



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

FLÁVIA FONTES PEREIRA

**“CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA E
ECOTOXICOLÓGICA DO SEDIMENTO DE FUNDO, DA ÁGUA E
DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO TRANSPORTADO PELA
MICROBACIA DO RIBEIRÃO GUAMIUM, RIO PIRACICABA,
SP, EM FUNÇÃO DA SAZONALIDADE”**

SÃO CARLOS, SP

Dezembro, 2011

FLÁVIA FONTES PEREIRA
(Bióloga)

**“CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA E
ECOTOXICOLÓGICA DO SEDIMENTO DE FUNDO, DA ÁGUA E
DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO TRANSPORTADO PELA
MICROBACIA DO RIBEIRÃO GUAMIUM, RIO PIRACICABA,
SP, EM FUNÇÃO DA SAZONALIDADE”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Área de Concentração: Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ferreira
Orientadora: Prof. Dra. Odete Rocha

SÃO CARLOS, SP

Dezembro, 2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P436ch

Pereira, Flávia Fontes.

Caracterização hidrogeoquímica e ecotoxicológica do sedimento de fundo, da água e do sedimento em suspensão transportado pela microbacia do Ribeirão Guamium, rio Piracicaba, SP, em função da sazonalidade / Flávia Fontes Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

133 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química ambiental. 2. Sedimentos. 3. Transporte sazonal. 4. Arsênio. 5. Toxicidade. 6. Fitoplâncton. I. Título.

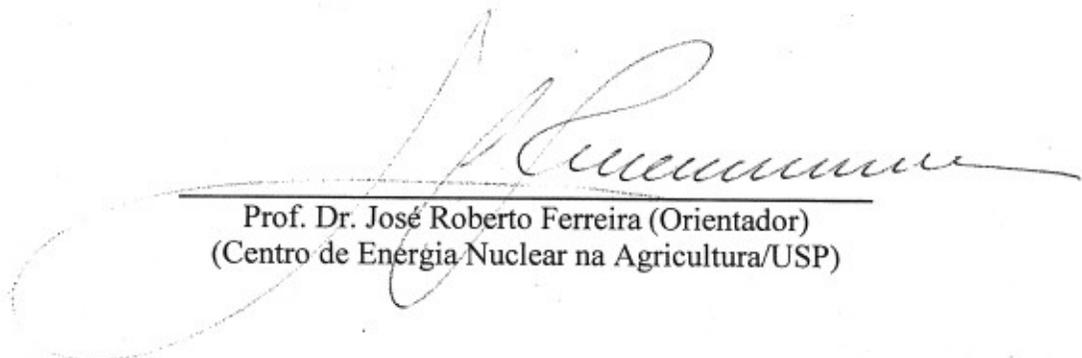
CDD: 628.5 (20^a)

Flávia Fontes Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia

Aprovado em: 14/12/2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Roberto Ferreira (Orientador)
(Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP)



Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo
(Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP)



Prof. Dr. Mirna Helena Regali Seleghim
(DEB/UFSCar)

*Aos meus pais Sônia e Fernando, e ao meu irmão Gabriel,
pelo suporte familiar, amor e confiança,
Aos meus avós Djanira (em memória) e José
pelo incentivo e carinho eternos,*
Ofereço

*À todos os familiares e amigos que torceram
por esta conquista particular,*
Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo o que fez de bom em mim e para mim, pela força, coragem, fé e amor concedidos para realizar mais esta conquista profissional e pessoal;

Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira pela excepcional orientação, ensinamentos e acima de tudo por ser um ser humano extraordinário, amigo, um pai em todos os momentos;

À Prof. Dra. Odete Rocha pela co-orientação, por toda a atenção, ensinamentos e gentilezas, principalmente nas horas mais difíceis;

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) pela oportunidade de realizar este trabalho, por todos os ensinamentos e aprendizagem adquiridos;

Aos docentes e pesquisadores do CENA, Prof. Dr. Elias A. G. Zagatto, Prof. Dr. Boaventura F. dos Reis, Prof. Dra. Maria Fernanda G. Rosias, Prof. Dr. Plínio B. de Camargo e Prof. Dr. Jefferson Mortatti por toda a infraestrutura oferecida, atenção e diálogos construtivos;

Aos técnicos dos laboratórios do CENA, Valdemir (Mi), Sheila, Fátima, Fabiana, Toninha e Pingin por toda a dedicação, auxílios e descontração;

Aos amigos e colegas dos laboratórios de Química Analítica, Isótopos Estáveis e Ecologia Isotópica do CENA pela atenção, aprendizado, auxílios, amizade e excelente convívio;

Aos funcionários, amigos e colegas do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva (DEBE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial os técnicos Valdecir (Zé) e Darcy, a secretária Edna, pela atenção, disposição e amizade, e às alunas que me auxiliaram no laboratório e nas análises estatísticas;

À Prof. Dra. Ana Teresa Lombardi do Laboratório de Biotecnologia de algas do Departamento de Botânica da UFSCar pela atenção e dicas pertinentes para a realização dos bioensaios de toxicidade;

Ao Engenheiro Agrônomo Dr. Eduardo Dutra de Armas pelo apoio, ensinamentos, elaboração do mapa da microbacia e descontração durante as coletas mensais no Ribeirão Guamium;

À Agência Paulista de Tecnologias dos Agronegócios (APTA) – Pólo Centro Sul de Piracicaba pela colaboração nas atividades de campo, armazenamento de amostras e desenvolvimento do projeto;

Ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia (PPG-Biotec) da UFSCar pelo apoio e por possibilitar integrar várias áreas do conhecimento no desenvolvimento do meu projeto;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudos concedida;

À encantadora cidade de Piracicaba por toda a hospitalidade recebida em todos os lugares por mim visitados e por sua beleza peculiar;

À todos os que torceram por mim em mais uma etapa vencida.

MUITO OBRIGADA!!!!!!!!!!!!!!

*“Não importa se a estação do ano muda...
Se o século vira, se o milênio é outro.
Se a idade aumenta...
Conserva a vontade de viver,
Não se chega a parte alguma sem ela.”*

Fernando Pessoa

*“O único transformador, o único alquimista que muda tudo
em ouro, é o amor. O único antídoto contra
a morte, a idade, a vida vulgar, é o amor.”*

Anaïs Nin

RESUMO

Na microbacia do Ribeirão Guamium, afluente do rio Piracicaba, SP foram selecionados como compartimentos indicadores de sua exploração desordenada, a água superficial, os sedimentos de fundo e em suspensão, em uma abordagem sazonal, por um período de 01 ano. Neste mesmo intervalo de tempo, dados da precipitação e vazão foram aferidos mensalmente. As águas superficiais foram analisadas no campo quanto as variáveis físico-químicas pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE) e sólidos dissolvidos totais (SDT). Amostras coletadas deste substrato foram levadas ao laboratório, sendo analisadas por cromatografia iônica, quanto aos teores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , NO_3^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- e HCO_3^- pela titulação de Gran. Através dos dados de vazão, determinados no momento da coleta, estimativas da descarga dissolvida de Ca, Mg, K e Na foram estabelecidas. O material particulado em suspensão, amostrado somente no terço médio inferior da microbacia, foi analisado quanto às bases trocáveis do solo (Ca, Mg, K, Na), N, P e As total. Uma fração do material em suspensão foi empregada na determinação de δC^{13} e δN^{15} , com objetivos de avaliar a influência de uso do solo na bacia. Estimou-se ainda a descarga sólida e transporte de Ca, Mg, K, Na e P no material particulado. O sedimento de fundo foi coletado no período de seca e de cheia ao longo do canal principal em 10 pontos amostrais, sendo as amostras analisadas quanto aos teores de C, N, determinando-se a relação C/N, As biodisponível e As total, razões isotópicas δC^{13} e δN^{15} . A toxicidade deste substrato foi avaliada através de bioensaios com algas da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* e dos sulfetos ácidos voláteis (AVS). A concentração da maioria dos íons analisados enquadrou-se dentro dos limites exigidos pela Resolução CONAMA 357/05, embora parâmetros físico-químicos tenham evidenciado alguns pontos, onde as concentrações de SDT e CE foram elevadas. A descarga dissolvida das bases trocáveis do solo esteve na ordem de Kg h^{-1} . Na fase sólida, para o período de precipitação 447,40 mm, Ca, Mg, K, Na e P esses elementos foram transportados em $90,34 \text{ Kg h}^{-1}$; $35,45 \text{ Kg h}^{-1}$; $13,08 \text{ Kg h}^{-1}$, $6,71 \text{ Kg h}^{-1}$ e $25,47 \text{ Kg h}^{-1}$, respectivamente. Nos sedimentos de fundo e em suspensão a $\% \text{C}^{13}$ variou de 6% – 82% e 9% – 48%, respectivamente, evidenciando a presença de plantas C_4 cultivadas na área de entorno da bacia. Foram observadas significativa toxicidade nos pontos de coleta P5 no período de seca (agosto 2010) e em P1, Nascente, no período de chuvas (março 2011) as quais resultaram em baixas curvas de crescimento, assim como menores densidades celulares

nos tratamentos perante os controles. Esses dados não foram corroborados pelas razões $AVS/\sum SEM$ que potencializam a toxicidade ao meio. As concentrações de As nos sedimentos de fundo e em suspensão foram elevadas, podendo resultar do uso de herbicidas na agricultura, porém as concentrações referentes ao As biodisponível no sedimento de fundo não corresponderam às concentrações no material em suspensão.

Palavras-chave: Ribeirão Guamium, água e sedimentos, transporte sazonal, íons maiores e As, toxicidade, fitoplâncton.

ABSTRACT

At the Guamium River microbasin, a branch of the Piracicaba Basin, SP, superficial water, bottom and suspended sediments were selected as natural compartments to assess for the ecosystem degradation due to the intensive land usage. Sampling campaign were carried out during one year in a seasonal approach. Discharge and precipitation data were obtained monthly. At the field, pH, temperature, dissolved oxygen (DO), electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) were measured and in water samples collected at ten sampling points, Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , NO_3^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- and HCO_3^- were determinate at the laboratory by ion chromatography and Gran titration. The dissolved discharge for Ca, Mg, K and Na were calculated. The suspended particulate matter, which were only measured at the low third part of the basin, were analysed for soil exchangeable cations (Ca, Mg, K, Na), N, P and total As. In addition, δC^{13} e δN^{15} , were also determinated in order to evaluate the land use in the basin. The solid discharge and transport of Ca, Mg, K, Na and P on it were calculated. Bottom sediments, sampled at 10 sampling points, were evaluated for C, N, C/N rate, bioavailable and total As, being it δC^{13} e δN^{15} established. Bottom sediment toxicity were evaluated by both, algae bioassay, *Pseudokirchneriella subcapitata* and volatile acid sulphides (VAS). Although TDS and EC were high in some sampling points, most of ion concentrations were in the allowed ranges required for CONAMA 357/05. The transport of the dissolved soil exchangeable cations were around Kg h^{-1} . The solid discharge, considering a precipitation of 447,40 mm, were $90,34 \text{ Kg h}^{-1}$; $35,45 \text{ Kg h}^{-1}$; $13,08 \text{ Kg h}^{-1}$, $6,71 \text{ Kg h}^{-1}$ and $25,47 \text{ Kg h}^{-1}$, for Ca, Mg, K, Na and P, respectively. The observed variation for $\% \text{C}^{13}$ varied from 6% to 82% in the bottom sediments and 9% to 48% in the suspended one, emphasizing the occurrence of C_4 plants in the basin. High toxicity were observed at P5 in the dry season (August, 2010) and at P1 in the rainy one (March, 2011), which leads to a low growing curves and lower cells density when compared to the control. These data were not in accordance to the AVS/ Σ SEM, which indicates the potential toxicity in the medium. Total As concentrations in the bottom and in the suspended sediments were high and can be due the use of herbicides in agriculture while no correspondence for bioavailable As were achieved for the same substrates.

Keywords: Guanium River, water and sediments, seasonal transport, major ions and As, toxicity, phytoplankton.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação brasileira de normas técnicas;
- AFS - Espectrometria de Fluorescência Atômica;
- APP – Áreas de preservação permanente;
- APTA - Fazenda da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios;
- AVS - Sulfetos ácidos voláteis;
- CE - Condutividade elétrica;
- *CE com compensação de temperatura;
- **CE atual, sem compensação de temperatura;
- CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura;
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;
- C/N - Relação carbono/nitrogênio;
- CID - Carbono inorgânico dissolvido;
- COD - Carbono orgânico dissolvido;
- CRM - WQB-1 - Material certificado de referência;
- DDT - Diclorodifeniltricloroetano;
- DEBE - Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva;
- FBN - Fixação biológica do nitrogênio;
- GPS - Global Position System;
- ICP – OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente;
- IQA - Índice de Qualidade de Água;
- OD - Oxigênio dissolvido;
- ORP - Potencial de oxi-redução;
- PCB - Bifenil policlorados;
- POC - Carbono orgânico particulado;
- ***PSU - Practical Salinity Unity; faixa alargada de salinidade prática;
- SDT - Sólidos dissolvidos totais;
- SEM - Metais extraídos simultaneamente;
- SEMAE – Estação de Tratamento de Água e Esgoto do Capim Fino - Serviço Municipal de Água e Esgoto;
- SST - Sólidos suspensos totais;
- TDS - Sólidos totais dissolvidos;
- UFSCar - Universidade Federal de São Carlos;

- USDA - United States Department of Agriculture;
- USEPA - United States Environmental Protection Agency;
- USP – Universidade de São Paulo;
- UTM - Universal Transversa de Mercator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização dos pontos de amostragem de água superficial e de sedimento de fundo na bacia hidrográfica do Ribeirão Guamium e o uso do solo. Fonte: BioGeoTec Pesquisa e Soluções Ambientais Ltda.....	25
Figura 2: Ponto de coleta 1 – Nascente do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).....	26
Figura 3: Ponto de coleta 2 – Ponte no Distrito de Tanquinho no Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	27
Figura 4: Ponto de coleta 3 – Tributário Água Branca do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	27
Figura 5: Ponto de coleta 4 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	28
Figura 6: Ponto de coleta 5 – Tributário Duas Águas do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	28
Figura 7: Ponto de coleta 6 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	29
Figura 8: Ponto de coleta 7 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	29
Figura 9: Ponto de coleta 8 – Capim Fino do SEMAE do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	30
Figura 10: Ponto de coleta 9 – APTA do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).....	30
Figura 11: Ponto de coleta 10 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).	31
Figura 12: Equipamento utilizado na determinação da alcalinidade através da técnica de microtitulação de Gran.....	32
Figura 13: Sistema de filtração manual à vácuo para amostras de água	34
Figura 14: Cromatógrafo iônico Dionex ICS-90 utilizado para as análises de íons.....	34
Figura 15: Equipamento da marca Shimadzu TOC 5000A (Total Organic Carbon Analyzer) para determinação de COD.....	36
Figura 16: Determinação da velocidade média de fluxo da água e das distâncias entre o barbante e o fundo do leito do ponto P9 do Ribeirão Guamium para caracterização da seção transversal do rio.....	38
Figura 17: Frascos escuros de polietileno resistente e bomba pneumática para a coleta do material em suspensão	39
Figura 18: Espectrômetro de fluorescência atômica (AFS) utilizado na determinação do elemento químico arsênio (As).....	40

Figura 19: Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizado na determinação das bases trocáveis do solo, P e metais	41
Figura 20: Analisador elementar (gerador de gases) da marca Carla Erba – modelo EA 1110 CHNS	42
Figura 21: Espectrômetro de massas para razões isotópicas da marca ThermoQuest-Finnigan, modelo Delta Plus Finnigan	43
Figura 22: Copo constituído em aço inoxidável para a coleta do sedimento de fundo ..	44
Figura 23: Sistema analítico utilizado para a determinação de AVS e extração simultânea de metais pesados	47
Figura 24: Obtenção do solubilizado do sedimento de fundo na mesa agitadora	49
Figura 25: Inóculos de <i>P. subcapitata</i>	51
Figura 26: Estufa incubadora para o cultivo dos inóculos de <i>P. subcapitata</i>	51
Figura 27: Bioensaio de toxicidade com <i>P. subcapitata</i> para o solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium	53
Figura 28: Câmara de Neubauer e contador automático	53
Figura 29: Vista geral do microscópio óptico e sistema de aquisição de imagens.....	54
Figura 30: Microalga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> utilizada como organismos teste	54
Figura 31: Vazão calculada ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) no ponto P9 – APTA do Ribeirão Guamium.....	66
Figura 32: Medidas de precipitação total mensal aferidas no ponto P9 – Fazenda do APTA pertencente a microbacia do Ribeirão Guamium de agosto 2010 a julho 2011..	67
Figura 33: Concentrações em mg Kg^{-1} de As biodisponível ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de agosto de 2010	74
Figura 34: Concentrações em mg Kg^{-1} de As biodisponível ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de março de 2011	74
Figura 35: Concentrações em mg Kg^{-1} de As total ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de agosto de 2010.....	76
Figura 36: Concentrações em mg Kg^{-1} de As total ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de março de 2011	76
Figura 37: Curvas de crescimento da clorofíceia <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletado em agosto de 2010 (período de seca) e no controle.....	81

Figura 38: Curvas de crescimento da alga clorofícea <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium e no controle, em março de 2011	81
Figura 39: Densidades celulares médias das culturas de <i>P. subcapitata</i> expostas ao lixiviado dos sedimentos de fundo de diferentes pontos da bacia do Ribeirão Guamium, após 120 horas de exposição, para os sedimentos coletados em agosto de 2010.....	87
Figura 40: Densidades celulares médias da cultura de <i>P. subcapitata</i> exposta ao lixiviado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium após 120 horas de exposição, em março de 2011.....	90
Figura 41: Concentrações em mg Kg ⁻¹ de As total nos 12 meses de coleta no ponto P9 do Ribeirão Guamium	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espécies de água doce comumente utilizadas em testes de toxicidade com sedimento.....	21
Tabela 2: Soluções para preparo do meio de cultivo CHU-12 para <i>P. subcapitata</i>	50
Tabela 3: Valores médios, máximos e mínimos das variáveis físico-químicas das amostras de água coletadas na microbacia do Ribeirão Guamium entre os meses de agosto de 2010 e julho de 2011. Incluem-se os respectivos limites da Resolução CONAMA 357/2005	56
Tabela 4: Valores das médias das concentrações (mg L^{-1}) de cátions e ânions presentes em amostras de água coletadas ao longo do Ribeirão Guamium e tributários do mês de agosto de 2010 a julho de 2011 (para detalhes vide texto).....	58
Tabela 5: Valores obtidos das bases trocáveis do solo, em Kg h^{-1} , transportadas do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de agosto de 2010 a julho de 2011.....	60
Tabela 6: Teores médios ($n=3$) de carbono orgânico dissolvido (COD), em mg L^{-1} , obtidos para P9 nos meses de setembro, outubro, novembro, dezembro (2010) e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho (2011).....	62
Tabela 7: Transporte dissolvido de COD, em Kg h^{-1} , do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba nos meses de setembro, outubro, novembro e dezembro de 2010 e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.....	63
Tabela 8: Sólidos suspensos totais (SST), em mg L^{-1} , determinadas nas amostras de água do Ribeirão Guamium nas coletas de novembro à dezembro de 2010 e, janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.....	64
Tabela 9: Transporte de SST, em Kg h^{-1} , do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de novembro à dezembro de 2010 e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.....	65
Tabela 10: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletados em agosto de 2010.....	70
Tabela 11: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletados em março de 2011	71

Tabela 12: Porcentagens de $\delta^{13}\text{C}$ encontradas no sedimento de fundo amostrado em agosto 2010 e março de 2011 no Ribeirão Guamium	72
Tabela 13: Resultados das análises de AVS ($\mu\text{mol/g}$), metais extraídos simultaneamente (SEM) e razão AVS/ Σ SEM nos sedimentos de fundo do Ribeirão Guamium em agosto de 2010	78
Tabela 14: Resultados das análises de AVS ($\mu\text{mol/g}$), metais extraídos simultaneamente (SEM) e razão AVS/ Σ SEM nos sedimentos de fundo do Ribeirão Guamium em março de 2011	79
Tabela 15: Valores do teste estatístico ANOVA e do teste de Tukey obtidos para o teste de toxicidade crônica com a alga clorofícea <i>P. subcapitata</i> exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo de diferentes pontos da bacia do Ribeirão Guamium para os sedimentos coletados em agosto de 2010	88
Tabela 16: Resultados da análise ANOVA e teste de Tukey obtidos para o teste de toxicidade crônica com <i>P. subcapitata</i> exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletado em março de 2011	91
Tabela 17: Percentuais de inibição (valores negativos) ou de estimulação do crescimento (valores positivos) e desvios padrão da clorofícea <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo coletados em agosto de 2010, com relação ao controle, depois de um intervalo de 24 horas	95
Tabela 18: Percentuais de inibição (valores negativos) ou de estimulação do crescimento (valores positivos) e desvios padrão da clorofícea <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo coletados em março de 2011, com relação ao controle, depois de um intervalo de 24 horas	97
Tabela 19: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de material em suspensão do Ribeirão Guamium coletados de agosto 2010 a julho 2011	100
Tabela 20: Porcentagens de $\delta^{13}\text{C}$ encontradas no material em suspensão amostrados de agosto 2010 à julho de 2011 no Ribeirão Guamium	102
Tabela 21: Dados relativos à precipitação mensal, vazões, quantidade de sedimento em suspensão e concentrações de As total obtidas para o ponto amostral P9 (vide texto)	104
Tabela 22: Concentrações das bases trocáveis do solo e P (mg L^{-1}) presentes no material particulado em suspensão coletado de agosto de 2010 à julho de 2011 no Ribeirão Guamium	105

Tabela 23: Valores obtidos das bases trocáveis do solo e do P, em Kg h ⁻¹ , presentes no material particulado em suspensão transportados do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de agosto de 2010 a julho de 2011	106
---	-----

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Aspectos Gerais	5
3.2 Hidrogeoquímica de microbacias hidrográficas	7
3.3 Contaminação dos sedimentos	10
3.3.1 Sedimento em suspensão	12
3.3.2 Sedimento de fundo	13
3.3.3 Determinações isotópicas	13
3.3.4 Uso e ocupação do solo	16
3.3.5 Ocorrência de arsênio	17
3.4 Avaliação ecotoxicológica dos sedimentos	18
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Área de estudo	24
4.3 Amostragem	31
4.3.1.1 Microtitulação de Gran.....	32
4.3.1.2 Cromatografia iônica	33
4.3.1.3 Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	35
4.3.1.4 Determinação de sólidos suspensos totais (SST)	36
4.3.1.5 Medidas de vazão	37
4.3.1.6 Medidas de precipitação	38
4.3.2 Sedimento em suspensão	38
4.3.2.1 Arsênio total	39
4.3.2.2 Bases trocáveis do solo e P.....	41
4.3.2.3 Determinação isotópica de C e N	41
4.3.3 Sedimento de fundo	43
4.3.3.1 Determinação isotópica de N e C	44
4.3.3.2 Arsênio biodisponível e total.....	45
4.3.3.2.1 Arsênio biodisponível.....	45
4.3.3.2.2 Arsênio total	46

4.3.3.3 Sulfetos voláteis ácidos (AVS).....	46
4.3.3.4 Avaliação da toxicidade do sedimento de fundo.....	48
4.3.3.4.1 Teste de toxicidade crônica com <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	48
4.3.3.4.2 Método de extração da fase líquida do sedimento de fundo.....	49
4.3.3.4.3 Meio de cultivo para <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	49
4.3.3.4.4 Manutenção e cultivo das culturas de <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	50
4.3.3.4.5 Testes de toxicidade com <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	52
4.3.3.4.6 Tratamento dos dados obtidos	54
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Água	56
5.1.1 Variáveis físicas e químicas	56
5.1.2 Íons dissolvidos	57
5.1.3 Carbono orgânico dissolvido (COD).....	61
5.1.4 Sólidos suspensos totais (SST).....	64
5.2 Medidas de vazão	66
5.3 Medidas de precipitação	67
5.4 Sedimento de fundo	69
5.4.1 Isótopos de C e N	69
5.4.3 Arsênio total	75
5.4.4 Sulfetos volatilizáveis ácidos e metais simultaneamente extraídos.....	78
5.4.5 Toxicidade do sedimento do Ribeirão Guamium para <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	80
5.4.5.1 Efeitos sobre o crescimento populacional de <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	80
5.4.5.2 Densidades celulares e análises estatísticas.....	86
5.5 Sedimento em suspensão	100
5.5.1 Isótopos de C e N	100
5.5.2 Arsênio total	102
5.5.3 Bases trocáveis e P	105
6.0 CONCLUSÕES	108
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
8.0 APÊNDICES	126
APÊNCIDE A	126
APÊNDICE B.....	128
APÊNCIDE C.....	132

APÊNCIDE D	133
------------------	-----

1.0 INTRODUÇÃO

O aumento e a diversificação dos usos da água exigem monitoramento adequado e de longo prazo quanto a qualidade e quantidade deste recurso natural (TUNDISI, 2005).

Esta realidade faz com que a demanda deste substrato seja cada vez mais dependente da disponibilidade das águas continentais, ênfase às regiões altamente industrializadas. Nestas, grande parte dos efluentes domésticos e industriais é lançada diretamente nos corpos de água, reduzindo ainda mais a possibilidade de utilização dos recursos hídricos (ESTEVEZ, 1998).

De um modo geral, a qualidade das águas está fundamentalmente, relacionada a sistemas integrados que atuam na bacia hidrográfica, incluindo as múltiplas atividades humanas e seus impactos (TUNDISI, 1985, 1986). Ou seja, a bacia hidrográfica reflete essas atividades, constituindo-se em uma ferramenta com propriedades singulares, uma unidade de estudo (JENKINS *et al.*, 1994), que faculta avaliar os impactos decorrentes do uso dos solos limítrofes a esta.

Segundo Bibian, 2007, a bacia hidrográfica ou bacia de drenagem é a unidade de estudo que compreende fatores químicos, físicos e biológicos do ecossistema terrestre de uma determinada região. Ela é limitada topograficamente pelas curvas de nível do terreno, desencadeando a convergência das águas precipitadas ou de corpos d'água superficiais localizados dentro deste limite para um canal de drenagem principal, que podem ser um rio, córrego ou ribeirão. Há uma certa preocupação em se determinar os fatores físicos, químicos e biológicos da bacia hidrográfica escolhida, independentemente de qual seja a sua dimensão, para estudar a ocupação do solo por ações antrópicas.

Odum, 1988, diz que para se avaliar os impactos decorrentes da ocupação de uma área pelos interesses humanos, deve ser realizado um estudo da bacia hidrográfica como um todo e não de seus atributos físicos, químicos e biológicos isolados. Igualmente, Jenkins, Peters e Rodhe (1994), consideram que para qualquer que seja a bacia hidrográfica em pesquisa, esta deve ser considerada uma unidade de estudo ideal, pois seus cursos de água refletem o resultado de toda a ciclagem biogeoquímica que ocorre no seu entorno.

Neste contexto, os sedimentos de fundo e em suspensão constituem-se em compartimentos geoquímicos de grande utilidade. O primeiro por representar o

resultado dos processos que ocorrem no ecossistema considerado e o segundo por possibilitar qualificar e quantificar o conteúdo do material transportado (MOZETO *et al.*, 2001), sobretudo quanto a espécies inorgânicas, como os metais (EGGLETON and THOMAS, 2004; LINGE, 2008; VIERS *et al.*, 2009).

Características intrínsecas desses substratos, como conteúdo de carbono orgânico, tipo e conteúdo de argila, capacidade de troca catiônica, pH e área superficial das partículas do sedimento, entre outras, devem ser consideradas nesses atributos (WEN *et al.*, 2008; YONGKUI *et al.*, 2008; LINGE, 2008), o que vem a ser de mérito em uma bacia com as características do Ribeirão Guamium, por sua fisiografia de ocupação.

Embora dados relativos a esta microbacia não sejam conhecidos, sabe-se que concentrações de nutrientes, compostos xenobióticos e elementos-traço metálicos já foram detectadas nas águas e nos sedimentos da bacia do Rio Piracicaba, na qual este tributário deságua (DEL GRANDE, 2005).

Uma potencial ameaça ambiental na bacia hidrográfica do ribeirão Guamium, está relacionada ao uso de herbicidas na lavoura canavieira, sendo um dos produtos mais comuns empregados com esta finalidade a base de As, elemento altamente tóxico (ARMAS *et al.*, 2005). Através das erosões física e química, as espécies químicas tanto em sua forma dissolvida quanto particulada, podem ser arrastadas aos corpos d'água pela ação das chuvas, sendo que o tempo de residência é função tanto do estado de conservação da bacia, quanto do tamanho da mesma (JENKINS *et al.*, 1994). No caso do ribeirão Guamium, essas variáveis são características suficientes para que um rápido tempo de resposta possa ser esperado.

A dinâmica e o rastreamento das interrelações entre o corpo d'água e a área de drenagem foi acompanhada pelo rastreamento dos isótopos estáveis de C e N nos substratos indicadores escolhidos, por todas as informações que podem fornecer pela origem do C presente e do estágio de eutrofização do sistema (AMORIN *et al.*, 2009). Serão estabelecidos os níveis de ocorrência das bases trocáveis do solo, das espécies químicas indutoras do processo de eutrofização e de As, princípio ativo do herbicida Volcane ($\text{CH}_4\text{AsNaO}_3$), usado neste ecossistema desprotegido. Com o estabelecimento das vazões e construção de uma hidrógrafa ajustada às características da bacia, calcular-se-á a carga particulada transportada ao rio Piracicaba.

Assim, apresenta-se nesta proposta um estudo hidrogeoquímico da microbacia do ribeirão Guamium em uma abordagem temporal e espacial, onde serão aferidas

variáveis físico-químicas da água, concentrações de espécies químicas inorgânicas (Ca, Mg, K, N, P, As) e C, nas formas dissolvidas e particuladas, assim como bioensaios de toxicidade crônica para o sedimento de fundo com espécie de fitoplâncton em pontos estabelecidos ao longo do canal principal da bacia, avaliando-se os compartimentos sedimento de fundo e em suspensão em um ecossistema altamente degradado.

Avaliações de ecossistemas aquáticos também têm sido realizadas através de bioensaios de toxicidade, amplamente divulgado na literatura, mostrando ser possível detectar contaminação por poluentes através dos organismos expostos à amostras de água de rios, lagos, reservatórios, sedimentos, e despejos de efluentes industriais. São ferramentas eficientes e com melhor custo-benefício para se detectar e quantificar efeitos deletérios ou inibição do crescimento de organismos aquáticos (SANTOS, 2008).

Pretendeu-se realizar bioensaios de toxicidade crônica em sedimentos de fundo, do Ribeirão Guamium, utilizando como organismo-teste, a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, por sua importância ecológica na cadeia trófica, complementando-se, a avaliação, com os resultados das análises físico-químicas.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho teve por objetivo geral fazer um diagnóstico hidrogeoquímico e ecotoxicológico da microbacia do Ribeirão Guamium, a qual apresenta elevada deterioração ambiental, relacionando os resultados obtidos com o uso do solo circundante.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, dureza e alcalinidade) da água da microbacia do Ribeirão Guamium;
- Determinar a vazão mensal no terço final da bacia, no ponto 9. – Realizar medições mais frequentes da vazão em eventos de chuva, por tratar-se de uma bacia hidrográfica com baixo tempo de residência da água;
- Caracterizar a descarga sólida desta bacia e determinar no material particulado as bases trocáveis do solo (Ca, Mg, K), as concentrações de N, P e As;
- Coletar sedimento de fundo ao longo do canal principal da bacia no período de águas e no período de seca. Verificar a existência de variação espacial devido aos diferentes usos do solo na bacia, analisando as mesmas espécies químicas a serem analisadas no material em suspensão;
- Determinar, em ambos os substratos os teores totais e disponíveis das espécies químicas consideradas tóxicas e ou envolvidas em processos de eutrofização;
- Determinar os teores totais e disponíveis de As no sedimento de fundo devido ao largo uso de herbicida que tem este elemento como princípio ativo;
- Proceder determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em amostras de sedimento de fundo e sedimento em suspensão para avaliar-se a influência dos diferentes usos do solo sobre a qualidade do sistema aquático, ênfase à ausência de APPs e a cultura da cana de açúcar;
- Avaliar a potencial toxicidade dos sedimentos de fundo através da determinação dos sulfetos ácidos voláteis e bioensaios de toxicidade crônica com a espécie de alga *Pseudokirchneriella subcapitata*.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos Gerais

Em função da importância da água para a vida do planeta, a preocupação da sociedade em relação à qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos tem sido crescente.

Com o aumento da capacidade tecnológica do homem em manipular os elementos da natureza, satisfazendo suas necessidades e desejos, começam a surgir conflitos diversos, dentre estes, sendo dos mais expressivos, a disposição e o acúmulo de resíduos ambientais nos ecossistemas.

A Usepa 1989, relata que tanto as águas superficiais quanto as subterrâneas têm sido amplamente deterioradas, seja pela adição de novos produtos químicos tóxicos ou por contaminação biológica.

Exemplo a isso temos o século XIX, o qual se caracterizou pela industrialização em um novo modelo de civilização. Esta nova ordem teve como uma de suas conseqüências a disponibilidade de uma enorme diversidade de novos produtos químicos potencialmente tóxicos e a geração de resíduos suficiente para prejudicar o funcionamento do ambiente.

No estado de São Paulo, as bacias hidrográficas estão expostas a diversos tipos de contaminantes de origem industrial, doméstico e agrícola, sendo necessário identificar e reconhecer os locais mais impactados, assim como os períodos de maior degradação ambiental (COSTA, 2001).

Segundo Fonseca, 1997, as atividades agrícolas causam danos à biota aquática através da introdução de agrotóxicos e nutrientes em excesso, enquanto as indústrias geralmente são prejudiciais pelo lançamento de quantidades consideráveis de produtos tóxicos persistentes, tais como os metais pesados. Todas estas atividades, além de alterarem as comunidades biológicas, afetam a qualidade da água para o consumo humano, irrigação ou recreação.

A contaminação ambiental por agentes químicos tem ocorrido de forma intencional ou acidental, principalmente a partir de fontes não naturais e em decorrência da atividade humana. Lançamentos de poluentes metálicos provenientes de atividades industriais ou de mineração, principalmente, tem contribuído para o aumento dos níveis

naturais de metais pesados em ambientes aquáticos. Estes são oriundos da extração de minérios, queima de combustíveis, processos industriais e utilização de fertilizantes (MOZETO, 2001).

O compartimento sedimento é o resultado de vários processos que ocorrem na coluna d'água, sendo de grande importância a caracterização de sua qualidade. Os impactos ambientais gerados na bacia de drenagem afetam diretamente os corpos de água, considerando que os sedimentos de fundo dos rios, lagos e reservatórios atuam como depósito de substâncias muitas vezes tóxicas ao ecossistema aquático e que se processam, transformam e podem, efetivamente, retornar à coluna d'água. As atividades ocorridas em uma determinada bacia hidrográfica, em função do uso e ocupação do solo, propiciam a formação do depósito sedimentar característico do local. Embora sejam de fundamental importância os depósitos de sedimentos na qualidade dos recursos hídricos, atualmente que este compartimento vem sendo estudado com prioridade nas pesquisas ambientais (BRAMORSKI, 2004).

Esteves, 1998, relata que há alguns metais, como o magnésio, ferro, zinco, manganês, cobalto, cobre e molibdênio, que são essenciais aos seres vivos, em pequenas concentrações, apresentando uma função importante no metabolismo dos organismos aquáticos. Já outros, como mercúrio, chumbo, cádmio, prata, cromo, níquel e estanho, não têm função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos.

Os metais podem acumular nos organismos e permanecer por longo tempo. Nos ecossistemas aquáticos, os metais permanecem nos sedimentos juntamente com outros componentes como argilas minerais e matéria orgânica, sendo que o organismo é um componente ativo capaz de interferir ou alterar o equilíbrio químico existente no sistema.

As amostras de sedimentos podem indicar sua qualidade e também suas diferenças de composição ao longo do tempo. Em um único tipo de coletor, é possível identificar as diferenças nas concentrações de um contaminante à diferentes profundidades refletindo as alterações históricas no ecossistema devido ao acúmulo desses contaminantes (BRAMORSKI, 2004).

Os testes de toxicidade com sedimentos vem sendo bastante difundidos pelo fato de estes refletirem a qualidade das águas e fornecer habitat para diversos organismos aquáticos. Os bioensaios de toxicidade com sedimentos são ferramentas essenciais de complementação no monitoramento da qualidade dos recursos hídricos, revelando os

prejuízos das substâncias químicas tóxicas lançadas aos ecossistemas aquáticos sobre os organismos (BRAMORSKI, 2004).

Visando todos esses impactos nos recursos hídricos, surgem progressivamente o desenvolvimento de tecnologias de tratamento e disposição de efluentes, juntamente com programas de monitoramento, sejam de caráter analítico ou biológico, ou de forma combinada, preservando desta forma, a biota aquática, além de trazer melhorias na qualidade da água para consumo humano.

3.2 Hidrogeoquímica de microbacias hidrográficas

Mortatti, 1995, relata que os ecossistemas naturais, os quais estão sob diversos tipos de ocupação intensiva, industrial ou agrícola, podem ser avaliados por diferentes metodologias que utilizem a bacia hidrográfica como unidade de estudo.

Tanto a caracterização físico-química da água quanto a caracterização geológica de bacias hidrográficas têm sido relacionadas entre si e utilizadas em estudos de várias bacias de drenagem do mundo como parâmetros que configuram e controlam processos erosivos químicos e mecânicos. Segundo Mortatti, 1995, a erosão em uma bacia de drenagem constitui um fator geográfico de estruturação da paisagem e deve ser encarada como um conjunto de fenômenos mecânicos e químicos sob influência direta do clima.

Tardy (1986), afirma que a erosão química, a qual precede a erosão mecânica, compreende as alterações das rochas, induzindo à formação de solos, enquanto que a erosão mecânica se ocupa do processo degradativo físico do solo ou da sua perda. Probst (1992), descreve que em regiões não influenciadas por qualquer tipo de atividade antrópica, o balanço de alteração química pode ser obtido por diferença entre o transporte fluvial do material dissolvido e os aportes atmosféricos. Já, Borboletto Júnior, 2004 explica que, em regiões poluídas, torna-se necessário conhecer o fluxo de poluição associado a cada espécie química de interesse, ou seja, além do processo de erosão química, como fonte que alimenta o fluxo de material dissolvido fluvial, devem ser considerados também os aportes atmosféricos (CO₂ atmosférico/solo) e as contribuições antrópicas, relacionadas com a poluição agrícola, entendida como aporte difuso, e com a poluição urbana e industrial, consideradas como aportes pontuais.

Portanto, estas informações e conhecimentos prévios sobre o transporte fluvial total de uma determinada microbacia, é de fundamental importância geoquímica, pois

fornece subsídios para uma quantificação e esclarecimento dos processos erosivos predominantes em bacias de drenagem mais eficientes.

Bibian, 2007, acrescenta que os estudos hidrogequímicos em microbacias são escassos no Brasil, sobretudo naquelas consideradas degradadas e relativamente urbanizadas como a do córrego Barra Bonita. Trabalhos como os de Lima (1988), Vital, Lima e De Camargo (1999) e Ranzine e Lima (2002), utilizaram microbacias experimentais dentro de florestas plantadas com o objetivo de se avaliar as relações entre o comportamento hídrico e o transporte/perda de solo para a atividade agrícola e nutrientes. Entretanto, esses trabalhos tiveram apenas um enfoque hidroquímico, não contemplando uma avaliação da componente geológica das microbacias, que é um parâmetro fundamental para estudos de transporte de material dissolvido.

Há décadas de estudos, em várias bacias hidrográficas do globo terrestre, nota-se que a utilização de modelos hidrogequímicos para tais, são ainda bastante escassos em pesquisas de microbacias, porém, muitos trabalhos tem se utilizado de variáveis comuns aos estudos hidrogequímicos, como as análises de vazão, formações geológicas, precipitação, além dos parâmetros físico-químicos das águas que são primordiais para inferir a qualidade destes corpos d'água.

Bibian, 2007, explica que, os estudos de microbacias florestadas têm como objetivo analisar a dinâmica da hidrologia florestal, levando em consideração os balanços de perda de solo e nutrientes destas áreas.

O trabalho de Lima (1988) investiga o relacionamento entre as chuvas, a formação de escoamento superficial e as perdas de solo e nutrientes em microbacias florestadas com eucalipto, buscando informações históricas sobre o manejo da cultura e preparo do solo no local, minimizando, desta forma, as perdas de solo e nutrientes nestas bacias. Com este trabalho, foi possível diagnosticar as perdas de nutrientes em altas concentrações de NO_3^- e Ca^{2+} , relacionadas com o escoamento superficial. Entretanto, foi possível observar também, concentrações menores para os íons K^+ e Mg^{2+} .

Estudos realizados por Muscutt *et al.* (1990) sobre a hidroquímica de uma microbacia durante a variação de sua hidrógrafa quando submetida a um evento de precipitação de aproximadamente 58 mm, mostraram que as espécies químicas Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , além do carbono orgânico dissolvido (COD), apresentaram elevadas concentrações com o aumento das vazões, porém, com o restabelecimento das vazões para valores próximos aos observados pré-chuvas, as concentrações destes

mesmos íons foram menores. Os autores justificam, através de estudos anteriores nesta mesma microbacia, que o aumento nos valores das vazões normalmente desencadeia processos de diluição das espécies químicas em solução, entretanto eventos de chuvas, principalmente após um longo período de seca, evidenciam o acúmulo de sais depositados sobre a microbacia, tendo origem do intemperismo químico, deposição atmosférica e/ou antrópica.

Sandén *et al.* (1997), discutiram, em um estudo de uma microbacia em época de chuva, as principais alterações das concentrações das espécies químicas neste tipo de situação. Pode-se observar que houve um aumento nas concentrações de Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- , o que sugerem estar relacionadas à mistura das águas de diferentes áreas da microbacia, submetidos a diferentes ocupações de solo e condições hidrológicas distintas. Já, em alguns trabalhos, como o estudado por Smolders *et al.* (2004), no Rio Pilcomayo (Bolívia), analisou-se a variabilidade inter-anual da composição de íons em relação a sua vazão. O estudo mostrou que enquanto a vazão do rio diminuía nos meses de seca (maio a outubro), a maioria dos íons tinha sua concentração elevada. Notou-se também que, os dados de sólidos dissolvidos totais (SDT), do rio Pilcomayo nos meses de seca apresentaram altas concentrações devido a processos evaporativos do clima, enquanto que nos primeiros meses do período chuvoso, as menores concentrações de SDT estiveram relacionadas com os processos de precipitação e seus efeitos de diluição.

Mortatti *et al.* (2003), realizaram na bacia do rio Tietê e seus tributários a caracterização dos processos erosivos mecânicos e químicos predominantes na bacia do rio Piracicaba, em termos de transportes fluviais de materiais dissolvido e particulado, e observaram que, para o período de estudo, os processos que causam perda de solos nessa região (erosão mecânica) foram muito mais intensos que os processos que os formam (erosão química). Já, Borboletto Júnior (2004), avaliou os processos erosivos mecânicos e químicos que ocorreram nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba a partir do estudo das suas características hidrogeoquímicas.

Bibian (2007), ressalta que, os trabalhos existentes em microbacias raramente realizam cálculos para a determinação das taxas de formação e denudação do solo, sendo os estudos de caráter experimental ou de caracterização da qualidade de água com finalidade agrícola e para consumo humano.

3.3 Contaminação dos sedimentos

Os sedimentos apresentam uma grande capacidade em acumular compostos, fazendo com que este compartimento ambiental seja um dos mais importantes quando avaliamos o nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos. Compostos orgânicos, tais como, inseticidas e herbicidas, e inorgânicos, como os metais, são indicadores de contaminação ambiental encontrados em sedimentos. Compostos orgânicos como dicloro-difenil-tricloro-etano (DDT), bifenilas policloradas (PCB), etc, os quais apresentam alto peso molecular, permanecem no sedimento por vários anos após a sua entrada no curso d'água.

Segundo Cotta, 2003, os sedimentos são constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos-traço. Esses substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica. A característica fundamental desses materiais é que são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas.

Cotta (2003), diz que os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante em poluição de ambientes aquáticos. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos, os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram, em caráter mais permanente, os efeitos de contaminação.

Os sedimentos já foram considerados um compartimento de acumulação para espécies contaminantes, segundo Cotta, 2003. Pesquisas revelam que, as espécies são geralmente liberadas dos sedimentos, podendo contaminar a água, e através desta, outros compartimentos do ambiente. Conseqüentemente, a contaminação do sedimento tornou-se um dos principais problemas de poluição ambiental no mundo.

A necessidade do controle e do monitoramento da qualidade dos sedimentos vem surgindo com o atual aumento da contaminação de sedimentos continentais e marítimos e às conseqüências dessa contaminação à biota aquática e à saúde humana. Por esta razão, as avaliações ecotoxicológicas dos sedimentos têm sido reconhecidas como primordiais, assim como no controle da qualidade das águas (PASCHOAL, 2002).

Os recursos hídricos são altamente complexos e diversos, incluindo diferentes tipos de ecossistemas (lagos, rios, represas, oceanos, estuários), com diferentes fatores bióticos e abióticos, de características particulares e interrelacionadas de forma complexa, sendo que os sedimentos representam um dos principais fatores abióticos desses sistemas. Os sedimentos possuem funções como substrato para uma grande variedade de organismos, têm grande importância econômica e/ou ecológica, e também funcionam como reservatório e fonte de inúmeros contaminantes aquáticos orgânicos e/ou inorgânicos, de baixa solubilidade. Apresentam um papel importante nos processos de assimilação, transporte e deposição desses contaminantes, pois é nos sedimentos que ocorrem a maioria dos processos de decomposição da matéria orgânica alóctone e autóctone e a reciclagem de importantes elementos como o carbono, o nitrogênio, o fósforo e o enxofre (PASCHOAL, 2002).

É dificultoso o entendimento das interações entre o sedimento e a coluna d' água e o sedimento e a biota e o estabelecimento das relações entre toxicidade e as concentrações das substâncias químicas, diante da variabilidade e complexidade da composição dos sedimentos naturais, o que faz com que seja complexo o estabelecimento de critérios de qualidade para diferentes tipos de sedimento (PASCHOAL, 2002).

Contaminantes ambientais como metais pesados e compostos orgânicos sintéticos, apresentam, embora diferentes quimicamente, algumas similaridades em relação ao ciclo biogeoquímico nos ecossistemas aquáticos. Estes se adsorvem no material particulado orgânico e são assimilados pelos organismos detritívoros e/ou pelo fitoplâncton, através do qual chegam aos peixes e ao homem (PASCHOAL, 2002).

A introdução de metais nos ecossistemas aquáticos é resultado de processos físicos e químicos, dentre estes a lixiviação de solos e rochas e a atividade vulcânica, além das atividades humanas, como a mineração, o processamento e a utilização de metais em diferentes processos industriais. Naturalmente, a ocorrência e a concentração de metais, variam em função da constituição geoquímica dos sedimentos.

As características físico-químicas da água e do sedimento bem como a forma físico-química do metal (espeiação) são os fatores fundamentais que mostram a existência dos efeitos tóxicos dos metais sobre a biota aquática. A espeiação é de extrema importância para a biodisponibilidade e a toxicidade, pois diferentes espécies químicas de um mesmo elemento apresentam diferentes efeitos biológicos (PASCHOAL, 2002).

Qualquer que seja a fonte de contaminação, natural ou antrópica, os metais pesados e outros contaminantes em solução, suspensão ou em associação com sólidos em suspensão são transportados através dos rios para mares, lagos e reservatórios.

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

3.3.1 Sedimento em suspensão

O sedimento em suspensão, à semelhança de substâncias dissolvidas na água, desempenham um importante papel em ecossistemas aquáticos, pois são responsáveis por atenuar a entrada da luz nos corpos d'água, apresentam superfícies reativas com o meio e as reações que ocorrem entre estas partículas e o meio aquoso influenciam a concentração e a estequiometria dos constituintes particulados. A qualidade das águas superficiais é resultante de atividades realizadas na bacia hidrográfica. O material particulado suspenso nos rios e lagos é sensível às mudanças ambientais causadas por processos naturais e atividades antrópicas, fornecendo informações sobre o ciclo dos elementos químicos na bacia (25° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, p.2), *Anais*.

De acordo com Mortatti e Probst, 2003, o transporte de materiais particulados e dissolvidos pelos corpos d'água superficiais respondem aos vários processos físicos e químicos que ocorrem na paisagem, entre eles, os processos de erosão mecânica, intemperismo químico das rochas formadoras da microbacia e aportes atmosféricos. Especificamente para os materiais dissolvidos, o perfil de alteração das rochas bem como a sua composição mineralógica e a contribuição atmosférica e antrópica, tem papel fundamental na composição das principais espécies químicas presentes em solução na microbacia.

3.3.2 Sedimento de fundo

Segundo Esteves, 1998, o sedimento de fundo é um compartimento geoquímico que pode ser considerado um reservatório de nutrientes para os demais compartimentos em ambientes aquáticos. A maioria dos processos físico-químicos nos ambientes lacustres acontecem no sedimento de fundo, podendo contribuir significativamente para o aporte de nutrientes para o meio líquido.

Além de nutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (P), que estão presentes no processo de eutrofização, sendo considerados fatores limitantes para o desenvolvimento fitoplanctônico, não se pode desprezar outros elementos importantes como, K, Ca e Mg.

3.3.3 Determinações isotópicas

O carbono possui dois isótopos estáveis ($\delta^{12}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$). Durante a fotossíntese, tanto os vegetais C3 como os C4 absorvem muito mais carbono 12 do que carbono 13. Mas, nas plantas C3, como a nativa desta região, essa característica é ainda mais exacerbada do que nas C4, entre as quais se incluem a cana e o milho. Portanto, nos vegetais C3, o raro isótopo ^{13}C é ainda mais escasso do que nos C4. Dito de outra forma: do ponto de vista dos isótopos de carbono, os produtos derivados de culturas agrícolas C3 são mais leves do que os oriundos de vegetais C4.

Nardoto, 2005, relata que os principais processos que contribuem para o fracionamento isotópico do carbono nas plantas são difusão de CO_2 e o processo de carboxilação. A diferença no fracionamento isotópico entre as plantas C₃ e C₄ deve-se primariamente às diferenças no fracionamento isotópico entre as enzimas RuBisCO e a PEP carboxilase e secundariamente às diferenças na abertura estomática, respiração, vazamento de CO_2 pelas células da bainha de plantas C₄, entre outros fatores.

Vários estudos internacionais mostram que as plantas C3 e seus derivados possuem um $\delta^{13}\text{C}$ (o índice delta carbono 13) entre -26 e -32‰. Nos vegetais C4, os valores variam de -11 e -14‰. O índice é expresso dessa forma, com valores negativos e por mil (‰), em razão da fórmula usada para calculá-lo, números intermediários entre essas duas faixas, concluímos que o produto apresenta componentes tanto de plantas C3 como de C4.

A porcentagem do material de sedimento proveniente de plantas C4, mínima 51% e máxima 74% e média de 63%.

A porcentagem do material de sedimento proveniente de plantas C3 mínimo 26% e máximo 46%, média de 36%. O material é em maior proporção pertencente à material advindo de planta C4, cana-de-açúcar.

A razão carbono e nitrogênio é um dos melhores indicadores por fornecer maior confiabilidade, no que diz respeito à indicação de fontes de matéria orgânica para um ecossistema. A matéria orgânica de origem autóctone na água, isto é, produzida principalmente pela comunidade planctônica local, tem razão molar C/N entre 6 e 8. Já as bactérias apresentam valores inferiores entre 4 e 5. Valores de C/N superiores a 20 são característicos da matéria orgânica terrestre, produzida principalmente pelas plantas superiores.

A relação C/N encontrada em ribeirões esteve em média 12,05, com máxima de 12,27 e mínima de 10,64. Tal resultado revela que este ribeirão é caracterizado por alto teor de material em suspensão sendo caracterizado por um C/N de 10 (Hedges *et al.*, 1986), revela que grande parte do material orgânico transportado possui origem na lavagem dos solos desta bacia.

Segundo Oliveira-Filho *et al.* 1994, a devastação das matas ciliares tem contribuído para o assoreamento, o aumento da turbidez das águas, o desequilíbrio do regime das cheias, a erosão das margens de grande número de cursos d'água, além do comprometimento da fauna silvestre. Arcova & Cicco, 1997 salientam que, nas microbacias de uso agrícola, quando comparadas às de uso florestal, o transporte de sedimentos e a perda de nutrientes são maiores. Para Margalef, 1983, os sistemas aquáticos são receptores das descargas resultantes das várias atividades humanas nas bacias hidrográficas.

Segundo Högberg, 1997; Robinson, 2001, a relação isotópica do nitrogênio estável, expressa como $\delta^{15}\text{N}$, tem se mostrado uma ferramenta muito útil em estudos sobre o ciclo do N em ecossistemas, principalmente devido ao seu caráter integrador, ou seja, em vez da necessidade de medidas pontuais e repetitivas sobre os processos que regulam o ciclo do N, a determinação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ em compartimentos chaves dos ecossistemas, como solos e plantas, pode levar a uma série de inferências sobre a dinâmica do N. Os primeiros estudos sobre a variação natural dos isótopos de N foram realizados por Hoering, 1955, e os primeiros trabalhos com interesse nos níveis de abundância natural de N nas formas biológicas começaram na década de 60.

Dawson *et al.*, 2001, explica que existem dois isótopos estáveis de N (^{14}N e ^{15}N). A média natural de abundância no ar desses isótopos é a constante de 99,63% e 0,3663%, para ^{14}N e ^{15}N , respectivamente. As fontes naturais de ^{15}N variam de -20 a +20‰. Os tecidos animais apresentam normalmente valores maiores de ^{15}N em relação aos encontrados em plantas e esse progressivo enriquecimento aumenta com os níveis tróficos como consequência dos caminhos catabólicos que favorecem a liberação do isótopo mais leve (^{14}N). O nitrogênio presente no material orgânico do solo tende a ser mais rico em ^{15}N comparado aos tecidos aéreos, indicando uma discriminação microbiana durante o processo de decomposição. As diferenças no $\delta^{15}\text{N}$ entre a fonte de N e a planta são normalmente consequências de reações mediadas por enzimas que discriminam contra o isótopo de N mais pesado (^{15}N), como o processo de assimilação NH_4^+ pela síntese de glutamina ou a assimilação de NO_3^- pela redutase do nitrato.

Ehleringer e Rundel, 1989, relatam que a conversão de N_2 em formas orgânicas por fixação biológica de N parece discriminar pouco contra o ^{15}N . Consequentemente, a assinatura isotópica das leguminosas, quando estão fixando N_2 atmosférico, tendem a ficar próximas de 0‰. Entretanto, espécies que não são capazes de fixar o N_2 atmosférico, mostram uma grande variação na sua razão isotópica dependendo da taxa de mineralização de N no solo (GARTEN; VAN MIEGROET, 1994). Deste modo, o $\delta^{15}\text{N}$ da planta pode ser usado para determinar se a fonte de N é predominantemente de origem atmosférica ou oriunda do solo.

Nardoto, 2005, ressalta que em locais onde o N derivado do solo apresenta uma composição isotópica bem diferenciada, a composição isotópica das espécies fixadoras de N_2 difere das encontradas para as plantas não-fixadoras de N_2 . Högberg, 1997, relata que diferenças significativas entre $\delta^{15}\text{N}$ atmosférico e do solo são necessárias para a validação dessa consideração.

Martinelli *et al.*, 1999, constata que normalmente o $\delta^{15}\text{N}$ do solo e das árvores que derivam seu N do solo, é altamente enriquecido em muitas florestas tropicais, o que tornaria possível identificar com alguma segurança, quais espécies de leguminosas teriam a maioria do seu N derivado da fixação biológica do nitrogênio (FBN).

As determinações isotópicas de N e C, por espectrometria de massas, em amostras orgânicas têm sido facilitadas com surgimento de novos sistemas de preparo de amostras. Entretanto a principal limitação dessa técnica é a utilização de gases puros (ausência de interferentes isobáricos), sendo necessário o uso de sistemas complexos de

separação e purificação (25° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, p.2), *Anais*.

3.3.4 Uso e ocupação do solo

Nas últimas décadas, o desenvolvimento agrícola do Brasil tem sido caracterizado pelo intensivo uso dos recursos naturais, sem o devido planejamento o que, aliado às características de solo e clima, potencializa perdas de solo por erosão. Segundo São Paulo, 2006, o Estado de São Paulo possui, 83% dos municípios em situação de média a alta criticidade a erosão. Outro fator agravante é a baixa cobertura de vegetação nativa ainda preservada (13,9% do Estado), e ainda a baixa disponibilidade hídrica específica (vazão média específica de $27,28 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ km}^{-2}$).

Como consequência desses fatores tem-se o carreamento de elevadas quantidades de solo, matéria orgânica e insumos agrícolas para o leito dos corpos d'água no período chuvoso, contribuindo significativamente com o aumento da concentração de sólidos e nutrientes na água dos mananciais. Com este impacto, surge o assoreamento que, além de modificar ou deteriorar a qualidade da água, a fauna e a flora, provoca o decréscimo da velocidade da água, levando a uma redução da disponibilidade hídrica. A solubilidade dos sais (ação natural) com nutrientes e transporte de sedimentos (ação antrópica), sendo também considerado importante para a geologia da área considerada.

Quanto ao aporte de sedimentos nos corpos de águas, vários fatores influenciam este fenômeno, como relevo, tipos de solo, clima e usos e ocupação dos solos. Dentre esses fatores, a cobertura do solo tem influência decisiva nas perdas de água e solo, podendo influenciar indiretamente tanto na disponibilidade como na qualidade da água.

Segundo Silva *et al.* (2005), o efeito da cobertura do solo sobre as perdas de água e solo, pode ser entendido pela ação que a cobertura do solo tem em dissipar a energia cinética do impacto direto das gotas da chuva sobre a superfície, diminuindo a desagregação inicial das partículas de solo e, conseqüentemente, a concentração de sedimentos na enxurrada. Além disso, a cobertura do solo representa um obstáculo mecânico ao livre escoamento superficial da água, ocasionando diminuição da velocidade e da capacidade de desagregação e transporte de sedimentos.

Outra questão de importância é a prática da irrigação, indispensável à agricultura, e, por consumir grandes volumes de água a oferta de água pelos mananciais

deve ser preservada. É necessário haver informações sobre as correlações entre o uso e ocupação dos solos e recursos hídricos, para assim se fazer um planejamento eficiente dos recursos hídricos na bacia hidrográfica (VANZELA; HERNANDEZ; FRANCO, 2010, p. 55-64).

3.3.5 Ocorrência de arsênio

O arsênio (As), é um semi-metal (do latim *arsenicum* – ouro, pigmento amarelo, em referência a um mineral desse elemento com esta cor; e do grego *arsenikon*) (QUINÁGLIA, 2006), foi isolado no ano de 1250, por Albertus Magnus. Apresenta várias utilizações importantes, como, na indústria eletrônica para produção de diodos e compostos semicondutores, na agricultura como matéria prima para produção de pesticidas; na indústria química pode ser usado como agente descolorante e espessante na produção de vidros e na purificação eletrolítica do zinco. Na medicina é empregado em formulações de uso médico e veterinário. No passado, compostos contendo arsênio, como clorodietilarsênio e a Lewisita (Cl-CH=CH-AsCl₂) foram utilizados como armas químicas.

O arsênio apresenta-se em várias formas moleculares em águas naturais. Em geral, apresenta-se nas formas de As (III) e As (V). Sob condições anaeróbicas e redutoras, o As (III), como ácido arsenioso (H₃AsO₃) prevalecerá. Em condições oxidantes e ricas em oxigênio dissolvido, a forma de As (V) como H₂AsO₄⁻ e HAsO₂²⁻ irão predominar. Águas de rios, lagos, mananciais, geralmente apresentam concentrações inferiores a 10 µg.L⁻¹ de As desde que não tenha ocorrido contaminação antrópica (QUINÁGLIA, 2006).

Quanto à toxicidade deste elemento, dependerá de sua forma química e do seu estado de oxidação. Quando o arsênio está em sua forma elementar, ele não é tóxico, porém, é rapidamente convertido a produtos tóxicos pelo organismo humano. Grande parte dos compostos contendo arsênio, orgânicos ou inorgânicos, penta ou trivalentes, acabam sendo convertidos pelo organismo ao trióxido de arsênio, o qual reage muito rapidamente com os grupos sulfidrilas (-SH) de proteínas, inibindo a ação enzimática e bloqueando a respiração celular.

As fontes de contaminação por arsênio no ambiente, especialmente em ecossistemas aquáticos, podem ser tanto de origem natural quanto antropogênica. Minerais e rochas que contêm arsênio e são formadoras de solos e sedimentos assim

como fenômenos vulcânicos e geotermiais são as principais fontes de contaminação de origem natural. Já, as atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização do elemento na agricultura (geralmente em pesticidas), aos rejeitos provenientes da mineração, das atividades de refino dos metais não ferrosos e da queima de carvão, rico em arsênio, são as fontes de contaminação de origem antropogênica mais recorrentes.

Sabe-se que as fontes naturais de contaminação por arsênio, são identificadas nas regiões do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, na Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), na da Mina III (Crixás, GO) e na do Vale do Ribeira (SP), por rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados. As fontes antropogênicas de contaminação nestes lugares citados acima, estão relacionados ativamente às atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos, sendo denominadas cargas de contaminação pontuais. Na região de Bangladesh, por exemplo, a contaminação da água por arsênio tem ameaçado a saúde de milhões de pessoas. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer ainda estão sendo investigados sua correlação com o alto teor de arsênio nas águas da região.

Medicamentos em excesso contendo arsênio, podem prejudicar o organismo, pois acumulam em órgãos como rins, ossos, pele e fígado, alterando a pigmentação sanguínea, causando diarreia, perda de cabelos, faringite, etc. Este elemento é eliminado do organismo aos poucos pelo suor, urina e trato digestivo (QUINÁGLIA, 2006).

Por essas razões, é de grande importância realizar o monitoramento de áreas degradadas e suscetíveis à contaminação por arsênio, através de análises químicas eficientes, que possam garantir um bom gerenciamento ambiental e saúde ao ser humano (PATAÇA; BORTOLETO; BUENO, 2005).

3.4 Avaliação ecotoxicológica dos sedimentos

As atividades industriais, agrícolas e domésticas geram em sua maioria substâncias tóxicas, as quais são depositadas ao longo do tempo nos recipientes de águas naturais. Os ecossistemas aquáticos apresentam uma série de mecanismos físicos, químicos e biológicos para a assimilação dessas substâncias, prevenindo danos à biota, porém quando estas atingem níveis acima da capacidade assimilativa do corpo receptor, podem afetar a sobrevivência, o crescimento, a reprodução ou o comportamento dos organismos (FONSECA, 1997).

A toxicidade dos sedimentos contaminados estão causando grande preocupação no que diz respeito aos danos à biota aquática e aos riscos à saúde humana, pelo consumo de alimentos provenientes de áreas contaminadas, uma vez que grande número de contaminantes tem sido encontrados nos sedimentos dos lagos e rios em concentrações superiores aos limites estabelecidos pelos órgãos e legislações ambientais.

Mozeto, 2001, relata que a avaliação da qualidade da água tem tido, ao longo dos anos, mudanças substanciais do ponto de vista da concepção de programas de monitoramento. Essas mudanças de paradigma adotam uma nova abordagem que inclui a avaliação da qualidade dos sedimentos, um compartimento que era, até recentemente, considerado um depósito de nutrientes e contaminantes.

Fatores como solubilidade, pH, potencial de óxido redução, afinidade do sedimento ao carbono orgânico ou ao carbono dissolvido, tamanho da partícula de sedimento, constituintes minerais do sedimento (óxidos de ferro, manganês e alumínio) e a quantidade de sulfetos ácidos voláteis contidos no sedimento estão relacionados com a liberação de contaminantes ou de compostos tóxicos do sedimento para a coluna d'água e com a absorção de compostos tóxicos pelo sedimento.

Segundo Ingersoll, 1995, os critérios de qualidade de água foram desenvolvidos para proteger os organismos constituintes da coluna d'água e não os organismos do sedimento. Ao longo da história científica, a avaliação da qualidade do sedimento tem-se limitado à caracterização química. Porém, quantificar as concentrações de compostos tóxicos isoladamente, não fornece informações suficientes para avaliar adequadamente os efeitos adversos, as interações entre os produtos ou o tempo necessário para que estes compostos afetem os organismos bentônicos.

Conforme a Usepa 1994, houve o desenvolvimento recente de um inventário nacional sobre a qualidade dos sedimentos e conseqüentemente foram desenvolvidas metodologias adequadas à prevenção, remediação e manejo de sedimentos contaminados. Esta mesma instituição descreveu várias formas de avaliação da qualidade dos sedimentos, visando o estabelecimento de critérios de qualidade deste substrato.

Os testes de toxicidade para avaliar a qualidade dos sedimentos têm como principal vantagem diagnosticar a porção biodisponível de um contaminante, já que esta pode variar em sua quantidade total determinada pelas análises químicas. Além disso, os locais contaminados por um ou mais contaminantes requerem testes de toxicidade,

pois estas constituem-se nas únicas ferramentas capazes de avaliar o potencial tóxico dos sedimentos (PASCHOAL, 2002).

Fonseca, 1997 diz que o estudo da sensibilidade das espécies a determinados tipos de poluição, pode fornecer informações relevantes para os programas de biomonitoramento, os quais podem ser complementados por meio do uso de testes de toxicidade ou bioensaios.

Segundo Baudo, 1987, os testes de toxicidade fornecem informações adicionais sobre o perigo potencial dos efeitos de uma substância tóxica aos organismos aquáticos, tais como carcinogênese, mutagênese, teratogênese, desordens comportamentais, efeitos fisiológicos cumulativos antagônicos e sinérgicos.

Nos testes de toxicidade é possível avaliar os efeitos agudos (letalidade ou imobilidade) e crônicos (alterações no crescimento, reprodução e sobrevivência).

Em Burton, 1992, consta que como organismos teste encontram-se as algas, macrófitas, peixes, organismos bentônicos, epibentônicos e invertebrados pelágicos. As espécies mais comuns de água doce estão listadas na Tabela 1. A escolha de um organismo teste tem uma maior influência quando se considera sua relevância ecológica, pois nenhuma espécie é indicada para se avaliar uma ampla faixa de tipos de sedimentos, nem tão pouco sensível a vários tipos de contaminantes.

Segundo a Usepa, 1994, as espécies poderão ser selecionadas em função da sensibilidade ao contaminante testado, ou contido no sedimento, no hábito alimentar, na relevância ecológica, na distribuição geográfica, na relação taxonômica, com as espécies nativas, ou por já existir um procedimento padrão.

Tabela 1: Espécies de água doce comumente utilizadas em testes de toxicidade com sedimento.

Organismos	Parâmetros de avaliação	Duração do Teste (dia)	Habitat	Hábito alimentar
<i>Hyalella azteca</i> (Amphipoda)	Sobrevivência, Crescimento, Reprodução	28	Escavador, epibêntico	Detritivoro
<i>Diporeia sp</i> (Amphipoda)	Sobrevivência	28	Escavador, infaunal	Detritivoro
<i>Chironomus riparius</i> (Chironomidae)	Sobrevivência, Crescimento, Emergência dos adultos	14	Tubícola	Detritivoro e material em suspensão
<i>Chironomus tentans</i> (Chironomidae)	Sobrevivência, Crescimento	10	Tubícola	Detritivoro e material em suspensão
<i>Hexagenia limbata</i> (Mayfly)	Sobrevivência, Crescimento, Reprodução	10	Tubícola	Detritivoro e material em suspensão
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladocera)	Sobrevivência, Reprodução	7	Coluna d'água	Material em suspensão
<i>Daphnia magna</i> (Cladocera)	Sobrevivência, Crescimento, Reprodução	10	Coluna d'água	Material em suspensão
<i>Lumbriculus variegatus</i>	Sobrevivência, Crescimento, Reprodução	28	Escavador, infaunal, epibêntico	Detritivoro
<i>Tubifex tubifex</i>	Sobrevivência	28	Escavador, infaunal, epibêntico	Detritivoro

Fonte: Ingersoll, 1995.

Normas para a avaliação da toxicidade com organismos de água doce têm sido desenvolvidas e implementadas em diversos países, inclusive o Brasil (ABNT, 1992, 1993a, 1993b).

No Estado de São Paulo, testes de toxicidade têm sido realizados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), para avaliar a qualidade das águas de diferentes regiões, bem como fornecer parâmetros em relação aos padrões de emissão de substâncias tóxicas geradas pelas indústrias nos corpos receptores. Atualmente, diversas indústrias possuem laboratórios e realizam testes de toxicidade rotineiramente com intuito de avaliar a qualidade dos efluentes gerados (FONSECA, 1997).

Segundo a Cetesb, 1996, a bacia do rio Piracicaba é monitorada desde 1974, quanto à qualidade das águas superficiais, principalmente porque grande parte destas é utilizada para abastecimento público. Análises físicas, químicas e microbiológicas são empregadas com o objetivo de conhecer o Índice de Qualidade de Água – IQA. Desde 1992, são realizados testes de toxicidade em pontos prioritários da rede de monitoramento para o abastecimento público, bem como para a preservação da biota, visando uma melhor avaliação da qualidade da água.

Portanto, os testes de toxicidade são essenciais para avaliar o grau de toxicidade de amostras de sedimentos. Sendo comprovada a toxicidade no local, a identificação dos compostos tóxicos é um pré-requisito fundamental para as ações controle e recuperação de ambientes degradados, bem como para o estabelecimento de critérios de qualidade para o sedimento (PASCHOAL, 2002).

O sedimento não é um compartimento isolado, mas sim parte integrante dos ecossistemas aquáticos. Os sedimentos contaminados por excesso de nutrientes provenientes de esgotos domésticos não tratados ou tratados de forma inadequada, por compostos inorgânicos e/ou orgânicos de efluentes industriais e agrícolas, acabam sendo causadores do desequilíbrio nos processos biogeoquímicos (PASCHOAL, 2002).

Os prejuízos causados por estes contaminantes, não se limita aos organismos bentônicos. Com a ressuspensão do sedimento e a liberação dos contaminantes para a coluna d'água organismos aquáticos podem ser afetados, através das formas solúveis das espécies químicas. O solubilizado representa a interface sedimento/água de contato, a qual nos indica as reações dos contaminantes com os compartimentos sedimento/coluna d'água (PASCHOAL, 2002).

Segundo Costa e Espíndola, 2001, os bioensaios com amostras de sedimentos podem ser realizados com diferentes frações amostradas, como o sedimento total (fase sólida), elutriado, interface sedimento/água ou água intersticial.

Os testes de toxicidade com sedimentos têm sido amplamente difundidos, pois o ambiente sedimentar reflete a qualidade das águas e fornece habitat para diversos organismos aquáticos. Desta forma, os bioensaios desempenham importante papel de complementação em programas de monitoramento da qualidade da água, fornecendo informações sobre o risco causado por substâncias tóxicas lançadas nos corpos d'água sobre os organismos (BRAMORSKI, 2004).

Bramorski, 2004 afirma que a contaminação dos sedimentos pode resultar em efeito diretamente tóxico para os organismos aquáticos ou pode ser uma fonte de

contaminantes para o processo de bioacumulação na cadeia trófica, considerando que as alterações nas características físicas e químicas que ocorrem no sistema podem disponibilizá-los na coluna d'água, transformando o sedimento numa fonte de contaminantes.

Além de sua importância ecológica como produtor primário na cadeia trófica aquática, as algas, principalmente a espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* tem sido comumente utilizada em testes de toxicidade crônica padronizados.

Oliveira, 2007, relata que a espécie de alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (antiga *Selenastrum capricornutum*) pertence ao Filo Chlorophyta, ao gênero *Pseudokirchneriella* e a classe Chlorophyceae. Nesta classe são encontrados organismos unicelulares e autotróficos com simetria externa radial ou próxima de radial. Este gênero compreende de seis a oito espécies distribuídas pelo mundo, com células lunadas, isoladas ou em grupos, constituindo colônias múltiplas, armazena seus alimentos como amido verdadeiro e têm parede celular rígida composta de celuloses com substâncias pépticas. Como todas as algas do Filo Chlorophyta de água doce possuem distribuição cosmopolita em solos e corpos d'água, evidenciando ainda mais o motivo pelo qual tem sido amplamente utilizada em estudos de ecotoxicologia de poluentes ambientais, além de serem recomendadas no registro de agentes químicos e pesticidas por órgãos ambientais nacionais e internacionais.

Por isso, a avaliação da toxicidade dos sedimentos da microbacia do Ribeirão Guamium (Rio Piracicaba), vem a contribuir com a investigação da qualidade deste compartimento, identificando as áreas mais impactadas e degradadas do sistema. Para os testes ecotoxicológicos escolheu-se a espécie de alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, como produtor, diante de sua importância ecológica na cadeia trófica para desta forma, complementar a caracterização do sedimento de fundo.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

O projeto foi desenvolvido na microbacia do Ribeirão Guamium, cuja maior parte do solo tem uso rural, com 5.477 ha (78% da área) com cultivo de cana de açúcar, 491 ha de floresta remanescente, com dominância de Mata Atlântica, e 243 ha de áreas de preservação permanente (APP). As principais classes de solo encontradas na região são os latossolos e os argissolos. A parte urbana da bacia é mista, com usos residencial, comercial e industrial.

A Figura 1 mostra a localização dos 10 pontos de amostragem distribuídos pela microbacia do Ribeirão Guamium e o uso do solo limítrofe.

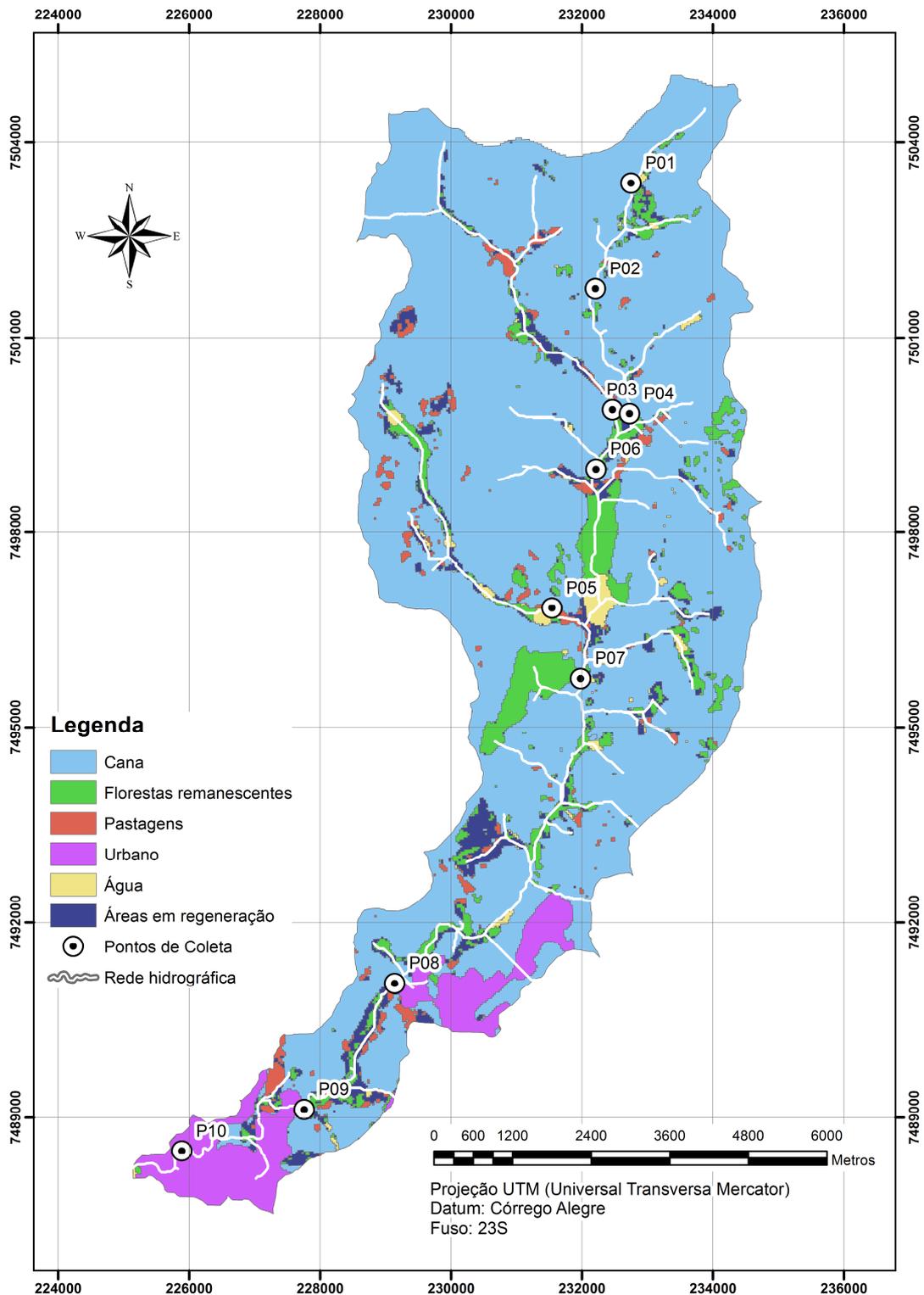


Figura 1: Localização dos pontos de amostragem de água superficial e de sedimento de fundo na bacia hidrográfica do Ribeirão Guamium e o uso do solo.
 Fonte: BioGeoTec Pesquisa e Soluções Ambientais Ltda.

4.2 Pontos de coleta

O estudo da microbacia do Ribeirão Guamium, Rio Piracicaba, foi conduzido através de um único ponto de coleta (terço médio inferior) para o material em suspensão e ao longo de toda sua extensão para as amostragens de água e do sedimento de fundo.

Para o sedimento de fundo as ações propostas contemplaram a obtenção de variações espaciais e temporais. Para tanto, 10 pontos amostrais foram selecionados ao longo do canal principal, iniciando-se o ponto 1 à montante do Distrito de Tanquinho. O último ponto de coleta, 10, situa-se no cruzamento do ribeirão Guamium com a rodovia que liga Piracicaba à São Pedro, próximo ao antigo matadouro municipal de Piracicaba. Os demais pontos amostrais encontram-se distribuídos neste intervalo estabelecido.

Os 10 pontos de coleta foram georeferenciados através de uma unidade receptora de GPS (Global Position System) da marca Garmin - GPSmap, modelo 60 CSx, marcando os locais de coleta de água, material em suspensão e sedimento de fundo:

- Ponto 1 → Nascente à Montante do Distrito de Tanquinho (UTMs 232759,686; 7503409,904). Localiza-se à Montante do Ribeirão Guamium, em um bairro residencial rural, com vegetação arbustiva, presença de bambuzal e eucalipto, e na margem esquerda predominância das monoculturas de milho, gramíneas e cana (Figura 2);



Figura 2: Ponto de coleta 1 – Nascente do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 2 → Ponte no Distrito de Tanquinho (UTMs 232217,12; 7501786,487). Área mais urbanizada do bairro rural, com despejo de esgoto doméstico. Presença de monocultura de cana e bambuzal (Figura 3);



Figura 3: Ponto de coleta 2 – Ponte no Distrito de Tanquinho no Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 3 → Tributário Água Branca do Ribeirão Guamium, com área de vegetação arbustiva, gramíneas e cana-de-açúcar (plantas C4) (UTMs 232478,161; 7499926,466) (Figura 4);



Figura 4: Ponto de coleta 3 – Tributário Água Branca do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 4 → Ribeirão Guamium, com área de vegetação arbustiva, mata ciliar, gramíneas e lavoura canavieira (plantas C4) (UTMs 232738,244; 7499864,41) (Figura 5);



Figura 5: Ponto de coleta 4 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 5 → Tributário Duas Águas, onde se localiza a Usina Capuava, com uma grande área represada (lago), com duas margens de cana-de-açúcar de um lado, algumas manchas de vegetação arbustiva e bambuzal, três margens com cana-de-açúcar do outro lado, manchas de vegetação arbustiva e eucalipto, e frequente adição de vinhaça e descarte de restilo (UTMs 231552,953; 7496867,004) (Figura 6);



Figura 6: Ponto de coleta 5 – Tributário Duas Águas do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 6 → Ribeirão Guamium, com vegetação arbustiva e bambuzal (UTMs 232225,667; 7499012,13) (Figura 7);



Figura 7: Ponto de coleta 6 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 7 → Ribeirão Guamium (UTMs 231991,677; 7495782,114). Área com vegetação arbustiva, bastante bambuzal e mata ciliar (Figura 8);



Figura 8: Ponto de coleta 7 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 8 → Capim Fino do Serviço Municipal de Água e Esgoto (SEMAE) (UTMs 229152,971; 7491095,787). Área com vegetação arbustiva e presença de usinas de cana (Figura 9);



Figura 9: Ponto de coleta 8 – Capim Fino do SEMAE do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 9 → Fazenda da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), localiza-se à jusante do Ribeirão Guamium, após colônia e sede da fazenda, com grande área de pastagens e manchas de vegetação arbustiva, ripária mais larga e presença de corredeira (UTMs 227769,55; 7489158,955) (Figura 10);



Figura 10: Ponto de coleta 9 – APTA do Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

- Ponto 10 → Ribeirão Guamium, com vegetação arbustiva e mata ciliar, onde localiza-se o perímetro urbano, com área industrializada e despejo de esgoto (UTMs 225901,67; 7488509,863). Próximo ao Disque Animal. Estrada entre Piracicaba/São Pedro (Figura 11).



Figura 11: Ponto de coleta 10 – Ribeirão Guamium (Foto: Flávia Fontes Pereira).

As coordenadas geográficas dos respectivos pontos de amostragens foram registradas com datum em UTM, com fuso 23S de Córrego Alegre.

4.3 Amostragem

Para atender aos objetivos propostos, a campanha amostral foi conduzida pelo período de 1 ano, de agosto de 2010 a julho de 2011, completando um ciclo sazonal.

Coletou-se, no período amostral estabelecido, em cada ponto de amostragem, 1 frasco de 500 mL de água, para análise de íons (cátions e ânions) juntamente com a determinação da alcalinidade pelo método da microtitulação de Gran, e 3 frascos de 50 mL para carbono orgânico dissolvido (COD). Em triplicata, 3 potes atóxicos com tampas de 0,5 L de capacidade de sedimento de fundo, na seca e na cheia, sendo um para bioensaios de toxicidade crônica com algas e os outros dois para análises granulométricas e biogeoquímicas, tais como, As, Ca, Mg, K e Na, %N, %C e δC^{13} e δN^{15} . Amostras de sedimento de fundo e em suspensão foram analisadas também quanto aos teores de C e N através do espectrômetro de massas, estabelecendo as relações de massas dos isótopos de δC^{13} e δN^{15} e relação C/N. Nas amostras brutas de sedimento de fundo referentes aos períodos de seca e de chuva foram analisados os teores de sulfetos ácidos voláteis (AVS). Foram coletados quatro frascos de 20 L para material em suspensão apenas no terço médio inferior do Ribeirão Guamium, para análise das bases trocáveis do solo tais como Ca, Mg, K, Na, e outras espécies como N, P e As.

4.3.1 Água

As amostras de água foram coletadas nos dias 03/08/2010 e 04/08/2010, 02/09/2010 e 03/09/2010, 05/10/2010, 04/11/2010, 08/12/2010, 11/01/2011, 02/02/2011, 24/03/2011, 29/04/2011, 27/05/2011, 29/06/2011 e 21/07/2011.

Para as análises das variáveis físico-químicas da água do Ribeirão Guamium, foram realizadas medidas dos parâmetros, *in situ*, com a sonda multiparamétrica (Temperatura, pH, Oxigênio dissolvido (OD), Potencial de óxido-redução (ORP), Condutividade elétrica (CE), Resistividade, Sólidos dissolvidos totais (SDT) e Salinidade) da marca HANNA, modelo HI 9828.

4.3.1.1 Microtitulação de Gran

A microtitulação de Gran foi utilizada para determinar os teores de alcalinidade das amostras de água após filtradas, representando o HCO_3^- , onde 25 mL de cada amostra foram titulados com baixos volumes de HCl 0,1N padronizado (Mol L^{-1}). A Figura 12 ilustra a técnica da microtitulação de Gran.



Figura 12: Equipamento utilizado na determinação da alcalinidade através da técnica de microtitulação de Gran.

O pH inicial da amostra foi aferido, acrescentando em seguida pequenos volumes de HCl 0,1N (1 μ L por vez), e anotou-se o volume de titulante utilizado para cinco valores de pH entre 4,5 e 3,5. Estes valores de pH foram inseridos na função de Gran (equação 1):

$$F_2 = \text{anti log} (a - \text{pH}) \cdot (V_o + v) \quad (1)$$

Onde:

a = constante igual a 5;

V_o = volume inicial da amostra (mL);

v = volume do titulante (mL).

Quando v não excede a 5% de V_o , a soma ($V_o + v$) da equação 1 é desprezível, pois neste caso usou-se como titulante o HCl 0,1N. Os valores obtidos na função de Gran para cada valor de pH são correlacionados linearmente com os respectivos volumes utilizados na titulação, calculando-se o volume de ácido equivalente (V_{eq}). A razão entre os coeficientes linear e angular da reta de correlação define o valor de V_{eq} . Assim, a concentração da alcalinidade (Alc) pode ser calculada a partir da equação 2 e os resultados obtidos em meq L⁻¹, são convertidos para mg L⁻¹.

$$Alc = \frac{(N \cdot 10^6 \cdot V_{eq})}{V_o} \quad (2)$$

Stumm e Morgan, 1981, recomendam determinar os teores de alcalinidade para as amostras que apresentam valores de pH superiores a 5, tendo em vista que abaixo destes valores o carbono inorgânico dissolvido encontra-se na forma de CO₂ dissolvido.

4.3.1.2 Cromatografia iônica

Amostras de água para determinação dos principais íons dissolvidos (Ca⁺², Mg⁺², K⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄⁻², PO₄⁻³, NO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, Cl⁻ e HCO₃⁻) foram coletadas nos 10 pontos de amostragem, durante todo o período sazonal e submetidas à filtração com membrana de acetato de celulose 47 mm de diâmetro e 0,45 μm de porosidade em sistema de filtração manual à vácuo da marca Nalgene (PSF), constituído por bomba manual à vácuo da marca Mityvacil, modelo BF137 (Figura 13), do laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo, e posteriormente acondicionadas em geladeira à 4°C até processamento.

Os íons foram analisados no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA através da técnica de cromatografia iônica com o equipamento da marca Dionex, modelo ICS-90. A Figura 14 mostra o equipamento utilizado na cromatografia iônica.



Figura 13: Sistema de filtração manual à vácuo para amostras de água.



Figura 14: Cromatógrafo iônico Dionex ICS-90 utilizado para as análises de íons.

O equipamento foi operado de acordo com as recomendações do manual Dionex Corporation, 2004. Análises dos principais cátions e ânions foram realizadas, através da identificação e quantificação em mg L^{-1} presentes nas amostras, comparando estes resultados com os obtidos das curvas analíticas dos padrões previamente definidos.

Segundo Dionex Corporation, 2004, o processo analítico cromatográfico consiste de quatro etapas principais, tais como transporte, separação, detecção e análise de dados. O eluente utilizado para a quantificação dos cátions foi o ácido metanosulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), 20 mM, e o eluente usado para os ânions sendo uma

solução composta de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 1mM, e carbonato de sódio (Na_2CO_3), 8 mM.

As análises por cromatografia iônica foram realizadas com a utilização de curvas analíticas obtidas com padrões previamente preparados nas concentrações 1, 5 e 10 mg L^{-1} . Para o preparo dos padrões foi utilizado solução-estoque (100 mg L^{-1}) de cada uma das espécies químicas de interesse utilizando água de baixa condutividade elétrica (milli-Q).

4.3.1.3 Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

No ponto P9 - APTA do Ribeirão Guamium, foram coletadas amostras de água em todo o período amostral para análise de COD em frascos de 50 mL, sendo três frascos os brancos (água destilada) e três frascos de amostras, já filtrados em campo com microfiltro de fibra de vidro 24 mm de diâmetro GF-5 (0,4 μm de porosidade), os quais foram previamente calcinados em mufla à 550°C por um período de 2 h, no Laboratório de Química Analítica do CENA.

A justificativa com relação à escolha deste único ponto de coleta para a coleta e determinação de COD é que além de ser um ponto com favorável acesso para as atividades de campo, representa um dos pontos mais à jusante da microbacia, apresentando desta forma resultados mais significativos de COD por receber as descargas de materiais da maior parte dela.

As análises de COD foram realizadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA, com o equipamento da marca Shimadzu TOC 5000A (Total Organic Carbon Analyzer) (Figura 15).

A análise de carbono orgânico dissolvido (COD) parte do princípio da oxidação catalítica a alta temperatura (combustão não-dispersiva de gás através da detecção da radiação do infravermelho), permitindo assim quantificar o gás carbônico (CO_2) gerado na queima do carbono orgânico detectado.

Inicialmente, as amostras passaram pelo processo de acidificação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 1 e em seguida foram borbulhadas com ar sintético para retirar todas as formas de carbono inorgânico dissolvido (CID), sendo transformadas em CO_2 pela acidificação. Depois deste procedimento, uma alíquota da amostra foi injetada no equipamento e queimada a uma temperatura de 680°C, transformando todo o COD em CO_2 . O gás é carregado por um fluxo de ar sintético, passando por uma coluna de

resfriamento, um desumificador eletrônico, filtro de gases halogenados e uma membrana de filtro, chegando ao detector infravermelho não-dispersivo (IV) para quantificação.



Figura 15: Equipamento da marca Shimadzu TOC 5000A (Total Organic Carbon Analyzer) para determinação de COD.

Para as análises de COD foram utilizados padrões nas concentrações de 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm e 10 ppm, preparados com a solução de potassium hydrogen phthalate (monohidrogenoftalato de potássio) – RS – ACS ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), 0,2125g do reagente, dissolvido e diluído para 1000 mL de água Milli-Q. Distribuiu-se para cada balão volumétrico de 100 mL volumes de 1 mL, 2 mL, 5 mL e 10 mL da solução, completando o restante com água Milli-Q.

Para comparação dos resultados, as concentrações foram determinadas de acordo com os padrões externos. O coeficiente de variabilidade entre triplicatas das determinações de uma mesma amostra foi menor que 1,5% para amostras de alta concentração e menor que 5% para amostras de baixa concentração.

4.3.1.4 Determinação de sólidos suspensos totais (SST)

A determinação dos sólidos suspensos totais (SST) foi realizada aproveitando as membranas de acetato de celulose 47 mm de diâmetro e 0,45 μm de porosidade provenientes da filtração das amostras de água para a análise cromatográfica, retendo-se

os possíveis sólidos menores existentes na água, obtendo desta forma, a quantificação gravimétrica. A metodologia seguiu as recomendações de Esteves, 1998.

Inicialmente, as membranas foram acondicionadas em estufa à 50°C por 24 horas até peso seco constante. Em seguida, foram pesadas em balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AB204, do laboratório de Química Analítica do CENA e anotou-se o peso inicial (Po). Após a filtração, as membranas com o material retido foram levadas à estufa à 50°C por mais 24 horas até atingirem o peso seco constante. As membranas foram pesadas novamente obtendo-se o peso final (Pf).

A diferença das massas obtidas em gramas (g) e o volume filtrado (mL) de cada amostra nos fornece a concentração de SST existe nas amostras de água.

4.3.1.5 Medidas de vazão

As vazões foram medidas apenas no ponto P9 - fazenda do APTA (terço médio inferior) do Ribeirão Guamium. O procedimento se deu através do produto entre a área de uma seção transversal do ponto e a velocidade média do fluxo da água que passa através desta área. Desta forma, foi obtida a área em m² e a velocidade em m s⁻¹, obtendo-se a vazão Q m³ s⁻¹. A velocidade média do fluxo da água foi medida através de um micromolinetete com leitura digital da marca Global Water (BIBIAN, 2007).

O programa utilizado para cálculo da área da seção transversal do ponto P9 foi o WINXSPRO – A Channel Cross-Selection Analyzer – Version 3, desenvolvido pelo United States Dep. Agriculture (USDA) 2005. Este encontra-se disponível gratuitamente no endereço eletrônico www.stream.fs.fed.us.

O programa simula a morfologia do leito do ribeirão desenhando a seção transversal do rio. Os dados obtidos para aquisição no programa foram adquiridos através da instalação de um barbante de uma margem a outra do leito do ribeirão, marcado por fitas a cada metro, registrando desta forma, a largura do ribeirão. Com o auxílio de uma trena rígida, foram medidas, de metro em metro de largura, as distâncias entre o barbante e o fundo do leito, registrando a profundidade do ribeirão. A Figura 16 mostra a batimetria realizada no ponto P9 do Ribeirão Guamium.

Os dados fornecidos ao programa foram do tipo ordenadas, sendo a largura do canal o eixo X e a distância do barbante ao fundo do leito o eixo Y.



Figura 16: Determinação da velocidade média de fluxo da água e das distâncias entre o barbante e o fundo do leito do ponto P9 do Ribeirão Guamium para caracterização da seção transversal do rio.

4.3.1.6 Medidas de precipitação

As medidas de precipitação foram realizadas mensalmente ao longo do período de amostragem (agosto de 2010 à julho de 2011) no Posto da Estação Pluviométrica da Fazenda do APTA.

Os valores de precipitação total mensal foram obtidos em milímetros (mm).

4.3.2 Sedimento em suspensão

As amostras de material em suspensão foram coletadas nos dias 04/08/2010, 03/09/2010, 05/10/2010, 04/11/2010, 09/12/2010, 11/01/2011, 02/02/2011, 24/03/2011, 29/04/2011, 27/05/2011, 29/06/2011 e 21/07/2011.

A coleta do material em suspensão foi realizada de acordo com a metodologia descrita em Ferreira *et al.*, 1997.

O material em suspensão foi obtido com uma frequência mensal no ponto P9 - APTA do Ribeirão Guamium. Em função da concentração de sólidos totais em suspensão, volumes entre 60 a 80 litros de água superficial foram coletados através de bomba pneumática para frascos escuros de polietileno resistente, com capacidade de 20 L. A referida bomba é impulsionada por bateria de 12V. A Figura 17 mostra os 4 frascos escuros de polietileno resistente e a bomba pneumática para a coleta do material em suspensão. Estas amostras foram transportadas para câmara fria da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), do Pólo Centro Sul da cidade de Piracicaba, sendo armazenadas onde ficaram sedimentando a aproximadamente 4°C até processamento.



Figura 17: Frascos escuros de polietileno resistente e bomba pneumática para a coleta do material em suspensão.

O material sólido obtido, depois de sedimentado por mais ou menos 15 dias, e passado pelo processo de sifonamento realizado com uma mangueira de “tygon” de 3 mm de diâmetro interno, para os quatro frascos de 20L por coleta, foi submetido à separação das fases líquida e sólida, sendo o material transferido para frascos de menor volume, até a sua secagem total, através da ultracentrifugação em fluxo contínuo (Centrífuga Beckman mod. J2-21; rotor JCF-Z), conforme descrito em detalhes em Ferreira *et al.*, 1997, ou Centrífuga da marca Sorvall Instruments/oupont. RC5C. No total foram seis frascos levados à centrífuga, os quais cada réplica tinha o mesmo peso e foram dispostos na mesma direção. A ultracentrifugação trabalhou em uma duração máxima de 15 minutos, com velocidade de 6000 rpm e temperatura de $\pm 25^{\circ}\text{C}$, obtendo, desta forma, o material em suspensão processado em um único frasco, identificado para cada mês de coleta, armazenado em geladeira e dessecador até processamento. Foram realizadas determinações das espécies químicas citadas, bases trocáveis do solo (Ca, Mg, Na e K), outros nutrientes, ênfase a N e P e As. Uma fração do material em suspensão foi empregada na determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ por meio da técnica de espectrometria de massas.

4.3.2.1 Arsênio total

A determinação de As total foi realizada em amostras secas de material em suspensão através da espectrometria de fluorescência atômica (AFS), no Laboratório de

Química Analítica do CENA, em espectrômetro marca PSanalytical, modelo Excalibur (Figura 18).



Figura 18: Espectrômetro de fluorescência atômica (AFS) utilizado na determinação do elemento químico arsênio (As).

A metodologia de extração do As total, empregando água régia, seguiu as recomendações de Francesconi e Kuehnelt, 2004.

As massas obtidas ao longo do período amostral tiveram grande amplitude, variando de 0,04 a 1,760g, o que resultou em significativas diferenças nas massas pesadas, e posterior necessidade de se proceder diluições diversas nos extratos obtidos. Esta variabilidade teve como desvantagem o fato de que as amostras coletadas em maio, junho e julho, não puderam ser analisadas em duplicata.

As amostras foram introduzidas em tubo de digestão, aos quais foram adicionados 1 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl Em bloco digestor, estes foram aquecidos a 120°C por 30 minutos. Após resfriamento, adicionou 5 mL de água desionizada, repetindo-se o aquecimento por outros 30 minutos. O digerido foi transferido para tubos de Falcon de 15mL, sendo o volume completado a 10mL com água.

Após leitura exploratória de algumas amostras, verificou-se a necessidade de sucessivas diluições dos extratos obtidos, pelas razões acima comentadas.

Os padrões para a construção da curva analítica foram preparados a partir de solução estoque de 10 ppm de As⁺³, sendo de 0,0 (branco), 1,0 ppb, 2,0 ppb, 5,0 ppb e 10,0 ppb, sendo adicionado 1 mL de solução redutora de 50% KI + 10% aa, completando-se o restante com 30% (v/v) HCl em tubos de Falcon de 50 mL.

4.3.2.2 Bases trocáveis do solo e P

As espécies químicas Ca, Mg, K e Na e P foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) com equipamento marca Perkin Elmer Optima, modelo 3000 DV, no Laboratório de Química Analítica do CENA, através de uma alíquota tomada do extrato digerido anteriormente, diluídas com H₂O na proporção de 1:1 (Figura 19).



Figura 19: Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizado na determinação das bases trocáveis do solo, P e metais.

4.3.2.3 Determinação isotópica de C e N

As determinações de carbono e nitrogênio para as amostras de material em suspensão foram realizadas no laboratório de Ecologia Isotópica do CENA. Após secagem natural em dessecador, as amostras foram moídas com auxílio de almofariz e pistilo e pesadas em balança analítica da marca Mettler toledo – modelo AT 21 Comparator e acondicionadas em cápsulas de alumínio. As amostras de material em suspensão foram pesadas até aproximadamente 5 mg.

O padrão utilizado para as amostras foi o Tropical surface soil, pesado entre 20.000 mg a 21.000 mg, onde a quantidade de ¹³C – 26,65‰; %C – 1,63, ¹⁵N – 11,85‰ e %N – 0,15.

Após pesagem, as cápsulas de alumínio foram introduzidas no analisador elementar (gerador de gases) da marca Carlo Erba – modelo EA 1110 CHNS – CE Instruments (Milão, Itália) (Figura 20), que por combustão determina a concentração de C e N total. O gás proveniente da combustão foi purificado numa coluna de cromatografia gasosa e introduzido diretamente no espectrômetro de massas – para razões isotópicas da marca ThermoQuest-Finnigan, modelo Delta Plus (Finnigan – MAT, Califórnia, EUA) (Figura 21), realizando a medida da concentração elementar do carbono (%C) e nitrogênio (%N), comparativamente às concentrações dos padrões. O teor de C e N foi reportado em porcentagem de massa da amostra. Para estas análises, foi utilizado o padrão internacional PDB.



Figura 20: Analisador elementar (gerador de gases) da marca Carlo Erba – modelo EA 1110 CHNS.



Figura 21: Espectrômetro de massas para razões isotópicas da marca ThermoQuest-Finnigan, modelo Delta Plus Finnigan.

4.3.3 Sedimento de fundo

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas nos dias 03/08/2010 e 04/08/2010, período da seca, e, 24/03/2011, período de cheia.

Com o auxílio de um coletor apropriado, como por exemplo, um copo constituído em aço inoxidável desenvolvido no laboratório de Ecotoxicologia do CENA (Armas, 2006) (Figura 22), foram coletados amostras nos mesmos pontos estabelecidos (10 pontos distribuídos por toda a extensão do ribeirão), em duas coletas, na seca e no período chuvoso. As amostras foram inseridas em embalagem plástica com tampa, de 0,5L de capacidade e armazenadas em isopor com gelo. Em seguida, as amostras foram transportadas em geladeira, a aproximadamente 4°C até processamento.

No laboratório de Limnologia do DEBE, da Universidade Federal de São Carlos, as amostras de sedimento de fundo para os bioensaios de toxicidade foram armazenadas em geladeira, a aproximadamente 4°C até processamento.

No laboratório de Análises Químicas do DEBE, as amostras de sedimento de fundo para as demais análises foram transferidas das embalagens plásticas para bacias plásticas, para secarem a temperatura ambiente.

Após secagem, as amostras foram destorroadas obtendo-se assim um sedimento seco finamente moído com auxílio de pistilo e almofariz. Em seguida, as amostras foram peneiradas em malha de 1mm.

As amostras de sedimento de fundo foram utilizadas nas determinações de: bioensaios de toxicidade com algas e as determinação de C e N, razão C/N, as relações de massas dos isótopos de δC^{13} e δN^{15} , por espectrometria de massa. Foram também determinados As totais e disponíveis. Foram determinados os sulfetos ácidos voláteis (AVS), os metais simultaneamente extraídos.



Figura 22: Copo constituído em aço inoxidável para a coleta do sedimento de fundo (ARMAS, 2006).

4.3.3.1 Determinação isotópica de N e C

As determinações de carbono e nitrogênio para as amostras de sedimento de fundo foram realizadas no laboratório de Ecologia Isotópica do CENA. Após secagem natural, as amostras foram quarteadas através do quarteador de Jones, sub-amostradas, destorroadas, moídas com auxílio de almofariz e pistilo, e passadas na peneira de 0,250 mm. Em seguida, as amostras foram pesadas em balança analítica da marca Mettler toledo – modelo AT 21 Comparator e acondicionadas em cápsulas de alumínio. As amostras de sedimento de fundo que continham maior quantidade de matéria orgânica até 34 mg e as que continham menor quantidade até 49 mg, com exceção de uma amostra com aproximadamente 97 mg.

O padrão utilizado para as amostras foi o mesmo preparado para as determinações isotópicas do material em suspensão. Após pesagem, as cápsulas de alumínio foram introduzidas no analisador elementar (gerador de gases) e em seguida introduzido diretamente no espectrômetro de massas, realizando a medida da

concentração elementar do carbono (%C) e nitrogênio (%N), comparativamente às concentrações dos padrões. O teor de C e N foi reportado em porcentagem de massa da amostra. Para estas análises, foi utilizado o padrão internacional PDB.

4.3.3.2 Arsênio biodisponível e total

Com o substrato preparado, parte das amostras do sedimento de fundo dos 8 pontos de coleta referentes ao período da seca (03/08/2010 e 04/08/2010) e das amostras dos 10 pontos coletados do período de cheia (24/03/2011) analisaram-se o elemento químico arsênio (As).

O As foi analisado através da técnica de espectrometria de fluorescência atômica (AFS), quanto aos teores biodisponível e total.

As análises do arsênio biodisponível e do arsênio total foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do CENA em espectrômetro marca PSA analytical, modelo Excalibur.

4.3.3.2.1 Arsênio biodisponível

O método utilizado para a extração do As biodisponível no sedimento de fundo atendeu as recomendações de Silvério, 2003. Aproximadamente 1g do sedimento foram adicionados 25 mL da solução HCl 1M a frio, em duplicatas para cada ponto amostral. Foram incluídos nesta bateria de amostras, 3 tubos de Falcon de 50 mL representando os brancos e 2 tubos com 0,2g de material certificado de referência CRM - WQB-1.

O processo de extração ocorreu por um período de 12 horas, em mesa agitadora da marca Tecnal TE – 420, em 60 rpm de rotação. Após precipitados os sedimentos, retirou-se o sobrenadante transferindo 7,5 mL do extrato para outro tubo de Falcon de 50 mL, lavando em seguida 3 vezes o precipitado com água desionizada, descartando-o.

Em seguida, adicionou-se em cada tubo 2 mL da solução de Iodeto de potássio mais Ácido Ascórbico (KI+aa) completando para 25 mL com HCl 30% v/v, deixando os tubos em repouso por 30 minutos para a posterior leitura.

4.3.3.2 Arsênio total

A metodologia empregada para a extração do As total no sedimento de fundo seguiu as recomendações de Francesconi e Kuehnelt, 2004.

Pesou-se aproximadamente 0,5g do sedimento de fundo e 0,2g de CRM – WQB-1 em tubos de digestão (duplicatas para cada ponto de coleta e para o CRM – WQB-1). Em seguida, adicionaram-se 2 mL de HNO₃ e 6 mL de HCl, (água régia) em todos os tubos, contando com os 3 brancos. Colocaram-se todos os tubos no Bloco Digestor à 120° por 30 minutos. Após os 30 minutos o bloco digestor foi desligado e depois de frio adicionou-se em cada tubo 5 mL de água destilada. Repetiu-se a operação anterior, deixando os tubos em 120° por mais 30 minutos. Desligou-se o bloco digestor e esperou-se esfriar os tubos. Completou-se todos os tubos para 50 mL de água destilada e deixando-os em repouso. Transferiu-se 7,5 mL do extraído para tubos de Falcon de 50 mL, adicionando 2 mL da solução Iodeto de potássio com Ácido Ascórbico (KI+aa), completando-os para 50 mL com HCl 30% v/v para posterior leitura. Descartaram-se os precipitados.

Finalizado o procedimento de digestão, esperou-se esfriar os tubos e transferiu-se todo o volume de amostra em tubos de Falcon de 15 mL, completando cada um para 10 mL com água destilada, deixando-os em repouso até sedimentação completa do material em suspensão.

4.3.3.3 Sulfetos voláteis ácidos (AVS)

As determinações de AVS foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA. As amostras acondicionadas à temperatura de 4°C são referentes às coletas de agosto de 2010 e março de 2011, não tendo sido amostrado o ponto P6.

A metodologia empregada foi aquela descrita por Mortatti *et al.*, 2008, a qual baseia-se nos conceitos apresentados por Di Toro *et al.*(1992) e Allen *et al.* (1993). Bibian 2007, explica que este está relacionado ao fato de que a matéria orgânica ligada aos sedimentos, normalmente é oxidada por bactérias que usam o sulfato como receptores de elétrons. Esta redução produz o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e outros componentes de S reduzidos.

Di Toro *et al.* (1990) e Allen *et al.* (1993) relatam que nestas condições os óxidos de ferro são reduzidos às formas iônicas ferrosas, as quais reagem com H_2S , formando uma grande variedade de minerais de sulfetos de ferro.

A dissociação de FeS na fase aquosa facilita a aproximação de metais divalentes que, em concentrações elevadas reagem com o sulfeto formando sulfetos mais insolúveis que os de ferro e manganês. Essas concentrações controlam as concentrações de metais pesados e a disponibilidade dos mesmos na fase sortiva dos sedimentos aquáticos de fundo (BIBIAN, 2007).

A Figura 23 apresenta o sistema analítico utilizado na determinação de AVS e extração simultânea de metais pesados em sedimentos de fundo fluvial.



Figura 23: Sistema analítico utilizado para a determinação de AVS e extração simultânea de metais pesados.

No sistema analítico, após ataque ácido a frio, o H_2S liberado, arrastado por N_2 livre de oxigênio, reage com solução aquosa de $AgNO_3$ produzindo Ag_2S e HNO_3 sendo o AVS liberado determinado por condutimetria. Nesse caso, a variação da condutividade elétrica entre as soluções aquosa inicial e final é determinada e os teores de AVS calculados a partir de uma curva analítica envolvendo padrões de sulfeto (Na_2S) e esses valores de condutividade elétrica. Para as determinações foram feitos padrões de sulfeto de 10, 20, 30, 50, 80, 100 e 150 μ moles.

O sistema analítico foi preparado para a análise das amostras úmidas de sedimento de fundo, com peso compreendido de 1 a 5 g. Ao finalizar o processo analítico, o balão de volatilização/extração foi retirado do sistema e o sedimento residual com a solução extratora ácida de HCl , foi filtrado em filtro de fibra de vidro

pré-pesado e secos à 60°C até peso constante, para a determinação da massa seca de sedimento. Para as determinações das concentrações de AVS e metais extraídos simultaneamente (Ni, Cu, Zn, Cd, Co e Pb) foi utilizada a unidade $\mu\text{mol/g}$ de matéria seca.

Os metais extraídos devido ao ataque ácido a frio com HCl 2 M, foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer Optima – modelo 3000 DV no Laboratório de Química Analítica do CENA.

Os padrões foram preparados utilizando 1 mL de cada padrão de cada elemento de uma solução de 1000 mg L⁻¹ de cada um. Os padrões utilizados foram de 0,01 ppm, 0,025 ppm, 0,050 ppm, 0,075 ppm e 0,100 ppm.

4.3.3.4 Avaliação da toxicidade do sedimento de fundo

4.3.3.4.1 Teste de toxicidade crônica com *Pseudokirchneriella subcapitata*

Bioensaios de toxicidade crônica foram realizados com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* para avaliar a toxicidade do solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium (Rio Piracicaba).

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em 9 pontos de amostragem para o período de seca e em 10 pontos no período da cheia, por haver dificuldades de acesso na localização do ponto P6 – Ribeirão Guamium no mês de agosto. A coleta foi realizada com copo constituído em aço inoxidável, de forma a se obter quantidade suficiente para os testes. Após homogeneização, as amostras foram acondicionadas em potes plásticos atóxicos, com tampas, e mantidas em isopor com gelo, até chegar ao laboratório.

No Laboratório de Cultivo e Ecotoxicologia, do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva - DEBE, da Universidade Federal de São Carlos, as amostras de sedimento de fundo foram acondicionadas úmidas, em geladeira, a 4°C, para a posterior extração do solubilizado.

4.3.3.4.2 Método de extração da fase líquida do sedimento de fundo

- Solubilização

Para obtenção do solubilizado, uma parte de sedimento foi misturada com quatro partes de água destilada, ou seja, foram pesados 50g de sedimento homogeneizado na balança analítica da marca Scientech – SA 210, do laboratório de Análises Químicas do DEBE, adicionando-se posteriormente 200mL de água destilada, mantendo-se a proporção 1:4.

Depois de pesado, o erlenmeyer foi vedado com papel filme, identificado por ponto e deixado em agitação por 24 horas, em torno de 80 rpm de velocidade, na mesa agitadora da marca Scientech (Figura 24), do laboratório de Análises Químicas do DEBE. Em seguida, o erlenmeyer ficou por um período de decantação de 24 horas, em geladeira (SETAC, 1993). Após decantação, retirou-se o sobrenadante, que foi sub-amostrado em três frascos plásticos atóxicos de 250 mL para os testes de toxicidade.



Figura 24: Obtenção do solubilizado do sedimento de fundo na mesa agitadora.

4.3.3.4.3 Meio de cultivo para *Pseudokirchneriella subcapitata*

O meio de cultivo para a manutenção e os testes com *P. subcapitata* segue metodologia descrita por Müller, 1972, contendo em sua composição micro e macronutrientes fundamentais para o desenvolvimento desta microalga de água doce. A

composição do meio CHU-12 a ser utilizado no cultivo de *P. subcapitata* está detalhada na Tabela 2. Os reagentes foram pesados na balança analítica da marca Scientech – SA 210, do laboratório de Análises Químicas do DEBE. O meio foi preparado dissolvendo-se o total de reagentes em um litro de água destilada. O pH da solução foi ajustado entre 6,0 e 8,0 com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), agitado por 1 hora, autoclavado por 30 minutos a 120°C e deixou esfriar antes da sua utilização.

Tabela 2 – Soluções para preparo do meio de cultivo CHU-12 para *P. subcapitata*.

Solução	Reagente	Quantidade (g)
1	Ca(NO ₃) ₂	4,3
2	K ₂ HPO ₄	0,5
3	MgSO ₄ 7H ₂ O	7,5
4	KCl	0,5
5	Na ₂ CO ₃	2
6	FeCl ₃ 6H ₂ O	0,05

Para o preparo de 1,5 L de meio CHU-12 para o inóculo da alga, usa-se 30 mL da solução-estoque do meio CHU-12 e 1470 mL de água destilada.

Para os testes de toxicidade foram feitos 153 mL de meio CHU-12, onde foram utilizados 3 mL da solução-estoque do meio CHU-12 e 150 mL de água destilada, distribuindo-se 1 mL de meio CHU-12 em cada controle e em cada recipiente-teste.

4.3.3.4.4 Manutenção e cultivo das culturas de *Pseudokirchneriella subcapitata*

As culturas de *P. subcapitata* foram iniciadas a partir de inóculos de uma cultura cedidos pelo Laboratório de Cultivo e Ecotoxicologia do DEBE.

A alga obtida foi mantida em meio de cultura previamente autoclavado a 120°C por 30 minutos, preparado de acordo com as recomendações de Müller, 1972.

Para se obter os novos inóculos, foi incorporado no meio de cultura CHU-12, preparado de acordo com Müller, 1972, o inóculo de uma cultura para a produção de novas culturas de *P. subcapitata* para os testes. A Figura 25 mostra os inóculos de *P. subcapitata* preparados com o meio CHU-12.



Figura 25: Inóculos de *P. subcapitata*.

As novas culturas foram mantidas em frascos erlenmeyers de 250 mL, com 150 mL de água destilada e 3 mL de solução-estoque de CHU-12, e incubadas em estufa incubadora de cultivo do tipo B.O.D. com fotoperíodo NT-708 da marca Nova Técnica, no Laboratório de Cultivo e Ecotoxicologia do DEBE. A Figura 26 mostra a estufa incubadora utilizada. O fotoperíodo foi de 12 horas claro/12 horas escuro a uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. Estas culturas foram utilizadas para a repicagem semanal de 5 mL de inóculo de *P. subcapitata* para os controles e recipientes-teste para a montagem e realização dos bioensaios.



Figura 26: Estufa incubadora para o cultivo dos inóculos de *P. subcapitata*.

4.3.3.4.5 Testes de toxicidade com *Pseudokirchneriella subcapitata*

O teste de toxicidade com *P. subcapitata* foi realizado baseado nas normas da ABNT, 2005 com adaptações (quanto ao teste de toxicidade crônica com algas Chlorophyceae).

O teste consiste em avaliar a inibição do crescimento algáceo das amostras ambientais comparado com o controle. Quanto menor o crescimento do organismo-teste (*Pseudokirchneriella subcapitata*) em relação ao controle, mais tóxica é a amostra.

Para os testes com o solubilizado do sedimento de fundo, as amostras coletadas no período de seca, provenientes de 9 pontos de coleta e no período de cheia, provenientes de 10 pontos de coleta distribuídos ao longo do canal principal do Ribeirão Guamium (Rio Piracicaba) foram pesadas em béquer e depois transferidas em um erlenmeyer de 250 mL cada uma, mantendo-se a proporção de 4:1 (peso) de água destilada e sedimentos, respectivamente, ou seja, 200 mL de água destilada para 50 g de sedimento de fundo úmido. Após agitação por 24 horas e em seguida decantação por 24 horas em geladeira, foi retirado o líquido sobrenadante e distribuído em 3 recipientes-teste. Foram utilizados 3 controles para cada bateria de testes, em iguais recipientes de 250 mL de capacidade. Os 3 controles constituíram de 50 mL de água destilada.

Todos os frascos foram compostos de inóculo (suspensão algácea) e meio de cultivo, ou seja, 5 mL de inóculo de *P. subcapitata* e 1 mL de meio de cultivo CHU-12.

Para obter uma decantação adequada do solubilizado do sedimento de fundo, foi realizada, nos pontos que foram necessários, onde o sedimento era mais turvo, argiloso e rico em matéria orgânica, a centrifugação em centrífuga da marca Quimis, modelo Q 222 T, do laboratório de Análises Químicas do DEBE.

O teste foi processado em fotoperíodo de 24 horas de iluminação contínua (lâmpada fluorescente) acima de 4500lux, em temperatura ambiente, variando de $25^{\circ}\text{C}\pm 2$, com sistema de aeração constante e agitação manual três vezes ao dia.

A duração de cada teste foi de 120 horas, retirando alíquotas de cada recipiente-teste e do controle todos os dias, para contagem das células, calculando desta forma a densidade celular e expressando-a em células/mL.

A Figura 27 ilustra a montagem do teste de toxicidade para dois dos pontos de amostragem do Ribeirão Guamium.

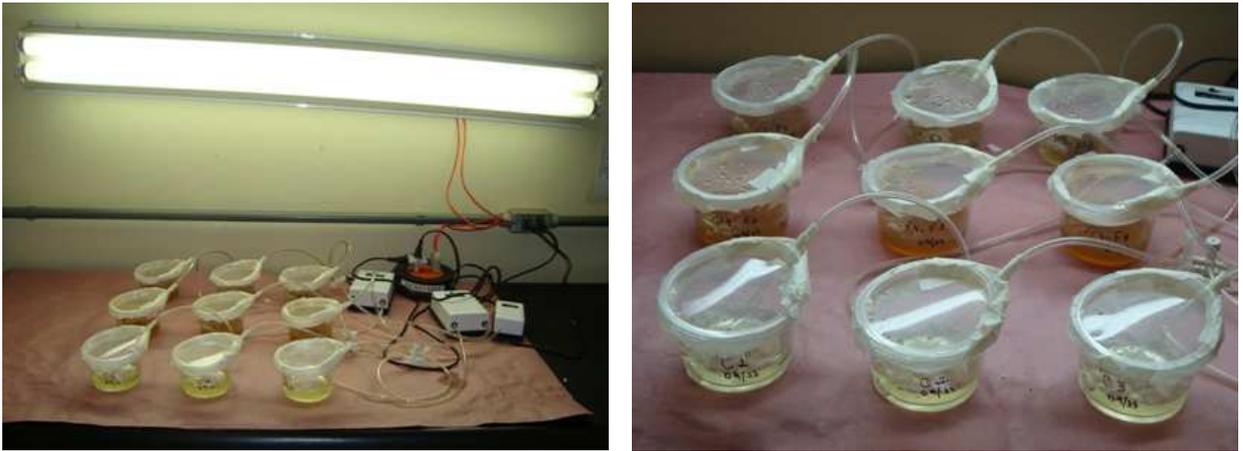


Figura 27: Bioensaio de toxicidade com *P. subcapitata* para o solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium.

A contagem celular foi realizada em câmara de Neubauer e contador automático (Figura 28), com o auxílio de microscópio óptico da marca Zeiss – Axioskop 2 Plus (HAL100) com câmara AxioCam HRc – Zeiss, na objetiva de 40x, utilizando-se para a aquisição de imagens o software – Axio Vision Version 3.0.6. SP4, Zeiss. Na Figura 29 é apresentada uma vista geral do equipamento. A Figura 30 mostra uma alíquota retirada da cultura da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* visualizada ao microscópio óptico.



Figura 28: Câmara de Neubauer e contador automático.



Figura 29: Vista geral do microscópio óptico e sistema de aquisição de imagens.



Figura 30: Microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* utilizada como organismos teste.
Fonte: http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/Pseudokirchneriella_alga_database.jpg. Acessado em 29/05/2011, às 12:39hs.

4.3.3.4.6 Tratamento dos dados obtidos

A partir dos dados obtidos, a avaliação da toxicidade foi realizada utilizando o programa BioEstat versão 5.0, para análise da variância. Para verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas utilizou-se o Teste de Tukey.

Foram plotadas as curvas de crescimento algal para cada ponto de coleta, comparando-se o crescimento no tratamento (com sedimento) em relação ao controle, ao longo das 120 horas de teste.

A porcentagem de inibição foi calculada de acordo com as recomendações da Usepa (1989 em Asselborn & Domitrovic, 2000), através da fórmula de inibição do crescimento algáceo:

$$I = \frac{C-T}{C} \times 100$$

Onde:

I = Porcentagem de inibição;

C = Densidade celular no controle;

T = Densidade celular em cada tratamento.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Água

5.1.1 Variáveis físicas e químicas

As variáveis físicas e químicas da água da microbacia do Ribeirão Guamium foram determinadas através da sonda multiparamétrica marca HANNA, modelo HI 9828. Na Tabela 3 são apresentados as médias, valores mínimos e máximos obtidos para os meses compreendidos de agosto de 2010 à julho de 2011. A título de comparação, incluem-se os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005. As tabelas com os resultados brutos dos parâmetros físico-químicos obtidos ao longo de 12 meses de coleta estão no Apêndice A.

Tabela 3: Valores médios, máximos e mínimos das variáveis físico-químicas das amostras de água coletadas na microbacia do Ribeirão Guamium entre os meses de agosto de 2010 e julho de 2011.

Incluem-se os respectivos limites da Resolução CONAMA 357/2005.

Variáveis físico-químicas					
Pontos	Temperatura °C	pH	OD mg L ⁻¹	CE µS/cm *	SDT mg L ⁻¹
P1	23,51	5,54	6,49	15,30	7,60
P2	20,05	5,60	4,21	39,18	19,73
P3	20,59	5,70	4,80	48,36	24,00
P4	20,89	5,80	4,77	46,45	23,36
P5	23,44	6,66	6,18	444,90	222,40
P6	21,24	5,74	6,03	82,67	41,11
P7	23,60	6,72	6,95	127,27	63,73
P8	22,52	6,57	7,28	128,91	64,73
P9	22,05	6,53	7,14	122,27	61,09
P10	22,97	6,89	6,92	150,36	75,36
Mínimo	12,65	4,48	0,51	10,00	5,00
Máximo	28,90	7,31	10,92	573,00	286,00
CONAMA 357/2005	-	6 a 9	≥ 6	-	500,00

A Tabela 3 mostra através da média dos valores obtidos das variáveis físico-químicas dos pontos de coleta, que a temperatura média foi mais elevada em P1 – Nascente e P7 – Ribeirão Guamium, com respectivamente, 23,51° C e 23,60° C; as menores temperaturas ocorreram em P2 – Ponte do distrito de Tanquinho, P3 –

tributário Água Branca e P4 – Ribeirão Guamium, com, respectivamente 20,05° C, 20,59° C e 20,89° C. A temperatura mínima foi de 12,65 °C e a máxima de 28,90 °C.

Os valores de pH ao longo da microbacia mantiveram-se podem ser considerados de neutros a levemente ácidos, sendo o valor mínimo igual a 4,48 e o máximo 7,31. De um modo geral, a maioria dos resultados encontraram-se dentro dos valores preconizados pela Resolução CONAMA 357/05.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi inicialmente mais elevada em P1, sofrendo a seguir, redução significativa em trecho compreendido entre o alto e médio Guamium, com valores até prejudiciais à vida aquática. A partir de P5 esses valores são novamente aumentados, em uma tendência crescente até P9, decrescendo ligeiramente em P10 (Tabela 3). À exceção de P2, P3 e P4, as concentrações encontradas estão dentro dos valores exigidos pela Resolução CONAMA 357/05.

Os valores de condutividade elétrica (CE) foram maiores nos pontos à jusante, como era de se esperar para uma microbacia com uso e ocupação do solo, como a do Guamium, com destaque ao ponto P5, afluente Duas Águas, com 444,90 $\mu\text{S}/\text{cm}^*$, evidenciando maiores concentrações de íons resultantes de compostos dissolvidos, provavelmente oriundos de resíduos da agricultura, de efluentes de usinas, com despejos de vinhaça e restilo, além de fontes pontuais de esgotos domésticos e resíduos industriais.

As concentrações de sólidos dissolvidos totais (SDT) acompanharam as variações verificadas para a CE, com o maior valor sendo também para o tributário citado (222,40 mg L^{-1}). Para esta variável, mesmo em se tratando de uma microbacia em elevado grau de deterioração, os valores encontrados não ultrapassaram os limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05. Provavelmente as maiores concentrações de SDT e seu conseqüente acúmulo se deram à jusante da microbacia por conta do carreamento e lixiviação de materiais do solo.

5.1.2 Íons dissolvidos

A Tabela 4 apresenta os valores médios, mínimos e máximos e os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 obtidos das concentrações dos íons (mg L^{-1}) nas amostras de água coletadas no Ribeirão Guamium para o mês de agosto de 2010 a julho de 2011. Os resultados brutos das concentrações de cátions e ânions presentes nas águas da microbacia estão nas tabelas localizadas no Apêndice B.

Tabela 4: Valores das médias das concentrações (mg L^{-1}) de cátions e ânions presentes em amostras de água coletadas ao longo do Ribeirão Guamium e tributários do mês de agosto de 2010 a julho de 2011 (para detalhes vide texto).

Íons Dissolvidos (mg L^{-1}) - Agosto 2010 a Julho 2011 - Ribeirão Guamium												
Pontos de Coleta	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	HCO_3^-
P1	1,36	nd	0,22	0,22	0,40	0,39	2,37	nd	0,40	0,48	2,51	5,61
P2	1,48	0,07	0,03	0,34	0,34	0,32	2,72	nd	0,41	2,08	5,61	17,69
P3	7,31	nd	nd	0,25	0,73	1,37	3,18	nd	2,95	1,85	5,04	12,84
P4	3,47	0,13	0,10	0,13	0,21	0,76	4,51	nd	1,25	2,21	5,98	18,78
P5	150,20	nd	0,45	4,21	nd	17,79	10,26	nd	35,55	19,85	26,71	23,14
P6	16,27	nd	0,39	0,99	0,38	2,31	4,05	nd	6,48	3,41	7,72	16,84
P7	73,17	nd	0,41	1,21	0,43	6,45	5,77	nd	10,71	7,50	12,06	14,51
P8	29,92	nd	0,02	1,22	0,58	5,03	7,30	nd	7,17	5,93	11,34	16,95
P9	29,21	nd	0,24	0,99	0,35	4,43	7,72	nd	6,91	5,94	10,49	18,98
P10	29,77	nd	0,20	1,52	0,43	7,55	17,25	0,20	6,08	5,82	13,96	26,45
Mínimo	0,21	0,07	0,02	0,01	0,10	0,03	0,69	0,03	0,01	0,37	0,25	0,32
Máximo	387,35	0,13	0,85	9,23	2,61	31,85	79,14	0,39	53,96	36,27	35,67	65,70
CONAMA 357/2005	250,00	1	-	10,00	0,10	250,00	-	-	-	-	-	-

nd: não detectado pelo equipamento.

Na Tabela 4 verifica-se que a concentração mais elevada do íon Cl^- ocorreu em P5 – tributário Duas Águas, com $150,20 \text{ mg L}^{-1}$. À semelhança das variáveis físico-químicas, nos pontos à montante da microbacia as concentrações apresentam-se mais baixas quando comparadas aos pontos à jusante. Mesmo o valor mais médio mais elevado em P5 encontra-se abaixo do limite de 250 mg L^{-1} , preconizado pelo CONAMA. Contudo a concentração máxima para este corpo d' água foi significativamente mais elevada do que este limite, com $387,35 \text{ mg L}^{-1}$. Na bacia do Guamium a variação dos valores encontrados foram amplas, sendo o mínimo $0,21 \text{ mg L}^{-1}$.

Stallard; Edmond, 1981; Borboletto Jr., 2004; Peters *et al.*, 2006, explicam que as principais fontes naturais desta espécie química para as águas continentais são as rochas do tipo evaporíticas e sua distância com relação às zonas litorâneas (aerossóis marinhos). As elevadas concentrações de Cl^- nestes pontos evidenciam poluição doméstica, principalmente despejo de esgoto, ausência de tratamento de água e efluentes eficazes e a utilização da vinhaça na região, a qual é amplamente aplicada na lavoura canavieira, além do uso de fertilizantes agrícolas que apresentam em sua composição química o cloreto de potássio (KCl), onde o K é consumido pela vegetação, aumentando a concentração de Cl por todo o corpo d' água da bacia.

A utilização da vinhaça na maioria dos pontos da microbacia, é prática comum na região como fonte de água e nutrientes para a cultura da cana-de-açúcar, coincidentemente durante os meses de menor precipitação e safra da cana, colaborando para o aporte de Cl^- para a microbacia.

Os íons NO_2^- e NH_4^+ apresentaram baixas concentrações ao longo da microbacia, onde o NO_2^- esteve muito abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA 357/05, de 1 mg L^{-1} . A maioria dos pontos de coleta não apresentaram quantificação destes íons devido ao limite de detecção do método.

O íon Br^- apresentou concentrações razoavelmente baixas ao longo dos pontos de coleta, não sendo detectado no ponto P3, tributário Água Branca.

O íon NO_3^- apresentou baixas concentrações ao longo de todos os pontos amostrados. A maior concentração da espécie química foi verificada em P5, com $4,21 \text{ mg L}^{-1}$, a qual é quase a metade do padrão estabelecido pelo CONAMA 357/05, de 10 mg L^{-1} (Tabela 4).

A concentração de PO_4^{3-} apresenta-se algumas vezes superior aos valores preconizados pela Resolução CONAMA 357/05, de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Infelizmente não dispõem-se desses valores para P5 por não ser detectado pelo equipamento, porém leva-se em consideração à semelhança para os demais análises nos demais pontos de coleta, devendo ser a concentração também elevada. Este ânion indica incidência de poluição doméstica, porém suas concentrações sofreram diluição diante dos eventos de chuva em alguns meses. É notável, principalmente considerando as altas concentrações de PO_4^{3-} , que os íons PO_4^{3-} e NO_3^- colaboram na descarga de águas urbanas e rurais, juntamente com efluentes domésticos na maioria dos pontos da microbacia.

Já, o íon SO_4^{2-} mostrou-se em baixas concentrações nos pontos à montante da microbacia, e em mais altas nos pontos à jusante, destacando o ponto P5 com a maior concentração detectada, $17,79 \text{ mg L}^{-1}$, porém uma ordem de magnitude mais baixo do que 250 mg L^{-1} , valor preconizado pelo CONAMA 357/05. A mínima e máxima concentrações atingiram respectivamente, $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ e $31,85 \text{ mg L}^{-1}$.

Quanto aos íons Na^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} , às bases trocáveis do solo concentrações mais baixas nos pontos à montante e mais elevadas à jusante foram observadas (Tabela 4), evidenciando para as bases K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} concentrações acentuadamente mais elevadas em P5, e maior concentração de Na^+ em P10. É notável que os íons representantes das bases trocáveis do solo apresentaram maiores concentrações, principalmente na época da seca e nos pontos pertencentes à área agrícola e no último ponto onde deságua no Rio Piracicaba, devido à baixa vazão e às atividades da agricultura, com os processos de uso de insumos agrícolas como a calagem, fertilizantes e manejo do solo na cana-de-açúcar.

De modo geral, nota-se que os íons que apareceram em maiores concentrações ao longo da microbacia são indicadores de poluição doméstica, principalmente com relação a Cl^- , Na^+ e PO_4^{3-} . Os íons relacionados ao uso e ocupação do solo, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ nas atividades agrícolas e florestas apresentaram-se em alguns pontos elevados, sendo indicativos dos impactos ao longo da microbacia, como, por exemplo, a diminuição da fertilidade do solo.

O íon HCO_3^- apresentou baixa concentração no ponto P1 – Nascente, com 5,61 mg L^{-1} , sendo o único ponto com baixa concentração perante os demais pontos da microbacia. O ponto P10 apresentou a maior concentração de HCO_3^- com 26,45 mg L^{-1} .

Segundo Bibian, 2007, o íon HCO_3^- está intimamente relacionado a processos de intemperismo químico na região da microbacia, participando de quase todas as reações de dissolução de minerais primários das rochas. Em muitos casos, as concentrações de HCO_3^- estão associadas às vazões encontradas naquele ponto de coleta em específico, sendo medidas inversamente proporcionais, ou seja, quando se quantifica menores concentrações do íon, encontram-se os maiores valores de vazões.

A Tabela 5 mostra a estimativa do transporte dissolvido das bases trocáveis do solo (Ca, Mg, K e Na) em Kg h^{-1} do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba ao longo dos 12 meses de coleta.

Tabela 5: Valores obtidos das bases trocáveis do solo, em Kg h^{-1} , transportadas do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de agosto de 2010 a julho de 2011.

Meses/Transporte dissolvido (Kg/h)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
Agosto	45,48	26,08	24,19	32,67
Setembro	10,09	6,31	5,81	6,92
Outubro	25,40	14,45	15,22	16,62
Novembro	11,99	7,31	7,81	21,78
Dezembro	3,39	2,15	2,21	6,63
Janeiro	4,30	75,03	56,10	56,79
Fevereiro	153,64	70,94	53,17	44,95
Março	128,80	56,20	70,80	33,00
Abril	178,77	80,40	150,76	60,30
Mai	95,58	45,11	63,80	28,04
Junho	35,25	17,03	27,37	9,77
Julho	51,39	25,12	39,79	14,95

Quanto ao transporte dissolvido das bases trocáveis do solo do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba, a Tabela 5 mostra que no mês de agosto de 2010 (período de seca) até o mês de dezembro as cargas transportadas das bases trocáveis do solo foram menores que as encontradas nos meses de janeiro e fevereiro. No mês de setembro, diante de alguns eventos de chuvas, o transporte dissolvido passou a diminuir,

por conta da diluição, assim como no mês de novembro (início do período de cheia). O mês de outubro apresentou-se com maior transporte dissolvido depois do mês de agosto. Em dezembro houve menor transporte de cátions para o Rio Piracicaba, mesmo não havendo eventos de chuvas nos dias de coleta.

No ano de 2011 pode-se evidenciar maiores concentrações de bases trocáveis transportadas nos meses de janeiro e fevereiro de 2011, meses com freqüentes eventos de chuva, sendo o Ca^{2+} com $153,64 \text{ Kg h}^{-1}$ em fevereiro e os íons Mg^{2+} , K^+ e Na^+ com respectivamente $75,03 \text{ Kg h}^{-1}$, $56,10 \text{ Kg h}^{-1}$ e $56,79 \text{ Kg h}^{-1}$ em janeiro. Dentre estes íons, o Ca^{2+} foi o transportado em maior quantidade para o Rio Piracicaba, seguido do Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . Embora tenham ocorrido eventos de chuvas com uma freqüência além do esperado neste período chuvoso, o transporte das bases trocáveis aumentou significativamente nos meses de janeiro e fevereiro perante os meses anteriores, não sendo a diluição o maior efeito resultante, mas a lixiviação do solo circundante da microbacia. No mês de março, como mostra os dados da Tabela 5, mesmo com a diminuição dos eventos de chuva neste mês, ainda apresentou valor elevado do íon Ca^{2+} , com $128,80 \text{ Kg h}^{-1}$ sendo transportado, assim como o íon K^+ , com $70,80 \text{ Kg h}^{-1}$. Já, as bases Na^+ e Mg^{2+} tiveram uma menor carga transportada com relação ao mês de fevereiro.

Em abril pode-se notar um aumento exacerbado no transporte das bases trocáveis pelo Ribeirão Guamium perante os meses anteriores referentes ao período chuvoso, provavelmente devido à extensão dos eventos de chuva neste ano. As bases mais transportadas neste mês foram o Ca^{+2} e o K^+ , resultantes dos processos de calagem e preparação do solo para a plantação da cana-de-açúcar.

E, finalizando o período de amostragem, pode-se observar que de maio à julho de 2011 o transporte dissolvido das bases trocáveis diminuiu acentuadamente, iniciando a época de seca, sendo o Ca^{+2} e o K^+ as bases mais transportadas para o Rio Piracicaba ao longo destes meses.

5.1.3 Carbono orgânico dissolvido (COD)

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) mostraram os seguintes valores obtidos (mg L^{-1}) ao longo dos meses de setembro, outubro, novembro, dezembro de 2010, e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011 no Ponto 9 - APTA do Ribeirão Guamium, apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Teores médios (n=3) de carbono orgânico dissolvido (COD), em mg L⁻¹, obtidos para P9 nos meses de setembro, outubro, novembro, dezembro (2010) e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho (2011).

COD (mg L ⁻¹)/Meses	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho
BR	6,05±0,04	0,59±0,09	0,63±0,31	1,61±0,21	1,39±0,23	1,68±0,00	1,09±0,11	0,17±0,16	2,08±0,90	0,58±0,20	0,50±0,07
GUA	4,86±0,06	2,78±0,17	3,08±0,09	3,52±0,16	4,46±0,32	13,94±0,07	2,75±0,54	2,55±0,18	2,17±0,73	0,12±0,15	0,22±0,81

A Tabela 6 revela que na coleta do mês de setembro, houve uma elevada concentração de COD nos brancos, sendo a média por volta de 6,05±0,04 mg L⁻¹. A explicação para tais valores não esperados na análise de COD para os brancos, sugere eventuais problemas de contaminação tanto dos materiais utilizados para a coleta e filtração da água desionizada (brancos) em campo como de contaminação do sistema de filtração de água desionizada milli-Q utilizada pelo laboratório. Os valores encontrados para as amostras neste mesmo mês, mostraram-se mais baixos que os brancos, com a média sendo de 4,86±0,06 mg L⁻¹.

Nas demais coletas, as concentrações nos brancos mostraram-se dentro do esperado, com valores médios entre 0,59±0,09 mg L⁻¹ a 1,61±0,21 mg L⁻¹.

Para as concentrações de COD nas amostras coletadas em outubro, novembro, dezembro e janeiro, obteve-se valores mais elevados que os respectivos brancos, destacando a concentração média maior encontrada no mês de janeiro, com 4,46±0,32 mg L⁻¹, devido aos frequentes eventos de chuva neste período.

O mês de fevereiro apresentou a maior concentração média de COD se comparado com todos os meses de coleta anteriores, com 13,94±0,07 mg L⁻¹, considerando o mês de março que diminuiu a sua concentração para 2,75±0,54 mg L⁻¹ decorrente a diminuição dos eventos de chuva.

As concentrações de COD nos meses de abril e maio diminuíram levemente se comparados ao mês de março, decorrente aos poucos eventos de chuva restantes da época chuvosa. Nos meses de junho e julho as concentrações mostraram-se mais baixas com relação aos meses anteriores diante do auge do período de seca, não havendo lixiviação significativa do COD pela microbacia de Ribeirão Guamium.

A Tabela 7 mostra os valores obtidos, em Kg h⁻¹, do transporte dissolvido de COD com os respectivos valores de precipitação para as coletas de setembro, outubro, novembro e dezembro (2010) e para as coletas de janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011 do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba.

Tabela 7: Transporte dissolvido de COD, em Kg h⁻¹, do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba nos meses de setembro, outubro, novembro e dezembro de 2010 e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.

Meses/Transporte dissolvido (Kg/h)	Precipitação total mensal (mm)	COD (Kg/h)
Setembro	117,9	3,5
Outubro	70,2	6,71
Novembro	56,4	3,33
Dezembro	271,6	0,89
Janeiro	447,4	76,75
Fevereiro	194,8	204,75
Março	251,8	31,19
Abril	165,2	54,53
Maio	27,8	18,44
Junho	51,6	0,35
Julho	2	0,85

O mês de setembro (período de seca) e o mês de novembro (período de cheia) apresentaram valores similares no transporte dissolvido de COD do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba, mesmo havendo uma diferença significativa na precipitação, variando de 117,9 mm em setembro e 56,4 mm em novembro, ocorrendo como consequência erosão mecânica, química e lixiviação de componentes do solo.

As chuvas no mês de outubro mostraram maior transporte dissolvido de COD para o Rio Piracicaba, com 6,71 Kg h⁻¹, enquanto que no mês de dezembro, surpreendentemente, obteve o menor valor de transporte dissolvido de COD, com 0,89 Kg h⁻¹, mesmo a precipitação sendo maior neste mês com 271,6 mm.

O mês de janeiro mostrou uma elevada carga de COD sendo transportada para o Rio Piracicaba, com cerca de 76,75 Kg h⁻¹. Este mês foi o que mais ocorreu eventos de chuva frequentes e fortes ao longo da microbacia (447,4 mm), lixiviando todo o material orgânico presente.

No mês de fevereiro, embora tenha diminuído os eventos de chuva, o transporte de COD apresentou maior valor se comparado com o mês de janeiro, com 204,75 Kg h⁻¹, havendo considerável diminuição da carga transportada no mês de março, com 31,19 Kg h⁻¹, mesmo este apresentando maior valor de precipitação (251,8 mm) com relação ao mês anterior.

A partir do mês de abril, período de seca, como pode-se notar na Tabela 7, a precipitação começou a diminuir, porém ainda no mês de abril houve maior carga de COD sendo transportada, com 54,53 Kg h⁻¹, se comparada ao mês de março.

Nos meses de maio, junho e julho de 2011, auge do período de seca, os valores de precipitação diminuíram consideravelmente, sendo os transportes de COD os

menores registrados, praticamente não havendo lixiviação de material orgânico e conseqüentemente menor erosão mecânica e química no solo da microbacia.

5.1.4 Sólidos suspensos totais (SST)

A Tabela 8 mostra as concentrações obtidas em mg L^{-1} dos sólidos suspensos totais (SST) encontradas nos meses de novembro à dezembro de 2010 e, janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.

Tabela 8: Sólidos suspensos totais (SST), em mg L^{-1} , determinadas nas amostras de água do Ribeirão Guamium nas coletas de novembro à dezembro de 2010 e, janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.

Pontos de coleta	Concentração (mg L^{-1}) SST								
	04/11/2010	08/12/2010	11/01/2011	02/02/2011	24/03/2011	29/04/2011	27/05/2011	29/06/2011	21/07/2011
P1	28	24	46	19	10	36	5	16	2
P2	22	62	42	27	6	9	3	10	0
P3	10	31	13	44	6	14	12	9	6
P4	18	39	20	16	4	11	3	10	5
P5	12	22	30	1	10	19	3	2	5
P6	0	30	17	41	25	31	10	13	1
P7	4	17	61	17	20	22	11	7	4
P8	2	21	40	11	16	22	13	5	3
P9	0	23	30	17	19	14	2	4	5
P10	96	19	39	8	20	-	6	6	16

É possível observar na Tabela 8, um aumento significativo nas concentrações de SST no mês de dezembro na maioria dos pontos de coleta, com exceção dos pontos P1 – Nascente com 24 mg L^{-1} e P10 com 19 mg L^{-1} . Outra evidência importante é o surgimento de SST no ponto P6 – Ribeirão Guamium e P9 – APTA no mês de dezembro, resultante dos eventos de chuva, com respectivamente 30 mg L^{-1} e 23 mg L^{-1} .

As concentrações de SST nos pontos a montante e no ponto P10 do Ribeirão Guamium no mês de novembro, mostraram-se mais elevados que nos pontos do médio Guamium, indicando ocorrência de erosão mecânica e/ou química dos solos. Os pontos P6, P7, P8 e P9 apresentaram baixas concentrações ou ausência de SST como mostra a tabela acima. Mesmo assim, no mês de dezembro, nota-se maiores concentrações de SST na maioria dos pontos de coleta se comparados com os do mês de novembro, por conta dos eventos de chuvas e conseqüente erosão mecânica e química, havendo distribuição dos sólidos por toda a microbacia.

No mês de janeiro houve a maior concentração de SST ao longo da microbacia, destacando o ponto P7 com a maior concentração, em torno de 61 mg L⁻¹, e o ponto P3 com a menor concentração, em torno de 13 mg L⁻¹.

No mês de fevereiro, a concentração de SST diminuiu acentuadamente com relação ao mês anterior diante da redução da precipitação, apresentado maior concentração no ponto P3, com 44 mg L⁻¹ e menor concentração em P5, com 1 mg L⁻¹.

Com a diminuição dos eventos freqüentes de chuva, as concentrações no mês de março foram menores na maioria dos pontos de coleta com relação ao mês anterior.

As concentrações de SST somados até março de 2011 foi maior no ponto P10, à jusante da microbacia, evidenciando a maior contribuição da descarga para o Rio Piracicaba.

Já, a partir do mês de abril de 2011, as concentrações de SST voltaram a aumentar ao longo dos pontos de coleta, com exceção do P9 e P10, este último não sendo amostrado por haver dificuldades de acesso à área. A diminuição dos eventos chuvosos e a conseqüente lixiviação do sistema favoreceu o depósito dos SST na microbacia.

Os meses de maio, junho e julho, conforme mostra a Tabela 8, apresentaram menores concentrações de SST se comparados ao mês anterior, provavelmente devido a época da seca que diminui a lixiviação e erosão do solo. O mês de junho foi o que apresentou maiores concentrações de SST ao longo da microbacia.

A Tabela 9 apresenta a carga transportada de SST, em Kg h⁻¹, com os respectivos valores de precipitação total mensais ao longo da microbacia nos meses de novembro e dezembro de 2010 e de janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011 até o Rio Piracicaba.

Tabela 9: Transporte de SST, em Kg h⁻¹, do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de novembro à dezembro de 2010 e janeiro, fevereiro, março, abril, maio, junho e julho de 2011.

Meses/Transporte dissolvido (Kg/h)	Precipitação total mensal (mm)	SST (Kg/h)
Novembro	56,4	0,1
Dezembro	271,6	5,8
Janeiro	447,4	516,24
Fevereiro	194,8	249,7
Março	251,8	215,46
Abril	165,2	299,38
Maió	27,8	16,99
Junho	51,6	11,81
Julho	2	19,26

Segundo a Tabela 9, o transporte dissolvido de SST apresentou valor praticamente nulo em novembro de 2010, pois não houve concentração quantificada neste mês no ponto P9 do Ribeirão Guamium, evidenciando início da época de chuvas e baixa erosão química e mecânica nesta região. Em dezembro, a carga transportada foi para 5,80 Kg h⁻¹ de SST, com sua respectiva precipitação atingindo 271,6 mm.

Já no período intenso de chuva, a partir do mês de janeiro foram transportadas as maiores cargas de SST do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba. O maior transporte dissolvido de SST ocorreu em janeiro, com 516,24 Kg h⁻¹, devido a alta vazão registrada e ao elevado valor de precipitação (447,4 mm), aumentando a erosão química e mecânica do solo, assim como a lixiviação de todo o sistema. Com a diminuição das fortes chuvas freqüentes notou-se nos meses de fevereiro e março menores cargas transportadas de SST, com respectivamente 249,7 Kg h⁻¹ e 215,46 Kg h⁻¹, elevando novamente a carga transportada de SST em abril (299,38 Kg h⁻¹), mesmo com a diminuição da precipitação para este mês (165,2 mm) com relação aos dois meses anteriores.

Em maio, junho e julho as precipitações totais mensais baixaram consideravelmente, diminuindo as cargas de SST sendo transportadas até o Rio Piracicaba, conforme apresentado na Tabela 9.

5.2 Medidas de vazão

A Figura 31 mostra os valores obtidos em m³ s⁻¹ da vazão calculada no ponto P9 - APTA do Ribeirão Guamium, no período de agosto de 2010 à julho de 2011.

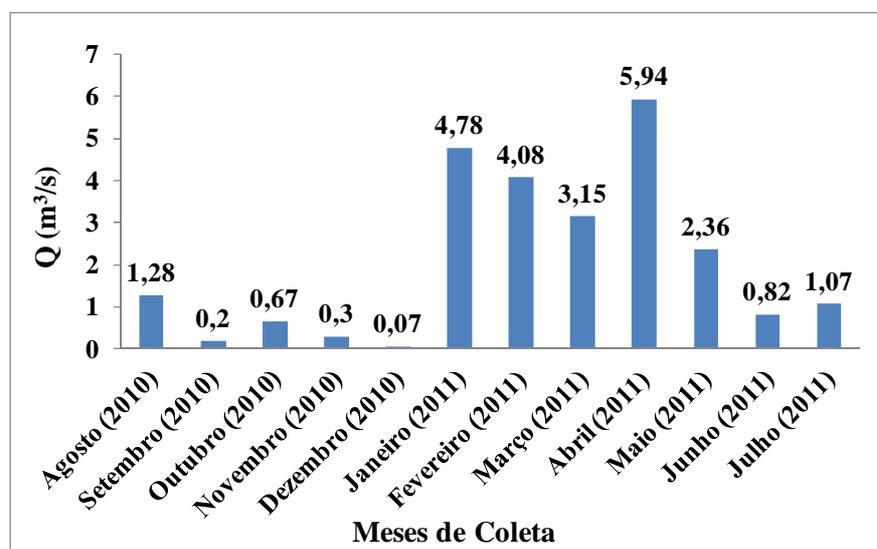


Figura 31: Vazão calculada (m³ s⁻¹) no ponto P9 – APTA do Ribeirão Guamium.

Nota-se na Figura 31 um efeito atípico da vazão ao longo dos meses de agosto a dezembro de 2010, pois os maiores valores de vazão neste período ocorreram na época de seca, diferentemente dos meses de novembro e dezembro, que obtiveram valores mais baixos, mesmo com os fortes eventos de chuva neste período.

Os valores da vazão aumentaram acentuadamente a partir do mês de janeiro de 2011, o qual foi o mês com maior valor de vazão, com $4,78 \text{ m}^3/\text{s}$ se comparado com os demais meses. Os meses de fevereiro e março de 2011 começam a diminuir levemente seus valores de vazão, porém ainda bastante elevados devido aos fortes e freqüentes eventos de chuvas.

No mês de abril a vazão voltou a subir, com $5,94 \text{ m}^3/\text{s}$, ultrapassando o maior valor obtido até então, em janeiro, mês do auge do período de cheia. Este fato pode estar relacionado com os eventos prolongados de chuva ou com alguma atividade humana ocorrida no local.

A partir do mês de maio de 2011, início do período de seca, os valores de vazão diminuíram acentuadamente, com o mês de junho obtendo o menor valor, com $0,82 \text{ m}^3/\text{s}$.

5.3 Medidas de precipitação

A Figura 32 mostra os valores de precipitação total mensal durante os meses de coleta de 2010 (agosto à dezembro) e 2011 (janeiro à julho).

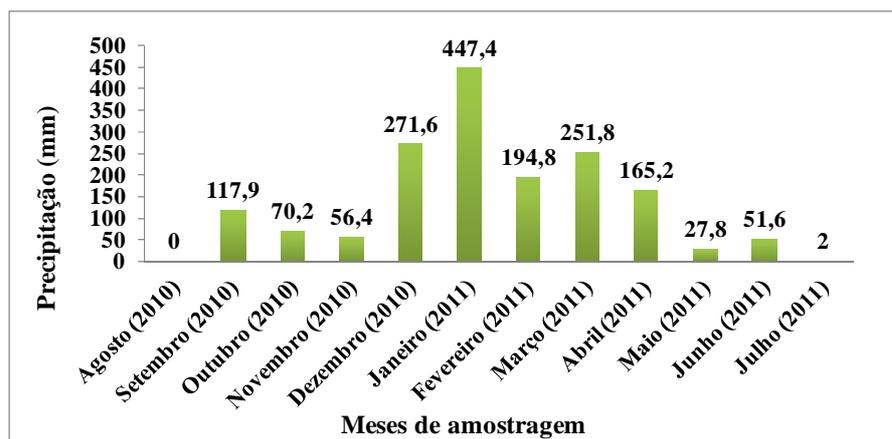


Figura 32: Medidas de precipitação total mensal aferidas no ponto P9 – Fazenda do APTA pertencente a microbacia do Ribeirão Guamium de agosto 2010 a julho 2011.

Nos dias das coletas das amostras tanto de água como de material em suspensão e sedimento de fundo não ocorreram eventos de chuvas na microbacia do Ribeirão

Guamium, porém foram observados através da Estação Pluviométrica do APTA, que no mês de dezembro o pluviômetro apresentou precipitação total mensal de 271,6 mm, sendo o mês em que mais houve eventos chuvosos no ano de 2010. Este fato mostra que houve menor quantidade de COD transportado do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba, diante da diluição ocorrida no sistema, assim como apresentou nos dias de coleta baixa quantidade de cátions (bases trocáveis do solo) transportados para o Rio Piracicaba.

O mês de setembro obteve uma precipitação total mensal de 117,9 mm, iniciando os eventos de chuva depois do período de seca extrema do mês de agosto de 2010. Já os meses intermediários (outubro e novembro) não tiveram variação significativa na pluviosidade, apresentando respectivamente, 70,2 mm e 56,4 mm de precipitação total mensal. A quantidade de COD foi maior nos meses de setembro, outubro e novembro, e a quantidade de bases trocáveis do solo foi maior nos meses de agosto, setembro, outubro e novembro, ambos transportados para o Rio Piracicaba, mesmo a precipitação total mensal sendo mais baixa nestes meses, comparando com a de dezembro.

Com relação ao transporte dos SST nos meses de novembro e dezembro quando começaram a ser calculados, pode-se observar baixas cargas transportadas até o Rio Piracicaba, aumentando em dezembro para $5,8 \text{ Kg h}^{-1}$ diante do aumento da precipitação ocorrida neste mês.

A precipitação total mensal do mês de janeiro de 2011 apresentou valor de 447,4 mm, indicando o maior valor de precipitação obtido em 2011, resultante dos fortes e freqüentes eventos de chuva ocorridos neste mês. Em fevereiro houve uma queda na precipitação total mensal com relação aos meses de dezembro e janeiro, com 194,8 mm, diante da diminuição dos eventos de chuva. Em contrapartida, no mês de março houve um aumento novamente na precipitação total mensal, com 251,8 mm, porém não superando o valor obtido no mês de janeiro.

A quantidade de COD transportado para o Rio Piracicaba em 2011, foi maior no mês de fevereiro com $204,75 \text{ Kg h}^{-1}$, diante da baixa precipitação total mensal ocorrida se comparada com os meses de janeiro e março, como mostra a Figura 32. No mês de janeiro houve um aumento considerável no transporte de COD, com $76,75 \text{ Kg h}^{-1}$, se comparado com os meses anteriores, porém mais baixo se comparada ao mês de fevereiro e mais alta se comparada ao mês de março que obteve um transporte de 31,19

Kg h^{-1} , mesmo o mês de março apresentando menor precipitação total mensal com relação ao mês de janeiro.

Quanto ao transporte das bases trocáveis do solo no mês de janeiro, pode-se dizer que houve um acentuado aumento perante o mês de dezembro, mostrando que os eventos de chuva lixiviaram por toda a bacia o solo circundante resultante das atividades agrícolas. Já, em fevereiro, houve um aumento na quantidade de bases trocáveis transportadas para o Rio Piracicaba, embora tenha diminuído a precipitação total mensal neste mês. Em março houve uma diminuição no transporte destas bases por não haver aumento significativo na pluviosidade neste mês.

No mês de abril a precipitação total mensal foi de 165,2 mm, diminuindo no início da época de seca, sendo notável o aumento do transporte de COD ($54,53 \text{ Kg h}^{-1}$) e bases trocáveis do solo, destacando o Ca^{+2} com $178,77 \text{ Kg h}^{-1}$ e o K^{+} com $150,76 \text{ Kg h}^{-1}$ para o Rio Piracicaba.

Em janeiro houve o maior transporte dissolvido de SST, com $516,24 \text{ Kg h}^{-1}$. De fevereiro à abril pode-se notar uma acentuada diminuição das cargas transportadas devido a diminuição dos eventos chuvosos como mostra a Figura 32.

De maio à julho a precipitação manteve-se baixa, destacando junho com 51,6 mm diante de alguns eventos de chuva ocorridos neste mês e julho com 2 mm, sendo a menor precipitação aferida em 2011.

Ao contrário do que ocorreu em abril, os últimos meses da seca referentes ao ano de 2011 sofreram diminuições nas cargas transportadas de COD e bases trocáveis do solo, provavelmente devido às atividades agrícolas e antrópicas realizadas na microbacia durante esta época.

A partir do mês de maio houve considerável diminuição nos transportes dos SST se comparados ao mês de abril, mesmo com a diminuição dos valores de precipitação, indicando influência de atividades da agricultura na região.

5.4 Sedimento de fundo

5.4.1 Isótopos de C e N

A análise isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ permite observar a origem destes elementos químicos que compõem os solos e os sedimentos de bacias hidrográficas, funcionando como traçadores das interações da matéria orgânica no ambiente (KRUSCHE *et al.*,

2002, MARTINELLI, *et al.*, 1999), auxiliando o entendimento dos processos biogeoquímicos.

A Tabela 10 apresenta os valores dos isótopos estáveis em (δ ‰) do $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$, das concentrações em porcentagem do carbono e nitrogênio, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo coletadas no mês agosto de 2010 (período de seca) ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium.

Tabela 10: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletados em agosto de 2010.

Pontos de Coleta	massa (mg)	$\delta^{15}\text{N}$	%N	$\delta^{13}\text{C}$	%C	C/N
P2	34,197	6,78	0,23	-22,99	4,51	19,23
P3	34,099	7,35	0,08	-15,47	1,24	15,39
P4	97,902	5,22	0,01	-20,77	0,16	13,90
P5	34,220	7,64	0,31	-23,18	4,80	15,25
P7	49,311	7,35	0,09	-21,94	1,13	12,70
P8	49,239	7,83	0,08	-19,94	0,93	11,56
P9	49,583	6,57	0,03	-23,95	0,51	16,16
P10	49,270	5,56	0,09	-21,03	0,99	11,43

Na Tabela 10 pode-se observar baixas porcentagens de N no sedimento de fundo ao longo dos pontos de coleta, destacando a maior porcentagem no ponto P5 com 0,31%, seguido do ponto P2 com 0,23%. Já as porcentagens de C mostraram-se mais elevadas com relação às porcentagens de N, evidenciado os maiores valores nos pontos P5 e P2, com respectivamente 4,80% e 4,51%.

A razão C/N para o sedimento de fundo mostrou-se mais elevada que no material em suspensão na maioria dos pontos de coleta, sendo os valores mais altos no ponto P2, com 19,23 e no ponto P9 com 16,16, confirmando que no sedimento de fundo o processo de decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos é mais baixo que no material em suspensão (MORAES, *et al.*, 2010). Esta relação C/N indica influência da origem do sedimento de fundo em plantas C4.

O isótopo estável $\delta^{15}\text{N}$ para o sedimento de fundo apresentou-se com valores abaixo do esperado para amostras de rios, além de estarem mais baixos se comparados com os valores encontrados para o material em suspensão, variando entre 5,22‰ no ponto P4 e 7,83‰ no ponto P8. Esse fato pode estar relacionado à origem do sedimento de fundo através do fitoplâncton e mineralização do nitrogênio, resultante de processos de decomposição ao longo da bacia.

Quanto ao $\delta^{13}\text{C}$, os valores encontrados para o sedimento de fundo mostraram-se maiores que no material em suspensão, variando de -23,95 ‰ no ponto P9 e -15,47

‰ no ponto P3. Estes valores para o sedimento de fundo podem indicar uma origem de ação antrópica, de despejo de esgoto no ponto P9 e no ponto P3 uma origem de planta C4, com influência por gramíneas e lavoura de cana-de-açúcar (MORAES, *et al.*, 2010).

A Tabela 11 apresenta os valores dos isótopos estáveis em (δ ‰) do $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$, das concentrações em porcentagem do carbono e nitrogênio, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo coletadas no mês de março de 2011 (período de chuva) ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium.

Tabela 11: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletados em março de 2011.

Pontos de Coleta	massa (mg)	$\delta^{15}\text{N}$	%N	$\delta^{13}\text{C}$	%C	C/N
P1	24,42	4,07	0,10	-26,22	1,43	15,05
P2	30,15	8,49	0,11	-20,78	1,45	13,35
P3	31,32	7,29	0,11	-19,35	1,57	14,32
P4	22,56	6,50	0,08	-22,18	1,17	14,67
P5	21,45	9,18	0,07	-17,62	1,17	16,13
P6	31,31	6,51	0,14	-21,27	2,17	15,31
P7	100,43	6,68	0,01	-21,37	0,13	12,50
P8	33,58	7,46	0,03	-21,09	0,42	12,75
P9	33,36	8,12	0,10	-21,11	1,31	12,73
P10	31,41	6,33	0,03	-20,98	0,51	19,60

Para o período de chuva, em março de 2011, o sedimento de fundo apresentou valores para $\delta^{15}\text{N}$ mais elevados em alguns pontos de coleta e mais baixos para outros, como por exemplo, no ponto P1- Nascente obteve-se o menor valor, com 4,07 e o maior valor deu-se em P5 – tributário Duas Águas, com 9,18. Estes valores indicam que neste período ainda houve forte influência de origem fitoplanctônica, principalmente na Nascente, além de outras fontes de N disponíveis no ambiente, a partir da decomposição de compostos de nitrogênio orgânico.

As porcentagens de N mostraram-se próximas as encontradas no sedimento de fundo coletado em agosto de 2010, destacando os pontos P2 e P5 que apresentaram para março de 2011 valores mais baixos que os anteriores, com respectivamente 0,10% e 0,07%. Provavelmente esta diminuição nas concentrações ocorreram por conta dos eventos de chuva, que lixiviam os nutrientes ao longo do sistema.

Quanto aos valores encontrados para o $\delta^{13}\text{C}$, pode-se notar neste período que foram levemente maiores se comparados aos valores para o sedimento de fundo coletado em agosto de 2010. O valor menor foi detectado em P1, com -26,22, e o maior foi em P5 com -17,62. Estes valores mostram forte influência da lavoura canavieira em

P5, e predominância de $\delta^{13}\text{C}$ oriundo de plantas C3 em P1. Os valores menos negativos indicam maior influência de origem por plantas C4.

Na literatura, vários estudos têm considerado os valores de $\delta^{13}\text{C}$ derivadas de plantas C4 até -12,00 ‰, mostrando forte interferência nos sedimentos de fundo por plantas C4, como cana-de-açúcar e gramíneas. Entretanto, os valores na faixa de até -27,00 ‰ para -28,00 ‰ indicam a influência nos sedimentos por plantas nativas da região estudada (plantas C3).

Em geral, as porcentagens de C encontrados para o período da cheia foram menores que se comparados aos valores anteriores. Porém suas porcentagens foram maiores que as encontradas para o N no mesmo período.

As razões C/N mostraram-se levemente mais elevadas com relação aos valores encontrados em agosto de 2010 e que no material em suspensão. Mesmo no período de chuva observa-se baixa decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos no sedimento de fundo. O valor mais elevado foi no ponto P10, com 19,60, onde a decomposição foi mais baixa, devido aos compostos quelantes existentes que aprisionam o material orgânico. O contrário ocorreu no ponto P7, com 12,50, havendo maior decomposição da matéria orgânica nesta região da microbacia.

A Tabela 12 apresenta as porcentagens do isótopo estável $\delta^{13}\text{C}$ proveniente de plantas C3 e C4 para o sedimento de fundo em todo o período de amostragem no Ribeirão Guamium.

Tabela 12: Porcentagens de $\delta^{13}\text{C}$ encontradas no sedimento de fundo amostrado em agosto 2010 e março de 2011 no Ribeirão Guamium.

Pontos de Coleta	$\delta^{13}\text{C}$ (%)			
	C3	C4	C3	C4
	Agosto (2010)		Março (2011)	
P1	-	-	94%	6%
P2	71%	29%	56%	44%
P3	18%	82%	45%	55%
P4	55%	45%	66%	34%
P5	73%	27%	33%	67%
P6	-	-	59%	41%
P7	64%	36%	60%	40%
P8	50%	50%	58%	42%
P9	78%	22%	58%	42%
P10	57%	43%	57%	43%

Os dados contidos na Tabela 12 indicam que a contribuição de $\delta^{13}\text{C}$ oriundo de plantas C3 foi maior na maioria dos pontos de coleta para o mês de agosto de 2010, com

exceção do ponto P3 – tributário Água Branca, onde situa-se no médio Guamium, região com larga área de lavoura canavieira, obtendo apenas 18% de $\delta^{13}\text{C}$ proveniente de plantas C3 e 82% proveniente de plantas C4. No entanto, há uma influência significativa sobre as porcentagens obtidas de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da bacia por plantas C4, com grande contribuição de açúcar-de-cana.

Para os pontos P1 e P6 não foram realizadas as análises isotópicas neste mês por motivos de dificuldades na localização do P6 e as amostras coletadas para o P1 foram destinadas às análises do AVS.

Em geral, no mês de março de 2011 pode-se observar que as porcentagens de $\delta^{13}\text{C}$ provenientes das plantas C3 e C4 foram mais distribuídas ao longo dos pontos de coleta, havendo maior contribuição do isótopo estável proveniente de plantas C4 se comparada ao mês de agosto de 2010.

No ponto P1 da microbacia, na Nascente, nota-se que o sedimento de fundo recebeu maior influência de $\delta^{13}\text{C}$ originário de plantas nativas do local, como de regiões florestadas e mata ciliar, com 94%, enquanto que apenas 6% foi contribuição da lavoura canavieira e outras monoculturas presentes. Em contrapartida, nos pontos P3, tributário Água Branca e P5, tributário Duas Águas, respectivamente, houve 45% de contribuição por plantas C3 e 55% por plantas C4, enquanto que para o P5 houve 33% de contribuição por plantas C3 e 67% por plantas C4, evidenciando forte influência da lavoura canavieira no sedimento de fundo da região do médio Guamium.

Segundo Degaspari, 2010, o processo de eutrofização rompe fronteiras das áreas restritas à ocupação dos solos pela monocultura de cana-de-açúcar, estendendo-se praticamente para toda a microbacia, não prendendo-se apenas aos valores geoquímicos encontrados para o estado de deterioração da bacia, a qual recebe influência significativa dos esgotos domésticos e de cargas dissolvidas das atividades agrícolas, além do aumento da condutividade aos pontos mais à jusante.

Arcova & Cicco, 1997 ressaltam que, nas microbacia de uso agrícola, quando comparadas às de uso florestal, o transporte de sedimentos e a perda de nutrientes são maiores.

Segundo Bibian, 2007, o material em suspensão ou o sedimento de fundo nitrogenado esta provavelmente associado ao aporte de efluentes domésticos.

Estudos ecológicos e agrônômicos têm sido realizados com relação ao nitrogênio, em específico com o ^{15}N , tanto na sua forma enriquecida como na de traçadores em processos fisiológicos e de assimilação de fertilizantes

(BARRACLOUGH; POWLSON, 1993; BOARETO *et al.*, 2004) como em estudos da poluição hídrica (BORBOLETTO JR., 2004; EVANGELISTA, 2002; 2003).

As diferentes formas de nitrogênio encontradas na natureza são oriundas de diferentes transformações químicas e biológicas, resultando em fracionamentos distintos para o $\delta^{15}\text{N}$ (ARAVENA; EVANS; CHERRY, 1993).

5.4.2 Arsênio biodisponível

As Figuras 33 e 34 apresentam as concentrações em mg Kg^{-1} de As biodisponível encontradas no sedimento de fundo coletado ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium em agosto de 2010 e março de 2011, respectivamente.

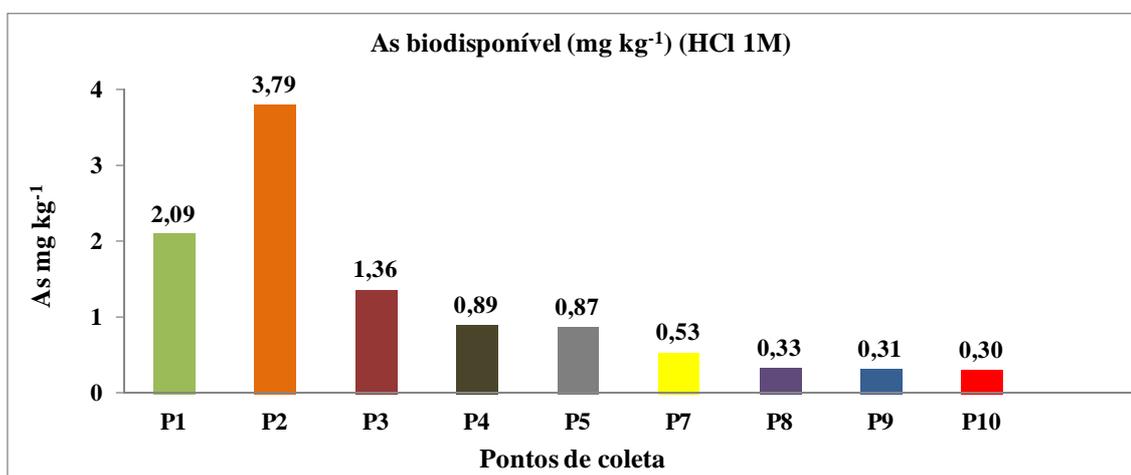


Figura 33: Concentrações em mg Kg^{-1} de As biodisponível ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de agosto de 2010.

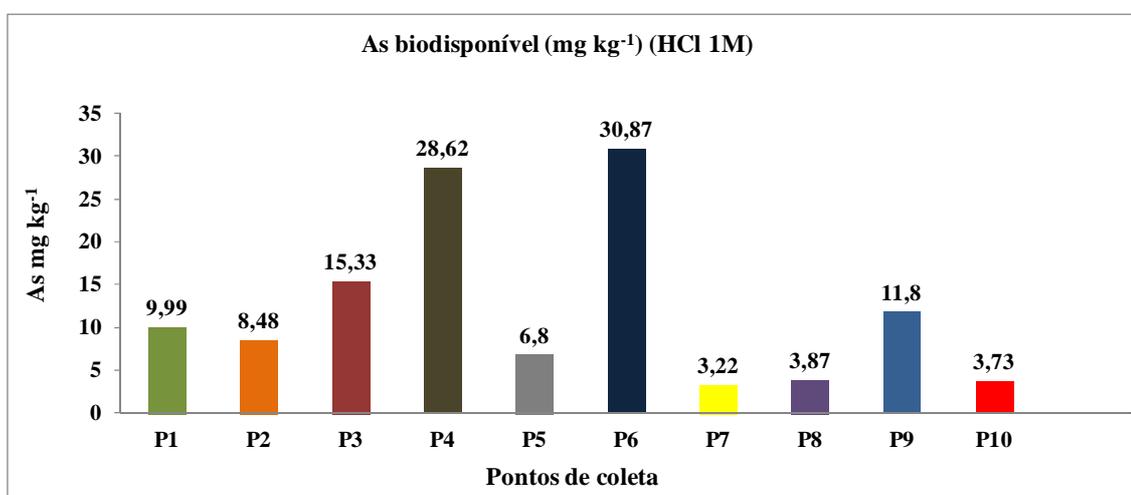


Figura 34: Concentrações em mg Kg^{-1} de As biodisponível ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de março de 2011.

A Figura 33 apresentou em agosto de 2010, concentrações mais elevadas de As biodisponível nos pontos P1- Nascente, P2 – Ponte do Distrito de Tanquinho e P3 – Tributário Água Branca, áreas onde se encontra fontes de esgoto doméstico pontuais, lavoura canavieira e outras monoculturas, enquanto que os pontos P4 – Ribeirão Guamium e P5 – Tributário Duas Águas, ambas áreas com extensa lavoura canavieira, apresentam concentrações similares deste semi-metal. Nota-se que decrescem as concentrações de As ao longo dos pontos da microbacia.

Este fato se deve ao processo de poluição difusa nos primeiros pontos, havendo, conseqüentemente o arraste e a diluição dos herbicidas aplicados e descarte de esgoto, diminuindo as concentrações nos pontos mais à jusante.

Na Figura 34 pode-se observar que as concentrações de As biodisponível referentes ao mês de março de 2011 apresentaram diferenças significativas com relação às concentrações obtidas no período de seca. As concentrações aumentaram em todos os pontos da microbacia, destacando as maiores para os pontos P4 e P6, médio-Guamium (predominância de lavoura canavieira), com respectivamente, 28,62 mg Kg⁻¹ e 30,87 mg Kg⁻¹. Provavelmente deve ter ocorrido o processo de lixiviação no sistema devido aos eventos chuvosos neste período, sendo os poluentes e contaminantes carregados através dos corpos de água até o final da bacia. Mesmo assim as concentrações diminuíram nos pontos à jusante, ressaltando o ponto P9, no APTA, onde houve um aumento brusco na concentração, indicando influência de descarte de esgoto doméstico e de atividades rurais nesta região.

Segundo os padrões limites exigidos pela CETESB, 2005, as concentrações de As biodisponível tanto do mês de agosto de 2010 como em março de 2011 foram abaixo dos valores preconizados, considerando as concentrações em massa seca de solos, inferior a 35 mg Kg⁻¹.

5.4.3 Arsênio total

As Figuras 35 e 36 apresentam as concentrações em mg Kg⁻¹ de As total encontradas no sedimento de fundo coletado ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium em agosto de 2010 e março de 2011, respectivamente.

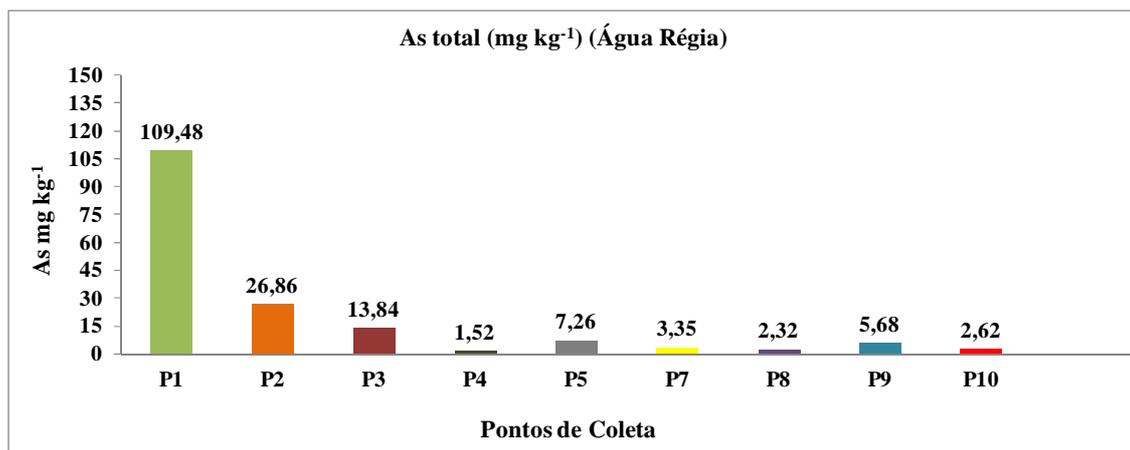


Figura 35: Concentrações em mg Kg⁻¹ de As total ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de agosto de 2010.

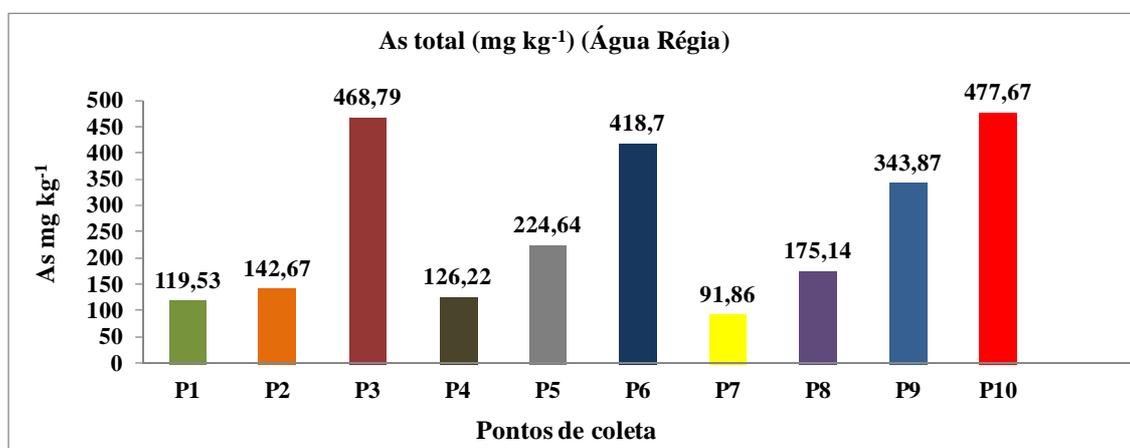


Figura 36: Concentrações em mg Kg⁻¹ de As total ao longo da microbacia do Ribeirão Guamium no mês de março de 2011.

Na Figura 35 as concentrações de As total foram mais elevadas nos pontos P1, P2 e P3, sendo o P1 o ponto com maior concentração, 109,48 mg Kg⁻¹. Comparando com as concentrações de As biodisponível, pode-se observar que na época da seca as concentrações de As total foram mais elevadas, havendo influência negativa para a biota presente neste ambiente. Ao longo da bacia houve a diminuição das concentrações por influência da diluição no sistema ou por pequenos aportes pontuais de contaminantes nesta época.

Os pontos mais impactantes quanto às concentrações de As biodisponível e total nos sedimentos de fundo da microbacia do Ribeirão Guamium em agosto de 2010 foram os pontos P1, P2 e P3, áreas com extensa lavoura de cana de açúcar.

Da mesma forma para as concentrações de As biodisponível no mês de março de 2011, houve um aumento considerável nas concentrações de As total no mesmo mês, devido aos eventos chuvosos que propiciaram a lixiviação dos compostos tóxicos por

toda a bacia. As maiores concentrações de As total em março de 2011 ocorreram nos pontos P3, P6 e P10, confirmando a distribuição das concentrações ao longo dos pontos de coleta com influências de atividades da agricultura, descarte de esgoto doméstico e resíduos industriais.

Para ambos os períodos as concentrações de As total foram consideravelmente mais elevadas que os valores biodisponíveis, ultrapassando os limites preconizados pela resolução CETESB, 2005.

Em agosto de 2010, pode-se observar que na Nascente a concentração de As total excedeu o padrão exigido, havendo predominantemente influências da agricultura e de esgoto residencial. Para março de 2011, em todos os pontos de coleta os valores de concentrações de As total foram acima dos estabelecidos, evidenciando forte intervenção agrícola, residencial e industrial, conforme citado em CETESB, 2005, com destaque de fontes de esgoto doméstico em P3 e P6 e resíduos industriais em P10.

Os pontos mais tóxicos para à biota correspondem certamente àqueles que quantificaram maiores concentrações de As total, os quais não se repetiram para ambos os períodos sazonais, como pode se observar nas Figuras 35 e 36.

No trabalho de Ohashi, 2010, estudando o mesmo ribeirão, pode-se notar que as concentrações de As total encontradas no sedimento de fundo foram maiores no período chuvoso se comparado ao período de seca, demonstrando origem alóctone, assim como na presente pesquisa. Provavelmente, este fato esteja relacionado à maior mobilidade da forma reduzida, a qual seria arrastada do solo pela ação das chuvas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Ohashi, 2010 relata que a contaminação presente na Nascente do Ribeirão Guamium é proveniente de contaminação geológica e infiltração do lençol freático, visto que não há aparentemente indícios de contaminação. Alguns pontos da microbacia apresentaram concentrações relacionadas ao largo uso de herbicidas nas regiões de plantações de cana-de-açúcar, fonte de contaminação difusa. As concentrações de As total obtidas também ultrapassaram os valores padronizados pela CETESB, 2005.

Em Siqueira *et al.*, 2004, observou-se uma acumulação acentuadamente significativa de As no sedimento de fundo do Sistema Estuarino de Santos, variando de 12 a 27 mg Kg⁻¹, evidenciando influência de efluentes industriais extremamente contaminados por metais tóxicos e outros contaminantes. As concentrações foram maiores que a da maioria dos pontos de coleta do Ribeirão Guamium para As total em agosto de 2010.

Outros trabalhos sobre a qualidade ambiental de sedimentos quanto às concentrações de As total, como no Rio Ribeira e tributários na região do Médio Vale, na região de São Paulo e do Paraná, revelaram teores de até 345 mg Kg⁻¹ As total em sedimento de corrente, resultantes do intenso intemperismo químico que afetou rochas e mineralizações arseníferas (TOUJAGUE, 1999).

5.4.4 Sulfetos volatilizáveis ácidos e metais simultaneamente extraídos

Para a avaliação do potencial de biodisponibilidade dos metais nos sedimentos de fundo foi realizada a razão entre a concentração de AVS presente nos sedimentos e a soma de metais extraídos simultaneamente (SEM) em meio ácido à frio. Os valores maiores que 1 para a razão AVS/SEM indicam uma menor biodisponibilidade dos metais devido à sua complexação com o enxofre. Valores menores que 1 indicam maior biodisponibilidade de metais onde o S não complexa os analítos, liberando-os para o meio aquoso.

Na Tabela 13 pode-se conferir os resultados obtidos para as análises de AVS (μmol/g) e extrações simultâneas dos metais Ni, Cu, Zn, Cd, Co e Pb, bem como as razões AVS/ΣSEM nos sedimentos de fundo coletados em agosto de 2010.

Tabela 13: Resultados das análises de AVS (μmol/g), metais extraídos simultaneamente (SEM) e razão AVS/ΣSEM nos sedimentos de fundo do Ribeirão Guamium em agosto de 2010.

Agosto (2010)	Metais Dissolvidos (μeq/g)						ΣSEM	AVS (μmol/g)	AVS/ΣSEM
Pontos de Coleta	Zn	Co	Cu	Ni	Cd	Pb			
P1	-		0,01	-		0,02	0,02	0,38	15,35
P2	-	0,07	0,03	-	0,13	0,05	0,27	0	0,00
P3	-	0,03	0,07	-	0,02	0,05	0,17	0,81	4,86
P4	-	0,01	0,03	-	0,01	0,02	0,08	0,11	1,42
P5	-	0,10	0,04	-	0,01	0,03	0,19	22,57	119,87
P7	-	0,16	0,44	-	0,04	0,07	0,71	0	0,00
P8	-	0,09	0,18	-	0,01	0,05	0,33	0	0,00
P9	-	0,10	0,19	-	0,02	0,07	0,38	0	0,00
P10	-	0,06	0,24	-	0,02	0,08	0,40	1,83	4,63

(-) não detectado pelo equipamento.

Para o período considerado pode-se observar na Tabela 13 que nos pontos à montante e à jusante do Ribeirão Guamium, os valores de AVS foram baixos, destacando o ponto P5, tributário Duas Águas, que apresentou 22,57 μmol/g. As somatórias dos SEM também mostraram-se baixas, com os menores valores obtidos nos pontos P1 - Nascente e P4, sendo o maior valor encontrado no ponto P7, com 0,71.

Os valores obtidos das razões $AVS/\sum SEM$ foram maiores que 1 nos pontos P1, P3, P4, P5 e P10 (regiões com intensas atividades agrícolas, com exceção do P10) com o restante dos pontos com valores iguais a 0, ou menores que 1. Nos pontos onde os valores foram menores que 1 (P2, P7, P8 e P9, regiões com maior descarte de esgoto doméstico e atividades industriais), pode-se concluir que houve uma menor concentração de sulfetos ácidos voláteis em relação aos metais presentes nos sedimentos, sugerindo sua menor imobilização e conseqüentemente maior biodisponibilidade, indicando pontos mais tóxicos. Porém, nos pontos onde as razões $AVS/\sum SEM$ foram maiores que 1, destacando principalmente o ponto P5, região essencialmente agrícola, pode-se concluir que houve uma maior concentração de AVS se comparado com as concentrações dos SEM, resultando em menor biodisponibilidade de metais para o ambiente, diminuindo a toxicidade nestes pontos.

Na Tabela 14 pode-se conferir os resultados obtidos para as análises de AVS ($\mu\text{mol/g}$) e extrações simultâneas dos metais Ni, Cu, Zn, Cd, Co e Pb, bem como as razões $AVS/\sum SEM$ nos sedimentos de fundo coletados em março de 2011.

Tabela 14: Resultados das análises de AVS ($\mu\text{mol/g}$), metais extraídos simultaneamente (SEM) e razão $AVS/\sum SEM$ nos sedimentos de fundo do Ribeirão Guamium em março de 2011.

Março (2011)	Metais Dissolvidos ($\mu\text{eq/g}$)						$\sum SEM$	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	$AVS/\sum SEM$
Pontos de Coleta	Zn	Co	Cu	Ni	Cd	Pb			
P1	-	0,02	0,07	-	0,01	0,04	0,14	0	0,00
P2	-	0,03	0,05	-	0,01	0,08	0,18	0,58	3,23
P3	-	0,03	0,26	-	0,01	0,09	0,38	0,15	0,39
P4	-	0,03	0,07	-	0,01	0,04	0,15	0,36	2,47
P5	-	0,19	0,15	-	0,01	0,08	0,44	0,01	0,02
P6	-	0,09	0,09	-	0,02	0,05	0,26	0	0,00
P7	-	0,06	0,10	-	0,01	0,04	0,22	0,44	2,01
P8	-	0,31	0,51	-	0,05	0,10	0,96	0	0,00
P9	-	0,05	0,63	-	0,05	0,08	0,81	0,15	0,19
P10	-	0,30	1,34	-	0,06	0,92	2,62	0,26	0,10

(-) não detectado pelo equipamento.

No período de cheia os valores de AVS apresentaram-se maiores que os encontrados no período de seca, com exceção dos pontos P1, P6 e P8, como mostra a Tabela 14. Os valores das somatórias dos SEM também foram mais elevados ao longo da microbacia, com valores maiores nos pontos P8, Capim Fino do SEMAE, P9, APTA e P10, com respectivamente, 0,96, 0,81 e 2,62. O menor valor ocorreu no ponto P1, na Nascente, com 0,14.

As razões $AVS/\sum SEM$ obtidas em março de 2011 foram menores que 1 nos pontos P1, P3, P5, P6, P8, P9 e P10, indicando menor concentração de sulfetos voláteis,

resultando em maior biodisponibilidade de metais pesados favorecendo a toxicidade nestes ambientes. Já, os pontos P2, P4 e P7 apresentaram razões $AVS/\sum SEM$ maiores que 1, havendo maiores concentrações de sulfetos voláteis complexando desta forma os metais pesados presentes, diminuindo a toxicidade para estas regiões.

Comparando com o período de seca, a concentração de metais na microbacia ao longo dos pontos de coleta aumentou, principalmente por interferências das atividades resultantes da lavoura canavieira no médio Guamium e nos pontos à jusante, área mais industrializada e urbanizada, por haver atividades industriais e descarte de esgoto doméstico.

O trabalho de Mortatti *et al.*, 2008, o qual estudou a bacia do Rio Tietê em São Paulo, revela que em pontos próximos à atividades agrícolas e à áreas urbanas, os valores de AVS foram baixos, porém com elevadas concentrações de SEM, resultando em razões SEM/AVS maiores que 1 e portanto com ausência de sulfetos suficientes para complexar os metais existentes, e conseqüentemente possibilitando a biodisponibilidade dos mesmos para a coluna de água, confirmando um ambiente consideravelmente tóxico. Porém, na saída da grande São Paulo, o Rio Tietê apresenta elevada soma de SEM e de concentração de AVS, oriundo de fontes naturais e antrópicas, obtendo razões mais baixas e portanto não aumentando a toxicidade por compostos metálicos. O mesmo ocorre na região de represamento das águas do Tietê junto à barragem de Barra Bonita.

Em Bibian, 2007 e Borboletto Jr., 2004, estudando o córrego de Barra Bonita, SP, pode-se observar que em ambos os trabalhos ocorreu valores baixos na razão $AVS/\sum SEM$, sendo menores que 1, indicando uma elevada biodisponibilidade de metais pesados neste ecossistema aquático.

5.4.5 Toxicidade do sedimento do Ribeirão Guamium para *Pseudokirchneriella subcapitata*

5.4.5.1 Efeitos sobre o crescimento populacional de *Pseudokirchneriella subcapitata*

Os valores médios e respectivos desvios-padrão e as curvas de crescimento do organismo-teste *Pseudokirchneriella subcapitata* obtidos em testes de toxicidade crônica com o solubilizado de sedimentos oriundos da microbacia do Ribeirão Guamium são apresentados nas Figuras 37 e 38.

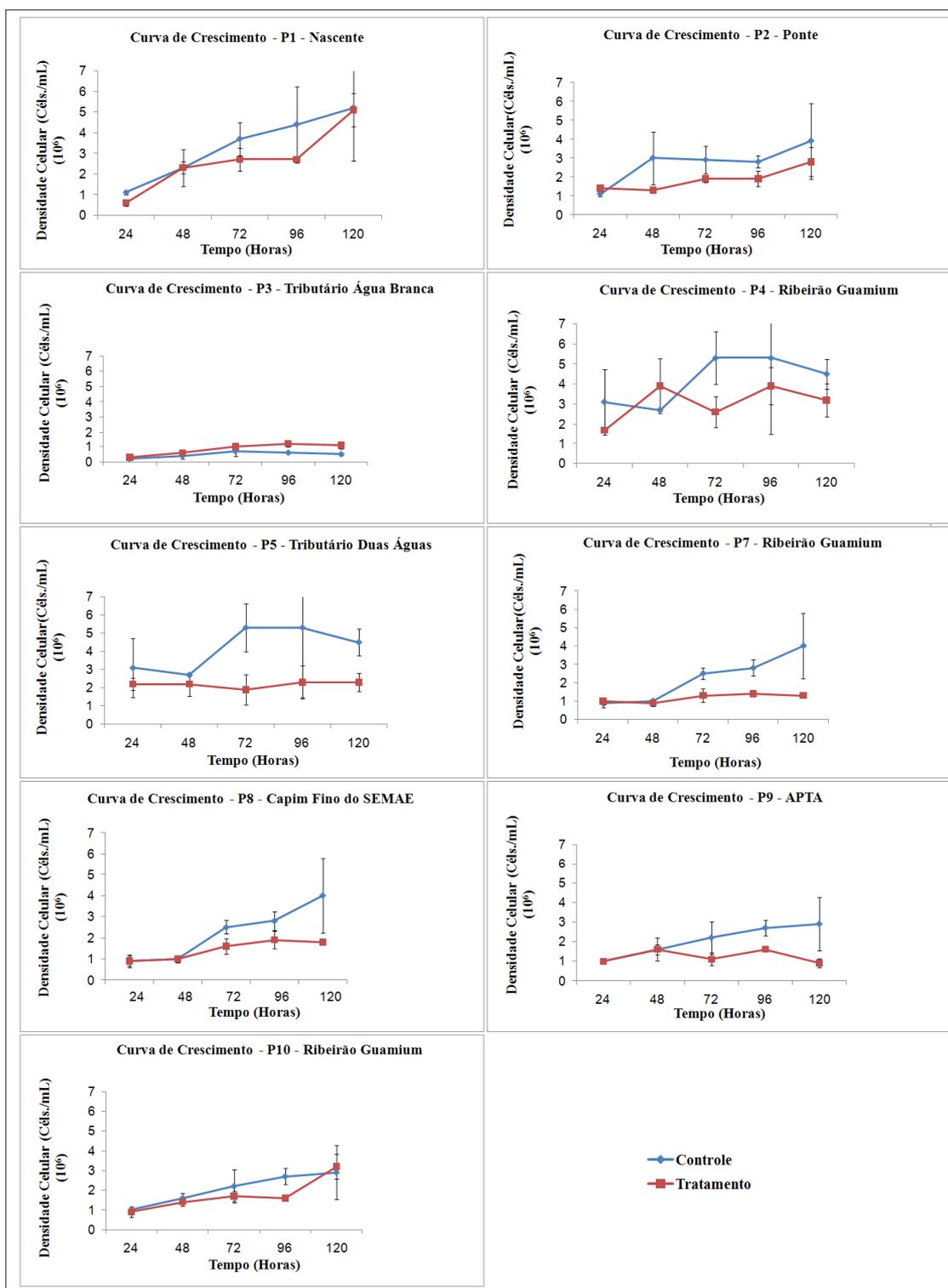


Figura 37: Curvas de crescimento da clorofíceia *Pseudokirchneriella subcapitata* exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guadium coletado em agosto de 2010 (período de seca) e no controle.

Nos testes realizados com o solubilizado do sedimento de fundo coletado no mês de agosto de 2010, na Nascente do rio Guadium, ponto P1, pode-se observar que tanto

no controle como no tratamento houve crescimento populacional de *P. subcapitata*. O crescimento foi de maneira geral mais elevado no controle e inferior nos tratamentos em que as algas foram expostas ao sedimento. Observou-se também um crescimento mais regular no controle, mas com grande variabilidade nas algas expostas ao sedimento. Os valores médios de crescimento algal foram geralmente menores em diversos tempos de exposição (24h, 72h, 96h), mas por vezes similares ou maiores que no controle como observado para os períodos iniciais ou finais (entre 24 e 48h ou entre 72 e 96h) dos testes. Pode-se observar que nestes tempos de exposição os sedimentos por vezes não acarretaram toxicidade ou mesmo estimularam o crescimento da alga *P. subcapitata*.

Nota-se no teste realizado com o sedimento do ribeirão Guamium oriundo do ponto P2, bairro rural do distrito de Tanquinho, que a densidade celular no tratamento foi menor que no controle, o que evidencia um menor crescimento das algas no solubilizado. O sedimento deste ponto foi mais tóxico que o da Nascente.

O solubilizado do sedimento do tributário Água Branca do Ribeirão Guamium, no ponto P3, resultou em maior densidade celular no teste de toxicidade ao longo de 120 horas evidenciando se tratar de um sedimento de fundo rico em nutrientes e compostos fosfatados e nitrogenados neste ponto, principalmente com altas concentrações de nitrogênio e fósforo, favorecendo o crescimento ainda maior das algas. Neste ponto houve portanto um considerável estímulo ao crescimento algáceo, revelando um sedimento não tóxico para a espécie *P. subcapitata*.

O sedimento do ponto P4 resultou em um ligeiro aumento na densidade celular do tratamento e uma diminuição na densidade celular do controle nas primeiras 48 horas de teste. De 48 horas até 72 horas de teste ocorreu o efeito inverso, aumentando a densidade celular do controle e diminuindo a do tratamento, posteriormente decrescendo levemente a concentração algácea até as 120 horas tanto no controle como no tratamento.

Pode-se notar no Ponto P5 – Tributário Duas Águas do Ribeirão Guamium, que a partir das primeiras 48 horas de teste houve acentuado aumento na densidade celular de *P. subcapitata* no controle quando comparada ao tratamento, além de maior variabilidade evidenciada pelos maiores valores no desvio padrão em cada período, indicando portanto elevada toxicidade ambiental para as algas.

Na curva de crescimento de *P. subcapitata* exposta ao sedimento do ponto P7 foi observado um menor aumento na densidade celular com relação ao ponto anterior, tanto no controle como no tratamento. As algas cultivadas no solubilizado do sedimento do

Ponto P7 do Ribeirão Guamium atingiram densidades celulares mais baixas tanto no controle como no tratamento quando comparado com o desempenho do crescimento obtido para os testes com o sedimento do ponto anterior. Nas primeiras 48 horas tanto os valores médios como os desvios padrão não evidenciaram diferenças significativas. Após este período, houve um crescimento mais elevado no controle, e um leve aumento no tratamento com o solubilizado do sedimento, com decréscimos subseqüentes de densidade celular até 120 horas de exposição evidenciando uma menor toxicidade neste ponto do que no ponto P5.

No ponto P8 da microbacia do Ribeirão Guamium, onde se localiza o SEMAE o crescimento de *P. subcapitata* foi semelhante ao obtido no teste de toxicidade do sedimento do ponto P7. No ponto P8 houve semelhança nas curvas de crescimento tanto do controle como do tratamento, em relação à curva obtida no experimento para o ponto anterior.

A curva de crescimento de *P. subcapitata* exposta ao sedimento do ponto P9 – APTA do Ribeirão Guamium revelou maior toxicidade que os sedimentos nos pontos P7 e P8. Nas primeiras 48 horas de teste tanto no controle como no tratamento as culturas algais atingiram a mesma densidade celular. Após as 48 horas, houve um aumento significativo na densidade celular no controle comparada ao tratamento.

Nota-se que no ponto P10, último ponto à jusante do Ribeirão Guamium, as curvas de crescimento de *P. subcapitata* foram semelhantes às curvas obtidas nos testes realizados com o sedimento do ponto P1, Nascente. No controle, assim como no tratamento, a densidade celular aumentou de forma semelhante até as primeiras 72 horas, contudo decrescendo no tratamento após este período. A partir de 96 horas até o final do teste, houve um efeito contrário, com aumento acentuado da densidade celular nas algas expostas ao sedimento. Diante disso, pode-se concluir que não houve toxicidade elevada ao crescimento desta alga.

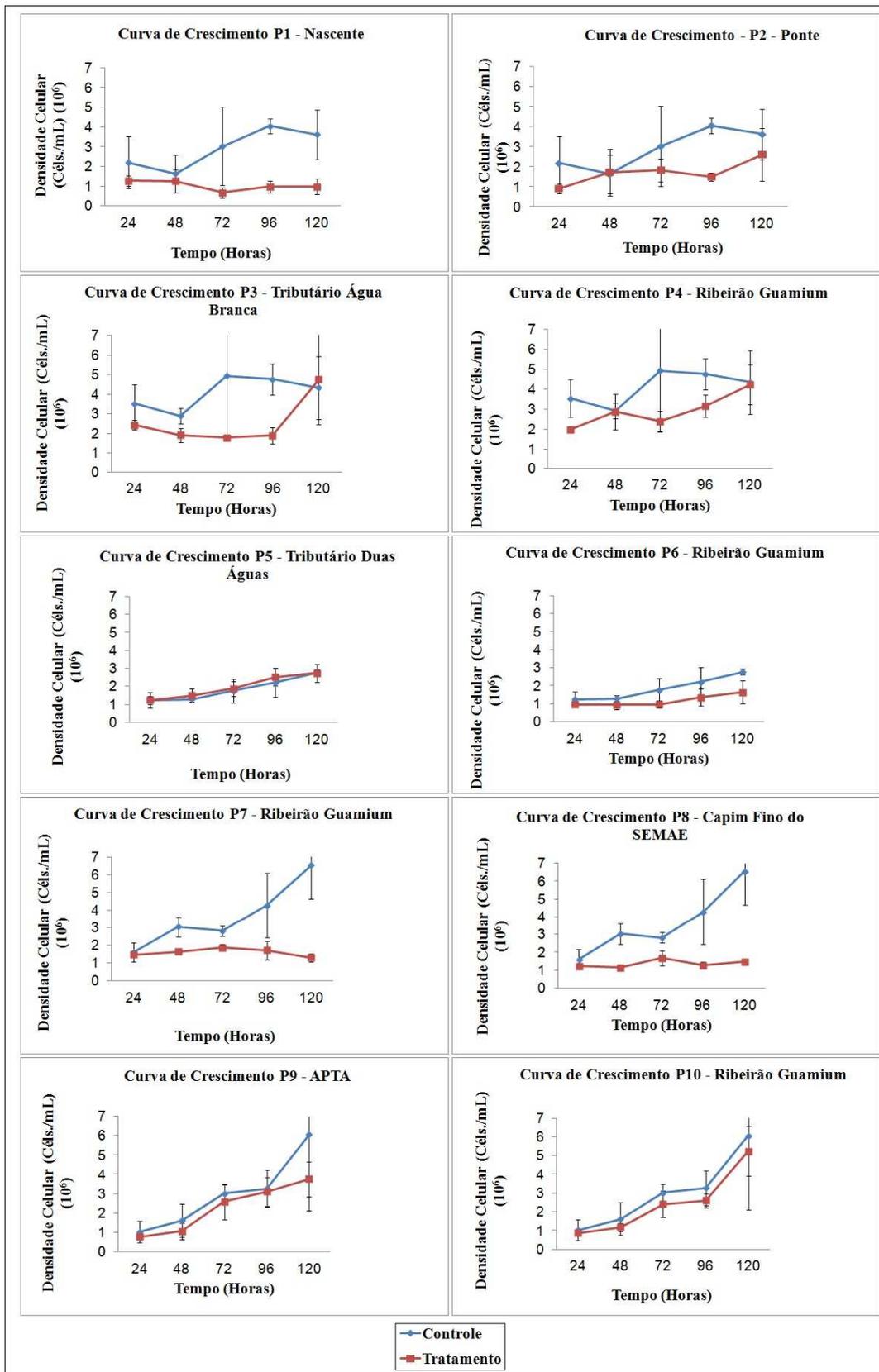


Figura 38: Curvas de crescimento da alga clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium e no controle, em março de 2011.

Os resultados dos testes realizados com o solubilizado do sedimento de fundo referente à coleta realizada em março de 2011 (Figura 38) mostraram que na Nascente, ponto P1, houve crescimento algal regular no controle, porém praticamente não houve crescimento no tratamento, com densidade mais próxima ao controle em 48 horas de teste. Após este período a densidade celular diminuiu revelando a existência de toxicidade para as algas.

A exposição ao sedimento do Ribeirão Guamium no ponto P2, ponte do distrito de Tanquinho resultou em maiores densidades celulares neste tratamento do que aquelas obtidas no tratamento do ponto anterior, sendo as curvas dos controles similares, evidenciando assim existência de toxicidade.

O teste com o sedimento do tributário Água Branca, ponto P3, evidenciou maior toxicidade para *P. subcapitata* que o sedimento do ponto P2, como pode ser observado na Figura 38, onde o crescimento no controle foi significativamente maior.

Nos testes realizados com o sedimento do ponto P4, no Ribeirão Guamium, houve uma acentuada toxicidade resultando em menor crescimento de *P. subcapitata* no tratamento quando comparado ao controle.

Em contrapartida, nos testes realizados com o sedimento do ponto P5, tributário Duas Águas do Ribeirão Guamium não houve toxicidade para as algas, obtendo-se uma curva de crescimento similar à do controle no decorrer das 120 horas de teste. Em 96 horas de teste houve maior diferença no crescimento entre o controle e o tratamento.

Já, no ponto P6, no Ribeirão Guamium, a toxicidade foi maior para as algas que no ponto P4, apresentando baixas densidades celulares tanto no controle como no tratamento, mesmo havendo um certo crescimento celular até as 120 horas de teste.

Em seguida, mais à jusante da microbacia, região com menor influência agrícola, pode-se observar que as curvas de crescimento dos tratamentos dos pontos P7, no Ribeirão Guamium e no P8, Capim Fino do SEMAE foram similares, atingindo maiores densidades celulares, indicando ambientes menos tóxicos para a *P. subcapitata*.

No ponto P9, no APTA, a toxicidade do sedimento para *P. subcapitata* diminuiu perante os dois pontos anteriores sendo os valores médios de densidade celular maiores após 120 horas de teste.

O sedimento do último ponto amostrado, P10 mostrou-se ainda menos tóxico com relação ao P9, apresentando similaridade entre as curvas de crescimento do controle e tratamento, havendo um acentuado aumento na densidade celular de ambos cultivos após 96 horas de teste.

5.4.5.2 Densidades celulares e análises estatísticas

As Figuras 39 e 40 apresentam, respectivamente, as densidades celulares médias ao final das 120 horas obtidas nos testes de toxicidade dos sedimentos da bacia do Ribeirão Guamium realizados com *P. subcapitata* para os períodos de seca, em agosto de 2010 e no período da cheia, em março de 2011.

As Tabelas 15 e 16 apresentam, respectivamente, os resultados das análises estatísticas realizadas através da análise da variância – Teste ANOVA e Teste de Tukey (*) para verificar diferença estatisticamente significativa do crescimento algal no tratamento com relação ao controle dos bioensaios realizados referentes às amostras coletadas em agosto de 2010 e março de 2011.

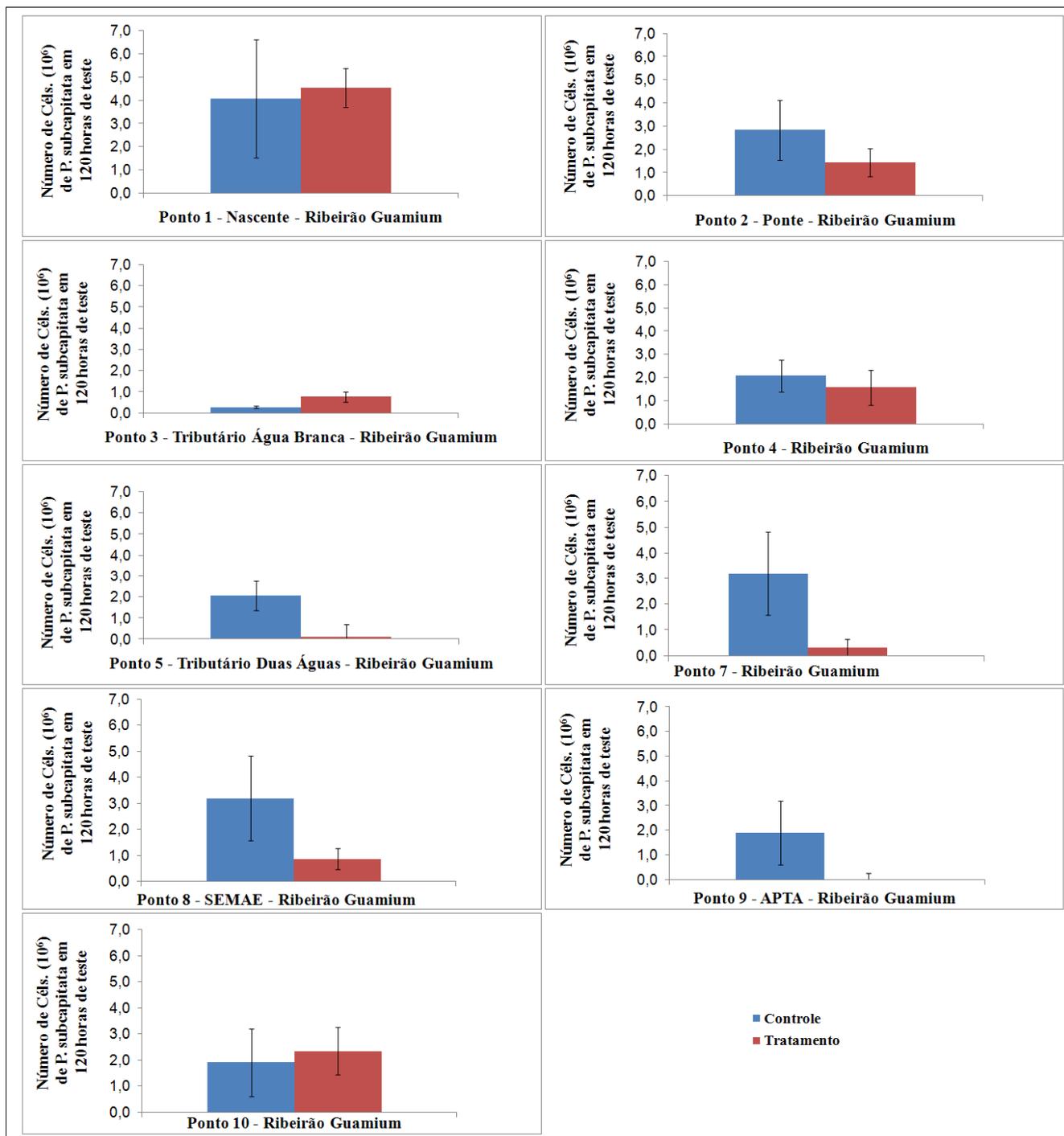


Figura 39: Densidades celulares médias das culturas de *P. subcapitata* expostas ao lixiviado dos sedimentos de fundo de diferentes pontos da bacia do Ribeirão Guadium, após 120 horas de exposição, para os sedimentos coletados em agosto de 2010.

Tabela 15: Valores do teste estatístico ANOVA e do teste de Tukey obtidos para o teste de toxicidade crônica com a alga clorofícea *P. subcapitata* exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo de diferentes pontos da bacia do Ribeirão Guamium para os sedimentos coletados em agosto de 2010.

	F	(p)
P1	0.04	0.83
P2	1.56	0.28
P3	2.00	0.77
P4	1.00	0.37
P5	25.00	0.01*
P7	4.92	0.09
P8	2.57	0.18
P9	6.25	0.07
P10	0.14	0.72

(*) Teste de Tukey ($p \leq 0.05$).

Para o solubilizado do sedimento de fundo coletado em agosto de 2010, no ponto P1 – Nascente não houve diferença significativa do crescimento algal em relação ao controle ($F = 0,04$; $p = 0,83$) indicando que não houve diferença significativa na densidade celular entre o controle e o tratamento, revelando ser este um ambiente não tóxico para as algas.

Já no tratamento com o solubilizado do sedimento de fundo do ponto P2, onde se localiza a Ponte do Distrito de Tanquinho, a densidade celular no tratamento foi menor com relação ao controle, como mostrado na Figura 39, não sendo significativa esta diferença ($F = 1,56$ e $p = 0,28$). Observa-se que em relação ao ponto P1, o ponto P2 é levemente tóxico.

No ponto P3, onde se localiza o ribeirão Água Branca, tributário do Ribeirão Guamium, houve o efeito inverso, ocorrendo um aumento no número de células no tratamento se comparado com o controle, não havendo, no entanto, diferença estatisticamente significativa ($F = 2,00$ e $p = 0,77$). A explicação para este efeito se deve ao fato de o ambiente ser bastante rico em nutrientes, com altas concentrações de nitrogênio e fósforo, favorecendo deste modo o crescimento das algas mais do que no controle, confirmando ser um ambiente sem toxicidade no sedimento.

Já no tratamento com o lixiviado do sedimento do ponto P4 do Ribeirão Guamium, ocorreu um crescimento algal maior no controle comparado com o tratamento, indicando a existência de certa inibição em algumas réplicas. Contudo, a análise de variância indica que não ocorreram diferenças significativas ($F = 1,00$; $p = 0,37$).

No ribeirão Duas Águas, também pertencente à microbacia do Ribeirão Guamium, observou-se um aumento acentuado na densidade celular da *P. subcapitata* no controle se comparado com o tratamento, evidenciando que o sedimento de fundo deste ponto apresenta alta toxicidade para a espécie de alga estudada. O teste ANOVA mostra que houve diferença significativa ($F = 25,00$ e $p = 0,01$) sendo. Por meio do teste de Tukey, obtêm-se um valor de $p < 0,01$ comprovando-se a diferença significativa entre o tratamento e o controle, indicando que o sedimento de fundo do ponto P5 é tóxico para as algas.

Os resultados dos testes de toxicidade do sedimento do ponto P7 do Ribeirão Guamium foram similares aos obtidos para o ponto P5 no que diz respeito a ter um sedimento de fundo mais tóxico para as algas se comparados com os demais pontos da microbacia. Os valores obtidos do teste ANOVA para o ponto P7 foram $F = 4,92$ e $p = 0,09$, sendo um dos pontos mais tóxicos. Apresentou valores bastante significativos, o qual por mínima diferença não exigiu o teste de Tukey.

A densidade celular no cultivo de *P. subcapitata* foi maior quando exposta ao sedimento do ponto P8, onde se localiza o SEMAE, contudo a diferença no crescimento não foi estatisticamente significativa.

Para o ponto P9 situado no APTA, apesar de ocorrer diminuição no crescimento algal, a variabilidade entre as réplicas no controle foi muito elevada, não havendo diferença estatisticamente ($F = 6,25$ e $p = 0,07$).

No ponto P10 não houve também diferença significativa entre o crescimento algal e o controle indicando ausência de toxicidade do sedimento.

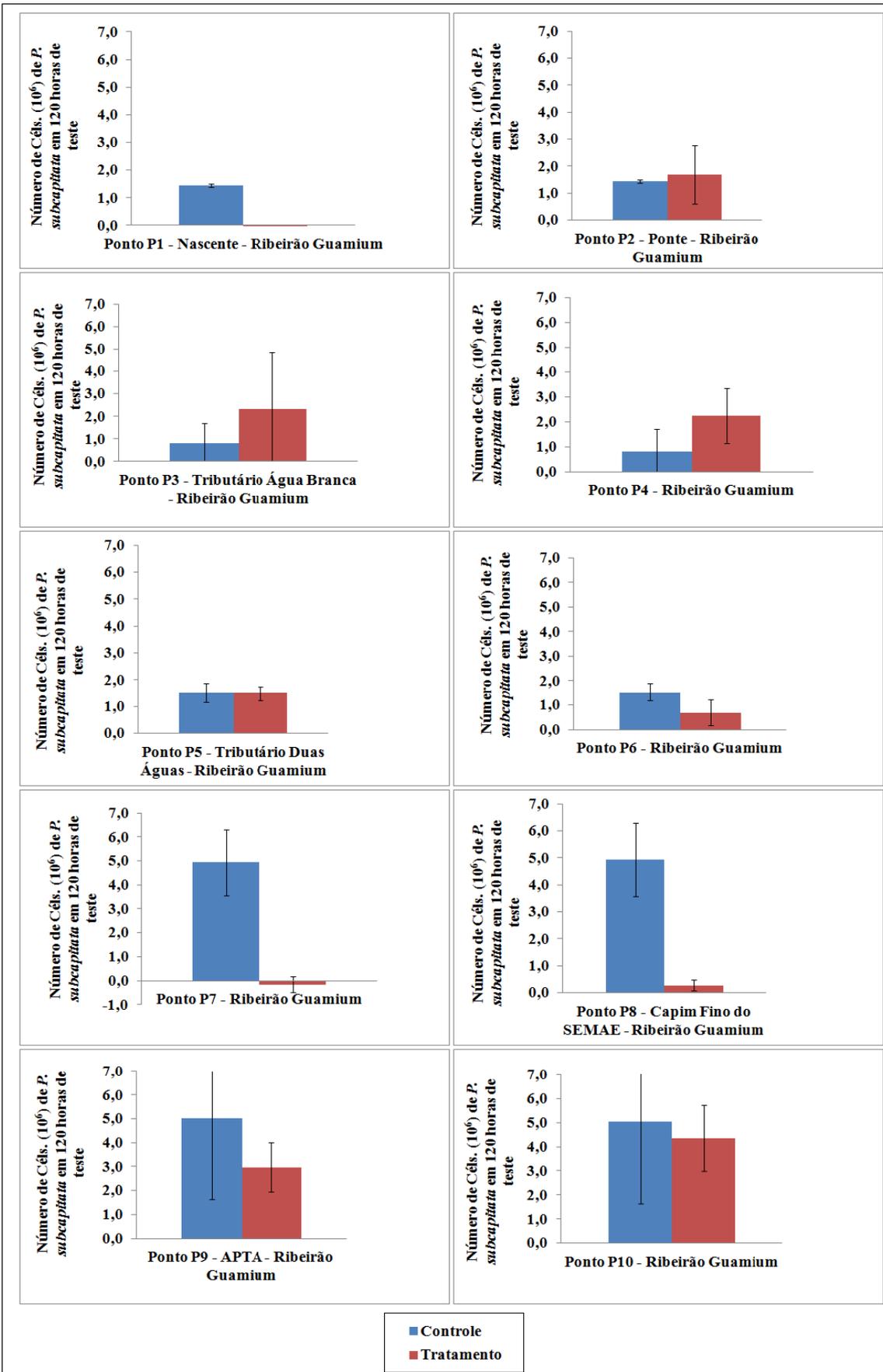


Figura 40: Densidades celulares médias da cultura de *P. subcapitata* exposta ao lixiviado do sedimento de fundo do Ribeirão Guadium após 120 horas de exposição, em março de 2011.

Tabela 16: Resultados da análise ANOVA e teste de Tukey obtidos para o teste de toxicidade crônica com *P. subcapitata* exposta ao solubilizado do sedimento de fundo do Ribeirão Guamium coletado em março de 2011.

	F	(p)
P1	82.89	0.00*
P2	0.15	0.72
P3	0.62	0.52
P4	32.00	0.15
P5	0.01	0.91
P6	4.00	0.12
P7	49.00	0.00*
P8	49.00	0.00*
P9	1.53	0.28
P10	0.28	0.63

(*) Teste de Tukey ($p \leq 0.05$).

Os testes realizados com o sedimento de fundo coletado no mês de março 2011 (Figura 40) mostraram que o ponto P1 foi consideravelmente tóxico para a *P. subcapitata*, provavelmente devido aos compostos resultantes da agricultura canavieira, principalmente herbicidas e lixiviação dos mesmos neste ponto da microbacia. Houve diferença estatisticamente significativa entre a densidade celular do tratamento comparada à do controle ($F = 82,89$; $p = 0,00$) (Tabela 16).

No ponto P2, na ponte do distrito de Tanquinho, o sedimento não foi tóxico para as algas comparado ao ponto P1, mesmo havendo um certo aporte de esgoto na região, porém deve ter ocorrido diluição no sistema, diminuindo as concentrações de compostos tóxicos. Não houve diferença estatisticamente significativa ($F = 0,15$ e $p = 0,72$).

No ponto P3, tributário Água Branca do Ribeirão Guamium, assim como o ponto P4 – Ribeirão Guamium apesar do ligeiro decréscimo no crescimento algal não houve diferença estatisticamente significativa (P3: $F = 0,62$; $p = 0,52$; e P4: $F = 32,00$; $p = 0,15$)

Um possível aumento na toxicidade nestes pontos do médio Guamium poderia ocorrer devido ao carreamento de compostos tóxicos, principalmente de herbicidas oriundos das atividades agrícolas ao longo da microbacia.

Já no tributário Duas Águas, ponto P5 do Ribeirão Guamium durante a época chuvosa, apesar da lixiviação de compostos tóxicos, principalmente de herbicidas nesta região, não foi detectado efeito tóxico para o crescimento de *P. subcapitata*, isto é não

houve diferença estatisticamente significativa ($F = 0,01$; $p = 0,91$) entre a densidade celular do tratamento com relação ao controle.

No ponto P6 observou-se uma maior redução no crescimento algal do que o observado para o ponto P5, porém devido à elevada variabilidade entre as réplicas não houve significativa entre o tratamento e o controle ($F = 4,00$; $p = 0,12$).

Os sedimentos dos pontos P7, Ribeirão Guamium e P8, Capim Fino do SEMAE foram tóxicos para a *P. subcapitata*. Para ambos os pontos amostrais houve diferença estatisticamente significativa do tratamento com relação ao controle ($F = 49,00$ e $p = 0,00$).

A redução observada no crescimento algáceo na presença do sedimento destes ambientes pode estar relacionada com o carreamento das águas contaminadas da montante à jusante por compostos tóxicos provenientes de herbicidas, produtos das atividades agrícolas como vinhaça e restilo utilizados, e contaminações oriundas das áreas urbanas, principalmente por esgoto doméstico e produtos descartados de indústrias presentes na região.

No APTA, onde se localiza o ponto P9, a toxicidade diminuiu levemente perante os dois pontos anteriores, não havendo diferença estatisticamente significativa constatada pelo teste ANOVA, sendo $F = 1,53$; $p = 0,28$. Provavelmente a diluição dos contaminantes neste período e a diminuição das atividades agrícolas no local favoreceram o crescimento algáceo.

A jusante na bacia, no ponto P10 do Ribeirão Guamium, a densidade celular no tratamento aumentou se comparada a do ponto P9, conforme ilustrado na Figura 40. Embora este ponto se localize na região mais industrializada e urbanizada da microbacia, mesmo na época chuvosa, não houve diferença estatisticamente significativa entre o crescimento algáceo no tratamento com relação ao controle ($F = 0,28$ e $p = 0,63$).

No período seco foi possível observar que embora as concentrações de As biodisponível foram mais elevadas nos pontos P1, P2 e P3, não houve toxicidade para as microalgas nestes ambientes, diminuindo muito levemente suas densidades celulares.

Com relação aos pontos P4 e P5, conforme observados, as concentrações de As biodisponíveis foram similares, porém o ponto P5 destacou-se, sendo o mais tóxico para as microalgas, mesmo apresentando concentrações menos elevadas se comparadas as encontradas nos pontos à montante. Ao longo da bacia as concentrações decresceram, corroborando com os resultados dos testes de toxicidade.

Este fenômeno ocorre devido ao processo de poluição difusa nos primeiros pontos, havendo, conseqüentemente o arraste e a diluição dos herbicidas aplicados além do descarte de esgoto, diminuindo as concentrações nos pontos mais à jusante.

As concentrações de As biodisponíveis no sedimento de fundo caracterizando o período chuvoso mostraram diferenças significativas com relação às concentrações obtidas no período de seca. Em março de 2011 os pontos mais tóxicos para o crescimento de *P. subcapitata* foram P1, P7 e P8, porém as concentrações mais elevadas se destacaram nos pontos P4 e P6, médio-Guamium.

Provavelmente as concentrações de As não influenciaram negativamente no crescimento algáceo nestes pontos. Uma justificativa do fato é o processo de lixiviação no sistema que ocorre devido aos eventos chuvosos neste período, sendo os poluentes e contaminantes carregados através dos corpos de água até o final da bacia. Mesmo assim as concentrações diminuíram nos pontos à jusante.

Ohashi, 2010, realizou bioensaios de toxicidade com o sedimento da microbacia do Guamium utilizando como organismos-teste o cladóceros *Ceriodaphnia silvestrii* e o protozoário *Paramecium caudatum* nas amostras de dois períodos de coleta (seca e chuva). Foi possível observar que em alguns pontos da microbacia obteve-se com relação ao cladóceros uma média de sobrevivência que variou entre 55 e 100% na estação seca e entre 84 e 100% na estação chuvosa. Com relação ao protozoário, a média durante as estações seca e chuvosa variou entre 96 e 100% de sobrevivência.

Para Ohashi, 2010, os resultados das concentrações de As total obtidas nos sedimentos corroboraram com os resultados dos testes de toxicidade para ambos os organismos, sendo os pontos mais tóxicos para a biota aqueles que apresentaram maiores concentrações do As total, destacando os mais tóxicos a Nascente e os pontos mais à montante da bacia. As amostras de sedimento coletadas durante a estação seca apresentaram níveis de toxicidade maiores que as coletadas durante a estação chuvosa para ambos os organismos-teste. Tal fato pode ser explicado pela possível diluição dos poluentes devido à maior entrada de água no sistema no período de chuvas, o que também faz aumentar a vazão do rio.

Com os organismos, apesar de serem obtidas as maiores concentrações de As total no Ponto 1, correspondente à Nascente, o Ponto 5 apresentou maior toxicidade que o Ponto 1 na estação seca para *Ceriodaphnia silvestrii*. Tal fato pode ser um indicativo de que a toxicidade dos sedimentos da bacia do Ribeirão Guamium não seja causada somente pelo As.

Este mesmo trabalho analisou a toxicidade aguda para ambos os organismos com relação ao arsênio nas formas de arsenito (As^{3+}) e de arsenato (As^{5+}) para várias concentrações e obteve considerável toxicidade para ambos, além de a forma As^{3+} apresentar maior toxicidade para os organismos que a forma de As^{5+} . À semelhança dos resultados obtidos para *P. caudatum*, constata-se que o As^{3+} é também mais tóxico do que o As^{5+} para *C. silvestrii*. Porém, esta toxicidade se manifesta neste organismo em uma razão significativamente maior, cerca de 140 vezes.

Outra observação importante é que o sedimento do Ribeirão Guamium foi mais tóxico para o *C. silvestrii* que para o *P. caudatum*. Essa maior resistência do protozoário pode ser explicada pela bioacumulação, que é um importante mecanismo de resistência a estes poluentes ambientais tóxicos (metais) em microrganismos eucarióticos como protozoários ciliados (MARTÍN-GONZÁLEZ *et al.*, 2006). Uma outra hipótese para a maior sensibilidade do cladócero *C. silvestrii* ao arsênio se deve ao modo de ação deste elemento prejudicar organismos mais complexos, ocasionando cardiotoxicidade, neurotoxicidade, além de problemas respiratórios. Como sabe-se os protozoários são organismos unicelulares e esta única célula realiza todas as funções vitais, não possuindo um sistema cardíaco e neurotóxico específicos que poderiam ser afetados diretamente.

Foram encontrados vários trabalhos relacionados à toxicidade do As para os peixes. Nichols *et al.*, 1984 relata que a maior parte dos dados sobre os efeitos do arsênio em peixes está baseado em testes de toxicidade aguda por 96 horas, e alguns poucos têm avaliado os efeitos sub-letais no crescimento, comportamento, fertilização e eclosão de ovos.

Viana & Rocha, 2005 realizaram bioensaios de toxicidade com a diatomácea *Aulacoseira granulata* expondo-a a diferentes concentrações de sulfato de cobre e do herbicida atrazina, e observaram redução da densidade celular. Na curva de crescimento onde a diatomácea estava exposta ao sulfato de cobre, a toxicidade foi significativa apenas na concentração mais alta do composto, de 10 mg/L, evidenciando certa resistência deste organismo.

Já, exposta ao herbicida atrazina, observou-se que houve maior toxicidade para a diatomácea *Aulacoseira granulata* em todas as concentrações utilizadas, mostrando que o herbicida influencia negativamente no crescimento algáceo, principalmente por ter como princípio ativo elementos metálicos.

5.4.5.3 Percentual de inibição e estimulação

As Tabelas 17 e 18 apresentam, respectivamente, os percentuais de inibição ou estimulação do crescimento de *P. subcapitata* exposta ao solubilizado do sedimento coletado em diferentes pontos da bacia do Ribeirão Guamium ao longo de 120 horas de teste comparando-se a resposta nos diversos tratamentos com o controle para cada ponto de coleta nos períodos de seca, em agosto de 2010 e chuvoso, em março de 2011.

Nos apêndices C e D pode-se observar os valores das médias e desvios-padrão das densidades celulares obtidas nos controles e tratamentos referentes aos testes com o solubilizado do mês de agosto de 2010 e março de 2011, respectivamente.

Tabela 17: Percentuais de inibição (valores negativos) ou de estimulação do crescimento (valores positivos) e desvios padrão da clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo coletados em agosto de 2010, com relação ao controle, depois de um intervalo de 24 horas.

Pontos de Coleta	Duração do Teste (Horas)				
	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	120 horas
P1	-42±14 *	17±55 **	-28±10 *	-33±21 *	15±49 **
P2	34±30 **	-49±27 *	-31±27 *	-32±6 *	-22±18 *
P3	67±76 **	95±95 **	51±69 **	98±48 **	124±85 **
P4	-33±42 *	42±53 **	-51±10 *	-3±58 *	-26±25 *
P5	-6±75 *	-19±25 *	-62±19 *	-42±44 *	-50±6 *
P7	17±10 **	-2±18 *	-48±22 *	-50±9 *	-66±12 *
P8	13±41 **	4±23 **	-33±24 *	-29±24 *	-51±20 *
P9	-3±14 *	5±36 **	-42±26 *	-41±11 *	-66±7 *
P10	-11±22 *	-6±25 *	-14±25 *	-40±8 *	31±65 **

* = percentual de inibição;

** = percentual de estimulação.

A Tabela 17 mostra que no ponto P1, na Nascente do Ribeirão Guamium, nas primeiras 24 horas de teste houve uma inibição do crescimento, provavelmente devido à exposição imediata das células algáceas no solubilizado do sedimento de fundo em condições diferentes do meio original, indicando a fase lag de crescimento, assim como geralmente é observado para o crescimento de microrganismos em um novo meio de cultura. Em 48 horas observa-se uma estimulação no crescimento, seguido de inibição em 72 e 96 horas e estímulo ao aumento da densidade novamente até as 120 horas de teste. No ponto P2 - ponte do distrito de Tanquinho foram obtidos maiores valores de inibição para a

maioria dos intervalos de tempo monitorados ao longo do teste, assim como o ponto P4, médio-Guamium, indicando ambientes mais tóxicos se comparados à Nascente.

Na Tabela 17 nota-se que no ponto P3 - Tributário Água Branca ocorreram elevados valores de percentuais de estimulação em todos os dias de teste, significando ausência de toxicidade e provavelmente estimulação do crescimento algáceo devido ao enriquecimento de nutrientes disponíveis no sedimento deste ponto e liberados no solubilizado, principalmente de compostos de nitrogênio e de fósforo, favorecendo o desenvolvimento de *P. subcapitata*. O percentual mais elevado foi registrado após 120 horas de teste, com densidade 124 ± 85 % superior à registrada no controle. Pode-se concluir que o sedimento deste ponto da bacia não foi tóxico para as algas.

Em contrapartida, no ponto P5 – Tributário Duas Águas houve em todas as horas de teste foi verificada a ocorrência de inibição do crescimento algal. O sedimento deste ponto foi notadamente tóxico para *P. subcapitata* resultando o maior percentual de inibição em 72 horas de teste, com redução média de -62 ± 19 % da densidade celular quando comparada ao controle. A causa pode estar relacionada aos resíduos das atividades agrícolas presentes no médio-Guamium, assim como esgoto doméstico na região da lavoura canavieira e principalmente a toxicidade de metais originários de herbicidas, frequentemente utilizados.

O segundo sedimento mais tóxico para as algas foi o do ponto P7 – Ribeirão Guamium, localizado abaixo do P5, com maior percentual de inibição em 120 horas de teste, com -66 ± 12 %. Ocorreu, no entanto, uma estimulação do crescimento nas primeiras 24 horas de teste, conforme pode ser observado na Tabela 17.

No ponto P9, no APTA, houve leve efeito de inibição do crescimento nas primeiras 24 horas, pequeno retorno ao crescimento nas 48 horas e inibição crescente até as 120 horas. No ponto P8, intermediário entre os pontos P7 e P9, onde se localiza o SEMAE, houve menor toxicidade, com inibição a partir de 72 horas de exposição.

No ponto P10 – Ribeirão Guamium, região mais urbanizada e industrializada da microbacia, que embora receba resíduos industriais e esgoto doméstico em grandes concentrações, apresenta substâncias denominadas quelantes que se ligam a compostos orgânicos e altamente tóxicos como os metálicos, impedindo que estes contaminem a biota aquática, assim como as algas, amenizando dessa forma a toxicidade neste local. Neste ponto foi observada inibição do crescimento algal a partir das 24 horas de teste até as 96 horas, havendo, porém uma estimulação ao crescimento entre 96 e 120 horas, com densidade celular 31 ± 65 % superior àquela registrada para o controle.

Os resultados das concentrações de As biodisponível para o mês de agosto de 2010 mostraram que não afetaram consideravelmente o crescimento algáceo, pois as concentrações ocorreram abaixo do limite preconizado pela CETESB, 2005, especialmente com relação ao P5, o qual apresentou $0,87 \text{ mg Kg}^{-1}$ de As biodisponível, porém foi extremamente tóxico para as algas, conforme constatado por meio dos bioensaios de toxicidade. Provavelmente outros compostos tóxicos dispostos no solubilizado provocaram a inibição acentuada do crescimento.

Logo, a concentração de As total neste mesmo período para o mesmo ponto foi de $7,26 \text{ mg Kg}^{-1}$, mostrando haver certa intervenção agrícola na região e conseqüentemente sendo um ambiente tóxico para a *P. subcapitata* pelo uso de herbicidas.

Tabela 18: Percentuais de inibição (valores negativos) ou de estimulação do crescimento (valores positivos) e desvios padrão da clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* exposta ao solubilizado dos sedimentos de fundo coletados em março de 2011, com relação ao controle, depois de um intervalo de 24 horas.

Pontos de Coleta	Duração do Teste (Horas)				
	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	120 horas
P1	-25±43 *	8±103 **	-70±22 *	-75±10 *	-70±19 *
P2	-48±29 *	26±92 **	-21±50 *	-63±3 *	-19±52 *
P3	-27±27 *	-33±12 *	-54±26 *	-60±11 *	18±62 **
P4	-40±21 *	-1±28 *	-33±46 *	-34±2 *	1±15 **
P5	7±41 **	15±16 **	13±32 **	22±43 **	-2±14 *
P6	-17±33 *	67±58 **	-37±32 *	-27±53 *	-40±28 *
P7	-3±26 *	-45±12 *	-33±12 *	-57±13 *	-79±8 *
P8	-19±23 *	-61±6 *	-41±12 *	-66±15 *	-76±8 *
P9	-11±42 *	-20±43 *	-10±44 *	-3±16 *	-11±66 *
P10	2±49 **	-9±50 *	-16±38 *	-13±41 *	25±102 **

* = percentual de inibição;

** = percentual de estimulação.

Na Tabela 18 pode-se observar que no período chuvoso o sedimento do ponto P1 - Nascente apresentou-se tóxico para *P. subcapitata*, com percentuais de inibição de crescimento em 24 horas (lag fase), leve crescimento em 48 horas e subsequente inibição decrescimento até as 120 horas de teste. Houve marcante inibição do crescimento algal se comparada aos percentuais de inibição detectados na época da seca para este mesmo ponto. Este fato pode estar relacionado com as atividades da agricultura na região, principalmente com o uso de herbicidas na lavoura canieira

sendo carregados para os corpos de água da microbacia, criando um ambiente desfavorável ao crescimento das algas.

No ponto P2 apresentou ocorreu menor toxicidade que no ponto P1 neste período, com percentual de estimulação do crescimento algáceo apenas em 48 horas de teste, como mostra a Tabela 18. Embora às vezes na época chuvosa ocorra a lixiviação dos contaminantes ao longo da microbacia, no ponto P2 além de haver despejo de esgoto doméstico e rural, pode ter ocorrido a diluição no sistema e conseqüentemente diluição ou arraste dos compostos tóxicos rio abaixo, não causando o sedimento um efeito negativo significativo para o crescimento algal.

Os pontos P3, tributário Água Branca e P4, no Ribeirão Guamium apresentaram percentuais de inibição até as 96 horas de teste, estimulando o crescimento algáceo nas 120 horas de teste em ambos os pontos com maior valor no ponto P3, com $18\pm 62\%$. Estes percentuais evidenciam que no período de cheia a toxicidade foi maior se comparada à época de seca para ambos os pontos. Embora estes pontos se localizem em áreas agrícolas, o período de chuvas provavelmente deve ter lixiviado os compostos tóxicos para as águas da microbacia.

Diferentemente do período seco, em março de 2011 no tributário Duas Águas, ponto P5 do Ribeirão Guamium, pode-se observar entre os intervalos das 24 horas até as 96 horas de teste houve estimulação do crescimento algáceo, com leve inibição apenas após 120 horas de exposição, com percentual de redução do crescimento de $-2\pm 14\%$. No ponto P6 - Ribeirão Guamium o sedimento foi consideravelmente mais tóxico que o do ponto P5, com estimulação do crescimento apenas nas 48 horas de teste, quando a densidade algal foi $67\pm 58\%$ mais elevada que a do controle. A toxicidade neste ponto pode estar relacionada a fontes de poluição pontual, como esgoto doméstico e descartes de resíduos oriundos de atividades rurais.

A Tabela 18 evidencia que nos pontos P7, Ribeirão Guamium e P8, SEMAE, a exposição das algas ao solubilizado dos sedimentos resultou em elevados e significativos percentuais de inibição do crescimento de *P. subcapitata*. Nos pontos mais à jusante a toxicidade foi maior diante do carregamento natural conseqüente do período de cheia e provável acúmulo nos sedimentos da bacia.

Para o sedimento do ponto P9 do Ribeirão Guamium ocorreu inibição do crescimento algal ao longo das 120 horas de teste, porém os valores foram menores que os registrados para os sedimentos oriundos dos pontos P7 e P8, indicando uma leve toxicidade para as algas.

Os sedimentos do ponto P10, no período de cheia (março de 2011) foram menos tóxicos que no período de seca (agosto de 2010), com percentuais de estimulação do crescimento em 24 horas ($2\pm 49\%$) e em 120 horas de teste ($25\pm 102\%$). Os eventos chuvosos lixiviaram todo material tóxico originário das atividades agrícolas, domésticas e industriais do Ribeirão Guamium até o Rio Piracicaba, não havendo contaminação duradoura nestes pontos.

Na época chuvosa, as concentrações de As biodisponível para os pontos tóxicos da microbacia com relação ao crescimento da *P. subcapitata* foram menores que na maioria dos pontos de coleta, porém apresentaram leve intervenção de contaminação agrícola e residencial em P1, com $9,99 \text{ mg Kg}^{-1}$ e baixa intervenção agrícola nos pontos P7, com $3,22 \text{ mg Kg}^{-1}$ e P8, com $3,87 \text{ mg Kg}^{-1}$.

As concentrações de As total neste período para estes mesmos pontos de coleta foram acentuadamente menores que na maioria dos pontos da microbacia, porém maiores que na época de seca, apresentando relevante intervenção agrícola, de esgoto residencial e resíduos industriais, onde P1 apresentou $119,53 \text{ mg Kg}^{-1}$, P7 $91,86 \text{ mg Kg}^{-1}$ e P8 com $175,14 \text{ mg Kg}^{-1}$. Observa-se que o As contribuiu mais que na época de seca no aumento da toxicidade nestes locais, inibindo significativamente o crescimento algáceo.

Viana & Rocha, 2005 observaram que os percentuais de inibição ao crescimento da diatomácea *Aulacoseira granulata* exposta ao sulfato de cobre foram mais baixos que os percentuais de inibição registrados após a exposição desta mesma alga ao herbicida atrazina, diante da maior sensibilidade da alga para com a atrazina. Inoculando as células de *Aulacoseira granulata* em maiores concentrações de atrazina, foi observado o aumento da inibição do crescimento, evidenciando uma acentuada toxicidade deste composto no ambiente para as algas.

Similarmente, os diversos herbicidas largamente utilizados na agricultura canavieira no entorno da bacia do rio Guamium são carreados para esterior e seus tributários, permanecem nos sedimentos e tem efeitos tóxicos adversos ao crescimento das algas, como comprovado experimentalmente neste estudo.

5.5 Sedimento em suspensão

5.5.1 Isótopos de C e N

A Tabela 19 apresenta valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$, concentrações do carbono e nitrogênio, e razão C/N em amostras de material em suspensão amostradas em 12 meses de coleta, de agosto 2010 à julho 2011 no ponto P9 – APTA do Ribeirão Guamium.

Tabela 19: Valores encontrados dos isótopos estáveis $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (‰), das %C e %N, e razão C/N em amostras de material em suspensão do Ribeirão Guamium coletados de agosto 2010 a julho 2011.

Meses (2010)	massa (mg)	$\delta^{15}\text{N}$	%N	$\delta^{13}\text{C}$	%C	C/N
Agosto	5,178	10,98	0,95	-24,95	8,77	9,20
Setembro	5,115	9,36	0,66	-25,68	6,44	9,78
Outubro	5,222	8,77	0,54	-24,06	7,18	13,41
Novembro	5,15	8,01	0,64	-25,50	6,96	10,95
Dezembro	5,21	6,38	0,80	-23,87	8,53	10,70
Meses (2011)	massa (mg)	$\delta^{15}\text{N}$	%N	$\delta^{13}\text{C}$	%C	C/N
Janeiro	5,39	5,13	0,59	-24,06	6,86	11,68
Fevereiro	5,20	5,99	0,58	-23,89	7,38	12,62
Março	5,36	2,87	0,72	-24,11	8,70	12,04
Abril	5,19	6,19	0,53	-23,77	6,36	11,90
Mai	5,26	6,89	0,78	-23,74	8,86	11,29
Junho	5,36	6,09	0,79	-22,74	8,92	11,28
Julho	5,26	7,60	0,79	-20,30	8,20	10,42

Pode-se observar na Tabela 19 que o maior valor de $\delta^{15}\text{N}$ e %N encontrados no material em suspensão foi no mês de agosto de 2010, com respectivamente 10,98 ‰ e 0,95%. Nos meses seguintes houve uma leve diminuição devido aos eventos de chuvas ocorridos até o mês de abril de 2011, onde a partir do mês de maio os valores voltaram a aumentar. Os valores encontrados, destacando o valor mais alto de $\delta^{15}\text{N}$ registrado no mês de agosto, época de seca, mostra que este traçador isotópico tem origem fitoplanctônica diante do ambiente propício para o processo de eutrofização e influências do transporte de compostos orgânicos nitrogenados presentes no sedimento de fundo ao longo da microbacia.

O traçador isotópico $\delta^{13}\text{C}$ apresentou menor valor em setembro, com -25,68 ‰, e maior valor em julho, com -20,30 ‰, resultante do processo de lixiviação com eventos de chuva, sendo a %C maior no mês de junho com 8,92%. Os demais meses

apresentaram valores levemente mais altos por haver eventos de chuva na ocasião da coleta. Segundo Moraes *et al.*, 2010, a faixa de valores encontrados para o $\delta^{13}\text{C}$, entre -24,00 ‰ a -25,00 ‰, revela que a origem deste material em suspensão está relacionado com o solo da microbacia, o qual pertence a classe dos argissolos.

A razão C/N para o material em suspensão foi maior no mês de outubro, obtendo valor levemente superior com 13,41, indicando maior ocorrência de eventos de chuvas responsáveis pela lixiviação dos solos da microbacia e baixa decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos. Já, em agosto de 2010 o valor da razão C/N foi menor (9,20), mostrando forte processo de decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos.

Degaspari, 2010, encontrou valores médios para $\delta^{13}\text{C}$ no Ribeirão Guanium em torno de -22,70‰, corroborando com a faixa de valores obtidos para este trabalho e confirmando que na área agrícola da microbacia há predominância de vegetação proveniente de plantas C₄, neste caso, a lavoura canavieira.

Boutton, 1991, relata que as variações naturais isotópicas do carbono nos ecossistemas dependem do seu fracionamento em função de processos físicos, químicos e biológicos, sendo que o carbono orgânico é relativamente mais empobrecido que o inorgânico devido a sua origem fotossintética. Os carbonos C₃ e C₄ são metabolismos fotossintéticos que variam entre os tipos de vegetais, variando desta forma os valores isotópicos do $\delta^{13}\text{C}$ na biomassa produzida. Esta biomassa, ao se incorporar ao solo, sofre fracionamento do $\delta^{13}\text{C}$ através de sua decomposição, podendo ser verificados valores um pouco distintos do seu material de origem. Embora isto possa ocorrer, os valores do $\delta^{13}\text{C}$ entre as plantas C₃ e C₄ não se sobrepõem, o que possibilita a sua utilização em vários tipos de estudos ecológicos (CAI; TAN; EDMOND, 1988; BOUTTON, 1991; AMIOTTE-SUCHET, 1999; MUNSON; CAREY, 2004; BORBOLETTO JR., 2004). As medidas destes valores são de -13‰ para plantas C₄ e de -27 ‰ para plantas C₃ (BOUTTON, 1991; WEIGUO *et al.*, 2003).

A Tabela 20 apresenta as porcentagens do isótopo estável $\delta^{13}\text{C}$ proveniente de plantas C₃ e C₄ para o material em suspensão em todo o período de amostragem no Ribeirão Guanium.

Tabela 20: Porcentagens de $\delta^{13}\text{C}$ encontradas no material em suspensão amostrados de agosto 2010 à julho de 2011 no Ribeirão Guamium.

Meses (2010)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	
	C3	C4
Agosto	85%	15%
Setembro	91%	9%
Outubro	79%	21%
Novembro	89%	11%
Dezembro	78%	22%
Meses (2011)	C3	C4
Janeiro	79%	21%
Fevereiro	78%	22%
Março	79%	21%
Abril	77%	23%
Mai	77%	23%
Junho	70%	30%
Julho	52%	48%

Em geral, pode-se observar na Tabela 20 através das porcentagens obtidas, que o isótopo estável $\delta^{13}\text{C}$ apresentou maior influência de plantas C3 para o material em suspensão em todo o período de coleta. É possível notar que nos meses de seca assim como nos meses chuvosos, o material em suspensão recebeu mais interferência de $\delta^{13}\text{C}$ oriundo de plantas nativas da região, não havendo muita contribuição por plantas C4, principalmente quanto à lavoura canavieira. Nos meses de fevereiro e abril à julho ocorreram maior interferência pelas plantas C4.

5.5.2 Arsênio total

A Figura 41 apresenta as concentrações de As total, em mg Kg^{-1} , no material em suspensão ao longo de 12 meses de coleta. Essas amostras foram coletadas em P9, penúltimo ponto amostral do Ribeirão Guamium, representando o transporte de material sólido desta bacia ao Rio Piracicaba e também de espécies químicas, como P em sua forma particulada.

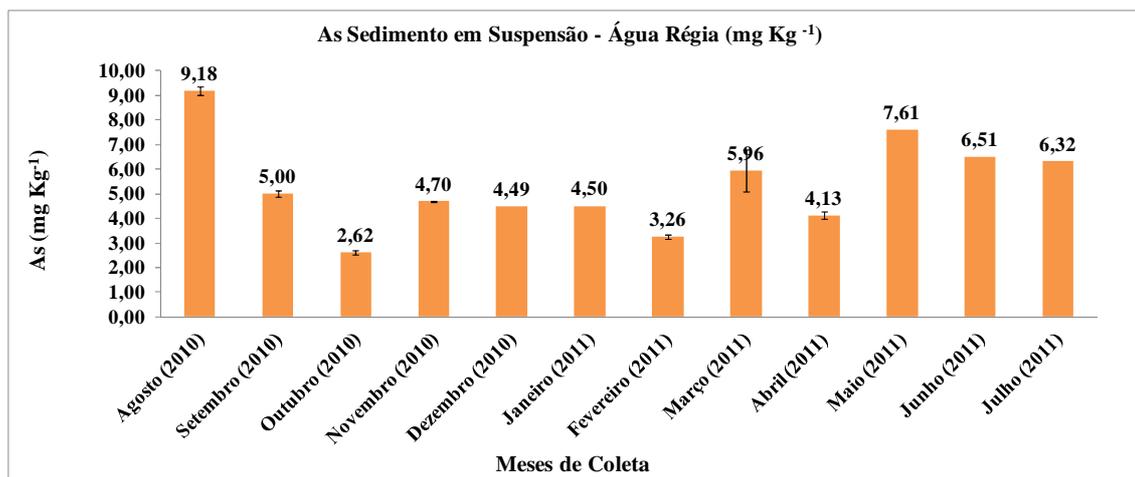


Figura 41: Concentrações em mg Kg⁻¹ de As total nos 12 meses de coleta no ponto P9 do Ribeirão Guamium.

A Figura 41 mostra que as maiores concentrações de As ocorreram nos meses referente ao período de seca, agosto 2010 e maio, junho e julho 2011, diminuindo mais acentuadamente as concentrações nos meses de outubro de 2010 à fevereiro e abril de 2011. Os meses referentes aos períodos de chuva mostraram que as concentrações de As total diminuiriam, devido ao carreamento de compostos tóxicos ao longo da microbacia.

Os meses referentes ao período de cheia revelam que mesmo ocorrendo a preparação das terras para o plantio de cana-de-açúcar e outras monoculturas, os eventos chuvosos provavelmente carregaram os compostos tóxicos como herbicidas a base de As, fazendo desta forma diminuir as suas concentrações ao longo do ano. Em contrapartida, os meses relacionados ao período da seca, período destinado ao cultivo e crescimento da cana-de-açúcar e outras plantações, constatou concentrações mais elevadas de As total, oriundos de resíduos de produtos aplicados, herbicidas, pesticidas, além de adubos ficando depositados no sistema.

Comparado às concentrações de As total do sedimento de fundo referente ao mês de agosto de 2010, os valores foram mais similares ao período e aos meses da seca. Entretanto, em março de 2011, o sedimento de fundo apresentou as concentrações acentuadamente mais elevadas que a encontrada no material em suspensão, o qual quantificou em torno de 5,96 mg Kg⁻¹ de As total.

Com relação aos valores exigidos pela CETESB, 2005, o material em suspensão apresentou concentrações inferiores aos limites permitidos, diferentemente da maioria dos pontos de coleta para o sedimento de fundo.

Lima, 2003 relata que no Amapá, o arsênio ocorre em arsenopirita associada às formações manganésíferas, de idade pré-cambriana, lavradas por mais de 50 anos na

famosa mina de Serra do Navio. A fonte de arsênio não se localiza na mina, mas no município de Santana, 350 Km distante, às margens do Rio Amazonas, onde o minério de manganês era processado e embarcado. Neste trabalho foi constatado que em amostras de sedimento fluvial e material de suspensão os teores de As total variaram de 1.600 a 696 mg Kg⁻¹.

Borba *et al.*, 2003a constataram que os sedimentos superficiais do Quadrilátero Ferrífero obtiveram os maiores teores de As que estão localizados nas proximidades das mineralizações auríferas, onde as concentrações de As podem alcançar até 4.500 mg Kg⁻¹ As total, devido à oxidação natural das rochas e principalmente da atividade antrópica, que se deu por meio do lançamento dos rejeitos da mineração nas drenagens.

Um dado interessante citado em Borba *et al.*, 2000, é que a atividade antrópica provocou o lançamento nos rios do Quadrilátero de, pelo menos, 390.000 toneladas de As durante 300 anos de mineração.

Na Tabela 21 pode-se observar dados dos meses de coleta com suas respectivas precipitações (mm), vazões (m³/s), massas coletadas (mg) e as concentrações de As (mg Kg⁻¹), obtidas para P9 – APTA do Ribeirão Guamium.

Tabela 21: Dados relativos à precipitação mensal, vazões, quantidade de sedimento em suspensão e concentrações de As total obtidas para o ponto amostral P9 (vide texto).

Meses/P9	Precipitação (mm)	Concentrações As (mg Kg ⁻¹)	Massa coletada (mg)	Q (m ³ /s)
Agosto	0	9,18	96,7	1,28
Setembro	117,9	5,00	222,7	0,2
Outubro	70,2	2,62	1774,7	0,67
Novembro	56,4	4,70	274,6	0,3
Dezembro	271,6	4,49	728,1	0,07
Janeiro	447,4	2,50	262,2	4,78
Fevereiro	194,8	3,26	350,7	4,08
Março	251,8	5,96	114,2	3,15
Abril	165,2	4,13	415,8	5,94
Mai	27,8	7,61	56,5	2,36
Junho	51,6	6,51	44	0,82
Julho	2	6,32	59,7	1,07

A concentração de As total não aumentou com a quantidade de material em suspensão coletada, o que pode ser ocasionado por uma diluição de sedimento erodido da bacia para o corpo d'água pela ação das chuvas. Observa-se também que as massas de material em suspensão não variaram proporcionalmente com a precipitação. Este aspecto deve ser avaliado com reservas uma vez que os dados de precipitação referem-se à somatória de chuva de todo o mês amostrado e não no momento da amostragem. E isto deve estar relacionado ao rápido período de resposta do ecossistema. Detalhes a esta

dinâmica devem ser acompanhados a medidas mais freqüentes de vazão na microbacia do Guamium, sobretudo em eventos que antecedem e sucedem a precipitação, sendo explicado por Mortatti, *et al.*, 2003.

5.5.3 Bases trocáveis e P

A Tabela 22 apresenta as concentrações, em mg L^{-1} , obtidas das bases trocáveis do solo e do nutriente P presentes no material particulado em suspensão coletado ao longo de 12 meses no Ribeirão Guamium.

Tabela 22: Concentrações das bases trocáveis do solo e P (mg L^{-1}) presentes no material particulado em suspensão coletado de agosto de 2010 à julho de 2011 no Ribeirão Guamium.

Meses de Coleta - P9	Concentrações Material Particulado (mg L^{-1})				
	Ca	K	Mg	Na	P
Agosto	2,22±1,72	0,51±0,33	0,88±0,66	0,17±0,13	1,42±1,05
Setembro	6,03±0,04	0,87±0,03	2,69±0,08	0,50±0,04	1,75±0,05
Outubro	4,87±0,91	0,65±0,20	2,73±0,75	0,39±0,06	1,85±0,54
Novembro	8,29±0,07	1,45±0,02	3,53±0,03	0,91±0,00	2,23±0,03
Dezembro	5,09±0,01	0,95±0,02	1,81±0,06	0,40±0,01	1,61±0,04
Janeiro	5,25±0,21	0,76±0,02	2,06±0,07	0,39±0,01	1,48±0,06
Fevereiro	3,11±0,01	0,27±0,00	1,08±0,01	0,26±0,00	0,57±0,00
Março	2,40±0,32	0,35±0,04	0,88±0,12	0,30±0,02	0,80±0,12
Abril	5,79±0,04	1,45±0,05	3,29±0,01	0,49±0,01	2,32±0,02
Mai	5,94	1,24	2,4	1,09	2,02
Junho	5,21	1,29	2,65	0,76	1,24
Julho	6,18	1,32	2,68	0,71	1,54

Pode-se notar na Tabela 22 que em agosto de 2010, época de seca extrema, as concentrações das bases trocáveis do solo e do P foram mais baixas se comparadas às concentrações obtidas a partir do mês de setembro e outubro, iniciando os primeiros eventos chuvosos.

No mês de novembro de 2010 as concentrações aumentaram acentuadamente, destacando Ca, com $8,29 \text{ mg L}^{-1}$, Mg com $3,53 \text{ mg L}^{-1}$ e P com $2,23 \text{ mg L}^{-1}$. O início do período de cheia contribuiu no processo de lixiviação do solo e acúmulo no material particulado em suspensão na microbacia do Guamium, perdendo a sua fertilidade natural.

Os meses de dezembro de 2010 e janeiro de 2011, auge do período de cheia, apresentaram concentrações similares e uma leve diminuição nas concentrações em relação ao mês de novembro.

Ao longo dos meses de fevereiro e março de 2011 observa-se uma diminuição nas concentrações, provavelmente decorrente da diminuição dos eventos chuvosos e freqüentes.

Em abril de 2011 houve um acentuado aumento nas concentrações das espécies químicas devido ao aumento da precipitação neste período, carreando e perdendo maiores concentrações através do material particulado em suspensão, destacando novamente as bases Ca (5,79 mg L⁻¹), Mg (3,29 mg L⁻¹) e o nutriente P (2,32 mg L⁻¹).

Os meses de maio à julho de 2011 não tiveram diferenças significativas nas concentrações entre eles, mantendo-se em maiores concentrações o Ca, Mg e P, indicativos de perda de fertilidade do solo e elevado despejo de esgoto doméstico, respectivamente.

A Tabela 23 apresenta os valores obtidos do transporte particulado das bases trocáveis e do P, em Kg h⁻¹, do Ribeirão Guamium até o Rio Piracicaba.

Tabela 23: Valores obtidos das bases trocáveis do solo e do P, em Kg h⁻¹, presentes no material particulado em suspensão transportados do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba de agosto de 2010 a julho de 2011.

Meses de Coleta - P9	Transporte Material Particulado (Kg h ⁻¹)				
	Ca	K	Mg	Na	P
Agosto	10,23	2,35	4,06	0,78	6,54
Setembro	4,34	0,63	1,94	0,36	1,26
Outubro	11,75	1,57	6,58	0,94	4,46
Novembro	8,95	1,57	3,81	0,98	2,41
Dezembro	1,28	0,24	0,46	0,1	0,41
Janeiro	90,34	13,08	35,45	6,71	25,47
Fevereiro	45,68	3,97	15,86	3,82	8,37
Março	27,22	3,97	9,98	3,4	9,07
Abril	123,81	31,01	70,35	10,48	49,61
Mai	50,47	10,54	20,39	9,26	17,16
Junho	15,38	3,81	7,82	2,24	3,66
Julho	23,81	5,08	10,32	2,73	5,93

Em agosto de 2010 houve maior transporte das bases trocáveis do solo e do P, mesmo em período de estiagem extrema se comparado ao mês de setembro, onde ocorreram alguns eventos chuvosos.

A partir de outubro começam a aumentar as cargas transportadas para o Rio Piracicaba, destacando o Ca (11,75 Kg h⁻¹), Mg (6,58 Kg h⁻¹) e P (4,46 Kg h⁻¹).

Embora com eventos de chuvas mais freqüentes, nos meses de novembro e dezembro houve uma diminuição acentuada no transporte de particulado em suspensão,

evidenciando não interferência das precipitações na lixiviação e perda da fertilidade do solo, provavelmente também por ser o período de colheita da cana-de-açúcar.

Em contrapartida, no mês de janeiro de 2011, houve um aumento significativo das cargas transportadas para o Rio Piracicaba, principalmente com relação ao Ca com $90,34 \text{ Kg h}^{-1}$, ao Mg com $35,45 \text{ Kg h}^{-1}$ e ao P com $25,47 \text{ Kg h}^{-1}$. Neste mês do período de cheia ocorre a preparação do solo para o plantio das monoculturas, destacando a cana-de-açúcar, com adubação do solo, insumos, processos de calagem, favorecendo o acúmulo destas espécies químicas na região e consequente aumento no transporte das mesmas.

Os meses de fevereiro e março não apresentaram diferença significativa no transporte das bases trocáveis e do P, porém nestes meses houve uma diminuição relevante das cargas transportadas se comparadas às do mês anterior.

Por outro lado, com o aumento da precipitação no final do período chuvoso, em abril de 2011 pode-se observar um considerável aumento no transporte das espécies químicas, destacando novamente o Ca, Mg e P (Tabela 23).

De maio à julho de 2011, período seco, nota-se acentuada diminuição no transporte e pequena diferença entre as cargas transportadas ao longo destes meses, principalmente devido às baixas precipitações.

6.0 CONCLUSÕES

- As águas do Ribeirão Guamium apresentaram elevada condutividade elétrica, sobretudo no ponto de coleta P5, sendo uma variável indicativa do uso do solo e da presença de esgotos domésticos;
- Nos meses de janeiro, fevereiro, março e abril foram transportados em Kg h^{-1} as maiores cargas dos cátions dissolvidos do Ribeirão Guamium para o Rio Piracicaba;
- O transporte de COD pelo Ribeirão Guamium mostrou-se maior nos meses referentes ao período de chuva, evidenciando o mês de fevereiro com $204,75 \text{ Kg h}^{-1}$, diminuindo acentuadamente a carga transportada no mês de março, mesmo havendo um aumento na precipitação neste mês;
- Os SST apresentaram maiores concentrações nos meses referentes ao período de chuva, resultantes da erosão química e mecânica do solo da microbacia e a descarga sólida foi mais elevada no mês de janeiro de 2011, com $516,24 \text{ Kg h}^{-1}$, diminuindo em fevereiro e março;
- As medidas de precipitação e a vazão registradas no ponto de coleta P9, as maiores do período amostral foram em janeiro de 2011 com $447,4 \text{ mm}$ e $5,94 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em abril de 2011, respectivamente;
- Para o sedimento em suspensão, os maiores valores de $\delta^{15}\text{N}$ ($10,98 \text{ ‰}$) e $\% \text{N}$ ($0,95\%$) foram verificados no mês de agosto de 2010. A razão C/N foi maior no mês de outubro;
- Para o sedimento de fundo as maiores porcentagens de C ($4,80\%$) e N ($0,31\%$) foram verificadas em P5 no mês de agosto de 2010 e as maiores porcentagens para o mês de março de 2011 ocorreram no ponto P6, com C ($2,17$) e N ($0,14$);
- A razão C/N do sedimento de fundo ($19,60$) apresentou-se mais elevada do que no material em suspensão ($13,41$). O $\delta^{15}\text{N}$ no sedimento de fundo foi mais alto ($4,07\%$) do que aquele verificado no sedimento em suspensão ($2,87\%$), enquanto que o $\delta^{13}\text{C}$

mostrou-se mais negativo no sedimento de fundo de março de 2011, com valor - 26,22‰;

- No período de seca, as concentrações do As biodisponível no sedimento de fundo mostraram influência das atividades agrícolas e as concentrações de As total foram mais elevadas, indicando além de influência agrícola, relevante intervenção de esgoto doméstico. No período chuvoso as concentrações de As biodisponível e total foram acentuadamente maiores se comparadas as do período anterior, destacando intervenção de resíduos industriais;

- Para o sedimento em suspensão, as concentrações de As total mostraram influência das atividades agrícolas ao longo da microbacia;

- Para agosto de 2010, as razões $AVS/\sum SEM$ apresentaram-se maiores que 1 principalmente nos pontos com relevante influência por atividades agrícolas (P1, P3, P4, P5, com exceção do P10), enquanto que nos pontos P2, P7, P8 e P9, regiões com intervenção de esgoto doméstico e industrial, as razões foram menores que 1, sendo estes os mais tóxicos;

- No período chuvoso, as razões $AVS/\sum SEM$ foram maiores que 1 nos pontos P2, P4 e P7, confirmando ambientes não tóxicos. Os pontos P1, P3, P5, P6, P8, P9 e P10 apresentaram razões menores que 1, indicando regiões tóxicas da microbacia;

- As concentrações das bases trocáveis do solo e P no material particulado em suspensão foram maiores nos meses do período chuvoso, com destaque para os elementos Ca, Mg e P resultantes em perda de fertilidade do solo e intervenção de esgoto doméstico;

- As cargas transportadas de bases trocáveis do solo e P no material particulado em suspensão foram maiores nos meses referentes ao período chuvoso devido aos elevados valores de precipitação e conseqüente lixiviação do sistema;

- Para o período seco, os bioensaios de toxicidade com a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* mostraram ser P5 (Tributário Duas Águas) o ponto mais tóxico para o

crescimento algáceo, enquanto que para o período chuvoso os pontos P1 (Nascente), P7 – Ribeirão Guamium e P8 – SEMAE, evidenciaram significativa toxicidade para as microalgas, provavelmente devido às elevadas concentrações de As, esgoto doméstico e outros compostos tóxicos dispostos no sedimento da microbacia;

- Concluiu-se que a microbacia do Ribeirão Guamium é um ecossistema extremamente degradado onde praticamente não há proteção natural para seus solos e corpos de água, principalmente devido ao intenso uso e ocupação do solo de forma indiscriminada, refletindo o grau da qualidade ambiental nos seus compartimentos hidrogeoquímicos até o Rio Piracicaba. Diante de todos os resultados obtidos das análises físico-químicas e biológicas com a água e com os sedimentos para o diagnóstico realizado, a toxicidade ambiental constatada por metais pesados, pelo As, poluição orgânica e a perda das bases trocáveis do solo na agricultura afetam não só a biota aquática, mas leva ao desequilíbrio ecológico generalizado.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H.E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, New York, v. 12, p. 1441 - 1453, 1993.

AMIOTTE-SUCHET, P. *et al.* δ^{13} patten of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). **Chemical Geology**, Amsterdam, v.159, p. 129-145, 1999.

AMORIM, M.A.; MOREIRA-TURCQ, P.F.; TURCQ, B.J.; CORDEIRO, R.C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 1, p. 165-171, 2009.

ARAVENA, R.; EVANS, M. L.; CHERRY, J. A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. **Ground Water**, v. 31, p. 180-186, 1993.

ARCOVA, F.C.S.; CICCIO, V. Características do deflúvio de duas microbacias hidrográficas no laboratório de hidrologia florestal Walter Emmench, Cunha - SP. **Revista do Instituto Florestal de São Paulo**, São Paulo, v.9, n.2, p.153-70, 1997.

ARMAS, E. D. **Biogodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) na sub-bacia do rio Corumbataí**. 2006. 187 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R.T.R.; AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. O uso de agrotóxicos em cana de açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975 –982, mar. 2005.

ASSELBORN, V. M. & DOMITROVIC, Y. Z. (2000). Aplicación de bioensayos algales uniespecíficos para evaluar los efectos de un efluente textil y la calidad del agua de una laguna receptora (Corrientes, Argentina), IN: ESPÍNDOLA, E. L. G., PASCHOAL, C. M. R. B., ROCHA, O., BOHRER, M. B. C. & OLIVEIRA NETO, A. L. (eds.) **Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI**. RIMA Artes e Textos, São Carlos, p. 281-291.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) (1992). NBR 12648 Água – **Ensaio de toxicidade com *Chlorella vulgaris* (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro, 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) (1993a). NBR 12713 Água – **Ensaio de toxicidade agudo com *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, Crustacea)**. Rio de Janeiro, 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) (1993b). NBR 12714 Água – **Ensaio de toxicidade aguda com peixes. Parte I – Sistema estático**. Rio de Janeiro, 15p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) (2005). NBR 12648. **Ecotoxicologia aquática. Toxicidade crônica. Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro, 24p.

BARRACLOUGH, D.; POWLSON, D. S. (1993). Mineralization and assimilation in soil-plant systems, IN: KNOWLES, R.; BLACKBURN, T. H. Nitrogen isotope techniques. London: **Academic Press**, p. 209-242.

BAUDO, R. (1987). **Ecotoxicological testing with *Daphnia***, IN: PETERS, R. H. & DE BERNARDI, R., eds *Daphnia*. Memorie Dell Instituto Italiano Di Hidrobiologia Dr. Marco de Marchi, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Verbania, Pallanza, v. 45, p. 461-482.

BIBIAN, J.P.R. **Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo**. 2007. 194 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

BOARETTO, A. E. *et al.* Fate of 15N-urea applied wheat-soybean succession crop. **Bragantia**, Campinas, v. 63, n. 2, p. 265-274, 2004.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; RAWLLINS, B. G.; MATSCHULLAT, J. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, n.3, p.554-557, 2000.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. **Environmental Geology**, v.4, p.39-52, 2003a.

BORBOLETTO JUNIOR, M. J. **Características hidrogeoquímicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba**. 2004. 202f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura – ESALQ/USP, Piracicaba, 2004.

BRAMORSKI, J. **Avaliação da qualidade de sedimentos dos Rios Tietê e Piracicaba nos seus compartimentos de entrada no reservatório de Barra Bonita, SP**. 2004. 145p. Dissertação (Dissertação de mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP, São Carlos, 2004.

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

BOUTTON, T. W. (1991). Stable carbon isotope ratios of natural materials: atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environments. IN: COLLEMAN, D. C.; FRY, B. (Ed.). Carbon isotope techniques. London: **Academic Press**, p.173-185.

BURTON, G. A. Jr. (1992). Plankton, macrophyte, fish, and amphibian testing of freshwater sediments, IN: BURTON, G. A. Jr. ed Sediment toxicity assessment, **Lewis Publishers**, Cap. 8, p. 167 – 176.

CAI, D. L.; TAN, F. C.; EDMOND, J. M. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon River and estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 26, p. 1-14, 1988.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB (1996). **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**, 285p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB (2005). Decisão de Diretoria N° 195-2005-E: de 23 de novembro de 2005. São Paulo:[s.n.], 4 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2005). Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 23p.

COSTA, J. B. **Avaliação ecotoxicológica da água e sedimento de tributários do reservatório de Barra Bonita (Médio Tietê Superior – SP)**. 2001. 281p. Dissertação (Dissertação de mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP, São Carlos, 2001.

COSTA, J. B. & ESPÍNDOLA, E. L. G. (2001). Avaliação ecotoxicológica da água e sedimento de tributários do reservatório de Barra Bonita (Médio Tietê Superior), IN: ESPÍNDOLA, E. L. G.; BOTTA-PASCHOAL, C. M. R.; ROCHA, O.; BOHRER, M. B. C. e OLIVEIRA-NETO, A. L., **Ecotoxicologia: Perspectivas para o século XXI**, Editora RiMa, São Carlos, SP. p.75-94.

COTTA, J. A. O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 2003. 116p. Dissertação (Dissertação de mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP, São Carlos, 2003.

DAWSON, T. E.; BROOKS, P. D. (2001). Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. IN: Unkovich M. *et al.* (Ed.). Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning ecosystems. **Dordrecht: Kluwer Academic Publisher**, cap. I, p.1-18.

DEGASPARI, I. A. M. **Mercúrio em peixes Characidae (*A. altiparanae*) e em sedimentos tropicais (Ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem biogeoquímica do metal tóxico**. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo – ESALQ/USP, Piracicaba, 2010.

DEL GRANDE, M. **Diagnóstico e distribuição de compostos organoclorados e metais em ambientes aquáticos tropicais**. 2005. 176 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, EESC/USP, São Carlos, 2005.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; KICKS, M.B.; MAYR, S.M.; REDMOND, M.S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. **Environ. Toxicol. Chem.**, New York, v. 11, p. 1487-1502, 1990.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. D.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; CARLSON, A. R.; ANKLEY, G.T. Acid Volatile Sulfide predicts the acute toxicity of toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 96-101, 1992.

DIONEX CORPORATION. **ICS-90 ion chromatography system operator's manual**. California: Dionex Corporation, 2004. (Document n.031851, revision 4).

EGGLETON, J.; THOMAS, K.V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environ. Int.**, New York, v. 30, p. 973-980, 2004.

EHLERINGER, J. R., and RUNDEL, P. W. (1989). Stable isotopes: history, units, and instrumentation, IN: RUNDEL, P. W., EHLERINGER, J. R. and NAGY, K. A., editors. Stable isotopes in ecological research. **Springer-Verlag**, New York, New York, USA.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos da limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, FINEP, 1988. 575p.

EVANGELISTA, R. A. O.; BORTOLETTO JUNIOR, M. J.; MORTATTI, J. Estudo da variabilidade temporal diurna de ^{15}N e ^{13}C em efluentes domésticos da cidade de Piracicaba (SP). **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 3, p. 681-686, 2002.

EVANGELISTA, R. A. O. **Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio no estudo hidrogeoquímico de efluentes urbanos**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

FERNANDES Jr, J. L. **Análise crítica e experimental do ensaio de granulometria pelo método do densímetro**. 1989. 150p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP, São Carlos, 1989.

FERREIRA, J.R.; LAWLOR, A.J.; BATES, K.J.; CLARKE, K.J.; TIPPING, E. Chemistry of riverine and estuarine suspended particles from the Ouse-Trent system, UK. **Colloids Surf. A**, Amsterdam, v. 120, p. 183-198, 1997.

FONSECA, A. L. **Avaliação da qualidade da água na Bacia do Rio Piracicaba/SP.** 1997. 211f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP, São Carlos, 1997.

FRANCESCONI, K. A.; KUEHNELT, D. Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003. **The Analyst**, Graz Austria, v. 129, p. 373-395, 2004.

GARTEN, C.T. and VAN MIEGROET, H. Relationship between site nitrogen dynamics and natural ^{15}N abundance in plant foliage from the Great Smoky Mountains National Park. **Canadian Journal of Forest Research**, 24: 1636-1645. 1994.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A.; SANTOS, U. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon river. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 717-738, 1986.

HÖGBERG, P. (1997). Tansley Review No.95 ^{15}N natural abundance in soil-plant systems. **New Phytol**, 137: 179–203.

INGERSOLL, C. G. (1995). Sediment tests, IN: RAND, G. M. (ed) **Fundamentals of aquatic toxicology** 2^o edition, Effects, environmental fate, and risk assessment. Taylor & Francis, Cap. 8, p. 231-255.

JENKINS, A.; PETERS, N.E.; RODHE, A. Hydrology, IN: MOLDAN, B.; CERNY, J. (Ed.). **Biogeochemistry of small catchments: A tool for environmental research.** Chichester: John Wiley & Sons, 1994. p. 31-54.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: **CRC Press**, 2001. 413p.

KRUSCHE, A.V.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P.B.; BALLESTER, B. V.; TRUMBORE, S. E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). **Water Research**, v. 36, 2002.

LIMA, V. de P. Escoamento superficial, perdas de solo e de nutrientes em microparcelsas reflorestadas com eucalipto em solos arenosos no município de São Simão, SP. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v. 38, p. 5-16, 1988.

LIMA, M. O. **Caracterização geoquímica de arsênio total em águas e sedimentos em áreas de rejeitos de minérios de manganês no Município de Santana - Estado do Amapá**. 2003. 85p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

LINGE, K.L. Methods for investigating trace element binding in sediments. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, Boca Raton, v. 38, p. 165-196, 2008.

MARGALEF, R. **Limnologia**. Barcelona: Omega, 1983. 100 p.

MARTÍN-GONZÁLEZ, A.; DÍAZ, S.; BORNIQUEL, S.; GALLEGO, A.; GUTIÉRREZ, J. C. Cytotoxicity and bioaccumulation of heavy metals by ciliated protozoa isolated from urban wastewater treatment plants. **Research in Microbiology**, 157, p. 108-118, 2006.

MARTINELLI, L. A.; PICCOLO, M. C.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M.; CUEVAS, E.; MCDOWELL, W.; ROBERTSON, G. P.; SANTOS, O. C.; TRESEDER, K. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: Tropical versus temperate forests. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 46, n. 1/3, p.45-65, Jul. 1999.

MARTINELLI, L. A.; BALLESTER, M. V.; KRUSCHE, A. V.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; BERNARDES, M.; OMETTO, J.P.H.B. Land-cover changes and $\delta^{13}\text{C}$ composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River basin (southeast region of Brazil). **Limnol. Oceanogr.**, v. 44, p. 1827-33, 1999.

MORAES, G. M.; LOPES, R. A.; MORTATTI, J. Origem dos sedimentos de fundo na bacia do Alto Tietê: Aplicação de parâmetros de referência. IN: **III Simpósio Científico dos Pós-Graduandos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura**, 2010, Centro

de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo – ESALQ/USP, Piracicaba, SP.

MORTATTI, J. **Erosão na Amazônia: processos, modelos e balanço**. 1995. 155f. Tese (Livre-Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luíz de Queirós” – ESALQ/USP, Piracicaba, 1995.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 197, p. 177-196, 2003.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; BORBOLETO JUNIOR, M. J. Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. **Geociências**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 75-81, 2003.

MORTATTI, J.; BONASSI, J. A.; LOPES, R. A.; NOLASCO, M. B. Determinação condutimétrica de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração de metais pesados (SEM) em sedimentos de fundo ao longo do Rio Tietê (SP). **Geochimica Brasiliensis**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 105 – 113, 2008.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F., SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 266, n. 1-3, p. 135-142, 2001.

MÜLLER, H. Wachstum and phosphatbedarf von *Nitzschia actinastroides* (Lemn.) v. Goor in statischer und homokontiuierlicher kultur unter phosphatlimitierung. **Arch Hydrobiol Suppl.**, v.38, p.399–484, 1972.

MUSCUTT, A. D.; WHEATER, H. S.; REYNOLDS, B. Storm flow hydrochemistry of a small welsh upland catchment. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 116, p. 239-249, 1990.

MUNSON, S. A.; CAREY, A. E. Organic matter sources and transport in a agriculturally dominated temperate watershed. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1111-1121, 2004.

NARDOTO, G. B. **Abundância natural de ^{15}N na Amazônia e Cerrado – implicações para a ciclagem de nitrogênio**. 2005. 100f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, Piracicaba, 2005.

NICHOLS, J. W.; WEDEMEYER, G. A.; MAYER, F. L.; DICKHOFF, W. W.; GREGORY, S. V.; YASUTAKE, W. T.; SMITH, S. D. Effects of freshwater exposure to arsenic trioxide on the parr-smolt transformation of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). **Environ Toxicol Chem**, 3, p.142-149, 1984.

ODUM, E. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1988. 434p.

OHASHI, T. L. **Arsênio em amostras de sedimento da microbacia do Ribeirão Guanium, Piracicaba, SP, e seu efeito em organismos zooplancônicos**. 2010. 120p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2010.

OLIVEIRA, A. C. **Toxicidade de elementos-traços para consumidores primários na presença de exopolissacarídeos produzidos por organismos fitoplanctônicos (Chlorophyceae e Cyanophyceae)**. 2007. 183p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP, São Carlos, 2007.

OLIVEIRA-FILHO, A.T.; ALMEIDA, R.J. de; MELLO, J.M. de; GAVILANES, M.L. Estrutura fitossociológica e variáveis ambientais em um trecho de mata ciliar do córrego Vilas Boas, Reserva Biológica do Poço Bonito, Lavras (MG). **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v.17, n.1, p.67-85, 1994.

PASCHOAL, C. M. R. B. **Avaliação ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do Rio Tietê, SP, com ênfase na aplicação do estudo de AIT : avaliação e identificação da toxicidade.** 2002. 146f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos - EESC/USP, São Carlos, 2002.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, v. 28, n. 4, p. 579-582, nov./abr. 2005.

PETERS, N. E. *et al.* Water and solute mass balance of five small, relatively undisturbed watersheds in the U. S. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 358, p. 221-242, 2006.

PROBST, J.L.; AMIOTTE-SUCHET, P. Global continental erosion and fluctuations of atmospheric CO₂ consumed during last 100 years, IN: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER-ROCK INTERACTION-WRI-7, 7., 1992, Park City Utah. **Proceedings...** Rotterdam: A.A. Balkema, 1992. p. 483-486.

PROBST, J. L. Géochimie et Hydrologie de l'Érosion Continentale. Mécanismes, Bilan Global Actuel et Fluctuations au Cours des 500 Derniers millions d'années. **Sci. Géol.**, 94, Strasbourg, 161 p. 1992.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista.** 2006. 269f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

RANZINI, M.; LIMA, W. de P. Comportamento hidrológico, balanço de nutrientes e perdas de solo de duas microbacias reflorestadas com *Eucalyptus* no Vale do Paraíba, SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 61, p. 144-159, 2002.

25° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2., 2002. Poços de Caldas – Minas Gerais. Anais. Material particulado suspenso e macro

constituintes iônicos em solução em um reservatório de abastecimento: o caso do rio Passaúna, Curitiba, PR, Brasil. Poços de Caldas – Minas Gerais, 2002.

25° REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2., 2002. Poços de Caldas – Minas Gerais. Anais. Determinação isotópica (% em átomos) simultânea de N E C, em amostras de $^{13}\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$, por espectrometria de massas. Poços de Caldas – Minas Gerais, 2002.

ROBINSON, D. (2001). $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle. **Trends Ecol Evol** 16: 153–162.

SANDÉN, P. *et al.* Variations in hydrochemistry, trace metal concentration and transport during a rain storm event in a small catchment. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v.58, p. 145-155, 1997.

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. 186f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SÃO PAULO: SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE (2006). **Relatório de qualidade ambiental do Estado de São Paulo**, 498p.

SETAC – SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY (1993). Guidance document on sediment toxicity tests and bioassays for freshwater and marine environments, IN: WORKSHOP ON SEDIMENT TOXICITY ASSESSMENT, Renesse, **The Netherlands**, 1993. Edited by I.R.Hill, P. Matthiessen & F. Heimbach. SETAC. 105p.

SILVA, D. D.; PRUSKI, F. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; AMORIM, R. S. S.; PAIVA, K. W. N. Efeito da cobertura nas perdas de solo em um Argissolo Vermelho-Amarelo utilizando simulador de chuva. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.25, n.2, p.409-419, 2005.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório.** 2003. 132f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2003.

SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N. de; MENDES, A. S.; APRILE, F. M.; BRAGA, E. de S.; MAHIQUES, M. M. de Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos. **Geochim. Brasil**, v.18, n.1, p.54-63, 2004.

SMOLDERS, A. J. P. *et al.* Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1745-1758, 2004.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon: Precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. **Journal of Geophysical Research Serie C**, Washington, v. 86, n. 10, p. 9844-9858, 1981.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.** New York: John Wiley and Sons, 1981. 780 p.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia.** São Paulo: Ed. Edgar Blucher Ltda., 1979. 317p.

TARDY, Y. *Lê Cycle de Léau; Climats, Paléoclimats et Géochimie Globale.* Paris, Masson, 1986. 338p.

TOUJAGUE, R. R. **Arsênio e metais associados na região Aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil.** 1999. 56p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

TUNDISI, J.G. Represas artificiais: perspectivas para o controle e manejo da qualidade da água para usos múltiplos, IN: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE HIDROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 6., 1985, . **Anais...** São Paulo: ABRH, 1985. v. 4, p. 38-59.

TUNDISI, J.G. The Lobo (Broa) ecosystem. **Cienc. Interam.**, Washington, v. 25, n. 1-4, p. 18-31, 1986.

TUNDISI, J.G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. 2. ed. São Carlos: RIMA, 2005. 248p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1989). USEPA/570/9 – 89 – 005. **Is your drinking water safe?** Washington, D. C., 25p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1994). USEPA/600/R – 94/024. **Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment associated contaminants with freshwater invertebrates**. Washington. D. C., 133p.

VANZELA, L. S.; HERNANDEZ, F. B. T.; FRANCO, R. A. M. Influência do uso e ocupação do solo nos recursos hídricos do Córrego Três Barras, Marinópolis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.14, n.1, p.55–64, 2010, jun.2009.

VIANA, S. M.; ROCHA, O. The toxicity of Copper Sulphate and Atrazine to the diatom *Aulacoseira granulata* (Ehrenberg) Simmons. **Acta Limnologica Brasiliensia**, São Carlos, v. 17, nº 3, p. 291-300, 2005.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 407, p. 853-868, 2009.

VITAL, A. R. T.; LIMA, W. de P., De CAMARGO, F. R. A. Efeitos do corte raso de plantação de *Eucalyptus* sobre o balanço hídrico, a qualidade da água e as perdas de solo e de nutrientes em uma microbacia no Vale do Paraíba, SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 55, p. 5-16, 1999.

YONGKUI, Y.; Li, L.; DINGVONG, W. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils. **J. Environ. Sci.**, Amsterdam, v. 20, p. 1097-1102, 2008.

WEIGUO *et al.* Carbon isotope and C/N ratios of suspended matter in rivers: an indicator of seasonal change in C₄/C₃ vegetation. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, p. 1241-1249, 2003.

WEN, L.S.; WARNKEN, K.W.; SANTACHI, P.H. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metal carriers: Comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). **Mar. Chem.**, Amsterdam, v. 112, p. 20–37, 2008.

WETZEL, R.G. **Limnologia**. 2. ed. Lisboa: Serviço da Educação; Editora da Fundação Calouste Gulbenkian, 1993. 919 p.

8.0 APÊNDICES

APÊNCIDE A

Tabelas dos resultados dos parâmetros físico-químicos da água da microbacia do Ribeirão Guanium referente ao período de amostragem de agosto de 2010 à julho de 2011.

Agosto		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	20,79	5,64	56,4	124,0	62,6	5,26	16	15	0,0609	8	0,01
P2	17,97	5,81	46,2	54,1	26,8	2,38	40	34	0,0253	20	0,02
P3	18,73	5,80	47,3	-156,6	14,9	1,30	60	53	0,0167	30	0,03
P4	18,27	6,10	29,9	102,3	34,8	3,08	49	43	0,0204	25	0,02
P5	20,46	6,62	1,5	74,3	43,0	3,64	545	498	0,0018	273	0,26
P7	20,73	6,59	3,3	63,4	69,5	5,86	168	155	0,0059	84	0,08
P8	19,41	7,01	-20,1	62,3	91,0	7,89	157	141	0,0064	79	0,07
P9	19,32	6,74	-5,0	94,1	81,5	7,09	161	144	0,0062	80	0,08
P10	19,71	7,15	-27,7	16,6	76,1	6,59	193	174	0,0052	97	0,09

Setembro		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	22,85	5,93	46,3	155,5	100,3	8,15	17	16	0,0596	8	0,01
P2	17,17	5,70	58,0	98,0	29,0	2,65	37	32	0,0270	19	0,02
P3	18,15	5,80	52,3	26,0	5,7	0,51	63	54	0,0160	31	0,03
P4	18,48	5,92	46,2	132,5	44,3	3,93	49	43	0,0203	25	0,02
P5	22,92	6,72	2,4	174,2	72,2	5,87	573	550	0,0017	286	0,28
P7	22,41	6,65	6,3	134,5	82,2	6,75	171	163	0,0058	86	0,08
P8	21,87	7,05	-16,0	134,0	76,7	6,36	171	161	0,0058	86	0,08
P9	20,80	6,80	0,4	60,0	103,0	8,80	180	166	0,0056	90	0,08
P10	21,99	6,94	-9,8	27,9	52,1	4,34	236	223	0,0042	118	0,11

Outubro		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	22,74	5,90	46,2	145,9	95,7	7,72	22	22	0,0445	11	0,01
P2	19,76	6,10	39,6	15,7	25,4	2,19	61	55	0,0163	31	0,03
P3	21,93	6,13	38,0	97,1	77,9	6,43	70	66	0,0143	35	0,03
P4	21,24	6,33	26,8	8,2	56,4	4,72	86	79	0,0117	43	0,04
P5	26,62	7,00	-10,1	102,6	80,5	6,06	534	550	0,0019	267	0,26
P6	22,03	6,55	15,0	44,9	87,2	7,15	68	64	0,0148	34	0,03
P7	25,03	6,83	-0,6	76,2	90,5	7,02	146	146	0,0069	73	0,07
P8	23,06	6,82	-0,2	68,2	90,6	7,29	151	146	0,0066	76	0,07
P9	21,98	6,52	16,7	111,2	86,3	7,10	159	150	0,0063	79	0,07
P10	23,46	7,31	-27,9	63,0	86,2	6,93	183	177	0,0055	91	0,09

Novembro		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	26,85	6,16	34,4	176,5	92,9	6,93	20	21	0,0488	10	0,01
P2	19,74	6,05	39,4	-3,8	14,3	1,22	67	60	0,0150	33	0,03
P3	21,70	6,38	21,5	124,1	58,5	4,83	62	58	0,0161	31	0,03
P4	22,12	6,30	25,9	25,4	52,8	4,33	64	60	0,0157	32	0,03
P5	26,56	7,02	-14,2	104,8	59,3	4,47	541	557	0,0019	270	0,26
P6	22,03	6,20	31,3	73,9	69,9	5,75	57	54	0,0175	29	0,03
P7	26,83	6,88	-6,5	68,8	60,1	4,51	166	171	0,0060	83	0,08
P8	25,56	6,71	3,1	107,1	68,6	5,26	162	164	0,0062	81	0,08
P9	23,91	6,55	12,2	50,0	65,4	5,17	169	165	0,0059	84	0,08
P10	26,37	7,26	-28,3	31,9	64,5	4,90	120	123	0,0083	60	0,06

Dezembro											
Variáveis físico-químicas											
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	28,90	6,40	12,6	-72,0	74,1	5,30	20	22	0,0490	10	0,01
P2	22,36	5,69	51,3	-40,4	17,4	1,41	66	63	0,0151	33	0,03
P3	24,05	5,99	35,2	40,8	69,5	5,45	69	67	0,0146	34	0,03
P4	23,80	6,19	23,8	-3,3	42,2	3,33	80	78	0,0125	40	0,04
P5	28,20	7,09	-27,1	-37,4	82,5	5,99	545	579	0,0018	273	0,26
P6	23,99	6,08	30,0	67,2	79,8	6,26	65	63	0,0155	32	0,03
P7	27,34	6,72	-5,7	25,1	73,4	5,42	162	170	0,0062	81	0,08
P8	26,58	6,88	-14,7	-182,7	88,3	6,62	211	218	0,0047	106	0,10
P9	26,48	6,45	9,6	-0,8	69,0	5,19	195	201	0,0051	98	0,09
P10	26,03	6,88	-14,8	-117,9	51,8	3,95	273	279	0,0037	137	0,13

Janeiro											
Variáveis físico-químicas											
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	26,46	4,82	72,9	15,2	70,0	5,21	14	15	0,0710	7	0,01
P2	25,12	5,35	42,6	-23,2	58,3	4,45	32	32	0,0311	16	0,01
P3	26,15	5,70	22,9	30,3	53,5	4,03	42	43	0,0237	21	0,02
P4	26,32	5,21	50,9	52,5	45,1	3,39	40	42	0,0247	20	0,02
P5	25,65	5,83	15,3	42,4	82,8	6,28	234	237	0,0043	117	0,11
P6	25,71	5,26	47,9	61,4	59,5	4,52	40	40	0,0251	20	0,02
P7	27,52	6,39	-15,8	-1,5	102,5	7,52	64	67	0,0157	32	0,03
P8	25,42	5,93	10,0	-19,7	70,5	5,39	82	82	0,0123	41	0,04
P9	26,13	6,03	4,2	8,3	89,8	6,78	82	84	0,0122	41	0,04
P10	26,08	6,71	-34,3	-2,7	106,6	8,09	101	103	0,0099	51	0,05

Fevereiro											
Variáveis físico-químicas											
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	24,57	5,04	86,5	-12,8	60,9	4,72	12	12	0,0810	6	0,00
P2	24,18	5,73	47,7	-3,3	89,9	7,04	36	36	0,0274	18	0,02
P3	24,16	5,69	49,4	15,5	72,8	5,72	46	45	0,0218	23	0,02
P4	24,67	5,81	43,1	-3,4	75,1	5,85	37	37	0,0269	19	0,02
P5	26,69	6,65	-3,8	16,8	94,6	7,12	357	368	0,0028	178	0,17
P6	24,36	5,60	54,7	52,8	62,3	4,90	38	38	0,0262	19	0,02
P7	26,66	6,75	-9,9	0,3	119,1	8,98	133	137	0,0076	66	0,06
P8	26,06	6,75	-9,8	-211,2	117,2	8,98	96	98	0,0105	48	0,04
P9	26,56	6,43	8,5	44,7	89,1	6,76	94	97	0,0106	47	0,04
P10	26,40	7,14	-31,6	-42,9	120,2	9,19	106	109	0,0095	53	0,05

Março											
Variáveis físico-químicas											
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	23,52	5,23	59,3	36,2	63,3	5,04	11	11	0,0900	6	0,00
P2	23,03	5,13	64,5	83,2	68,0	5,47	24	23	0,0420	12	0,01
P3	23,56	5,19	61,7	96,0	66,6	5,31	33	32	0,0306	16	0,01
P4	24,34	5,28	57,0	74,4	73,3	5,78	28	28	0,0359	14	0,01
P5	24,29	6,46	-9,5	30,4	101,0	7,94	326	321	0,0031	163	0,15
P6	23,59	5,16	63,4	92,5	74,7	5,97	29	28	0,0346	14	0,01
P7	25,72	6,68	-21,8	23,1	111,8	8,56	74	75	0,0136	37	0,03
P8	24,58	6,12	9,7	40,8	108,4	8,49	80	79	0,0126	40	0,04
P9	24,96	6,60	-17,2	30,1	103,6	8,07	80	80	0,0125	40	0,04
P10	25,35	6,47	-9,8	67,0	112,6	8,76	90	90	0,0111	45	0,04

Abril			
Variáveis físico-químicas			
Pontos	Temperatura °C	OD %	OD mg/l
P1	23,3	59,7	5,3
P2	20,7	44,2	4,4
P3	21,3	54,2	4,77
P4	22	46,8	4,15
P5	21,1	72,3	6,57
P6	21,4	58,9	5,23
P7	21,6	82,4	7,33
P8	20,9	79,4	7,12
P9	21,6	84,5	7,3

Maio		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	14,54	5,59	44,1	5,0	53,3	5,05	23	19	0,0433	12	0,01
P3	12,65	5,26	60,4	50,2	79,0	7,84	30	23	0,0330	15	0,01
P4	13,79	5,30	58,8	51,9	83,1	8,05	27	21	0,0373	13	0,01
P5	16,11	6,42	1,3	7,0	85,0	7,84	401	333	0,0025	200	0,19
P6	12,71	5,27	59,9	101,1	85,5	8,50	29	22	0,0350	14	0,01
P7	16,42	6,62	-9,1	35,1	89,3	8,20	103	87	0,0097	52	0,05
P8	15,15	6,11	17,1	61,8	97,6	9,23	104	84	0,0096	52	0,05
P9	14,48	6,42	1,2	56,3	95,0	9,14	103	83	0,0097	52	0,05
P10	14,99	6,43	0,3	57,4	97,5	9,31	118	96	0,0085	59	0,06

Junho		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	18,53	4,48	87,0	49,8	124,6	10,92	10	9	0,1020	5	0,00
P2	17,91	4,63	79,2	63,9	108,7	9,67	21	18	0,0475	11	0,01
P3	17,36	4,58	81,6	82,4	-	-	27	23	0,0372	13	0,01
P4	17,96	5,13	53,0	75,4	-	-	23	20	0,0427	12	0,01
P5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P6	17,27	4,73	73,5	96,9	-	-	25	21	0,0401	12	0,01
P7	19,32	7,07	-33,1	84,2	78,4	6,85	104	93	0,0096	52	0,05
P8	19,14	6,08	19,6	97,2	88,2	7,69	95	85	0,0105	48	0,04
P9	16,37	6,40	2,1	1,1	82,5	7,50	12	10	0,0860	6	0,00
P10	19,31	6,35	5,3	110,5	79,3	6,93	107	96	0,0093	54	0,05

Julho		Variáveis físico-químicas									
Pontos	Temperatura °C	pH	pH mV	ORP mV	OD %	OD mg/l	CE µS/cm *	CE µS/cm A **	Resistividade MOhm-cm	SDT ppm	Salinidade PSU ***
P1	20,07	5,82	46,8	155,5	80,2	6,79	11	10	0,0940	5	0,00
P2	18,15	5,77	49,0	136,8	51,7	4,56	24	21	0,0412	12	0,01
P3	17,39	6,17	28,0	80,0	73,1	6,58	30	25	0,0337	15	0,01
P4	17,69	6,27	22,7	70,5	65,3	5,86	28	24	0,0356	14	0,01
P5	19,28	6,74	-1,9	16,7	71,4	6,19	393	351	0,0025	197	0,19
P6	19,27	6,81	-5,7	15,9	69,1	5,99	393	350	0,0025	196	0,19
P7	19,69	6,80	-4,9	19,2	74,9	6,45	109	98	0,0091	55	0,05
P8	19,93	6,81	-5,3	44,5	82,1	7,05	109	99	0,0091	55	0,05
P9	20,06	6,86	-7,8	55,3	79,6	6,83	110	100	0,0091	55	0,05
P10	20,46	7,19	-27,5	82,4	83,3	7,13	127	116	0,0079	64	0,06

Onde:

ORP = Potencial de Oxi-redução;

OD = Oxigênio Dissolvido;

CE = Condutividade Elétrica;

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais;

* CE com compensação de temperatura;

** CE atual, sem compensação de temperatura;

*** PSU = Practical Salinity Unity; faixa alargada de salinidade prática.

ppm = mg L⁻¹

APÊNDICE B

Tabelas dos resultados das concentrações dos íons encontrados na água da microbacia do Ribeirão Guamium no período de agosto de 2010 à julho de 2011.

Coleta - Agosto - 03/08/2010 a 04/08/2010 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,72	nd	0,11	nd	0,29	0,29	1,93	nd	0,43	0,56	2,32	7,62
P2	0,62	nd	nd	nd	0,27	0,19	3,19	nd	0,16	2,42	5,6	25,42
P3	11,69	nd	nd	0,42	0,28	2,86	4,69	nd	3,95	2,53	6,75	16,61
P4	6,31	nd	0,13	0,01	0,28	0,94	3,57	nd	2,28	1,7	4,45	15,71
P5	164,2	nd	0,52	3,28	nd	20,41	12,05	nd	31,09	23,22	30,27	nd
P7	164,51	nd	0,51	3,31	0,29	20,66	12,05	nd	31,08	23,26	30,35	nd
P8	34,08	nd	nd	1,24	nd	5	6,44	nd	6,1	6,49	10,83	21,32
P9	29,59	nd	0,14	0,83	0,3	4,23	7,09	nd	5,25	5,66	9,87	21,86
P10	36,09	nd	nd	1,92	nd	9,67	19,55	nd	5,27	6,12	14,07	29,95

Coleta - Setembro - 02/09/2010 a 03/09/2010 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,06	nd	nd	nd	0,27	0,24	2,51	nd	0,31	0,51	2,12	7,47
P2	1,13	nd	nd	nd	nd	0,31	6,26	nd	0,41	4,91	14,99	52,99
P3	10,92	nd	nd	0,05	0,29	2,22	3,55	nd	3,32	2,2	5,99	14,85
P4	15,93	nd	nd	0,16	nd	2,19	6,45	nd	4,21	3,65	9,8	28,63
P5	268,07	nd	0,85	3,86	nd	31,85	17,68	nd	45,85	36,27	nd	39,22
P7	72,62	nd	0,3	1,29	nd	9,83	9,21	nd	13,21	11,87	17,64	27,13
P8	46,32	nd	nd	1,27	nd	6,43	7,42	nd	7,88	8,45	13,93	25,85
P9	48,21	nd	0,25	0,58	nd	6,17	9,61	nd	8,07	8,77	14,01	31,06
P10	43,62	nd	0,2	1,15	0,48	10,88	15,38	0,39	6,16	7,36	15,89	47,38

Coleta - Outubro - 05/10/2010 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,38	nd	nd	nd	nd	0,4	2,86	nd	0,43	0,56	2,57	7,93
P2	4,5	nd	nd	nd	nd	0,03	3,9	nd	1,29	2,35	5,65	24,29
P3	11,27	nd	nd	nd	nd	0,62	3,92	nd	5,01	2,16	5,69	19,74
P4	4	nd	nd	nd	nd	0,12	3,86	nd	4,98	2,13	5,38	31,72
P5	170,22	nd	0,18	0,9	nd	24,37	10,89	nd	29,2	22,17	29,62	30
P6	9,42	nd	nd	nd	nd	0,51	5,21	nd	3,08	2,4	5,55	26,73
P7	34,46	nd	nd	0,07	nd	6,6	5,41	nd	6,69	5,55	9,75	16,98
P8	40,14	nd	nd	0,64	nd	9,48	7,83	nd	7,84	6,15	12,07	18,96
P9	37,42	nd	nd	0,23	nd	8,95	6,89	nd	6,31	5,99	10,53	14,85
P10	38,87	nd	nd	0,68	nd	11,42	13,63	nd	6,33	6,34	13,44	21,86

Coleta - Novembro - 04/11/2010 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,61	nd	0,06	0,03	0,45	0,39	7,16	nd	0,45	0,55	2,71	14,55
P2	0,21	0,07	nd	nd	0,51	0,31	4,34	nd	nd	2,15	5,46	23,76
P3	6,24	nd	nd	0,05	0,51	0,47	7,03	nd	2,51	2,3	7,12	21,86
P4	1,1	nd	nd	nd	nd	0,34	11,56	nd	0,01	2,95	7,65	31,06
P5	163,07	nd	0,44	0,63	nd	14,04	23,92	nd	35,73	24,18	28,85	33,5
P6	4,21	nd	nd	0,03	nd	0,4	8,33	nd	1,45	2,54	7,01	24,59
P7	35,48	nd	nd	0,24	nd	4,04	12,26	nd	8,67	6,83	10,23	22,34
P8	33,74	nd	nd	0,63	nd	nd	14,92	nd	7,68	nd	11,48	25,46
P9	33,52	nd	nd	nd	nd	nd	20,17	nd	7,23	6,77	11,1	30,33
P10	12,86	nd	nd	2,06	nd	8,4	29,52	nd	2,58	2,67	13,38	26,19

Coleta - Dezembro - 08/12/2010 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,74	nd	nd	nd	nd	0,5	7,51	nd	0,43	0,58	2,59	9,14
P2	1,09	nd	nd	nd	nd	0,35	4,44	nd	0,13	2,06	5,56	22,64
P3	9,41	nd	nd	0,02	nd	0,52	6,81	nd	3,32	2,55	0,48	23,76
P4	1,65	nd	nd	nd	nd	0,32	11,02	nd	0,11	4,03	12,01	47
P5	186,24	nd	nd	nd	nd	12,97	24,67	nd	37,42	27,59	35,67	54,65
P6	6,31	nd	nd	0,12	nd	0,22	7,9	nd	2,01	2,91	8,67	29,95
P7	387,35	nd	nd	0,17	nd	3,11	12,11	nd	8,75	7,81	11,77	29,16
P8	43,86	nd	nd	0,53	0,58	6,27	30,13	nd	8,67	8,5	15,07	36,85
P9	43,17	nd	nd	nd	nd	3,1	26,3	nd	8,76	8,52	13,45	41,64
P10	48,49	nd	nd	0,46	nd	12,67	79,14	nd	6,94	8,28	20,24	65,7

Coleta - Janeiro - 11/01/2011 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	2,32	nd	nd	0,1	nd	1,25	1,09	nd	0,61	0,39	2,38	4,27
P2	1,81	nd	0,03	nd	nd	0,86	1,56	nd	0,17	1,72	3,96	16,98
P3	5,09	nd	nd	0,12	nd	1,44	1,7	nd	2,36	1,7	5,74	20,11
P4	2,42	nd	0,06	nd	nd	1,09	2,65	nd	0,86	1,92	4,78	22,99
P5	72,23	nd	0,17	1,57	nd	13,27	3,29	nd	15,42	10,84	16,41	24,29
P6	3,88	nd	0,43	0,01	nd	2,19	3,76	nd	nd	2,02	5,32	20,11
P7	11,24	nd	nd	0,41	nd	4,12	2,05	nd	2,96	2,96	5,8	14,55
P8	14,96	nd	0,02	0,47	nd	5,1	2,87	nd	3,31	4,39	8,74	22,69
P9	14,38	nd	nd	0,37	nd	5,08	3,3	nd	3,26	4,36	0,25	26,73
P10	13,88	nd	nd	0,78	nd	0,12	4,79	nd	3,11	4,56	10,98	31,06

Coleta - Fevereiro - 02/02/2011 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	0,8	nd	nd	0,34	nd	0,34	0,71	nd	0,24	0,48	0,47	6,71
P2	1,11	nd	nd	0,2	nd	0,23	1,29	nd	0,36	1,96	5,1	20,72
P3	4,98	nd	nd	0,21	nd	0,37	1,53	nd	1,56	1,94	6,46	21,86
P4	1,15	0,13	0,1	0,15	nd	0,35	1,9	nd	0,35	2,24	5,57	23,02
P5	128,13	nd	nd	2,55	nd	16,42	5,82	nd	27,15	19,64	25,75	40,81
P6	2,36	nd	nd	0,24	0,56	0,25	2,05	nd	0,82	2,27	6,52	25,42
P7	33,82	nd	nd	0,64	0,56	4,57	2,69	nd	7,96	7,34	11,83	29,48
P8	19,73	nd	nd	0,82	nd	2,24	2,72	nd	3,7	4,82	9,7	27,86
P9	19,22	nd	nd	0,45	nd	1,59	3,06	nd	3,62	4,83	10,46	33,5
P10	20,12	nd	nd	0,68	nd	3,74	4,7	nd	3,56	5,7	11,79	36,47

Coleta - Março - 24/03/2011 - Ribeirão Guanium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	0,68	nd	nd	0,31	0,28	0,42	0,69	nd	0,3	0,46	3,09	1,44
P2	1,29	nd	nd	0,88	0,24	0,17	1,33	nd	0,35	1,7	4,88	1,66
P3	5	nd	nd	0,96	0,16	0,59	1,66	nd	2,84	1,75	5,86	1,5
P4	1,63	nd	nd	0,19	0,19	0,79	2,16	nd	0,49	1,93	5,45	2,34
P5	137,92	nd	nd	6,25	nd	13,35	4,87	nd	45,75	16,32	29,61	2,62
P6	3,09	nd	nd	0,18	0,46	0,58	1,88	nd	1,42	1,81	5,2	1,11
P7	19,82	nd	nd	0,94	nd	4,7	2,35	nd	7,72	4,24	8,65	1,97
P8	19,73	nd	nd	1,76	nd	3,27	2,68	nd	6,6	5,01	10,81	2,83
P9	18,99	nd	nd	1,63	nd	2,57	2,91	nd	6,24	4,96	11,36	2,83
P10	20,68	nd	nd	1,82	nd	4,68	4,4	nd	6,47	5,29	12,97	2,77

Coleta - Abril - 29/04/2011 - Ribeirão Guamium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,96	nd	nd	nd	0,98	0,24	0,71	nd	0,78	0,45	3,15	1,32
P2	1,97	nd	nd	0,13	0,18	0,47	1,42	nd	0,73	1,25	3,45	1,38
P3	5,76	nd	nd	0,1	nd	3,83	1,46	nd	3,19	1,14	3,49	1,32
P4	2,05	nd	nd	nd	0,17	1,91	2,37	nd	0,88	1,18	3,27	1,23
P5	3,65	nd	nd	0,1	nd	2,65	1,93	nd	1,89	1,2	3,47	1,32
P6	121,02	nd	0,34	6,84	nd	16,29	4,95	nd	45,22	15,72	26,44	2,86
P7	19,76	nd	nd	1,52	nd	4,39	2,28	nd	8,28	3,64	7,82	1,77
P8	17,96	nd	nd	1,16	nd	4,12	2,75	nd	6,69	3,98	8,73	2,13
P9	18,99	nd	0,33	0,59	nd	4,56	2,82	nd	7,05	3,76	8,36	0,61

Coleta - Maio - 27/05/2011 - Ribeirão Guamium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,1	nd	nd	0,1	0,1	0,23	1,12	nd	0,3	0,41	3,21	0,32
P2	1,02	nd	nd	nd	nd	0,15	1,56	nd	0,24	1,39	3,87	0,99
P3	5,21	nd	nd	nd	0,51	1,22	1,94	nd	2	1,24	4,04	0,61
P4	1,61	nd	nd	nd	nd	0,28	2,42	nd	0,23	1,48	4,26	1,85
P5	172,73	nd	nd	9,22	nd	22,47	5,36	nd	50,49	18,04	32,03	2,62
P6	3,74	nd	nd	0,04	0,12	0,86	2,01	nd	1,07	1,45	3,8	2,34
P7	30,71	nd	nd	1,88	nd	4,72	2,41	nd	9,56	5,03	9,5	2,13
P8	28,37	nd	nd	2,6	nd	4,13	2,96	nd	7,67	5,35	10,98	2,13
P9	28,01	nd	nd	2,56	nd	4,11	3,3	nd	7,51	5,31	11,25	2,27
P10	28,74	nd	nd	2,92	nd	6,48	4,89	0,03	7,35	5,46	12,71	2,62

Coleta - Junho - 29/06/2011 - Ribeirão Guamium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	1,22	nd	0,49	0,17	nd	0,33	0,99	nd	0,39	0,37	2,87	0,61
P2	1,89	nd	nd	0,26	0,48	0,49	1,69	nd	0,47	1,43	4,14	2,05
P3	6,51	nd	nd	0,36	nd	1,47	1,91	nd	2,88	1,31	4,22	2,13
P4	2,05	nd	nd	nd	nd	0,55	2,71	nd	0,42	1,57	4,26	2,02
P5	166,22	nd	0,47	9,23	nd	17,77	5,62	nd	52,7	19,13	nd	2,84
P6	4,8	nd	nd	0,46	nd	1,22	2,21	nd	1,66	1,44	4,01	1,23
P7	33,51	nd	nd	2,2	nd	4,85	3,1	nd	11,49	5,37	10,13	1,65
P8	28,23	nd	nd	1,95	nd	4,45	3,36	nd	9,55	5,78	11,55	2,42
P9	28,14	nd	nd	2,11	0,4	4,05	3,31	nd	9,27	5,77	11,94	2,3
P10	31,6	nd	nd	3,1	0,37	6,43	5,55	0,17	8,96	5,77	13,09	2,62

Coleta - Julho - 21/07/11 - Ribeirão Guamium												
Pontos de Coleta	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	HCO ₃ ⁻
P1	0,75	nd	nd	0,51	nd	0,09	1,14	nd	0,17	0,39	2,65	5,97
P2	1,07	nd	nd	0,22	nd	nd	1,63	nd	0,22	1,63	4,64	19,42
P3	5,68	nd	nd	nd	2,61	0,85	1,9	nd	2,48	1,38	4,68	9,68
P4	1,77	nd	nd	nd	nd	0,27	3,43	nd	0,2	1,73	4,87	17,77
P5	169,67	nd	0,49	8,73	nd	23,94	6,97	nd	53,96	19,65	35,37	22,64
P6	3,91	nd	nd	nd	nd	0,62	2,2	nd	1,56	1,58	4,65	34,04
P7	34,7	nd	nd	1,79	nd	5,75	3,34	nd	12,15	6,08	11,2	12,5
P8	31,86	nd	nd	1,55	nd	4,89	3,56	nd	10,31	6,36	12,22	14,94
P9	30,88	nd	nd	0,55	nd	4,28	3,88	nd	10,33	6,52	13,34	19,81
P10	32,48	nd	nd	1,13	nd	8,57	8,2	nd	10,17	6,49	14,95	24,29

APÊNCIDE C

Tabela das médias e desvios-padrão das densidades celulares do controle e do tratamento em 120 horas de teste expondo a *Pseudokirchneriella subcapitata* no solubilizado do sedimento de fundo referente à agosto de 2010.

Pontos de Coleta	Duração do Teste (Horas)									
	24 horas		48 horas		72 horas		96 horas		120 horas	
	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T
P1	1,20	0,72	2,22	2,50	2,94	2,40	3,80	2,60	2,60	4,30
	1,14	0,49	1,47	2,56	4,50	3,30	3,00	2,60	7,70	5,20
	1,05	0,74	3,21	2,05	3,70	2,30	6,50	2,90	5,30	5,90
P2	1,13±0,08	0,65±0,14	2,30±0,87	2,37±0,28	3,71±0,78	2,6±0,55	4,43±1,83	2,70±0,17	5,20±2,55	5,13±0,80
	1,20	1,20	4,50	1,40	3,40	1,70	2,70	1,70	2,60	2,50
	1,10	1,60	2,90	1,20	2,10	2,10	3,20	2,40	6,20	3,70
P3	0,90	1,40	1,70	1,40	3,30	1,90	2,60	1,70	2,90	2,30
	1,07±0,15	1,40±0,20	3,03±1,40	1,33±0,12	2,93±0,72	1,90±0,20	2,83±0,82	1,93±0,40	3,90±2,00	2,83±0,76
	0,20	0,30	0,60	0,70	1,10	0,90	0,60	1,30	0,40	1,20
P4	0,30	0,30	0,30	0,50	0,50	1,10	0,70	1,00	0,60	0,80
	0,20	0,50	0,20	0,60	0,60	0,90	0,60	1,40	0,50	1,20
	0,23±0,06	0,37±0,12	0,37±0,21	0,60±0,10	0,73±0,32	0,97±0,12	0,63±0,06	1,23±0,21	0,50±0,10	1,07±0,23
P5	4,65	1,78	2,71	3,05	3,93	1,73	9,75	3,71	3,94	3,13
	1,42	1,63	2,67	5,43	5,33	3,24	3,08	3,11	4,25	4,08
	3,35	1,58	2,77	3,08	6,57	2,82	3,21	4,92	5,34	2,46
P6	3,14±1,63	1,66±0,10	2,72±0,05	3,85±1,37	5,28±1,32	2,60±0,78	5,35±3,81	3,91±0,92	4,51±0,74	3,22±0,81
	4,65	2,05	2,71	2,16	3,93	1,82	9,75	1,93	3,94	1,75
	1,42	2,56	2,67	2,82	5,33	2,70	3,08	3,28	4,25	2,39
P7	3,35	1,95	2,77	1,54	6,57	1,05	3,21	1,56	5,34	2,72
	3,14±1,63	2,19±0,27	2,72±0,05	2,17±0,64	5,28±1,32	1,86±0,83	5,35±3,81	2,26±0,91	4,51±0,74	2,29±0,49
	1,03	1,13	1,02	1,08	2,15	1,68	3,26	1,45	6,07	1,23
P8	0,58	0,75	0,94	1,03	2,51	1,00	2,59	1,16	3,31	1,40
	0,97	1,09	0,95	0,73	2,78	1,09	2,44	1,47	2,73	1,12
	0,86±0,24	0,99±0,21	0,97±0,04	0,95±0,19	2,48±0,32	1,26±0,37	2,76±0,44	1,36±0,17	4,04±1,78	1,25±0,14
P9	1,03	1,26	1,02	0,80	2,15	2,03	3,26	1,43	6,07	1,65
	0,58	0,86	0,94	1,07	2,51	1,38	2,59	2,21	3,31	1,92
	0,97	0,66	0,95	1,14	2,78	1,43	2,44	2,07	2,73	1,71
P10	0,86±0,24	0,93±0,31	0,97±0,04	1,00±0,18	2,48±0,32	1,61±0,36	2,76±0,44	1,90±0,42	4,04±1,78	2,00±0,14
	1,03	1,00	1,60	2,30	3,10	0,90	3,10	1,50	2,30	0,80
	1,08	0,90	1,30	1,30	1,50	1,00	2,30	1,60	4,50	1,20
P10	0,90	1,00	1,80	1,30	1,90	1,50	2,70	1,60	2,00	0,80
	1,00±0,09	0,97±0,06	1,57±0,25	1,63±0,58	2,17±0,83	1,13±0,32	2,70±0,40	1,57±0,06	2,93±1,37	1,00±0,23
	1,03	0,70	1,60	1,60	3,10	2,00	3,10	1,70	2,30	3,70
P10	1,08	1,20	1,30	1,50	1,50	1,70	2,30	1,60	4,50	2,50
	0,90	0,80	1,80	1,20	1,90	1,50	2,70	1,50	2,00	3,50
	1,00±0,09	0,90±0,26	1,57±0,25	1,43±0,21	2,17±0,83	1,73±0,25	2,70±0,40	1,60±0,10	2,93±1,37	3,00±0,64

APÊNCIDE D

Tabela das médias e desvios-padrão das densidades celulares do controle e do tratamento em 120 horas de teste expondo a *Pseudokirchneriella subcapitata* no solubilizado do sedimento de fundo referente à março de 2011.

Pontos de Coleta	Duração do Teste (Horas)									
	24 horas		48 horas		72 horas		96 horas		120 horas	
	C	T	C	T	C	T	C	T	C	T
P1	3,71	0,96	2,71	0,96	5,33	0,56	4,00	0,84	5,08	0,75
	1,52	1,40	1,36	0,86	1,91	0,46	4,44	0,76	3,02	0,75
	1,35	1,46	0,86	1,94	1,83	0,98	3,70	1,32	2,80	1,44
	2,19±1,32	1,27±0,27	1,64±0,96	1,25±1,15	3,02±2,00	0,67±0,28	4,05±0,37	0,97±0,30	3,63±1,26	0,98±0,40
P2	3,71	0,83	2,71	1,16	5,33	1,61	4,00	1,56	5,08	1,55
	1,52	1,20	1,36	3,04	1,91	2,49	4,44	1,68	3,02	4,06
	1,35	0,74	0,86	0,95	1,83	1,42	3,70	1,26	2,80	2,21
	2,19±1,32	0,92±0,24	1,64±0,96	1,72±1,15	3,02±2,00	1,84±0,57	4,05±0,37	1,50±0,22	3,63±1,26	2,61±1,30
P3	4,22	2,59	3,30	2,28	8,25	1,90	5,06	2,35	6,05	3,46
	2,45	2,55	2,87	1,55	2,22	1,65	3,88	1,83	2,87	3,38
	3,93	2,15	2,52	1,93	4,32	1,81	5,35	1,52	4,11	7,40
	3,53±0,95	2,43±0,24	2,90±0,39	1,92±0,37	4,93±3,06	1,79±0,13	4,76±0,78	1,90±0,42	4,34±1,60	4,75±2,30
P4	4,22	1,86	3,30	3,68	8,25	1,83	5,06	3,25	6,05	5,31
	2,45	2,05	2,87	1,93	2,22	2,51	3,88	2,57	2,87	3,36
	3,93	2,02	2,52	2,98	4,32	2,82	5,35	3,64	4,11	3,98
	3,53±0,95	1,98±0,10	2,90±0,39	2,86±0,88	4,93±3,06	2,39±0,51	4,76±0,78	3,15±0,54	4,34±1,60	4,22±1,00
P5	1,74	1,13	1,46	1,84	2,39	2,35	3,02	3,03	2,88	2,59
	1,03	1,51	1,15	1,11	1,76	1,62	2,21	2,11	2,87	3,29
	0,96	1,06	1,24	1,50	1,09	1,63	1,40	2,40	2,56	2,31
	1,24±0,43	1,23±0,24	1,28±0,16	1,48±0,37	1,75±0,65	1,87±0,42	2,21±0,81	2,51±0,47	2,77±0,18	2,73±0,50
P6	1,74	0,82	1,46	0,77	2,39	0,71	3,02	0,89	2,88	1,20
	1,03	0,96	1,15	0,77	1,76	1,12	2,21	1,28	2,87	1,34
	0,96	1,06	1,24	1,24	1,09	1,02	1,40	1,84	2,56	2,36
	1,24±0,43	0,95±0,12	1,28±0,16	0,93±0,27	1,75±0,65	0,95±0,21	2,21±0,81	1,34±0,48	2,77±0,18	1,63±0,63
P7	2,22	1,59	3,41	1,51	2,92	1,96	4,13	2,20	8,73	1,07
	1,14	1,41	2,37	1,60	3,04	1,66	2,50	1,19	5,34	1,33
	1,48	1,40	3,34	1,80	2,50	1,98	6,17	1,74	5,57	1,51
	1,61±0,55	1,47±0,11	3,04±0,58	1,64±0,15	2,82±0,28	1,87±0,18	4,27±1,84	1,71±0,51	6,55±1,89	1,30±0,22
P8	2,22	1,24	3,41	1,26	2,92	2,12	4,13	1,49	8,73	1,34
	1,14	1,15	2,37	1,07	3,04	1,51	2,50	1,19	5,34	1,63
	1,48	1,27	3,34	1,13	2,50	1,37	6,17	1,12	5,57	1,50
	1,61±0,55	1,22±0,06	3,04±0,58	1,15±0,10	2,82±0,28	1,67±0,40	4,27±1,84	1,27±0,20	6,55±1,89	1,49±0,15
P9	1,64	0,95	2,46	0,78	3,11	2,70	4,08	3,94	10,45	2,74
	0,89	0,64	0,74	0,86	3,43	1,63	3,49	2,83	4,91	4,06
	0,56	0,76	1,65	1,54	2,53	3,45	2,24	2,54	2,82	4,45
	1,03±0,55	0,78±0,16	1,62±0,86	1,06±0,42	3,02±0,46	2,59±0,91	3,27±0,94	3,10±0,74	6,06±3,94	3,75±0,90
P10	1,64	0,81	2,46	1,06	3,11	1,95	4,08	2,22	10,45	4,25
	0,89	0,99	0,74	1,06	3,43	2,05	3,49	2,61	4,91	4,70
	0,56	0,81	1,65	1,44	2,53	3,24	2,24	2,98	2,82	6,74
	1,03±0,55	0,87±0,10	1,62±0,86	1,19±0,22	3,02±0,46	2,41±0,72	3,27±0,94	2,60±0,38	6,06±3,94	5,23±1,33