UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS GONÇALVES QUEIROZ

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO E OCORRÊNCIA DE
CIANOBACTÉRIAS POTENCIALMENTE TÓXICAS EM TRECHO PAULISTA
DO RIO PARAÍBA DO SUL

Lorena - SP

2015

LUCAS GONÇALVES QUEIROZ

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO E OCORRÊNCIA
DE CIANOBACTÉRIAS POTENCIALMENTE TÓXICAS EM TRECHO PAULISTA
DO RIO PARAÍBA DO SUL

Dissertação apresentada a Escola de
Engenharia de Lorena, Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Mestre em
Ciências do Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia Industrial na área de Conversão
de Biomassa.

Orientadora: Dra. Teresa Cristina Brazil de
Paiva

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Julho, 2015

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Queiroz, Lucas Gonçalves

Avaliação da qualidade da água e do sedimento e ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas em trecho paulista do Rio Paraíba do Sul / Lucas Gonçalves Queiroz; orientadorA Teresa Cristina Brazil de Paiva - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
126 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
OrientadorA: Teresa Cristina Brazil de Paiva

1. Caracterização da água. 2. Caracterização do sedimento. 3. Avaliação ecotoxicológica. 4. Índice de qualidade das águas. 5. Índice de estado trófico. I. Título. II. Paiva, Teresa Cristina Brazil de, orient.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Teresa Cristina Brazil de Paiva, pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho;

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao FEHIDRO, pelo suporte financeiro à pesquisa;

À Lucinha, pela ajuda indispensável ao longo de todo o trabalho, sem sua ajuda eu jamais conseguiria dar sequer o primeiro passo nesta jornada e principalmente, pela amizade, companheirismo, confiança, preocupação, carinho e dedicação. Minha eterna gratidão;

Ao Cléber, pela ajuda fundamental neste trabalho, sobretudo pela amizade, apoio e por sempre proporcionar um ambiente alegre e divertido;

Aos técnicos, secretários, motoristas e funcionários da limpeza da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), sempre dispostos a ajudar, tirar dúvidas e manter o ambiente de trabalho em perfeitas condições;

A todos os alunos de mestrado e doutorado do Laboratório de Ecotoxicologia, com quem tive o prazer de conviver nesses dois anos, pela troca de conhecimentos, ajuda, amizade, companheirismo e pelos inúmeros momentos de descontração, em especial à Kelen, João, Rossana e Davi;

Ao Daniel, pela ajuda com as análises estatísticas;

A todos os alunos de estágio e iniciação científica, que passaram pelo laboratório, e me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, pela troca de conhecimento e amizade, em especial ao Flávio, Júlia, Carolina, Éryka, Túlio, Karolina e Karine;

Às minhas amigas e companheiras de mestrado, Angela e Katia, que estiveram presentes em vários momentos importantes dessa jornada. Neste período cultivei um enorme carinho e admiração por vocês;

A todos os amigos que tive o prazer de conhecer nestes dois anos, que fizeram com que minha estadia em Lorena fosse inesquecível, em especial à Bárbara, Grazi, Júlia, Thaíssa e João;

Ao Rodolfo, que se tornou um grande amigo. Obrigado pelo carinho e companheirismo;

Ao Paulo, pelo carinho, companheirismo, compreensão e apoio. Por estar tão presente, mesmo que tão distante. Obrigado pelos sorrisos, pelas palavras certas, ou simplesmente por me trazer a calma quando mais precisava, mesmo que por alguns minutos;

Às amigas: Lívia, Maria Carolina, Letícia, Mardiany, Nathâny e Bruna, que mesmo distantes e com raros encontros, sempre estiveram presentes de uma forma ou de outra, apoiando minhas decisões, desejando boas energias e comemorando cada vitória;

À Profa. Dra. Gabriela, pela qual tenho uma enorme admiração e carinho. Muitos foram os ensinamentos os quais levarei por toda a vida;

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e amor incondicional. Amo vocês!

“there's a bluebird in my heart that
wants to get out
but I'm too tough for him,
I say, stay in there, I'm not going
to let anybody see
you.”

Charles Bukowski

RESUMO

QUEIROZ, L. G. **Avaliação da qualidade da água e do sedimento e ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas em trecho paulista do Rio Paraíba do Sul.** 2015. 125 p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

O Rio Paraíba do Sul é considerado um dos mananciais mais importantes da região sudeste, uma vez que está localizado entre as duas maiores capitais brasileiras: São Paulo e Rio de Janeiro. A qualidade das águas deste manancial encontra-se bastante comprometida devido ao desmatamento, mau uso e ocupação do solo em áreas urbanas e rurais, uso de insumos agrícolas e pelo lançamento diário de aproximadamente um bilhão de litros de efluentes domésticos. Esta situação é agravada uma vez que apenas 21% do efluente lançado na Bacia do Rio Paraíba do Sul são tratados. O descarte de efluentes, ricos em nutrientes como fósforo e nitrogênio, pode contribuir diretamente no processo de eutrofização. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da água e do sedimento no trecho paulista do Rio Paraíba do Sul, entre os municípios de Aparecida, Guaratinguetá, Lorena e Cachoeira Paulista, frente às variáveis físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas, além de determinar a ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas. Coletas de água e sedimento foram realizadas à jusante e montante de cada município nos meses de agosto/13, novembro/13, fevereiro/14, maio/14 e agosto/14. As variáveis avaliadas foram pH, temperatura, condutividade, turbidez, OD, DBO, DQO, fósforo total, nitrogênio total, série de sólidos, coliformes termotolerantes, clorofila-*a* e testes de toxicidade utilizando *Daphnia similis* e *Pseudokirchneriella subcapitata* para a água. Para o sedimento foram realizadas granulometria, matéria orgânica, fósforo total e testes de toxicidade utilizando *D. similis* e *Chironomus xanthus*. Foram calculados Índice de Qualidade das Águas (IQA) e Índice de Estado Trófico (IET) das águas do manancial. Análises estatísticas foram aplicadas: Grupamento de Cluster, Correlação de Spearman e Análise dos Componentes Principais (ACP). Os resultados mostraram que as variáveis OD, fósforo total e coliformes termotolerantes não estão de acordo com o estabelecido pela resolução CONAMA 357/05. Toxicidade aguda e crônica foi determinada nas amostras de água, sobretudo nos períodos chuvosos, novembro/13 e fevereiro/14. Observou-se uma redução ao longo do período avaliado de fósforo total, DBO e sólidos totais na água e fósforo total e matéria orgânica no sedimento. Estes valores podem estar relacionados a implantação de estações de tratamento de esgoto nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista no final do ano de 2013. O IQA foi classificado como 'Boa', exceto nos pontos referentes à jusante dos municípios de Aparecida e Guaratinguetá, classificados como 'Regular'. O IET mostrou que a maioria dos pontos pôde ser classificada como 'Mesotrófico', exceto pelo ponto referente ao final do trecho, jusante de Cachoeira Paulista, que foi classificado com 'Oligotrófico'. Os principais gêneros de cianobactérias encontrados foram *Borzia* sp., *Hapalosiphon* sp., *Johannesbaptistia* sp., *Leptolyngbya* sp., *Lyngya* sp., *Oscillatoria* sp., *Synechocystis* sp. e *Phormidium* sp. A partir das análises estatísticas observou-se que a precipitação pluviométrica obteve grande influência sobre os principais parâmetros avaliados. Além disso, observou-se a influência de parâmetros relacionados ao lançamento de efluentes sobre a qualidade da água. Os resultados sugerem que o Rio Paraíba do Sul demanda maiores ações que promovam a melhoria da qualidade de suas águas, sobretudo quanto ao lançamento de efluentes.

Palavras-chave: Índice de Qualidade das Águas. Índice de Estado Trófico. Avaliação Ecotoxicológica. Caracterização da água. Caracterização do sedimento.

ABSTRACT

QUEIROZ, L. G. **Water and sediment quality assessment and occurrence of potentially toxic cyanobacteria in São Paulo stretch of the Paraíba do Sul River.** 2015. 125 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The Paraíba do Sul River is considered one of the most important rivers of the Brazilian Southeast. It is located between the two major Brazilian cities: São Paulo and Rio de Janeiro. The water quality from this source is significantly impaired due to deforestation, misuse and occupation of the soil in urban and rural areas, use of agricultural inputs and the daily release of approximately one billion liters of domestic sewage. This situation is aggravated because only 21% of the effluent released in the basin is treated. The discharge of effluents rich in nutrients such as phosphorus and nitrogen, can contribute directly to the eutrophication process. The aim of this study was to evaluate the water and sediment quality, and determine the occurrence of potentially toxic cyanobacteria in the São Paulo stretch of the Paraíba do Sul River, between the cities of Aparecida, Guaratinguetá, Lorena and Cachoeira Paulista. Water and sediment samples were collected upstream and downstream in each municipality on August/13, November/13, February/14, May/14 and August/14. The variables evaluated were pH, temperature, conductivity, turbidity, DO, BOD, COD, total phosphorus, total nitrogen, solid series, fecal coliforms, chlorophyll-*a* and toxicity tests using *Daphnia similis* and *Pseudokirchneriella subcapitata* in the water. For the sediment, granulometry, organic matter, total phosphorus and toxicity tests were performed using *D. similis* and *Chironomus xanthus*. Water Quality Index (WQI) and Trophic State Index (TSI) of the water were calculated. Statistical analyses were applied: Grouping Cluster Analysis, Spearman Correlation and Principal Component Analysis (PCA). The results showed that DO, total phosphorus and fecal coliforms were not in accordance with the CONAMA resolution 357/05. Acute and chronic toxic effect were determined in water samples, during the rainy season, November/13 and February/14. A reduction of total phosphorus, total solids and BOD in the water, and total phosphorus and organic matter in the sediment was observed during this study. These reduced values can be related to implementation of sewage treatment plants in the cities of Aparecida and Cachoeira Paulista at the end of year 2013. The WQI was classified as 'Good', except at downstream point of the municipalities of Aparecida and Guaratinguetá, classified as 'Regular'. The TSI has shown that most of the points could be classified as 'mesotrophic', except for the point downstream of Cachoeira Paulista, classified as 'oligotrophic'. The main genera of cyanobacteria found were *Borzia* sp., *Hapalosiphon* sp., *Johannesbaptistia* sp., *Leptolyngbya* sp., *Lyngya* sp., *Oscillatoria* sp., *Synechocystis* sp. and *Phormidium* sp. From the statistical analysis, it was observed that rainfall had strong influence on the main parameters evaluated. Furthermore, the influence of parameters related to the discharge of effluents on water quality was observed. The results suggest that the Paraíba do Sul River demands more actions to promote the improvement of the quality of its waters, especially regarding the discharge of effluents.

Keywords: Water Quality Index. Trophic State Index. Ecotoxicological assessment. Water characterization. Sediment characterization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3 OBJETIVO	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 Área de estudo	28
4.2 Coleta de amostras	31
4.3 Análises físicas e químicas da água	31
4.3.1 Análises <i>in situ</i>	31
4.3.2 Turbidez	32
4.3.3 Oxigênio Dissolvido (OD)	32
4.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	33
4.3.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	33
4.3.6 Fósforo Total (PT)	34
4.3.7 Nitrogênio Orgânico Total (NOT)	35
4.3.8 Análises cromatográficas	35
4.3.9 Sólidos Totais	36
4.3.10 Sólidos Suspensos Totais	37
4.3.11 Sólidos Dissolvidos Totais	38
4.4 Análises Biológicas da Água	40
4.4.1 Coliformes Termotolerantes	40
4.4.2 Clorofila- <i>a</i>	41
4.5 Avaliação Ecotoxicológica da água	42
4.5.1 Teste de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia similis</i>	42
4.5.2 Teste de Toxicidade Crônica com <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	43
4.6 Análises físicas e químicas do sedimento	44
4.6.1 Granulometria	44
4.6.2 Matéria Orgânica	45
4.6.3 Fósforo Total	46
4.7 Avaliação Ecotoxicológica do sedimento	46
4.7.1 Teste de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia similis</i>	46
4.7.2 Teste de Toxicidade Crônica com <i>Chironomus xanthus</i>	47

4.8 Cultivo de cianobactérias	48
4.8.1 Isolamento de cianobactérias	50
4.8.2 Identificação de cianobactérias	50
4.9 Análise de dados	51
4.9.1 Índice da Qualidade das Águas (IQA)	51
4.9.2 Índice de Estado Trófico (IET)	52
4.9.3 Análises Estatísticas	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Dados pluviométricos	55
5.2 Variáveis físicas e químicas da água	58
5.3 Variáveis biológicas da água	86
5.4 Avaliações ecotoxicológicas da água	89
5.5 Variáveis físicas e químicas do sedimento	93
5.6 Avaliação ecotoxicológica do sedimento	98
5.7 Cianobactérias	100
5.8 Análises de dados	105
5.8.1 Índice de Estado Trófico (IET)	105
5.8.2 Índice da Qualidade das Águas (IQA)	108
5.9 Análises Estatísticas	109
6 CONCLUSÕES	117
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	119
REFERÊNCIAS	120

1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento fundamental para a manutenção e preservação da vida na Terra. O uso sustentável dos recursos hídricos representa atualmente um grande desafio, uma vez que implica em colocar em prática formas de gestão que unam o crescimento econômico e populacional à preservação ambiental.

No passado a humanidade tinha a água como um bem infinito e acreditavam que os corpos hídricos possuíam elevada capacidade de autodepuração. Entretanto, nas últimas décadas, o rápido desenvolvimento industrial, o aumento populacional e o desenvolvimento agrícola levaram à preocupação com a qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos para consumo humano, devido à rápida degradação dos mananciais (MARQUES et al., 2007).

No Brasil, sobretudo a partir de outubro de 2013, observou-se uma gradativa e intensa redução nos índices pluviométricos da região sudeste do país, resultando em prejuízos ao abastecimento público e demais setores, como a agricultura e o de geração de energia. A compreensão da atual crise hídrica, a valorização do recurso hídrico como bem público finito e a conscientização da necessidade de um uso mais racional e sustentável da água são essenciais para que se tenha maior garantia da oferta hídrica para os usos múltiplos. Deste modo, apoiar e aprimorar técnicas de reuso da água, reduzir o desperdício, além de implementar ações de conservação de mananciais são medidas que devem ser priorizadas e fomentadas. Além disso, o investimento em infraestrutura com foco na segurança hídrica também deve ser priorizado, de forma a garantir maior capacidade de reserva e de acesso à água de qualidade (ANA, 2014).

A manutenção da qualidade da água, para os seus diferentes usos, é uma tarefa complexa que só é possível quando se tem o conhecimento do impacto que as atividades humanas causam na dinâmica de um ecossistema aquático (SCHIRMER et al., 2013). Diversos fatores devem ser avaliados quando se busca determinar a qualidade de um manancial. Fatores ambientais (climáticos, físico-químicos, sanitários e biológicos) devem

ser considerados, a fim de compreender a dinâmica de um ecossistema aquático e a qualidade de suas águas (DELPLA et al., 2009).

A bacia do Rio Paraíba do Sul é uma das mais importantes do Brasil e encontra-se com a qualidade de suas águas comprometidas, principalmente, pelo lançamento diário de aproximadamente um bilhão de litros de efluentes domésticos (MALAFAIA et al., 2012). Grande parte destes efluentes não é devidamente tratada, considerando que cerca de 90% dos municípios da bacia não possuem estações de tratamento de esgoto. Além disso, em relação à cobertura vegetal, apenas 11% de sua área é composta por florestas nativas. Os outros 89% são predominantemente compostos por pastagens e culturas. Em adição, a disposição inadequada de resíduos sólidos, a atividade industrial, a ocupação indiscriminada do solo e o uso de compostos químicos pela agricultura, contribuem ainda mais para a redução da qualidade das águas da Bacia do Rio Paraíba do Sul (CEIVAP, 2014).

O lançamento de efluentes em um sistema hídrico pode induzir o processo de eutrofização, caracterizado pelo aumento da concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo, principalmente), tornando o ambiente mais fértil e favorecendo o crescimento intensivo de comunidades fitoplancônicas, como as cianobactérias. Além disso, a eutrofização promove redução da biodiversidade aquática e alterações na qualidade da água (BELLÉM et al., 2012).

As cianobactérias são micro-organismos procarióticos, autotróficos, podendo ser encontradas em diferentes ambientes como rios, lagos, oceanos e solos (AZEVEDO, 1998). Atualmente há uma preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água, uma vez que estes micro-organismos são capazes de produzir toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a comunidade de organismos aquáticos, bem como a saúde humana. Essas toxinas, por sua vez, são classificadas de acordo com sua ação farmacológica, podendo ser neurotóxicas, hepatotóxicas ou dermatotóxicas (MANTOVANI et al., 2011).

Segundo Bernard (2014), a intoxicação pode ocorrer por ingestão ou contato direto com a água de ambientes com elevadas concentrações de cianobactérias ou ainda pelo consumo de pescado contaminado.

A dinâmica das florações de cianobactérias em ecossistemas aquáticos é influenciada pelas características do corpo hídrico, condições hidrológicas e pela carga de nutrientes. O aumento de descargas de efluentes em mananciais provenientes do desenvolvimento urbano, da agricultura e da indústria, tem conduzido a um aumento na ocorrência destas florações (BRANDÃO; DOMINGOS, 2006).

Apesar do Rio Paraíba do Sul ser considerado um ambiente lótico e por este motivo dificultar a ocorrência de florações, este por sua vez pode atuar como um inóculo em locais onde possa ocorrer o represamento de água, o que poderia proporcionar condições mais propícias à floração de cianobactérias.

Deste modo, considerando a importância do Rio Paraíba do Sul não só para a região de estudo, mas para os demais municípios dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, que compreendem a bacia hidrográfica e utilizam suas águas para o abastecimento, torna-se evidente a necessidade de trabalhos que contribuam para um melhor entendimento da dinâmica deste manancial, bem como sua biodiversidade, em especial da comunidade de cianobactérias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A legislação das águas

De acordo com Selborne (2001), a administração dos recursos hídricos é fundamentalmente uma questão de justiça ambiental, baseada em três conceitos essenciais: equidade, justiça e acesso através das gerações e entre elas. Segundo o autor é necessário que a sociedade garanta em primeiro lugar uma priorização adequada do acesso à água, que permita atender às necessidades essenciais da humanidade, bem como dos ecossistemas.

No Brasil, a lei nº 9.433, decretada em 8 de janeiro de 1997, também conhecida como “Lei das Águas”, institui a Política Nacional de Recursos Hídricos. Esta política parte do princípio de que a água é um recurso natural limitado, considerado um bem de domínio público dotado de valor econômico e por este motivo deve ser utilizada de forma múltipla e seu gerenciamento deve contar com o Poder Público, os usuários e as comunidades.

A lei referida cria também o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos que tem por objetivo coordenar a gestão integrada das águas, arbitrar administrativamente os conflitos relacionados com estes recursos, implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos, promover a cobrança pelo uso, além de planejar, regular e controlar o uso, a preservação e a recuperação destes recursos hídricos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a partir da Resolução 357/05, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, além de estabelecer condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos hídricos brasileiros.

Nesta resolução, os corpos hídricos são classificados de acordo com a qualidade de suas águas em: Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3 e Classe 4. Esta última é considerada a de pior qualidade e deve ser utilizada apenas para navegação e harmonia paisagística. Em contrapartida, a primeira é a de melhor qualidade e suas águas podem ser destinadas ao abastecimento humano, à preservação do equilíbrio de comunidades aquáticas e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. Considerando que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, esta resolução é aplicada a todos os corpos hídricos brasileiros de água doce, salobra e salina, de modo a assegurar seus usos preponderantes.

2.2 Rio Paraíba do Sul

A Região Hidrográfica Atlântico Sudeste tem 214.629 Km² de área, o equivalente a 2,5% do país. Os seus principais rios são o Paraíba do Sul e o Doce, com 1.150 e 853 Km de extensão, respectivamente. A região hidrográfica Atlântico Sudeste apresenta uma elevada densidade populacional e possui grande importância econômica. Cerca de 28,2 milhões de pessoas habitavam esta região em 2010, o que corresponde a 14,8% da população do país. O grande desenvolvimento da região, entretanto, é motivo de problemas em relação à disponibilidade de água. Apesar de apresentar uma das maiores demandas hídricas do país, a região possui uma das menores disponibilidades relativas. Devido ao intenso e desordenado processo de uso e ocupação do solo, podem ser encontrados ao longo dos rios apenas pequenos trechos com vegetação ciliar e geralmente em mau estado de conservação (ANA, 2005).

A Bacia do Rio Paraíba do Sul abrange uma área total de aproximadamente 62.074 Km², estendendo-se pelos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, onde abrange um total de 184 municípios (Figura 1). A área da bacia corresponde a 0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região sudeste do Brasil. A região apresenta

hídrico Classe 1 até a barragem de Santa Branca. A partir deste ponto, o Rio Paraíba do Sul é classificado como Classe 2 até sua foz.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/05, a partir do trecho onde é classificado como Classe 2, as águas do manancial em questão podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, à proteção de comunidades aquáticas, à irrigação de hortaliças e de áreas de lazer, à recreação de contato primário, à aquicultura e à atividade de pesca.

Segundo o Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul – CEIVAP (2014), as águas da bacia do Rio Paraíba do Sul são utilizadas principalmente para o abastecimento, diluição de esgotos, irrigação e geração de energia elétrica e, em menor escala, destinadas à pesca, aquicultura, recreação e navegação.

O trecho denominado Curso Médio Superior do Rio Paraíba do Sul começa no município de Guararema e segue até Cachoeira Paulista. Nesse trecho, o rio é bastante sinuoso e meandrado, percorrendo terrenos sedimentares de grandes várzeas. A declividade média cai para $0,19 \text{ m} \cdot \text{Km}^{-1}$ numa extensão de 208 Km (MARENGO; ALVES, 2005).

Juntos, os municípios de Aparecida, Guaratinguetá, Lorena e Cachoeira Paulista ocupam uma área de $1.575,862 \text{ Km}^2$, em uma região na qual predomina a vegetação de Mata Atlântica. De acordo com o IBGE (2010), a população dos quatro municípios em 2010 totalizava 259.707 habitantes, com uma população estimada para o ano de 2014 em 273.372 habitantes (Tabela 1).

Tabela 1 - Dados demográficos dos municípios paulistas situados no trecho do Rio Paraíba do Sul avaliado neste estudo.

Municípios	Área (Km^2)	População (2010)	Dens. Demogr. ($\text{hab} \cdot \text{Km}^{-2}$)	Pop. Estimada (2014)
Aparecida	121,076	35.007	289,13	36.184
Guaratinguetá	752,636	112.072	148,91	118.378
Lorena	414,160	82.537	199,29	86.764
Cachoeira Paulista	287,990	30.091	104,49	32.046

Fonte: IBGE (2010).

De acordo com a ANA (2012), nesta bacia, o índice de coleta de esgoto é de 56% e o índice de tratamento é de apenas 21%. A situação mais crítica ocorre na porção mineira da bacia, onde apenas 6% do esgoto coletado são tratados.

Considerando apenas os municípios envolvidos neste trabalho, no ano de 2001, Lorena e Guaratinguetá possuíam um índice de atendimento de abastecimento de água entre 90 e 95%. Aparecida e Cachoeira Paulista apresentam números acima de 95%. Quanto ao índice de tratamento de esgoto, Lorena tratava de 40 a 45% do esgoto gerado, enquanto que Guaratinguetá tratava de 10 a 15%. Diferentemente, os municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista não possuíam tratamento adequado para o esgoto gerado (Tabela 2) (CEIVAP, 2001).

Tabela 2 - Índice de serviços de abastecimento de água (SAA) e esgotamento sanitário (SES) nos municípios avaliados neste estudo, no ano de 2001.

Municípios	SAA	SES	
	Atendimento (%)	Coleta (%)	Tratamento (%)
Aparecida	> 95	90 – 95	-
Guaratinguetá	90 – 95	75 – 80	10 – 15
Lorena	90 – 95	80 – 85	40 – 45
Cachoeira Paulista	> 95	90 – 95	-

Fonte: CEIVAP (2001).

Através do Programa Água Limpa, o Governo do Estado de São Paulo, juntamente com o Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), inauguraram no final do ano de 2013 estações de tratamento de esgoto (ETE) nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista que até então não contavam com estes serviços. A implantação destas ETE's podem contribuir positivamente para a melhoria da qualidade da água do Rio Paraíba do Sul através da redução da matéria orgânica lançada neste manancial.

De acordo com a CEIVAP (2014), diversos fatores contribuem para a degradação da qualidade das águas do Rio Paraíba do Sul, como a inadequada disposição do lixo, desmatamento e consequente assoreamento dos rios, o uso indiscriminado de agrotóxicos, ocupação desordenada do solo e, principalmente, o lançamento de cerca de 1 bilhão de litros de esgoto doméstico diariamente nos rios da bacia. A carga poluidora total da bacia

do Rio Paraíba do Sul, de origem orgânica, corresponde a aproximadamente a 300 toneladas de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) por dia. Destes, 86% são provenientes de efluentes domésticos e 14% industriais.

Ricos em matéria orgânica e compostos tóxicos, além de apresentar altas taxas de DBO e Demanda Química de Oxigênio (DQO), o lançamento de efluentes em ecossistemas aquáticos como o Rio Paraíba do Sul é um dos principais responsáveis pela degradação da qualidade de águas superficiais. Além disso, por apresentarem grandes concentrações de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, atuam diretamente no processo de eutrofização de corpos hídricos.

2.3 Eutrofização

Os corpos hídricos estão intimamente relacionados com o ambiente ao seu redor, sendo fortemente influenciados pelo uso e ocupação da bacia a qual pertence (ROCHA et al., 2009). A intensiva urbanização, como resultado do crescimento populacional presenciado nos últimos anos, está fortemente relacionada ao aumento do consumo de água e a problemas da qualidade dos mananciais que abastecem as cidades (SCHIRMER et al., 2013).

Atividades relacionadas ao desenvolvimento industrial causam intensas alterações em sistemas hídricos, nos quais o lançamento de cargas de efluentes podem causar efeitos profundos na dinâmica e qualidade do corpo receptor. O uso do solo destinado às atividades agropecuárias, por sua vez, contribui significativamente com o aumento das concentrações de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, em águas superficiais (LOZA et al., 2014; SMITH et al., 2013).

A fragmentação da paisagem, a canalização, o represamento e o desvio de corpos d'água são outros exemplos de ações antrópicas que afetam drasticamente a dinâmica e a comunidade deste sistema (ROLAND et al., 2012).

A descarga de efluentes e a lixiviação de terras fertilizadas utilizadas para a agricultura podem alterar o ciclo de nutrientes naturais em corpos hídricos e sobrecarregá-los com nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, e matéria orgânica. Em resposta, pode ocorrer o aumento da produção primária. Quando excessivo este aumento pode levar a um desequilíbrio, uma vez que os decompositores desta matéria orgânica consomem o oxigênio mais rápido do que ele pode ser produzido pelos organismos fotossintetizantes, levando a uma condição de depleção de oxigênio na coluna d'água, colocando em risco a vida de organismos aeróbicos obrigatórios (RICKLEFS, 2012).

A eutrofização, que é caracterizada pelo enriquecimento destes nutrientes nos corpos aquáticos receptores, é considerada um dos maiores problemas ambientais causados pela poluição de mananciais, propiciando o crescimento exacerbado de plantas aquáticas e cianobactérias. Estas últimas podem estar associadas a mudanças no sabor, odor e na composição das comunidades aquáticas (HUR et al., 2013; LOZA et al., 2014).

Lagos, de um modo geral, tendem a se tornar naturalmente mais eutróficos ao longo do tempo. À medida que ocorre a deposição de sedimentos tornam-se mais rasos, deste modo, os nutrientes serão diluídos em um menor volume de água, aumentando sua concentração. Rios, por sua vez, também podem desenvolver um estado elevado de trofia naturalmente, entretanto as principais causas de aumento de nutrientes em rios estão relacionadas à contaminação promovida pelas atividades antrópicas (HILTON et al., 2006).

Alves e colaboradores (2012) atribuem o estado eutrófico do Rio Arari a fontes autóctones. Entretanto, destacam que apesar de ainda ser incipiente a contaminação antrópica, esta pode contribuir, ao longo do tempo, para o processo de eutrofização artificial, principalmente pelo fato de que algumas cidades lançam esgoto doméstico diretamente no rio.

Ao avaliar a dinâmica do reservatório da Barra Bonita, localizado no Rio Tietê-SP, Tundisi e colaboradores (2008) observaram comunidades de macrófitas e fitoplâncton e variáveis físicas e químicas que indicam um processo de eutrofização no reservatório.

Dentre os fatores destacados pelos autores, o lançamento de efluentes domésticos neste reservatório, de aproximadamente 1,5 milhão de habitantes, é um dos que mais contribui para o processo de eutrofização.

O tempo de retenção, concentrações médias de nutrientes dissolvidos e interações entre a biota e as características físicas do corpo hídrico são alguns dos fatores que quando influenciados pelos impactos da ação antrópica podem propiciar condições favoráveis para o processo de eutrofização nestes ecossistemas (HILTON et al., 2006).

2.4 Cianobactérias

As cianobactérias são filogeneticamente pertencentes ao domínio Bacteria. São organismos procariontes gram-negativos que vão desde pequenas formas unicelulares, cujo tamanho é inferior a 2-3 μm , formando o picoplâncton, até formas coloniais, filamentosas e ramificadas (BERNARD, 2014).

Considerados produtores primários em ambientes aquáticos, as cianobactérias são micro-organismos fotossintetizantes que atuam como fonte principal de energia na cadeia trófica, além de possuir grande importância na ciclagem e fixação de nutrientes no ecossistema. Podem ser encontrados em diferentes ecossistemas como oceanos, rios, lagos e no solo (QUIBLIER et al, 2013).

Alguns grupos de cianobactérias apresentam células especializadas para garantir sua sobrevivência quando expostas a condições ambientais desfavoráveis. Os heterocitos, por exemplo, são células especializadas na fixação do nitrogênio atmosférico que são originadas em condições limitantes de nitrogênio (amônia e nitrato, principalmente) no ambiente. Os acinetos, por sua vez, produzidos por cianobactérias filamentosas, atuam como esporos de resistência. A baixa luminosidade, escassez de nutrientes e alterações na

temperatura e pH, são fatores que podem induzir a formação destas estruturas (RAVEN, 1996).

As cianobactérias comumente ocorrem em pequenas concentrações em ambientes aquáticos em equilíbrio ou oligotróficos, porém quando submetidas a condições favoráveis ao seu crescimento podem se multiplicar rapidamente formando florações (LOZA et al., 2014).

Segundo Merel e colaboradores (2013) não há uma definição internacional para classificar uma floração, mas de modo geral este fenômeno apresenta uma significativa produção de biomassa em um curto período de tempo e está ainda associado à diminuição da diversidade de fitoplâncton. Comumente as florações são uniespecíficas e formam uma densa camada de células da superfície do corpo hídrico. Ocorrem geralmente em ambientes lênticos, entretanto algumas espécies se adaptaram a condições lótic. Lagos e reservatórios com longos períodos de retenção tendem a acumular nutrientes, o que aumenta o grau de trofia, favorecendo a formação de florações.

Diferentes fatores podem induzir a floração destes micro-organismos em ambientes aquáticos. Entretanto, o comportamento de diferentes grupos de cianobactérias não é homogêneo, uma vez que suas propriedades ecofisiológicas diferem entre si (CHORUS; BARTRAM, 1999).

Segundo Schindler (1977), o crescimento excessivo de cianobactérias pode ser diretamente associado ao enriquecimento do ambiente aquático por nutrientes, principalmente, nitrogênio e fósforo. De acordo com Smith (1983), há uma tendência de ocorrer florações quando a relação NT : PT é menor que 29 : 1. Determinadas espécies de cianobactérias são capazes de fixar nitrogênio, tal habilidade as permite manter altas taxas de crescimento em ambientes com deficiência deste nutriente, o que as torna competidoras superiores nestas condições. Outras espécies, por sua vez, que não apresentam esta capacidade, podem ser abundantes em períodos de deficiência deste nutriente.

Segundo Robarts e Zohary (1987) a temperatura, possui grande influência sobre as taxas de respiração, de crescimento e de fotossíntese realizada por cianobactérias. De modo geral, a temperatura ótima é maior que 25 °C. Os autores destacam ainda que a temperatura ótima de crescimento varia de acordo com a espécie.

Espécies do gênero *Microcystis* sp., por sua vez, apresentam maior taxa de crescimento entre 30 e 35 °C, enquanto, enquanto *Oscillatoria redekei* tem sua temperatura ótima em 6 °C (IMAMURA, 1981; FOY et al., 1976).

Caraco e Miller (1998), avaliando o crescimento da biomassa destes organismos em diferentes condições, observaram que houve maior taxa de crescimento de cianobactérias quando submetidos a valores mais elevados de pH e baixas concentrações de CO₂.

As florações de cianobactérias têm despertado a atenção de cientistas ao redor do mundo devido à produção de toxinas como metabólitos secundários por estes micro-organismos. A presença de cianotoxinas em corpos d'água compromete a comunidade de organismos aquáticos, além de oferecer riscos potenciais à saúde humana (CAI et al., 2013; HUR et al., 2013).

A intoxicação pode ocorrer através da ingestão de água sem tratamento adequado para remoção das cianotoxinas, contato com a água em atividades de recreação no ambiente que apresenta estas florações ou ainda pelo consumo de pescado contaminado (PADMAVATHI, 2013; RANKIN et al., 2013).

As cianotoxinas podem ser agrupadas em três grupos principais, baseado em sua ação farmacológica: hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas (CHORUS; BARTRAM, 1999).

As hepatotoxinas são as toxinas mais frequentemente encontradas no ambiente. Este grupo é composto por duas principais famílias de toxinas: as microcistinas, produzidas por uma diversidade de cianobactérias incluindo os gêneros *Microcystis*, *Planktothrix*, *Aphanizomenon* e *Dolichospermum*, e as nodularinas, produzidas pelo gênero *Nodularia*, possuem efeitos semelhantes às microcistinas (BERNARD, 2014).

Freitas e colaboradores (2014) ao avaliarem os efeitos de cianotoxinas hepatotóxicas de *Microcystis aeruginosa* e neurotóxicas de *Anabaena spiroides*, em ensaios com *Daphnia magna*, observaram que estas por sua vez apresentam riscos à biota zooplanctônica. Quando testadas separadamente ou misturadas em doses subletais, as toxinas afetaram a alimentação comprometendo o crescimento, reprodução e sobrevivência dos organismos avaliados.

Dao e colaboradores (2010) analisando os efeitos da toxicidade crônica da cianotoxina microcistina-LR, produzida por *Microcystis* spp., em *Daphnia magna*, observaram uma queda nas taxas de crescimento, sobrevivência e fecundidade dos organismos expostos às diferentes concentrações. Observaram ainda, má-formação naqueles neonatos cujos pais foram expostos à toxina.

Gérard e colaboradores (2009) analisaram o impacto das microcistinas na comunidade de moluscos. Ambientes onde foram observadas florações de cianobactérias caracterizaram-se pelo declínio da população de moluscos. O crescimento e a fecundidade da população também foram comprometidos. Em adição, elevadas concentrações de microcistinas foram encontradas nos tecidos destes moluscos, o que pode contribuir para a bioacumulação ao longo da cadeia trófica.

Segundo Wiegand e Pflugmacher (2005), em vertebrados, as microcistinas podem se acumular no tecido hepático podendo levar o organismo à morte devido às graves lesões causadas às células que vão desde o rompimento celular, danos ao DNA e apoptose, e ao tecido, como necrose e hemorragia intra-hepática.

As neurotoxinas, por sua vez, são agrupadas em dois grupos principais: as anatoxinas, produzidas principalmente por *Nostocales*, *Dolichospermum* e *Aphanizomenon*; e as saxitoxinas, conhecidas como toxinas paralisantes. Estas últimas podem ser produzidas por alguns dinoflagelados marinhos e pelos gêneros de cianobactérias de água doce *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Dolichospermum*, *Lyngbya* e *Phormidium* (BERNARD, 2014).

Tian e colaboradores (2014), ao expor embriões de peixes *Oryzias melastigma* à saxitoxina observaram alterações na morfologia e no desenvolvimento dos embriões expostos, como o aumento no comprimento do corpo, a elevada proliferação de células neurais e redução do tamanho do saco vitelínico, que é uma estrutura de armazenamento de nutrientes responsáveis por regular o desenvolvimento embrionário. A habilidade desreguladora da saxitoxina no crescimento embrionário de peixes pode oferecer informações sobre os efeitos em embriões humanos.

As dermatotoxinas, como as lingbiatoxinas e aplisiatoxinas, causadoras de dermatites, são pouco frequentes em ambientes de água doce. Estas toxinas também estão associadas à formação de tumores (BERNARD, 2014).

Ito e colaboradores (2002) observaram efeitos em camundongos como sangramento intestinal, formação de úlceras estomacais e morte por choque hemorrágico a partir de concentrações de lingbiatoxinas acima de $250 \mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Intoxicações em populações humanas pelo consumo de água contaminada por cianotoxinas já foram observadas em diversos países. Uma das intoxicações mais severas conhecidas ocorreu em 1996, no município de Caruaru – PE, onde 126 pacientes de hemodiálise apresentaram insuficiência hepática aguda devido à contaminação da água utilizada para hemodiálise. Destes pacientes expostos às microcistinas, 60 morreram (POURIA et al., 1998). A via parenteral, embora incomum, representa um caminho relevante no que diz respeito à avaliação do risco para a saúde humana, uma vez que aumenta a dose interna de toxinas no organismo (ZEGURA et al., 2011).

De acordo com Deberdt e colaboradores (2004), o Brasil foi o primeiro país a estabelecer limites para a densidade de cianobactérias e concentração de cianotoxinas em mananciais destinados ao abastecimento, devido ao ocorrido no município de Caruaru - PE.

A Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000, do Ministério da Saúde, estabelece procedimentos e responsabilidades em relação ao controle e vigilância da água para o consumo humano, além de determinar a obrigatoriedade do monitoramento de cianobactérias próximo ao ponto de captação em mananciais superficiais. No caso de o número de cianobactérias exceder $20.000 \text{ células} \cdot \text{mL}^{-1}$ é exigida a análise semanal de cianotoxinas na água do tratamento e nas entradas das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, a partir da Resolução CONAMA 274, de 29 de novembro de 2000, que dispõe sobre a balneabilidade de corpos hídricos, considera imprópria a utilização de águas para contato primário quando verificada a ocorrência de florações de algas ou outros organismos, até que se comprove que não oferecem riscos à saúde humana. Em adição, a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, estabelece o limite máximo em relação a densidade de cianobactérias para águas destinadas ao abastecimento, sendo 20.000 e $50.000 \text{ células} \cdot \text{mL}^{-1}$, para corpos hídricos classificados como Classe 1 e Classe 2, respectivamente.

A Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água destinada ao abastecimento público e seu padrão de potabilidade, estabelece que a água deve estar em conformidade com o padrão de cianotoxinas, uma vez que podem representar riscos à saúde. Para isto, faz-se necessário o monitoramento mensal de cianotoxinas quando a concentração de cianobactérias, não exceder $10.000 \text{ células} \cdot \text{mL}^{-1}$. Caso contrário o monitoramento deve ocorrer semanalmente. Quando for detectada a presença de gêneros potencialmente produtores de cilindrospermopsinas, torna-se necessária a análise destas, observando o valor máximo aceitável de $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Em adição, quando detectada a presença de cianobactérias potencialmente produtoras de anatoxina-a, recomenda-se a análise da presença desta cianotoxina. Microcistinas e saxitoxinas, por sua vez, possuem um valor máximo permitido para que a água possa ser utilizada para consumo humano, $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Neste contexto, o monitoramento da qualidade da água torna-se um importante instrumento de sustentação de uma política e gestão de recursos hídricos, uma vez que possibilita o acompanhamento do processo de uso dos corpos hídricos, apresentando seus efeitos sobre as características qualitativas das águas, com o intuito de subsidiar as ações de controle ambiental (GUEDES et al., 2012).

De acordo com Ouyang (2005), a avaliação de alterações na qualidade de águas superficiais é um importante aspecto para determinar o impacto potencial de fontes de poluição naturais ou antropogênicas pontuais e não pontuais sobre a saúde do ecossistema aquático.

Para compreensão dos riscos que a comunidade de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais oferece à saúde humana é de suma importância o entendimento da composição, dinâmica e fisiologia desta comunidade, bem como do ecossistema aquático a ser estudado, avaliando aspectos físico-químicos, biológicos e, principalmente, o impacto das atividades humanas sobre este sistema hídrico.

3 OBJETIVO

Avaliar a qualidade da água e do sedimento no trecho paulista do Rio Paraíba do Sul, entre os municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista, frente às variáveis físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas e determinar a ocorrência de cianobactérias.

3.1 Objetivos específicos

Caracterizar amostras de água e sedimento do Rio Paraíba do Sul a partir de variáveis físicas, químicas e biológicas em diferentes épocas do ano;

Avaliar o efeito agudo e crônico em amostras de água e sedimento, através de bioensaios utilizando os organismos *Daphnia similis*, *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Chironomus xanthus*;

Determinar o índice de qualidade das águas e o grau de trofia do Rio Paraíba do Sul no trecho paulista avaliado;

Determinar a ocorrência dos principais gêneros de cianobactérias presentes no Rio Paraíba do Sul.

4 METODOLOGIA

4.1 Área de estudo

A região do Vale do Paraíba se localiza entre as maiores capitais brasileiras, Rio de Janeiro (RJ) e São Paulo (SP), sendo esta uma das áreas mais urbanizadas e industrializadas do país. Em decorrência da crescente ocupação desta área, a disponibilidade dos recursos naturais, principalmente a água, encontra-se bastante comprometida (DINIZ et al., 2010).

Os pontos de coleta estão localizados no trecho paulista do Rio Paraíba do Sul que banha os municípios de Aparecida, Guaratinguetá, Lorena e Cachoeira Paulista (Figura 2).

Figura 2 - Mapa da Bacia hidrográfica da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) do Rio Paraíba do Sul em seu trecho paulista (UGRHI-PBSUL).

Fonte: Modificado a partir de Arcoverde et al., 2011.

Para realização das coletas de água foram estabelecidos oito pontos de coleta, ao longo do Rio Paraíba do Sul, correspondentes à jusante e montante do perímetro urbano, em cada um dos municípios do trecho avaliado neste estudo (Tabela 3) (Figura 3).

Tabela 3 - Identificação dos pontos de coleta de água do Rio Paraíba do Sul, localizados a jusante e a montante dos municípios paulistas envolvidos neste estudo.

PONTO	LOCALIZAÇÃO	MUNICÍPIO
APD _M	Montante	Aparecida
APD _J	Jusante	
GUA _M	Montante	Guaratinguetá
GUA _J	Jusante	
LOR _M	Montante	Lorena
LOR _J	Jusante	
CPT _M	Montante	Cachoeira Paulista
CPT _J	Jusante	

APD_M - Início do trecho avaliado. Área de pastagem sem vegetação ciliar. Margem coberta por macrófitas (Figura 3A).

APD_J - Área urbanizada utilizada para pesca sem vegetação ciliar. Formações de bancos de macrófitas e resíduos sólidos presentes. Próximo a lançamento de efluentes domésticos sem tratamento (Figura 3B).

GUA_M - Área urbanizada com pouca vegetação ciliar. Bancos de macrófitas e resíduos sólidos presentes. Próximo a lançamento de efluente doméstico sem tratamento (Figura 3C).

GUA_J - Área urbanizada com pouca vegetação ciliar. Bancos de macrófitas e resíduos sólidos presentes. Próximo a lançamento de efluente doméstico sem tratamento (Figura 3D).

LOR_M - Próximo à área de pastagem com pouca vegetação ciliar. Formações de bancos de macrófitas. Presença de resíduos sólidos (Figura 3E).

LOR_J - Localizado no *campus* da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). Presença de vegetação ciliar. Margem coberta por bancos de macrófitas. Próximo a lançamento de efluente tratado na ETE da universidade. Presença de resíduos sólidos (Figura 3F).

CPT_M – Área de pastagem sem vegetação ciliar. Margem coberta por bancos de macrófitas. Presença de resíduos sólidos (Figura 3G).

CPT_J - Propriedade particular com presença de vegetação ciliar. Formações de bancos de macrófitas. Fim do trecho estudado (Figura 3H).

Figura 3 – Pontos de coleta de amostras de água e sedimento do Rio Paraíba do Sul entre os municípios paulistas de Aparecida e Cachoeira Paulista.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2 Coleta de amostras

As coletas das amostras de água e sedimento do Rio Paraíba do Sul foram realizadas trimestralmente de modo a compreender as diferentes variações hidrológicas ao longo do ano. Foram realizadas cinco coletas, ao final dos meses de agosto/13, novembro/13, fevereiro/14, maio/14 e agosto/14.

As coletas das amostras de água, bem como a preservação destas, seguiram os critérios determinados na norma técnica NBR 9.898 – “Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores” (ABNT, 1987).

As amostras de água e sedimento foram coletadas a partir da margem do Rio Paraíba do Sul. A fim de evitar que fossem coletadas amostras de água do mesmo lote, a amostragem se deu no sentido CPT_J a APD_M. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos e/ou de vidro. Em seguida, foram encaminhadas ao Laboratório de Ecotoxicologia da Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP para realização das análises físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas.

4.3 Análises físicas e químicas da água

4.3.1 Análises *in situ*

Os valores de pH, condutividade e temperatura foram determinados, *in situ*, com auxílio de uma sonda multiparamétrica (HANNA HI 9811-5).

4.3.2 Turbidez

A determinação da turbidez das amostras de água coletada do Rio Paraíba do Sul se deu a partir do método nefelométrico, utilizando turbidímetro modelo TB 1000.

Uma alíquota de 20 mL da amostra foi transferida para a cubeta que em seguida foi levada ao turbidímetro para determinação da turbidez em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

4.3.3 Oxigênio Dissolvido

A determinação do oxigênio dissolvido seguiu o método Winkler modificado pela azida sódica descrita na norma técnica L 5.169, CETESB (1978).

Ainda em campo foram adicionados 2 mL de solução de sulfato manganoso e 2 mL da solução álcali-iodeto-azida. Homogeneizou-se a amostra garantindo a reação completa dessas soluções com a água coletada.

Em laboratório, acrescentou-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após homogeneização transferiu-se 100 mL da amostra para um Erlenmeyer. Foram adicionadas algumas gotas de solução indicadora de amido e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,025 N. Os resultados desta análise foram expressos em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de O_2 , conforme a equação a seguir:

$$OD [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{O}_2] = \frac{V1 \cdot F \cdot 8000}{V2}$$

Onde:

$V1$ = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL);

F = Fator do tiosulfato de sódio;

$V2$ = Volume da amostra (mL).

4.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A metodologia utilizada para análise da DBO seguiu a norma L 5.120, CETESB (1991). A determinação foi obtida pela diferença da concentração de oxigênio dissolvido, antes e após a incubação das amostras a 20 ± 1 °C, ao abrigo da luz, por 5 dias. A determinação da DBO se deu a partir da equação a seguir:

$$DBO [mg.L^{-1} O_2] = OD_1 - OD_5$$

Onde:

OD_1 = Concentração de oxigênio dissolvido no 1º dia (antes da incubação);

OD_5 = Concentração de oxigênio dissolvido no 5º dia (após a incubação).

4.3.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada para análise de DQO seguiu o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater Analysis (APHA, 1999).

Foram adicionados 2 mL da amostra em uma ampola de 10 mL, 1,2 mL de solução digestora (10,12 g de dicromato de potássio; 33,3 g de sulfato de mercúrio II; 167 mL de H_2SO_4 e em seguida avolumados para 1000 mL com água destilada) e 3,5 mL de

solução catalítica (5,5 g de AgSO_4/Kg de H_2SO_4). A ampola foi fechada e mantida por 2 horas a 150 °C.

A amostra foi mantida ao abrigo da luz e após seu resfriamento, realizou-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV - visível (Dynamica Halo DB-20) a 420 nm.

4.3.6 Fósforo Total (PT)

A determinação de Fósforo Total foi realizada a partir do método do ácido ascórbico (APHA, 1999).

Inicialmente, adicionou-se a 50 mL da amostra, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de ácido nítrico. Em seguida, a solução obtida foi levada ao banho-maria por 1 hora a 90 °C.

Após resfriamento sob temperatura ambiente, adicionou-se uma gota de fenolftaleína e neutralizou-se com NaOH 6,5 N, avolumando esta solução em um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, retirou-se 25 mL e adicionou-se 8 mL da solução desenvolvedora de cor (100 mL ácido sulfúrico 5 N; 10 mL de solução de tartarato misto de antimônio e potássio hemihidratado (1,3715 g para 100 mL de água destilada) e 60 mL da solução de molibdato de amônio (20 g para 500 mL de água destilada); e 60 mL de ácido ascórbico 0,1 mol . L⁻¹ (1,76 g para 100 mL de água destilada)).

A leitura foi realizada em espectrofotômetro UV – visível (Dynamica Halo DB-20) a 880 nm até 4 horas após a adição da solução desenvolvedora de cor. As concentrações de PT foram obtidas pela equação gerada a partir de uma curva padrão utilizando uma solução KH_2PO_4 219,0 mg . L⁻¹.

4.3.7 Nitrogênio Orgânico Total

Para determinação de Nitrogênio Orgânico Total presente nas amostras de água foram transferidos para tubos Kjeldahl 50 mL da amostra e em seguida adicionados 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 2,0 g de mistura catalisadora (100 g de sulfato de sódio e sulfato de cobre). Os tubos foram levados ao bloco digestor a 200 °C até que a solução atingisse a coloração esverdeada.

Após o resfriamento, a amostra foi levada ao destilador (Büch K - 355) e recolhida em 10 mL de ácido bórico com indicador (6 mL de vermelho de metila e 15 mL de verde de bromocresol em 1 L de ácido bórico) e titulada com ácido clorídrico 0,01 mol . L⁻¹. O Nitrogênio Orgânico Total foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{Nitrogênio Orgânico Total} = \frac{(V_a - V_b) \cdot F \cdot 0,1 \cdot 0,014 \cdot 100}{V_1}$$

Onde:

V_a = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

V_b = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL);

F = Fator de correção para o ácido clorídrico 0,01 mol . L⁻¹;

V_1 = Volume da amostra (mL).

4.3.8 Análises cromatográficas

Para determinação de íons em cromatógrafo líquido (IC - Metrohm 850 Professional), cerca de 10 mL das amostras de água do Rio Paraíba do Sul foram filtradas com auxílio de uma seringa e unidade filtrante de 0,45 µm (MILLEX Durapore HV). O

filtrado foi analisado utilizando colunas para determinação dos ânions nitrato e nitrito, e do cátion amônia.

4.3.9 Sólidos Totais

Para determinação dos sólidos totais presentes na amostra utilizou-se o Método Gravimétrico. Inicialmente, cápsulas de porcelana limpas foram levadas à mufla a 550 °C durante uma hora. Após resfriada, esta foi pesada em balança analítica. Tomou-se este peso como P0 em gramas.

Após homogeneização da amostra, 100 mL foram transferidos para a cápsula de porcelana que, a seguir, foi levada ao banho-maria até secar. Em seguida, levada à estufa a 105 °C para secagem completa. Após resfriada a cápsula foi novamente pesada (P1). O resultado foi expresso a partir da seguinte equação:

$$\text{Sólidos Totais (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P0 . 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

P0 = Peso inicial da cápsula (g);

P1 = Peso final da cápsula contendo resíduo após a evaporação (g);

10⁶ = Fator de conversão de g para mg . L⁻¹.

Em seguida, para determinação de Sólidos Totais Fixos, a cápsula contendo resíduos foi levada à mufla a 550 °C durante uma hora. Após resfriada, foi novamente pesada (P2). Os resultados foram expressos a partir da equação a seguir:

$$\text{Sólidos Totais Fixos (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P2 . 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

$P1$ = Peso da cápsula contendo resíduo após evaporação (g);

$P2$ = Peso da cápsula após calcinação (g);

10^6 = Fator de conversão de g para mL.

A determinação de Sólidos Totais Voláteis se deu pela diferença entre as concentrações de Sólidos Totais e Sólidos Totais Fixos.

4.3.10 Sólidos Suspensos Totais

Para a determinação dos Sólidos Suspensos Totais utilizou-se o método gravimétrico. Inicialmente, cápsulas de porcelana foram levadas à mufla a 550 °C por uma hora.

Após resfriamento, acondicionou-se nesta cápsula um filtro de fibra de vidro 47 mm, previamente preparado através da filtração de 100 mL de água destilada. A cápsula, contendo o filtro, foi pesada em balança analítica e o peso foi tomado como $P0$ em gramas.

Após homogeneização da amostra, 100 mL foram filtrados a vácuo utilizando este filtro. Em seguida, a cápsula contendo o filtro foi levada à estufa a 105 °C para secagem. Após resfriada, a cápsula foi novamente pesada ($P1$). Os resultados foram expressos a partir da equação a seguir:

$$\text{Sólidos Suspensos Totais (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P0 \cdot 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

$P0$ = Peso da cápsula contendo filtro antes da filtração (g);

$P1$ = Peso da cápsula contendo filtro após filtração (g);

10^6 = Fator de conversão de g para mg . L⁻¹.

Para determinação dos Sólidos Suspensos Fixos, a cápsula contendo o filtro foi levada à mufla a 550 °C por uma hora. Após resfriada, a cápsula foi novamente pesada (P2). O resultado foi expresso a partir da equação a seguir:

$$\text{Sólidos Suspensos Fixos (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P2 \cdot 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

P1 = Peso da cápsula contendo o filtro após filtração da amostra (g);

P2 = Peso da cápsula contendo o filtro após calcinação (g);

10^6 = Fator de conversão de g para mg . L⁻¹.

A determinação de Sólidos Suspensos Voláteis se deu pela diferença entre as concentrações de Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Fixos.

4.3.11 Sólidos Dissolvidos Totais

O método gravimétrico foi também utilizado para a determinação dos Sólidos Dissolvidos Totais presentes nas amostras de água. Inicialmente, cápsulas de porcelana foram levadas à mufla a 550 °C por uma hora. Após resfriada, a cápsula foi pesada em balança analítica. Este peso foi tomado como P0 em gramas.

Após a devida homogeneização da amostra, 100 mL foram filtrados a vácuo através de filtro de fibra de vidro 47 mm. O filtrado foi transferido para a cápsula, que foi levada ao banho-maria até secar e em seguida à estufa a 105 °C até secagem completa. Após resfriada, a cápsula foi novamente pesada (P1). Os resultados foram expressos a partir da seguinte expressão:

$$\text{Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P0 . 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

$P1$ = Peso inicial da cápsula (g);

$P2$ = Peso da cápsula contendo o resíduo (g);

10^6 = Fator de conversão de g para mg . L⁻¹.

Para determinação dos Sólidos Dissolvidos Fixos, a cápsula anteriormente utilizada foi levada à mufla a 550 °C por uma hora. Após resfriada, a cápsula foi novamente pesada ($P2$). Os resultados foram expressos a partir da seguinte equação:

$$\text{Sólidos Dissolvidos Fixos (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{P1 - P2 . 10^6}{\text{Volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

$P1$ = Peso da cápsula contendo resíduos após evaporação (g);

$P2$ = Peso da cápsula contendo resíduos após calcinação (g);

10^6 = Fator de conversão de g para mg . L⁻¹.

A determinação de Sólidos Dissolvidos Voláteis se deu pela diferença entre as concentrações de Sólidos Dissolvidos Totais e Sólidos Dissolvidos Fixos.

4.4 Análises biológicas da água

4.4.1 Coliformes Termotolerantes

A metodologia dos Tubos Múltiplos foi realizada segundo a Norma L 5.406, CETESB (2007), utilizando meio A - 1 (lactose, cloreto de sódio, salicilina, Triton X-100 e caseína).

A determinação de coliformes termotolerantes consiste na inoculação com 10, 1, 0,1, 0,01 e 0,001 mL da amostra em uma série de 5 tubos contendo caldo lactosado como meio de cultura. Estes por sua vez, foram incubados durante 3 horas a 35 °C e, em seguida, durante 21 horas a 45°C.

A leitura foi realizada através da visualização dos tubos. Foram considerados positivos aqueles que apresentaram aspecto turvo e formação de gases.

Os dados obtidos foram utilizados para calcular o Número Mais Provável de coliformes termotolerantes em 100 mL (NMP/100 mL) da amostra a partir da seguinte equação:

$$NMP \text{ correspondente ao código} \cdot \frac{10}{\text{Maior volume inoculado}}$$

4.4.2 Clorofila-*a*

Metodologia realizada segundo a Norma Técnica L 5.306 - “Determinação de pigmentos fotossintetizantes - Clorofila-*a*, *b* e *c* e Feoftina-*a*: método de ensaio”, CETESB (1990).

Alíquotas de 100 mL da amostra foram filtradas em filtros de fibra de vidro 47 mm, utilizando um sistema de filtração acoplado a um kitassato e bomba de vácuo. O filtro contendo a amostra filtrada foi inserido em tubos de centrifuga de 15 mL e em seguida adicionados 5 mL de acetona 90%, macerando cuidadosamente com um bastão de vidro. Após a maceração, adicionou-se mais 5 mL de acetona 90%. O tubo foi envolvido em papel alumínio e mantido no congelador durante 24 horas para completa extração.

Após a etapa de extração, os tubos foram levados à centrifugação durante 20 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante foi colocado em cubetas espectrofotométricas e lidos contra um branco de acetona 90%. A densidade óptica da solução foi determinada a 750, 664, 647 e 630 nm. As concentrações de clorofila-*a* foram determinadas a partir da seguinte equação:

$$\text{Clorofila } a \text{ } (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = C_a \cdot \frac{(v)}{(V \cdot L)}$$

Onde:

$$C_a = 11,85 \cdot D_{664} - 1,54 \cdot D_{647} - 0,08 \cdot D_{630};$$

v = Volume da acetona 90% utilizada para a extração;

V = Volume de água filtrada (L);

L = Caminho óptico da cubeta utilizada (cm).

4.5 Avaliações Ecotoxicológicas da Água

4.5.1 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia similis*

Os testes de toxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis* (Figura 4) foram realizados conforme a norma NBR 12.713/04. Neonatos com 6 a 24 horas de vida foram expostos às amostras de água e ao controle com água de cultivo, por 48 horas. Os testes foram realizados em recipientes contendo no mínimo 20 mL de amostra.

Figura 4 - Micrografia (40x) do microcrustáceo *Daphnia similis* cultivado no Laboratório de Ecotoxicologia da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia (EEL/USP).

Foram distribuídos 20 organismos em quatro réplicas com 5 organismos em cada. Os organismos foram mantidos em câmaras incubadoras com fotoperíodo, sem alimentação, durante 48 horas a 20 ± 2 °C.

Após o período de exposição, realizou-se a contagem dos organismos imóveis, sendo considerados imóveis aqueles que não conseguiram nadar dentro de um intervalo de 15 segundos, após leve agitação do recipiente.

4.5.2 Teste de Toxicidade Crônica com *Pseudokirchneriella subcapitata*

O método para determinação da toxicidade crônica com a clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* (Figura 5) para amostras ambientais foi realizado conforme a metodologia NBR 12.648/11.

Figura 5 - Micrografia (1000 x) da alga *Pseudokirchneriella subcapitata* cultivada no Laboratório de Ecotoxicologia da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

Fonte: Arquivo pessoal.

Este método permite avaliar os efeitos tóxicos da amostra sobre o crescimento de uma cultura específica de algas, em fase exponencial de crescimento. A cultura foi exposta às amostras de água coletadas, em triplicata, por 96 horas, à temperatura de 25 ± 2 °C,

intensidade luminosa de $54 \mu\text{mol} \cdot \text{fótons} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e agitação de 170 rpm. Frascos Erlenmeyer de 250 mL foram utilizados como recipientes-teste, contendo um volume de 100 mL de amostra.

A medida do crescimento algáceo final foi realizada através do método de contagem celular em câmara de Newbauer em microscópio óptico. A densidade algácea foi determinada nos controles no início do ensaio e em todos os recipientes-teste ao final do ensaio. As densidades médias produzidas em 96 horas foram obtidas pela subtração das densidades finais pelas iniciais.

Os resultados foram considerados válidos quando ao término do período de ensaio, o crescimento da densidade algácea média do controle fosse pelo menos 100 vezes superior à densidade inicial, para 96 horas de exposição, e o coeficiente de variação da densidade algácea das replicatas do controle, no término do ensaio, for menor ou igual a 20%.

4.6 Análises físico-químicas do sedimento

4.6.1 Granulometria

O método utilizado para a análise granulométrica foi o peneiramento conforme Suguio (1973). Inicialmente pesou-se 100 g de sedimento seco e, em seguida, a amostra foi peneirada em um agitador mecânico com um conjunto de peneiras empilhadas. A abertura das malhas variou de 0,07 a 2,00 mm. As amostras ficaram sob agitação durante 10 minutos.

Em seguida, o material retido em cada peneira foi pesado em balança analítica. O sedimento foi classificado de acordo com o tamanho das partículas, retidas de cada malha (Tabela 4).

Tabela 4 - Classificação das partículas de sedimento do Rio Paraíba do Sul após peneiramento em agitador mecânico.

Classificação	Tamanho das partículas
Areia	0,07 a 2,0 mm
Silte + argila	< 0,07 mm

4.6.2 Matéria Orgânica

Para determinação da matéria orgânica presente no sedimento, utilizou-se o método da incineração, de acordo com Trindade (1980).

Em cadinhos de porcelana, previamente calcinados e pesados, foram adicionados 0,1 g de sedimento. Em seguida, o cadinho foi novamente pesado, para cálculo do peso seco (P1), e levado à mufla a 550 °C durante 4 horas. Após o resfriamento, o cadinho foi pesado (P2).

A obtenção do teor de matéria orgânica se deu a partir da seguinte equação:

$$\% MO = \frac{(P1 + P2) \times 100}{P1}$$

Onde:

P1: Peso seco (g)

P2: Peso após ignição (g)

4.6.3 Fósforo Total

A análise foi feita através da espectrofotometria de acordo com a metodologia de digestão do ácido perclórico (ANDERSEN, 1976).

Em um erlenmeyer, pesou-se 0,15 g de sedimento seco e pulverizado e adicionou-se 10 mL de água destilada e 2 mL de ácido nítrico concentrado. O erlenmeyer foi levado à placa de aquecimento até total evaporação. Adicionou-se, em seguida, 2 mL de ácido perclórico e a amostra foi aquecida até clareamento. Depois de resfriada, a amostra foi diluída para 100 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 25 mL foi retirada e, em seguida, adicionados 8 mL da solução desenvolvedora de cor.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro UV – visível (Dynamica Halo DB-20) a 880 nm até 4 horas após a adição da solução desenvolvedora de cor. As concentrações de PT foram obtidas pela equação gerada a partir de uma curva padrão utilizando uma solução KH_2PO_4 219,0 mg . L⁻¹.

4.7 Avaliações ecotoxicológicas do sedimento

4.7.1 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia similis*

Para determinação da toxicidade aguda no sedimento, neonatos com 6 a 24 horas de vida foram expostos às amostras de sedimento com água de cultivo após agitação. Os testes foram realizados em recipientes contendo no mínimo 1 g de amostra.

Foram distribuídos 20 organismos em quatro réplicas com 5 organismos em cada. Os organismos foram mantidos em câmaras incubadoras com fotoperíodo, sem alimentação, durante 48 horas a 20 ± 2 °C.

Após o período de exposição, realizou-se a contagem dos organismos imóveis, sendo considerados imóveis aqueles que não conseguiram nadar dentro de um intervalo de 15 segundos, após leve agitação do recipiente.

4.7.2 Teste de Toxicidade Crônica com *Chironomus xanthus*

O teste de toxicidade crônica do sedimento foi realizado utilizando o organismo *Chironomus xanthus* (Figura 6).

Figura 6 – Larva de *Chironomus xanthus* cultivado no Laboratório de Ecotoxicologia da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para isto foram pesados 75 g de sedimento à temperatura ambiente e colocados em recipientes plásticos. Em cada recipiente foram inseridos 300 mL de água de cultivo com pH ajustado. Em seguida, o sedimento foi submetido a agitação e mantido em repouso por 24 horas para precipitação. Em cada réplica foram adicionadas 10 larvas de *C. xanthus* no 2º instar.

Durante a realização do teste a água foi aerada e o recipiente coberto com um tecido que permitisse a entrada de ar e luz, além de impedir a fuga de organismos em estágio adulto. O teste teve a duração de 10 dias, sendo que a cada dois dias, 100 mL da água foi substituída por água de cultivo com pH ajustado.

Diariamente, cada réplica recebeu o volume de 1 mL de ração Tetramin® na concentração de 5 g . L⁻¹ de água destilada. Os organismos foram mantidos em ambiente com fotoperíodo de 12 horas e temperatura 23 ± 1 °C. Ao final do período de 10 dias, verificou-se a sobrevivência dos organismos.

Os resultados são obtidos por análise estatística, através do programa Toxstat versão 3.3 e expressos como tóxico ou não tóxico.

4.8 Cultivo de Cianobactérias

Em campo, cerca de 10 L de água coletados do Rio Paraíba do Sul foram filtrados em rede de plâncton 20 µm. O material retido na rede foi lavado e armazenado em recipientes plásticos e levados ao Laboratório de Ecotoxicologia. Para cultivo de cianobactérias, utilizou-se o meio ASM - 1.

Para 1 L de meio ASM - 1 concentrado, foram adicionados a um balão volumétrico de 1 L, 20 mL da solução A, 2 mL da solução B, 0,1 mL da solução C e 0,4 mL da solução D e, em seguida, ajustado para 1 L com água destilada (Tabela 5).

O meio ASM - 1 utilizado no cultivo foi preparado a partir de 2,25 mL do meio concentrado para cada 100 mL de água destilada.

Tabela 5 - Composição das soluções para meio ASM-1 líquido para cultivo de cianobactérias.

Solução	Nutrientes	Quantidade (g)
A	Nitrato de Sódio (NaNO_3)	8,500
	Sulfato de Magnésio ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$)	2,450
	Cloreto de Magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	2,050
	Cloreto de Cálcio ($\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	1,450
B	Fosfato de Potássio (KH_2PO_4)	8,700
	Fosfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$)	17,800
C	Ácido Bórico (H_3BO_3)	28,400
	Cloreto de Manganês ($\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$)	13,900
	Cloreto de Ferro ($\text{FeCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$)	10,800
	Cloreto de Zinco	3,350
	Cloreto de Cobalto ($\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$)	0,190
	Cloreto de Cobre ($\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	0,014
D	EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)	18,600

Transferiu-se 100 mL de meio ASM - 1 em erlenmeyer de 250 mL e autoclavado durante 15 minutos a 1 atm.

Foram adicionados 10 mL do material coletado ao Erlenmeyer contendo o meio líquido ASM - 1 com ciclohexamida que em seguida foi levado para mesa agitadora modelo TE - 420 e mantidos sob fotoperíodo de 16 : 8 h (claro – escuro), temperatura 24 ± 1 °C e 70 rpm.

4.8.1 Isolamento de cianobactérias

Depois de observado o crescimento de cianobactérias em meio líquido, realizou-se o isolamento destes organismos em microscópio óptico. Para o isolamento dos organismos utilizou-se as técnicas de plaqueamento e pescaria.

O plaqueamento foi realizado inoculando 20 µL do inóculo em meio ASM - 1 sólido. Verificado o crescimento, as colônias formadas foram isoladas e inoculadas em tubos de ensaio contendo meio ASM - 1 líquido.

Para a técnica de pescaria, após visualização em microscópio óptico, utilizou-se uma pipeta Pasteur para ‘pescar’ o espécime de interesse e transferir para outra lâmina com meio ASM – 1 estéril. Este procedimento foi repetido até que se obteve um único indivíduo. Este, por sua vez, foi inoculado em tubos de ensaio contendo meio ASM - 1 líquido.

4.8.2 Identificação de cianobactérias

Os organismos isolados em meio ASM – 1 foram identificados a partir de caracteres morfológicos até o menor nível taxonômico possível. A identificação se deu a partir da literatura especializada, Bicudo e Menezes (2006), Sant’Anna e colaboradores, (2006), Sant’Anna e colaboradores, (2012).

4.9 Análise de dados

4.9.1 Índice de Qualidade das Águas (IQA)

O Índice de Qualidade das Águas (IQA) foi elaborado nos Estados Unidos, em 1970, pela National Sanitation Foundation (NSF). As variáveis de qualidade que fazem parte do cálculo do IQA estão relacionados, principalmente, com a contaminação dos corpos hídricos ocasionada pelo lançamento de efluentes domésticos. A avaliação da qualidade das águas a partir do IQA é destinada à sua utilização para o abastecimento público, considerando aspectos relacionados ao tratamento dessas águas.

O IQA é composto por nove variáveis e seus respectivos pesos (w), que foram fixados em função de sua importância para a conformação global da qualidade da água (Tabela 6).

Tabela 6 - Variáveis utilizadas para a determinação do Índice de Qualidade das Águas (IQA) e seus respectivos pesos.

Variáveis	Pesos (w)
Oxigênio Dissolvido	0,17
Coliformes Termotolerantes	0,15
pH	0,12
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	0,10
Temperatura	0,10
Nitrogênio Total	0,10
Fósforo Total	0,10
Turbidez	0,08
Sólidos Totais	0,08

Cada parâmetro possui ainda um valor de qualidade (q) que é obtido a partir de equações para determinação da qualidade em função de sua concentração ou medida. Para

obtenção destes valores utilizou-se o Sistema de Cálculo da Qualidade da Água (SCQA) (PNMA II, 2005).

O cálculo do valor de IQA, para classificação de corpos hídricos (Tabela 7), é feito por meio do produtório ponderado dos nove variáveis, utilizando a seguinte equação:

$$IQA = \prod_i^n . q_i^{w_i}$$

Onde:

IQA = Índice de Qualidade das Águas;

q_i = Valor de qualidade do i-ésimo parâmetro;

w_i = Peso correspondente ao i-ésimo parâmetro fixado em função da sua importância para a conformação global da qualidade.

Tabela 7 - Classificação dos valores do Índice de Qualidade das Águas estabelecidos pela CETESB (2009).

Valor do IQA	Qualidade da água
$79 < IQA \leq 100$	Ótima
$51 < IQA \leq 79$	Boa
$36 < IQA \leq 51$	Regular
$19 < IQA \leq 36$	Ruim
$IQA \leq 19$	Péssima

4.9.2 Índice do Estado Trófico (IET)

O Índice do Estado Trófico foi calculado de acordo com a CETESB (2014). Este índice tem por finalidade classificar corpos d'água em diferentes graus de trofia, de Ultraoligotrófico a Hipereutrófico, avaliando a água quanto ao enriquecimento de nutrientes.

O IET é calculado a partir da média aritmética dos Índices do Estado Trófico para Fósforo Total – IET (PT) e para Clorofila-*a* – IET (CL-*a*). A partir do valor obtido o corpo hídrico pode ser classificado segundo o índice de Carlson (Tabela 8).

Tabela 8 - Classificação do Índice do Estado Trófico de rios segundo Índice de Carlson Modificado.

Estado Trófico	Ponderação	PT ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	CL-<i>a</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ultraoligotrófico	$\text{IET} \leq 47$	$\text{PT} \leq 13$	$\text{CL-}a \leq 0,74$
Oligotrófico	$47 < \text{IET} \leq 52$	$13 < \text{PT} \leq 35$	$0,74 < \text{CL-}a \leq 1,31$
Mesotrófico	$52 < \text{IET} \leq 59$	$35 < \text{PT} \leq 137$	$1,31 < \text{CL-}a \leq 2,96$
Eutrófico	$59 < \text{IET} \leq 63$	$137 < \text{PT} \leq 296$	$2,96 < \text{CL-}a \leq 4,70$
Supereutrófico	$63 < \text{IET} \leq 67$	$296 < \text{PT} \leq 640$	$4,70 < \text{CL-}a \leq 7,46$
Hipereutrófico	$\text{IET} > 67$	$640 < \text{PT}$	$7,46 < \text{CL-}a$

4.9.3 Análises estatísticas

As variáveis físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas avaliadas ao longo deste trabalho foram submetidas a análises estatísticas.

Utilizou-se a Análise de Agrupamento de Cluster onde são formados grupos baseados em semelhanças apresentadas por um conjunto de dados. Deste modo, torna-se possível reconhecer a similaridade e distanciamento entre os pontos de acordo com suas características físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas. Para esta análise utilizou-se o software PAST versão 2.16.

A Análise dos Componentes Principais (ACP) tem como objetivo de identificar os componentes mais importantes na formação de padrões espaciais e sazonais ao longo do estudo. Para isto utilizou-se o software PAST versão 2.16.

A Correlação de Spearman foi utilizada com o intuito de avaliar o grau de associação entre os parâmetros avaliados ao longo do trabalho. Assim, foi possível

determinar a correlação existente entre cada um dos parâmetros físicos, químicos, biológicos e ecotoxicológicos. Para esta análise, utilizou-se o software STATISTICA 7[®].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho em questão foi realizado a partir de coletas de água trimestrais do Rio Paraíba do Sul, com o objetivo de melhor compreender a influência da sazonalidade e dos impactos causados por atividades antrópicas sobre variáveis físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas do manancial, bem como, a dinâmica deste ecossistema aquático ao longo do ano.

5.1 Dados Pluviométricos

A partir de 2012, observou-se uma gradativa e intensa redução nos índices pluviométricos em algumas regiões do Brasil. Esse fenômeno climático tem prejudicado de forma significativa a oferta de água para o abastecimento público nas regiões metropolitanas mais populosas e com maior demanda hídrica (São Paulo e Rio de Janeiro). Outros setores que dependem do armazenamento de água, como o de irrigação e o de energia hidrelétrica (principal matriz energética do País), também estão sendo afetados significativamente pela falta de chuvas e pelo menor volume de água armazenado nos reservatórios (ANA, 2015).

A partir dos dados fornecidos pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) observou-se uma redução gradual na precipitação anual, sobretudo a partir do ano de 2011, o qual apresentou uma média de 1.372,7 mm, seguido por 2012 (1.177,0 mm), 2013 (995,9 mm) e 2014 (653 mm) (Figura 7).

Figura 7 - Valores históricos acumulados de precipitação entre 2011 e 2014, referentes ao município de Lorena – SP.

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com Soares e colaboradores (2008), o padrão de precipitação da região do Vale do Paraíba sofre grande influência do efeito orográfico das chuvas devido à presença das Serras do Mar e da Mantiqueira, que acrescentam maior complexidade aos processos climatológicos da região. Os autores observaram elevadas médias de precipitação associadas às Serras da Mantiqueira (1300 a 2200 mm) e a Serra do Mar (1300 a 2800 mm). Em contraste, a região do Vale do Paraíba possui os menores valores médios de precipitação anual da bacia oscilando entre 1200 e 1300 mm.

Os dados obtidos ao longo do período avaliado demonstram que os índices de precipitação anual estão muito abaixo da média dos anos anteriores.

De acordo com a ANA (2015), o Sistema do Rio Paraíba do Sul contou em 2014 com precipitações próximas às mais baixas registradas em seu histórico. Tal fato afetou diretamente as vazões do Reservatório de Paraibuna, o principal reservatório para armazenamento de água do Sistema. Como consequência à redução de chuvas e ao menor volume de água afluente aos reservatórios, o nível de armazenamento também sofreu reduções. O volume útil no Reservatório Equivalente do Paraíba do Sul (Paraibuna, Santa Branca, Jaguari e Funil), partiu de 51,7% no final de dezembro/2013 para 2,59% no final de dezembro/2014.

Quanto aos períodos de coleta estabelecidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, observou-se que o mês de novembro/13 apresentou a maior média de precipitação (199,65 mm), enquanto que o mês de agosto do mesmo ano, referente à primeira coleta realizada, obteve a menor média registrada (2,1 mm) (Figura 8).

Figura 8 - Precipitação mensal média (mm) dos municípios de Guaratinguetá e Lorena no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

A distribuição espacial e temporal da precipitação é o fator ambiental de maior importância da região sudeste, influenciando fortemente os aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos da região. Esta região apresenta dois períodos bem distintos: um período concentra grande parte da precipitação enquanto o outro possui decréscimo acentuado (ALVARENGA, 2012).

Segundo Park e colaboradores (2010), mudanças climáticas podem afetar significativamente a qualidade da água, devido sua capacidade de alterar as características dos corpos aquáticos.

5.2 Variáveis Físicas e Químicas da Água

5.2.1 pH

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Indiretamente, determinadas condições de pH podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (CETESB, 2009).

A Resolução 357/05 do CONAMA estabelece que para um corpo hídrico Classe 2, como o Rio Paraíba do Sul, o pH deve estar entre de 6,0 a 9,0.

Os valores de pH observados mantiveram-se entre 5,9 e 6,9, ao longo do período estudado. A maioria dos valores obtidos está dentro do exigido pela resolução, com exceção dos pontos APD_J e LOR_J, ambos referentes ao mês de maio/14, e do ponto CPT_M, referente à coleta de agosto/14, os quais apresentaram valores de pH igual a 5,9 (Figura 9).

Embora a maioria dos valores obtidos esteja dentro do estabelecido, estes por sua vez estão muito próximos do limite inferior estabelecido pelo CONAMA.

Quando analisados os períodos de coleta, observou-se que maio/14 apresentou a menor média, com 6,21, enquanto novembro/14 apresentou a maior média, com 6,55.

Figura 9 - Valores de pH das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir de sonda multiparamétrica.

Fonte: Arquivo pessoal.

Andrade e colaboradores (2010) encontraram valores semelhantes ao determinarem o pH do Rio Paraíba do Sul no trecho de Taubaté - SP no período de novembro de 2008 a janeiro de 2009. Os baixos valores obtidos foram atribuídos aos despejos de matéria orgânica oriundos das plantações de arroz, muito comuns neste trecho. Segundo os autores, a decomposição da matéria orgânica da orizicultura libera CO_2 na água resultando na redução dos níveis de pH.

A cultura de arroz foi introduzida no século XVIII no município de Tremembé. A partir de 1920, esta cultura consolidou-se nos municípios de São José dos Campos, Caçapava, Pindamonhangaba, Roseira, Guaratinguetá e Lorena, devido às características dos terrenos de várzeas e, também, pela boa disponibilidade hídrica da bacia. Ao longo do tempo, a atividade perdeu força e atualmente, cerca de 200 produtores ainda cultivam arroz nesta região (DEVIDE et al., 2014). A maioria dos produtores faz uso de agroquímicos e mecanização, a fim de melhorar a produção que, em contrapartida, impactam a qualidade das águas do Rio Paraíba do Sul.

Segundo Junior e Simões (2006), no período entre os anos de 1988 e 2003, houve uma redução de 11,8% nas áreas de irrigação situadas no Vale do Paraíba, diferente da tendência mundial, que cresce em uma taxa média de 6% ao ano. Os autores atribuem esta

redução ao avanço da urbanização e à exploração de minerais. Se por um lado, os impactos ambientais causados pelas plantações de arroz são reduzidos, os causados pela urbanização e mineração são intensificados.

5.2.2 Condutividade

A condutividade é a expressão numérica da capacidade da água conduzir corrente elétrica. Este parâmetro depende da concentração iônica e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece limites para este parâmetro, porém, níveis superiores a $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ podem indicar ambientes impactados (CETESB, 2009).

A maioria dos pontos analisados apresentou condutividade igual ou inferior a $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Figura 10). Com exceção da coleta realizada em maio/14, todas as demais apresentaram ao menos um ponto que excedeu este valor: LOR_M em agosto/13 ($170 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), CPT_J em novembro/13 ($240 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), CPT_M em fevereiro/14 ($150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e os pontos APD_J e GUA_M em agosto/14, com 110 e $190 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Deste modo, os pontos mencionados apresentaram indícios de elevadas concentrações de poluentes.

Silva e colaboradores (2001) ao avaliar o trecho do Rio Paraíba do Sul, correspondente ao município de Campos dos Goytacazes, encontraram valores de condutividade entre 48 e $74 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Almeida e colaboradores (2007) avaliando o mesmo trecho, obtiveram média de $66 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Leandro e colaboradores (2013), ao avaliarem a condutividade da água do Rio Paraíba do Sul no mesmo trecho durante o mês de agosto/2012 obtiveram média de 84,62

$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. No mesmo período dos anos de 2013 e 2014, o presente estudo obteve valores médios de 100 e $98,75 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Tais dados podem evidenciar um aumento na descarga de efluentes no Rio Paraíba do Sul ao longo dos anos, uma vez que o parâmetro condutividade pode ser usado como um indicador para presença de íons provenientes de efluentes lançados no sistema hídrico.

Figura 10 - Valores de condutividade das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir de sonda multiparamétrica.

Fonte: Arquivo pessoal.

Almeida e colaboradores (2007) observaram valores mais elevados de condutividade durante o período de elevação da vazão, caracterizado pelos meses de novembro e dezembro. De acordo com os autores, este aumento representa o resultado da lixiviação dos solos pelas primeiras chuvas no início do período chuvoso. Enquanto isso, os menores valores foram observados durante o período de cheia, representada pelos meses de janeiro, fevereiro e março, devido ao efeito diluidor causado pelo grande aporte de água durante o período de chuvas (alta vazão). O presente estudo obteve resultados semelhantes,

no qual, a maior média foi observada no mês de novembro/13 ($103,75 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e nos meses seguintes, fevereiro/14 e maio/14, foram observados valores médios de condutividade mais baixos, 90 e $73,75 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

5.2.3 Temperatura

A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático influenciando variáveis físico-químicas como a viscosidade e a tensão superficial. Organismos aquáticos, por sua vez, possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo. Despejos industriais e usinas termoeletricas podem provocar a elevação da temperatura em corpos d'água (CETESB, 2009).

Todos os pontos analisados apresentaram o mesmo comportamento em relação à variação de temperatura ao longo do período de estudo. Os valores mais elevados de temperatura foram observados no mês de fevereiro/14, com média de $27,94^{\circ}\text{C}$, enquanto que os menores foram obtidos no mês agosto/14, com média de $20,26^{\circ}\text{C}$ (Figura 11).

Ao comparar as duas coletas realizadas no mesmo período, dos anos de 2013 e 2014, observou-se que a média de temperaturas em agosto/13 foi de $22,38^{\circ}\text{C}$ e em agosto/14 foi de $20,26^{\circ}\text{C}$, ou seja, uma diminuição da temperatura em $2,12^{\circ}\text{C}$.

A temperatura do corpo hídrico possui grande influência sobre a ocorrência de florações de cianobactérias. De modo geral, as cianobactérias tendem a formar florações com temperaturas acima de 25°C (ROBARTS; ZOHARY, 2010).

Figura 11 - Valores de temperatura (°C) das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir de sonda multiparamétrica.

Fonte: Arquivo pessoal.

Apesar de não ter sido observado florações de cianobactérias no trecho do Rio Paraíba do Sul no período avaliado, de agosto de 13 a agosto de 14, notou-se que, a partir dos dados obtidos, somente o período de fevereiro/14 apresentou condições ideais de temperatura. Este mês é naturalmente caracterizado por elevadas temperaturas atmosféricas. Entretanto, o aumento de temperatura global registrado nos últimos anos pode aumentar a frequência destas condições ao longo do ano, o que implicaria em maiores chances de florações ocorrerem, podendo ainda influenciar em sua magnitude (PAERL & HUSMAN, 2009).

Mudanças na temperatura no corpo hídrico, por sua vez, influenciam diretamente variáveis como oxigênio dissolvido, pH, estratificação do manancial e a dinâmica de micro-organismos aquáticos (PARK et al., 2010).

5.2.4 Turbidez

As amostras referentes ao mês de fevereiro/14 apresentaram os maiores valores de turbidez em todos os pontos avaliados, com média de 4,73 UNT, sendo o ponto GUA_M o de maior turbidez, com 7,30 UNT (Figura 12).

Figura 12 - Turbidez (UNT) das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a CETESB (2009), a turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, como algas e bactérias.

Apesar do mês de novembro/13 ter apresentado os maiores índices pluviométricos, a média de valores de turbidez neste período foi de 0,37 UNT, a segunda menor observada ao longo do estudo.

Comumente os maiores valores de turbidez são observados durante a estação chuvosa, devido a erosão e lixiviação causada pela chuva. Entretanto, Silva e colaboradores (2008) observaram valores de turbidez mais baixos no período chuvoso ao avaliar a água do Rio Purus – AM. Os autores atribuíram esta discordância ao tamanho e natureza das partículas que afetam diretamente os valores de turbidez.

A partir dos valores obtidos, todos os pontos analisados de ambas as coletas estão de acordo com a Resolução 357/05 do CONAMA que determina: ambientes de água doce, em condições ideais de turbidez, devem apresentar até 40 UNT.

A erosão das margens dos rios causada pelas chuvas e intensificada pelo mau uso do solo é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez das águas. Alta turbidez pode reduzir a fotossíntese pela vegetação submersa e algas. Este fato reduz o crescimento de plantas aquáticas e impede a dissolução de oxigênio na água, afetando as comunidades biológicas aquáticas.

5.2.5 Oxigênio Dissolvido (OD)

A Resolução 357/05 do CONAMA estabelece que para um ambiente Classe 2, a concentração mínima de oxigênio dissolvido deve ser de $5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

Ao longo deste trabalho, a maioria dos valores obtidos está abaixo deste limite, exceto pelos pontos APD_M e CPT_J, ambos da coleta referente ao mês de maio/14, os quais apresentaram $5,20$ e $5,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$, respectivamente (Figura 13).

A partir do cálculo da média das concentrações obtidas em cada uma das coletas, observou-se que o mês de maio/14 apresentou a maior concentração no período de estudo com $4,77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$, enquanto que o menor valor foi referente ao mês de fevereiro/14, com média de $3,43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

Figura 13 - Concentrações de Oxigênio Dissolvido ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$) presente nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Silva e colaboradores (2001) ao determinar a concentração de oxigênio dissolvido pelo método Winkler, na porção inferior do Rio Paraíba do Sul entre os anos de 1995 e 1996, encontrou valores entre $6,4$ e $10,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$. Diniz e colaboradores (2010), utilizando sonda multiparamétrica, encontraram valores entre $5,8$ e $8,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$ ao avaliar o trecho do Rio Paraíba do Sul correspondente ao município de Tremembé-SP, entre os anos de 2009 e 2010. Gomes e colaboradores (2013) analisando amostras do Rio Paraíba do Sul com auxílio de sonda multiparamétrica, em sua porção inferior, ao longo do ano de 2011, obteve valores entre $6,4$ e $10,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

Além disso, Leandro e colaboradores (2013) ao avaliarem o mesmo trecho do Rio Paraíba do Sul, entre Aparecida e Cachoeira Paulista, no mês de agosto/2012, obtiveram valores entre $5,0$ e $6,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

Os estudos mencionados apresentaram concentrações muito acima dos valores encontrados neste estudo. Estes resultados evidenciam os efeitos dos impactos causados pela poluição que intensifica a depleção de oxigênio nas águas do Rio Paraíba do Sul ao longo dos últimos anos.

O Relatório da Qualidade de Águas Superficiais da CETESB, o Rio Paraíba do Sul apresentou uma melhora na qualidade de suas águas no ano de 2012, o qual apresentou valores superiores aos observados nos anos anteriores nos municípios de Aparecida e Lorena, justificando ainda a redução da mortandade de peixes neste trecho (CETESB, 2013).

De acordo com o relatório referente ao ano seguinte, o mesmo não foi observado no ano de 2013, no qual foram observados valores inferiores ao ano de 2012. Em adição, o número de casos onde foi verificada a mortandade de peixes dobrou em 2013, quando comparado com o ano anterior (CETESB, 2014). Deste modo, os resultados de OD obtidos neste trabalho corroboram com os dados apresentados pelo relatório, os quais evidenciam uma piora da qualidade da água do Rio Paraíba do Sul, sobretudo no ano de 2013.

De acordo com a literatura, redução de populações e extinções locais de peixes foram observadas na Bacia do Rio Paraíba do Sul. O surubim-do-paraíba (*Steindachneridion parahybae*), um bagre de grande porte, conhecido como uma das poucas espécies nobres da Bacia do Rio Paraíba do Sul, é considerada regionalmente extinta no estado de São Paulo. Outro exemplo, a piabanha (*Brycon insignis*), peixe de grande importância para a pesca na década de 1950, na porção paulista da Bacia do Rio Paraíba do Sul, está provavelmente extinta (OYAKAWA; MENEZES, 2011).

A escassez de dados acerca da ictiofauna nativa do Rio Paraíba do Sul em períodos anteriores aos grandes desmatamentos impede avaliar a magnitude dos impactos ambientais ou ainda identificar a ocorrência de extinções sobre a fauna local (BIZERRIL, 1999).

5.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Resolução 357/05 do CONAMA estabelece o valor de $5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$ como limite máximo de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em corpos d'água Classe 2. A partir dos dados obtidos, observa-se que todos os pontos avaliados atenderam à exigência desta resolução, uma vez que o maior valor observado foi de $3,68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$ no ponto APD_j na coleta referente ao mês de agosto/13 (Figura 14).

Figura 14 - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Quando calculadas as médias por ponto de coleta, GUA_M referente ao início do trecho de estudo apresentou a menor média, $1,51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$. Diferentemente, LOR_M apresentou a maior média entre os pontos, $3,03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma

forma inorgânica estável. Uma elevada DBO é provocada por despejos orgânicos, que em grande quantidade pode promover o esgotamento de oxigênio no corpo hídrico, comprometendo a biota aquática (CETESB, 2009).

Leandro e colaboradores (2013) ao avaliar o mesmo trecho do Rio Paraíba do Sul durante o período de agosto/2012, observaram uma DBO média de $0,71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{O}_2$. Este valor está bem abaixo dos obtidos no presente estudo para o mesmo período entre os anos de 2013 e 2014, com 2,55 e $1,47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{O}_2$, respectivamente.

Ao longo do período analisado observou-se uma redução da DBO, sobretudo a partir do mês de novembro/13 (Figura 15).

Figura 15 - Valores médios de DBO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{O}_2$) obtidos por período de coleta de amostras de água em trecho paulista do Rio Paraíba do Sul.

Fonte: Arquivo pessoal.

A implementação das ETE's nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista pode ter contribuído para a redução da matéria orgânica lançada no Rio Paraíba do Sul e consequentemente reduzido a Demanda Bioquímica de Oxigênio do corpo hídrico.

Outro fator que pode ter influenciado na redução da DBO observada foram os menores índices pluviométricos registrados. A chuva pode, através da lixiviação, carrear

matéria orgânica das margens para o corpo hídrico, resultando no aumento da DBO (HERNANI et al., 1999).

Os índices pluviométricos, por sua vez, apresentaram o mesmo comportamento da DBO, registrando um aumento entre os meses de agosto/13 e novembro/13 e gradual redução até o fim do período avaliado.

5.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se, principalmente, a despejos de origem industrial.

A Demanda Química de Oxigênio determinada no ponto CPT_M foi a maior observada ao longo do período analisado, com 21,62 mg . L⁻¹ O₂, referente ao mês de novembro/13. A menor DQO foi registrada no mesmo período, entretanto, foi obtida através da amostra de água do ponto APD_M, no início do trecho de estudo, com 2,65 mg . L⁻¹ O₂ (Figura 16).

O mês de maio de 2014 apresentou a maior média de DQO quando comparado aos demais períodos de coleta, com 12,16 mg . L⁻¹ O₂.

A média dos valores de DQO por ponto de coleta mostra que o ponto APD_M apresentou a menor DQO, com 5,81 mg . L⁻¹ O₂, enquanto que o maior valor foi observado no ponto LOR_M, com 12,89 mg . L⁻¹ O₂.

Figura 16 - Demanda Química de Oxigênio (DQO) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul coletadas entre agosto/13 e agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir dos dados obtidos é possível observar como os municípios envolvidos neste estudo contribuem significativamente com a poluição do Rio Paraíba do Sul, uma vez que os menores valores foram encontrados no início do trecho e os maiores são referentes aos pontos localizados ao longo do trecho analisado, sobretudo a partir do ponto à montante de Guaratinguetá (GUA_M). A água ao chegar à montante do trecho analisado (APD_M) apresenta DQO em torno de $5,81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$ e ao final (CPT_J), $11,68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ O}_2$.

5.2.8 Fósforo Total (PT)

A presença de fósforo em corpos hídricos está relacionada, principalmente, ao lançamento de esgoto doméstico. A matéria orgânica fecal e os detergentes utilizados

domesticamente constituem sua principal fonte. Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva deste elemento em corpos hídricos (CETESB, 2009).

Ao longo do período de estudo, foram encontrados valores entre 19,35 e 40,47 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo o menor valor encontrado no mês de agosto/14 no ponto LOR_M e o maior referente ao mês de agosto/13 no ponto CPT_M (Figura 17).

Figura 17 - Fósforo Total ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Segundo a resolução 357/05 do CONAMA, a concentração de fósforo total em ambientes lóticos de Classe 2 não deve exceder 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Neste estudo, as concentrações de fósforo total encontradas estão acima do estabelecido pela resolução.

De acordo com a ANA (2012), as atividades agrícolas causam impactos que representam uma ameaça à qualidade da água dos rios da Bacia do Paraíba do Sul, uma vez

que pode ocorrer o aporte de nutrientes devido aos processos erosivos associados às pastagens, o que pode acentuar o processo de eutrofização no corpo hídrico.

A agricultura contribui consideravelmente para a degradação da qualidade da água através do lançamento, mesmo que indireto, de poluentes em corpos hídricos, como agrotóxicos, sedimentos, fertilizantes e outras fontes de matéria orgânica e inorgânica. Muitos destes poluentes atingem as fontes de água superficial e subterrânea durante o processo de escoamento e percolação. As principais implicações da degradação da qualidade da água são desequilíbrio do ecossistema, perda na biodiversidade e contaminação das fontes de águas subterrâneas (MARQUES et al., 2007).

Quando comparadas as médias ao longo dos períodos de coleta, observou-se uma redução gradativa nas concentrações de fósforo total nas águas do Rio Paraíba do Sul ao longo deste período de estudo (Figura 18).

Figura 18 - Concentrações médias de Fósforo Total na água do Rio Paraíba do Sul ao longo do período de estudo, entre agosto/13 e agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Andrade e colaboradores (2010) ao determinarem as concentrações de fósforo total em amostras de água coletadas no Rio Paraíba do Sul no município de Taubaté, obteve concentrações entre 6 e 30 µg . L⁻¹. Os autores atribuíram os elevados valores obtidos ao recebimento de elevada carga orgânica proveniente de esgotos domésticos.

A implantação das ETE's nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista também pode ter contribuído para esta redução, uma vez que esgotos domésticos são ricos em nutrientes, principalmente fósforo.

5.2.9 Nitrogênio Total (NT)

A origem antropogênica do nitrogênio nas águas superficiais, na forma de amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio orgânico, está relacionada principalmente ao lançamento de efluentes domésticos, industriais, excrementos de animais e insumos agrícolas.

5.2.9.1 Nitrogênio Orgânico Total

A partir da determinação da concentração de nitrogênio orgânico observou-se que o período de maio/14 apresentou a menor média ao longo do estudo, $18,06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto que o mês de novembro/13 apresentou a maior média, com $27,56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 19).

Figura 19 - Concentrações de nitrogênio orgânico total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) obtidas a partir de amostras de água coletadas no Rio Paraíba do Sul no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Fonte: Arquivo pessoal.

Quando avaliados separadamente, o ponto LOR_M apresentou a maior média ao longo do período avaliado, com $35,53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, em novembro/13. A menor média foi observado ao fim do trecho estudado, correspondente ao ponto APD_j , com $15,20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

5.2.9.2 Análises cromatográficas

A Resolução CONAMA 357/05 estabelece o limite máximo para determinados íons em águas superficiais. Os limites estabelecidos para íons amônia, nitrito e nitrato, são: 3,7, 1,0 e $10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

As concentrações do íon amônia mantiveram-se dentro do estabelecido pela resolução. Os maiores valores observados foram encontrados nos meses de agosto/13, maio/14 e agosto/14 (Figura 20).

Figura 20 - Concentrações de amônia ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) obtidas a partir de amostras de água coletadas no Rio Paraíba do Sul no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir dos valores de nitrito obtidos, observa-se que somente os pontos APD_J nos meses de novembro/13 e fevereiro/14, e GUA_M apresentaram valores acima do estabelecido pela resolução. Este último apresentou valores entre 3,72 e 4,93 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 21).

O íon nitrato cujo limite é de 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ manteve-se de acordo com a resolução com concentrações entre 1,66 e 3,77 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ao longo do período avaliado, com valores mais elevados nos meses de agosto/13 e agosto/14 (Figura 22).

Em um corpo d'água, o nitrogênio na forma orgânica ou de amônia está associado à poluição recente, enquanto uma poluição mais remota está associada ao nitrogênio na forma de nitrato. Quando despejados em grandes quantidades conjuntamente com outros nutrientes, como o fósforo, os compostos de nitrogênio tendem a aumentar a fertilidade do

ambiente, levando à eutrofização do corpo d'água, possibilitando o crescimento acentuado de cianobactérias.

Figura 21 - Concentrações de nitrito ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) obtidas a partir de amostras de água coletadas no Rio Paraíba do Sul no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 - Concentrações de nitrato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) obtidas a partir de amostras de água coletadas no Rio Paraíba do Sul no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.10 Sólidos Totais

Nos estudos de controle de poluição das águas naturais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos) (CETESB, 2009).

A determinação dos Sólidos Totais se deu a partir do método gravimétrico nas amostras de água coletadas no período de agosto/13 a agosto/14 (Figura 23).

Figura 23 - Concentração de Sólidos Totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico.

Fonte: Arquivo pessoal.

As concentrações de sólidos totais mantiveram-se entre 72 e 221 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ambos referentes ao ponto APD_M, nos meses de maio/14 e novembro/13, respectivamente.

Analizando as concentrações de sólidos totais, ao longo do período estudado, observou-se uma redução, sobretudo a partir do mês de novembro/13 (Figura 24). A média de valores obtidos no período de novembro/13 foi o maior observado, com $153,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, diferentemente, o período de agosto/14 obteve a menor média, com $84,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

O lançamento de efluentes em corpos hídricos contribui para o aumento de sólidos na coluna d'água. Deste modo, a redução nas concentrações de Sólidos Totais pode estar relacionada à implantação das ETE's nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista.

Além disso, processos erosivos causados pelo mau uso e ocupação do solo, bem como a lixiviação causada pelas chuvas contribuem para o aumento de sólidos na coluna d'água. Os maiores valores de sólidos totais observados são referentes ao mês de novembro/13 que apresentou elevados índices de precipitação.

Figura 24 - Concentrações médias de Sólidos Totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) por períodos de coleta avaliados neste estudo.

Fonte: Arquivo pessoal.

Processos erosivos, também, podem ser causados pelas atividades agrícolas que exercem forte impacto na qualidade das águas. Os impactos nos corpos hídricos ocorrem, principalmente, pelo aporte de sedimentos e nutrientes ocasionado por processos erosivos associados às pastagens (ANA, 2012).

Determinou-se ainda a concentração de Sólidos Totais Voláteis (STV) e Fixos (STF) presentes nas amostras de água (Figura 25).

Figura 25 - Concentração de Sólidos Totais Fixos e Voláteis (%) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico. Gráficos referentes às coletas de (A) agosto/13, (B) novembro/13, (C) fevereiro/14, (D) maio/14 e (E) agosto/14.

Legenda: (STF) Sólidos Totais Fixos; (STV) Sólidos Totais Voláteis.

Fonte: Arquivo pessoal.

Ao longo do estudo, foram observados valores mais elevados da fração volátil de Sólidos Totais (> 50%), sobretudo no mês de agosto/14. Quando comparados os meses de agosto/13 e agosto/14, observou-se um aumento na porcentagem desta fração nos sólidos totais.

Segundo a CETESB (2009), em ambientes aquáticos, os sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática, devido à sedimentação no leito dos rios danificando os leitos de desova de peixes. Além disso, os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia.

5.2.11 Sólidos Suspensos Totais

De acordo com Bilotta e Brazier (2008), o termo ‘sólido suspenso’ se refere à matéria orgânica e inorgânica que permanece na coluna d’água pela turbulência. São compostos por finas partículas com diâmetro menor que 62 μm embora, devido a sua coesão possam ocorrer na forma de flocos agregados maiores.

Com a determinação de Sólidos Suspensos Totais pelo método gravimétrico, observou-se que os valores mantiveram-se entre 8,3 e 62,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 26).

Sólidos suspensos ocorrem naturalmente em sistemas aquáticos. Entretanto, perturbações antrópicas podem intensificar a concentração de sólidos suspensos, alterando as propriedades do corpo hídrico. As alterações incluem a redução da penetração da luz, mudanças na temperatura, deposição em canais e reservatórios, entre outros, comprometendo não só a navegabilidade como a biota aquática (BILOTTA; BRAZIER, 2008).

Mello (1997) avaliando a qualidade das águas da Bacia do Rio Paraíba do Sul observou altas concentrações de sólidos em suspensão ao longo da bacia, derivados não somente dos efluentes lançados ao longo do corpo hídrico, mas principalmente oriundos de processos erosivos estabelecidos a partir do desmatamento de matas ciliares.

Figura 26 - Concentração de Sólidos Suspensos Totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico.

Fonte: Arquivo pessoal.

As baixas concentrações de oxigênio dissolvido, observadas no presente estudo, associadas à poluição do Rio Paraíba do Sul e a erosão causada pela destruição de suas matas ciliares são exemplos de atividades antrópicas que implicam, não só na depleção da qualidade da água, mas também na perda de hábitat de organismos que compõe a fauna deste ecossistema, podendo levar à extinção de espécies.

Quando determinados as concentrações de sólidos suspensos fixos (SSF) e voláteis, observou-se uma maior porcentagem (> 50%) na composição de SSF na maioria dos pontos analisados ao longo do período de estudo (Figura 27).

De acordo com Almeida e colaboradores (2007), o aumento da vazão do Rio Paraíba do Sul, nos períodos chuvosos, provoca a disponibilização de outras fontes de sólidos suspensos devido ao aumento de erosão das margens, inundações das áreas alagáveis e a ressuspensão do sedimento de fundo, principalmente o material de baixa densidade e fino. Na ocasião das altas vazões verifica-se um expressivo aumento na capacidade de transporte de material particulado em suspensão pelo rio. Deste modo

espera-se que frações de silte e areia fina tenham uma maior contribuição na formação do material particulado em suspensão.

Figura 27 - Concentração de Sólidos Suspensos Fixos e Voláteis (%) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico. Gráficos referentes às coletas de (A) agosto/13, (B) novembro/13, (C) fevereiro/14, (D) maio/14 e (E) agosto/14.

Legenda: (STF) Sólidos Totais Fixos; (STV) Sólidos Totais Voláteis.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.12 Sólidos Dissolvidos Totais

A partir do método gravimétrico foram determinadas as concentrações de Sólidos Dissolvidos Totais nas amostras de água coletadas do Rio Paraíba do Sul ao longo do período de estudo (Figura 28).

Figura 28 - Concentração de Sólidos Dissolvidos Totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores mantiveram-se entre 39,3 e 111,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir destes resultados, observa-se que os valores estão de acordo com o determinado pela resolução CONAMA 357/05, que estabelece que os valores de sólidos dissolvidos não devam ultrapassar 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em ambientes classe 2.

O ponto APD_j apresentou a maior média no período avaliado (87,9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), enquanto o ponto LOR_M apresentou a menor (74,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Os meses de novembro/13 e agosto/14 apresentaram as maiores frações de sólidos dissolvidos voláteis. Nestes períodos todos os pontos apresentaram teores acima de 50% (Figura 29).

Figura 29 - Concentração de Sólidos Dissolvidos Fixos e Voláteis (%) nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinados a partir do método gravimétrico. Gráficos referentes às coletas de (A) agosto/13, (B) novembro/13, (C) fevereiro/14, (D) maio/14 e (E) agosto/14.

Legenda: (STF) Sólidos Totais Fixos; (STV) Sólidos Totais Voláteis.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os Sólidos Voláteis podem ser diretamente associados à presença de matéria orgânica nas amostras de água. Entretanto, a análise deste parâmetro por meio do método gravimétrico não fornece qualquer informação sobre a natureza específica das diferentes moléculas orgânicas eventualmente presentes que, inclusive, iniciam o processo de volatilização em temperaturas diferentes, sendo a faixa compreendida entre 550 - 600 °C

uma faixa de referência. Alguns compostos orgânicos volatilizam-se a partir de 250 °C, enquanto que outros exigem, por exemplo, temperaturas superiores a 1000 °C (CETESB, 2009).

5.3 Variáveis Biológicas da Água

5.3.1 Coliformes Termotolerantes

De acordo com a CETESB (2009), são definidos como micro-organismos do grupo coliforme aqueles capazes de fermentar a lactose a 44 - 45°C, sendo representados principalmente pela *Escherichia coli* e, também por algumas bactérias dos gêneros *Klebsiella*, *Enterobacter* e *Citrobacter*. Dentre esses micro-organismos, somente a *E. coli* é de origem exclusivamente fecal, estando sempre presente, em densidades elevadas nas fezes de humanos, mamíferos e pássaros, sendo raramente encontrada na água ou solo que não tenham recebido contaminação fecal. Os demais podem ocorrer em águas com altos teores de matéria orgânica, como efluentes, ou em material vegetal e solo em processo de decomposição. Deste modo, a determinação de coliformes termotolerantes tem por objetivo indicar o grau de contaminação das águas com despejos de origem humana e/ou animal.

Todas as coletas realizadas apresentaram pontos cujas amostras se mostraram positivas para a presença de coliformes termotolerantes. Destas, 83% estão acima do limite de 1000 NMP . 100 mL⁻¹ estabelecido pelo CONAMA 357/05 para um ambiente Classe 2 (Tabela 9).

Os pontos APD_J e GUA_J apresentaram resultados positivos em todas as coletas realizadas. O ponto APD_J, por sua vez, apresentou os maiores valores observados neste estudo ($\geq 1,6 \times 10^5$ NMP . 100 mL⁻¹).

De acordo com a ANA (2012), à jusante dos municípios paulistas de Taubaté e Aparecida são os pontos que registraram os maiores valores de coliformes termotolerantes.

Tabela 9 - Concentração de Coliformes termotolerantes (NMP . 100 mL⁻¹) presentes nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14, determinadas a partir do Método dos Tubos Múltiplos.

	Ago/13	Nov/13	Fev/14	Mai/14	Ago/14
APD_M	2,8 10 ³	ND	7,9 10 ²	ND	1,1 10 ⁴
APD_J	> 1,6 10 ⁵	2,8 10 ³	>1,6 10 ⁵	1,7 10 ²	1,6 10 ⁵
GUA_M	5,4 10 ⁴	ND	2,8 10 ³	9,2 10 ⁰	5,4 10 ⁴
GUA_J	1,7 10 ⁴	4,9 10 ³	1,3 10 ⁴	4,6 10 ²	9,2 10 ⁴
LOR_M	4,6 10 ³	3,5 10 ²	4,9 10 ³	ND	7,9 10 ³
LOR_J	5,4 10 ⁴	ND	2,3 10 ³	ND	1,3 10 ⁴
CPT_M	1,7 10 ³	2,8 10 ³	2,8 10 ³	ND	9,2 10 ⁴
CPT_J	3,3 10 ³	ND	1,7 10 ³	ND	3,5 10 ⁴

ND = Não detectado

A Resolução 274/00 do CONAMA para balneabilidade de corpos hídricos, considera impróprios corpos d'água onde sejam detectados valores superiores a 2500 NMP . 100 mL⁻¹. Deste modo, observa-se que 80% das amostras coletadas ao longo deste trecho não estão de acordo com esta resolução, uma vez que excederam este valor.

5.3.2 Clorofila-*a*

A clorofila é um dos pigmentos responsáveis pelo processo fotossintético. A clorofila-*a* é a mais universal das clorofilas (*a*, *b*, *c*, e *d*) e representa cerca de 1 a 2% do

peso seco do material orgânico em todas as algas planctônicas e é, por isso, um indicador da biomassa algal. Assim a clorofila-*a* é considerada a principal variável indicadora de estado trófico dos ambientes aquáticos (CETESB, 2009).

A partir da determinação de clorofila-*a* observou-se que todos os pontos não excederam o limite máximo de $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, como exigido pela Resolução CONAMA 357/05 para um ambiente Classe 2 (Figura 30).

Figura 30 - Clorofila-*a* ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) presente nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Fonte: Arquivo pessoal.

O ponto CPT_M apresentou as maiores concentrações de clorofila-*a* nas três primeiras coletas referentes aos meses de agosto/13, novembro/13 e fevereiro/14, com 3,00, 8,25 e 22,03 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Este último valor, por sua vez, corresponde à maior concentração encontrada ao longo da execução deste trabalho.

A presença de fitoplâncton na coluna d'água atua não somente como fonte de energia, uma vez que constitui a base da cadeia alimentar destes ecossistemas, mas também contribuem para a aeração do ambiente.

De acordo com Zagatto e Bertoletti (2008), o aumento no crescimento da comunidade fitoplanctônica pode estar relacionado ao enriquecimento artificial de corpos hídricos por meio de lançamento de efluentes domésticos e industriais e regiões agriculturáveis.

5.4 Avaliação Ecotoxicológica da Água

Ao longo do estudo, apenas dois pontos (APD_M e GUA_M), coletados no mês de novembro de 2013, apresentaram toxicidade aguda para *D. similis* (Tabela 10).

Tabela 10 - Resultados dos testes de toxicidade aguda com *D. similis* a partir das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente no período de agosto de 2013 a agosto de 2014.

Pontos	Ago/13	Nov/13	Fev/14	Mai/14	Ago/14
APD _M	-	TOX	-	-	-
APD _J	-	-	-	-	-
GUA _M	-	TOX	-	-	-
GUA _J	-	-	-	-	-
LOR _M	-	-	-	-	-
LOR _J	-	-	-	-	-
CPT _M	-	-	-	-	-
CPT _J	-	-	-	-	-

TOX: Efeito tóxico observado.

Em relação ao teste de toxicidade crônica com *P. subcapitata*, dois períodos de coleta apresentaram toxicidade para este organismo, novembro de 2013 e fevereiro de 2014. Todos os pontos apresentaram toxicidade em pelo menos um dos dois períodos mencionados. O ponto CPT_M, por sua vez, apresentou toxicidade em ambos (Tabela 11).

Tabela 11 - Resultados dos testes de toxicidade crônica com *P. subcapitata* a partir das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente durante o período de agosto de 2013 e agosto de 2014.

Pontos	Ago/13	Nov/13	Fev/14	Mai/14	Ago/14
APD _M	-	-	TOX	-	-
APD _J	-	TOX	-	-	-
GUA _M	-	TOX	-	-	-
GUA _J	-	-	TOX	-	-
LOR _M	-	-	TOX	-	-
LOR _J	-	TOX	-	-	-
CPT _M	-	TOX	TOX	-	-
CPT _J	-	-	TOX	-	-

TOX: Efeito tóxico observado.

O mês de novembro de 2013 foi o único período onde foi observada toxicidade aguda e crônica para *D. similis* e *P. subcapitata*, respectivamente.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/05 em ambientes Classe 1 e 2, não pode ser verificado efeito tóxico crônico a organismos. As amostras referentes aos meses de novembro/13 e fevereiro/14 não estão de acordo com esta resolução, uma vez que apresentaram toxicidade crônica para *P. subcapitata*.

O Relatório de Águas Superficiais da CETESB (2014) apresenta resultados de testes de toxicidade, realizados a partir de amostras de água do Rio Paraíba do Sul coletadas ao longo do ano de 2013, utilizando *Ceriodaphnia dubia*. Observou-se efeito crônico em 16% das amostras analisadas, o que aponta um aumento em relação ao ano de 2012. Efeito agudo não foi observado nas amostras avaliadas.

No presente estudo, das 40 amostras coletadas ao longo período analisado, 22,5% apresentaram toxicidade crônica utilizando a alga *P. subcapitata* e 5% apresentaram toxicidade aguda para *D. similis*.

Em testes de fitotoxicidade com *Allium cepa*, Barbério e colaboradores (2009) avaliaram o potencial citotóxico da água do Rio Paraíba do Sul coletada nos municípios paulistas de Tremembé e Aparecida, nos anos de 2005 e 2006. Os resultados sugerem um potencial citotóxico, uma vez que foi observado o decréscimo no comprimento das raízes e a redução do índice mitótico.

Oliveira e colaboradores (2011) utilizando *A. cepa* em testes de genotoxicidade da água do Rio Paraíba do Sul no município de Tremembé – SP em duas épocas distintas,

período seco e chuvoso do ano de 2008, observaram anomalias cromossômicas nas células das raízes tratadas com a água do Rio Paraíba do Sul referente ao período chuvoso. Dentre as anomalias observadas a do tipo stickiness, caracterizada por quebras na estrutura do DNA levando à morte celular, foi a mais frequente. Os autores atribuem tais lesões à presença de poluentes advindos de descargas de efluentes.

Ferrão-Filho e colaboradores (2010) ao realizarem ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia pulex* com o objetivo de detectar saxitoxinas produzidas por uma cepa de *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolada a partir do Reservatório do Funil localizado na porção inferior do Rio Paraíba do Sul, obtiveram resultados positivos para toxicidade, caracterizada pela paralisia dos organismos.

Segundo Coelho-Souza e colaboradores (2007), em solos sem cobertura vegetal, a estação chuvosa propicia o deslocamento de poluentes tóxicos ou ainda insumos agrícolas para corpos hídricos. Deste modo, o potencial toxicológico da água é elevado pelo deslocamento de compostos orgânicos e inorgânicos das margens para a coluna d'água. Deste modo, as chuvas do início da estação podem ter promovido a lixiviação de compostos tóxicos para o Rio Paraíba do Sul.

De acordo com Randhir e colaboradores (2013), zonas ripárias constituem um compartimento de suma importância para a sustentabilidade do ecossistema aquático, uma vez que a vegetação ali presente oferece proteção contra a carga de contaminantes oriundos da lixiviação, principalmente em áreas com elevada presença de superfícies impermeáveis.

A maioria dos pontos analisados não possui matas ciliares às margens do Rio Paraíba do Sul além de possuir regiões impermeáveis como as localizadas em áreas urbanizadas (Figura 3). Deste modo, a partir dos resultados obtidos, nota-se que a degradação da cobertura vegetal nas áreas de estudo, promovida pela urbanização ou pelo uso do solo por atividades agrícolas, pode ter favorecido o deslocamento de compostos tóxicos pelas chuvas nos meses de novembro/13 e fevereiro/14.

Os agrotóxicos têm sido largamente utilizados com o intuito de aumentar o rendimento agrícola. Contudo, pouca atenção é dada ao aspecto toxicológico e às implicações do seu uso no ecossistema (MARQUES et al., 2007).

França e colaboradores (2015) avaliaram os efeitos toxicológicos de diferentes pesticidas utilizados em culturas de arroz, sobre *Lithobates catesbeianus* e observaram elevada toxicidade apresentada pelo inseticida permetrina. O óleo vegetal pode ser utilizado no controle de insetos e fungos ou ainda, em associação a inseticidas, fungicidas e herbicidas. Deste modo, quando avaliado separadamente, elevadas taxas de mortalidade foram observadas nas primeiras 24 horas. De acordo com os autores, o óleo pode ter impedido a respiração pulmonar e cutânea, resultado na morte destes anfíbios.

Considerando a grande quantidade de áreas destinadas à produção de arroz na região e o intenso uso de agroquímicos por este tipo de cultura, pode-se associar a toxicidade observada não somente a descarga de efluentes domésticos, como também, a presença destes agrotóxicos que podem entrar em contato com o corpo hídrico.

Além disso, o Vale do Paraíba é uma região altamente industrializada. Por este motivo, a ANA (2012) destaca que o grande número de indústrias e o fluxo intenso de cargas com potencial poluidor elevam os riscos de contaminação dos rios da bacia, por decorrência de acidentes ambientais envolvendo o derramamento de materiais tóxicos.

Alguns acidentes ambientais foram documentados ao longo da bacia do Rio Paraíba do Sul nos últimos anos. O lançamento de soda cáustica com lignina (rejeitos da fabricação de papel) em 2003 e o vazamento de cerca de oito mil litros do pesticida endosulfan no Rio Pirapetinga, afluente do Rio Paraíba do Sul, em 2008, provocou a morte de mais de 80 toneladas de peixes no município de Resende e outras cidades vizinhas. Ambos os acidentes provocaram graves efeitos na dinâmica ambiental do rio, prejudicando o uso da água por um longo tempo. Em dezembro de 2010, o vazamento de cerca de dois milhões de litros de resíduos tóxicos de uma companhia siderúrgica de Volta Redonda comprometeu o abastecimento de água de oito milhões de pessoas no Rio de Janeiro (ANA, 2013).

5.5 Análises Físicas e Químicas do Sedimento

5.5.1 Granulometria

Os resultados obtidos a partir da análise de granulometria mostram que o sedimento do Rio Paraíba do Sul é composto, principalmente, por areia (0,07 a 2,0 mm). Os valores obtidos entre os meses de fevereiro/14 e agosto/14, variaram de 71,27 a 93,89% (Figura 31).

Figura 31 - Composição de areia no sedimento (%) coletado no Rio Paraíba do Sul entre os meses de fevereiro/14 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Baldotto e colaboradores (2011) também observaram dominância da fração arenosa, entre 57,28 e 86,39%, nos sedimentos do Rio Paraíba do Sul, próximo ao

município de Campos do Goytacazes. Os autores avaliaram ainda a região estuarina e marinha, os quais apresentaram maior fração de silte e argila.

De acordo com Medeiros e colaboradores (2006), solos de textura arenosa ou solos leves possuem teores de areia superiores a 70%, são permeáveis e apresentam baixa capacidade de retenção de água. Este tipo de solo é altamente susceptível à erosão, necessitando de cuidados especiais na reposição de matéria orgânica, no preparo do solo e nas práticas conservacionistas.

A erosão é um fenômeno que causa impactos diretos em ecossistemas aquáticos, como o assoreamento de corpos hídricos. Além disso, o solo erodido de áreas utilizadas para a agricultura podem conter defensivos agrícolas que causam a poluição destes ecossistemas. Em casos extremos, a erosão pode provocar a diminuição, ou mesmo o desaparecimento de mananciais dependentes da cobertura vegetal para sua manutenção (GUERRA; BOTELHO, 1996).

5.5.2 Matéria Orgânica

A matéria orgânica está amplamente distribuída no solo, sedimento e em corpos hídricos, e é constituída por uma mistura de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos, estruturas e funções. Os carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos, formam uma fração mais simples (20 a 30%), enquanto substâncias compostas por ácidos húmicos, fúlvicos e humina, representam a fração mais complexa desta matéria (AZEVEDO et al., 2008).

A partir da determinação da matéria orgânica no sedimento foram obtidos valores entre 47,72 e 5,86%, no período entre fevereiro/14 e agosto/14 (Figura 32).

Figura 32 - Porcentagem de matéria orgânica presente em amostras de sedimento do Rio Paraíba do Sul coletadas no período de fevereiro/14 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

O mês de fevereiro/14 apresentou os maiores valores observados ao longo do estudo, com porcentagem média entre os pontos, com 40,94%. Estes valores podem estar associados à lixiviação de matéria orgânica causada pelas chuvas deste período.

Além disso, a implantação de estações de tratamento de esgoto nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista podem ter contribuído significativamente com a redução da concentração de matéria orgânica presente no sedimento do Rio Paraíba do Sul, observada nos meses seguintes.

De acordo com Esteves (2011), o sedimento que apresenta mais de 10% de matéria orgânica em sua constituição pode ser considerado 'orgânico'. Deste modo, observa-se que a maioria dos pontos apresenta sedimento orgânico, exceto pelo ponto CPTj, que nos meses de maio/14 e agosto/14 apresentaram em sua composição 6,53 e 5,86% de matéria orgânica, respectivamente.

5.5.3 Fósforo Total (PT)

A resolução CONAMA 344/04, que determina as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas brasileiras, estabelece o limite de $2 \text{ mg P} \cdot \text{g}^{-1}$ de sedimento. De acordo com a resolução, valores acima deste limite representam a possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição.

A partir da determinação de Fósforo Total no sedimento coletado no Rio Paraíba do Sul, observou-se que os valores mantiveram-se entre 0,28 e 1,21 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 33). Deste modo, as amostras de sedimento coletadas estão de acordo com o estabelecido pela resolução.

Figura 33 - Concentração de fósforo total ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) nas amostras de sedimento coletadas no Rio Paraíba do Sul no período de agosto/13 a agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Leandro e colaboradores (2013) ao determinar as concentrações de fósforo total no sedimento, deste mesmo trecho, obtiveram média de $1,64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ no período de agosto/2012. Neste mesmo período do ano, as médias observadas pelo presente estudo foram de $0,91$ e $0,56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Segundo Machado e Souza (2012), alguns dos fatores que influenciam na adsorção de fósforo pelo solo é o teor de argila e o tempo de permanência do nutriente no solo. Como observado, o sedimento do Rio Paraíba do Sul apresentou maior porcentagem de areia em sua composição. Tal fato pode ter influenciado nas baixas concentrações de fósforo total observadas neste estudo.

O ponto APD_J apresentou a maior média observada ao longo do estudo, com $0,82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que GUA_J apresentou a menor média observada, $0,54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Quando analisados os períodos de coleta, agosto/13 obteve a maior média $0,91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e o mês de maio/14 apresentou a menor média $0,46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Ao longo do período avaliado observou-se uma queda nas concentrações de PT. Tal fato, também, pode estar relacionado à implantação e funcionamento adequado das ETE's nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista (Figura 34).

Figura 34 - Concentrações médias de Fósforo Total (PT) em amostras de sedimento do Rio Paraíba do Sul entre os meses de agosto/13 e agosto/14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em ambientes onde ocorre o lançamento de efluentes não-tratados pode ser observada, ao longo do tempo, a deposição de compostos ricos em fósforo no leito do rio. Deste modo, a melhoria nos sistemas de tratamento realizada, pode ter reduzido a carga de fósforo total lançada no rio e, conseqüentemente, influenciado no processo de deposição.

5.6 Avaliação Ecotoxicológica do Sedimento

Os testes de toxicidade com amostras de sedimento foram realizados utilizando os organismos *Daphnia similis* e *Chironomus xanthus*, a partir da solubilização dos compostos presentes, por meio da agitação e posterior decantação.

De acordo com Costa e colaboradores (2008), a utilização do solubilizado é o que melhor representa a interface sedimento/água, de modo que os contaminantes podem afetar tanto os organismos bentônicos como os pelágicos, por meio da resuspensão dos sedimentos e liberação dos contaminantes nele adsorvidos.

A partir do teste de toxicidade aguda com *D. similis*, realizado com o sedimento coletado nos períodos de novembro/13, fevereiro/14, maio/14 e agosto/14, observou-se que apenas dois pontos apresentaram toxicidade.

O ponto APD_J, apresentou efeito tóxico agudo nas amostras das quatro coletas realizadas (Nov/13, Fev/14, Mai/14 e Ago/14) e o ponto LOR_J, mostrou toxicidade apenas na amostra coletada em agosto/14. As amostras que apresentaram toxicidade correspondem a 16,7% do total de amostras analisadas (Tabela 12).

Tabela 12 - Resultados do efeito tóxico agudo utilizando *D. similis* a partir das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente durante o período de novembro de 2013 e agosto de 2014.

	Nov/13	Fev/14	Mai/14	Ago/14
APD_M	-	-	-	-
APD_J	TOX	TOX	TOX	TOX
GUA_M	-	-	-	-
GUA_J	-	-	-	-
LOR_M	-	-	-	-
LOR_J	-	-	-	TOX
CPT_M	-	-	-	-
CPT_J	-	-	-	-

TOX: Efeito tóxico observado.

Os resultados obtidos a partir do teste de toxicidade crônica utilizando *C. xanthus* mostraram que nos meses de novembro/13 e fevereiro/14 somente um ponto apresentou toxicidade crônica, LOR_M e LOR_J, respectivamente. No mês de maio/14, foram determinadas toxicidade crônica nas amostras coletadas em três pontos, APD_M, APD_J e GUA_M. O mês de agosto/14, por sua vez, apresentou toxicidade nos dois pontos referentes ao município de Aparecida (Tabela 13).

Tabela 13 - Resultados do efeito tóxico crônico utilizando *C. xanthus* a partir das amostras de água do Rio Paraíba do Sul, coletadas trimestralmente durante o período de novembro de 2013 e agosto de 2014.

	Nov/13	Fev/14	Mai/14	Ago/14
APD_M	-	-	TOX	TOX
APD_J	-	-	TOX	TOX
GUA_M	-	-	TOX	-
GUA_J	-	-	-	-
LOR_M	TOX	-	-	-
LOR_J	-	TOX	-	-
CPT_M	-	-	-	-
CPT_J	-	-	-	-

TOX: Efeito tóxico observado.

Rios próximos a áreas de cultivo tendem a apresentar maior efeito tóxico crônico, tanto em amostras de água como de sedimento, devido à utilização de diversas substâncias, como pesticidas (KÜHL et al., 2010). Estes agroquímicos podem impactar o ecossistema aquático e causar efeitos adversos em seus organismos.

A região estudada apresenta áreas destinadas ao cultivo de arroz. Segundo Copatti e colaboradores (2009), este tipo de cultura faz uso de grande quantidade de herbicidas e pesticidas com o intuito de aumentar a produtividade. Ao alcançar um corpo hídrico, por meio da drenagem das águas utilizadas no plantio, dependendo de suas características físico-químicas podem se ligar ao material particulado em suspensão ou ainda se depositar no sedimento do rio. Além disso, compostos tóxicos oriundos de efluentes, tanto domésticos como industriais, lançados no rio podem também se depositar no sedimento do manancial causando a toxicidade observada.

5.7 Cianobactérias

Ao longo do trecho avaliado do Rio Paraíba do Sul foram encontrados oito gêneros diferentes de sete famílias de cianobactérias (Tabela 14).

Tabela 14 - Gêneros de cianobactérias encontrados no Rio Paraíba do Sul e suas respectivas famílias.

Família	Gênero
Borziaceae	<i>Borzia</i> sp.
Mastigocladaceae	<i>Hapalosiphon</i> sp.
Synechococcaceae	<i>Johannesbaptistia</i> sp.
Pseudanabaenaceae	<i>Leptolyngbya</i> sp.
Oscillatoriaceae	<i>Lyngbya</i> sp.
	<i>Oscillatoria</i> sp.
Merismopediaceae	<i>Synechocystis</i> sp.
Phormidiaceae	<i>Phormidium</i> sp.

Família Borziaceae

Borzia organismos filamentosos homocitados com tricomas curtos. Células curtas, isodiamétricas ou, mais raramente, pouco mais longas que largas. Apresentam-se isoladamente ou em pequenos grupos. Podem ser encontrados no plâncton e no metafiton,

mas algumas podem habitar a mucilagem de outras algas, o interior de rochas calcárias e ambientes aerofíticos (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35A).

Família Mastigocladaceae

Hapalosiphon apresentam filamentos livres e se emaranham formando massas. Filamentos unisseriados, irregularmente curvados e envoltos por uma bainha mucilaginosa fina e hialina. Os ramos podem ser irregulares ou unilaterais e a ramificação em T é típica para o gênero. Frequente em ambientes de água doce onde ocorrem entre a vegetação marginal. Filamentos podem se soltar do substrato e ser encontrados no plâncton (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35B).

Família Synechococcaceae

Johannesbaptistia é colonial e cresce no metafíton, secundariamente no plâncton. As colônias são alongadas e as células discoides são arranjadas, em uma fileira unisseriada (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35C).

Família Pseudanabaenaceae

Leptolyngbya geralmente apresenta tricomas emaranhados podendo ser encontrados no plâncton ou presos no substrato. Flexuosos com bainha firme, fina e incolor. As células são mais longas que largas, com conteúdo celular homogêneo e não apresenta aerótopos (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35D).

Família Oscillatoriaceae

Lyngbya apresenta filamentos que podem ser isolados ou emaranhados, formando talos macroscópicos com diversos aspectos (veludo, tapete, cabelo, couro, etc.) sobre o substrato. A bainha mucilaginosa é firme e incolor, contendo apenas um tricoma. Os

tricomas são retos e as células são sempre discoides (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35E).

Oscillatoria os tricomas podem ser isolados ou emaranhados formando talos macroscópicos com diversos aspectos (veludo, tapete, couro) sobre o substrato. A bainha mucilaginosa está ausente. Os tricomas são retos, curvos ou flexuosos. A coloração pode ser verde-azulado, castanho ou violeta. As células são sempre discoides, em geral, no mínimo quatro vezes mais largas que longas. O conteúdo celular pode ser homogêneo ou granuloso e destituído de aerótopos. É um gênero amplamente distribuído, principalmente em ambientes bentônicos e perifíticos (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35F e 35I).

Família Merismopediaceae

Synechocystis é unicelular e ocorre principalmente, no plâncton e no metafiton. Apresenta células esféricas (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35H).

Família Phormidiaceae

Phormidium pode ser encontrado isoladamente entre outras algas ou formando massas de filamentos emaranhados. A coloração varia entre verde-escuro, verde-azulado, avermelhada, castanha ou marrom. O filamento pode ser reto, curvado ou irregularmente espiralado ou ondulado, não ocorrendo qualquer tipo de ramificação. Tricomas relativamente longos composto por células tipicamente isodiamétricas ou um pouco mais longas ou mais curtas que largas, e não apresentam aerótopos. Encontrado em diferentes tipos de habitats, inclusive ambientes extremos, como polares, desérticos e águas termais (BICUDO & MENEZES, 2006) (Figura 35G).

Dentre os gêneros encontrados quatro apresentam espécies capazes de produzir cianotoxinas *Hapalosiphon* sp., *Lyngbya* sp., *Oscillatoria* sp. e *Phormidium* sp.

Oksanen e colaboradores (2004) cita a espécie terrestre *Hapalosiphon hibernicus* como uma das espécies do gênero que estão relacionadas à produção de microcistina.

Populações terrestres de cianobactérias produtoras de toxinas também podem representar um perigo potencial a saúde do ecossistema aquático e ao abastecimento público. Lesões no tecido hepático, danos celulares e, em alguns casos, hemorragia intra-hepática, são alguns dos principais efeitos da contaminação por microcistinas.

Lyngbya wollei é um exemplo de espécie capaz de produzir saxitoxinas, também conhecidas como toxinas paralisantes (Paralytic Shellfish Toxin – PST). Estas toxinas constituem um grupo de neurotoxinas capazes de causar paralisia e em alguns casos levar o indivíduo à morte por paralisia respiratória. A principal via de intoxicação por humanos e outros animais pode ocorrer a partir da ingestão de mariscos contaminados. Além disso, o contato direto pode oferecer riscos. Foss e colaboradores (2012) atribuíram a esta espécie, isolada em nascentes da Flórida, a produção de diferentes tipos de saxitoxinas e neurotoxinas.

Dentre os diferentes gêneros de cianobactérias capazes de produzir anatoxina-a e homoanatoxina-a, Humpage (2008) destaca *Oscillatoria* spp. como um dos produtores destas toxinas que podem causar em indivíduos contaminados a perda da coordenação muscular, convulsões e insuficiência respiratória podendo levar à morte devido a paralisia respiratória. Apesar de não apresentar casos relacionados a contaminação por humanos, existem evidências que o contato direto com a água contaminada pode ser um risco a saúde humana. Luukkainen e colaboradores (1993) avaliando diferentes cepas de *Oscillatoria agardhii*, isoladas ambientes de água doce, observaram que todas se mostraram capazes de produzir de dois a cinco diferentes tipos de microcistinas.

Phormidium spp. isoladas de rios da Nova Zelândia mostraram-se capazes de produzir tipos diferentes de anatoxinas e homoanatoxinas. Estes grupos de cianotoxinas podem causar convulsões, coma, calafrios, cianose e em alguns casos levar à morte (HEATH; WOOD, 2010). Teneva e colaboradores (2005) avaliando cinco diferentes espécies do gênero observou a produção, mesmo que em baixos níveis, de saxitoxinas e microcistinas.

Figura 35 - Cianobactérias isoladas do Rio Paraíba do Sul. (A) *Borzia* sp. 400x (B) *Hapalosiphon* sp. 400x (C) *Johannesbaptistia* sp. 400x (D) *Leptolyngbya* sp. 400x (E) *Lyngbya* sp. 400x (F) *Oscillatoria* sp. 400x (G) *Phormidium* sp. 400x (H) *Synechocystis* sp. 400x (I) *Oscillatoria* sp. 400x.

Fonte: Arquivo pessoal.

Ao longo do período avaliado, de agosto/13 a agosto/14, não foram observadas ou documentadas na literatura florações de cianobactérias no trecho paulista avaliado do Rio Paraíba do Sul. Entretanto, o Reservatório do Funil, localizado no município fluminense de Resende, situado cerca de 60 Km do final do trecho avaliado, possui um histórico de florações de cianobactérias, sobretudo dos gêneros *Cylindrospermopsis* sp., *Dolichospermum* sp. e *Microcystis* sp. (SOARES et al., 2012).

Reservatórios, de modo geral, são sistemas de transição entre rios e lagos, apresentando de acordo com características do ambiente, características lólicas, próximo à entrada do reservatório e lênticas, próximo à barragem. Tal fato permite o processo de sedimentação de material e altera a estrutura trófica no ambiente, permitindo assim, a dominância de determinadas espécies. Deste modo, submetido ao aporte contínuo de nutrientes que chegam e sedimentam conforme sua hidrodinâmica, o Reservatório do Funil possui as condições ambientais adequadas ao desenvolvimento de florações de cianobactérias (ROCHA, 2012).

Rocha (2012) ao avaliar a composição de espécies no Rio Paraíba do Sul e no Reservatório do Funil, identificou espécies dos gêneros *Cyanogranis* sp, *Thryconema* sp. e *Synechocystis* sp. no rio, enquanto que na represa, além destes gêneros mencionados, foram encontrados também *Dolychospermum* sp., *Eucapsis*, *Merismopedia* sp. e *Sphaerocavum* sp. Destes, apenas o gênero planctônico *Synechocystis* sp. foi observado no presente trabalho.

5.8 Análise dos dados

5.8.1 Índice de Estado Trófico (IET)

O Índice do Estado Trófico tem por objetivo classificar corpos d'água em diferentes graus de trofia, ou seja, avalia a qualidade da água quanto ao enriquecimento por nutrientes e seu efeito relacionado ao crescimento excessivo das algas ou ao aumento da infestação de macrófitas aquáticas.

Durante o período de estudo, o ponto correspondente ao final do trecho analisado (CPT_J) obteve média de IET de 51,73. Este valor permitiu caracterizá-lo como oligotrófico ($47 < \text{IET} \leq 52$). Os demais pontos apresentaram médias que podem caracterizá-los como mesotróficos ($52 < \text{IET} \leq 59$) (Tabela 15).

De acordo com o Relatório de Águas Superficiais da CETESB (2014), no ano de 2013, os municípios de Aparecida e Lorena apresentaram valores anuais de IET de 48 e 51, respectivamente. Estes valores poderiam caracterizá-los como ‘Oligotróficos’. A partir dos resultados obtidos neste estudo, os pontos à montante e à jusante destes municípios foram classificados como ‘Mesotróficos’.

Tabela 15 - Média anual dos Índices de Estado Trófico (IET) por ponto de coleta determinados a partir das concentrações de fósforo total e clorofila-*a* nas amostras coletadas do Rio Paraíba do Sul no período de Agosto de 2013 a Agosto de 2014.

Pontos	IET anual	Estado Trófico
APD _M	52,51	Mesotrófico
APD _J	53,24	Mesotrófico
GUAM	53,11	Mesotrófico
GUA _J	53,92	Mesotrófico
LOR _M	52,74	Mesotrófico
LOR _J	52,85	Mesotrófico
CPT _M	55,36	Mesotrófico
CPT _J	51,73	Oligotrófico

Entretanto, quando analisados separadamente, os índices obtidos em determinados pontos atingiram níveis mais elevados de trofia. No mês de Novembro/13, o valor obtido pelo ponto CPT_M poderia classificá-lo como eutrófico ($59 < \text{IET} \leq 63$). Em adição, o mês de Fevereiro/14 apresentou dois pontos que, também, poderiam ser classificados como eutróficos, GUA_M e CPT_M, com 60,39 e 66,13, respectivamente (Tabela 16).

Tabela 16 - Índices de Estado Trófico (IET) por ponto de coleta determinados a partir das concentrações de fósforo total e clorofila-*a* nas amostras coletadas do Rio Paraíba do Sul no período de Agosto de 2013 a Agosto de 2014.

	ago/13	nov/13	fev/14	mai/14	ago/14
APDM	51,95	57,35	53,73	45,18	54,32
APDJ	46,84	57,65	54,30	48,84	58,60
GUAM	46,34	57,90	60,39	47,50	53,43
GUAJ	50,45	58,66	55,61	51,65	53,21
LORM	52,45	58,96	54,59	45,56	52,13
LORJ	45,89	59,91	55,14	43,96	59,36
CPTM	55,76	60,54	66,13	42,82	51,56
CPTJ	50,63	57,87	56,04	44,89	49,23

Segundo o relatório CETESB (2014), a classificação do ponto de Aparecida apresentou variações ao longo da avaliação realizada no ano de 2013. Houve uma tendência de redução do índice ao longo do ano, na qual o ponto pode ser classificado com ‘Mesotrófico’, ‘Oligotrófico’ e ‘Ultraoligotrófico’. Esta variação também foi observada durante o período avaliado pelo presente estudo, entretanto, não foi observada uma tendência de redução ao longo do ano. Os pontos avaliados neste estudo, bem como os períodos, diferem daqueles estabelecidos pela CETESB, por este motivo, variações nos resultados são esperadas.

Os valores anuais obtidos a partir do cálculo do Índice de Estado Trófico corroboram com o fato de não ter sido observadas florações ao longo do período avaliado, uma vez que os pontos de coleta apresentaram valores abaixo do que pode ser considerado eutrófico.

5.8.2 Índice de Qualidade das Águas (IQA)

O IQA é calculado a partir da média de valores obtidos ao longo de um ano em um determinado corpo hídrico. Sendo assim, neste estudo IQA foi calculado considerando todo o período analisado, de agosto de 2013 a agosto de 2014 (Tabela 17).

Tabela 17 - Valores de IQA anuais obtidos e níveis de qualidade correspondentes dos pontos de coleta do trecho paulista do Rio Paraíba do Sul, entre agosto/13 e agosto/14.

	IQA	Nível de Qualidade
APD_M	60,32	Boa
APD_J	46,43	Regular
GUA_M	52,65	Boa
GUA_J	48,11	Regular
LOR_M	53,13	Boa
LOR_J	56,78	Boa
CPT_M	57,18	Boa
CPT_J	59,12	Boa

O ponto de coleta com maior IQA observado refere-se ao início do trecho analisado (APD_M) com 60,32. No ponto seguinte, APD_J, observou-se o menor valor obtido ao longo do período avaliado, 46,43.

Apenas dois pontos de coleta obtiveram nível de qualidade da água classificada como ‘Regular’. Estes pontos estão localizados a jusante dos municípios de Aparecida (APD_J) e Guaratinguetá (GUA_J). Os resultados demonstram como estes municípios contribuem com a depleção da qualidade da água, uma vez que no início do trecho correspondente a cada um deles a água é classificada como ‘Boa’ e ao fim, ‘Regular’.

Os pontos a seguir, correspondentes à montante e jusante dos municípios de Lorena e Cachoeira Paulista, apresentaram IQA com valores entre 53,13 e 59,12, o que permite classificar a qualidade da água deste trecho como ‘Boa’.

De acordo com o Relatório de Águas Superficiais da CETESB, referente ao ano de 2013, um dos pontos de monitoramento no Rio Paraíba do Sul, apresentou uma melhora no índice entre os anos de 2008 e 2013, passando de 51 para 55, o que altera a qualidade da água deste ponto, de “regular” para “boa”. Tal fato foi atribuído à ampliação da coleta de esgotos para a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Lavapés, localizada no município de São José dos Campos.

Alvarenga e colaboradores (2012), avaliando a microbacia do Ribeirão dos Macacos, afluente do Rio Paraíba do Sul, propuseram aos proprietários rurais que adotassem algumas práticas com o intuito de eliminar parte de fontes pontuais de contaminação deste manancial. Dentre as práticas adotadas estão: a instalação de bebedouros para o gado, fossas sépticas e chorumeiras, além da implantação de pastejo rotacionado. Cerca de um ano após a adoção destas práticas, observaram o decaimento médio da condutividade elétrica, o aumento do pH e da concentração de oxigênio dissolvido no ribeirão.

Estas informações demonstram o quanto é importante investir na ampliação da rede de coleta de esgotos, no desenvolvimento de tratamentos mais eficazes e na implementação de medidas para melhoria da qualidade das águas e redução dos impactos sobre corpos hídricos, a fim de recuperar estes ambientes.

5.9 Análises Estatísticas

A análise de agrupamento de Cluster permite agrupar conjuntos de dados a partir de similaridades. Deste modo, a partir dos parâmetros avaliados neste estudo, os pontos de coleta foram agrupados a partir das semelhanças observadas entre os resultados obtidos.

A partir dessa análise observou-se que os pontos de coleta de água foram agrupados em quatro grandes grupos com nível de similaridade maior que 80% (Figura 36).

Figura 36 - Dendrograma apresentando a similaridade de Bray Curtis (%) obtido a partir das variáveis analisadas nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul coletadas no período de agosto/13 a agosto/14, entre os pontos de coleta nos diferentes períodos avaliados.

Fonte: Arquivo pessoal.

O grupo A, que apresentou um nível de similaridade de 86%, foi composto apenas pelos pontos referentes ao mês de fevereiro/14. O grupo D, por sua vez, cujo nível de similaridade foi de 81%, também apresentou apenas pontos de um único período, novembro/13.

Estes períodos correspondem à estação chuvosa da região. Novembro/13 apresentou elevados índices pluviométricos, enquanto em fevereiro/14 foram observadas as temperaturas mais elevadas. Deste modo, observa-se que estes dois períodos apresentaram

características distintas dos demais ao longo de todo o trecho do avaliado neste estudo, além de uma elevada similaridade entre seus respectivos pontos de coleta.

O grupo B, com 84% de similaridade, foi formado a partir de pontos referentes aos meses de agosto/13, maio/14 e agosto/14. Este grupo, por sua vez, é formado por dois subgrupos, um formado por pontos referentes aos meses de maio/14 e agosto/14, e outro constituído por sete pontos referentes ao mês de agosto/13, com índices de similaridade de 89 e 92%, respectivamente.

O grupo C foi constituído por apenas dois pontos, LOR_M e GUA_M, referente aos meses de agosto/13 e agosto/14, respectivamente.

A partir do dendrograma obtido pela análise de Cluster observou-se que a precipitação apresenta grande influência sobre as características avaliadas neste trecho do Rio Paraíba do Sul. De modo geral, os pontos de coleta referentes ao período de seca permaneceram agrupados, distinguindo-se, assim, dos demais pontos coletados no período chuvoso. Tal fato pode ser claramente observado nos períodos de novembro/13 (D) e fevereiro/14 (A), correspondentes ao período com maior precipitação pluviométrica.

O período de chuvas confere características distintas ao corpo hídrico, uma vez que, altera não somente o ecossistema aquático, como o ambiente ao seu redor. Processos erosivos podem ser desencadeados pelas chuvas levando à lixiviação de matéria orgânica, nutrientes e poluentes. Além disso, as chuvas alteram o regime de vazão de mananciais, alterando a capacidade de diluição de nutrientes e poluentes (SANTOS et al., 2010).

Os parâmetros avaliados na água do Rio Paraíba do Sul foram submetidos à Análise dos Componentes Principais (ACP) e ao Coeficiente de Correlação de Spearman, com o objetivo de determinar as variáveis que mais influenciaram na qualidade da água e avaliar a correlação entre os parâmetros avaliados neste estudo.

A ACP pode ser aplicada a conjuntos de medidas correlacionadas, permitindo reduzi-las a poucas variáveis sintéticas (componentes principais). Deste modo, o intuito desta análise é identificar quais variáveis mais relevantes na formação destes componentes e verificar a correlação entre os parâmetros avaliados.

O melhor comportamento das variáveis de qualidade da água do Rio Paraíba do Sul foi composto por quatro componentes principais (CP). A seleção do número de

componentes teve como base a regra de Kaiser, que determina que o último componente principal significativo seja aquele cujo autovalor é igual ou superior à média de todos os demais autovalores.

As componentes 1, 2, 3 e 4 explicam juntos 66,53% da variância total das variáveis físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas avaliadas neste trabalho (Tabela 18).

Tabela 18 – Matriz dos Coeficientes das variáveis físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas das águas do Rio Paraíba do Sul nos quatro componentes principais selecionados.

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
Precipitação	0,746	0,329	-0,205	-0,116
pH	0,457	0,556	0,125	0,377
Temperatura (°C)	0,873	-0,378	0,054	0,128
Condutividade (CE)	0,130	0,509	0,373	0,398
Turbidez (UNT)	0,474	-0,704	0,300	0,193
Oxigênio Dissolvido (OD)	-0,669	0,341	-0,359	0,085
DBO	0,434	0,273	-0,418	0,114
DQO	-0,136	0,457	0,004	0,616
Fósforo Total (PT)	-0,359	0,420	0,581	-0,403
Nitrogênio Total (NT)	0,147	0,335	0,462	-0,495
Sólidos Totais (ST)	0,661	0,150	-0,388	-0,216
Clorofila-a (CL-a)	0,663	0,279	0,324	-0,061
Toxicidade Crônica (TC)	0,716	-0,029	0,168	-0,006
Toxicidade Aguda (TA)	0,312	0,342	-0,444	-0,431
Autovalores	4,06	2,22	1,63	1,41
% variância explicada	28,99	15,86	11,61	10,07
% variância acumulada	28,99	44,85	56,46	66,53

As variáveis mais significativas em cada período de coleta foram representadas pelas retas mais extensas (Figura 37).

Figura 37 – Análise dos Componentes Principais das amostras de água do Rio Paraíba do Sul coletadas trimestralmente no período de agosto/13 a agosto/14.

Legenda: APD_M (Aparecida Montante), APD_J (Aparecida Jusante), GUA_M (Guaratinguetá Montante), GUA_J (Guaratinguetá Jusante), LOR_M (Lorena Montante), LOR_J (Lorena Jusante), CPT_M (Cachoeira Paulista Montante) e CPT_J (Cachoeira Paulista Jusante).

Fonte: Arquivo pessoal.

A análise do Coeficiente de Correlação de Spearman mede a intensidade da relação entre variáveis. Este coeficiente varia entre -1 e 1 e quanto mais próximo destes extremos, maior será a associação entre estas variáveis. Juntamente com a Análise dos Componentes Principais, oferecem informações a respeito de como os parâmetros avaliados neste estudo se relacionam e de como esta relação influencia na qualidade das águas do Rio Paraíba do Sul.

A partir da matriz de correlações formada pela análise de Correlação de Spearman foram observados valores significativos de correlação no nível de 5% entre os parâmetros avaliados (Tabela 19).

Tabela 19 - Coeficiente de Correlação de Spearman entre as variáveis do Rio Paraíba do Sul com correlações significativas no nível de 5% ($p < 0,05$).

	Prec.	pH	°C	CE	UNT	OD	DBO	DQO	PT	NT	ST	CLa	TC	TA
Prec.	-													
pH	-	-												
°C	0,570	0,319	-											
CE	-	0,583	-	-										
UNT	0,344	-	-	-0,333	-									
OD	-0,402	-	-0,645	-	-	-								
DBO	-	-	0,454	-	-	-	-							
DQO	-	-	-	-	-	-	-	-						
PT	-	-	-0,366	0,507	-0,464	-	-	-	-					
NT	-	-	-	0,387	-0,317	-	-	-	0,637	-				
ST	0,394	-	0,786	-	-	-0,484	0,531	-	-	-	-			
CLa	0,562	0,415	0,399	-	-	-0,546	-	-	0,383	0,427	0,406	-		
TC	0,550	-	0,550	-	-	-0,537	-	-	-	-	0,355	0,407	-	
TA	0,324	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: (°C) Temperatura, (CE) Condutividade Elétrica, (UNT) Turbidez, (OD) Oxigênio Dissolvido, (DBO) Demanda Bioquímica de Oxigênio, (DQO) Demanda Química de Oxigênio, (PT) Fósforo Total, (NT) Nitrogênio Total, (ST) Sólidos Totais, (CLa) Clorofila-*a*, (TC) Toxicidade Crônica e (TA) Toxicidade Aguda.

Quando analisado o eixo 1 da ACP, a temperatura apresentou a maior correlação (0,873), seguido pela precipitação pluviométrica (0,746) e toxicidade crônica com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (0,716). Diferentemente, o menor valor apresentado corresponde ao OD, cujo valor foi de -0,669.

As correlações apresentadas pela análise de Spearman corroboram com os valores obtidos pelo eixo 1 da ACP, uma vez que, a precipitação obteve correlação negativa com o Oxigênio Dissolvido (-0,402). Além disso, correlações positivas foram observadas para temperatura (0,570), turbidez (0,344), sólidos totais (0,394), clorofila-*a* (0,562) e para as toxicidades crônica (0,550) e aguda (0,324).

A precipitação pode estar relacionada à erosão e consequente lixiviação de compostos tóxicos e matéria orgânica no corpo hídrico, o que influenciaria significativamente em um aumento da concentração de sólidos totais e consequente aumento da turbidez. Os compostos tóxicos lixiviados podem ter causado a toxicidade observada em ensaios com *P. subcapitata* e *D. similis*, enquanto o acréscimo da matéria orgânica na água pode ter aumentado a DBO e, consequentemente, reduzido o OD. Além disso, a temperatura possui efeito direto sobre as concentrações de OD. Sendo assim, o aumento da temperatura pode ter influenciado na redução do OD.

Mello e colaboradores (2012) ao avaliarem o índice de erosividade na região do Rio Doce que, assim como o Rio Paraíba do Sul, compõe a região hidrográfica do Atlântico Sudeste, observaram que os maiores valores obtidos entre os anos de 2002 e 2012, foram observados em períodos com maior precipitação, entre os meses de outubro e março.

Bazzano, Eltz e Cassol (2010) destacam que a erosividade apresenta grandes variações devido a fatores como variação nos valores mensais de precipitação e características da chuva, como a intensidade. A erosão das margens do rio, influenciado principalmente pelo desmatamento destas áreas, possui grande influência sobre o transporte de sedimentos, matéria orgânica e compostos tóxicos para o rio durante eventos de chuva.

No eixo 2 da ACP, o parâmetro que apresentou maior relevância para a explicação do arranjo formado foi o pH (0,556), seguido pela condutividade (0,509). O menor valor observado neste eixo correspondeu à turbidez (-0,704) (Tabela 18), ou seja, a condutividade apresentou correlação positiva com pH e negativa com a turbidez.

O mesmo foi observado a partir da correlação de Spearman a condutividade apresentou correlação positiva com o pH (0,583) e negativa com a turbidez (-0,333). O pH, por sua vez, apresentou somente correlações positivas para temperatura (0,319), condutividade (0,583) e clorofila-*a* (0,415).

De acordo com Marques e colaboradores (2007), o pH apresenta grande influência sobre os ecossistemas aquáticos, devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Além disso, determinadas condições de pH contribuem para a precipitação de elementos químicos, como metais pesados, ou ainda, podem influenciar na solubilidade de nutrientes. Deste modo, alterações de pH podem ter promovido a precipitação de determinados compostos dissolvidos na coluna d'água e, conseqüentemente, reduzido a turbidez.

Quando avaliado o eixo 3 da ACP, observou-se que PT apresentou o maior valor de correlação na ACP, com 0,581, seguido pelo NT (0,462). Em contrapartida, a DBO apresentou o menor valor (-0,418) (Tabela 18).

O enriquecimento por fósforo e nitrogênio pode ter promovido o crescimento de organismos fotossintetizantes. Estes, por sua vez, contribuem com a aeração deste ambiente ao liberar oxigênio no meio, compensando assim o consumo pelos demais micro-organismos aeróbicos ali presentes. A clorofila-*a* que é um indicador de biomassa algal apresentou, neste eixo, uma correlação significativa (0,324). Este fato poderia justificar correlação negativa da DBO com os demais parâmetros avaliados.

No eixo 4 da ACP é possível observar que a DQO apresentou o maior valor, com 0,616 e o menor valor observado foi do NT (-0,495). A análise de Spearman não mostrou correlação entre estas variáveis, além disso, a DQO está relacionada principalmente aos efluentes de origem industrial, enquanto que as elevadas concentrações de NT neste corpo hídrico podem ser associadas aos efluentes domésticos lançados no rio e compostos utilizados pelas áreas agrícolas da região.

Como observado na correlação de Spearman, a Toxicidade Aguda com *Daphnia similis* apresentou correlação significativa somente com a precipitação. Entretanto, na ACP esta variável apresentou correlação negativa nas componentes 3 e 4. Esta variável pode estar associada a eventos isolados que causaram a toxicidade observada, impedindo a associação com as outras variáveis analisadas.

De modo geral, em um ambiente aquático, os organismos estão expostos a condições subletais de poluentes que podem causar distúrbios fisiológicos a longo prazo. Entretanto, quando presentes em locais onde há uma maior exposição a estes contaminantes, efeitos agudos podem ser observados (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Através do gráfico gerado pela análise de ACP (Figura 37) observou-se que, assim como observado na análise de agrupamento de Cluster, as coletas referentes ao período seco (agosto/13, maio/14 e agosto/14) mantiveram-se proximamente relacionadas e distantes das demais coletas realizadas no período chuvoso (novembro/13 e fevereiro/14). Tal fato demonstra que as chuvas apresentam grande influência sobre as características físico-químicas, biológicas e ecotoxicológicas do Rio Paraíba do Sul.

6 CONCLUSÕES

Os parâmetros fósforo total, oxigênio dissolvido e coliformes termotolerantes apresentaram valores divergentes do estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05, para um ambiente classe 2, ao longo de todo o período avaliado;

A redução nas concentrações de fósforo total e matéria orgânica no sedimento e fósforo total, DBO e sólidos totais observada nas amostras de água do Rio Paraíba do Sul, ao longo do período avaliado, pode estar relacionada à implantação de estações de tratamento de esgoto nos municípios de Aparecida e Cachoeira Paulista;

A lixiviação de compostos tóxicos, sobretudo de áreas agrícolas, causada pela chuva pode estar relacionada à toxicidade aguda e crônica, uma vez que foram observadas somente no período chuvoso, referente aos meses de novembro/13 e fevereiro/14. O sedimento, por sua vez, apresentou toxicidade ao longo de todo o período avaliado, em pelo menos um ponto de coleta;

As águas do Rio Paraíba do Sul no trecho avaliado apresentaram grau de trofia (IET) classificado como ‘Mesotrófico’, exceto pelo ponto correspondente ao fim do trecho (CPT_J) que foi classificado como ‘Oligotrófico’;

A partir do Índice de Qualidade das Águas (IQA), foi possível classificar a água do Rio Paraíba do Sul como ‘Boa’, exceto pelos pontos à jusante dos municípios de Aparecida (APD_J) e Guaratinguetá (GUA_J), onde foram classificados com ‘Regular’;

As análises estatísticas demonstraram que a precipitação apresentou correlação positiva com turbidez, sólidos totais, clorofila-*a* e toxicidade aguda e crônica, e correlação negativa com oxigênio dissolvido. Além disso, é possível observar que o período chuvoso é capaz de alterar as principais características do corpo hídrico, distinguindo-as daquelas observadas em período com menor precipitação;

Foram encontrados oito gêneros de cianobactérias dos quais quatro (*Hapalosiphon* sp., *Lyngbya* sp., *Oscillatoria* sp. e *Phormidium* sp.) são potencialmente produtores de toxinas capazes de trazer riscos à saúde humana e à biota aquática deste ecossistema, na ocorrência de florações neste manancial;

O Rio Paraíba do Sul carece de estudos que avaliem os impactos causados pelas atividades urbanas e agrícolas no manancial, solo e vegetação, e que determinem a composição da biota, bem como suas relações. Sendo assim, a fim de melhor compreender a dinâmica deste manancial, outros estudos devem ser desenvolvidos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a realização de outros estudos com relação a:

- Monitoramento constante da qualidade da água e do sedimento do trecho avaliado;
- Determinação de cianotoxinas presentes na água do manancial, bem como na água utilizada para abastecimento após o tratamento convencional;
- Determinação da prevalência de doenças na população que podem estar relacionadas às cianotoxinas encontradas na água utilizada para abastecimento;
- Avaliação toxicológica das cianotoxinas em organismos endêmicos deste manancial, a fim de avaliar os reais efeitos na biota do Rio Paraíba do Sul;
- Trabalhos de conscientização da população a respeito da importância de se preservar este manancial, bem como sua cobertura vegetal, além de estimular hábitos de reuso e evitar o desperdício de água.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15469**. Ecotoxicologia aquática – preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro, 2007.

_____. **NBR 9898**. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 12648**. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método com algas (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 12713**. Água – Ensaio de Toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2004.

ALMEIDA, M. G.; REZENDO, C. E.; SOUZA, C. M. M. Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da Bacia Inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 1, p. 111-128, 2007.

ALVARENGA, L. A. Precipitação no sudeste brasileiro e sua relação com a Zona de Convergência do Atlântico Sul. **Revista Agrogeoambiental**, v.4, n.2, 2012.

ALVARENGA, L. A.; MARTINS, M. P. P.; CUARTAS, L. A.; PENTEADO, V. A.; ANDRADE, A. Estudo da qualidade e quantidade da água em microbacia, afluente do Rio Paraíba do Sul – São Paulo, após ações de preservação ambiental. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, n. 3, p. 228-240, 2012.

ALVES, I. C. C.; EL-ROBRINI, M.; SANTOS, M. L. S.; MONTEIRO, S. M.; BARBOSA, L. P. F.; GUIMARÃES, J. T. F. Surface water's quality and trophic status assessment in Arari river (Marajo Island, Northern Brazil). **Acta Amazonica**, v. 42, n. 1, 2012.

ANA. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**. 2012.

_____. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2013**.

_____. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil – Informe 2014**. Encarte Especial sobre a Crise Hídrica. 2014.

ANDERSEN, J. M. Na ignition method for determination total phosphorus in lake sediments. **Water Research**, v. 10, p. 329-331, 1976.

ANDRADE, M. H.; SOUZA, C. F.; VARALLO, A. C. T.; PERES, J. G. Impactos da produção de arroz inundado na qualidade da água do rio Paraíba do Sul – trecho Taubaté, SP, Brasil. **Revista Ambiente e Água**, v. 5, n. 1, p. 114-133, 2010.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater analysis**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1999.

ARCOVERDE, G. F. B.; ALMEIDA, C. M.; XIMENES, A. C.; MAEDA, E. E.; ARAÚJO, L. Identificação de áreas prioritárias para recuperação florestal com o uso de rede neural de mapas auto-organizáveis. **Boletim de Ciências Geodésicas**, v. 17, n. 3, p. 379-400, 2011.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Paraná. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n.1, 2008.

AZEVEDO, S. M. F. O. Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a saúde pública. **Medicina On line – Revista Virtual de Medicina**, v. 1, n. 3, 1998.

BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P.; ROSA, R. C. C.; RANGEL, T. P.; SALOMÃO, M. S. M. B.; REZENDE, C. E. Capacidade de oxidação como índice de estabilidade da matéria orgânica de sedimentos de acordo com gradiente de fuvial-estuarino do Rio Paraíba do Sul. **Química Nova**, v. 34, n.6, p. 973-978, 2011.

BARBÉRIO, A.; BARROS, L.; VOLTOLINI, J. C.; MELLO, M. L. S. Evaluation of the cytotoxic and genotoxic potencial of water from the River Paraíba do Sul, in Brazil, with the *Allium cepa* L. test. **Brazilian Journal of Biology**, v. 69, n. 3, p. 837-842, 2009.

BAZZANO, M. G. P.; ELTZ, F. L. F.; CASSOL, E. A. Erosividade e características hidrológicas das chuvas de Rio Grande (RS). **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 34, p. 235-244, 2010.

BELLÉM, F.; NUNES, S.; MORAIS, M.; FONSECA, R. Cianobactérias e toxicidade: impacto na saúde pública em Portugal e no Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 5, n. 6, p. 1374-1389, 2012.

BERNARD, C. Les cyanobactéries et leurs toxines. **Revue Francophone des Laboratoires**, n. 460, 2014.

BICUDO, C. E. M.; MENEZES, M. Gêneros de algas de águas continentais do Brasil: chave de identificação e descrições. 2. ed. São Carlos: RiMa Editora, 2006.

BILOTTA, G. S.; BRAZIER, R. E. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. **Water research**, v. 42, p. 2849-2861, 2008.

BIZERRIL, C. R. S. F. A ictiofauna da Bacia do Paraíba do Sul, biodiversidade e padrões biogeográficos. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 42, n. 2, 1999.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas (ANA). **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil**. Brasília, 2005. Caderno de recursos hídricos 1.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas (ANA). **Sistema de informações hidrológicas**. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/HidroWeb.asp?TocItem=4010&MapaSel=1>. Acesso em março de 2014.

BRANDÃO, L. H.; DOMINGOS, P. Fatores ambientais para a floração de cianobactérias tóxicas. **Saúde & Ambiente em Revista**, v. 1, n. 2, p. 40-50, 2006.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 360-369, 2013.

CARACO, N. F.; MILLER, R. Effects of CO₂ on competition between a cyanobacterium and eukaryotic phytoplankton, **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 55, p.54-62, 1998.

CEIVAP. COMITÊ DE INTEGRAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. **Dados Geoambientais**. Disponível em: <http://www.ceivap.org.br/geoambientais.php>. Acesso em março de 2014.

_____. **Dados Socioambientais**. Situação Atual dos Sistemas de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário das Principais Localidades da Bacia do Rio Paraíba do Sul – São Paulo, 2001.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. St Edmundsbury Press, Suffolk, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2012**. São Paulo, 2013.

_____. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2013**. São Paulo, 2014.

_____. L 5.120. **Demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Método da diluição e incubação (20 °C, 5 dias)**. São Paulo, 1991.

_____. L 5.169. **Determinação de Oxigênio Dissolvido de Winkler modificado pela azida sódica**. São Paulo, 1978.

_____. L 5.306. **Determinação de pigmentos fotossintetizantes - Clorofila-a, b e c e Feoftina-a: método de ensaio**. São Paulo, 1990.

_____. L 5.406. **Coliformes fecais: Determinação em amostras ambientais pela técnica de tubos múltiplos com Meio A1 – Método de ensaio**. São Paulo, 2007.

_____. IET – índice do estado trófico. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/documentos/indices/04.pdf>. Acesso em novembro de 2014.

_____. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Série de relatórios: Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**, São Paulo, 2009.

COELHO-SOUZA, S. A.; MIRANDA, M. R.; GUIMARÃES, J. R. D. The importance of aquatic macrophytes in Mercury cycle in tapajos river (PA). **O ecologia Australis**, v. 11, n. 2, 2007.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº274, de 29 de novembro de 2000. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2000.

_____. Resolução nº344, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2004.

_____. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2005.

COPATTI, C. E.; GARCIA, L. O.; BALDISSEROTTO, B. Uma importante revisão sobre o impacto de agroquímicos da cultura de arroz em peixes. **Biota Neotropical**, v. 9, n. 4, 2009.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINOLLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

DAO, T. S.; DO-HONG, L.; WIEGAND, C. Chronic effects of cyanobacterial toxins on *Daphnia magna* and their offspring. **Toxicon**, v. 55, p. 1244-1254, 2010.

DEBERDT, G. L. B.; NETO, R. C.; AGUIJARO, L. F. **Florações de cianobactérias e sua inserção na legislação brasileira**. São Paulo: [s. n.], 2004.

DELPLA, I.; JUNG, A. V.; BAURES, E.; CLEMENT, M.; THOMAS, O. Impacts of climate on surface water quality in relation to drinking water production. **Environment International**, v. 35, p. 1225-1233, 2009.

DEVIDE, A. C. P.; CASTRO, C. M.; RIBEIRO, R. L. D.; ABOUD, A. C. S.; PEREIRA, M. G.; RUMJANEK, N. G. História ambiental do Vale do Paraíba Paulista, Brasil. **Revista Biociências**, v. 20, p. 12-29, 2014.

DINIZ, H. N.; GALINA, M. H.; BATISTA, G. T.; TARGA, M. S. Hidrogeologia da Várzea do Rio Paraíba do Sul: estudo de caso de uma área de mineração no município de Tremembé, SP, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 5, n. 3, p. 76-107, 2010.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998.

- FERRÃO-FILHO, A. S.; SOARES, M. C. S.; MAGALHÃES, V. F.; AZEVEDO, S. M. F. O. A rapid bioassay for detecting saxitoxins using a *Daphnia* acute toxicity test. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2084-2093, 2010.
- FOSS, A. J.; PHILIPS, E. J.; YILMAZ, M.; CHAPMAN, A. Characterization of paralytic shellfish toxins from *Lyngbya wollei* dominated mats collected from two Florida springs. **Harmful Algae**, v. 16, p. 98-107, 2012.
- FOY, R. H.; GIBSON, C. E.; SMITH, R. V. The influence of daylength, light intensity and temperature on the growth rates of planktonic blue-green algae. **British phycollogical journal**, v. 11, p. 151-163, 1976.
- FRANÇA, F. M.; PAIVA, T. C. B.; MARCANTÔNIO, A. S.; TEIXEIRA, P. C.; FERREIRA, C. M. Acute toxicity and ecotoxicological risk assessment of rice pesticides to *Lithobates catesbeianus* tadpoles. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, p. 406-410, 2015.
- FREITAS, E. C.; PINHEIRO, C.; ROCHA, O.; LOUREIRO, S. Can mixtures of cyanotoxins represent a risk to the zooplankton? The case study of *Daphnia magna* Straus exposed to hepatotoxic and neurotoxic cyanobacterial extracts. **Harmful Algae**, v. 31, p. 143-152, 2014.
- GÉRARD, C.; POUILLAIN, V.; LANCE, E.; ACOU, A.; BRIENT, L.; CARPENTIER, A. Influence of toxic cyanobacteria on community structure and microcystin accumulation of freshwater mollusks. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 609-617, 2009.
- GOMES, O. V. O.; MARQUES, E. D.; SOUZA, M. D. C.; SILVA-FILHO, E. V. Influência antrópica nas águas superficiais da cidade de Três Rios (RJ). **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, p. 77-86, 2013.
- GUEDES, H. A. S.; SILVA, D. D.; ELESBON, A. A. A.; RIBEIRO, C. B. M.; MATOS, A. T.; SOARES, J. H. P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 558-563, 2012.
- GUERRA, A. J. T.; BOTELHO, R. G. M. Características e propriedades dos solos relevantes para os estudos pedológicos e análise dos processos erosivos. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 19, 1996.
- HEATH, M. W.; WOOD, S. A. Benthic cyanobacteria and anatoxin-a and homoanatoxin-a concentrations in five southland rivers. **Cawthron Report**, n. 1841, 2010.
- HERNANI, L. C.; KURIHARA, C. H.; SILVA, W. M. Sistemas de manejo de solo e perdas de nutrientes e matérias orgânica por erosão. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 23, p. 145-154, 1999.
- HILTON, J.; O'HARE, M.; BOWES, M. J.; JONES, J. I. How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers. **Science of the Total Environment**, v. 365, p. 66-83, 2006.
- HUMPAGE, A. Toxin types, toxicokinetics and toxicodynamics. In: HUDNELL. (Ed.) **Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs advances in experimental medicine and biology**. New York: Springer, 2008, p. 383-415.
- HUR, M.; LEE, I.; TAK, B.; LEE, H.J.; YU, J.J.; CHEON, S.U.; KIM, B. Temporal shifts in cyanobacterial communities at different sites on the Nakdong River in Korea. **Water Research**, v. 47, p. 6973-6982, 2013.
- IMAMURA, N. Studies on the water blooms in Lake Kasumigaura. **Verhandlungen der internationalen Vereinigung fur theoretische und angewandte Limnologie**, v. 21, p. 652-658, 1981.
- ITO, E.; SATAKE, M.; YASUMOTO, T. Pathological effects of lyngbyatoxin A upon mice. **Toxicon**, v. 40, p. 551-556, 2002.
- JUNIOR, N. S. P.; SIMÕES, S. J. C. Evolução espacial das áreas irrigadas com base em sensoriamento remoto o Médio Vale do Paraíba do Sul, Sudeste do Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 1, n. 1, 2006.

KÜHL, A. M.; ROCHA, C. L. M. S. C.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; LANSAC-TÔHA, F. A. Rural and urban streams: anthropogenic influences and impacts on water and sediment quality. **Internat. Rev. Hydrobiol.**, v. 95, n.3, p. 260-272, 2010.

LEANDRO, D. S.; PAIVA, T. C. B.; SILVA, F. T. Análise da correlação entre a diversidade biológica e os parâmetros de qualidade de água e de sedimentos de bancos de macrófitas aquáticas no trecho médio superior do Rio Paraíba do Sul. **Studia**, v.1, p. 1-4, 2013.

LOZA, V.; PERONA, E.; MATEO, P. Specific responses to nitrogen and phosphorus enrichment in cyanobacteria: Factors influencing changes in species dominance along eutrophic gradients. **Water Research**, v. 48, p. 622-631, 2014.

LUUKKAINEN, R.; SIVONEN, K.; NAMIKOSHI, M.; FÄRDIG, M.; RINEHART, K. L.; NIEMELÄ, S. I. Isolation and identification of eight microcystins from thirteen *Oscillatoria agardhii* strains and structure of a new microcystin. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 7, p. 2204-2209, 1993.

MACHADO, V. J.; SOUZA, C. H. E. Disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfato monoamônico de liberação lenta. **Bioscience Journal**, v. 28, n. 1, 2012.

MALAFAIA, J. P.; MIRANDA, A. C.; GOMES, H. P. A Bacia do Rio Paraíba do Sul: cenário de uma atividade de EA a partir de problemas ambientais. **ANAP Brasil**, v. 5, n. 5, p. 1-12, 2012.

MANTOVANI, D.; MOSER, A. S.; FAVERO, D. M. Cianobactérias em reservatórios brasileiros e seus prejuízos à saúde pública. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 145-155, 2011.

MARENGO, J. A.; ALVES, L. M. Tendências hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 20, n. 2, p. 215-226, 2005.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1171-1178, 2007.

MEDEIROS, J. C.; CARVALHO, M. C. S.; FERREIRA, G. B. Cultivo de algodão irrigado. Embrapa Algodão. Sistema de produção. 2 ed., n. 3, 2006. Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoIrigado_2ed/solos.html. Acesso em maio de 2014.

MELLO, C. R.; VIOLA, M. R.; CURTI, N.; SILVA, A. M. Distribuição espacial da precipitação e da erosividade da chuva mensal e anual no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, 2012.

Mello, C.S.B. Classificação das estações de qualidade de água da bacia do rio Paraíba do Sul em função da análise de componentes principais. Relatório Técnico, Agência Técnica da Bacia do Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, 1997.

MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURÈS, E.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environmental International**, v. 59, p. 303-327, 2013.

OKSANEN, I.; JOKELA, J.; FEWER, D. P.; WAHLSTEN, M.; RIKKINEN, J.; SIVONEN, K. Discovery of rare and highly toxic microcystins from lichen-associated cyanobacterium *Nostoc* sp. Strain IO-102-I. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 10, p. 5756-5763, 2004.

OLIVEIRA, L. M.; VOLTOLINI, J. C.; BARBÉRIO, A. Potencial mutagênico dos poluentes na água do Rio Paraíba do Sul em Tremembé, SP, Brasil, utilizando o teste *Allium cepa*. **Revista Ambiente & Água**, v.6, n.1, 2011.

OUYANG, Y. Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. **Water Research**, v.39, p.2621-2635, 2005.

OYAKAWA, O. T.; MENEZES, N. A. Checklist dos peixes de água doce do Estado de São Paulo, Brasil. **Biota Neotropica**, v. 11, 2011.

PADMAVATHI, M. Human Intoxication of Microcystins. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v.2, n.2, p.370-373, 2013.

PARK, J.; DUAN, L.; KIM, B.; MITCHELL, M. J.; SHIBATA, H. Potential effects of climate change and variability on watershed biogeochemical processes and water quality in Northeast Asia, v.36, p.212-225, 2010.

POURIA, S.; ANDRADE, A.; BARBOSA, J.; CAVALCANTI, R. L.; BARRETO, V. T. S.; WARD, C. J.; PREISER, W.; POON, G. K.; NEILD, G. H.; CODD, G. A. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **The Lancet**, v. 352, p. 21-26, 1998.

QUIBLIER, C.; WOOD, S.; ECHENIQUE-SUBIABRE, I.; HEATH, M.; VILLENEUVE, A.; HUMBERT, J. A review of current knowledge on toxic benthic freshwater cyanobacteria – ecology, toxin production and risk management. **Water Research**, v.47, p.5464-5479, 2013.

RANDHIR, T. O.; EKNES, P. Water quality change and habitat potential in riparian ecosystems. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v.13, p.192-200, 2013.

RANKIN, K. A.; ALROY, K. A.; KUDELA, R. M.; OATES, S. C.; MURRAY, M.J.; MILLER, M.A. Treatment of Cyanobacterial (Microcystin) Toxicosis Using Oral Cholestyramine: Case Report of a Dog from Montana. **Toxins**, v. 5, p.1051-1063, 2013.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 1996.

RICKLEFS, R. E. **Economia da natureza**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

ROBARTS, R. D.; ZOHARY, T. Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration, and growth rates of bloom-forming cyanobacteria. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 21, p. 391-399, 1987.

ROCHA, S. A. Influência de diferentes fontes de poluição no processo de eutrofização. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 4, n. 4, 2009.

ROCHA, M. I. A. **Avaliação de fatores que contribuem para a dominância de cianobactérias no Reservatório do Funil e proposição de medidas para a melhoria da qualidade da água**. 2012. 146 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ROLAND, F.; HUSZAR, V. L. M.; FARJALLA, V. F.; ENRICH-PRAST, A.; AMADO, A. M.; OMETTO, J. P. H. B. Climate change in Brazil: perspective on the biogeochemistry of inland waters. **Brazilian Journal of Biology**, v.72, n.3, p.709-722, 2012.

ROSA, D. M. **Evolução da qualidade das águas no rio Paraíba do Sul**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T.; AGUIJARO, L. F.; CARVALHO, M. C.; CARVALHO, L. R.; SOUZA, R. C. R. **Manual ilustrado para Identificação e Contagem de Cianobactérias Planctônicas de Águas Continentais Brasileiras**.

SANT'ANNA, C. L. ; TUCCI, A.; AZEVEDO, M. T. P.; MELCHER, S. S.; WERNER, V. R.; MALONE, C. F. S.; ROSSINI, E. F.; JACINAVICIUS, F. R. HENTSCHE, G. S.; OSTI, J. A. S.; SANTOS, K. R. S.; GAMA-JÚNIOR, W. A.; ROSAL, C.; ADAME, G. Atlas de cianobactérias e microalgas de águas continentais brasileiras. Publicação eletrônica, Instituto de Botânica, Núcleo de Pesquisa em Ficologia. 2012. Disponível em: www.ibot.sp.gov.br, Acesso em maio de 2014.

SANTOS, G. G.; GRIEBELER, N. P.; OLIVEIRA, L. F. C. Chuvas intensas relacionadas à erosão hídrica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 115-123, 2010.

- SCHINDLER, D. W. Evolution of phosphorus limitation in lakes: natural mechanisms compensate for deficiencies of nitrogen and carbon in eutrophied lakes. **Science**, v. 195, 1977.
- SCHIRMER, M.; LESCHIK, S. MUSOLFF, A. Current research in urban hydrogeology – a review. **Advances in Water Resources**, v.51, p.280-291, 2013.
- SELBORNE, L. **A ética do uso da água doce: um levantamento**. Brasília: UNESCO, 2001. P.80.
- SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V. Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. *Acta Amazonica*, v. 38, n. 4, p. 733-742, 2008.
- SILVA, M. A. L.; CALASANS, C. F.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. Dissolved Nitrogen and Phosphorus dynamics in the lower portion of the Paraíba do Sul River, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.44, n.4, p.365-371, 2001.
- SMITH, A. P.; WESTERN, A. W.; HANNAH, M. C. Linking water quality trends with land use intensification in dairy farming catchments. **Journal of Hydrology**, v.476, p. 1-12, 2013.
- SMITH, V. H. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. **Science**, v. 221, p. 669-670, 1983.
- SOARES, P. V.; PEREIRA, S. Y.; SIMÕES, S. J. C.; BERNARDES, G. P.; BARBOSA, S. A. Mapa de infiltração de alto e médio Vale do Paraíba do Sul com base em elementos de meio físico e na precipitação. **Revista Ambiente & Água**, v.3, n.1, 2008.
- SOARES, M. C. S.; MARINHO, M. M.; AZEVEDO, S. M. O. F.; BRANCO, C. W. C.; HUSZAR, V. L. M. Eutrophication and retention time affecting spatial heterogeneity in a tropical reservoir. **Limnologia – Ecology and Management of Inland Waters**, v. 42, n. 3, p. 197-203, 2012.
- SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 371p.
- TENEVA, I.; DZHAMBASOV, B.; KOLEVA, L.; MLADENOV, R.; SCHIRMER, K. Toxic potential of five freshwater *Phormidium* species (Cyanoprokaryota). **Toxicon**, v. 45, n. 6, 711-725, 2005.
- TIAN, L.; CHEN, X.; CHENG, S. H.; MAK, Y. L.; LAM, P. K. S.; CHAN, L. L.; WANG, M. Early developmental toxicity of saxitoxin on medaka (*Oryzias melastigma*) embryos. **Toxicon**, v.77, p.16-25, 2014.
- TRINDADE, M. **Nutrientes em sedimento da represa do Broa: Itirapina-SP**. 1980. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 1980.
- TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ABE, D. S. The ecological dynamics of Barra Bonita (Tietê River, SP, Brazil) reservoir: implications for its biodiversity. **Brazilian Journal of Biology**, v.68, n.4, 2008.
- WIEGAND, C.; PFLUGNMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.203, p. 201-218, 2005.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2ª ed. São Carlos: Rima Editora. 2008. 486 p.
- ZEGURA, B.; STRASER, A.; FILIPIC, M. Genotoxicity and potencial carcinogenicity of cyanobacterial toxins: a review. **Mutation Research**, v.727, p.16-41, 2011.