coleta de set/2006. O IQA calculado do ponto RJ (6), passou de 47, em set/2005, classificado como “regular”, para 24, “ruim”, em set/2006. E o ponto PI (7), passou de 47, em set/2005, para 36 em set/2006, alterando-o de “regular” para “ruim”.

Tabela 17 - Índice de Qualidade da Água (IQA) calculados na água do rio Corumbataí entre set/2005 e set/2006

Pontos de Coleta	set/05	dez/05	mar/06	jun/06	set/06
AM (1)*	66 (Boa)	**	75 (Boa)	77 (Boa)	69 (Boa)
AJ (2)*	59 (Boa)	**	64 (Boa)	70 (Boa)	62 (Boa)
CM (3)*	64 (Boa)	**	66 (Boa)	68 (Boa)	57 (Boa)
CJ (4)*	59 (Boa)	**	63 (Boa)	72 (Boa)	60 (Boa)
RM (5)*	59 (Boa)	**	64 (Boa)	66 (Boa)	63 (Boa)
RJ (6)*	47 (Regular)	**	40 (Regular)	56 (Boa)	24 (Ruim)
PI (7)*	47 (Regular)	**	44 (Regular)	53 (Boa)	36 (Ruim)

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

** IQA não calculado devido a falta dos resultados da variável DBO em dez/2005

4.5 Granulometria do sedimento

Os resultados obtidos nas análises granulométricas (Tabela 18), demonstra que o sedimento do rio Corumbataí apresenta granulometria arenosa, confirmando o resultado obtido por Zambetta (2006). A porcentagem de argila, variou entre 0,1 a 11 % no período de estudo. A maior porcentagem de argila no sedimento, ocorreu nos pontos RJ (6) e PI (7) o que indica uma maior adsorção de metais e elementos químicos nestes pontos (ZAMBETTA, 2006).

Tabela 18 - Porcentagem de argila no sedimento do rio Corumbataí no período de estudo

Pontos de Coleta	set/05	dez/05	mar/06	jun/06	set/06
AM (1)*	-	-	-	-	-
AJ (2)*	-	0,5	-	-	-
CM (3)*	2,5	0,5	-	-	3,5
CJ (4)*	-	0,5	-	-	-
RM (5)*	7,5	3,0	-	-	7,1
RJ (6)*	1,0	-	15,3	3,6	2,2
PI (7)*	10,2	10,2	7,8	6,1	10,9

* AM (1) – Analândia Montante, AJ (2) – Analândia Jusante, CM (3) – Corumbataí Montante, CJ (4) – Corumbataí Jusante, RM (5) – Rio Claro Montante, RJ (6) – Rio Claro Jusante, PI (7) – Piracicaba

4.6 Teores de carbono e nitrogênio no sedimento

Os teores de carbono e nitrogênio indicam uma provável presença de matéria orgânica, o que pode influenciar na adsorção de elementos químicos. Os teores obtidos no sedimento do rio Corumbataí entre set/2005 e set/2006, variou entre 0,1 a 1,8 % para o carbono e 0,01 a 0,16 % para o nitrogênio. O teor de carbono e nitrogênio nos pontos AM (1) e AJ (2), encontrou-se na maior parte das vezes, abaixo do limite de detecção do equipamento. Os pontos CM (3), CJ (4), RM (5) apresentaram teores de carbono e nitrogênio consideráveis. O ponto RJ (6) e PI (7) apresentou os maiores teores médios de carbono/nitrogênio no período de estudo: $0,42 \pm 0,33 / 0,04 \pm 0,03$ para o ponto RJ (6); e $1,36 \pm 0,67 / 0,12 \pm 0,07$, para o ponto PI (7). Os resultados estão no ANEXO A.

4.7 Teores totais de metais no sedimento

A Figura 14, mostra graficamente, a variação dos teores totais de metais presentes no sedimento em jun. e set/2006, nos sete pontos de coleta, ao no rio Corumbataí.

Figura 14 – Gráfico dos teores totais de metais no sedimento do rio Corumbataí nas coletas de jun/2006 e set/2006

Todos os metais determinados, exceto o Cr e Mo, apresentaram as maiores concentrações nos pontos RJ (6) e PI (7), nas coletas de jun/2006 e set/2006. O que demonstra que, a maior adsorção dos metais ocorre nos pontos com maior fração argilosa do sedimento. Nestes dois pontos, foram encontradas porcentagens de argila, entre 2,2 a 10,9%. O ponto RJ (6), em jun/2006, apresentou os maiores teores de Be, com $424 \mu\text{g Kg}^{-1}$; Na, com 43 mg Kg^{-1} ; Al, com

12.838 mg Kg⁻¹; V, com 33.470 µg Kg⁻¹; Co, com 4.744 µg Kg⁻¹; Zn, com 35.107 µg Kg⁻¹; As, com 1.746 µg Kg⁻¹; Se, com 238 µg Kg⁻¹; Sb, com 190 µg Kg⁻¹; Tl, com 107 µg Kg⁻¹; Pb, com 11.007 µg Kg⁻¹; Th, com 2.976 µg Kg⁻¹; U, com 674 µg Kg⁻¹. O ponto RJ (6), em set/2006 apresentou os maiores teores de Ag, com 378 µg Kg⁻¹; e Hg, com 87 µg Kg⁻¹. O ponto PI (7), em jun/2006 apresentou os maiores teores de K, com 1.057 mg Kg⁻¹; Ca, com 873 mg Kg⁻¹; e Mn, com 237 mg Kg⁻¹. E o ponto PI (7), em set/06 apresentou os maiores teores de Mg, com 1.287 mg Kg⁻¹; Fe, com 12.848 mg Kg⁻¹; Ni, com 7.960 µg Kg⁻¹; Cu, com 17.245 µg Kg⁻¹; e Ba, com 67.389 µg Kg⁻¹.

No entanto, o ponto CM (3) também apresentou, concentrações elevadas de Ca, Al, Mn, Fe, Be, V, Cr, Co, Ni, Mo, Ba em set/2006. Isto pode estar relacionado a indústrias de galvanoplastias localizadas à montante deste ponto. Além disso, apresentou um maior percentual de argila, de 3,5%, e conseqüentemente, maior quantidade de metais adsorvidos no sedimento. O Cr e Mo apresentaram as maiores concentrações na coleta de jun/2006 nos pontos AM (1), AJ (2), CM (3), nas cidades de Analândia e Corumbataí.

Em agosto de 2003, em relatório da Cetesb (2008g), o sedimento do rio Corumbataí, em amostragem próxima ao ponto RJ (6) do presente estudo, apresentou resultados menores, sendo estes teores de: Al, com 572 mg Kg⁻¹; As, com 0,3 mg Kg⁻¹; Cd, com valores <0,35 mg Kg⁻¹; Pb, com valores <25 mg Kg⁻¹; Cu, com 3,66 mg Kg⁻¹; Cr, com valores <15 mg Kg⁻¹; Fe, com 1,91 mg Kg⁻¹; Mn, com 25,7 mg Kg⁻¹; Hg, com valores <0,10 mg Kg⁻¹; Ni, com valores <3,5 mg Kg⁻¹; Zn, com 7,60 mg Kg⁻¹.

A seguinte ordem decrescente dos teores de metais totais no sedimento foi encontrada, de acordo com os valores medianos dos elementos determinados nas duas coletas: Fe (51%) > Al (39%) > Mg (3,2%) > K (2,9%) > Ca (2,49%) > Na (0,10%). As rochas nesta bacia (Tabela 6) apresentam concentração semelhante dos elementos, na seguinte ordem decrescente: Al > Fe > Ca > Mg > K > Na (CONCEIÇÃO E BONOTTO, 2006). Os outros elementos, apresentaram a seguinte ordem decrescente de concentração: Ba > V > Cr > Zn > Cu > Ni > Co > Pb > Th > As > Mo > U > Se > Ag > Sb > Hg > Tl > Cd.

Os teores de Fe total encontrados no sedimento do rio Corumbataí, apresentaram valores médios de, 6.508±2.208 mg Kg⁻¹ em jun/2006 e 5.527±3.993 mg Kg⁻¹ em set/2006. Esta concentração de Fe, é menor do que a encontrada por Favaro (1999), no sedimento do Alto rio Atibaia, em 1997, também localizado na bacia do rio Piracicaba. As concentrações médias de Fe

encontradas, foram de $29.000 \pm 10.000 \text{ mg Kg}^{-1}$, em março de 1997 e $31.000 \text{ mg Kg}^{-1} \pm 13.000 \text{ mg Kg}^{-1}$ em agosto de 1997. Os teores de Cr no sedimento do Rio Corumbataí também foram menores que os encontrados por Favaro (1999) no rio Atibaia. Os valores médios de Cr no sedimento do rio Atibaia, foram de $40.016 \pm 15.384 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, em mar/1997; e de $42.164 \pm 14.935 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, em ago/1997, e no presente estudo, o Cr total encontrado no sedimento do rio Corumbataí, apresentou valores abaixo dos encontrados por Favaro (1999). É importante destacar que o teor de Hg nos pontos de AM (1) a RM (5) ficaram abaixo do L.D.M, ou seja, $\leq 25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$.

Os pontos RJ (6) e PI (7), do rio Corumbataí, apresentaram concentração de Pb entre 6.889 a $11.007 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Estes teores foram maiores que os encontrados por JORDÃO (1999), em rios do município de Conselheiro Lafaiete-SP, região considerada industrializada, com teores que variaram entre $600\text{-}3.000 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$ em peso seco.

Os maiores teores de Hg, foram encontrados, no ponto RJ (6) e PI (7). Os teores nestes pontos, variaram entre 29 a $46 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$, com média de $52 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$. Teores médios de $37 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$, foram obtidos por Plawiak (2006), no sedimento do rio Iguaçu, e médias de $29 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$ por Telmer (2006), no rio Ribeira do Iguape. Nestes dois locais, estes valores foram considerados normais. É importante perceber que, no rio Corumbataí as médias foram mais elevadas que nos dois estudos citados.

A Tabela 19, representa as concentrações mínimas e máximas, obtidas no presente estudo, em jun e set/2006, e as obtidas por Zambetta (2006), em coletas realizadas em 2004 e 2005, nos mesmos pontos de coleta. Para discussão dos dados obtidos, foram utilizados o “Threshold effect level” (Tel), ou seja, concentrações abaixo deste limite são raramente associadas a efeitos biológicos adversos a biota aquática; e o “Probable effect level” (Pel), ou seja, concentrações acima deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos. O Tel e o Pel possuem valores para o Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg e Pb, e são preconizados pela Cetesb (2008b). Os elementos, Be, Na, Mg, K, Al, Ca, Mn, Fe, V, Co, Se, Mo, Ag, Sb, Ba, Tl, Th, U total não apresentam valores estabelecidos.

Tabela 19 – Valores de elementos totais no sedimento comparados com os encontrados por Zambetta (2006) e os valores de Pel e Tel (“Canadian Council of Ministers of the Environment”)

Metais ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	2006 (Presente estudo)		2004/2005 (ZAMBETTA, 2006)		Limites	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Tel ⁽¹⁾	Pel ⁽²⁾
Be	30	424	-	-	-	-
Na ⁽³⁾	1,3	43	-	-	-	-
Mg ⁽³⁾	46	1.288	-	-	-	-
Al ⁽³⁾	848	12.839	909	53.295	-	-
K ⁽³⁾	38	1.057	-	-	-	-
Ca ⁽³⁾	56	874	-	-	-	-
Mn ⁽³⁾	33	237	43	893	-	-
Fe ⁽³⁾	2528	12.848	1777	38.081	-	-
V	7988	33.470	-	-	-	-
Cr	5042	31.330	1114	34.634	37.300	90.000
Co	975	4.745	-	-	-	-
Ni	1046	7.961	131	32.290 ⁽⁴⁾	18.000	35.900
Cu	1462	17.245	398	42.089 ⁽⁴⁾	35.700	197000
Zn	3899	35.107	-	-	123.000	315.000
As	198	1.746	58	3.574	5.900	17.000
Se	27	235	-	-	-	-
Mo	53	1.327	-	-	-	-
Ag	4,1	378	-	-	-	-
Cd	5,7	70	205	1.352	600	3.500
Sb	13	190	-	-	-	-
Ba	7405	67.389	-	-	-	-
Hg	25	88	0	63	170	480
Tl	2,5	107	-	-	-	-
Pb	669	11.007	939	21.075	35.000	91.300
Th	334	2.976	-	-	-	-
U	45	674	-	-	-	-

⁽¹⁾ Tel “Threshold effect level”, ou seja, concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos.

⁽²⁾ Pel “Probable effect level”, ou seja, concentrações acima deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos

⁽³⁾ Valor em mg L^{-1}

⁽⁴⁾ Acima dos valores de Tel

No presente estudo, nenhum dos teores dos elementos Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb apresentou valores acima do Tel e Pel. Diferentemente, Zambetta (2006), observou que as concentrações de Ni e Cu, ficaram entre o Tel e o Pel. Os teores máximos de Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, e principalmente Cd nos anos de 2004/2005 em Zambetta (2006), foram bem maiores que os obtidos no trabalho atual. No entanto, deve-se ter cuidado com as comparações, pois Zambetta

(2006), utilizou condições analíticas de preparo, técnicas de leitura e recuperação diferentes das atuais, podendo alguns valores terem sido superestimados (Tabela 19).

As concentrações de Hg encontradas na água, no ponto PI (7), em jun/2006, ultrapassou o VMP de classe 2 do Conama 357 (BRASIL, 2005), e no sedimento esteve abaixo dos valores de Tel. Isto pode demonstrar uma possível acumulação do metal na biota ou no material em suspensão, devendo ser melhor estudada. Conforme Azevedo (2003), o Hg pode ter concentrações muito maiores em algumas espécies de peixes do que no sedimento.

Outro aspecto limitante, no estudo de metais no sedimento é determinar se o elemento é de ocorrência natural ou tem origem de fontes antrópicas. No rio Corumbataí, o Fe, Mn, Al, K, Mg, Ca e Na, estão presentes no solo e em minerais da bacia do Corumbataí (calcita, dolomita, illita, caolinita, a albita, gibsita), no entanto, é difícil determinar com certeza a sua origem.

Ao compararmos os valores máximos de Mn, Ag, Sb, U obtidos, e comparar com valores considerados normais no solo, percebe-se que os teores máximos no sedimento do rio Corumbataí, estão abaixo destes valores. O Mn no solo, ocorre em concentrações que variam de 40 a 900 mg Kg⁻¹ (MARTINS, 2003), sendo que o valor máximo obtido no sedimento do rio, foi de 237 mg Kg⁻¹ no ponto PI (7), em jun/2006. A Ag, segundo a ATSDR (1990), apresenta valores máximos no solo, de aproximadamente 300 µg Kg⁻¹, sendo que o valor máximo obtido no sedimento do rio Corumbataí, foi de 378 µg Kg⁻¹ no ponto RJ (6), em set/2006. O Sb, apresenta valores médios de 480 µg Kg⁻¹ (ATSDR, 1992) no solo, e no sedimento do rio Corumbataí, obteve-se teor máximo de 190 µg Kg⁻¹ no ponto RJ (6), em jun/2006. O U, segundo a ATSDR (1999), apresenta no solo, concentrações aproximadas de 300 µg Kg⁻¹, valor encontrado nas medianas obtidas no sedimento, que foram de 111±217 µg Kg⁻¹. Apenas os pontos RJ (6) e PI (7) apresentaram teores maiores. Por exemplo, o ponto PI, que em jun/2006, apresentou valor de 674 µg Kg⁻¹.

O teor total máximo de V no sedimento, que foi de 33.470 µg kg⁻¹ no ponto RJ (6), em jun/2006, são baixas quando comparadas com valores de estudos em sedimentos na Península Coreana, que apresentaram concentrações de 150.000 µg kg⁻¹, valores considerados como de sedimentos contaminados (CHA et al., 2007).

Outros elementos como o Co, Se, Ag, Ba também apresentam valores menores que os obtidos em diversas regiões industrializadas do mundo, aonde valores de até 700 mg Kg⁻¹, 829 mg

Kg^{-1} , 1 mg Kg^{-1} , 121 mg Kg^{-1} respectivamente, foram encontrados (ATSDR, 2004; LYYTIKAINEN et al., 2001; LUOMA, HO, BRYAN, 1995; ATSDR, 2007).

A avaliação dos pontos contaminados por metais, e sua relação com as fontes antrópicas na bacia do rio Corumbataí, pode ser melhor estudado, comparando-se a razão isotópica de elementos presentes na composição dos minerais da bacia hidrográfica, e sobrepô-las a resultados obtidos dos prováveis pontos considerados como contaminados. Moraes (1997), utilizou os isótopos do $\text{Pb}^{204, 205, 206, 208}$, obtidos de jazidas do minério galena, presentes no Vale do Ribeira-SP com as obtidas em diversos pontos de amostragem, demonstrando os pontos aonde a concentração de metais é provavelmente decorrente de atividades antrópicas e aloctônes.

4.7.1 Correlação entre os elementos totais no sedimento

Ao correlacionar os elementos químicos utilizando os resultados dos pontos AM (1), AJ (2), CM (3), CJ (4), RM (5), RJ (6) e PI (7) das coletas de jun e set/2006, foi possível observar que os elementos com as maiores concentrações no sedimento da bacia do rio Corumbataí, Al e Fe, apresentam correlação com os outros elementos analisados. Percebe-se que o Al apresenta correlação significativa ($p < 0,05$) com todos os elementos e $> 0,7$ com o Mg, As, Ba, C, Ca, K, N e Pb. O Fe apresenta correlação $> 0,7$ com o Co e V. Tanto o Fe, quanto o Al não apresentaram correlação significativa com o Ni, Mo, Cr. No entanto, o Cr e o Mo apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$) entre eles de 0,73.

Sabe-se que indústrias cerâmicas, metalúrgicas, de alimentos, galvanoplastia estão presentes no entorno do rio Corumbataí. O tratamento prévio destes efluentes é obrigatório. No entanto, descartes clandestinos podem ser fontes de metais como As, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Zn, V, Co e Hg. O coeficiente de correlação entre estes metais variou entre 0,42 e 0,82 e estão representados na Tabela 20.

Tabela 20 – Coeficientes de correlação ($p < 0,05$) entre os teores de As, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Zn, V, Co e Hg total no sedimento do rio Corumbataí

Metais	As	Pb	Cu	Cr	Ni	Cd	Zn	V	Co	Hg
As	1	0,82	0,67	*	*	0,67	0,62	0,42	0,53	0,58
Pb	-	1	0,53	*	*	0,58	0,62	0,51	0,45	0,58
Cu	-	-	1	-	0,62	0,60	0,42	0,49	0,60	0,55
Cr	-	-	-	1	*	*	*	*	*	*
Ni	-	-	-	-	1	0,44	*	*	*	*
Cd	-	-	-	-	-	1	0,51	0,45	*	0,55
Zn	-	-	-	-	-	-	1	0,49	0,67	0,61
V	-	-	-	-	-	-	-	1	0,67	0,49
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0,55
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

* Coeficientes sem significância estatística ($p > 0,05$)

4.8 Teores de metais trocáveis no sedimento

A determinação dos teores trocáveis tem importância ecológica, pois é considerada a fração biodisponível. A Figura 15 mostra graficamente os teores obtidos no período de estudo.

Figura 15 – Gráfico dos teores trocáveis de metais no sedimento do rio Corumbataí nas coletas set/2005, dez/2005, mar/2006, jun/2006 e set/2006

Os maiores teores de metais trocáveis no sedimento, ocorreram nos pontos RJ (6) e PI (7) nas cinco coletas. Os teores de Na, Cr, Co, Ba e Tl apresentaram a maior variação entre os períodos analisados. O ponto PI (7), em dez/2005, apresentou os maiores teores trocáveis de Be, com 429 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Na, com 61 mg Kg^{-1} ; Mg, com 1.017 mg Kg^{-1} ; Al, com 2.853 mg Kg^{-1} ; K, com 209 mg Kg^{-1} ; Ca, com 1.702 mg Kg^{-1} ; Na, com 61 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; V, com 20.487 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Mn, com 453 mg Kg^{-1} ; Fe, com 14.219 mg Kg^{-1} ; Co, com 4.792 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Cu, 30.245 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Zn, com 44.030 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Cu, 30.245 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; As, 573 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Cu, 30.245 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Se, 128 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Cd, 326 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Sb, 14 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Ba, 107.877 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Hg, 29 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Tl, 68 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Pb, 16.623 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; Th, 451 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; U, 1.010 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. O ponto CJ (4), em set/2005, apresentou o maior teor trocável de Cr, com 20.189 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; e Mo, 544 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. O ponto PI (7), em set/2005, apresentou o maior teor trocável de Ni, com 11.406 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. E o ponto RJ (6), em set/2006, com 305 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. Na maioria dos pontos, o Se, a Ag, e o Hg trocável, apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção do método (L.D.M.) que foi de 4,4; 1,3; 13 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ respectivamente.

A seguinte ordem decrescente dos teores trocáveis no sedimento, foi encontrada, de acordo com os valores medianos dos elementos: Fe (65 %) > Al (13 %) > Ca (7,1 %) > Mg (4 %) > K (1,2 %) > Na (0,9%). Em relação aos elementos totais, a fração trocável dos elementos apresentou-se na seguinte ordem: Na (93,1%); Ca (74,8%); Mn (71,1%); Ba (64,7%); Tl (61,6%); Co (60,8%); Cu (56,7); Be (53,2%); Pb (51,1%); Cd (46,6%); Hg (43,8%); Cr (42,3%); U (36,2%); Fe (35,7%); Ag (35,6%); Ni (35,5%); Mg (33,9%); Zn (33,6%); V (23,1%); Se (22,2%); As (18,2%); K (15,1%); Al (11,3%); Sb (10,2%); Mo (9,0%); Th (5,7%).

O Mn apresentou uma porcentagem trocável no sedimento de 71,1%, o que pode indicar uma possível bioacumulação em organismos da fauna bentônica, principalmente oligoquetas (MARTINS, 2003). Em maio à julho de 2001, no Rio Louro, Espanha, Filgueiras et al. (2004) analisou a fração reduzível de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb, ligada aos óxidos de Fe e Mn (trocável) no sedimento, obtendo as seguintes médias: $90 \pm 37 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cd; $524 \pm 174 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cu; $688 \pm 1.242 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cr; $1.560 \pm 1.190 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Ni; $4.340 \pm 6.480 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Pb, valores abaixo das medianas encontradas no sedimento do rio Corumbataí, que foram de $4 \pm 59 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cd; $1.029 \pm 871 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cu; $4.070 \pm 2.599 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Cr; $747 \pm 2.286 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Ni; $544 \pm 3.227 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o Pb.

A Tabela 21 mostra os resultados dos elementos trocáveis comparados com os obtidos por Zambetta (2006).

Tabela 21 – Comparação de resultados de elementos trocáveis no sedimento do rio Corumbataí em 2004/2005 (ZAMBETTA, 2006) e 2005/2006 (Presente trabalho)

Metais trocáveis ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	2006 (Presente trabalho)			2004/2005 (Zambetta, 2006)		
	Mediana	Mínimo	Máximo	Mediana	Mínimo	Máximo
Be	31±83	13	430	-	-	-
Na ⁽¹⁾	32±11	9,1	61	-	-	-
Mg ⁽¹⁾	42±210	18	1017	-	-	-
Al ⁽¹⁾	222±522	103	2.854	399±676	78	3.492
K ⁽¹⁾	28±38	9	209	-	-	-
Ca ⁽¹⁾	99±322	41	1702	-	-	-
Mn ⁽¹⁾	43±3.776	16	453	66±128	16	681
Fe ⁽¹⁾	1.382±5.357	392	14.219	1.675±2.567	518	12.943
V	2.645±81	1.394	20.587	-	-	-
Cr	4.070±2.599	102	20.190	671±1009	171	5.171
Co	999±907	437	4.792	-	-	-
Ni	747±2.286	27	11.407	719±1.661	16	6.509
Cu	1.029±5.871	235	30.245	1.921±5.352	139	25.019
Zn	1.760±11.032	427	44.030	-	-	-
As	55±112	17	573	-	-	-
Se	4±25	4,4	129	-	-	-
Mo	16±99	1,5	544	-	-	-
Ag	2±71	1,3	305	-	-	-
Cd	4±59	1,9	326	121±154	27	778
Sb	3±3	1,1	14	-	-	-
Ba	8.692±19.479	3748	107.878	-	-	-
Hg	13±3	13	29	-	-	-
Tl	5±14	0,9	68	-	-	-
Pb	544±3.227	215	16.624	1.785±2.569	396	13.441
Th	44±75	17	451	-	-	-
U	34±193	12	1.011	-	-	-

⁽¹⁾ concentração em mg kg^{-1}

Ao comparar com os resultados obtidos por Zambetta (2006) em amostras coletadas nos mesmos pontos, entre 2004 e 2005, verificou-se no presente estudo, um aumento nos valores máximos de Fe, Cr, Ni e Pb, o que pode estar relacionado a um maior acúmulo destes metais no sedimento e conseqüente biodisponibilidade dos mesmos para os organismos aquáticos.

4.8.1 Correlação entre os elementos trocáveis no sedimento

Conforme Silvério (1999) e Paschoal (2002), ambientes reduzidos, liberam sulfetos de Fe e Mn do sedimento, para a coluna d'água, tornando estes sulfetos potencialmente biodisponíveis. Conjuntamente, elementos normalmente adsorvidos a estes óxidos, podem ser liberados para a água, entre eles, outros metais. Neste estudo, os sulfetos foram determinados utilizando-se o HCl como extrator.

A correlação obtida entre o Fe e o Mn e os outros elementos químicos determinados apresentaram valores estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e positivos, entre 0,3000 e 0,7000, exceto com o Mo.

4.9 Recuperação analítica na determinação dos metais em água e sedimento

As faixas de recuperação de spikes em brancos foram entre: 57 e 110%, exceto para o Na, K, Ca, Fe, Al o que pode estar associada a concentrações muito altas nas amostras. As faixas de recuperação dos spikes em matriz analítica foram:

- Determinação de metais na água (adição de 4 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$): 81 a 114% para todos os elementos, exceto para Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Zn.
- Determinação de metais totais no sedimento (adição de 1.000 a 10.000 $\mu\text{g L}^{-1}$): 56 a 115% para o As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Tl, Th, U.

Segundo Packer (2000), a baixa recuperação do spike na matriz analítica, pode estar associada a alta concentração de elementos nas amostras, causando a supressão ou o aumento do sinal, afetando a inclinação da curva de calibração, o que pode ter ocorrido com as recuperações realizadas no sedimento. Além disso, para certos elementos a quantidade de padrão adicionada foi muito baixa ($< 10\%$) das concentrações encontradas nas amostras, interferindo no cálculo da recuperação. O aumento na adição do padrão dos analitos, pode resolver este problema.

4.10 Análise estatística multivariada das variáveis

4.10.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas, químicas, microbiológicas e metais totais na água

A análise de agrupamento hierárquico, representada na Figura 16, gerou um dendograma, com os sete pontos das coletas: set/2005 (coleta 1), dez/2005 (coleta 2), jun/2006 (coleta 4) e set/2006 (coleta 5). Foram então, agrupados de acordo com a similaridade entre eles, e consideradas 41 variáveis, das quais foram obtidos cinco grupos principais.

Figura 16 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas, microbiológicas e de metais totais na água

Como já explicado anteriormente, os pontos de coleta AM (1), CM (3), RM (5) localizam-se a montante do lançamento de efluentes da cidade de Analândia, Corumbataí e Rio Claro, respectivamente. Os pontos AJ (2), CJ (4), RJ (6) se localizam a jusante destas cidades, representando locais com lançados efluentes industriais e/ou domésticos. O ponto RJ (6), recebe além de efluentes, águas de seu afluente Ribeirão Claro, com qualidade ruim, região das cidades de rio Claro e de Santa Gertrudes. O ponto PI (7), no bairro de Santa Teresinha, é um ponto que teoricamente apresenta autodepuração (SALATI, 1996) e diluição pelo afluente Passa Cinco. Os grupos formados no dendograma foram:

Grupo 1: Ponto PI (7) de dez/2005.

Grupo 2: Ponto RJ (6) de set/2006.

Grupo 3: Ponto RJ (6) de set/2005

Grupo 4: Ponto PI (7) de set/2005, jun e set/2006; e Pontos AM (1) ao RJ (6) de dez/2005.

Grupo 5: Pontos AM (1) ao RM (5) das 4 coletas.

O Grupo 1, é formado pela amostra do ponto PI (7), em dez/2005, que apresentou IQA de 47 (regular). Com chuvas de 44,1 mm, este ponto apresentou concentração de nitrato maior que de amônia, o que demonstra um processo de autodepuração do rio. No entanto, observa-se um aumento dos Coliformes termotolerantes (*E.coli*), e metais como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ba, Th e U, diminuição do OD em relação ao Ponto RJ (6) da mesma coleta. Podendo ter ocorrido uma contaminação pontual com o esgoto in natura do bairro Santa Teresinha .

O Grupo 2, é formado pela amostra do Ponto RJ (6) da coleta 5 (set/2006). A quantidade de chuvas nesta época foi de 25,5 mm, sendo esta bastante influente no aumento da concentração da turbidez, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, P e N total e de metais traço, como Pb, em relação a coleta em ano anterior (Grupo 3). Este quadro, pode ser explicado pela escoamento superficial do solo do entorno, erosão e uma possível revolvimento de metais presentes no sedimento, devido ao início do período das chuvas. O aumento da clorofila-a de $42 \mu\text{g L}^{-1}$, DBO de $18,05 \text{ mg L}^{-1}$, Coliformes termotolerantes (*E. coli*) de $173.290 \text{ NMP } 100 \text{ mL}^{-1}$ e baixo OD de $3,8 \text{ mg/L}$, diminuiu bastante a qualidade deste ponto dentre todas as coletas, apresentando um IQA de 24 (qualidade ruim), e classificando este ponto no nível 4 de qualidade, devido os coliformes termotolerantes (*E.coli*).

O Grupo 3, é formado pela amostra do Ponto RJ (6) da coleta 1 de set/2005. O IQA deste ponto foi de 47 (regular). Época de poucas chuvas (média de 0,2 mm, nos últimos 5 dias), e por esse motivo apresentou uma condutividade maior, de $228 \mu\text{s m}^{-1}$, que o mesmo ponto e mês avaliado no ano de 2006, que foi de $186 \mu\text{s m}^{-1}$.

Já o Grupo 4, formam um sub-grupo, com todos os pontos PI (7) juntos, exceto o ponto PI (7), de dez/2005 e um outro sub-grupo com os pontos da coleta de dez/2005. A união destes 2 sub-grupos, mostram uma tendência ao aumento da contaminação, em época de chuvas na maioria dos pontos de coleta, em dez/2005. Observa-se que os pontos AM (1), AJ (2), CM (3) de dez/2005, são bastante semelhantes, enquanto que os pontos CJ (4) e RM (5) de dez/2005 se assemelham aos pontos PI (7) de set/2005, jun/2006 e set/2006, enquanto que, o Ponto RJ (6) de dez/2005 está isolado, pois apresenta uma maior contaminação que os demais.

O Grupo 5, é constituído pelos pontos AM (1) e AJ (2), à montante e jusante da cidade de Analândia; pontos CM (3) e CJ(4), à montante e a jusante da Cidade de Corumbataí e pelo ponto RM (5), montante da cidade de Rio Claro. As coletas deste grupo, em set/2005 (1), jun/2006 (4) e set/2006 (5), apresentaram um índice de chuvas de 0,2; 0 e 25,5 mm, respectivamente. Esta quantidade de chuvas influenciou o agrupamento dos pontos. O aumento na concentração das variáveis no ponto RJ (6), em jun/2006, isolou este ponto. Este aumento é influenciado, justamente pela grande carga de esgoto recebida de Rio Claro. No entanto, o ponto RJ (6) deste grupo não se aproxima dos outros pontos RJ (6), pois apresentou concentração menor nos valores de turbidez, Al, K, Mn, Fe, Ni, Cu As, Mo, Ag, Cd, Sb, Th, U, além de um pequeno aumento nos valores de condutividade, Pb e Na. O IQA calculado para este ponto foi de 56 (Boa), melhor entre todos os outros pontos RJ (6) analisados.

4.10.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas, químicas e de metais totais no sedimento

A análise multivariada (Figura 17) foi realizada com as coletas de jun/2006 (coleta 4) e set/2006 (coleta 5). Para o agrupamento foram utilizadas 29 variáveis analisadas no sedimento: metais totais sendo eles o 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 e as variáveis % de Carbono (C) e Nitrogênio (N) e a % de argila. Foram formados três grupos:

Grupo 1: Ponto RJ (6) e PI (7) de jun/2006 e Ponto PI (7) de set/2006.

Grupo 2: Ponto CM (3) e RJ (6) de set/2006.

Grupo 3: Pontos AM (1) a RM (5), de jun/2006 e set/2006, exceto ponto 3.

Figura 17 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas, e de metais totais no sedimento

O grupo 1, formado pelos pontos RJ (6) e PI (7) de jun/2006) e PI (7) de set/2006, apresentou concentrações semelhantes e maiores que o grupo 2 e 3, em quase todas as determinações de metais. Apresentam valores menores, apenas nas concentrações de Cr, Mo, Ni e Hg.

O grupo 2, formado pelos pontos CM (3) e RJ (6) de set/2006, se uniram por apresentarem concentração semelhantes nos valores de Be, Al, K, V, Cr, Fe, Ni, Se, Ba, Th, Tl, U. Além disso, apresentaram concentração maior que o grupo 3, em todos os metais determinados, exceto nos valores de Cr, Ni, Mo.

O grupo 3, se diferenciou dos demais grupos, pois apresentou valores médios menores em todas as variáveis físicas e químicas, que o grupo 1 e 2, e valores maiores de Cr, Ni e Mo, principalmente nos pontos AM (1), AJ (2) e CM (3) de jun/2006, sendo os valores de Cr encontrados, de $29.230 \mu\text{g L}^{-1}$, $30.737 \mu\text{g L}^{-1}$, $31.330 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente; Ni de $5.422 \mu\text{g L}^{-1}$, $5.916 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4.675 \mu\text{g L}^{-1}$; e o Mo de $1.178 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.327 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1.123 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

4.10.3 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) de variáveis físicas e químicas, e de metais na fração trocável no sedimento

A análise multivariada (Figura 18) foi realizada com as coletas de set/2005 (coleta 1), dez/2005 (coleta 2), mar/2006 (coleta 3), jun/2006 (coleta 4) e set/2006 (coleta 5). Para o agrupamento foram utilizadas 29 variáveis analisadas no sedimento: elementos químicos trocáveis

sendo eles o 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 e as variáveis % de Carbono (C) e Nitrogênio (N) e a % de argila. Foram formados três grupos:

Grupo 1: Ponto PI (7) de dez/2005.

Grupo 2: Ponto PI (7) de set/2005 e set/2006.

Grupo 3: Ponto RM (5) de set/2005; Ponto CM (3) e CJ (4) de set/2006; Ponto RJ (6) e PI (7) de mar/2006 e jun/2006; e RJ (6) de set/2006.

Grupo 4: Pontos AM (1) a RM (5), das 5 coletas realizadas, exceto o ponto 5-1, 3-5; 4-5.

Figura 18 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físicas, químicas e de metais trocáveis no sedimento

O grupo 1, formado apenas pelo ponto PI (7) de dez/2005, em Piracicaba, é o que apresenta os maiores valores na fração trocável, dos teores de Be, Al, K, Ca, V, Mn, Fe, em relação aos demais pontos de coleta. O fato de o ponto PI (7), em dez/2005, aparecer em grupo à parte na água e no sedimento, indica uma alta contaminação por elementos químicos e também efluentes domésticos, além da biodisponibilidade dos elementos ocasionada pelo revolvimento do sedimento em períodos chuvosos.

O grupo 2, formado pelos pontos PI (7) de set/2005 e PI (7) de set/2006, demonstra que a fração trocável de um ano para outro apresentam teores semelhantes, percebidas também pelos valores de pH, OD na água e outras condições físicas similares no momento da coleta, e consequentemente no período amostrado.

O grupo 3, une pontos que se apresentam concentrações semelhantes de Fe, Mn, Be, V, Co, Ba, Se, Cr. É um grupo diversificado, com pontos localizados à montante da cidade de Rio Claro, pontos CM (3), e CJ (4), de set/2006; ponto RM (5), de set/2005; e pontos localizados a jusante da cidade de rio Claro, e com possível aumento da carga de poluentes, ponto RJ (6), de mar e jun/2006; e ponto PI (7), de mar/2006. O grupo 4, une pontos que apresentam valores menores de metais em relação a outros grupos, exceto nos valores de Cr, Ni, Co e Mo, apresentando médias maiores que o grupo 2.

Percebe-se que, os pontos RJ (6) e PI (7), os mais impactados por fontes antrópicas, apresentaram uma tendência a se isolarem. No entanto, os pontos de coleta AJ (2), CM (3), CJ (4), RM (5), de algumas coletas do estudo, se unem aos pontos RJ (6) e PI (7), em muitas das coletas analisadas. O que indica uma disponibilidade de metais, nos pontos localizados à montante da cidade de Rio Claro. A explicação disto, se deve a condições físicas, químicas e microbiológicas específicas que influenciaram na disponibilidade destes metais.

4.11 Análise estatística multivariada para avaliação do IQA

4.11.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA) para avaliação das variáveis utilizadas no IQA

Esta análise estatística foi realizada com as nove variáveis físicas, químicas e microbiológicas determinadas na água do rio Corumbataí nas coletas de set e dez/2005; e jun e set/2006 e presentes no cálculo do IQA: Coliformes termotolerantes (*E.coli*), P total, Sólidos Totais, pH, Condutividade, OD, temperatura, turbidez, N total. A DBO não foi considerada, pois faltou os resultados da coleta de dez/2005. Ocorre a formação de cinco grupos (Figura 19), semelhantes aos obtidos na análise de agrupamentos com as 41 variáveis obtidas no item 4.10.1.

Grupo 1: Ponto PI (7) de dez/2005.

Grupo 2: Ponto RJ (6) de set/2006.

Grupo 3: Ponto RJ (6) de set/2005.

Grupo 4: Ponto PI (7) de set/2005, jun e set/2006; e Pontos AM (1) ao RJ (6) de dez/2005.

Grupo 5: Pontos AM (1) ao RM (5) de todas as coletas.

Figura 19 – Agrupamento hierárquico dos pontos AM (1) a PI (7) com as variáveis físico-químicas e microbiológicas, relacionadas ao IQA e efluentes domésticos na água

Verifica-se que as variáveis utilizadas para o cálculo do IQA, OD, temperatura, coliformes termotolerantes (*E.coli*), pH, DBO, N e P total, Sólidos Totais, Turbidez, resume e demonstra o perfil geral dos pontos mais atingidos por contaminações que alteram a qualidade na bacia do Corumbataí. Estas variáveis, indicam a maior contribuição de origem antrópica e de efluentes domésticos.

Os pontos de coleta no rio Corumbataí, Analândia à montante, AM (1) e a jusante, AJ (2), Corumbataí a montante, CM (3) e a jusante CJ (4), e Rio Claro à montante, RM (5), antes do lançamento de efluentes, apresentaram classificação boa, de acordo com o IQA em todas as coletas realizadas. No entanto, ao analisar as variáveis, físicas, químicas e os elementos químicos isoladamente, verifica-se que em algumas coletas, os pontos com classificação Boa pelo IQA, apresentam contaminações pontuais por uma variável em específico, sendo classificadas como nível 3 e 4 segundo o Conama 357/05 (BRASIL, 2005).

4.11.2 Análise de componentes principais para avaliação das variáveis utilizadas no IQA

A análise de componentes principais (Figura 20 a 23) foi realizada com as 41 variáveis determinadas na água do rio Corumbataí nas coletas de set e dez/2005; e jun e set/2006. Foi gerado um Biplot (Figura 20) entre as componentes 1 e 2, plotando todas as 41 variáveis, os pontos de coleta, e os valores do IQA. Foram obtidas quatro componentes principais, conforme Scree-Plot (Figura 21). Estas componentes possuem variáveis que melhor explicam a distribuição

dos pontos, com padrões de resposta, em torno de 79%. As variáveis de apenas duas componentes principais explicam 65% dos resultados encontrados.

A componente 1 explica 50% da distribuição. A variável OD (Figura 22) apresenta o maior peso negativo. No Biplot (Figura 20), os Pontos AM, AJ, CM, CJ e RM, são os mais influenciados pela OD, sendo estes, pontos de coleta, que apresentam uma melhor qualidade na sub-bacia do rio Corumbataí no período de estudo. Os maiores pesos positivos são explicados principalmente pelos parâmetros: U, Sb, Ni, Cr, Mn, N total, Turbidez, Th, NH₃, Al, K, Ca, Mg e Sólidos totais. No Biplot (Figura 20), demonstra os pontos mais contaminados na sub-bacia no período de estudo, que foram os pontos RJ e PI.

Além disso, verifica-se que os pontos classificados como Regular e Ruim no cálculo do IQA estão no lado positivo da componente 1, enquanto que os pontos classificados como bons pelo IQA estão no negativo do Biplot, o que demonstra que os parâmetros do IQA são bons indicadores da qualidade geral do rio.

A componente 2 explica apenas 15% dos resultados, mas não apresenta pesos consideráveis neste estudo (Figura 23).

Figura 20 – Biplot entre componente principal 1 e 2 considerando as propriedades físicas e químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí

Figura 21 - Sreet plot dos componentes principais considerando as propriedades físicas, química e microbiológica na água do rio Corumbataí

Figura 22 – Pesos da componente principal 1, considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí

Figura 23 – Peso da componente principal 2, considerando as propriedades físicas, químicas e microbiológicas na água do rio Corumbataí

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, as seguintes conclusões podem ser levantadas:

- A água, no baixo Corumbataí, representados pelo ponto RJ (6), à jusante de Rio Claro; e ponto PI (7), no bairro Santa Teresinha, em Piracicaba, são os mais impactados por fontes antrópicas e apresentaram Índice de qualidade da água (IQA) regular a ruim no período de estudo.
- As variáveis, fósforo total, turbidez, pH, OD, clorofila a, coliformes termotolerantes (*E. coli*), DBO, Mn, Fe, Cd, Hg e Al dissolvido, classificaram o rio Corumbataí, como classe 3 e 4.
- A análise estatística multivariada, de componentes principais e de agrupamento demonstrou que as nove variáveis utilizadas no cálculo do Índice de Qualidade da Água IQA Coliformes termotolerantes (*E. coli*), NH₃, P total, P solúvel, Sólidos Totais, pH, Condutividade, OD, temperatura, turbidez, N total representam de forma adequada, a qualidade geral dos pontos de coleta analisados no rio Corumbataí, de acordo com o IQA.
- Na água, os teores de V, U, Sb, Pb, Mn, Mg, K, Fe, Cr, Ca, Al total está provavelmente relacionada a erosão e lixiviação da bacia do rio Corumbataí, presentes na constituição do solo, fertilizantes e vinhaça pois apresentam correlação com os sólidos totais.
- Com uso da técnica de ICP-MS foi possível detectar elementos químicos (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Th, U) que apresentaram concentração na faixa de ng L⁻¹.
- No sedimento, os metais totais determinados nas coletas de jun/2006 e set/2006, demonstram que os valores de Cr, Cu, Zn, As, Cd, Pb não ultrapassam os limites estabelecidos pelo TEL (Threshold effect level) e o PEL (Probable effect level) preconizados pela CETESB. A falta de valores norteadores dificulta a conclusão da fonte do metal, se de origem natural ou antrópica. Estudos do solo e dos minerais do entorno, utilizando-se por exemplo, a razão isotópica de certos elementos, pode ser uma das formas de avaliação dos teores naturais no sedimento da bacia hidrográfica.
- A fração trocável dos elementos químicos no sedimento, determinadas através da extração com HCl, variou entre 5,7% à 93%, sendo que os elementos Na, Ca, Mn, Ba, Tl, Co, Cu,

Be e Pb apresentaram a maior fração trocável em relação a fração total. E os elementos, Al, Sb, Mo e Th a menor porcentagem trocável.

- Na determinação dos metais totais e dissolvidos na água; e metais totais e biodisponíveis no sedimento, o ponto RJ e o ponto PI, apresentam os maiores teores encontrados. De uma maneira geral, na água o ponto RJ apresenta concentrações maiores que o ponto PI. No sedimento, observa-se o contrário, o ponto PI apresenta concentrações maiores que o ponto RJ, decorrente da provável deposição dos metais no sedimento.
- Conclui-se que, a qualidade do rio vem piorando ao longo dos anos, sendo necessário um melhor tratamento do esgoto doméstico ainda precário em muitas cidades da bacia do rio Corumbataí, como em Rio Claro e Piracicaba, uma melhor fiscalização no lançamento de efluentes industriais; e um controle da erosão e o assoreamento.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.H. Jr.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; FERNANDES, H.M.G.; RIBEIRO, A.C.S. Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras agronômicas por ICP-ORS-MS. In: FERTBIO 2006. A busca das raízes. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo e Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. Bonito. **Anais...** Documentos, 82/2006. 2006. 1 CD-ROM.

AGEMIAN, H; CHAU, A.S.Y. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. **The Analyst**, Burlington, v. 101, n.1207, p.761-767, 1976.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Toxicological profile for thorium**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1990. p. 67-86.

_____. **Toxicological profile for silver**. Atlanta ;U.S Department of Health and Human Services Public Health Service., 1990. p. 69-84.

_____. **Toxicological profile for thallium**. Atlanta; U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1992. p. 49-60.

_____. **Toxicological profile for vanadium and compounds**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1992. p. 53-68.

_____. **Toxicological profile for antimony and compounds**. Atlanta :U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1992. p. 69-100.

_____. **Toxicological profile for uranium**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1999.p. 257-298.

_____. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 1999. p. 241-280.

_____. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.p. 291-314.

_____. **Toxicological profile for beryllium**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 2002. p. 149-182.

_____. **Toxicological profile for cobalt**. Atlanta: US Department of Department of Health & Human Services, 2004. p. 207-264.

_____. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta: US Department of Department of Health & Human Services, 2005. p. 139-190.

_____. **Draft toxicological profile for aluminum**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 2006. p. 177-228.

_____. **Toxicological profile for barium and barium compounds**. Atlanta: U.S Department of Health and Human Services Public Health Service, 2007. p. 107-140

ALAM I.A.; SADIQ M. Metal concentration in Antartic sediments samples collected during the Trans-Antartica Expedition. **Marine Pollution Bulletin**, Dhahran, v. 26, n. 9, p. 523-527, 1993.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Part 3010 A, B, C. In: APHA; AWWA; WEF (Org.). **Standard Methods of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington, 1368 p. 2005.

ANDRADE, T.M.B. **Estudo das variações espaciais das variações espaciais e temporais das concentrações de cromo (Cr) no córrego dos Bagres no município de Franca – SP**. 2004. 81p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Ciências Biológicas) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2004.

ANKLEY, G.T. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New Jersey, v. 15, n. 12, p. 2138-2146, 1996.

ARMAS De, E.D.; ZAMBETTA, P.A.; MONTEIRO, R.T.R. Pesticide fate and transport simulation at Corumbataí river watershed, Brazil. The colloidal phase in fresh waters. **Environmental science and Tecnology**, Piracicaba, v. 35, n. 24 p. 4773-4782, 2004.

ARMAS, E.D. **Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (Saccharum spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí**. 2006. 186 p. Tese (Doutorado Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura, “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

AZEVEDO, F.A. Mercúrio. In: CHASIN, A. A. M.; AZEVEDO, F. A. (Org.) **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p. 299 - 352.

BALLESTER, M.V.R. Projeto Piracena: estudos na Bacia do rio Corumbataí. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ, 2., 1997 Piracicaba,. Piracicaba: Recuperação Florestal e Desenvolvimento Sustentável na Bacia do rio Corumbataí, 1997. p.15-17.

BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; McALLISTER, J.J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a near shore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, Citadel Hill, v. 109, p. 1-9, 2000.

BARCELLOS, C.C.; FERNÁNDEZ, H.M.; AZEVEDO, L.P. The role of the Arroio Pavuna River in the transport of particulate heavy metals to Jacarepagua Lagoon, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.75, p.211-223, 1988.

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

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os padrões de potabilidade e qualidade para água de consumo humano. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2007.

BROWN, J.G.; BASSETT, R.; GLYN, P.D. Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 209, p. 225-250, 1998.

BRYAN, G.W; LANGSTON, W.J. Bioavailability accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, Citadel Hill, v. 76, p. 89-131, 1992.

BURTON, G.A. Assessing the toxicity of freshwater sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Dayton, v.10, p. 1585-1627, 1991.

CALMANO, W.; HONG, J.; FORSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metal in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water Science Technology**, Bethesda, v. 28, p. 223-235, 1993

COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E INTEGRAL – CATI. **Levantamento Censitário de Unidades de Produção Agropecuária**. Disponível em : <<http://www.cati.sp.gov.br> >. Acesso em: 14 mar. 2008.

CENTRO DE ANÁLISE E PLANEJAMENTO AMBIENTAL - CEAPLA. Disponível em: <<http://ceapla.rc.unesp.br/atlas/erosao/viewer.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2008.

_____. **Ocupação e desenvolvimento econômico da Bacia do Corumbataí – séculos XVIII a XX**. DEPLAN/IGCE/UNESP, Rio Claro, 2000. Disponível em: <<http://ceapla.rc.unesp.br/atlas/ceapla>>. Acesso em: 14 mar. 2008.

LAMAPARELLI, M. C.; BERTOLETTI, E.; CARVALHO, P. S. M. de. **Avaliação da qualidade do rio Ribeira de Iguape** – Relatório Complementar (minuta). 1996. 75 p., CETESB, São Paulo, 1996.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Informações ambientais**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/InformacoesAmbientais/info_ambientais.htm>. Acesso em: 7 jan. 2008a.

_____. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo: Anexo VI** Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimento. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 05 mai. 2008b.

_____. **Relatório de Qualidade das Águas interiores no estado de São Paulo de 2005, v 2.** São Paulo: ISSN; Secretaria do Estado do Meio Ambiente, 2006, 1488 p. Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 13 mar. 2008c.

_____. **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares: relatório de 2006.** Série Relatórios/Secretaria de Estado do Meio Ambiente, ISSN. 98p. Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 15 mar. 2008d.

_____. **Relatório de Qualidade das Águas interiores no Estado de São Paulo de 2006, v 2.** São Paulo: ISSN; Secretaria do Estado do Meio Ambiente, 2007, 1.327p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 13 mar. 2008e.

_____. **Variáveis de Qualidade das Águas.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 10 jun. 2008f.

_____. **Qualidade do sedimento: Resultados Analíticos dos Pontos de Monitoramento da Rede de Sedimentos em 2003.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>>. Acesso em: 29 jun. 2008g.

_____. **Norma técnica L5. 128:** Determinação de fósforo em águas: método do ácido ascórbico. São Paulo, 1978a, 17 p.

_____. **Norma técnica L5. 136:** Determinação de nitrogênio amoniacal em águas: método da nesslerização com destilação prévia: método de ensaio. São Paulo, 1978b, 13 p.

_____. **Norma técnica L5. 137:** CETESB (1978c) Determinação de nitrato em águas: método de ácido e noldissulfônico: método de ensaio. São Paulo, 1978c, 9 p.

_____. **Norma técnica L5. 139:** CETESB (1978d) Determinação de nitrogênio orgânico e de nitrogênio total Kjeldahl em águas: método da determinação de nitrogênio na forma de amônia: método de ensaio. São Paulo, 1978d, 12 p.

_____. **Norma técnica L5. 149:** CETESB (1978e) Determinação de resíduos em águas: métodos gravimétricos. São Paulo, 1978e, 14 p.

_____. **Índice de Qualidade da Água (IQA).** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 25 out. 2007.

CHA, H.; CHOI, M.S.; LEE C.H.; SHIN D.H. Geochemistry of surface sediments in the southwestern East/Japan Sea. **Journal of Asian Earth Sciences**, Republic of Korean, v. 29, p. 685-697, 2007.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Dose de exposição radiométrica e composição das rochas sedimentares e ígneas na bacia do rio Corumbataí-SP. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo v. 24, n. 1, p. 37-48. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em: 01 mar 2008.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. p. 190-207.

FALÓTICO, M.H.B. **Distribuição das concentrações de metais em água, matéria em suspensão e sedimento de fundo na bacia do Rio Piracicaba/SP**. 2001. 92 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

FARKAS, A.; ERRATICO, C.; VIGANO, L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. **Chemosphere**, Milan, v. 68, p.761-768, 2007.

FAVARO, P. C. **Ocorrência de metais e elementos tóxicos em sedimento na bacia do alto rio Atibaia, SP**. 1999. 58 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

FUNDAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – FIESP: Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmica Branca e de Revestimento – Série P+L. São Paulo: CETESB, 2006, 89 p. Disponível em <<http://www.crq4.org.br/downloads/ceramica.pdf>>. Acesso em 07 mar. 2008.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of the Total Environment (Elsevier)**, Vigo, v.330, p. 115-119, 2004.

GARDOLINSKI, P. C. F. C. **Extração sequencial 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 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

GEE; BAUDER. **Particle size analysis, Hydrometer Method. In: KLUTE, A. Methods of soil analysis: Physical and Mineralogical Methods/Part 1**. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1986. cap. 15, p. 383-411.

GEO-INF. Avaliação de área contaminada para fins de cubagem, em Santa Gertrudes, SP. São Paulo: GEO-INF, 2002. (Relatório Técnico GEO-INF 025/2002).

GINÉ-ROSIAS, M. F. Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma (ICP-MS). Piracicaba: CENA, 1999. 118 p. (Série Didática, 4).

GRAY, J.E.; CROCK, J.G.; FEY, D.L. Environmental Geochemistry of abandoned mercury mines in West-Central, Nevada, USA. **Applied Geochemistry**, Denver, v. 17, p.1069-1079, 2002.

HITCHCOOK, D.R.; THOMAS, B.R. Some trace metals in sediments from Cardiff Bay, UK. **Marine Pollution Bulletin**, Cardiff, v. 24, n. 9, p. 464-466, 1992.

HYDRO CRIA. Disponível em: <<http://www.cria.org.br>>. Acesso em: 25 out. 2007.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 07 mar. 2008.

HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK - HSDB. **Iron Compounds**. Disponível em: <<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 21 jun 2008a.

_____. **Chromium Compounds**. Disponível em: <<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 21 jun 2008b.

JARDIM, M.J. **Estudos Ecotoxicológicos da Água e do Sedimento do rio Corumbataí, SP**. 2004. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura, “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

JERONYMO, S.I. **Aplicação da técnica de espectrometria de massa, tipo quadrupolo, acoplada à fonte de plasma induzido por argônio (ICP-MS), na determinação de elementos-traço em água, em líquido de diálise e em soro de pacientes renais crônicos submetidos a tratamento de hemodiálise**. 2002. 130 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

JORDÃO, C.P. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environmental Technology**, São Paulo, v. 20, n. 5, p. 489-498, 1999.

KOFFLER, N.F. Carta de declividade da bacia do rio Corumbataí para análise digital (SIG). **Geografia**, v.19, n.2 p. 167-182, 1994.

KOFFLER, N.F. Uso das terras da bacia do rio Corumbataí em 1990. **Geografia**, v. 18, n. 1, p.135-150, 1993.

LACAYO, M. L.; CRUZ, A.; CALERO, S.; LACAYO, J.; FOMSGAARD, I. Total arsenic in water, fish, and sediments from Lake Xolotlán, Managua, Nicaragua. **Bulletin of Environmental Contaminant and Toxicology**, Nicaragua, v. 49, p. 463–470, 1992.

LEITE, M.A. **Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana-SP**. 2002. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

LIMA, I.V. Ferro In: CHASIN, A.A.M.; AZEVEDO, F.A. (Org.) **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p. 99-125.

LUOMA, S. N., HO, Y. B., BRYAN, G. W. Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. **Marine Pollution Bulletin**, Hong Kong, v. 31, n. 1/3, p. 44-54, 1995.

LYYTIKAINEN, M.; SORMUNEN, A.; PERANIEMI, S. Environmental fate and bioavailability of wood preservatives in fresh water sediments near an old sawmill site. **Chemosphere**, Joensuu, v. 44, p. 341-350, 2001.

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 sotope ratio of tree leaves, boles and fine litter in a tropical forest in Rondônia, Brazil. **Oecologia**, Piracicaba, v.114, p. 170-179, 1998.

MARTINS, I. Manganês. In: CHASIN, A.A. M.; AZEVEDO, F.A. (Org.) **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p.67-97.

MASUTTI, M.B. **Distribuição de Cromo e Cobre em Ecossistemas Aquáticos: Uma análise laboratorial e “in-situ” (Experimentos em Micro e Mesocosmos)**. 2004. 371 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MATSCHULLAT, J.; BORBAB, R.P.; DESCHAMPSC, E.; FIGUEIREDO B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination em the iron quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, Freiberg, v. 15, p. 181-190, 2000.

MESSIAS, T.G. **Influência da Toxicidade da Água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na Bacia do Corumbataí**. 2008. 155 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

MORAES, R.P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. 1997. 94 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1997.

MOURA, M.C.S.; LOPES, A.N.C.; MOITA, G.C.; MOITA NETO, J.M. Estudo Multivariado de Solos Urbanos da Cidade de Teresina. **Química Nova**, Teresina, v. 29, n. 3, p. 429-435, 2006.

MOURA, A.N.de **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Acidithiobacillus sp.*** 2006. 251 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. São Paulo, 2003. 35 p.

NEAL, C.; JARVIE, H.P.; WHITTON, B.A.; GEMMEL, J. The water quality of the river Wear, north-east England. **The science of the Total Environment**. Durham, v. 251/252, p. 153-172, 2000.

NEDERLANDS NORMALISATIE INSTITUUT. **NEN 6520**: Water: Spectrophotometric determination of chlorophyll-a content. Delft, 1981.

NOVOTNY, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: SALOMONS; FÖRSTNER, V.; MADER, P. **Heavy Metals**: problems and solutions. Germany: Ed. Springer, 1995. cap.3, p.33-52.

OCHIAI, E.I. Toxicity of heavy metals and biological defense . Principles and applications in bioinorgânica chemistry – VII. **Journal of Chemical Education**, Huntigdon, v. 72, p. 479-483, 1995.

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo**: Quadricula de São Carlos. II. Memorial Descritivo. Campinas: Instituto Agrônômico, 1984. 118p.

OLSVIK, P.A. Metal accumulation and metalloproteins in two populations of brown trout, *Salmo trutta*, exposed to different natural water environments during a run-off episode. **Aquatic Toxicology**, Trondheim, v. 50, p. 301-316, 2000.

OMETTO, J.P.H.B.; FLANAGAN, L.B.; MARTINELLI, L.A.; MOREIRA, M.Z.; HIGUCHI, N.; EHRLINGER, J.R. Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon Basin, Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, Piracicaba, v. 16, p. 1109, 2002.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **Cadmium**: Risk reduction monograph nº 5, background and national experience with reducing risk. OECD Environment Directorate, Paris, 1994. 195 p.

PACKER, A.P. **Método da diluição isotópica para a determinação de Ba, Cd, Cu, Pb, Zn em material agrônomo e ambiental por ICP-MS**. 2000. 112 p. Tese (Doutorado em Engenharia química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

PALMA-SILVA, G.M. **Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do rio Corumbataí-SP**. 1999. 155p. Dissertação (Mestrado em hidrologia) - Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 1999.

PASCHOAL, C.M.R.B. **Avaliação Ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do estudo de AIT – Avaliação e identificação da toxicidade**. 2002. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia química) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

PEDROZO, M.F.M. Cobre. In: **Metais**: Gerenciamento da toxicidade. CHASIN, A.A.M.; AZEVEDO, F.A. (Org.). São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p. 143-185.

PLANO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ - PBHPCJ: **Síntese do relatório final 2004-2007**. Consultoria e Projetos de Engenharia . São Carlos: Suprema Gráfica e Editora, 2006. 48 p.

PLAWIAK, R.A.B.; FIGUEIREDO, B.R.de; LICHT, O.A.B. Ocorrência de mercúrio em rochas, solo e sedimento fluvial na bacia do rio Iguaçu, estado do Paraná, Brasil. **Geociências**, São Paulo, v. 25, p. 437-447, 2006

QUEIROLO, F.; STEGEN, S.; MONDACA, J.; CORTES, R.; MUNOZ, L.; SCWUGER, M. J.; OSTAPCZUK, P. Total arsenic, lead, cadmium, copper, and zinc in some salt rivers in northern Andes of Antofagasta, Chile. **The Science of the Total Environment**, Antofagasta, v.255, p. 85-95, 2000.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R 2.6.2**: a language and environment for statistical computing. Viena, 2008. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 05 jun. 2008.

ROSA, R.T.de **Arsênio e Metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. 1999. 50 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade de Campinas, Campinas, 1999.

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

SANTOS, C.R. Alumínio. In: **Metais**: Gerenciamento da toxicidade. CHASIN, A.A.M. ; AZEVEDO, F.A. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p.1-33.

SAS INSTITUTE INCORPORATION The SAS System, release 9.02. SAS Institute Inc, Cary: NC, 2006.

SHARMA, V.K.; RHUD, Y K. B.; CARGILL, J.C.; TACKER, M. E.; VAZQUEZ, F.G. Cases and solutions: metals and grain size distribution in soil of the middle Rio Grande basin, Texas, USA. **Environmental Geology**, Texas, v. 39, v. 6, p. 698-704, 2000.

SILVÉRIO, P.F. **Partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos em sedimentos**. 1999. 78 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

SNAPE, I.; SCOULLER, R.C.; STARK, S.C.; STARK, J. RIDDLE, M.J.; GORE, D.B. Characterisation of the dilute HCL extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. **Chemosphere**, Tasmania, v. 57, p. 491-504, 2004.

SUNG, W. Some observations on surface partitioning of Cd, Cu and Zn in estuarines. **Environment Science and Technology**, Lexington, v. 29, p.1303-1312, 1995.

UNESP. Atlas ambiental da bacia do rio Corumbataí. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/ceapla/atlas>>. Acesso em: 24 jul. 2007.

_____. **Quadro Geológico Local**. Disponível em: <<http://www.jasper.rc.unesp.br/corumbatai/vd/cp07/7.4.htm>>. Acesso em: 14 mar 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Toxicological Review of Hexavalent Chromium**. Washington, 1998. 70 p.

_____. **Method 200.8**: Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – Mass Spectrofotometry. Revision 5,4. EMMC Version, 1994a.

_____. **Method 3051**: Microwave Assisted Digestion of sediments and sludges, soils and oils, Revision 0, 1994b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Concise International Chemical Arsenic and Arsenic compounds**. Geneva, 2001. 521 p. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>>. Acesso em: 06 jun. 2008.

_____. **Cadmium in drinking-water**: Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. USA, 2004. 7 p.

VALENTE, R.O.A. **Análise da Estrutura da Paisagem na Bacia do rio Corumbataí, SP**. 2001. 144 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

VÁSQUEZ G.F., SANCHEZ G.M., VIRENDER K.S. Trace metals in the *Oyster Crasostrea virginica* of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, Mexico, v.26, n. 7, p. 398-399, 1993.

VETTORAZZI, C.A.; VALENTE, R.O.A.; BALLESTER, M.V.R. Forest fire hazard mapping in a GIS environment for a river basin in the State of São Paulo, Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GEOSPATIAL INFORMATION IN AGRICULTURE AND FORESTRY, 2., Lake Buena Vista, 2000. **Proccedings...** Ann Arbor: ERIM International, 2000.v.1, p.10-12.

VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A.; TRIVELIN, P.C.O.; MATSUI, E.; FORSBERG, B.R.; RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H. The use of stable isotopes in studies of nitrient cycling: Carbon isotopes composition of amazon várzea sediment. **Biotropica**, v. 24,n.2b, p. 240-249, 1992.

TELMER, K.H; FIGUEIREDO, B.R.; LOPES JUNIOR, I.; ROSSIN, R.; ENZWEILER, J.; SOUZA FILHO, C.R. Mercury emissions from weathering and landuse: evidence from the Ribeira River Valley, Brazil. **Applied Geochemistry**, 2006. No prelo.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e aplicações**. São Carlos: RIMA, 2006. 478 p.

ZAMBETTA, P.A. Elementos metálicos (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP. Piracicaba, 2006. 59 p. Dissertação (Mestrado na área de Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

Anexo

ANEXO A

Tabela 1 – Teores de carbono no sedimento coletado no rio Corumbataí

Pontos de Coleta	% Carbono				
	set/2005	dez/2005	mar/2006	jun/2006	set/2006
AM	-	-	-	-	-
AJ	-	-	-	-	-
CM	0,35	0,21	-	-	0,27
CJ	-	-	-	-	0,17
RM	0,38	0,33	0,17	0,12	0,15
RJ	-	0,53	-	0,85	0,54
PI	1,80	1,22	2,28	0,74	0,76

- Valores abaixo do limite de detecção do equipamento (L.D = 0,1%)

Tabela 2 - Teores de nitrogênio no sedimento coletado no rio Corumbataí

Pontos de Coleta	% Nitrogênio				
	set/2005	dez/2005	mar/2006	jun/2006	set/2006
AM	-	-	-	-	-
AJ	-	-	-	-	-
CM	0,04	0,02	-	-	0,02
CJ	-	-	-	-	-
RM	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
RJ	0,01	0,04	0,01	0,08	0,05
PI	0,16	0,10	0,22	0,06	0,07

-Valores abaixo do limite de detecção do equipamento (L.D = 0,01%)