UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

MARÍLIA MITIE INAFUKU

Avaliação da qualidade da Água do rio Corumbataí com *Ceriodaphnia silvestrii* e determinação de Metais Pesados em sedimento em suspensão

Piracicaba

Junho/2011

MARÍLIA MITIE INAFUKU

Avaliação da qualidade da água do rio Corumbataí com *Ceriodaphnia silvestrii* e determinação de metais pesados em sedimento em suspensão

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisiello

PIRACICABA

2011

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Inafuku, Marília Mitie

Avaliação da qualidade da água do rio Corumbataí com *Ceriodaphnia silvestri* e determinação de metais pesados em sedimento em suspensão / Marília Mitie Inafuku; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2011.

89 p.: il.

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

1. Contaminação 2. Ecotoxicologia 3. Herbicidas 4. Impactos ambientais 5. Invertebrados de água doce 6. Poluição de rios I. Título

CDU 502.171:556.531

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ter me dado a vida, força e coragem.

Ao CENA/USP pelas instalações.

A CPG CENA por todas as informações e ajudas.

Ao Prof Dr Valdemar Luiz Tornisiello, pela compreensão, paciência e amizade durante o trabalho.

Ao Prof Dr Abílio Lopes de Oliveira Neto (*in memorian*), por ter me mostrado a ecotoxicologia.

Ao Prof Dr André C. A. dos Santos, por toda ajuda e amizade.

Ao Dr Laurent Lagadic pela amizade e a oportunidade. Simplesmente obrigada por tudo!

Ao Prof Dr Carlos Tadeu Dias pelas análises estatísticas.

Aos meus pais (Koichi e Aparecida), pelo apoio, paciência e compreensão, OBRIGADO POR TUDO.

A minha avó (Maria de Lourdes), por todo apoio e compreensão e por mostrado como ser uma guerreira.

As minhas irmãs (Beatriz e Anita), por entendido a minha ausência, pelo apoio e compreensão, apesar das brigas.

Ao meu noivo, George Guilherme Berner, por estar ao meu lado nessa etapa e por todos os finais de semana no laboratório.

As minhas amigas (Adriana e Arianny), por terem entendido a minha ausência .

A Lucineide Aparecida Maranho, pelos ensinamentos e ajuda durante todo o trabalho.

A Priscilla e Bruna por terem sido uma grande amizade

A Larissa e Bruno por todas as brincadeiras e amizade .

Aos companheiros de USP Cidinha, Rosana, odrigo, Carol, Carina, Taís, Graziela, Dorelli, Sergio, Diana, Eloana, Nádia, Rafael., Franz, Paulo, Marcela

Ao LIN - Laboratório de Instrumentação Nuclear, em especial ao Eduardo e ao Alfredo pelas análises de laboratório e pelas as conversas

A Marilia por todas as revisões

A Sheila e a Tatinha do laboratório de Química.

Aos motoristas por toda ajuda nas coletas

À Fundação de Amparo de Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida e pelo financiamento

Ao CNPQ pela bolsa concedida

As pessoas que ajudaram diretamente e indiretamente, no trabalho.

Experiência é o nome que damos aos nossos próprios erros.

Oscar Wilde

Around here, however, we don't look backwards for very long

We ***keep moving forward****, opening up new doors and*

doing new things, because we're curious....

And the curiosity keeps leading us down new paths

Walt Disney

RESUMO

INAFUKU, M. M. **Avaliação da qualidade da água do rio Corumbataí com *Ceriodaphnia silvestrii* e determinação de metais pesados em sedimento em suspensão**. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

A água é de grande importância para a sobrevivência da vida, o rio Corumbataí abastece as cidades de Analândia, Corumbataí, Rio Claro, Piracicaba entre outras. A toxicologia ambiental vem sendo disseminada como ferramenta no monitoramento ambiental, pois através de bioensaios é possível avaliar a qualidade d'água. O objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade do corpo hídrico em questão através de testes de toxicidade crônica, aplicação de protocolo rápido, determinação de metais em sedimento em suspensão e a toxicidade aguda de dois herbicidas (ametrina e glifosato) com *Ceriodaphnia silvestrii*. As coletas foram realizadas mensalmente no período de agosto/2009 à julho de 2010. Para as 12 coletas verificou-se que pelo menos um ou mais pontos apresentavam concentração de Fe acima do valor máximo permitido pelo CONAMA. A oscilação da pontuação do protocolo de avaliação rápida esteve diretamente relacionada com os aspectos visuais e olfativos. No ensaio crônico com *Ceriodaphnia silvestrii* houve variação na reprodução dos organismos e através de análises estatísticas foi possível observar que o pH, oxigênio dissolvido, condutividade, Zn, Ti e Ni influenciaram na toxicidade da amostra. Os herbicidas ametrina e glifosato apresentaram a CE_{50} (48h) respectivamente de 0,50 e 4,5 mg L^{-1}. Conclui-se que a toxicidade crônica foi influenciada pelos parâmetros físico-químicos e metais durante os 12 meses de coleta.O protocolo de avaliação rápida complementa os resultados obtidos dos testes de toxicidade crônica. Através dos ensaios de toxicidade agudo verificou-se que a ametrina é nove vezes mais tóxica do que o glifosato.

Palavras-chave: Qualidade ambiental. Ecotoxicologia. Bioensaios. Metais.

ABSTRACT

INAFUKU, M. M. **Evaluate of water quality of Corumbataí river by *Ceriodaphnia silvestrii* and determination of heavy metals in suspended matter**. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2011.

Water is very importance for survive of life, the Corumbataí river provides water for Analândia, Corumbataí, Rio Claro and Piracicaba and others cities. The environmental toxicology has been disseminated how a tool in environmental monitoring, because through the bioassays is possible evaluate the quality of water body. The objective of this study was assess the quality of the water body in focus through chronic tests, rapid assessment protocols, determination of metals in suspended matter and acute toxicity of two herbicides (ametryn and gliphosate) with *Ceriodaphnia silvestrii*. The water samples were collected monthly between august 2009 to july 2010. For the 12 samples verified at least one or more samples has more iron concentration than maximum value permitted of CONAMA. The oscillation of the rapid assessment protocol's scores was directed associated with visual and olfactory aspects. In chronic assays with *Ceriodaphnia silvestrii* has the variation in the reproduction of the organisms and through the statics analyzes was possible observed that the pH, dissolved oxygen conductivity, Zn, Ti and Ni influenced in the toxicity of sample. The herbicides ametryn and glyphosate showed the EC50 (48h)respectively 0.50 and 4.5 mg L^{-1}. It is conclude that the chronic toxicity was influenced by physics- chemistries parameters and metals during the 12 months. The rapid assessment protocol complete the results from chronic tests of toxicity. Through of acute toxicity assays verified that the ametryn is nine times more toxic than glyphosate.

Keywords: Environmental quality. Ecotoxicology. Bioassays. Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Abastecimento de água natural à nível mundial (média anual) 13

Figura 2 - Localização da sub-bacia do rio Corumbataí Bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, São Paulo, Brasil 18

Figura 3 - Fórmula estrutural do glifosato (A) e ametrina (B)..... 22

Figura 4 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (1º coleta – Agosto/2009) 33

Figura 5 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (2º coleta – Setembro/2009)... 34

Figura 6 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (3º coleta – Outubro/2009) 35

Figura 7 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (4º coleta – Novembro/2009).. 37

Figura 8 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (5º coleta – dezembro/2009) .. 38

Figura 9 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (6º coleta – Janeiro/2010)..... 40

Figura 10 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (7º coleta – Fevereiro/2010) . 41

Figura 11 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (8º coleta – Março/2010) 43

Figura 12 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (9º coleta – Abril/2010) 44

Figura 13 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (10º coleta – Maio/2010)..... 47

Figura 14 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (11º coleta – Junho/2010..... 50

Figura 15 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (12º coleta – Julho/2010)..... 52

Figura 16 - Correlação do Fe com o K (A), Fe com Ca (B) Fe com Ti (C), Fe com Cr (D), Fe com Mn (E) e Ni com Fe (F)..... 53

Figura 17 – Resultado da aplicação do protocolo para o rio Corumbataí 56

Figura 18 - Correlação do parâmetro OD (A) e Cond (B) com o PAR. 61

Figura 19 - Gráfico de pluviosidade do rio Corumbataí (Fonte: DAEE, 2011) 63

Figura 20 - Sensibilidade do organismo *Ceriodaphnia silvestrii* ao cloreto de sódio..... 64

Figura 21 - Média de neonatas: 65

Figura 22 - Correlação entre a toxicidade crônica (TC) e os parâmetros pH..... 68

Figura 23 - Correlação dos metais Ti, Ni e Zn e da toxicidade crônica (TC)..... 70

Figura 24 - Porcentagem da imobilidade dos organismos para ametrina (Gesapax 500 Ciba-Geigy^{R} 71

Figura 25 - Porcentagem de organismos imóveis por concentração de glifosato comercial (Round Up^{R}) 73

LISTA DE TABELAS

Tabela1 - Distribuição hídrico no Brasil através das bacias (adaptado CARVALHO ; MAGRINI, 2006) 14

Tabela 2 - Padrões de qualidade, segundo CONAMA 357 20

Tabela 3 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (1º coleta – Agosto/2009) 32

Tabela 4 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (2º coleta – Setembro/2009) .. 33

Tabela 5 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (3º coleta – Outubro/2009)..... 34

Tabela 6 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (4º coleta – Novembro/2009 .. 36

Tabela 7 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (5º coleta – Dezembro/2009) . 37

Tabela 8 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (6º coleta – Janeiro/2010) 39

Tabela 9 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (7º coleta – Fevereiro/2010) .. 40

Tabela 10 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (8º coleta – Março/2010)..... 42

Tabela 11 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (9º coleta – Abril/2010) 44

Tabela 12 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (10ª coleta – Maio/2010)..... 46

Tabela 13 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (11ª coleta – Junho/2010)... 49

Tabela 14 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (12º coleta – Julho/2010)..... 51

Tabela 15 - Correlação do Fe com os outros metais presentes em maior volume 52

Tabela 16 - Resultado da aplicação do protocolo para o rio Corumbataí 57

Tabela 17 - Média da neonatas 66

Tabela 18 – Dados físico-químicos monitorados no teste da ametrina comercial (Gesapax 500 Ciba-Geigy^{R}) com *Ceriodaphnia silvestrii*..... *72.*

Tabela 19 - Dados físico-químicos monitorados no teste do glifosato comercial com *Ceriodaphnia silvestrii*
..... 74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 REVISÃO DE LITERATURA 13

2.1 Qualidade ambiental 13

2.2 Rio Corumbataí 17

2.3 Ecotoxicologia 19

2.4 Metais Pesados 20

2.5 Herbicidas 21

2.6 Bioindicadores da qualidade da Água 23

2.7 Protocolo de Avaliação Rápida (PAR) 24

3 OBJETIVOS 26

3.1 Objetivos específicos 26

4 MATERIAIS E MÉTODOS 27

4.1 Área de estudo 27

4.2 Pontos de coleta 27

4.3 Determinação de metais em sedimento em suspensão 28

4.4 Protocolo de Avaliação Rápida 28

4.5 Testes ecotoxicológicos 28

4.5.1 Manutenção da *Ceriodaphnia silvestrii* *28*

4.5.2 Teste de toxicidade 29

4.5.2.1 Teste de toxicidade crônica 29

4.5.2.2 Teste de toxicidade aguda 29

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 31

5.1 Concentração dos metais 31

5.2 Protocolo de Avaliação Rápida 56

5.3 Carta Controle 63

5.4 Avaliação de resultados dos testes crônicos 67

5.5 Avaliação da toxicidade aguda (Herbicidas) 71

6 CONCLUSÕES 75

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS 76

REFERÊNCIAS 77

1. INTRODUÇÃO

A água é fundamental para a conservação da vida no planeta, mas o descuido constante e a falta de consciência ambiental fizeram os corpos hídricos potáveis se tornarem fontes receptoras de efluentes industriais e domésticos, de resíduos agrícolas entre outras fontes poluidoras.

O ministério da saúde aponta que no século XX a população mundial aumentou em torno de 2,2 vezes, enquanto o consumo de água foi de 7 vezes em relação ao século XIX. De toda água no mundo 3% aproximadamente está disponível. A falta de programas de monitoramento possibilita a queda da qualidade d'água, tendo como fatores o desmatamento da mata ciliar, extinção de espécies nativas (COATI, 2006).

O rio Corumbataí tem a nascente em Analândia e passa pelas cidades de Corumbataí, Rio Claro, Charqueada e Piracicaba, a área de drenagem é de aproximadamente1700 km² e serve como receptor de efluentes de origem doméstica e industrial ao longo do seu curso. Este corpo hídrico tem grande importância na região, pois serve como fonte de água para abastecimento público às cidades de Analândia, Rio Claro e Piracicaba e serve como corpo receptor de efluentes domésticos e industriais ao longo do seu curso, tendo como conseqüência o aumento gradativo de metais e pesticidas. (SANTOS, 2008).

O cultivo de cana-de-açúcar se estende normalmente muito próxima às margens do rio Corumbataí, em média 10 metros com a finalidade de minimizar as perdas durante a produção utiliza-se agrotóxico. Esta informação é preocupante, pois os produtos aplicados no cultivo podem ser carregados ao corpo hídrico por escoamento superficial, erosão do solo e/ou outros processos físicos. Os agrotóxicos são utilizados em diversas culturas com a finalidade de diminuir custos e aumentar a produção. Estes compostos químicos são divididos em diferentes classes como herbicidas, fungicidas, algicidas, larvicidas e inseticidas (CELLA, 2009; JAVORONI et al., 1999; WEINER et al., 2004).

Para avaliar a qualidade um corpo hídrico pode-se utilizar várias metodologias, sendo uma delas o biomonitoramento que é definido como a exposição de organismos (microcrustáceos, peixes, bactérias etc) às substâncias

químicas para a mensuração de seus efeitos tóxicos do próprio químico estudado, seu metabólito) (NEEDHAM, 2008)

A toxicologia é a ciência que estuda os efeitos das interações químicas de substâncias que atuam nos organismos. Esta ciência possui diversas áreas de atuação, sendo uma delas a ecotoxicologia, que observa os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com os organismos (AZEVEDO; CHASSIN, 2003)

Através dos bioensaios pode-se analisar os efeitos causados por substâncias xenobióticas e é possível detectar os efeitos nocivos causados aos bioindicadores. Há dois tipos principais de testes que são: agudos que determinam o impacto imediato da substância sobre os organismos e no crônico pode ser observado as alterações no comportamento, crescimento e reprodução dos organismos, um exemplo de organismo que pode ser utilizado para ambos os testes é a *Ceriodaphnia silvestrii,* sendo que os testes de curta duração de 48h e os de longa 8 dias (ABNT, 2003a).

Os microcrustáceos são importantes fontes de alimento para predadores vertebrados e invertebrados. Consumidores primários são muito utilizados em ensaios ecotoxicológicos, como os organismos de espécie *Ceriodaphnia silvestrii*, sendo uma ferramenta importante como indicadores ambientais, assim auxiliando na avaliação do biomonitoramento de corpos hídricos. O cultivo dos organismos em laboratório é de fácil manutenção, sob condições controladas, é simples e não exige grandes despesas (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Qualidade Ambiental

Em geral a sociedade tem se instalado em locais que possuem suprimentos de água na forma de escoamento superficial, rios, córregos e/ou outras formas. (POSTEL et al., 1996; VÖRÖSMARTY et al., 2005). A Figura 1 mostra onde ocorre o uso da água para fins de manutenção da vida humana (doméstico, industrial e agrícola). As áreas com alto uso da água são demonstradas através da coloração vermelha, essas áreas tendem a serem em regiões que são altamente dependentes da irrigação, como as planícies do norte da China e do norte alto da América (UNESCO, 2006).

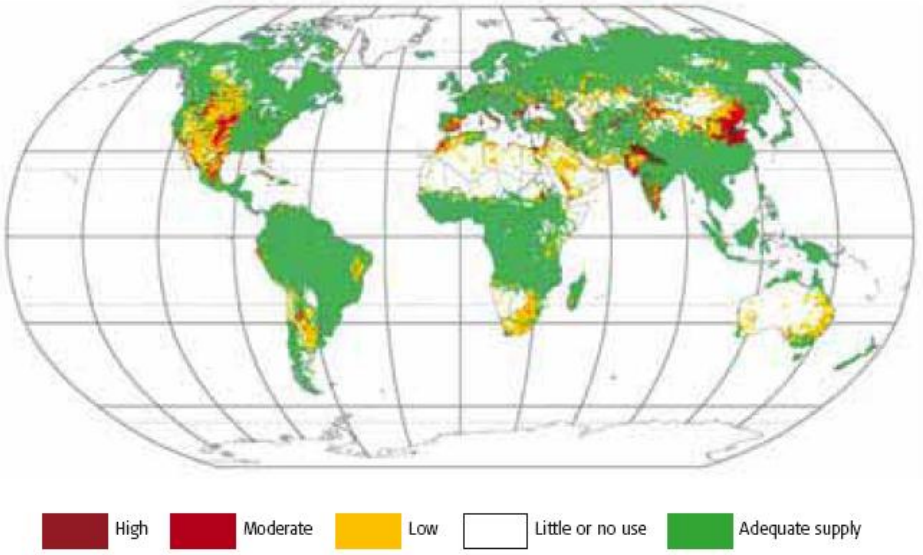

Figura 1 - Abastecimento de água natural à nível mundial (média anual)
Fonte: UNESCO, 2006

Água pura para fins domésticos é o requisito básico da vida humana. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) aproximadamente 1,1 bilhões de pessoas tem acesso a água potável contra 2,4 bilhões que precisam do mesmo benefício (HU et al., 2009; UNESCO, 2006).

O Brasil detém 12% de toda reserva de água doce do mundo, contabilizada em 8,5 milhões de quilômetros quadrados com diversas fontes de água doce. Contudo as fontes de água não são distribuídas de forma uniforme no país, pois a quantidade de água é mais abundante em algumas regiões como mostra a Tabela 1 (CARVALHO; MAGRINI, 2006)

Tabela 1 - Distribuição hídrica no Brasil através das bacias (adaptado CARAVALHO, MAGRINI, 2006)

Bacias	Área		Vazão	Disponibilidade Hídrica
	$10km^2$	%	$m^3 s^{-1}$	$km^3 ano^{-1}$
Amazonas	3900	45,8	133380	420627
Tocantins	757	8,9	11800	37212
Atlântico Norte	76	0,9	3660	11542
Atlântico Nordeste	953	11,2	5390	16998
São Francisco	634	7,4	2850	8988
Atlântico leste 1	242	2,8	680	2144
Atlântico leste 2	303	3,6	3670	11574
Paraguai	368	4,3	1290	4068
Paraná	877	10,3	11000	34690
Uruguai	178	2,1	4150	13087
Atlântico sudeste	224	2,6	4300	13560
Brasil	8512	100	182170	5744,91

A poluição da água superficial com tóxicos químicos e eutrofização de rios e os lagos, tendo que como a principal causa o excesso de nutrientes são de grande preocupação ambiental em todo o mundo.

As atividades agrícolas, industriais e urbanas são consideradas as maiores fontes de agentes químicos e nutrientes em ambientes aquáticos, enquanto que a deposição atmosférica pode ser uma fonte de componentes como mercúrio e nitrogênio. As concentrações destes e outros agentes químicos e biológicos quando disponíveis em descomedimento podem gerar diversos problemas como “blooms” de

algas tóxicas, perda de oxigênio, mortandade de peixes, perda da biodiversidade e perda de macrófitas e recifes de corais (OUYANG et al., 2006; VOUTSA et al., 2001)

Segundo o IBAMA (2010) qualidade ambiental é o controle que se dá por meio da implementação de programas e ações que reduzem o impacto negativo sobre os meios físicos (água, solo e ar), biológicos (fauna e flora) e sócio-econômico, melhorando a qualidade de vida. A qualidade da água pode ser representada através de parâmetros físicos, químicos e biológicos (VON SPERLING, 2005).

Diversos trabalhos têm mostrado que a avaliação da qualidade ambiental de um determinado corpo hídrico é feita através de diversas ferramentas (CUDE, 2001; HERING et al., 2010; RODRIGUEZ-MORAZ et al., 2006), sendo o monitoramento uma das ferramentas que mais se destaca é a toxicologia ambiental.

Há três situações que necessitam do biomonitoramento: 1 - onde há razão para acreditar que as espécies nativas do local estão sendo ameaçadas; 2 - caso exista implicações para a saúde devido ao consumo potencialmente afetado; 3 - quando há interesse em se conhecer a qualidade do ambiente (DA SILVA et al., 2003). Atualmente são lançados diversos tipos de substâncias nos corpos hídricos, sendo que a grande maioria são compostos sintéticos, já utilizados, entretanto pouco se conhece sobre as suas propriedades, efeitos sobre a saúde humana e no ecossistema (VAZQUEZ et al., 2007). Assim faz-se necessário o monitoramento ambiental.

O monitoramento quantitativo e qualitativo dos recursos hídricos compõe uma poderosa arma, que viabiliza a avaliação da oferta de água, sendo base para decisões do aproveitamento múltiplo e integrado de água, bem como a minimização dos impactos ambientais (COIMBRA, 1991).

O monitoramento ambiental da qualidade da água abrange todas as atividades de coleta e processamento de dados de qualidade da água com o objetivo de obtenção de informações sobre as propriedades da água. Além da coleta de dados, às atividades de monitoramento cobrem os procedimentos de análise laboratorial, processamento de dados e análise de dados para a produção de informação necessária definida pelos objetivos de monitoramento (HARMANCIOGLU *et al*, 1998 apud: SOARES, 2001).

O monitoramento ambiental tem a necessidade de coletar informações quantitativas das características físicas, químicas e biológicas da água através de

amostragem. O tipo de informação desejada depende dos objetivos da rede de monitoramento e objetivos podem variar da detecção de violações dos padrões de qualidade da água, até a determinação das tendências temporais da qualidade da mesma (SANDERS et al*,* 1983 apud SOARES, 2001).

A principal vantagem de uma avaliação biológica sobre a físico-química, é que os organismos interagem com as condições ambientais por um longo tempo, enquanto que os dados químicos são medidos instantaneamente na natureza, portanto necessitam de um grande número de medições para que se obtenha uma maior seriedade nos resultados (SILVEIRA, 2004). Segundo Piedras et al. (2006), para o desenvolvimento de programas de biomonitoramento depende da produção de informações resultantes de pesquisas cientificas sobre padrões e avaliações dos riscos de ocorrência de impactos ambientais no ecossistema de interesse. Zagatto e Bertoletti (2006) afirmam que em regiões tropicais as análises têm alto custo e a falta de infra-estrutura analítica são freqüentemente citados para explicar a ausência desses dados considerados importantes na identificação.

Uma das definições para biomonitoramento é o uso sistemático das respostas de organismos vivos para avaliar mudanças ocorridas no ambiente, que podem ser causadas por ações antropogênicas (BUSS et al., 2003). O biomonitoramento é o acompanhamento de uma área com o auxílio de bioindicadores, sendo que neste caso são denominados biomonitores. A bioindicação é a utilização dos organismos para colher informações sobre a qualidade do ambiente em questão ou parte dele. Baseia–se no principio de que os sistemas biológicos possuem o estado de estabilidade elevada e equilíbrio dinâmico. Todos os sistemas biológicos, independente de ser organismos, população ou comunidade, se adaptaram ao complexo de fatores ambientais ao longo de sua evolução (LINO, 2003).

Estudos ecotoxicológicos compõem uma ferramenta adicional e importante, utilizada tanto para detectar a presença de contaminantes nas águas, mas também para comprovar os efeitos nocivos dessas misturas aos organismos aquáticos. Para comprovar a relação direta entre uma determinada atividade industrial com a sua carga tóxica que esse processo pode gerar, Borrely et al. (2000), listou os dados de toxicidade de 35 compostos detectados de efluentes da indústria de papel, sendo que a CE_{50} (concentração que causa imobilidade a 50% dos organismos) da grande maioria desses compostos estava abaixo dos 10%, portanto muito tóxicos.

A opção por um programa de utilização de testes de toxicidade aquática para caracterizar a qualidade da água e de efluentes reduz as limitações encontradas nas análises físicas e químicas, pois fornecem informações adicionais sobre a toxidade dos compostos para a biota aquática (NUNES, FONSECA, 2002).

2.2 Rio Corumbataí

A bacia do rio Corumbataí possui uma área de drenagem de 1700 km², que compreende parte dos municípios de Piracicaba Analândia, Santa Gertrudes, Rio Claro, Corumbataí, Itirapina, Ipeúna e Charqueada. A bacia do rio Piracicaba é composta pelos rios Corumbataí, Atibaia e Jaguari, que está localizada em uma área de acelerado crescimento econômico e industrial (JARDIM, 2004). Segundo Viadana (1985) apud JARDIM (2004), na bacia do rio Corumbataí as chuvas anuais são distribuídas em duas estações definidas: o período seco que começa em março e se estende até setembro, e o período chuvoso, de outubro a fevereiro. A carga poluidora é alta e poucos municípios têm algum tipo de tratamento de esgotos (JARDIM, 2004). As atividades agrícolas e industriais são predominantes em duas regiões: ao redor da área urbana de Rio Claro, com diversas indústrias alimentícias, químicas e de bebidas e na área próxima à foz do rio concentra-se atividades da indústria sucro-alcooleira. Devido ao aumento de carga de materiais provenientes de centros urbanos-industriais, como conseqüências da atividade agrícola, a qualidade das águas vêm decrescendo (BALLESTER, 1997). De acordo com o SEMAE (Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba), o rio Corumbataí abastece integralmente o município de Piracicaba, e no ponto de captação o rio já recebeu a carga de efluentes de toda população a montante (PALMA-SILVA, 1999 apud JARDIM, 2004). Houve um decréscimo na cobertura florestal na bacia do rio Corumbataí (VIANA, 1997), com regiões de completa ausência de mata ciliar (ZAINE, 1997), assim favorecendo a substituição das florestas pela monocultura de cana-de-açucar e por pastagens (NOLASCO, 1997). Estudos de suscetibilidade do solo à erosão, baseados na declividade dos terrenos e no teor de argila, mostram que mais da metade da bacia (60.780 ha) possui tendência à erosão (KOFFLER, 1997 apud JARDIM, 2004). A reduzida cobertura vegetal traz problemas de turbidez e erosão, comprometendo assim a qualidade e a quantidade da água na bacia hidrográfica. O aumento gradual da turbidez, cor e matéria orgânica, provocam

grande consumo de produtos químicos para o tratamento da água. Segundo o SEMAE, nos períodos chuvosos ocorrem oscilações rápidas de qualidade da água, dificultando o tratamento (JARDIM, 2004).

A ocupação da bacia do Corumbataí foi impulsionada pela expansão cafeeira no Estado de São Paulo e intensificada pela ferrovia. O interesse pela região advém dos seus patrimônios naturais, representados pelas cachoeiras, sítios arqueológicos, morros testemunhos e cavernas. Entretanto, pelo fato de se localizar em uma região servida por ferrovias e rodovias, há uma tendência de aumento dos impactos antrópicos (JARDIM, 2004).

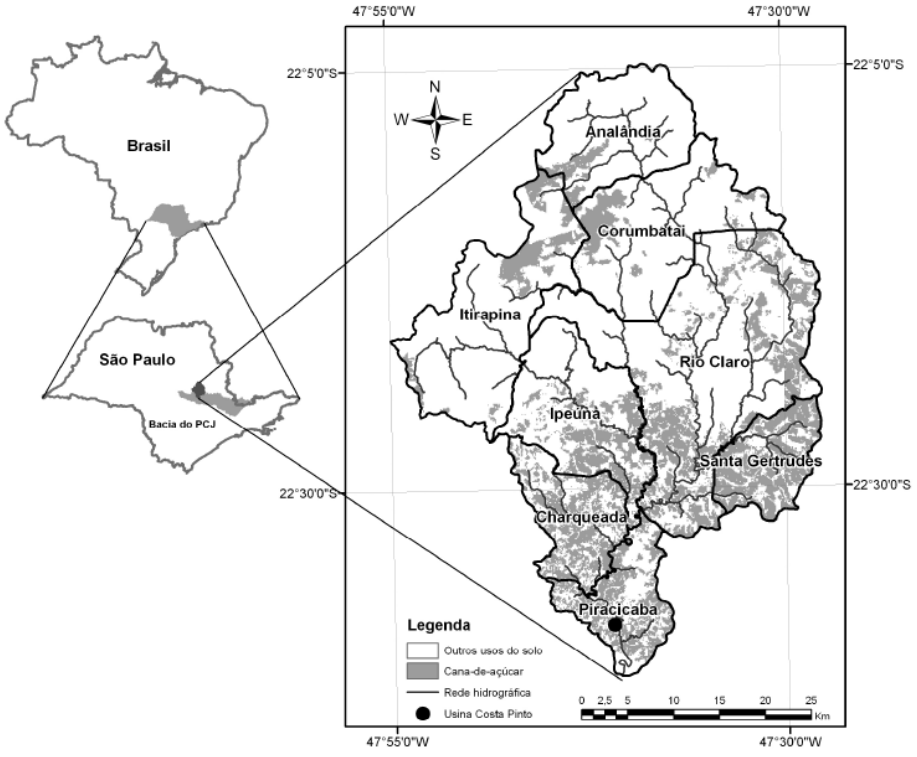

Figura 2 - Localização da sub-bacia do rio Corumbataí Bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, São Paulo, Brasil (ARMAS, 2006).

2.3 Ecotoxicologia

Os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com organismos tem sido objeto de estudo para a toxicologia. As características físico–químicas das substâncias e as biológicas do organismo determinam a natureza bioquímica do efeito nocivo (MORAES et al., apud AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A Toxicologia Ambiental e a Ecotoxicologia são termos que os autores têm empregado para descrever o estudo científico dos efeitos adversos causados aos microrganismos pelas substâncias químicas liberadas no ambiente. O termo Toxicologia Ambiental é utilizada em estudos sobre o efeito das substâncias químicas – água, solo e ar - sobre os seres humanos. O termo Ecotoxicologia é empregado em estudos dos efeitos de compostos químicos diversos sobre ecossistemas e seus componentes não-humanos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Os impactos causados ao meio ambiente e os riscos à saúde em conseqüência da utilização de milhões de substâncias químicas nas diversas atividades do homem constituem um constante desafio para a ciência. Ao longo das décadas, a corrida para o desenvolvimento industrial ocorreu um desordenamento na natureza, demonstrando que o homem ainda não sabe lidar com o ambiente. A exploração e a retirada de recursos minerais, a queima de combustíveis, a contaminação das águas de maneira geral por produtos químicos, o uso descontrolado e progressivo de pesticidas, o desmatamento e a queima da madeira têm se constituído numa crescente agressão ao meio ambiente que se degrada, assim comprometendo o padrão de qualidade que possibilita a vida (GOES, 1998).

A influência do meio ambiente sobre a saúde é evidenciada em estudos realizados no mundo todo. Segundo TUCHMANN, apud GOES (1998) antes da Primeira Guerra Mundial, por volta de 1910, quando o processo de industrialização era incipiente, a mortalidade infantil, era em torno de 5%, enquanto que a mortalidade, devido a doenças infecciosas, era de 30%. Aproximadamente 80% dos cânceres são devidos aos fatores ambientais como todo, quer seja ambiente geral poluído por desenvolvimento industrial, quer seja em geral com influência da água, ar, solo, alimentos, fumo, medicamentos, produtos domésticos, hábitos e estilo de vida (ZORATTO, 2004).

2.4 Metais Pesados

Apesar do termo metal pesado ter conotação de toxicidade, existem alguns metais que são essenciais as plantas, animais e aos seres humanos, como Cu e Fe. Existem alguns elementos que são ditos como biogenéticos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas (AGUIAR et al., 2002), como sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo) são elementos essenciais à fisiologia humana (SCHROEDER, 1966). Outros, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As), são altamente tóxicos aos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações e respondem pela maioria dos problemas de saúde devido à poluição do meio ambiente (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996).

A resolução federal (CONAMA 357 – Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece concentrações máximas que podem ser encontradas nos corpos hídricos de acordo com a sua classe conforme a tabela abaixo (Tabela 2), na legislação brasileira federal não há padrões estabelecidos para corpos hídricos classe 2 :

Tabela 2 - Padrões de qualidade, segundo CONAMA 357.

Parâmetros	Concentração Máxima ($mg \cdot L^{-1}$)	Classe do corpo hídrico
Cádmio	0,001	
Chumbo	0,01	
Cobalto	0,05	1
Cobre	0,009	
Mercúrio	0,0002	
Cádmio	0,01	
Chumbo	0,033	
Cobalto	0,2	3
Cobre	0,013	
Mercúrio	0,002	

Os metais pesados são poluentes inorgânicos mais abundantes e persistentes. Ao contrário de outros poluentes, os metais não podem ser degradados, mas a sua retirada do meio necessita da remoção de material, por outro lado, podem ser bioacumulados através dos vários níveis tróficos nas cadeias alimentares (SEEBAUGH et al., 2005).

Foi demonstrado em microalgas, leveduras, animais e plantas, que alguns metais são essenciais e outros não essenciais (Cd, Cr, V, Zn, Ni, Cu e Fe) são capazes de induzir a formação da reação das espécies de oxigênio (AVERY, 2001; PINTO et al., 2003; SCHÜTZENDUBEL; POLLE,2002; VALKO et al., 2005).

Os metais auxiliam na formação de radicais livres provocando diversas mudanças para as bases de DNA, aumentam a peroxidação lipídica e alteram a quantidade de cálcio e redox da homeostase (VALKO et al., 2005), assim gerando o estresse oxidativ se não forem controladas pela defesa antioxidantes celulares.

2.5 Herbicidas

Segundo Valente (2001) a bacia do rio Corumbataí está fragmentada nas seguintes porcentagens: 43,68%, área de pastagem e 25,57%, cultura de cana-de-açúcar. No cultivo destes produtos são utilizados diversos produtos com a finalidade de reduzir custos e aumentar a produção.

O uso de herbicidas de diferentes grupos químicos na cultura da cana-de-açúcar constitui em uma prática comum no manejo de plantas daninhas presentes na cultura. A aplicação desses compostos pode ser pré-emergentes ou pós emergentes (COSTA et al., 2004) e sem causar prejuízo à vegetação desejável, por exemplo, para eliminar folhas largas de gramados sem matar a grama. O uso agrícola de herbicidas substituiu a ação humana e mecânica da capina em países desenvolvidos, tendo reduzido enormemente o número de pessoas empregadas na agricultura (CHRISTOFFOLETI et al., 1998; PINTO, 1999).

Os herbicidas são também utilizados para eliminar plantas indesejáveis das margens de estradas e ferrovias, para marcar corretamente as linhas dos trens e às vezes para desfolhar regiões inteiras. Desde o final dos anos 60 os herbicidas têm sido os tipos de pesticidas mais amplamente utilizados na América do Norte, com vendas que excedem atualmente os US$ 4 bilhões por ano (JACOMINI, 2002).

Quando uma molécula de um determinado pesticida é aplicada no ambiente, independente da forma com que for realizada essa aplicação, na maioria dos casos atinge o solo. No solo, a molécula pode percorrer diferentes rotas, ou seja, pode ser retida pelos colóides minerais e orgânicos do solo, e a partir daí, passar para formas indisponíveis, ou ser novamente liberada à solução do solo, processo conhecido como dessorção (NASCIMENTO, 2003).

O glifosato (N-(fosfonometil)glicina), Figura 3 A, é não-seletivo, muito utilizado para eliminar ervas daninhas de áreas cultivadas e não cultivadas. O herbicida é utilizado em diversas culturas, como ameixa, cacau, café, citrus, maçã, nectarina, pêra, soja, uva, arroz, algodão, milho, cana-de-açúcar e em pastagens (COUTINHO et al., 2005).

Este produto foi introduzido no mercado na década de 70 pela Monsanto. É absorvido pelo tecido vivo e translocado através da planta para as raízes e rizomas, inibindo, na planta, a produção de enzimas específicas que sintetizam aminoácidos aromáticos. Ao entrar em contato com o solo perde sua ação herbicida, pois se liga fortemente a este, ficando indisponível para as plantas (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002).

A ametrina (2-etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-s-2,4,6-trazina), Figura 3 B, é um herbicida que pertence ao grupo das s-triazinas, que é utilizado no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar no Brasil (PRATA et al., 2001). É um herbicida sistêmico, a sua meia-vida é de 20 a 100 dias, é muito móvel no ambiente e persistente em água e solo. Seus resíduos e metabólicos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação. A ametrina é muito tóxica e pode trazer sérios prejuízos à saúde e ao ambiente (CABRAL et al., 2003).

Este herbicida inibe o processo da fotossíntese e outros processos enzimáticos, a absorção dos herbicidas ocorre através de folhas e raízes, ocorrendo a translocação para as flores e acumulação em ambientes atípicos (USEPA, 2005).

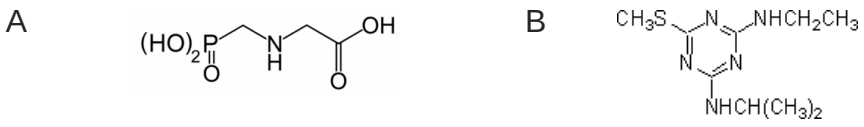

Figura 3 - Fórmula estrutural do glifosato (A) e ametrina (B), segundo a IUPAC.

Considera-se que o principal problema acarretado pelos pesticidas é a sua aplicação indiscriminada, sem qualquer preocupação com a segurança. Esta não deve-se limitar aos que aplicam, mas estender-se à todos, desde operários da indústria que os fabricam até a população consumidora de produtos, nos quais são aplicados. Para garantir os níveis desejáveis de segurança é necessário avaliar a utilização de cada produto, a relação risco/beneficio (POZZEBON, 2002).

2.6 Bioindicadores da qualidade da água

O uso de bindicadores para avaliação dos impactos ambientais tem sido uma ferramenta muito utilizada na gestão de ambientes impactados. Bioindicadores podem ser definidos como espécies ou grupo de espécies que respondem ao estado biótico e abiótico do ambiente que representa o impacto ambiental de um habitat, comunidade ou ecossistema (McGEOCH, 1998).

A sua utilização permite a avaliação integrada dos efeitos ecológicos causados por múltiplas fontes de poluição (FEIO et al., 2009). O *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), órgão ambiental dos Estados Unidos e a Diretriz da União Européia (94C 222/06) recomendam a utilização de bioindicadores como complemento às informações sobre a qualidade das águas (CALLISTO, 2010).

O despejo de efluentes *in natura* aumenta de substâncias químicas (pesticidas, fármacos, derivados de petróleo) que através do escoamento superficial atingem os corpos hídricos, aumentando o contato dos agentes com organismos aquáticos, podendo causar efeitos deletérios aos mesmos. (MAHER; NORRIS, 1989; WILKE et al., 2008)

O organismo-teste *Ceriodaphnia silvestrii* é uma espécie autóctone muito comum em lagos, lagoas e reservatórios do estado de São Paulo, também são encontrados em habitats que se estendem dos trópicos ao ártico, sendo de fácil manutenção em laboratórios (MATSUMURA-TUNDISI, apud MIRANDA, 2005).

A espécie *C.silvestrii* foi escolhida como organismo teste, porque além de apresentar os requisitos básicos necessários para tal (MIRANDA, 2005), existe disponibilidade de informações sobre sua biologia, ecologia e sua sensibilidade é semelhante à sensibilidade da *Ceriodaphnia dubia*, organismo teste padronizado (OLIVEIRA NETO, 2000). Na comunidade zooplactônica, os daphnideos desempenham importante papel na cadeia trófica aquática como consumidores de produtores primários e fonte de alimento para predadores invertebrados e vertebrados (MARANHO; NIEWEGLOWSKI, 1995).

A *Daphnia* é o microcrustáceo que está presente em água doce pertencente à Classe *Crustacea*, Ordem *Cladocera*, Família *Daphnideae.* Espécies do gênero *Ceriodaphnia* são morfologicamente semelhantes às do gênero *Daphnia*, só que menores e com ciclo de vida mais curto, o que permite maior rapidez na resposta

nos testes crônicos (8 dias). Pouco utilizada até 1984, a partir de então, sua utilização se tornou freqüente, principalmente em testes de toxicidade agudos e crônicos com efluentes industriais, produtos químicos e águas superficiais. E demonstram haver uma ampla distribuição em ambientes temperados, sendo que ambos os gêneros, são encontradas em lagos e reservatórios, desempenham um papel importante para a transferência de energia de um nível trófico a outro, além de serem alimento para muitas espécies de peixes. São planctônicos e se reproduzem por partenogênese e na maior parte do ano a população natural é constituída apenas por fêmeas. O aparecimento de machos parece estar associado a condições de “stress” causado por fatores diversos, tais como baixas temperaturas, alta densidade de organismos com acúmulo subseqüente de produtos de excreção e baixa disponibilidade de alimentos. O aparecimento desses organismos (machos) inviabiliza a cultura de organismos para testes (ALLAN,1976; FONSECA, 1991; RAND, 1995 apud PASCHOAL, 2002).

2.7 Protocolo de Avaliação Rápida (PAR)

Os protocolos de bioavaliação rápidos foram criados com a finalidade de serem ferramentas de triagem de baixo custo para determinar se um ambiente pode ou não gerar e sustentar a vida aquática (BARBOUR et al.,1999). Os protocolos de avaliação rápida são ferramentas que agregam indicadores de qualidade ambiental referentes aos aspectos biológicos e físicos do ecossistema fluvial, que podem ser usados como uma ferramenta de avaliação dos rios e outros ambientes lóticos. Os PARs constituem-se em documentos de referência que reúnem vários procedimentos metodológicos aplicáveis à avaliação rápida, qualitativa e semi-quantitativa de um conjunto de inconstantes representativas dos principais componentes e fatores geomórficos e sedimentológicos, que condicionam e controlam o processo e funções ecológicas dos sistemas fluviais (RODRIGUEZ et al., 2008, RODRIGUEZ; CASTRO, 2008).

A avaliação visual rápida e qualitativa pode ser feita através de Protocolos de Avaliação Rápida (RODRIGUES; CASTRO, 2008). Estes protocolos são ferramentas que visam avaliar a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas aquáticos e auxiliar o manejo e a conservação de ambientes lóticos, baseados em parâmetro de fácil entendimento e utilização simplificada (CALLISTO et al., 2002). O PAR é

utilizado para caracterizar o corpo da água qualitativamente, ou estabelecer uma pontuação para o estado em que se encontra (RODRIGUES; CASTRO, 2008).

Em alguns países, a avaliação dos recursos hídricos vem sendo realizada por meio do PAR como na Austrália, o programa do governo australiano denomina-se Australian River Assessment System (AusRivas) utiliza protocolo de avaliação rápida no monitoramento de qualidade ambiental dos rios do país (PARSONS et al., 2002)

3. OBJETIVO GERAL

- O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da água superficial do rio Corumbataí através de bioensaios com *Ceriodaphnia silvestrii*, quantificação de metais em sedimento em suspensão, protocolo de avaliação rápida e teste de toxicidade aguda com herbicidas.

3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a toxicidade crônica da água do rio Corumbataí, através de bioensaios com *Ceriodaphnia silvestrii;*
- Mensuração dos parâmetros físico-químicos (pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura);
- Detecção de metais presentes no sedimento em suspensão;
- Aplicação do protocolo de avaliação rápida;
- Avaliar a toxicidade aguda dos herbicidas ametrina e glifosato para *Ceriodaphnia silvestrii.*

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Corumbataí compõe uma das sub-bacias do rio Piracicaba e está localizada no centro do Estado de São Paulo, em sua maior parte na Depressão Periférica Paulista, mais especificamente na região do Médio Tietê, entre as latitudes 22º4'46''S e 22º41'28''S e os meridianos 47º26'23'' W e 47º56'15''W (VIEIRA, 2005).

Essa bacia ocupa aproximadamente 1700 km² , divididos em cinco sub-bacias de menores dimensões: Alto Corumbataí, Médio Corumbataí, Baixo Corumbataí, Passa Cinco e Ribeirão Claro (VALENTE, 2001).

O principal corpo d'água dessa bacia é o rio Corumbataí que é um rio de classe II (Decreto Estadual 20/77), com suaa origem na Serra do Cuscuzeiro, a 1058 m de altitude, no município de Analândia e sua foz se encontra no Rio Piracicaba, município de Piracicaba (BRUGNARO, 2000). Juntamente com seus principais tributários (ribeirão Cabeça, ribeirão Passa Cinco e ribeirão Claro) o rio Corumbataí é essencial para o abastecimento em quantidade e qualidade de água de oito municípios da bacia, o que equivale a uma população de 500.000 habitantes aproximadamente (IPEF, 2001).

A bacia hidrográfica em estudo compõe efetivamente os limites dos municípios de Corumbataí, Ipeúna, Rio Claro e Santa Gertrudes e parte dos limites de Analândia, Charqueada, Itiparina e Piracicaba (MENDES, 2004 apud VIEIRA, 2005).

4.2 Pontos de coleta

Foram coletadas amostras da água superficial do rio Corumbataí em seis pontos por um período de um ano, totalizando 72 coletas. As coletas foram realizadas todos os meses no período de agosto/2009 a julho/2010. O primeiro e o segundo ponto de coletas estavam localizados dentro da cidade de Corumbataí. O terceiro ponto se localiza no ponto entre a cidade de Rio Claro e Araras. Em Rio Claro se localiza o quarto ponto. Após a junção do rio Corumbataí e Passa Cinco foi

o quinto ponto. Na cidade de Piracicaba no bairro de Santa Terezinha se localiza o sexto ponto.

Todas as amostragens tiveram as coletas, armazenamento, transporte e preservação seguindo a norma ISO (2003). Os parâmetros físico-químicos foram medidos em campo, salvo a condutividade que foi efetuada em laboratório

4.3 Determinação de Metais (sedimento em suspensão)

Foram analisados os metais traços, presentes em sedimentos em suspensão via fluorescência de raios X. As amostras dos sedimentos em suspensão foram obtidas através da filtragem das amostras de água e ficaram retidas em filtros de éster de celulose, de 45 μm de porosidade e 47mm de diâmetro. Os filtros foram secos em estufa à temperatura de 28 ± 3ºC e levados à análise (MORAES, 2004).

4.4 Protocolo de Avaliação Rápida (PAR)

A aplicação do protocolo avaliou a qualidade ambiental de cada trecho, baseando-se nas condições ecológicas encontradas em cada local de coleta. O PAR utilizado neste estudo foi modificado do protocolo estabelecido por CALLISTO et al. (2002). A pontuação de 0-8 representa trechos impactados, 10-20 trechos alterados e 22-32 trechos naturais. O protocolo é apresentado no Anexo A.

4.5 Testes ecotoxicológicos

4.5.1 Manutenção da *Ceriodaphnia silvestrii*

Os organismos utilizados nos testes de toxicidade foram cultivados em meio sintético (MEIO MS, KEATING, 1985) a proporção utilizada foi de 70 organismos para um litro de meio. Os organismos adultos permaneceram em cubas de vidros cobertas, com temperatura 26 ± 2 °C e com fotoperíodo de 16 horas luz e 8 horas escuro. O meio de cultivo era renovado duas vezes por semana. A alimentação era feita com alga (*Pseudokirchneriella subcapitata*) em doses diárias de 5 x 10^5 de células, conforme a ABNT. O cultivo do alimento foi em meio LC Oligo que eram mantidas também em ambiente climatizado com temperatura ente 26 ± 2 °C. A

contagem das células algáceas foi feita na câmara de Newbauer, a densidade algal foi calculada segundo método sugerido por Tavares e Rocha (2003).

4.5.2 Testes de toxicidade

4.5.2.1 Teste de toxicidade crônica

O princípio do método consiste na exposição de organismos jovens de *Ceriodaphnia silvestrii* (neonatas com idade entre 6 a 24 horas) a várias amostra por um período de 8 dias.. Verificou-se os organismos a cada dois dias (4x no período descrito), retirou-se as neonatas e registrou-se as mesmas. Durante o teste alimentou-se os organismos com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, com doses diárias de 2,5 x 10^5 células/organismo. Após esse período verificou-se o número de organismos imóveis. O teste permaneceu incubado em uma sala climatiza com temperatura 26 $\pm$ 2 °C e com fotoperíodo de 16 horas luz e 8 horas escuro

Para cada ponto de coleta foi utilizado 100% da amostra, ou seja, não houve diluição da amostra, distribuídos em 10 réplicas. As amostras foram descongeladas no dia da renovação da mesma. Os testes realizados no presente estudo seguiram a norma ABNT13373/2005.

4.5.2.2 Teste de Toxicidade Aguda

O princípio de método consiste na exposição de organismos jovens de *Ceriodaphnia silvestrii* (neonatas com idade entre 6 a 24 horas) a várias diluições da amostra (que foi estabelecida em um teste preliminar) por um período de 48 horas. Após esse período verificou-se o número de organismos imóveis. No teste preliminar foi estabelecido o intervalo de concentrações delimitado pela menor concentração que cause imobilidade a 100% dos organismos e a concentração mais elevada na qual não se observa imobilidade dos organismos (ABNT, 2003b).

O teste definitivo foi realizado utilizando o intervalo de concentrações estabelecido no teste preliminar, preparou-se uma série de concentrações intermediárias, em progressão geométrica. Para cada diluição foram distribuídos 5 organismos testes (*Ceriodaphnia silvestrii*) em cada uma das quatro réplicas (ABNT, 2003b).

Decorridos às 48 horas foi realizada a leitura dos testes de toxicidade aguda com *Ceriodaphnia silvestrii* (ABNT, 2003b). Os dados de imobilidade dos organismos foram lançados no programa JSPEAR para a determinação da concentração efetiva mediana (CE_{50}), e depois foram realizados análises de pH, OD, condutividade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Concentração dos metais

Os sedimentos podem refletir a qualidade da água, pois podem ser utilizados para detectar contaminantes insolúveis. A capacidade de acumular contaminantes é um fator de impacto para avaliação ambiental nos ecossistemas aquáticos (SILVA; REZENDE, 2002).

A qualidade do sedimento em suspensão é diretamente influenciada pelo tipo de solo. Segundo Oliveira e Prado (1984) na bacia do Corumbataí foram identificados 54 unidades de solo pertencentes aos grandes grupos: Latossolos (LR, LE e LV); Podzólicos (PV e PE); Terra Roxa Estruturada (TE); Areias Quartzosas (AQ); Brunizem Avermelhado (BV); Solos Litólicos (Li); e Solos Hidromórficos (Hi).

A bacia tem 43,46% de sua área ocupada com Podzólico Vermelho-Amarelo e 21,58% com Latossolo Vermelho-Amarelo, que constituem os grupos predominantes (VALENTE, 2001). Os latossolos se caracterizam por apresentar quantidade de óxido de alumínio e ferro, minerais de argila, quartzo e outros minerais mais resistente ao interperismo (EMBRAPA, 2006). Os solos Podzólicos, também são conhecidos como argissolo,. O argissolo vermelho-amarelo é caracterizado pela sua natureza coloidal da argila que o torna suscetível a mobilidade com água no solo se a percolação for relevante, (e tiver) presença de silte, (EMPRAPA, 2006).

Os metais analisados neste estudo foram K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Pb. Os elementos não presentes na tabela de coleta estavam abaixo do limite de detecção.

O rio Corumbataí é classificado como um corpo da água de classe 2, contudo os valores usados como padrão máximo permitido foram retirados da legislação federal ambiental – Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) 357 do ano de 2005. Verificou-se que não existem padrões estabelecidos para metais em corpos hídricos de classe II, pois a legislação declara que os padrões a serem seguidos devem seguir os mesmos já estabelecidos para corpos hídricos de classe I.

Conforme mostra a Tabela 3, os dados são referentes à 1ª coleta realizada no mês de agosto/2009. Os metais Fe, Mn e Ti foram detectados em todos os pontos de coleta. Dentre todos os metais detectados o metal que apresentou a maior

variação nos pontos de coleta foi o manganês. Elemento com o coeficiente de variação de 36,83%.

Tabela 3 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (1º coleta – Agosto/2009)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	<ND	<ND	<ND	0,36	0,32	0,3	0,327	0,030	9,35
Ca	0,09	<ND	<ND	0,17	0,17	0,18	0,153	0,042	27,45
Ti	0,092	0,09	0,11	0,167	0,126	0,146	0,122	0,031	25,41
Cr	<ND	<ND	<ND	<ND	0,007	<ND	0,007	-	-
Mn	0,013	0,014	0,013	0,029	0,026	0,024	0,0198	0,007	36,83
Fe	1,482	1,431	1,835	2,462	2,717	2,213	2,023	0,527	26,05
Zn	<ND	0,0049	0,0035	0,0057	0,0046	0,0047	0,005	0,001	16,85

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O Fe apresentou-se com maior concentração no ponto 5,conforme a Figura 3, as concentrações verificadas em todos os pontos foram abaixo do valor máximo estabelecido pelo órgão ambiental federal (Ministério do Meio Ambiente, legislação CONAMA 357/05), o coeficiente de variação foi de 26,05%, ao longo do corpo hídrico o ponto que teve a maior concentração do elemento foi o ponto 5, Figura 4.

Para o manganês as concentrações detectadas apresentavam-se abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira, contudo este elemento apresentou a maior variação entre os pontos, como já descrito anteriormente. O elemento K foi encontrado nos pontos 4, 5 e 6, o primeiro ponto de detecção foi o ponto com maior concentração do elemento (Figura 4). A variação do potássio foi a menor dentre todos os elementos encontrados no mês de agosto/2009 e a variação para este elemento foi de 9,35%. O Cr foi identificado apenas no ponto 5, sua concentração estava dentro do valor máximo estabelecido pelo CONAMA, o coeficiente de variação deste elemento não foi calculado por ter sido detectado em apenas um ponto de amostragem. O Ca foi determinado nos pontos 1;4;5 e 6, e o CV deste elemento foi de 27,45%. O Zn foi encontrado em todos os pontos, salvo o ponto 1 as concentrações do elemento teve uma variância 16,85% e não apresentavam-se superior as concentrações padrões do CONAMA 357 (2005).

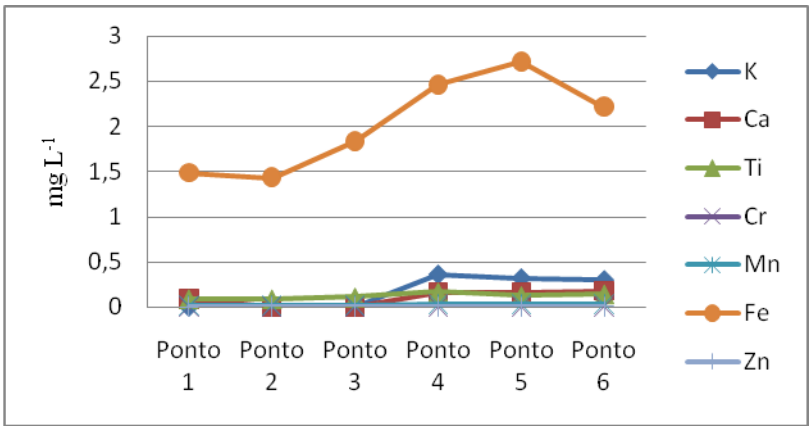

Figura 4 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (1º coleta – Agosto/2009)

Nas coletas realizadas no mês de setembro/2009 verificou-se que o elemento com o maior e o menor coeficiente de variação respectivamente foram o Zn (100%) e o Fe (28,68%) (Tabela 4).

Tabela 4 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (2º coleta – Setembro/2009)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV (%)
K	0,14	0,11	0,21	0,15	0,29	0,2	0,183	0,064	34,97
Ca	0,07	0,054	0,06	0,1	0,16	0,07	0,086	0,040	46,35
Ti	0,142	0,1	0,101	0,085	0,16	0,072	0,110	0,034	30,89
Mn	0,032	0,02	0,029	0,016	0,041	0,02	0,026	0,009	35,67
Fe	1,88	1,552	1,605	1,397	2,668	1,308	1,735	0,498	28,68
Zn	0,0036	0,0019	0,00141	0,0022	0,0126	0,0042	0,004	0,004	100

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

Verificou-se que o Fe estava acima dos padrões permitidos pela legislação brasileira, contudo estava abaixo do permitido para rios de classe 3. Na Figura 5 é possível perceber a variação do elemento, o quinto ponto apresentou a maior concentração de ferro, o mesmo ocorreu na coleta anterior.

Os demais elementos (K, Ca, Ti, Mn e Zn) foram detectados em todos os pontos de coleta, o ponto 5 apresentou em todos os elementos a maior concentração (Figura 5), sendo as respectivas variações 34,97; 46,35; 30,89; 35,67 e 100%. O K e Mn apresentaram um decréscimo nos pontos 2, 4 e 6. O cálcio apresentou decréscimo no ponto 2 e 6. O Zn não apresentou variância significativa,

salvo o ponto 5. Os elementos previstos na legislação brasileira (Mn e Zn) estão abaixo do valor máximo estabelecidos.

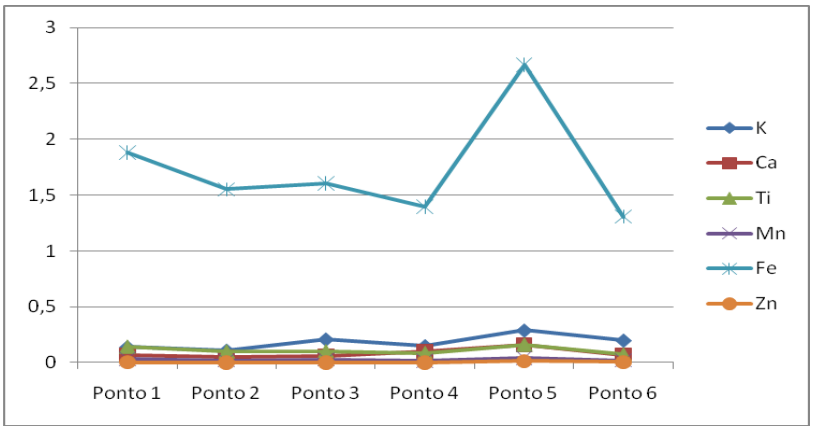

Figura 5 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (2º coleta – Setembro/2009).

No mês de Outubro/2009 verificou-se que somente os elementos Ti, Mn e Fe estavam presentes em todos os pontos de coleta. Os seus respectivos coeficientes de variação foram 65,57,61,94 e 61,10. O elemento que apresentou a maior variação foi o Zn (87,26%) e o menor foi o Ca (4,05) (Tabela 5).

Tabela 5 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (3º coleta – Outubro/2009)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	0,15	0,56	<ND	0,64	1,1	0,88	0,666	0,358	53,74
Ca	<ND	0,09	<ND	0,15	0,25	0,22	0,177	0,072	4,05
Ti	0,086	0,313	0,039	0,328	0,47	0,485	0,287	0,188	65,57
Mn	0,014	0,058	0,008	0,063	0,069	0,08	0,049	0,030	61,94
Fe	1,433	4,097	0,368	3,867	5,29	5,58	3,440	2,101	61,10
Cu	<ND	<ND	<ND	<ND	0,0021	0,0015	0,002	0,0004	23,57
Zn	0,0017	0,0263	<ND	0,0054	0,0167	0,0071	0,011	0,010	87,26

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

De forma contrária aos meses anteriores, o ponto que apresentou a maior concentração de Fe foi o ponto 6 (Figura 6) e o ponto 3 foi o ponto que apresentou a menor concentração do elemento, sendo este o único com a concentração abaixo dos valores permitidos pela legislação federal. Os demais apresentaram concentrações superiores ao padrão estabelecido para rios de classe 1, contudo os

pontos 5 e 6 apresentaram quantidade de elemento superiores ao permitido para rios de classe 3, cuja concentração máxima estabelecida é de 5 mg L^{-1} (CONAMA, 2005). O Ti seguiu a mesma tendência do elemento Fe, pois apresentou um aumento progressivo, salvo no ponto 3.

O elemento Ca foi detectado nos pontos 2, 4, 5 e 6, nos três primeiros pontos houve um aumento progressivo da concentração do elemento, no último ponto onde detectou-se uma diminuição na quantidade de cálcio. O cobre foi detectado apenas nos ponto 5 e 6, com a porcentagem de variação de 65,57%. O Zn foi encontrado em todos os pontos salvo o ponto 3 e para este elemento ocorreu um aumento significativo nos ponto 2 e 5 .Os elementos Cu e Zn tiveram as suas concentrações estavam abaixo do permitido pelo CONAMA 357(2005)

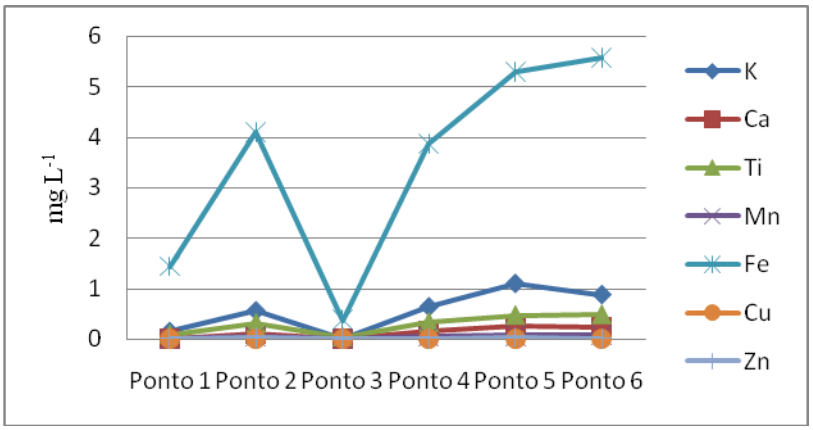

Figura 6 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (3º coleta – Outubro/2009)

Na 4ª coleta realizada no mês de novembro, os elementos Ca,Ti, Mn, Fe e Zn foram detectados em todos os pontos de coleta e os seus respectivos coeficientes de variação foram 58,71; 124,60; 99,19; 111,20; 65,42.O elemento que apresentou a maior porcentagem de variação foi o Ti e o Ni apresentou a menor variação com 47,14%, conforme a Tabela 6..

Tabela 6 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (4º coleta – Novembro/2009)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	0,44	0,52	<ND	0,37	1,16	0,67	0,632	0,315	49,93
Ca	0,71	0,57	0,11	0,2	0,44	0,3	0,388	0,228	58,71
Ti	3,97	2,64	0,17	0,15	0,5	0,35	1,297	1,616	124,60
Cr	0,08	0,03	<ND	<ND	0,01	<ND	0,040	0,036	90,14
Mn	0,42	0,27	0,04	0,03	0,09	0,09	0,157	0,155	99,19
Fe	30,41	21,56	2,23	2,18	5,09	3,75	10,87	12,08	111,2
Ni	0,02	0,01	<ND	<ND	<ND	<ND	0,015	0,007	47,14
Cu	0,02	0,01	<ND	<ND	0,002	0,002	0,008	0,008	100
Zn	0,02	0,02	0,004	0,003	0,02	0,009	0,013	0,008	65,42

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

Os elementos Ca e Ti apresentaram a maior concentração no ponto 1 (Figura 7) e diminuição na seqüência dos pontos, salvo o ponto 5 que teve um aumento na concentração em relação ao ponto anterior. A variação da concentração do Ti foi de aproximadamente 2,12 vezes superior ao do Ca. O cromo foi encontrado nos pontos 1, 2 e 5, sendo que a concentração do elemento foi diminuindo ao longo do corpo hídrico. No ponto 1 a quantidade de elemento verificada foi superior ao permitido pela legislação brasileira para corpos hídricos de classe 3 e a variação deste elemento foi de 90,14%. O Mn foi detectado em todos os pontos e ao longo do curso do rio teve uma queda na quantidade do elemento. No ponto 5 observou-se um aumento que se estabilizou e em todos os pontos as concentrações determinadas foram inferiores ao prescrito no CONAMA 357(2005) para corpos hídricos classe 3, ou seja , as concentrações estavam superiores aos padrões estabelecidos para rios de classe 1..

As concentrações de Fe estavam acima do estabelecido pela legislação brasileira para corpos hídricos classe 3, salvo os pontos 3 e 4, todavia as concentrações apresentavam-se superiores ao estabelecidos para rios de classe 1. A maior concentração de ferro estava presente no ponto 1 e a menor no ponto 4. A concentração de Fe apresentou-se alta no primeiro ponto e uma queda brusca nos pontos 2 , 3 e 4, no ponto 5 ocorreu um aumento seguido de decréscimo no ponto 6 (Figura 7). O níquel foi encontrado nos ponto 1 e 2, as concentrações verificadas

estavam de acordo com a legislação federal (CONAMA, 2005) . Nos pontos 1, 2, 5 e 6 detectou-se Cu em concentrações decrescentes, as concentrações dos pontos 1 e 2 estavam acima dos valores permitidos para rios de classe 1.

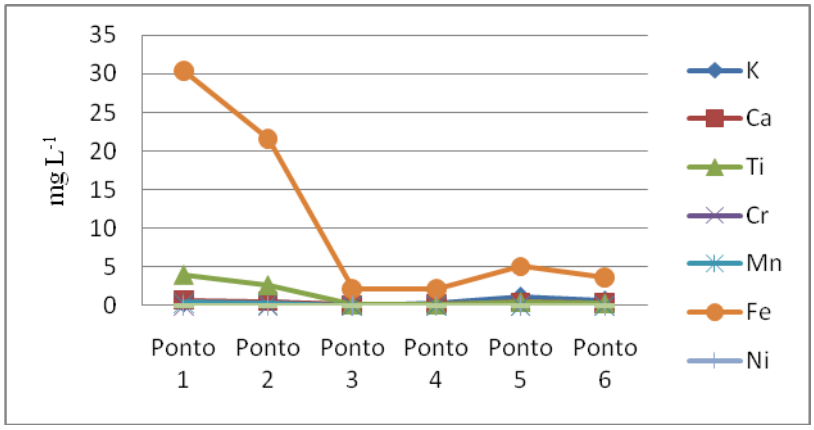

Figura 7 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (4º coleta – Novembro/2009)

No mês de Dezembro do ano de 2009 (5º coleta), os elementos que apresentaram o maior e a menor porcentagem de variação foram o potássio (100,2) e rubídio (18,44). O primeiro elemento foi encontrado em todos os pontos de coleta e o segundo detectado em alguns pontos (5 e 6). Os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe foram detectados em todos os pontos de coleta conforme a Tabela 7

Tabela 7 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (5º coleta – Dezembro/2009)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV (%)
K	0,42	0,32	0,24	2,33	2,67	1,196	1,198	100,2
Ca	0,29	0,22	0,099	0,77	0,96	0,468	0,375	80,17
Ti	0,883	0,715	0,154	1,56	1,81	1,024	0,666	65,04
Cr	<ND	<ND	<ND	0,019	0,028	0,0235	0,006	27,08
Mn	0,126	0,082	0,018	0,208	0,241	0,135	0,091	67,42
Fe	7,33	6,49	1,09	14,35	15,66	8,984	6,013	66,93
Cu	<ND	0,0034	<ND	0,0106	0,0098	0,008	0,0039	49,74
Zn	0,0054	0,005	<ND	0,0386	0,0547	0,026	0,025	96,15
Ga	<ND	<ND	<ND	0,0059	0,0093	0,0076	0,0024	31,63
As	<ND	<ND	<ND	0,003	0,006	0,0045	0,0021	47,14
Rb	<ND	<ND	<ND	0,03	0,039	0,0345	0,0063	18,44
Pb	<ND	<ND	<ND	0,006	<ND	0,006	-	-

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O ponto 6 apresentou as maiores concentrações nos metais estudados e o ponto 3 apresentou as menores concentrações em todos os elementos detectados (Figura 8). A concentração do potássio foi baixa até o ponto 3 e no ponto 5 observou-se um aumento que foi continuo até o ponto 6 (Figura 8). O mesmo ocorreu para Ti, Mn e Fe. A concentração de manganês estava acima dos limites estabelecidos nos pontos 1;3;5 e 6, para águas doces de classe 1. A quantidade de Fe encontrada foi superior aos padrões estabelecidos para rios de classe 1 e o seu coeficiente de variação foi de 66,93%.

Nos demais elementos como o Cr que foi determinado nos pontos 5 e 6, as concentrações encontradas estavam dentro do valor máximo (0,05 mg L^{-1}) permitido pelo CONAMA 357/05 para cursos d'água classe 1, sendo a porcentagem da variação de 27,08. O cobre foi encontrado nos pontos 3, 5 e 6 em concentrações superiores ao estabelecido pela legislação brasileira para rios classe 1 (0,009 mg L^{-1}). O Zn foi encontrado em quase todos os pontos, salvo o ponto 3, as concentrações estavam abaixo do limite máximo permitido pela legislação, sendo a sua variação de 96,15%. Os Ga, As, Rb estavam presentes nos pontos 5 e 6. No último ponto a concentração do elemento As estava superior do que é permitido pela legislação em corpos d'água de classe1. O chumbo foi encontrado no ponto 5, cuja concentração estava abaixo do permitido pela legislação para rios de classe 1.

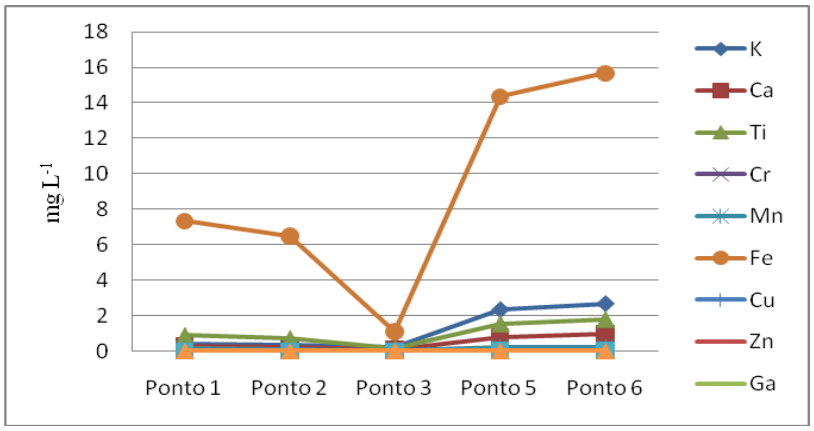

Figura 8 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (5º coleta – Dezembro/2009).

Na 6ª coleta (Janeiro/2010) o elemento que apresentou o maior e ao menor coeficiente de variação respectivamente foram o Zn (69,68) e Fe (41,46), Tabela 8.

Não foi calculado desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) para o Rb, pois este foi detectado apenas no ponto 6 (Tabela 8, Figura 9) Observou-se que o ponto 6 apresentou as maiores concentrações de todos os metais encontrados, salvo o cobre. O potássio, cálcio, titânio e o cromo foram detectados em todos os pontos de coleta os seus CV (%) foram respectivamente 57,86; 54,81; 47,58.e 53, 24.

Tabela 8 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (6º coleta – Janeiro/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV (%)
K	0,52	0,53	1,04	1,67	0,9400	0,5438	57,86
Ca	0,26	0,2	0,37	0,66	0,3725	0,2041	54,81
Ti	0,78	0,726	0,806	1,73	1,0105	0,4808	47,58
Cr	0,008	0,012	0,01	0,024	0,0135	0,0072	53,24
Mn	0,103	0,092	0,079	0,199	0,1182	0,0547	46,27
Fe	6,92	6,58	9,21	15,04	9,4374	3,9133	41,46
Cu	0,0023	0,0042	0,0048	0,008	0,0048	0,0024	49,11
Zn	0,0083	0,0085	0,0144	0,0315	0,0157	0,0109	69,68
Rb	<ND	<ND	<ND	0,018	0,018	-	-

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O potássio, cálcio, titânio e o cromo tiveram um aumento progressivo ao longo do curso do rio, seguindo a tendência da coleta anterior, somente o cromo possui valor máximo estabelecido pela legislação brasileira, sendo as demais concentrações encontradas no corpo hídrico estavam abaixo do limite permitido. O manganês apresentou no ponto 1 concentração superior em relação ao ponto 2, no ponto seguinte ocorreu aumento progressivo até o último ponto, no primeiro e o sexto pontos as concentrações estavam superiores ao estabelecido pelo CONAMA 357/05 , contudo em nenhum dos pontos as concentrações foram superiores ao que é permitida por lei (Classe 3 CONAMA 357/2005).O Fe seguiu a tendência do Mn (Figura 9), as concentrações do primeiro elemento apresentaram-se superiores a especificada na legislação brasileira (CONAMA 357/05).

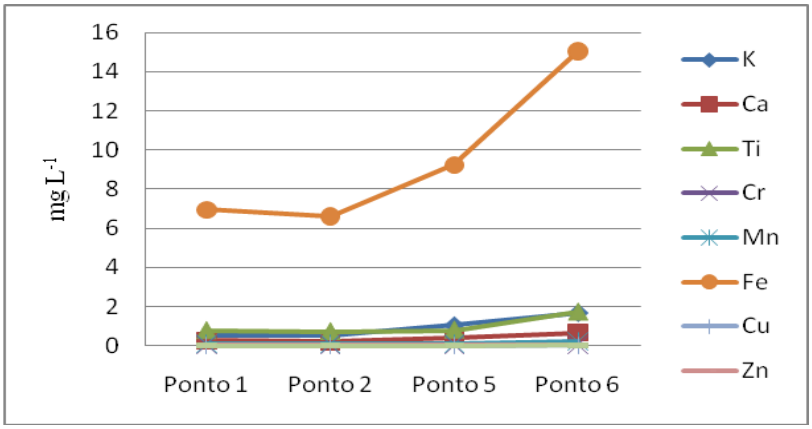

Figura 9 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (6º coleta – Janeiro/2010)

Na 7ª coleta diferentemente do ocorrido nas demais análises o coeficiente de variação em que normalmente o maior era acima do 50%, nesta análise o elemento que apresentou a maior variação foi o Ca com a porcentagem de 13,75, conforme mostra a Tabela 9 e a menor foi de 6,95 para os elementos Cu e Zn.

Tabela 9 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (7º coleta – Fevereiro/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Média	DP	CV (%)
K	0,4	0,35	0,0375	0,0353	9,428
Ca	0,181	0,22	0,2005	0,0275	13,75
Sc	0,9	0,746	0,8230	0,1089	13,23
Mn	0,097	0,082	0,0895	0,0106	11,85
Fe	7,24	7,11	7,1750	0,0919	1,28
Cu	0,0029	0,0032	0,0030	0,0002	6,95
Zn	0,0089	0,0081	0,0085	0,0005	6,65

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

Os metais cobre e zinco tiveram aumentos sucessivos, contudo as concentrações não foram superiores ao tolerado pela legislação que é de 0,009 mg L^{-1} Cu e 0,18 mg L^{-1} Zn para rios de classe 1.

A concentração do potássio e ferro não sofreu muita alteração, conforme Figura 10. A concentração de Fe estava superior a concentração padrão estabelecida pela legislação brasileira, o K e o Ca não possuem concentrações máximas definidas pela lei. Para o escândio (Sc), manganês e zinco ocorreu um decréscimo da concentração do ponto 1 para o ponto 2 (Figura 10). A concentração de zinco e o cobre estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação.

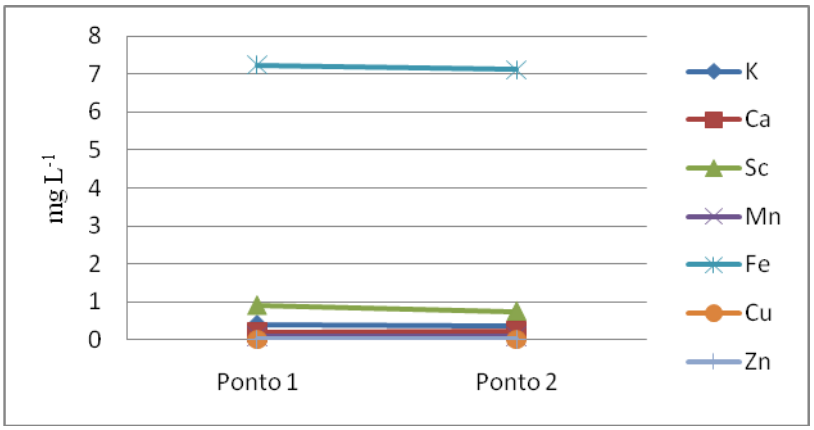

Figura 10 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (7º coleta – Fevereiro/2010)

No oitavo mês de coleta (março/2010) analisou-se todos os pontos de coleta. Verificou-se no ponto 6 que alguns metais (Cr, Ni, As, Rb,Sr e Pb) estavam em maiores concentrações em relações aos pontos anteriores,. O elemento que apresentou o maior coeficiente de variação foi o Cu (135,7%) e a menor foi do Ca (98 55%). Para os elementos Cr, Ni, As, Rb, Sr e Pb não foram calculado os seus coeficientes de variação por estarem acima do limite de detecção apenas no ponto 6. (Tabela 10)

Tabela 10 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (8º coleta – Março/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	0,19	0,18	0,47	0,48	0,86	2,7	0,813	0.957	117,67
Ca	0,04	0,08	0,25	0,23	0,36	0,87	0,305	0,300	98,55
Ti	0,3	0,354	0,805	0,42	0,694	3,23	0,967	1,126	116,44
Cr	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,091	0,091	-	-
Mn	0,043	0,045	0,122	0,085	0,121	0,55	0,161	0,194	120,31
Fe	3,362	3,398	4,65	4,92	7	38,25	10,26	13,77	134,21
Ni	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,0083	0,008	-	-
Cu	<ND	<ND	0,0017	<ND	0,0024	0,0243	0.009	0,0128	135,74
Zn	0,0043	0,0024	0,005	0,0062	0,0181	0,0551	0,0151	0,0203	133,94
As	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,009	0,009	-	-
Rb	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,065	0,065	-	-
Sr	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,043	0,043	-	-
Pb	<ND	<ND	<ND	<ND	<ND	0,009	0,009	-	-

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

A concentração do elemento Cr estava acima da concentração permitida pelo CONAMA 357/2005 que é de 0,05 mg L^{-1}. O potássio apresentou pequenas variações na sua concentração até o ponto 5 (Figura 11), no qual apresentou um aumento na concentração em relação ao ponto anterior o mesmo não ocorreu para o ponto 6 e o coeficiente de variação foi superior a 100%. O cálcio e titânio apresentaram variações ao longo do corpo hídrico, sendo a porcentagem de variação do ultimo elemento de 116,44

Durante o percurso do rio ocorreram variações na concentração do manganês nos pontos 1, 2 e 4 e apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido pelo governo federal, contudo os demais pontos de coleta apresentaram a concentração superior ao estabelecido (0,1 mg L^{-1}). Para o elemento Zn as concentrações detectadas foram todas abaixo do permitido pela lei e o CV foi de 133,94%. O Fe apresentou a maior concentração no último ponto (Figura 11) e as concentrações do elemento detectado foram superiores ao padrão estabelecido para corpos hídricos de classe 1.

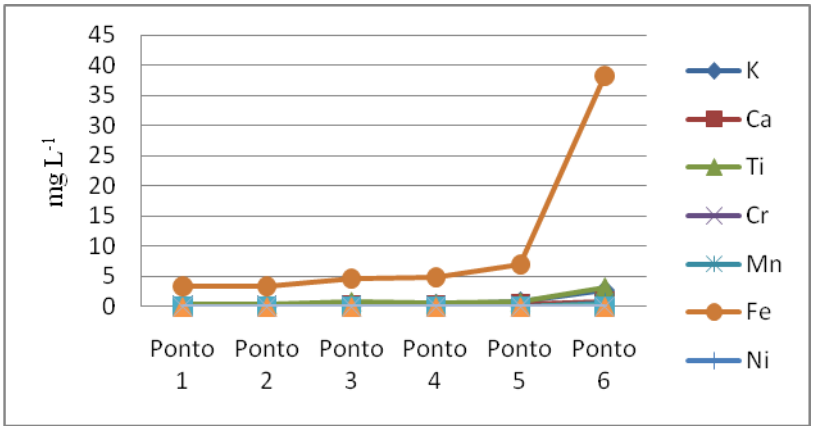

Figura 11 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (8º coleta – Março/2010)

No mês de abril/2010 foi realizado a 9ª coleta, sendo possível analisar todas as amostragens. Com a exceção do Zn, os demais elementos foram encontrados em todos os pontos de coleta.O Zn apresentou a maior variação (151%) e K a menor (18,52%) (Tabela 11). Os elementos K, Ca, Ti não estão previstos pela legislação brasileira para rios (CONAMA, 2005).

Tabela 11 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (9º coleta – Abril/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV
K	0,27	0,17	0,3	0,3	0,25	0,27	0,260	0,481	18,52
Ca	0,044	0,045	0,13	0,14	0,105	0,106	0,095	0,041	43,58
Ti	0,189	0,179	0,295	0,234	0,191	0,136	0,204	0,054	26,69
Mn	0,03	0,027	0,054	0,064	0,06	0,051	0,048	0,015	32,63
Fe	2,335	2,11	3,118	3,082	2,852	1,616	2,519	0,600	23,84
Zn	0,0022	<ND	0,003	0,0671	0,0104	<ND	0,021	0,031	151

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O potássio, cálcio e o titânio apresentaram variações ao longo do corpo hídrico e as maiores concentrações foram encontradas nos pontos 3 e 4 para todos os elementos. Esses elementos não possuem padrões estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente.

Para os elementos manganês, ferro e zinco em todos os pontos as concentrações de Fe estava acima do valor máximo estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente, os demais elementos estavam abaixo do valor máximo estabelecido, as concentrações de máximas de cada elemento são 0,1 mg L^{-1} Mn e 0,3 mg L^{-1} Fe e Zn para corpos d'água classe 1 .Nesta coleta os Fe apresentou a menor concentração no ponto 6 (Figura 12). Não foi detectado zinco nos pontos 2 e 6 por estarem em concentrações inferiores ao do limite de detecção.

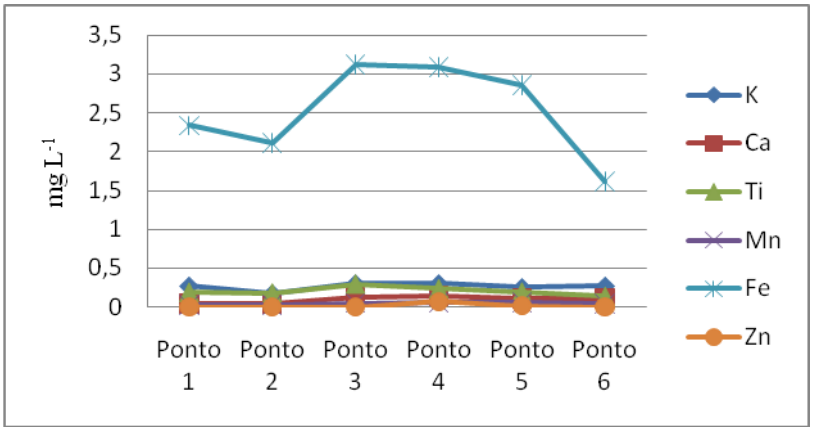

Figura 12 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (9º coleta – Abril/2010)

Na décima coleta realizada no mês de Maio/2010 foi possível analisar todos os pontos. Dentre os elementos detectados o que apresentou a maior variação foi o Ca com o coeficiente de variação de 105,4% e o elemento com o menor coeficiente é o Ni (27,03%) (Tabela 12). . Os elementos potássio, titânio, manganês, ferro, cobalto e zinco foram detectados em todos os pontos (Tabela 12).

Tabela 12 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (10ª coleta – Maio/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	0,169	0,122	0,241	0,019	0,181	0,222	0,159	0,0803	50,51
Ca	0,0245	<ND	0,047	<ND	0,037	0,195	0,076	0,079	105,4
Ti	0,0715	0,0714	0,095	0,0121	0,107	0,0947	0,075	0,034	45,21
Mn	0,0163	0,013	0,0207	0,0058	0,0386	0,0462	0,023	0,016	66,84
Fe	1,2479	1,1861	1,372	0,1293	1,911	1,91	1,293	0,654	50,57
Co	0,0126	0,0121	0,0139	0,0017	0,012	0,0108	0,010	0,004	42,16
Ni	0,0008	<ND	0,001	<ND	0,0015	0,0013	0,001	0,0003	27,03
Zn	0,0011	0,00091	0,0018	0,0008	0,0056	0,00454	0,002	0,002	100

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O potássio teve variações ao longo do percurso hídrico, os pontos 3 e 6 apresentaram as maiores concentrações do elemento e a variação deste metal foi de 50,51% (Figura 13). As concentrações do elemento Ca foram determinadas apenas nos pontos 1, 3, 5 e 6, (e) o ponto com a maior quantidade do elemento foi o 6. O titânio teve a sua maior concentração no ponto 3 , seguido por decréscimo até o ponto 5, no ponto seguinte ocorreu um aumento na concentração do metal e a porcentagem de variação foi de 45,21.

O elemento zinco teve a variação de 100% e as concentrações encontradas estavam abaixo do limite permitido, para os rios da melhor qualidade, houve variação do elemento ao longo do corpo hídrico, sendo o ponto 3 com maior concentração (Figura 13).

As concentrações de manganês estavam abaixo do limites determinado pela legislação federal para corpos hídricos de classe 1 (CONAMA, 2005), sendo ponto 6 o mais concentrado, com a variação de 66,84%. O cobalto apresentou as concentrações abaixo do limite permitido pelo Ministério de Meio Ambiente para rios de classe 1 o ponto com a maior concentração foi o 3 seguido de decréscimo, o coeficiente de variação foi 42,16%. O níquel foi detectado em 4 pontos, sendo eles 1, 3, 5 e 6; as concentrações encontradas estavam abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA (2005). O ferro apresentou uma grande variação, principalmente no ponto 4 que ocorreu um grande declino sucedido por um grande aumento (Figura 13), independente da concentração do elemento, todos os pontos apresentaram-se acima do limite para rios de classe 1 e abaixo do limite para classe 3 (CONAMA, 2005), a porcentagem do coeficiente de variação foi de 50,57.

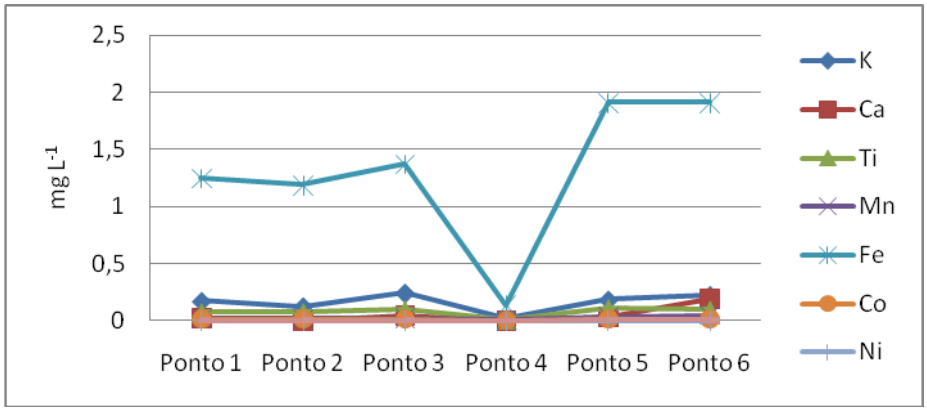

Figura 13 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (10ª coleta – Maio/2010)

Na coleta realizada no mês de Junho 2010 (11ª Coleta) foi possível analisar todos os pontos de coleta. Os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co e Zn foram encontrados em todos os pontos. Entre os metais encontrados o que apresentou o maior coeficiente de variação foi o Ca (31,70%) e a menor variação foi do elemento Mn (04,98%). O vanádio (V) não apresentou desvio padrão e coeficiente de variação, pois o elemento foi detectado apenas no ponto de coleta 3 (Tabela 13)

Tabela 13 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (11ª coleta – Junho/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV (%)
K	0,185	0,209	0,264	0,155	0,128	0,15	0,0181	0,0492	27,09
Ca	0,039	0,049	0,069	0,081	0,09	0,051	0,0632	0,0200	31,70
Ti	0,0561	0,066	0,1007	0,056	0,055	0,0483	0,0636	0,0189	29,83
V	<ND	<ND	0,0022	<ND	<ND	<ND	0,0022	-	-
Mn	0,0103	0,0088	0,0252	0,0096	0,0228	0,0114	0,147	0,0073	04,98
Fe	0,9484	1,083	1,3664	1,133	1,445	1,1651	1,190	0,184	15,48
Co	0,0071	0,0058	0,0078	0,0067	0,0083	0,0083	0,0073	0,0009	12,67
Ni	0,0011	<ND	<ND	<ND	0,0013	<ND	0,0012	0,0001	11,78
Zn	0,00132	0,0016	0,00218	0,0024	0,0028	0,003	0.0022	0,0006	29,74

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação

Os elementos como K, Ca e Ti, não são citados na legislação brasileira, portanto não possuem uma concentração limite. O potássio apresentou uma variação de 27,09% nos valores encontrados, o ponto 3 foi o que apresentou a maior concentração seguido por decréscimo, Figura 14. Houve variação na concentração de Ca em todo o curso do corpo hídrico pontos 4 e 5 tiveram as maiores concentrações. O titânio apresentou uma variação de 29,83%, o ponto que teve a maior concentração do metal foi o ponto 3 seguido de um decréscimo até o ponto 6 no qual apresentou um aumento na concentração.

O Fe apresentou-se em concentração superior ao permitido pela legislação brasileira em todos os pontos de coleta(0,3 mg L^{-1} para rios de classe 1 (CONAMA, 2005). Este elemento teve um aumento contínuo do ponto 1 ao 3, as concentrações mais altas foram nos pontos 3 e 5, seguidos por declínios nos pontos 4 e 6, conforme a Figura 14, com coeficiente de variação foi 15,48% . Os elementos Mn, Co e Zn têm o seu limite estabelecido pela legislação federal. Para o manganês o limite estabelecido para corpos hídricos 1 é 0,1 mg L^{-1}, independente do limite estabelecido nenhum dos pontos apresentou concentrações superiores as estabelecidas.

O cobalto foi detectado em todos os pontos de coleta, a sua concentração estabelecida pela legislação federal é 0,05 mg L^{-1} para corpos hídricos classificados 1, as concentrações detectadas estavam abaixo do nível permitido pela legislação, com a variação de 12,67%. As concentrações de Zn encontradas nesta coleta foram inferiores ao determinado pelo Ministério do Meio Ambiente (0,18 mg L^{-1} para rios de classe 1), a porcentagem de variação foi de 29,74%.

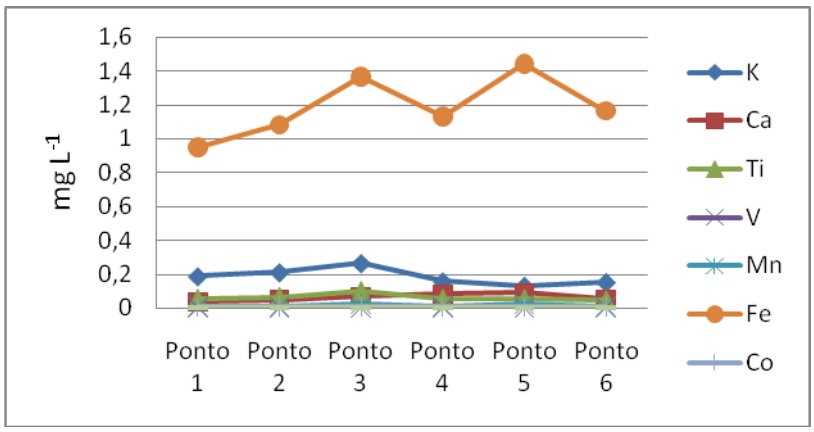

Figura 14 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (11ª coleta – Junho/2010)

Na 12ª coleta realizada no mês de julho/2010 os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe e Co foram encontrados em todos os pontos de coleta e dentre esses o Ca foi o elemento que mais variou entre os pontos de coleta com o coeficiente de variação de 72,32% e o elemento com o menor coeficiente foi o K (36,25%) (Tabela 14).

Tabela 14 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (12ª coleta – Julho/2010)

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 5	Ponto 6	Média	DP	CV(%)
K	0,207	0,108	0,238	0,115	0,136	0,1610	0,0583	36.25
Ca	0,043	0,025	0,057	0,126	0,031	0,0564	0,0408	72,32
Ti	0,0817	0,0312	0,113	0,046	0,0447	0,0633	0,0033	52,88
Mn	0,0139	0,0026	0,0167	0,0286	0,0134	0,0150	0,0093	61,78
Fe	1,124	0,2228	1,232	1,859	1,4181	1,171	0,5999	51,22
Co	0,0057	0,0009	0,009	0,0145	0,0111	0,0082	0,0052	63,14
Ni	0,0008	<ND	0,0008	0,0015	0,00157	0,0012	0,0004	36,43
Zn	0,00086	<ND	<ND	0,0021	0,00178	0,0016	0,0006	40,74

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

O K, Ca, Ti não estão presentes na legislação federal. O K foi encontrado em todos os pontos de coleta, os pontos que apresentaram as maiores concentrações foram 1 e 3 (Figura15). O Ca variou durante o percurso hídrico, o ponto 5 apresentou a maior concentração de metal. As concentrações de titânio variaram ao longo do rio e os pontos com as maiores concentrações foram 1 e 5, seguidos de um decréscimo, a variação para este metal foi de 52,88%. Os valores encontrados para o Fe estavam acima do limite estabelecidos pela lei corpos hídricos de classe 1, salvo o ponto 2, pois a concentração do elemento estava abaixo do limite estabelecido 3, o coeficiente de variação para este elemento foi de 51,22%, a variação do elemento nos pontos de coleta pode ser vista na Figura 15.

As concentrações de manganês encontradas foram abaixo do limites estabelecido para águas doces classe 1, segundo CONAMA (2005), sendo a variação deste elemento 61,78%. As concentrações de cobalto encontrados em todos os pontos foram inferiores aos valores estabelecidos pelo CONAMA 357/05 para corpos hídricos de classe 1; o coeficiente de variação para este elemento 63,14%. O níquel foi detectado nos pontos 1, 3; 5 e 6 e a concentração encontrada estava abaixo do limite estabelecido pela legislação federal para águas doces de classe 1, sendo o CV 36,43%. O zinco foi encontrado nos pontos 1, 5 e 6, as

concentrações do elemento encontradas foram abaixo do menor limite estabelecido (0,18 mg L^{-1}), a variação deste elemento foi 40,74%. Dentre todos elementos estabelecidos pela a legislação brasileira o elemento que a maior variação foi do elemento cobalto.

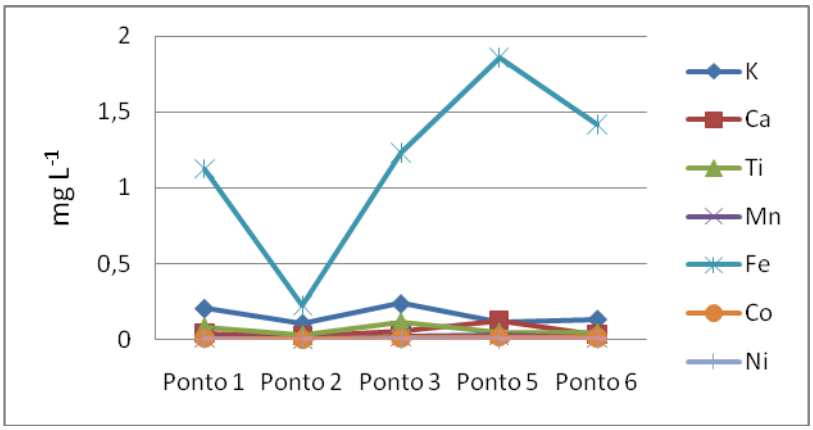

Figura 15 - Média das concentrações (mg L^{-1}) dos metais (12ª coleta – Julho/2010)

Para as 12 coletas verificou-se que pelo menos um ou mais pontos apresentavam a concentração de Fe excedente, como descrito, o solo predominante na bacia é o Podzólico Vermelho-Amarelo com 43,46% e Latossolo Vermelho-Amarelo com 21,5% (VALENTE, 2001). Esses solos são ricos em óxidos de ferro, contudo não é possível saber qual é a porcentagem de entrada de ferro proveniente de fonte antrópica ou natural.

Através de análise estatística de correlação pode-se verificar que há diversos elementos correlacionados com o Fe (Tabela 15).

Tabela 15 - Correlação do Fe com os outros metais presentes em maior volume.

Matriz de Correlação								
	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
Fe	0,8311	0,9973	0,4737	0,9496	1,000	-0,0998	0,9818	0,8480

Os gráficos gerados a partir da matriz de correlação facilitam a compreensão da relação entre os elementos. Os gráficos tendem a uma reta, por exemplo, o Figura 16 (E); que representa a correlação do Fe com o Mn a matriz de correlação o

valor de ligação entre eles é de 1 logo a tendência do gráfico é uma reta, o mesmo ocorre para os elementos K, Ca, Ti, Cr, Cu e Zn, a correlação positiva indica quando o ferro aumenta os demais metais tendem a apresentar o mesmo comportamento, O níquel apresenta uma relação negativa com o Fe, ou seja, o seu comportamento tende a ser contrário quanto maior a concentração de Fe menor será do Ni.

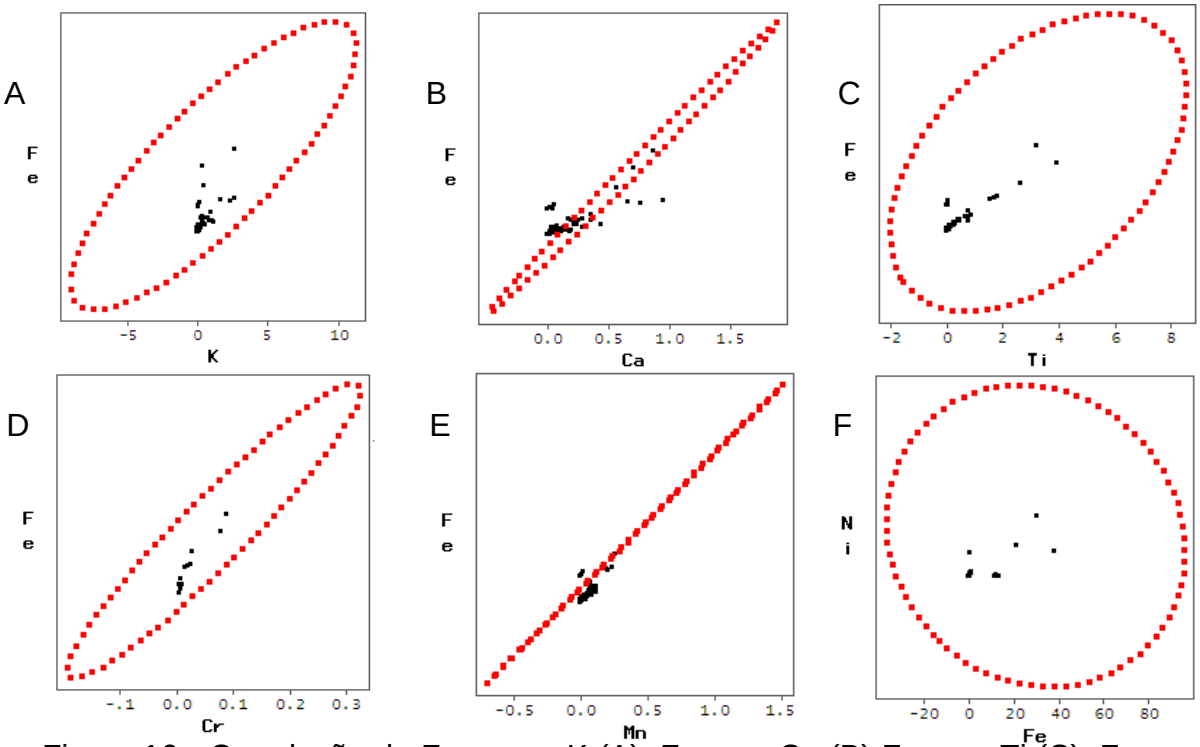

Figura 16 - Correlação do Fe com o K (A), Fe com Ca (B) Fe com Ti (C), Fe com Cr (D), Fe com Mn (E) e Ni com Fe (F)

Todos os meses o Serviço Municipal de Água e Esgoto - SEMAE, faz análises de Fe na água, e os valores encontrados pelo órgão estão dentro dos valores estabelecidos pela portaria 518/2004 que é até 0,3 mg L^{-1} de Fe, contudo no presente estudo os valores encontrados para sedimento em suspensão foram muito superiores ao sugerido pela lei. Uma das possíveis causas é a maior concentração, que pode ser ilustrada pelo tamanho das partículas, quando finas (< 63μm) retêm maior quantidade de metais (MORTATTI, 1995), assim verificando-se que para obter as concentrações de Fe exigidas pela portaria são necessários vários tratamentos na água, como floculação, decantação entre outros. .

Segundo Hergren et al.(2005) a porcentagem, em águas, de sólidos totais suspensos menores que 45 μm é de aproximadamente 10%, a maioria das

partículas estão entre 45-76 μm, por isso o uso do filtro com abertura de 45 μm para a filtração das amostras. Os elementos Al, Fe. Pb e Mn estão correlacionados com as partículas presentes na faixa de 0,45-150 μm. A maioria das partículas das águas provenientes de águas pluviais urbanas estão dentro da faixa já citada (45 – 76 μm).

Segundo Bubb e Lester (1994) apud HENGREN et al. (2005), a variação e a presença do cobre está relacionada com a suas características de comportamento e as suas fontes que podem provir de áreas urbanas e/ou agrícolas. Em áreas industriais, como o ponto 6, o cobre pode estar totalmente relacionado com sólidos totais em suspensão (HENGREN et al., 2005). O Cu pode estar presente em meio aquático como resíduo ligado (SHINYA et al., 2000 apud HENGREN et al., 2005).

Segundo Hengren et al. (2005) os elementos Fe, Al e Pb tiveram uma alta relação com os sólidos suspensos totais e foram concentrados principalmente nas partículas, com tamanho inferior a 150 μm. Em ambiente principalmente comercial, os parâmetros físico-químicos são similares aos verificados na área residencial. O Zn e o Cu nesta área têm uma forte relação com o carbono orgânico dissolvido e sólidos totais dissolvidos. E como na área residencial, na área comercial os elementos Fe, Al, Pb e o Cr todos têm uma forte relação com os sólidos suspensos totais, sendo as partículas com tamanho superior ao de 0,45 μm as mais dispersa na área comercial e industrial, as causas possíveis são a limpeza das ruas, o freqüente tráfico de veículos que liberam partículas finas sendo que a fração mais pesada das partículas é depositada na superfície nas ruas quando se compara as áreas industriais e residenciais. A camada de partículas relativamente grossa depositada na superfície das ruas pode também influenciar na distribuição do metal pesado em áreas comerciais, indicando que os metais pesados irreversivelmente ligados a partículas provenientes de veículos ou desgaste da superfície poderiam ser vinculados a tamanhos maiores de partículas. (HENGREN et al., 2005).

Há diversas razões para a presença de metais em corpos hídricos, os três fatores que mais se destacam são: área ao redor (urbana e/ou rural), geoquímica do local e sazonalidade. Atualmente existem diversos estudos que mostram que a variação na concentração dos elementos está ligada a mais de um fator Nguyen et al (2005) mostrou que durante o inverno houve maior concentração de metais tendo que uma das causas é o combustível utilizado para o aquecimento das residências.

Com base no estudo de Hengren et al. (2005) verifica-se que na bacia do rio Corumbataí há diversas fontes poluidoras difusas e/ou pontuais. As variações nas concentrações dos metais ao longo do rio têm como possíveis causas as áreas de coletas e variação de sazonalidade.

Os pontos 1 e 2 estão localizados na cidade Corumbataí, o primeiro ponto apresentou em algumas coletas quantidade superior de elementos e concentração dos mesmos em relação ao ponto 2. Estudos realizados mostraram essa variação na concentração de metais dentro da cidade Corumbataí (JARDIM, 2004). A variação dos metais ao longo do corpo hídrico pode estar relacionada com a área de amostragem, pois no primeiro se localiza próximo de ambiente sem asfalto, que liga a cidade de Analândia a Corumbataí e também há fluxo de caminhões que é proibido dentro do centro da cidade (ponto 2). Os pontos 3 e 4 estão localizadas a montante e jusante da cidade de Rio Claro, respectivamente.

O ponto 5 se localiza após a junção do rio Passa Cinco com o rio Corumbataí dentro de uma área de plantação de cana de açúcar. Na maioria das coletas esse ponto apresentou concentrações superiores ao do seu ponto anterior. O último ponto de amostragem se encontra na cidade de Piracicaba, normalmente este ponto apresenta as maiores concentrações dos metais, a área de amostragem está envolta de áreas urbanas (residencial e industrial), a passagem de veículos (leves e pesados) é constante, assim justificando as concentrações muito superiores em relação aos demais pontos (BRÜGMANN, 1995; NGUYEN et al., 2005,). Todavia em determinadas coletas há variação dos resultados, sendo uma das causas a sazonalidade, pois em épocas que chove mais ocorre o aumento do sedimento em suspensão na coluna d’água (BONOTTO; LIMA, 2010; NGUYEN et al., 2005)

5.2 Protocolo de Avaliação Rápida (PAR)

O protocolo foi aplicado nos mesmos pontos em que foram realizados a coleta da água superficial e sedimento em suspensão. A aplicação do protocolo é baseada na avaliação e na somatória dos pontos atribuidos. Os resultados obtidos estão apresentados abaixo na forma de Figura 17 e Tabela 16.

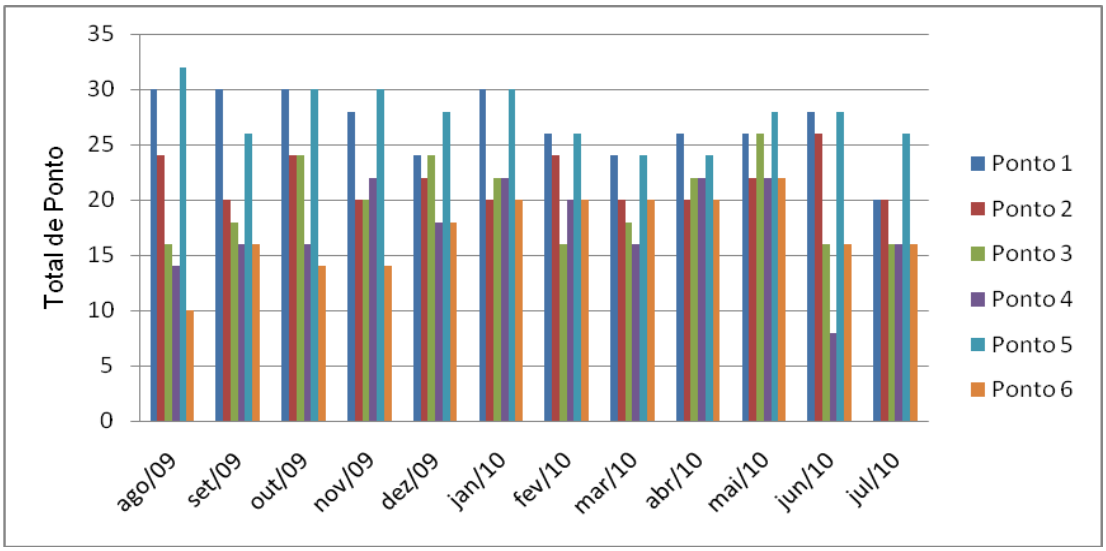

Figura 17 - Resultado da aplicação do protocolo para o rio Corumbataí

Tabela 16 - Resultado da aplicação do protocolo para o rio Corumbataí

	ago/09	set/09	out/09	nov/09	dez/09	jan/10	fev/10	mar/10	abr/10	mai/10	jun/10	jul/10	Média
Ponto 1	30	30	30	28	24	30	26	24	26	26	28	20	26,83
Ponto 2	24	20	24	20	22	20	24	20	20	22	26	20	21,83
Ponto 3	16	18	24	20	24	22	16	18	22	26	16	16	19,83
Ponto 4	14	16	16	22	18	22	20	16	22	22	8	16	17,66
Ponto 5	32	26	30	30	28	30	26	24	24	28	28	26	27,66
Ponto 6	10	16	14	14	18	20	20	20	20	22	16	16	17,16
Média	21	21	23	22,3	22,3	24	22	20,3	22,3	24,3	20,3	19	-

O primeiro ponto se localiza na montante da cidade de Corumbataí a pontuação média foi de 26,83, classificando o trecho do corpo hídrico como natural, a menor pontuação foi de 20 pontos no mês de julho e a maior soma de pontos foi de 30 pontos que foram os meses de agosto, setembro, outubro e janeiro, a classificação do trecho não foi alterada, a classificação média foi de trecho natural. O segundo ponto se localiza na jusante da cidade de Corumbataí a média de pontos foi 21,83, nos meses de set/09, nov/09, mar/10 e abr/10 apresentaram a menor pontuação que foi de 20 (trecho alterado). Em junho o ponto atingiu o “score” de 26 pontos (trecho natural), percebe-se que houve uma mudança nas condições ambientais apresentadas.

O terceiro ponto está localizado na montante da cidade de Rio Claro apresentou uma pontuação média 19,83, sendo classificado como trecho alterado, a maior pontuação foi de 26 (mai/10), em contrapartida os meses que apresentaram o menor “score” (16 pontos) foram ago/09, fev/10, jun/10 e jul/10, classificando respectivamente como trecho natural e alterado. O ponto seguinte, denominado ponto 4, se localiza a montante de Rio Claro, a maior somatória de pontos (22 pontos – trecho natural) ocorreu nos meses nov/09, jan/10, fev/10, abr/10 e mai/10, em contrapartida o mês que apresentou a menor pontuação (8 pontos), trecho alterado, foi jun/10, a pontuação média foi de 17,66 assim classificando o trecho como alterado

O ponto 5 teve uma pontuação média de 27,66 , em todos os meses de coleta o trecho se apresentou como natural, este foi o único trecho que apresentou a pontuação máxima no mês de jun/10. O último ponto de coleta (ponto 6) apresentou-se de forma geral como trecho alterado, pois a média dos “scores” foi de 17,16, apenas no mês de dez/09 este trecho obteve a classificação de natural. No período de jan/10 a mai/10, o trecho se apresentou como natural, a menor pontuação foi no mês de ago/09 (trecho alterado). Os últimos dois meses foram os que apresentaram a menor pontuação expressando queda da qualidade do rio neste ponto específico.

A coleta do mês de ago/09 teve a classificação média de trecho natural, com a média de pontos de 21. A maior e a menor somatória dos pontos são respectivamente 32 (ponto 5 – trecho natural) e 10 (ponto 6 –trecho alterado). Em setembro/2009 a pontuação média foi de 21, caracterizando o corpo hídrico como

natural, o trecho que apresentou a melhor qualidade foi o primeiro (30 pontos). Os pontos 4 e 6 tiveram a menor pontuação que foi de 16 pontos, caracterizando-os segmentos como alterados.

Na terceira coleta realizada em outubro/2009 o corpo hídrico foi caracterizado como natural devido a média de pontos 23, o ponto que apresentou a melhor qualidade ambiental foi o primeiro e o quinto ponto (30 pontos) e o ponto com a pior qualidade foi o sexto ponto, com o “score” total de 14, sendo este último identificado como trecho alterado. O mês de Novembro/2009 (quarta coleta) foi diagnosticado como ambiente natural, pois a pontuação média foi de 22,3. O ponto 6 apresentou o menor “score”, com 14 pontos e o maior foi 30 pontos (ponto de amostragem 5).

No mês de dezembro/2009 foi realizada a 5ª coleta, que teve a classificação média de ambiente natural com 22,3 pontos, sendo o segmento 5 com a maior pontuação (28 pontos – trechos naturais), os pontos que apresentaram a pior qualidade ambiental foram o ponto 4 e 6 (18 pontos – trechos alterados). Na sexta coleta (janeiro/2010) os maiores “scores” estavam presentes nos pontos 1 e 5 classificando o trecho como natural, os trechos que foram classificados como alterados (pontos 2 e 6). De forma geral o corpo hídrico foi classificado como natural (o “score” médio foi de 24), sendo os pontos classificados respectivamente como natural e alterado.

Na sétima coleta (fevereiro/2010) os pontos que apresentaram a melhor qualidade ambiental foram os pontos 1 e 5, em contrapartida o ponto 3 apresentou a menor pontuação (16 pontos), sendo classificados respectivamente como trecho natural e alterado de uma forma geral o mês de fevereiro/2010 teve pontuação de um ambiente natural, devido a média de pontos que foi 22. Em março/2010 foi a segunda pior pontuação média (20,3 pontos), o ponto 1 e 5 (24 pontos cada) que apresentaram a melhor somatória de pontos, sendo identificado como trecho natural, o trecho com a menor somatória foi o quarto que foi definido como alterado.

No mês de abril/2010 (9ª coleta) a pontuação média foi 22,3 caracterizando-o como ambiente natural, todos os pontos apresentaram a mesma condição sendo a pontuação máxima de 26 e a menor 20. .Na décima coleta (maio/2010) o ponto 1 apresentou a somatória de pontos 26, caracterizando o trecho como natural, o ponto que apresentou a menor soma de pontos foi os pontos 2 e 6 (20 pontos cada), a média de todos os “scores” foi de 24,3.

A 11ª coleta foi realizada no mês de junho/2010 a somatória média de pontos foi de 20,3 classificando o corpo hídrico como natural, os pontos que tiveram a melhor qualidade o primeiro e o quinto (28 pontos) e o ponto 4 apresentou a menor pontuação sendo considerado com um trecho impactado. Em julho de 2010 (12ª coleta) os pontos 1 e 5 apresentaram os maiores “scores” de 28 (trecho natural), o ponto 4 apresentou a menor pontuação (8 pontos) classificando-o como impactado, a pontuação média deste mês foi 19 que classificando o corpo hídrico como um ambiente alterado.

Dentre todas as coletas o ponto que apresentou a melhor qualidade do corpo hídrico foi o ponto 5 se localiza, dentro de uma plantação de cana-de-açúcar, contudo há uma distância entre a plantação e a margem do rio. O ponto que apresentou a pior qualidade ambiental foi o 6, localizado em uma área que tem muita influência antrópica.

Verificou-se que a segundo maior “score” foi no mês de janeiro/2010, mês que apresentou a maior pluviosidade e o mês de junho/2010, menor precipitação de todos os meses de coleta, teve a pontuação média de 20,3 e a menor soma de pontos, 8 para o ponto 4. As condições climáticas pode ser um fator que age de forma direta na qualidade visual do corpo hídrico.

Há outros fatores que podem influenciar de maneira direta no protocolo de avaliação rápida como a turbidez, o aumento do valor deste parâmetro pode ser causada por erosão das margens dos rios e áreas adjacentes, crescimento excessivo de algas, variações na vazão do rio, efluentes domésticos e industriais (USEPA, 1997 apud BARROS, 2008). O odor é outro parâmetro que deve-se considerar, pois um dos critérios para a boa qualidade da água, o mau odor provém uma complexa mistura de moléculas com enxofre, nitrogênio, fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos (BONNIN et al., 1993 apud SILVA CABRAL et al., 2003).

Com a finalidade de verificar as possíveis causas na variação dos “scores” de forma indireta, foi feito a correlação dos dados físico-químicos e concentração de metais. Verificou-se que a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e a condutividade (Figura 18 A e B) tiveram a maior influência no resultado do PAR.

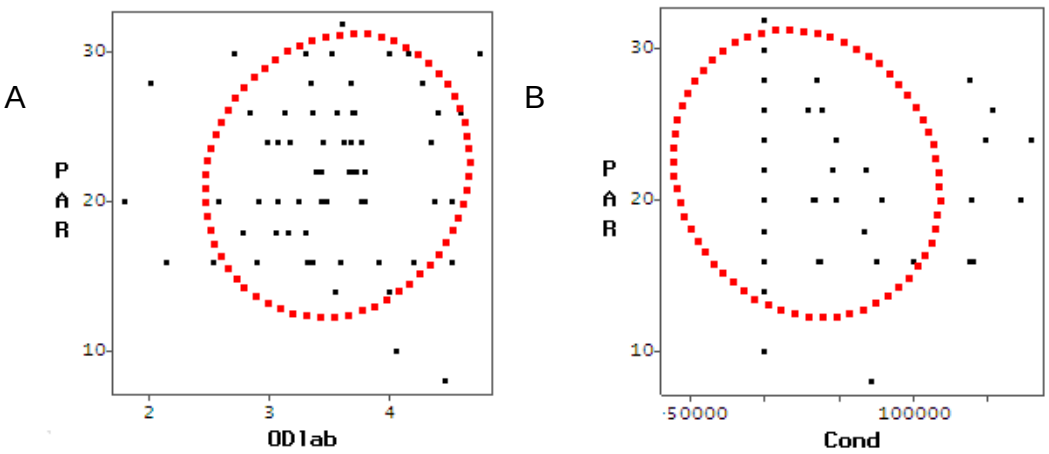

Figura 18 - Correlação do parâmetro OD (A) e Cond (B) com o PAR.

Os corpos d'água são normalmente pobres em oxigênio dissolvido devido a baixa solubilidade na água. A concentração de oxigênio na atmosfera, por exemplo, é 30 vezes mais concentrada que as concentrações que em corpos d'água (VON SPERLING, 1996). Fontes de oxigênio em um rio são a re-aeração (oxigênio que entra na água a partir da atmosfera), transporte dos tributários e efluentes e o processo biológico de fotossíntese. Entretanto qualquer ambiente pode aumentar o consumo de oxigênio causando mudanças significativas na concentração do oxigênio dissolvido nos corpos hídricos. A entrada de matéria orgânica em corpos d'água pode influenciar direta ou indiretamente no consumo do oxigênio dissolvido, isto ocorre devido à atividade dos decompositores durante o processo de estabilização da matéria orgânica Estes organismos usam o oxigênio disponível como fonte no processo de respiração.

A redução na concentração de oxigênio dissolvido é a pior conseqüência, da poluição por matéria orgânica. O impacto desta fonte de poluição afeta toda a comunidade biológica (SALLES et al., 2006).

As perdas de oxigênio mais importantes estão relacionadas com as reações químicas, devido a oxidação da matéria orgânica (MO), processos biológicos de respiração (SALLES et al., 2006), degradação de diversos compostos, degradação por via microbiana ocorrendo um aumento da demanda bioquímica de oxigênio ou por via química demanda química de oxigênio, podendo ocasionar um déficit na concentração do oxigênio dissolvido (SILVEIRA, 2004). Há outros fatores que influenciam na concentração do OD, como a eutrofização, pois a entrada de nutrientes (fósforo e nitrogênio) favorece o crescimento de produtores primários como fitoplâncton, quanto maior o seu crescimento, maior o consumo de oxigênio

dissolvido. Há diversos estudos que mostram que a hipoxia (baixa concentração de oxigênio dissolvido) pode causar danos a comunidade biológica, como peixes (MANDENJIAN et al., 2006), crustáceos (LONG et al., 2008), entre outros organismos.

A condutividade apresentou uma influência negativa no protocolo de avaliação rápida, ou seja, quanto menor este parâmetro maior os “scores”. Há diversas explicações para a alta concentração de íons, uma delas é a geologia da bacia e o regime das chuvas podem influenciar a composição iônica dos corpos d’água (BARROS, 2008) que é originado da dissolução ou intemperização das rochas e solos (AYRES; WESTCOT, 1991 apud BARROS, 2008).

O clima é um fator que deve ser considerado quando se trabalha com amostras naturais, pois trabalhos aplicados em regiões temperadas consideram somente as épocas de primavera e verão, para definirem as correlações entre os nutrientes e produtividade primária (LAMPARELLI, 2004). Há outros trabalhos que consideram apenas uma média anual das variáveis estudadas, incluindo os períodos de baixa temperatura, envolvendo o eventual congelamento de lagos (LAMPARELLI, 2004).

Contudo os índices e análises aplicadas em países de clima frio não são muitas vezes a realidade de estado de São Paulo, pois as nossas condições climáticas são diferentes.

Segundo Lamparelli (2004) no estado de São Paulo podem-se considerar dois períodos climáticos, de abril a setembro que tem em média pluviosidade mensais inferiores a 140 mm, enquanto que os demais meses podem chegar até 250mm. Os meses em que teve menor precipitação também são os meses com menor temperatura (LAMPARELLI, 2004)

No corpo hídrico objeto de estudo verificou-se que ocorre o mesmo, pois a partir do mês de outubro é possível verificar um aumento na precipitação e nos meses de dezembro e janeiro foi possível verificar as maiores precipitações, sendo esses meses quentes e apresentando temperaturas superiores aos meses em que a precipitação é baixa a menor precipitação está presente nos meses em maio e junho, conforme Figura 19.

Verifica-se que no mês de Janeiro (mês com a maior precipitação) foi o mês que apresentou o maior “score” médio de mês 24 pontos e a menor pontuação foi no mês de julho, sendo o segundo mês com a menor precipitação.

Os pontos de monitoramento da pluviosidade do rio Corumbataí estão localizados dentro da UNESP de Rio Claro e no bairro de Santa Terezinha – Piracicaba

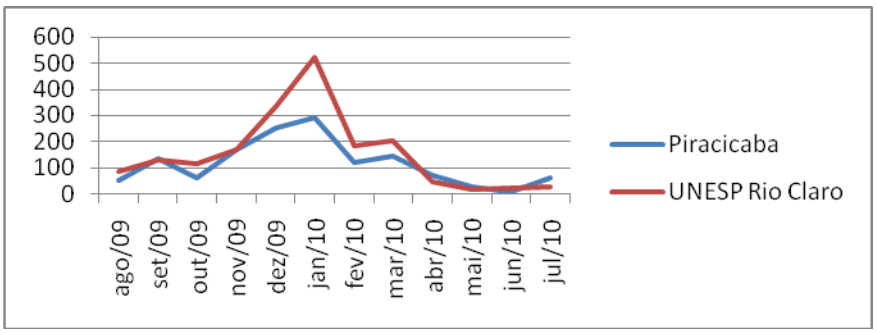

Figura 19 - Gráfico de pluviosidade do rio Corumbataí (Fonte: DAEE, 2011)

A análise de correlação entre os dados do protocolo e da toxicidade crônica mostra que este último dado não influência o protocolo de avaliação rápida nos testes de toxicidade, pois este avalia as condições visuais e olfativas do ambiente.

5.3 Carta- controle

A variabilidade de testes ecotoxicológicos depende da qualidade do organismo utilizado e das condições bióticas e abióticas mantida durante os experimentos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Há diversos fatores que podem influenciar na “saúde” dos organismos como idade, condições de cultivo, sensibilidade da espécie, estado imunológico entre outros (USEPA, 1992)

As concentrações utilizadas no teste de sensibilidade foram 1; 1,3; 1,6; 2,2 e 2,5 g L^{-1}. Conforme a Figura 20 observa-se que foi estabelecido uma carta com a finalidade de verificar a saúde dos organismos utilizado nos testes a faixa de sensibilidade dos organismos foi 1,36-2,12, a média foi de 1,74, o desvio padrão 0,19 e o coeficiente de variação foi de aproximadamente 11%. O coeficiente de variação calculado para esta carta controle ficou próximo do coeficiente já estabelecido para o mesmo organismo (ROSA, 2008).

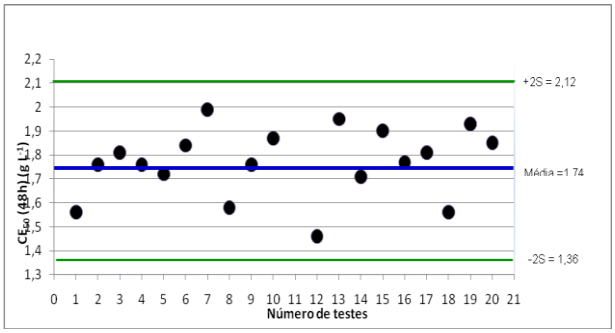

Figura 20 - Sensibilidade do organismo *Ceriodaphnia silvestrii* ao cloreto de sódio

5.4 Avaliação dos resultados dos testes crônicos

Um dos parâmetros exigidos pelos órgãos fiscalizadores são bioensaios crônicos, testes de longa duração, agudos, testes de curta duração (CONAMA, 2005). Os testes de toxicidade crônica podem fornecer três respostas distintas, tóxicas, não tóxicas ou toxicidade aguda

Vários estudos de monitoramento no rio Corumbataí foram realizados, cuja finalidade foi melhorar e sugerir ações de recuperação do corpo hídrico. Os dados disponíveis em literatura sobre testes de toxicidade são para cladóceros, algas, vegetais, insetos e cnidário, tendo como representes *Daphnia similis, Daphnia magna, Pseudokirchneriella subcapitata, Allium ceppa, Lactuca sativa* e *Hydra attenuatta*. Contudo atualmente não há dados para efeito a médio e longo prazo em *Ceriodaphnia sp*,os dados disponíveis de testes de toxicidade crônica em cladóceros são para os organismos *Daphnia similis* e *Daphnia magna*, com o tempo de teste de 8 dias (JARDIM, 2004; SANTOS, 2008)

Dentre as amostras analisadas o mês de Fevereiro/2010 (Figura 21), em especial os pontos 4 e 5 apresentaram a menor média de neonatas, o ponto que teve a maior reprodução foi o ponto 1 e também foi o mês que apresentou maior CV, que foi de aproximadamente 90%, Tabela 17.

No último mês de coleta o ponto 1 apresentou a média de 0,5 organismo jovem, sendo a menor média, o mês de julho foi o segundo com maior CV que foi de 54,40%, conforme a Tabela16. O mês de maio apresentou o menor coeficiente de variação (6,90%) e os pontos que apresentaram a maior reprodução foram 5 e 6 e a menor foi o ponto 3.

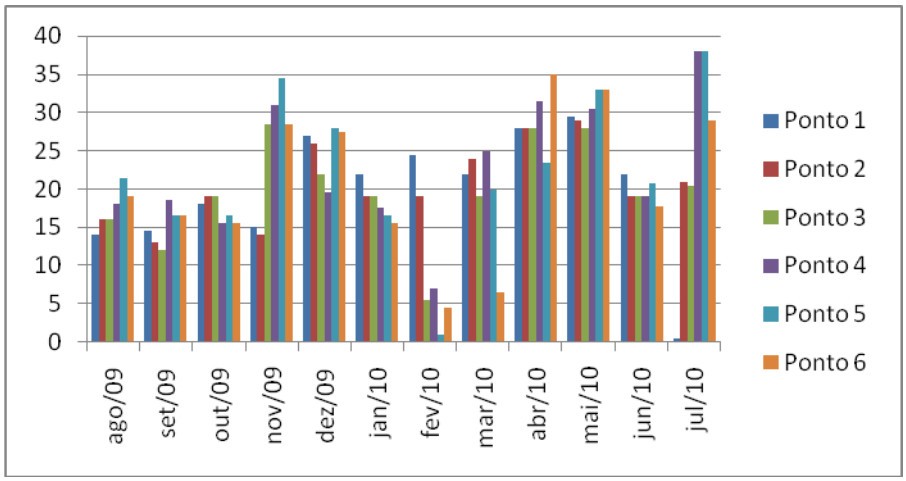

Figura 21 - Média de neonatas

O ponto 6 apresentou o maior coeficiente de variação 47,88%, o ponto que teve a menor variação foi o ponto 2 o CV foi de 25,32%, Tabela 16.

Em termos de número de neonatos o ponto que resultou na maior média de reprodução foi o ponto 4, seguido pelo ponto 5 (Tabela 17). O CV do ponto 5 foi maior do que o CV do ponto 4. Os pontos que resultaram em menor reprodução foram os pontos 1 e 3 (Tabela 16), a variação no ponto 1 foi superior ao ponto 3.

Tabela 17 - Média da neonatas

Ponto	Ago/09	Set/09	Out/09	Nov/09	Dez/09	Jan/10	Fev/10	Mar/10	Abr/10	Mai/10	Jun/10	Jul/10	Média	DP	CV (%)
1	14	14,5	18	15	27	22	24,5	22	28	29,5	22	0,5	19,75	8,03	40,69
2	16	13	19	14	26	19	19	24	28	29	22	21	20,58	5,21	25,32
3	16	12	19	28,5	22	19	5,5	19	28	28	19	20,5	19,70	6,73	34,13
4	18	18,5	15,5	31	19,5	17,5	7	25	31,5	30,5	19	38	22,58	8,71	38,60
5	21,5	16,5	16,5	34,5	28	16,5	1	20	23,5	33	20,75	38	22,50	10,03	44,61
6	19	16,5	15,5	28,5	27,5	15,5	4,5	6,5	35	33	17,75	29	20,70	9,90	47,88
Média	17,42	15,17	17,25	25,25	25	18,25	10,25	19,42	29	30,50	19,58	24,5	-	-	-
DP	2,65	2,44	1,63	8,62	3,44	2,29	9,28	6,73	3,88	2,10	1,52	14,06	-	-	-
CV(%)	15,24	16,10	9,48	34,13	13,80	12,58	90,61	34,64	13,40	6,90	7,77	57,40	-	-	-

Legenda DP (Desvio Padrão); CV (Coeficiente de Variação)

A variação do número de neonatas (Tabela 17) por ponto pode ser uma conseqüência da presença de metais em forma de mistura, pois quando há apenas um metal em meio aquoso a sua toxicidade é diferente de quando há outros compostos/elementos metálicos. Segundo Cooper et al. (2009) os elementos chumbo, cobre e zinco, quando presentes na forma de mistura em concentrações inferiores ao permitido pela legislação americana e australiana, causam toxicidade superior de cada elemento isolado

Segundo Werner et al. (2000), os pesticidas organofosforados, carbamatos, piretroides, podem influenciar na toxicidade crônica de uma amostra complexa, como exemplo amostras provenientes de corpos hídricos. HUNT et al. (2006) mostram que a influência dos pesticidas em uma amostra ambiental é significativa, sendo essa outra possibilidade para a toxicidade das amostras

Outra causa para a baixa reprodução dos organismos é a realocação de energia. Este mecanismo natural que os organismos aquáticos usam, permite que os mesmos transfiram a energia que seria utilizada na reprodução, para a desintoxicação, assim permitindo a sobrevivência do adulto e a da espécie (LYNCH, 1980).

A variabilidade na reprodução dos organismos testes foi verificada em outros estudos. No estudo realizado por Jardim (2004) observa-se que para *Daphnia magna,* a coleta realizada no mês maio/2003, apresentou imobilidade somente para o ponto “Analândia Jusante”, quanto para os demais pontos houve indícios de toxicidade, a amostra datada em novembro/2003 apresentou indícios de toxicidade. Também foi realizado testes de toxicidade aguda com o organismo *Daphnia similis* no mesmo período (2003-2004) para coleta do mês de novembro, da estação Piracicaba, houve imobilidade em 40%. Os testes de toxicidade crônica não apresentaram indícios de toxicidade para a *Daphnia magna*, contudo houve imobilidade de 10% nos pontos de amostragem “Analândia Montante”, “Analândia Jusante” e “Corumbataí Montante”. O mesmo teste foi também realizado para o organismo *Daphnia similis*, o qual apresentou resultados de indícios de toxicidade nos pontos “Corumbataí Montante” e toxicidade nos pontos “Analândia Jusante”, “Corumbataí Jusante” e “Piracicaba”.

Em outro estudo na bacia do rio Corumbataí realizado no período de novembro de 2004 a setembro de 2006, para *D. magna* o ponto localizado a jusante da cidade de Analândia apresentou indício de toxicidade em 3 das 8 coletas. Os

testes de toxicidade crônica realizados no mesmo período mostraram uma significativa redução da fecundidade das fêmeas expostas às amostras testadas. As amostras provenientes da cidade de Rio Claro (jusante) e Piracicaba (próximo da foz) foram as que mais causaram efeitos deletérios (SANTOS, 2008).

Com a finalidade de verificar quais dentre os parâmetros analisados teve a maior influência na toxicidade foi utilizado análise de correlação, no programa de estatística SAS, as correlações foram positivas para os três parâmetros. físico-químicos pH, oxigênio dissolvido e condutividade, conforme Figura 22.

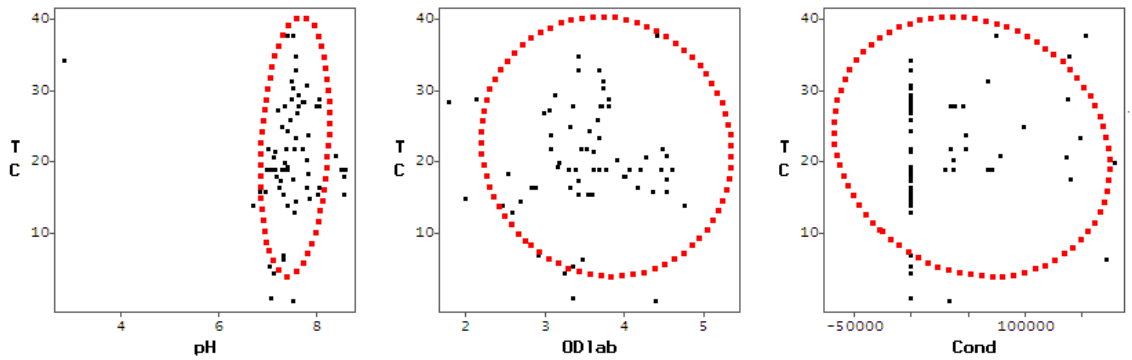

Figura 22 - Correlação entre a toxicidade crônica (TC) e os parâmetros pH

Segundo Weber e Pirrow, (2008) que verificou as respostas fisiológicas do organismo *Daphnia pulex*, como batimento cardíaco, taxa de ventilação e consumo de oxigênio A taxa de batimento cardíaco foi analisada na reação que ocorre do fluído que passa pelo coração, verificou-se que para os resultados obtidos para os valores de pHs abaixo de 6, ocorreu o aumento de 20% (taxa cardíaca), 14% (taxa de ventilação), 38% (consumo de oxigênio), possivelmente ocorreu para a manutenção das funções vitais dos organismos. Pois houve a produção do ácido lático, pelo baixo fluxo de H^+ ao aumento médio do fluído do coração do gradiente H^+ (WEBER; PIRROW, 2008) Para o valor de pH em torno de 5,5 não ocorreu mudança significativa no consumo de oxigênio e nem na produção de CO_2 (WEBER; PIRROW, 2008).

O estudo utilizado como referência para explicar os resultados apresentados, mostra que o pH também influência na reprodução, no valor de pH 5,5 o número de ovos foi 1,2 $\pm$ 0.6, para o tratamento de pH 6 o número de ovos foi de 9,1 $\pm$ 0.6 e para o pH 7,8 o número de ovos foi de 7,8 $\pm$ 1.0. (WEBER; PIRROW, 2008)

Para o organismo *Ceriodaphnia silvestrii,* que submetido ao pH 8,5 durante 48 horas não sofreram efeitos deletérios, entretanto quando foram submetidos ao teste crônico, sendo este de duração de 8 dias, durante a execução do teste pode-se verificar que os organismos sofreram efeitos conseqüentes da elevação do pH, após 4 dias de exposição (INAFUKU et al*.,* 2009).

Lloyd (1961) verificou a influência do OD sobre a toxicidade aguda de zinco, cobre, chumbo e fenóis, quando o oxigênio dissolvido está presente em baixas concentrações aumenta significativamente o efeito tóxico dos metais. Ferreira et al. (2010) observou que as baixas concentrações de oxigênio causa um efeito sinérgico na toxicidade do níquel.

Através de análises estatísticas verifica-se que a condutividade está correlacionada com a presença de alguns metais como Fe, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn. Esses metais estão presentes no solo e em efluentes domésticos e/ou industriais. Há estudos em corpos hídricos que usam a condutividade elétrica como indicador de qualidade, pois os locais que apresentaram os valores mais baixos eram visualmente áreas com pouca interferência antrópica e água límpidas, os locais que tiveram os maiores valores de condutividade estavam localizados próximos aos distritos, recebendo grande quantidade de carga de poluente (GUIMARÃES- SILVA et al*,* 2007 apud BARROS, 2008).

Através de análises estatísticas foi possível verificar a influência que os metais podem ter sobre a toxicidade. Independente do metal (Ti, Ni ou Zn) observa-se que quanto menor a concentração do elemento maior o número médio de neonatas, pois as correlações dos metais foram negativas.

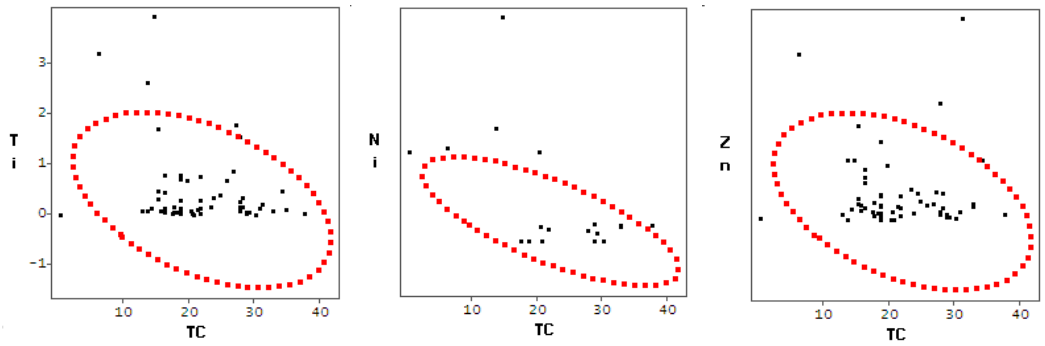

Figura 23 - Correlação dos metais Ti, Ni e Zn e da toxicidade crônica (TC)

O titânio é usado em aviões, navios, por ser resistente a corrosão. Este elemento é normalmente testado na forma de óxido para o organismo *Daphnia magna* o CL_{50} é 0, 016 mg mL^{-1}(GARCÍA, 2011). Outros estudos realizados também com *Daphnia magna* verificaram que nas concentrações 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} a imobilidade foi respectivamente 10 e 20% em ensaio agudo. A concentração de 0,1 mg L^{-1} causa inibição na reprodução dos organismos (ZHU et al., 2010), os valores de Ti detectado. Em alguns meses de coleta a concentração do Ti detectada foi superior a 0,1mg L^{-1}.

O níquel é conhecido pela sua propriedade de bloquear o cálcio, através da concentração intracelular (LEE et al., 1999; ZAMPONI et al.,1996), por ser um forte oxidante que aumenta os níveis de radicais livres nas células (VALKO et al., 2005). Segundo Ferreira et al, 2010 a CL_{50}(48h) foi de 7,36 mg L^{-1} e a concentração que afeta 50% da população em 24 h é 2,41 mg L^{-1}, outros estudos mostram que a toxicidade do níquel para *Daphnia magna* CL_{50} (48h) 7,5 mg L^{-1} de Ni (WONG 1992 apud FERREIRA, 2010). Os valores de Ni detectados no rio Corumbataí foram inferiores aos valores que causam toxidade ao organismo teste *Daphnia magna.*

O elemento Zn é um elemento essencial para todos os organismos vivos, efeito de toxicidade pode ocorrer durante a exposição mediante elevadas concentrações (EISLER, 1993). Em estudos realizados com este elemento verifica-se que em concentrações até 80μg L^{-1} os organismos testados (*Daphnia magna*) apresentaram-se melhor do que o controle. No rio Corumbataí as concentrações encontradas do elemento foram inferiores a 80μg L^{-1} (MUYSSEN et al., 2006),

5.5 Avaliação da toxicidade aguda (herbicidas)

A toxicidade aguda demonstra a ocorrência de efeito adverso num curto período de tempo, de acordo com procedimentos protocolares. Geralmente trata-se da administração de uma única dose (ou concentrações x tempo nos estudos de ecotoxicidade) ou exposições múltiplas em 24 horas. Esses estudos freqüentemente envolvem a determinação de uma dose letal média (CE50 – concentração efetiva que causa efeito agudo a 50% dos organismos) (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Foram realizados testes de toxicidade aguda com dois herbicidas ametrina e glifosato, ambos são usados na cultura de cana-de-açúcar. Esses herbicidas já foram testados pela United States Environmental Protect Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA), os herbicidas foram testados em diversos organismos. Para a ametrina a concentração encontrada que causa imobilidade de 50% da população foi de 28 mg L^{-1} (USEPA, 2005) e para o glifosato foi de 676 mg L^{-1} em teste de fluxo contínuo para *Daphnia magna* (MONSANTO, 2008) .

A porcentagem de organismos imóveis aumentou proporcionalmente com as concentrações de ametrina testadas, como mostra a Figura 24. Para o organismo *Ceriodaphnia silvestrii* a CE_{50} (48h) foi de 0,50mg L^{-1}. Através do teste de toxicidade foi possível verificar que os parâmetros (pH, oxigênio dissolvido e condutividade) não tiveram influência significativa, pois a imobilidade dos organismos aumentou proporcionalmente com a concentração do produto

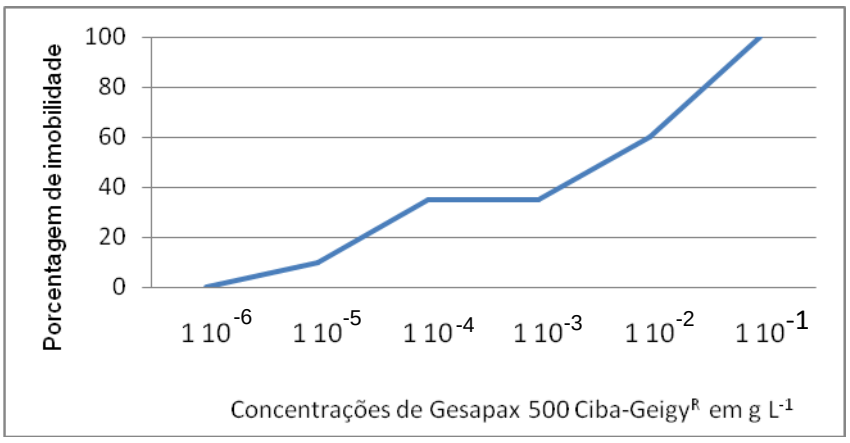

Figura 24 - Porcentagem da imobilidade dos organismos para ametrina (Gesapax 500 Ciba-Geigy^{R})

Os parâmetros físico químicos observados neste estudo foram condutividade, pH e concentração de oxigênio dissolvido (Tabela 18). As variações entre os parâmetros avaliados não foram expressivos, pois os desvios padrões (DP) foram 3,15; 0,11 e 0,42 respectivamente condutividade, pH e oxigênio dissolvido, conforme Tabela 18

Tabela 18 - Dados físico-químicos monitorados no teste da ametrina comercial (Gesapax 500 Ciba-Geigy^{R}) com *Ceriodaphnia silvestrii.*

Concentração (g L^{-1})	Condutividade ($\mu S/cm^2$)	pH	Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1})
$1,10^{-6}$	114,80	6,35	6,30
$1,10^{-5}$	107,40	6,37	6,33
$1,10^{-4}$	114,80	6,43	6,60
$1,10-^{3}$	113,40	6,43	6,00
$1,10^{-2}$	112,30	6,44	5,98
$1,10^{-1}$	116,40	6,16	7,10
Média	113,18	6,36	6,38
Desvio padrão (DP)	3,15	0,11	0,42
Coeficiente de variação (%)	2,78	1,73	6,58

Na literatura não foi encontrado a toxicidade isolada dos herbicidas comerciais cujo princípio ativo seja ametrina. Estudos realizados pela Agência Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental USEPA, 2005), mostraram que a CE_{50} (48h) para o organismo *Daphnia magna* foi 28 mg L^{-1} e a razão toxicidade aguda e crônica (ACR) foi de 116,7.

O mesmo princípio ativo foi testado em outros organismos não alvo como, trutas a CE_{50} (96h) foi 3,6 mg L^{-1}, *Pseudokirchneriella subcapitata* CE_{50} foi 3,67 μg L^{-1}, *Lemna perpussila* EC_{50} foi 10 mg $L^{-1,}$ sendo considerado altamente tóxica (USEPA, 2005).

Para o herbicida glifosato encontram-se diversos dados sobre a toxicidade do produto isoladamente, contudo não há dados para organismos autóctones como a *Ceriodaphnia silvestrii*. A CE_{50} para este organismo foi de 4,5 mg L^{-1} de i.a, a porcentagem de inibição dos organismos testados aumentaram de acordo com a concentração testada (Figura 25).

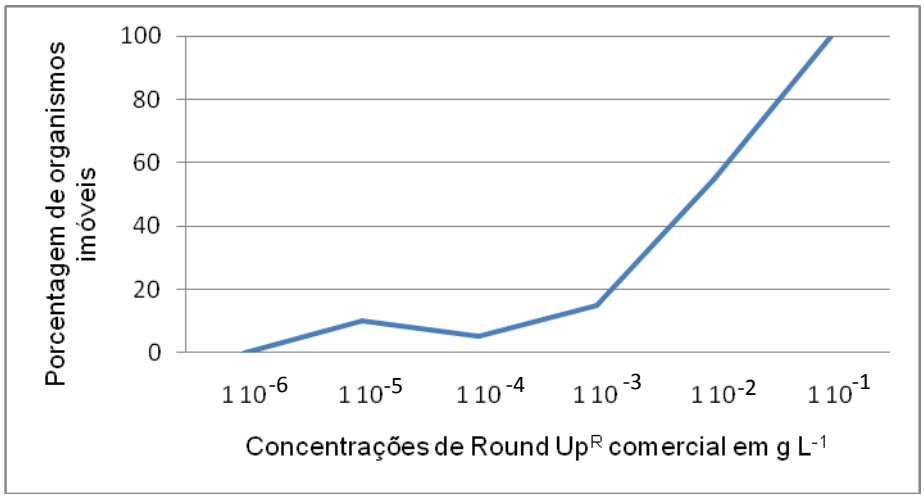

Figura 25 - Porcentagem de organismos imóveis por concentração de glifosato comercial (Round Up^{R})

Os dados físico-químicos monitorados para o glifosato (Tabela 19) foram os mesmos monitorados para ametrina. Os DPs encontrados para o glifosato foram 12,17; 0,52 e 0,46, sendo respectivamente condutividade, pH e oxigênio dissolvido. Diferentemente da ametrina, a condutividade teve aumento significativo nas concentrações $1{\cdot}10^{-2}$ e $1{\cdot}10^{-1}$. O mesmo não ocorreu para os demais parâmetros. Uma das explicações para o aumento conjunto da concentração e da condutividade seria a presença do sal glifosato em herbicidas comerciais, uma vez que o parâmetro condutividade avalia a quantidade de sais na água.

Tabela 19 - Dados físico-químicos monitorados no teste do glifosato comercial com *Ceriodaphnia silvestrii.*

Concentração (g L^{-1})	Condutividade ($\mu S/cm^2$)	pH	Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1})
$1,10^{-6}$	164,6	6,20	6,32
$1,10^{-5}$	165,5	6,15	6,34
$1,10^{-4}$	166,7	6,30	6,64
$1,10-^{3}$	168,1	6,19	5,90
$1,10^{-2}$	171,5	6,13	5,92
$1,10^{-1}$	196,5	5,19	7,11
Média	172,15	6,02	6,37
Desvio padrão (DP)	12,17	0,52	0,46
Coeficiência de variação (%)	7,07	8,64	7,22

A toxicidade dos pesticidas comerciais pode variar devido aos adjuvantes utilizados para facilitar a aplicação em campo. Segundo a USEPA (1993), a toxicidade de um dos surfactantes utilizados em herbicidas comerciais cujo princípio ativo seja o glifosato pode ser superior a 1000 mg L^{-1} para *Daphnia magna*. Enquanto que a toxicidade para os demais componentes presentes em herbicidas glifosato em *Ceriodaphnia dubia* como: ácido de glifosato a CE_{50} (48h) foi 147 mg L^{-1}(equivalente ácido), sal de glifosato a CE_{50} (48h) foi 415 mg L^{-1}(equivalente ácido), glifosato comercial o EC_{50} calculado foi 5,39 mg L^{-1} (TSUI, CHU, 2003).

6. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos conclui-se que:

- Os metais variaram temporalmente e espacialmente ao longo dos 12 meses de coleta, os elementos K, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu e Zn, seguem a mesma tendência do Fe;
- A variação na reprodução dos organismos *Ceriodaphnia silvestrii* foi influenciada pelas amostras do rio Corumbataí;
- O protocolo de avaliação rápida é diretamente influenciado pelas condições climáticas, visuais e olfativas do ambiente.
- O protocolo de avaliação rápida e os ensaios de toxicidade se complementam.
- O herbicida ametrina foi nove vezes mais tóxico do que o glifosato para *Ceriodaphnia silvestrii*

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- É necessário continuar avaliando a qualidade ambiental do rio Corumbataí, devido a sua importância no abastecimento das cidades da região de Piracicaba;

- É necessário realizar mais estudos para verificar qual é a influência dos adjuvantes na toxicidade dos herbicidas, como mostraram estudos anteriores e quão sensível são os organismos nativos

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminosscilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AMARANTE JUNIOR, O.P.; DOS SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. Glifosato: propriedades, toxicidade, uso e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS AMBIENTAL. **NBR 13373**. Norma técnica: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* ssp (Crustácea – Cladocera). Rio de Janeiro, 2003a. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS AMBIENTAL. **NBR 12713**. Norma técnica: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com *Daphnia* ssp (Crustácea – Cladocera). Rio de Janeiro, 2003b. 13 p.

AVERY, S.V. Metal toxicity in yeast and the role in oxidative stress. **Advances in Applied Microbiology**, New York, v. 49, p. 111–142, 2001.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003.

BALLESTER, M.V.R. Projeto Piracena: Estudos na Bacia do rio Corumbataí. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 1997, Piracicaba. **Recuperação florestal e desenvolvimento sustentável na bacia do Corumbataí**. Piracicaba: SEDEMA, 1997. p. 15-17.

BARROS, F.M. **Dinâmica do nitrogênio e do fósforo e estado trófico nas águas do rio Turvo Sujo**. 2008. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

BONOTTO, D.M.; LIMA, J.L.N. Hydrochemistry and weathering rates on Corumbataí River basin, São Paulo State, Brazil. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 383, p. 291-306, 2010.

BORRELY, S.I.; TORNIERI, PH.; SAMPA, M.H. de O. Avaliação da toxicidade aguda em efluentes industriais, afluentes e efluentes de estação de tratamento de tratamento de esgoto. In: ESPÍNDOLA, E.L.; BOTTA-PASCHIAL, C.M.R.; ROCHA, O.; BOHER, M.B.C.; OLIVEIRA-NETO, A.L. **Ecotoxiologia**. Perspectivas para o Século XXI. São Carlos: RiMa, 2000. p. 395-406.

BRÜGMANN, L. Metals in sediments and suspended matter of the river Elbe. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 159, p. 53-65, 1995.

BRUGNARO, C. **Valor atribuído pela população às matas ciliares da bacia do rio Corumbataí, SP**. 2000. 146 f. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

BUSS, D.F.; BAPTISTA, D.F.; NESSIMIAN, J.L. Bases conceituais para a aplicação de biomonitoramento em programas de avaliação da qualidade da água de rios. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 465-473, 2003.

CABRAL, M.F.; SOUZA, ALVES, C.R; MACHADO, S.A.S.; Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, Marília, v. 28, n. 2, p. 41-47, 2003.

CALLISTO, M.; FERREIRA, W.R.; MORENO, P.; GOULART, M.; PETRUCIO, M. Aplicação de um Protocolo de Avaliação Rápida da Diversidade de Habitats em Atividades de Ensino e Pesquisa (MG-RJ). **Acta Limnológica Brasiliensia**, São Carlos, v. 14, p. 91-97, 2002.

CALLISTO, M.; GONÇALVES JUNIOR, J.F.; MORENO, P. **Invertebrados aquáticos como bioindicadores**. Disponível em: http://web.cena.usp.br/apostilas/Valdemar/invertaquaticos%2019.10.2010.pdf. Acesso em: 27 out. 2010.

CARVALHO, R.C.; MAGRINI, A. Conflicts over water resource management in Brazil: a case study of inter-basin transfer. **Water Resources Management**, Dordrecht, v. 20, p. 193-213, 2006.

CELLA, A.L. **Ecotoxicologia do agrotóxico Fipronil em pacu (*Piaractus mesopotamicus* Holmerg) e paulistinha (*Danio rerio*) e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí**. 2009. 92 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; BRANCO, E.F.; COELHO, J.V.G.; BRITVA, M.; GIMENEZ FILHO, B. **Controle de plantas daninhas em *Pinus taeda* através do herbicida Imazapyr**. Piracicaba: IPEF, 1998. 13 p. (Circular Técnica IPEF, 187).

COATI, A.P. **Envolvimento de jovens em processos grupais de educação ambiental**: um estudo de caso. 2006. 134 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

COIMBRA, R.C. Monitoramento da qualidade da água. In: PORTO, R.L. (Org.). **Hidrologia ambiental**. São Paulo: EDUSP; Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991. p. 391-411. (Coleção ABRH de Recursos Hídricos, 3).

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes

ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

COPPER, N.L.; BIDWELL, J.R.; KUMAR, A. Toxicity of copper, lead and zinc mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia carinata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 72, p. 1523-1528, 2009.

COSTA, E.A.D.; MATALLO, M.B.; ALMEIDA, J.E.M.; LOUREIRO, E.S.; SANO, A.H. Efeito de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar no desenvolvimento *in vitro* do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) Sorokin. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 14, p. 19-24, 2004.

COUTINHO, C.F.B.; TANIMOTO, S.T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G.S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R.B.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 65-72, 2005.

CUDE, C. Oregon Water Quality Index: a tool for evaluating water quality management effectiveness. **Journal of the American Water Resources Association,** Middleburg, VA, v. 37, n. 1, p. 125-137, 2001.

DA SILVA, J.; HEUSER, V.; ANDRADE, V. Biomonitoramento ambiental. In: DA SILVA, J.; ERDTMANN, B.; HENRIQUES, J.A.P. **Genética toxicológica**. Porto Alegre: Alcance, 2003. p. 167-178.

Eisler, R. **Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates**: a synoptic review. Washington, DC: U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, 1993. (Contaminant Hazard Reviews Report, 26).

EMPRABA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos., 2006. 305 p.

FEIO, M.J.; NORRIS, R.H.; GRAÇA, M.A.S.; NICHOLS, S. Water quality assessment of Portuguese streams: regional or national predictive models? **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 9, p. 791-806, 2009.

FERREIRA, A.L.; SERRA, P.; SOARES, A.M.V.M.; LOUREIRO, S. The Influence of Natural Stressors on the Toxicity of Nickel to *Daphnia magna*. **Environmental Science and Pollution Research International**, Landsberg, v. 17, p. 1217-1229, 2010.

GARCÍA, A.; ESPINOSA, R.; DELGADO, L.; CASALS, E.; GONZÁLEZ, E.; PUNTES, V.; BARATA, C.; FONT, X.; SÁNCHEZ, A. Acute toxicity of cerium oxide, titanium oxide and iron oxide nanoparticles using standardized tests. **Desalination**, Amsterdam, v. 269, 136-141p, 2011.

GOES, R.C. **Toxicologia industrial**: Um guia prático para prevenção e primeiros socorros. Rio de Janeiro: Livraria e Editora Revinter, 1998. 250 p.

HERING, D.; BORJA, Q.; CARSTENSEN, J.; CARVALHO, L.; ELLIOTT, M.; FELD, C.K.; HEISKANEN, A.; JOHNSON, R.K.; MOE, J.; PONT, D.; SOLHEIM, Q.L.; BUND, W.V. The european water framework directive at the age of 10: a critical review of the achievements with recommendations for the future. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, p. 4007-4019, 2010.

HERNGREN, L.; GOOENTILLEKE, A.; QYOKO, G.A. Understanding heavy metal and suspend solids relationships in urban storm water using simulated rainfall. **Journal of Environmental Management,** New York, v. 76, p. 149-158, 2005.

HU, B.; HU, B.; WAN, J.; NIE, H.; ZHAI, C. Safe river water: a ubiquitous and collaborative water quality monitoring solution. **Pervasive and Mobile Computing,** Amsterdam, v. 5, p. 419-431, 2009.

HUNT, J.W.; ANDERSON, B.S.; PHILLIPS, B.M.; TJEERDEMA, R.S.; RICHARD, N.; CONNOR, V.; WORCESTER, K.; ANGELO, M.; BERN, A.; FULFROST, B.; MULVANEY, D. Spatial relationships between water quality and pesticide application rates in agricultural watersheds. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 121, p. 245-262, 2006.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Qualidade ambiental. Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/qualidadeambiental/conqual/controle.htm. Acesso em: 10 dez. 2010.

INAFUKU, M.M.; REGANHAN-CONEGLIAN, C.M.; CALOTO-OLIVEIRA, A.; DE-ALMEIDA, G.; MARANHO, L.A.; TORNISIELO, V.L. Teste de sensibilidade com os organismos *Ceriodaphnia silvestrii* e *Daphnia similis* em diferentes pHs. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE LIMNOLOGIA, 12., 2009, Gramado, RS. **Anais...** Gramado, RS: SBL, 2009. 1 CD-ROM.

INSTITUTO DE PESQUISA E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano Diretor**: Conservação dos Recursos Hídricos por Meio da Recuperação e da Conservação da Cobertura Florestal da Bacia do Rio Corumbataí. Piracicaba: IPEF; ESALQ; SEMAE, 2001. 301 p.

JACOMINI, A.E. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves limnicos *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula fluminea* (Müller, 1774)**. 2002. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

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

JAVORONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. Comportamento dos herbicidas Atrazina e Alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de–açúcar. **Química Nova,** São Paulo, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

LAMPARELLI, M.C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo**: avaliação dos métodos de monitoramento. 2004. 238 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LEE, J.H.; GOMORA, J.C.; CRIBBS, L.L.; PEREZ-REYES, E. Nickel block of three cloned T-type calcium channels: low concentrations selectively block alpha 1H. **Biophysical Journal**, St. Louis, v. 77, p. 3034–3042, 1999.

LINO, L.C.B. **Bioindicadores de qualidade ambiental encontrados no rio Meia Ponte – GO**. 2003. 46 p. Monografia (Especialista em Educação Ambiental) – Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2003.

LLOYDM, R. Effect of dissolved oxygen concentrations on the toxicity of several poisons to rainbow trout (*Salmo gairdnerii* Richardson). **Journal of Experimental Biology**, Cambridge, v. 38, p. 227-455, 1961.

LONG, W.C; BRYLAWSKI, B.J; SEITZ, R.D. Behavioral effects of low dissolved on the bivalve *Macoma balthica*, **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 259, n. 1, p. 34-39, 2008.

LYNCH, M. The evolution of cladoceran life histories. **Quarterly Review**, London, v. 55, n. 1, p. 23-42, 1980.

MAHER, W.A.; NORRIS, R.H. Water Quality Assessment Program in Australia deciding what to measure, and how and where to use bioindicators. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 14, p. 115-130, 1989.

MADENJIAN, C.P. Predicting night time dissolved oxygen loss in prawn ponds of Hawaii: Part I. Evaluation of traditional of traditional methods. **Aquacultural Engineering**, London, v. 6, p. 191-208, 1987.

MARANHO, L.A.; NIEWEGLOWSKI, A.M.A. Influência da dureza da água no estudo da reprodução de *Daphnia magna*. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 5, n. 5, p. 33-52, 1995.

MIRANDA, V.F. de. **Avaliação da toxicidade de líquidos percolados gerados no Aterro Controlado de Pau Queimado (Município de Piracicaba, SP) para organismos aquáticos**. 2005. 154 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2005.

MONSANTO EUROPE S.A. **Ficha de Dados de Segurança** – Produto Comercial. Versão 4.2. Antwerp, Belgium, 2008. 8 p. Disponível em: http://lscgw.monsanto.com/esh/msdslib.nsf/ID/FEAC0D441169D00486256B1200519A5B/$FILE/Spasor-6813pt-pt.pdf.

MORAES, L.M.B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. 2004. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MUYSSEN, B.T.A.; DE SCHAMPHELAERE, K.A.C.; JANSSEN, C.R. Mechanisms of chronic waternorne zn toxicity in *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 77, p. 393-401, 2006.

NASCIMENTO, L.A. do. **Da revolução verde á transgenia**: ruptura e continuidade de paradigmas tecnológicos. Curitiba: UFPR, Departamento de Economia, 2003. 5 p. Projeto de Iniciação Científica. Disponível em: http://www.pet-economia.ufpr.br/banco_de_arquivos/00017_relatorio_evinci_leide.pdf.

NGUYEN, H.L.; LEERMAKERS, M.; OSÁN, J.; TÖRÖK, S.; BAEYENS, W. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 340, p. 213-230, 2005.

NHEEDHAM, L.L. Introduction to biomonitoring. **Journal of Chemical Health & Safety**, Amsterdam, v. 15, n. 6, p. 5-7, 2008.

NOGUEIROL, R.C. Extração seqüencial e especiação de metais pesados, e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn. 2008. 123 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

NOLASCO, A.M. Síntese dos trabalhos apresentados no II Seminário sobre Recuperação Florestal e Desenvolvimento Sustentável da bacia do Corumbataí. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 1997, Piracicaba. **Recuperação florestal e desenvolvimento sustentável na bacia do Corumbataí**. Piracicaba: SEDEMA, 1997. p. 56-59.

NUNES, D.C.L.; FONSECA, A.L. Avaliação da eficiência da ETE (Estação de tratamento de efluente) da indústria Mahlet/Itajubá utilizando bioensaios de toxicidade aguda com microcrusatáceos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 7., 2002, Vitória, ES. **Livro de resumos...** Vitória, ES: UFES, 2002. p. 163.

OLIVEIRA NETO, A.L. **Toxicidade de alguns metais pesados (Cd, Cr e Pb) em organismos planctônicos lacustres de região subtropical**. 2000. 91 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo**: Quadrícula de São Carlos. II. Memorial descritivo. Campinas: Instituto Agronômico, 1984. 118 p.

OUYANG, Y.; NKEDI-KIZZA, P.; WU, Q.T.; SHINDE, D.;HUANG, C.H. Assessment of seasonal variations in surface water quality. **Water Research**, Oxford, v. 40, p. 3800-3810, 2006.

PASCHOAL, C.M.R.B. **Avaliação ecotoxicológica de sedimento em reservatórios da bacia do rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do Estudo de AIT – Avaliação da Toxicidade**. 2002. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências da

Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2002.

PIEDRAS, S.R.N.; BARGER, A.; MORAES, P.R.R.; ISOLDI, L.A.; FERREIRA, O.G.L.; HEEMANN, C. Zoobenthics as indicators of the water quality in the Santa Bárbara Dam, Pelotas, RS, Brazil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 494-500, 2006.

PINTO, G.M.F. **Determinação de resíduos de herbicidas em águas utilizando extração em fase sólida seguida de separação cromatográfica líquida de alta eficiência**. 1999. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PINTO, E.; SIGAUD-KUTNER, T.C.S.; LEITAO, M.A.S.; OKAMOTO, O.K.; MORSE, D.; COLEPICOLO, P. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. **Journal of Phycology**, Malden, v. 39, p. 1008–1018, 2003.

POSTEL, S.L.; DAILY, G.C.; EHRLICH, P.R. Human appropriation of renewable fresh water. **Science**, Washington, DC, v. 271, p. 785-788, 1996.

POZZEBON, J.M. Desenvolvimento de Métodos de Extração, Separação e Quantificação de Herbicidas em Fluido Biológico, 2002. 98p. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

PRATA, F., ARQUIMEDES, L., REGITANO, J.S.; TORNISIELO, V.L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, DF, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

RODRIGUEZ-MORAZ, S.; ALDA, M.J.L.; BARCELÓ, D. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1025-1041, 2006.

ROSA, G.A.B. **Estudo dos efeitos do fármaco propranolol para *Ceriodaphnia silvestrii* (CLADOCERA, CRUSTACEA) com ênfase em efeitos nas populações**. 2008. 161 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

SALLES, P.; BREDEWEG, B.; ARAÚJO, S. Qualitative models about stream ecosystem recovery: exploratory studies. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v. 194, p. 80-89, 2006.

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

SCHROEDER, H.A. Essential trace metals in man: cooper. **Journal of Chronic Diseases**, Elmsford, v. 19, p. 1007-1037, 1966.

SCHÜTZENDÜBEL, A.; POLLE, A. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 53, p. 1352–1365, 2002.

SEEBAUGH, D.R.; GOTO, D.; WALLANCE, W.G. Bioenhancement of cadmium transfer along a multilevel food chain. **Marine Environmental Research**, London, v. 59, p. 473–491, 2005.

SILVA CABRAL, F.A.; CORREA, M.C.; BELLI FILHO, P. Avaliação de um biofiltro com leito de turfa para eliminação de compostos odorantes. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Saneamento ambiental: ética e responsabilidade social. Joinville, 2003. p. 1-11.

SILVEIRA, M.P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 68 p.

SOARES, P.F. **Projeto e avaliação de desempenho de redes de monitoramento de qualidade da água utilizando o conceito de entropia**. 2001. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TAVARES, L.H.S.; ROCHA, O. **Produção de plâncton (Fitoplâncton e Zooplâncton) para alimentação de organismos aquáticos**. São Carlos: RiMa, 2003. 106 p.

TSUI, M.T.K.; CHU, L.M. Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations comparison between different organisms and the effects of environmental factors. **Chemosphere**, Oxford, v. 52, n. 7, p. 1189-1197, 2003.

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. **Water**: a shared responsibility. The United Nations World Water Development Report 2. Paris, 2006. 52 p.

USEPA. **Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms**. Washington, DC, 1992. 335 p. (EPA/600/4/-91/022).

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for glyphosate**. Washington, DC, 1993. 291 p.

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for ametryn**. Washington, DC, 2005. 95 p. (EPA–738-R-05-006).

VALENTE, R.O.A. **Análise da estrutura da paisagem na bacia do rio Corumbataí, SP**. 2001. 161 p. Dissertação (Mestrado em Recursos florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

VALKO, M.; IZAKOVIC, M.; MAZUR, M.; RHODES, C.J. TESTER, J. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Molecular and Cellular Biochemistry**, The Hague, v. 266, p. 37–56, 2004.

VAZQUEZ, M.D.; FERNANDEZ, J.A.; REAL, C.; VILLARES, R.; ABOAL, J.R.; CARBALLEIRA, A. Design of an biomonitoring network for an environmental specimen bank. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 388, p. 357-371, 2007.

VIANA, V.M. Recuperação florestal da bacia do rio Corumbataí. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 1997, Piracicaba. **Recuperação florestal e desenvolvimento sustentável na bacia do Corumbataí**. Piracicaba: SEDEMA, 1997.

VIEIRA, E.H.A. **O licenciamento ambiental de portos de areia de bacia do rio Corumbataí como instrumento para a recuperação de áreas de preservação permanente**. 2005. Dissertação(Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade da águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. 243 p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 452 p.

VÖRÖSMARTY, C.J.; DOUGLAS, E.M.; GREEN, P.A.; REVENGA, C. Geospatial indicators of emerging water stress: An application to Africa. **Ambio,** Stockholm, v. 34, n. 3, p. 230–236, 2005.

VOUTSA, D.; MANOLI, E.; SAMARA, C.; SOFONIOU, M.; STRATIS, I. A study of surface water quality in Macedonia, Greece: speciation of nitrogen and phosphorous. **Water, Air and Soil Pollution**, Amsterdam, v. 129, p. 13-32, 2001.

WEBER, A.K.; PIROW, R. Physiological responses of *Daphnia pulex* to acid stress. **BMC Physiology**, London, v. 9, n. 9, p. 2009. Doi: 10.1186/1472-6793-9-9.

WEINER, J.A.; DELO RENZO, M.E.; FULTON, M.F. Relationship between uptake capacity and differential toxicity of the herbicide atrazine in selected microalgal species. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 68, p. 121-128, 2004.

WERNER, I.; DEANOVIC, L.A.; CONNOR, V.; DE-VLAMING, V.; BAILEY, H.C.; HINTON, D.E. Insecticide-caused toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera) in the Sacramento-San Joaquin River Delta, California, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 19, n. 1, p. 215-227, 2000.

WILKE, B.M.; RIEPERT, F.; KOCH, C.; KÜHNE, T. Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 70, p. 283-293, 2008.

WHO. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, 1966.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática** – Princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006. 478 p.

ZAINE, M.F. Patrimônios naturais e perspectivas para o ecoturismo na região da bacia do rio Corumbataí. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2., 1997, Piracicaba. **Recuperação florestal e desenvolvimento sustentável na bacia do Corumbataí**. Piracicaba: SEDEMA, 1997. p. 34-36.

ZAMBETA, P.M.A. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí –SP**. 2006. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

ZAMPONI, G.W.; BOURINET, E.; SNUTCH, T.P. Nickel block of a family of neuronal calcium channels: subtype- and subunit-dependent action at multiple sites. **Journal of Membrane Biology**, New York, v. 151, p. 77–90, 1996.

ZORATTO, A.C. **Avaliação da toxicidade após ensaios de biodegradação de resíduos do Landfarming PETROBRÁS/REPLAN**. 2004. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Saneamento Ambiental) - Centro Superior de Educação Tecnológica, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2004.

ZHU, X.; CHANG, Y.; CHEN, Y. Toxicity and bioaccumulation of TiO2 nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*. **Chemosphere,** Oxford, v. 78, p. 209-215, 2010.

ANEXOS

ANEXO A - Protocolo de Avaliação Rápida (adaptado de Callisto et al., 2002)

Parâmetros	Pontuação		
	4 Pontos	2 Pontos	0 Ponto
1. Tipo de ocupação das margens do corpo d'água (principal atividade).	Vegetal Natural	Campo de pastagem/ Agricultura/Monocultura/ Reflorestamento.	Residencial / Comercial / Industrial.
2. Erosão próxima e/ou nas margens do rio e assoreamento em seu leito.	Ausente	Moderada	Acentuada
3. Alterações Antrópica.	Ausente	Alterações de origem domésticas (esgoto, lixo)	Alterações de origem industrial/urbana (fábricas, siderúrgicas, canalização, retilização do curso do rio)
4. Cobertura vegetal em torno leito.	Parcial	Total	Ausente
5. Odor na água.	Nenhum	Esgoto (ovo podre)	Óleo/industrial
6. Oleosidade da água.	Ausente	Moderada	Abundante
7. Transparência da água.	Transparente	Turva/cor de chá forte	Opaca ou colorida
8. Tipo de fundo.	Pedras/cascalhos	Lama/areia	Cimento/canalizado