



UNICAMP

Número: 385/2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

SABRINA MACLUF CASTELLO BRANCO REGATTIERI

**GEOQUÍMICA DE ÁGUAS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIBEIRÃO TATU,
LIMEIRA-SP.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CAMPINAS - SÃO PAULO

Agosto - 2007

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

R261g Regattieri, Sabrina Macluf Castello Branco
Geoquímica de águas e sedimentos da Bacia do Ribeirão Tatu,
Limeira-SP / Sabrina Macluf Castello Branco Regattieri.--
Campinas,SP.: [s.n.], 2007.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Geociências.

1. Sedimentos (Geologia). 2. Bacia hidrográfica. 3. Geoquímica
– Limeira (SP). I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de. II. Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.

Título em inglês: Geochemistry of water and sediments of the Tatu River, Limeira City, State of
São Paulo, Brazil.

Keywords: - Sediment (geology),
- Watershed,
- Geochemistry – Limeira (SP).

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Bernardino Ribeiro de Figueiredo,
- Jacinta Enzweiler,
- Daniel Bonotto.

Data da defesa: 31/08/2007



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: SABRINA MACLUF CASTELLO BRANCO REGATTIERI

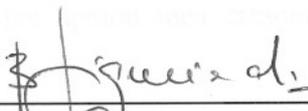
GEOQUÍMICA DE ÁGUAS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIBEIRÃO TATU,
LIMEIRA -SP

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em 31/08/07

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo



Presidente



Prof. Dra. Jacinta Enzweiler



Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Campinas, 31 de agosto de 2007

2008 06368

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Carlos e Sonia

Ao meu querido marido Maurício

AGRADECIMENTO

- ❖ Agradeço de coração ao professor Bernardino que acreditou na possibilidade da realização deste trabalho, pela orientação, carinho e muita paciência que me conduziu durante estes anos principalmente em momentos particularmente difíceis.
- ❖ À UNICAMP, a Lúcia dos Santos Carvalho e a Aparecida Vendemiatto, pela ajuda no laboratório. A Valdirene da secretaria de Pós-graduação, por toda a ajuda e solidariedade prestada principalmente na difícil etapa de conclusão desta dissertação.
- ❖ À Bioagri Ambiental, não tenho palavras para expressar o agradecimento pelo apoio, pelas análises químicas e pela confiança depositada. Agradeço com carinho a toda diretoria (José Moretti, Pedro Zagatto, Valmir David e Marcos Ceccatto), à gerência (Wedson Andrade, Júlio Silva, Fábio Seghese, Eliane Castilho e Joseane Bulow) e a minha colega Ana Cella pelo incentivo e discussões. Ao Eduardo Bombo, que fez este trabalho possível nas etapas de campo do poluído Tatu.
- ❖ Ao Gilney que me aturou nos momentos mais impróprios (finais de semana e feriados) para me ajudar com o CAD.
- ❖ A minha querida família, principalmente aos meus pais e os pais do meu marido sempre solidários comigo em todos os momentos.
- ❖ Ao meu querido Maurício que incentivou e sempre apoiou meu crescimento pessoal e profissional.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTO	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Localização e características da área de estudo.....	3
2.2 Contexto geológico da área de estudo.....	7
2.3 Valores Guias utilizados no monitoramento de água e sedimento.....	11
2.4. Contaminação de águas e sedimentos por metais pesados e a bacia do rio Piracicaba.....	13
2.5. Contaminação de águas e sedimentos por Hidrocarbonetos de petróleo	15
2.6 Ecotoxicologia aquática	17
3. OBJETIVOS	19
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
4.1 Trabalho de campo e coletas	20
4.2 Delineamento experimental.....	23
4.3. Análises de Águas	25
4.4. Análises de Sedimentos.....	35
4.5 Controle de qualidade das análises de BTXE em água e solo.....	38
4.6 Controle de qualidade das análises de PAH em água e solo.	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Qualidade das águas	42
5.2 Cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA)	58
5.3 Ensaio de toxicidade em microcrustáceos	63
5.4 Índice de Proteção das Comunidades Aquáticas (IPCMA).....	67
.....	69
5.5 Resíduos de hidrocarbonetos em águas do ribeirão Tatu.	69
5.6. Qualidade dos sedimentos	71
5.7 Resíduos de hidrocarbonetos nos sedimentos do ribeirão Tatu.	81
6 . CONCLUSÃO	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
ANEXO 1. Composição química das amostras de água (Tabelas A1-1 a A1-15).....	93
ANEXO 2. Cálculo do IQA.....	104
ANEXO 3. Resultado dos ensaios ecotoxicológicos.....	106
ANEXO 4. Difractogramas das amostras de sedimento.....	150

ANEXO 5. Composição química das amostras de sedimento (Tabelas A5-1 a A5-13).....	153
--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Vista geral da área de estudo com destaque para o ribeirão Tatu e área central da cidade de Limeira	5
Figura 2.2: Localização e contexto geológico da área de estudo	9
Figura 4.1: Estações de amostragem de água e sedimento da nascente do ribeirão Tatu (SM-01) e após a cidade de Limeira (SM-07)	21
Figura 4.2: Estações de amostragem de água no rio Piracicaba a montante (SM-8) e a jusante (SM-09)	21
Figura 5.1: Composição das amostras de água segundo o diagrama de Piper	43
Figura 5.2: Concentração de metais em água.....	45
Figura 5.3: Concentração de metais em água superficial para quatro campanhas de amostragem (Setembro 2004, Abril 2005, Março 2006 e Julho 2006).....	51
Figura 5.4: Ribeirão Tatu desembocando no rio Piracicaba	51
Figura 5.5: Coliformes fecais como indicador de contaminação doméstica	59
Figura 5.6: DBO e DQO como indicador de contaminação doméstica e industrial	59
Figura 5.7: Cálculo do IQA para o ribeirão Tatu	61
Figura 5.8: Média de reprodução por replicata comparada à média de neonatas da amostra controle por porcentagem de concentração da água de rio.	65
Figura 5.9: Reprodução em número de neonatas, das médias de reprodução por replicata comparada à médias de neonatas por amostra.....	65
Figura 5.10: Presença de tolueno nas amostras de água do ribeirão Tatu.....	71
Figura 5.11: Variação sazonal e temporal dos metais pesados nos sedimentos.....	75
Figura 5.12: Metais normalizados	81
Figura A4-1:Difratograma da amostra de sedimento SM-01.....	150
Figura A4-2:Difratograma da amostra de sedimento SM-04.....	150
Figura A4-3:Difratograma da amostra de sedimento SM-05.....	151
Figura A4-4:Difratograma da amostra de sedimento SM-06.....	151
Figura A4-5:Difratograma da amostra de sedimento SM-07.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais atividades agrícolas da cidade de Limeira IBGE (2002).....	3
Tabela 2.2: Principais atividades econômicas da cidade de Limeira com base no IBGE (2001).....	4
Tabela 2.3: Dimensões das bacias de redes de drenagem do município de Limeira em Brasil 2004	5
Tabela 2.4: Valores de referência do CONAMA 344.	13
Tabela 4.1: Coordenadas UTM e identificação dos pontos de amostragem	20
Tabela 4.2: Tabela apresentando os frascos e principais preservações utilizadas durante as amostragens de água.....	24
Tabela 4.3: Peso dos parâmetros utilizados para cálculo do IQA	32
Tabela 4.4: Níveis de qualidade da água.	33

Tabela 4.5: Níveis de qualidade da água.....	35
Tabela 4.6: Faixa de recuperação aceita pelo método 8260.....	38
Tabela 4.7: Padrão interno adicionado nas amostras:	39
Tabela 4.8: Faixa de recuperação dos compostos alvos aceito pela metodologia.....	39
Tabela 4.9: Faixa de recuperação dos compostos alvos aceito pela metodologia 8270.....	40
Tabela 4.10: Padrão interno.....	40
Tabela 4.11: Faixa de recuperação dos compostos alvos aceito pela metodologia.....	41
Tabela 5.1: Comparativo entre os diversos trabalhos reportados na literatura sobre a concentração de metais em água	54
Tabela 5.2: Número de organismos vivos no teste de organismos vivos de toxicidade aguda (48 hrs) para daphnia similis com duas amostras de água do ribeirão Tatu	63
Tabela 5.3: Ponderações obtidas para determinação do IPCMA de acordo com os critérios obtidos nos diferentes níveis.	68
Tabela 5.4: Cálculo do IPCMA para as amostras de água do ribeirão Tatu.	69
Tabela 5.5: Mineralogia dos sedimentos identificada por FRX.....	73
Tabela 5.6: Valores de metais em sedimentos encontrados na literatura	79
Tabela A1-1: Parâmetros físico-químicos de água (setembro de 2004)	93
Tabela A1-2: Parâmetros físico-químicos de água (abril de 2005).....	93
Tabela A1-3: Parâmetros físico-químicos de água (março de 2006)	94
Tabela A1-4: Parâmetros físico-químicos de água (julho de 2006).....	94
Tabela A1-5: Composição química de água (setembro de 2004)	95
Tabela A1-6: Composição química de água (abril de 2005).....	96
Tabela A1-7: Composição química de água (março de 2006)	97
Tabela A1-8: Composição química de água (julho de 2006).....	98
Tabela A1-9: Branco de análise de PAH em água	100
Tabela A1-10:Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (PAH).....	101
Tabela A1-11:Recuperação dos surrogates nas amostras de branco e controle de laboratório (PAH).	101
Tabela A1-12:Recuperação dos surrogates nas amostras analisadas no Tatu.....	102
Tabela A1-13:Branco de análise de BTXE em água.....	102
Tabela A1-14:Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (BTXE).	103
Tabela A1-15:Recuperação dos surrogates nas amostras de branco e controle do laboratório(BTXE)	103
Tabela A2-1: Cálculo do IQA realizado para as amostras do ribeirão Tatu	104
Tabela A5-1: Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Setembro 2004) na fração <63 µm	153
Tabela A5-2: Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Setembro 2004) na fração <177 µm	154
Tabela A5-3: Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Abril 2005) na fração <177 µm	155
Tabela A5-4: Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Abril 2005) na fração <63 µm	156
Tabela A5-5: Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Julho 2006)	157
Tabela A5-6: Branco de análise de PAH em água	158
Tabela A5-7:Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (PAH).....	159

Tabela A5-8:Recuperação dos surrogates nas amostras de branco e controle de laboratório (PAH).	159
Tabela A5-9:Recuperação dos surrogates nas amostras analisadas no Tatu.	160
Tabela A5-10: Branco de análise de BTXE em sedimentos.	160
Tabela A5-11:Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (BTXE).	161
Tabela A5-12:Recuperação dos surrogates nas amostras de branco e controle do laboratório ...	161
Tabela A5-13:Recuperação dos surrogates nas amostras analisadas no ribeirão Tatu.....	161



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pós-Graduação em Geologia e Recursos Naturais**

Geoquímica de Águas e Sedimentos da Bacia do Ribeirão Tatu – Limeira -SP

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Sabrina Macluf Castello Branco Regattieri

O presente trabalho refere-se ao estudo de águas e sedimentos na sub-bacia do ribeirão Tatu, principal corpo receptor das cidades de Cordeirópolis e Limeira (São Paulo) e um importante afluente do rio Piracicaba. A cidade de Limeira com uma população de 270 mil habitantes hospeda um imenso parque industrial de jóias semifolheadas onde é comum a utilização de banhos com metais pesados, cianeto e outros compostos químicos. Além disso, estima-se que ainda hoje 30% dos esgotos domésticos de Limeira são descartados nos corpos d'água da cidade sem tratamento. Com a finalidade de traçar um panorama da contaminação industrial e doméstica no ribeirão, foram coletadas amostras de água em quatro ocasiões, setembro/04, abril/05, março/06 e julho/06 para análise. Os parâmetros físico-químicos de qualidade das águas foram medidos *in situ*, e as amostras de águas foram analisadas por ICP-OES para cátions, cromatografia iônica para ânions e cromatografia gasosa para compostos orgânicos. Também foram realizados ensaios da demanda bioquímica e química de oxigênio e conteúdo de coliformes fecais. Ensaio ecotoxicológico foram realizados nas campanhas de setembro de 2004 e julho de 2006. Amostras de sedimentos de fundo foram coletadas em setembro/04, abril/05 e julho/06 e analisadas para 30 elementos (nas frações <177 µm e <63 µm) por fluorescência de raios X e para compostos orgânicos por cromatografia gasosa. As composições mineralógicas dos sedimentos foram determinadas por difratometria de raios X. As águas superficiais do ribeirão Tatu se caracterizam por serem pouco oxigenadas e apresentarem composições variando de

bicarbonatada-cálcica a águas mistas. As concentrações de elementos maiores em água sugerem contribuições tanto de esgotos domésticos como de efluentes industriais. À jusante da cidade de Limeira foram observadas as maiores concentrações dos metais Cu, Ni e Zn em água, indicando possíveis descartes intermitentes de efluentes industriais. Os valores de cobre extrapolaram os limites da legislação CONAMA na estação à jusante de Cordeirópolis, o mesmo, para os valores de cobre e níquel nas estações de jusante de Limeira. Indicadores de contaminação doméstica como a relação DBO/DQO e conteúdo de coliformes fecais mostraram um comprometimento mais severo deste corpo d'água a partir da estação à jusante da cidade de Cordeirópolis. O cálculo do Índice de Qualidade de Água (IQA) na campanha de julho de 2006 mostrou que a qualidade da água do ribeirão está comprometida já em sua nascente e a qualidade ruim da drenagem é mantida praticamente em todo o seu curso. Ensaio ecotoxicológico permitiram avaliar que a água não apresenta toxicidade aguda para o organismo *Daphnia similis* nas estações na nascente e próximo à foz do ribeirão. Ensaio de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia*, por sua vez, indicaram uma queda na reprodução dos organismos já na nascente, e uma piora considerável na sua foz. Este dado foi confirmado pelo cálculo do Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática (IPCMA) que aponta uma qualidade regular na nascente e ruim na foz do ribeirão. Embora as amostras de água tenham sido analisadas também para os compostos benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzenos (BTXE) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), apenas as concentrações de tolueno, à jusante das cidades de Cordeirópolis e de Limeira, excederam o limite de detecção da técnica analítica. Em sedimento de fundo foram observadas concentrações elevadas de metais e um claro enriquecimento de Cr, Cu, Ni e Zn na estação à jusante da cidade de Limeira, no segmento em que o rio drena rochas areníticas, sugerindo um aporte antrópico desses metais. As concentrações de cobre, cromo e níquel em sedimento superaram os valores máximos constantes da Legislação CONAMA 344. As concentrações de BTXE e PAH em sedimento situaram-se abaixo do limite de quantificação instrumental com exceção do tolueno que foi detectado nas estações à jusante da cidade de Cordeirópolis e de Limeira também indicando prováveis descartes de efluentes contaminados. Observa-se que a contribuição industrial para a poluição do Tatu ainda é menos severa, porém não menos danosa ao meio ambiente, quando comparada aos índices de descargas domésticas neste ribeirão. Apesar deste ser um panorama comum a outras cidades do Estado de São Paulo, ações de intervenção ambiental são necessárias visto que no ribeirão Tatu o risco da proliferação de vetores, emanção

de odores, prejuízo à vida aquática e limitação do uso recreativo e contemplativo são problemas graves que afetam a população.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pós-Graduação em Geologia e Recursos Naturais**

**Geochemistry of Water and Sediments of the Tatu River, Limeira City, State of São Paulo,
Brazil**

ABSTRACT

Master Dissertation

Sabrina Macluf Castello Branco Regattieri

The quality of water and sediments of the Tatu River that runs across the Cordeirópolis and Limeira cities, State of São Paulo, Brazil, was investigated as an attempt to assess the probable impact of industrial and domestic pollution on the river, which is a tributary of the Piracicaba River. The Limeira city with a population of 270,000 inhabitants is an important pole of foil jewelry industry where heavy metals, cyanide and other chemicals rich baths are commonly used. Besides, around 30% of residences are estimated to directly discharge domestic sewage into watercourses in the Limeira city. Water samples were collected at four occasions (Sep 2004, Apr 2005, March and July 2006) and were analyzed for their major and trace elements contents (ICP-OES and IC), organics (GC) and also submitted to OBD/OQD, microbiological and ecotoxicological tests. The water quality parameters were measured *in situ*. Bottom sediments were sampled in three occasions (Sep 2004, Apr 2005 and July 2006) for metal and organic compounds determinations by XRF and GC, in the grain size fractions $<177 \mu\text{m}$ and $< 63 \mu\text{m}$. The mineral compositions of sediment samples were determined by X Ray diffratometry. Surface water was found to be oxygen poor with characteristics varying from Ca-bicarbonate to mixing waters. The highest Cu, Ni and Zn contents in water were found downstream the Limeira city and may be related to intermittent discharge of industrial effluents. Some indicators of domestic sewage contamination such as OBD/OQD ratios and the fecal coliform contents indicate that the watercourse is severely polluted downstream the Cordeirópolis city. The Water Quality Index

was calculated for the Tatu River (Jul 2006) and clearly indicates that the quality of water was low already in the headwaters and remains bad for the entire watercourse. The ecotoxicological tests were tried for samples collected in the headwaters and in the mouth of the river. For both samples, acute toxicity for the *Daphnia similis* was not found. However, a decreasing reproduction activity was observed during the chronic toxicity essays with *Ceriodaphnia dubia* for those two water samples, the worst situation observed at the river mouth station. These results were confirmed by the calculation of the Minimum Parameter for the Preservation of Aquatic Life Index that scores regular for headwater and bad quality for water at the river mouth. In addition, water was analyzed for BTXE and PAH but concentrations exceeding the experimental detection limit were found only for toluene at two sites, downstream the Cordeirópolis and the Limeira cities, respectively. Concerning the sediments, elevated concentrations of Cr, Cu, Ni and Zn were found at the station downstream the Limeira city where metal enrichment is unlikely to be related to local lithologies and soils (sandstones) suggesting anthropogenic input of metals. Concentrations of Cu, Cr and Ni in sediments exceed the maximum regulated values (CONAMA 344). The BTXE and PAH contents in sediments fall below the experimental detection limit except for toluene at the sampling stations downstream the Cordeirópolis and Limeira cities. These results led to a conclusion that the industrial contribution to the highly polluted Tatu River is probably less severe than that caused by domestic sewage discharges. Despite this being a common panorama to other cities of the State of São Paulo, some environmental actions are necessary due to the risk of proliferation of disease vectors, emanation of odors, damage to the aquatic life and limitation of the recreation use of surface water all that seriously affecting the population in the region.

1. INTRODUÇÃO

A cidade de Limeira, Estado de São Paulo, possui 270 mil habitantes (IBGE, 2001) e está situada em um dos pólos agro-industriais mais desenvolvidos da região sudeste do Brasil. A cidade é o maior pólo produtor de semi-jóias folheadas do país, com cerca de 450 empresas formais e outras 900 informais de estrutura capital social familiar (Sampaio, 2002). O setor chega a gerar de 20 a 25 mil empregos diretos e 30 mil indiretos, ou seja, um terço da capacidade total de mão de obra disponível no município. De acordo com o levantamento da Associação Limeirense de Jóias (2006), o município é líder em produção e qualidade de jóias folheadas, sendo reconhecida no mundo inteiro como um dos maiores pólos do setor, contando com aproximadamente 600 indústrias de jóias folheadas.

O processo de urbanização de Limeira ocorreu ao longo do ribeirão Tatu, afluente do rio Piracicaba. Como a maioria das cidades grandes e de médio porte brasileiras, Limeira também apresenta graves problemas de poluição das águas superficiais.

Os principais problemas relacionados à poluição ambiental causadas pelas galvanoplastias de jóias e folheados foram abordados por CETESB (2001), e são: os descartes de banhos exauridos com altas concentrações de cianeto e metais pesados, águas de lavagem pós-banhos químicos com metais pesados e cianeto e águas de limpeza inicial de peça com peróxido e de hidrogênio e cianeto. A informalidade presente no setor pode gerar descarte na rede pública de coleta de esgoto, causando sérios problemas ao ribeirão Tatu, principal corpo receptor da cidade de Limeira.

Além das galvanoplastias como possíveis fontes contaminantes, o município possui indústrias sucro alcooleira, de citrus e duas fábricas de papel que são responsáveis por uma carga de 6 mil t DBO/ano para bacia do Piracicaba através do ribeirão Tatu (CETEC, 1999). Além disso, como apenas 70% do esgoto coletado em Limeira é tratado, estima-se que 30% dos efluentes domésticos são descartados sem tratamento nos corpos receptores da cidade (Águas de Limeira, 2006; SEADE, 2007).

Em face desses problemas, a presente pesquisa foi concebida com a finalidade de avaliar a qualidade da água e sedimentos do ribeirão Tatu por meio de estudos geoquímicos e testes ecotoxicológicos. Os dados obtidos retratam a qualidade ambiental da sub-bacia do ribeirão Tatu no período de 2004-2006 e poderão ser úteis para os estudos futuros sobre a evolução da qualidade ambiental no setor urbano de Limeira.

A principal justificativa para a realização deste trabalho é a escassez de estudos detalhados sobre os impactos causados por metais pesados e esgotos domésticos na bacia do ribeirão Tatu, considerado um dos principais provedores de contaminantes tóxicos para a bacia do rio Piracicaba (CETESB, 2001; CETESB, 2003).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Localização e características da área de estudo

A cidade de Limeira (coordenadas geográficas 22° 33'54"S e 47° 24'09"W) situa-se à margem da Via Anhanguera, principal rota de ligação entre a Capital e as regiões Norte e Centro de São Paulo. Ocupa uma posição privilegiada em meio a um importante entroncamento rodoferroviário (Via Anhanguera; Washington Luís; Limeira-Piracicaba; Limeira-Mogi-Mirim; FERROBAN), dista 58 Km de Campinas, 29 km de Piracicaba, 25 km de Rio Claro, 20 km de Americana e 50 km de Mogi-Mirim (Prefeitura Municipal de Limeira, 2006).

O clima na cidade de Limeira consiste no tipo tropical de altitude, que apresenta como características principais um verão quente e úmido e um inverno frio e seco com uma temperatura anual média de 25 °C (Brandão, 2001). O índice de chuva médio anual foi de 1.375,6 mm na região entre os anos de 2000 a 2004. A área de estudo está locada geomorfologicamente na depressão periférica aonde a zona é pouco acidentada predominando colinas baixas, suaves e convexas (Almeida, 1964). As altitudes vão de 500 a 800 metros, onde o ponto mais alto é o Morro Azul com 831 metros (Redondano et al., 2000).

As principais atividades agrícolas e industriais da área estão apresentadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 Principais atividades agrícolas da cidade de Limeira IBGE (2002)

Lavoura	Área plantada	Quantidade produzida
Abacate	259 hectares	7,179 toneladas
Café	76 hectares	130 toneladas
Caqui	28 hectares	638 toneladas
Laranja	17,187 hectares	269,280 toneladas
Limão	130 hectares	2,121 toneladas
Manga	10 hectares	50 toneladas
Tangerina	3,128 hectares	63,811 toneladas

Tabela 2.2 Principais atividades econômicas da cidade de Limeira com base no IBGE (2001).

Ramo de Atividade	Número de empresas no setor
Agricultura, pecuária, silvicultura e exploração florestal	37 empresas
Pesca	1 empresa
Indústrias Extrativas	10 empresas
Indústria de Transformação	1266 empresas
Produção e distribuição de eletricidade, gás e água	3 empresas
Construção	170 empresas
Comércio, reparação de veículos automotores, objetos pessoais e domésticos	4,088 empresas
Alojamento e alimentação	605 empresas
Transporte, armazenagem e comunicações	238 empresas
Intermediação financeira	73 empresas
Atividades imobiliárias, aluguéis e serviços prestados às empresas	779 empresas
Administração pública, defesa e seguridade social	6 empresas
Educação	106 empresas
Saúde e serviços sociais	114 empresas
Outros serviços coletivos, sociais e pessoais	405 empresas

A rede hidrográfica do município é composta pelas bacias do córrego da Geada, formada pelo Águas da Serra e pelo Graminha; o ribeirão Lagoa Nova e o ribeirão Tatu conforme indica a Tabela 2.3. Todos apresentam problemas de poluição decorrentes da emissão de esgoto urbano. Problema esse que está sendo solucionado pela concessionária Águas de Limeira S/A, mediante a implantação de Estações de Tratamento de Esgoto e rede de emissários (Brasil, 2004).

Tabela 2.3 Dimensões das bacias de redes de drenagem do município de Limeira em Brasil 2004

Bacias	Área (Km ²)	Rede Hidrográfica (Km)
Córrego da Geada	114,34	98,70
Córrego Lagoa Nova	29,85	16,75
Ribeirão Tatu	198,13	184,00
Ribeirão Pinhal	306,79	257,40

A bacia do ribeirão Tatu cobre 75% da área urbana de Limeira, nasce na zona rural de Cordeirópolis, atravessa a cidade de Limeira e deságua no rio Piracicaba e a sua bacia como um todo apresenta 198,13 Km² e uma extensão de 184 Km (Secretaria do Meio Ambiente, 1994). Possui inúmeros problemas como a falta de tratamento de esgotos, poluição urbana e industrial, além da ausência quase total de matas ciliares (Redondano et al., 2000). A Figura 2.1 apresenta o ribeirão Tatu cruzando a área central da cidade de Limeira.



Fonte: Mario Roberto dos Santos

Figura 2.1: Vista geral da área de estudo com destaque para a o ribeirão Tatu e a área central da cidade de Limeira

A Secretaria do Meio Ambiente (1994) em seu projeto de reenquadramento dos corpos d'água da bacia do rio Piracicaba, estabelece que o ribeirão Tatu pertence à classe 04 previsto no decreto número 10.755 de 1987.

2.2 Contexto geológico da área de estudo

A área de estudo está inserida na Bacia do Paraná que faz parte da Plataforma Sul-Americana. No Brasil, a Bacia do Paraná ocupa a maior parte dos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina (região central e ocidental), além de partes das regiões sudeste de Minas Gerais, sul de Goiás, sudeste do Mato Grosso do Sul e extremo sul do Mato Grosso.

Na área de estudo afloram rochas intrusivas correlatas à Formação Serra Geral e rochas sedimentares do Permiano das Formações Corumbataí, Irati, Tatuí e Itararé conforme ilustrado na Figura 2.2, extraída da carta geológica de Campinas (Morais, 1999).

Segundo Pires (2001) o Grupo Itararé do Neocarbonífero se distingue das demais formações pela grande espessura do pacote sedimentar e heterogeneidade dos litotipos, ao contrário das outras unidades que são menos diversificadas. Está depositado sobre o embasamento cristalino pré-cambriano e limitado no topo pela Formação Tatuí apresentando bons aquíferos e bens de uso na construção civil como argila e areia (Rosada Junior, 2003). No Estado de São Paulo aflora numa faixa restrita, que se estende desde o vale do rio Itararé até as proximidades do Rio Mogi Guaçu, onde passa, lateralmente à Formação Aquidauana entre as localidades de Leme e Mogi Guaçu (Soares & Landim, 1973). Apresenta características e padrões de campo facilmente identificáveis, como litologia, cor, textura, granulometria, estrutura e conteúdo fossilífero. Constitui-se predominantemente por arenitos, diamictitos, siltitos, argilitos, ritmitos e folhelhos, subordinadamente possui camadas de carvão ou sedimentos carbonáticos em locais isolados. A sua espessura máxima é de 1.200 metros (Pires, 2001). Rosada Junior (2003) identificou por meio do estudo de faixas aflorantes no estado de São Paulo que a evolução de três unidades que compõem o Grupo Itararé. A Formação Itu compreende ritmitos areno-argilosos (turbiditos) e siltitos/folhelhos localmente fossilíferos. A Formação Capivari é constituída por diamictitos, em parte associados a arenitos e conglomerados, por siltitos e arenitos muito finos, ou por arenitos finos a grossos, de origem fluvio-glacial, deltáica e fluvial. A Formação Tietê evolui de deposição fluvial para deltaica e glacial e finalmente para glaciomarinha. Ainda segundo Rosada

Junior (2003) os principais reservatórios do Grupo Itararé são de origem turbidítica, deltaica e fluvial representadas por ritmitos–arenosos, arenitos com estratificação e com estratificação cruzada.

Para Gimenez (1996) e Gimenez et.al (1998) a Formação Tatuí do Eopermiano representa o registro da sedimentação pós-glacial na porção nordeste da Bacia do Paraná, como parte da seqüência sedimentar do Grupo Tubarão. Litologicamente a Formação Tatuí é constituída por uma sedimentação uniforme composta em maioria por clastos finos, principalmente siltitos, e subordinadamente arenitos, calcários, folhelhos e cherts. Soares (1972) definiu a ocorrência de dois membros, o membro inferior e o superior. Para Petri (1964) a Formação Tatuí apresenta-se pouco espessa em superfície, sendo a espessura máxima da ordem de 130 metros no Sul de São Paulo, diminuindo para o nordeste e norte.

A Formação Irati do Neopermiano pertencente ao Grupo Passa Dois e é dividida em membros Taquaral e Assistência, cuja passagem é gradual. O Membro Taquaral é de composição pelítica constituída por argilitos, folhelhos de cor cinza claro a escuro e siltitos. Sobreposto ao anterior, o Membro Assistência que apresenta litologia mais variada, destaca-se pela presença de calcários e folhelhos pirobetuminosos. Quanto à espessura, no estado de São Paulo não ultrapassa 50 metros. (Schneider et al., 1974).

A parte inferior da Formação Corumbataí do Neopermiano é composta por siltitos, argilitos, e folhelhos roxo-acizentados, podendo apresentar cimentação calcária e semelhante a Formação Irati, totalizando em espessura cerca de 130 metros no estado de São Paulo. As cores vermelhas e arroxeadas são predominantes na porção média da formação. Apresenta estruturas sedimentares como estratificações plano-paralelas, cruzadas de baixo ângulo, flaser, ritmicidade e marcas onduladas. Trata-se de um importante depósito de argilas utilizados por indústrias cerâmicas presentes em grande número na região que abrange a área de estudo.(Schneider et al., 1974).

A Formação Serra Geral do Eocretáceo, é o resultado de um evento vulcânico de natureza fissural que inundou cerca de 75% da bacia segundo Marques & Ernesto (2004). Segundo Nardy et al. (2002) a Formação Serra Geral é composta por rochas basálticas toleíticas e andesi-basaltos toleiticos, com coloração cinza escura a negra, maciços ou vesiculares, subfaneríticos de granulação média. Ocorrem em quase toda a extensão da Bacia do Paraná. Na área de estudo afloram rochas intrusivas que, segundo Zalán et al. (1985), tratam-se de sills (ou soleiras), encaixadas nos sedimentos paleozóicos.

VAL AQUI VAI A FIGURA 2.2 DEIXEI ESTA PAGINA PARA A FIGURA

2.3 Valores Guias utilizados no monitoramento de água e sedimento

A Portaria Minter GM 13 de 1976 inicialmente regulamentou a classificação dos corpos d'água superficiais, com os respectivos padrões de qualidades também para emissões de efluentes.

No Estado de São Paulo, o Decreto 8469 de 1976 dispõe sobre padrões de qualidade dos corpos d'água interiores no estado de São Paulo. A classificação se dá através de usos preponderantes sendo mais nobre a Classe 1 e menos nobre a Classe 4. Também são fixados os padrões de qualidade para emissão de efluentes sendo que sua divisão se dá através do lançamento em corpos d'água ou rede de esgoto.

Em 2005 a Resolução nº20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foi substituída pela Resolução 357, a qual estabelece nova classificação para as águas doces bem como para as águas salobras e salinas do Território Nacional. São nove classes definidas de acordo com os usos preponderantes a que as águas se destinam.

As águas doces são classificadas em 5 classes:

❖ Classe especial -águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

❖ Classe 1 – águas destinadas:

- a) ao abastecimento após tratamento simplificado;
- b) à proteção das vidas aquáticas;
- c) à recreação do contato primário;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rente ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

❖ Classe 2 – águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação do contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;

e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

❖ Classe 3- águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) a dessedentação de animais;
- d) aos usos menos exigentes.

❖ Classe 4- águas destinadas:

- a) navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação do contato secundário

Para cada classe a Resolução CONAMA 357 estabelece parâmetros específicos e valores máximos permitidos a serem respeitados dependendo do uso a ser aplicado.

O órgão fiscalizador da qualidade das águas na bacia do ribeirão Tatu é a Companhia de Saneamento de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), a qual realiza coletas anuais e análises das águas da referida bacia. De acordo com o relatório anual divulgado pela companhia, dentre os inúmeros parâmetros analisados na bacia do Rio Piracicaba, os metais pesados presentes, em parte, é atribuído ao seu afluente ribeirão Tatu (CETESB 2004). Já o CONAMA 357/2005 estabelece as condições ideais para uma água superficial e de boa qualidade, não prevê o monitoramento de metais e nem de hidrocarbonetos para rios classe 04 como o ribeirão Tatu. Para tanto alguns valores deste trabalho foram comparados aos rios classe 02.

No Brasil não existem ainda valores de referência para a concentração de contaminantes em sedimentos aquáticos. O CONAMA, por meio da Resolução 344/2004, classifica os sedimentos em níveis conforme a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Valores de referência do CONAMA 344.

Metais ***	Água Doce (mg.kg)		Água Salina (mg.kg)	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Cromo	37,3*	90**	81	370
Cobre	35,7*	197**	34	270
Níquel	18*	35,9**	20,9	51,6
Zinco	123*	315**	150	410

*TEL

** PEL

*** apenas os metais relevantes ao estudo

A legislação CONAMA 344 foi baseada no protocolo canadense da qualidade dos sedimentos tendo em vista a proteção das vidas aquáticas. Os valores canadenses foram obtidos a partir de um banco de dados de efeitos biológicos para sedimentos com base em informações químicas e toxicológicas disponíveis na América do Norte. Três valores limites foram derivados para definir as faixas de concentração química, aquelas que raramente, ocasionalmente e freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos. Os dois valores canadenses federais são TEL (Thereshold Efect Level) e PEL (Probable Efect Level) para cada elemento presente na lista. Os valores de TEL para cada composto correspondem à média geométrica das mais baixas concentrações onde pode se observar algum efeito adverso (corresponde a 15% do conjunto de valores nos quais foram observados efeitos negativos à biota) e 50% dos valores de concentração que não apresentaram efeitos negativos à biota. Os valores de PEL referem-se à média geométrica entre 50% dos valores onde foram observados efeitos na biota e 85% dos valores de concentração que não apresentaram efeito negativo para a biota. Os valores encontrados abaixo do respectivo TEL não são considerados como nocivos à comunidade aquática. Os valores acima do PEL freqüentemente ou sempre estão associados a efeitos negativos para a biota (CCME, 1995; Ribeiro, 2006).

2.4. Contaminação de águas e sedimentos por metais pesados e a bacia do rio Piracicaba

Inadequadamente chamados de metais pesados ou metais traços, esses elementos constituem parte integrante do ambiente e da matéria viva, ocorrendo naturalmente em pequenas concentrações, na ordem de partes por bilhão a partes por milhão. Entre estes, zinco, ferro,

manganês, cobre, cobalto e molibdênio são alguns que se destacam por serem essenciais ao organismo ainda que em quantidades mínimas, pois participam do processo fisiológico como a respiração. Outros elementos traços como o mercúrio, chumbo e cádmio, não têm função biológica conhecida e geralmente seus efeitos sobre a biota são deletérios. Mesmo os que possuem função biológica, quando em concentrações mais elevadas podem causar toxicidade aos organismos (Esteves 1998 *apud* Buratinni & Brandelli 2006).

Os rios Jaguari, Atibaia e Piracicaba recebem efluentes de diversas fontes vindas de atividades industriais (química, destilaria, extração, abacate, têxtil, olaria, papel e celulose, plástico, cimento, curtume, metalúrgica, material elétrico, alimentícia, sucroalcooleira, petroquímica e gráfica) (Projeto Piracena, 1999). A bacia do Piracicaba recebe efluentes domésticos provenientes de 61 municípios, dos quais apenas 13 recebem algum tipo de tratamento, sendo que as cargas orgânicas remanescentes desses efluentes domésticos são estimadas em 118 tonDBO5/dia (Comite PCJ, 2000).

Segundo CETESB (2006), em grande extensão do rio Piracicaba encontram-se valores médios de oxigênio dissolvido bastante reduzidos. O índice de qualidade de água para a proteção da vida aquática (IVA) confirma o estado de comprometimento da proteção da vida aquática, uma vez que as médias anuais oscilaram entre as classificações Ruim e Péssima. A CETESB (2006) identificou os trechos do Piracicaba onde os níveis de degradação são mais significativos correspondem ao:

- ❖ Ribeirão do Quilombo, com uma taxa de DBO média de 21,5 mg/L, influenciada pelos lançamentos dos efluentes domésticos dos municípios de Campinas, Hortolândia, Sumaré e Nova Odessa;
- ❖ Ribeirão Tatu, com uma DBO média de 64,4 mg/L influenciada pelo município de Limeira;
- ❖ Ribeirão dos Toledos, com uma DBO média de 27,8 mg/L, influenciada pelo município de Santa Bárbara D'Oeste.

Estudos recentes na Bacia do Piracicaba mostraram que o maior impacto na bacia do rio Piracicaba tem sido causado pelo despejo de esgoto doméstico (Krusche et al., 1997; Martinelli et al. 1999; Ballester et al., 1999).

Falótico (2001) pesquisou a distribuição de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn na água, materiais particulados em suspensão e sedimento de fundo do rio Piracicaba. As estações da

região central apresentaram maiores concentrações de metais em água, principalmente o Cr na fase dissolvida em relação particulada. No sedimento de fundo as maiores concentrações de Zn, Cu, Cr e Hg ocorreram na estação próxima ao pólo petroquímico de Paulínia, concluindo que esta seja uma possível fonte responsável pelo aporte desses elementos neste compartimento.

Tomazelli (2003) encontrou concentrações de Cd acumuladas em bivalves, apesar de não ter ocorrido em altas concentrações no sedimento e na água. No entanto, as concentrações deste metal em material particulado em suspensão foram relativamente altas.

Fonseca (1997) encontrou índices acima do permissível para cádmio, chumbo e manganês nas captações de Limeira, revelando assim o comprometimento destes locais com metais em níveis capazes de provocar danos à biota aquática.

2.5. Contaminação de águas e sedimentos por Hidrocarbonetos de petróleo

A preocupação com eventos de contaminação ambiental por compostos derivados de petróleo é devida à inclusão de compostos tóxicos e solúveis em água como os hidrocarbonetos monoaromáticos, que são, o benzeno, o tolueno e o xileno. Estas substâncias têm alto potencial poluidor, elevada toxicidade e todos são depressores do sistema nervoso central (Corseuil & Alvarez, 1996).

Os hidrocarbonetos de petróleo são agrupados em quatro classes principais, baseadas na composição molecular (Kolesnikova, 2006).

1. Aromáticos: hidrocarbonetos de cadeia benzênica. Estão presentes em todos os tipos de petróleo. São os de maior toxicidade e a biodegradação é lenta (processo natural onde os microorganismos se utilizam, no caso, de hidrocarbonetos de petróleo como fonte de alimento, transformando-os em subprodutos que serão degradados a carbono e água) e está associada a efeitos crônicos e carcinogênicos. Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são denominados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, também classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP). Constituem os principais produtos de combustão incompleta da matéria orgânica, sendo potencialmente perigosos e amplamente distribuídos no meio ambiente.

2. Alcanos (parafinas ou alifáticos saturados): hidrocarbonetos de cadeias normais e ramificadas. Compreendem a maior da maioria dos petróleos. São incolores, relativamente inodoros e pouco reativos. A toxicidade geralmente é baixa e são facilmente biodegradados.

3. Alcenos (olifeínas): hidrocarbonetos de cadeia aberta, similar aos alcanos, diferindo pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono. Geralmente são ausentes ou aparecem em pequena quantidade no petróleo, mas são abundantes em produtos de refino como a gasolina.

4. Cicloalcanos (naftas): hidrocarbonetos de cadeias fechadas (cíclicas) e saturadas. Compreende a segunda maior fração da maioria dos petróleos.

Um importante grupo de compostos aromáticos, usualmente chamados de BTXE, são compostos que possuem o anel de benzeno com seis carbonos e seis átomos de hidrogênio. Eles ocorrem na gasolina. Devido a sua alta solubilidade em água, eles apresentam um grande risco principalmente para consumo de águas contaminadas. Já os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contêm dois ou mais anéis de benzeno juntos e são compostos por estruturas planares de átomos de carbono (Hounslow, 1995).

A gasolina é geralmente representada em avaliações ambientais pelos hidrocarbonetos aromáticos denominados BTXE (benzeno, tolueno, etilbenzeno exileno), característicos das faixas C6 a C8. Para o diesel, analogia semelhante se faz em relação aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sendo considerados como principais compostos o antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1.2.3)pireno, criseno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno e naftaleno (Koleniskova, 2006).

O fator de persistência é baseado no tempo em que um produto permanece em determinado meio. A persistência é definida como a quantidade de produto que permanece no solo, sedimento e água após um derrame. São classificados como não persistentes os produtos refinados de petróleo que tendem a evaporar e dissipar rápida e naturalmente e que raramente requerem limpeza (ITOPF, 1999). Apenas impactos de curta duração são esperados como consequência de derrames destes produtos formados por uma mistura de peso leve (Koleniskova, 2006).

Persistentes são aqueles derivados de petróleo que tendem a se dissipar mais vagarosamente (CETESB, 2004). Uma mistura de componentes de peso leve, intermediário e pesado foram tais produtos.

Locatelli (2006), tentou estabelecer um diagnóstico da contaminação do Rio Atibaia em sedimentos e sólidos em suspensão para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Tratamentos estatísticos desenvolvidos pela EPA mostraram que não é possível estabelecer que os HPAs presentes na bacia são oriundos da refinaria da REPLAN, pois os resultados mostraram um alto background em toda a extensão da bacia. Uma hipótese levantada neste trabalho é que os grandes responsáveis pela presença destes compostos na realidade é a grande quantidade de esgoto in natura neste corpo d'água.

Não existem trabalhos que reportem a variação sazonal e temporal de HPAs e BTXE na bacia do ribeirão Tatu, tampouco estudos detalhados foram realizados na bacia do rio Piracicaba.

2.6 Ecotoxicologia aquática

Uma importante ferramenta para o monitoramento da qualidade ambiental associada a análises químicas dos compartimentos de uma bacia hidrográfica são os estudos ecotoxicológicos, auxiliando o entendimento das relações entre poluição e suas conseqüências biológicas (Meletti, 1997). Os resíduos liberados no ambiente ou remanescentes de efluentes, no decorrer do tempo, transferidos aos alimentos e ao homem, levando a casos crônicos, mal definidos ou extremamente graves (Rüegg et al., 1991). O teste de toxicidade para o estudo dos efeitos dos agentes tóxicos sobre organismos aquáticos está fundamentado no princípio de que a resposta dos organismos vivos depende da dose do tóxico a que foram submetidos (Jardim, 2004).

No ambiente aquático, devido a fatores de diluição, os organismos estão expostos a níveis subletais dos poluentes, a menos que estejam em locais cujas concentrações possam causar efeitos agudos. Esta exposição do agente químico, em níveis subletais, pode não levar a morte do organismo, mas pode causar distúrbios fisiológicos e/ou comportamentais em longo prazo. Estes efeitos não são detectados em testes de toxicidade aguda, sendo necessário o uso do teste de toxicidade crônica, a qual permite avaliar os efeitos mais sutis aos organismos expostos (Aragão & Araújo, 1996).

O ensaio de toxicidade aguda pode ser definido como aquele que avalia os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, em curto período de tempo (Birgue et al., 1985). Usualmente os critérios de avaliação são a mortalidade e

imobilidade dos organismos teste (vanLeeuwen, 1988). Segundo Aragão & Araújo (1996), efeitos tóxicos agudos são indicados no caso de 50% ou mais dos organismos apresentarem letalidade em uma exposição de 48 horas em uma determinada concentração a ser observada no teste, correspondente a CE ou CL 50 (concentração efetiva ou concentração letal mediana).

A toxicidade crônica é estimada de acordo com os efeitos de uma substância na reprodução, no crescimento e/ou na sobrevivência de uma espécie por um período prolongado de tempo. Com este tipo de teste estima-se a maior concentração que não acusa efeitos aos organismos testes (CENO) e a menor concentração que causa efeito estatisticamente significativo nos organismos-teste (CEO) (Aragão & Araújo, 1996).

Fonseca (1997), desenvolveu um estudo na Bacia do Piracicaba buscando detectar toxicidade aguda em águas de diferentes locais de captação. Não foram detectadas a toxicidade aguda para os organismos *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii*. No entanto, foi detectada a toxicidade crônica quando considerados o crescimento do corpo, o crescimento populacional, a fecundidade, a sobrevivência e a longevidade. O número de incidência também revela que as amostras de água coletadas na captação de Santa Bárbara, seguidas por Piracicaba, Limeira, Americana e por último Campinas e Sumaré. Ainda segundo Fonseca (1997), os dados de toxicidade crônica indicaram possíveis locais de contaminação por substâncias tóxicas que não foram identificados nos testes agudos.

Jardim (2004), realizou ensaios de toxicidade aguda em águas e sedimentos na Bacia do Rio Corumbataí, importante afluente do Rio Piracicaba. A conclusão do trabalho indica índices de toxicidade aguda e crônica para as matrizes água e sedimento na área de estudo.

Marrara et al. (2006) realizaram ensaios ecotoxicológicos nas águas do ribeirão Tatu em quatro pontos durante os meses de março a agosto de 2005 com os bioindicadores *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia similis*. Os resultados indicaram um aumento dos índices de toxicidade nas estações de amostragens mais próximas da área urbana.

3. OBJETIVOS

A presente pesquisa foi concebida para avaliar a qualidade da água superficial e de sedimentos da sub-bacia do ribeirão Tatu, em especial na zona urbana do município de Limeira, com ênfase nos seguintes aspectos:

- ❖ quantificar a ocorrência e a distribuição espacial de metais pesados e em água superficial e sedimentos de fundo;
- ❖ determinar os níveis de toxicidade aguda e crônica da água por meio de testes ecotoxicológicos e determinar a concentração de hidrocarbonetos;
- ❖ verificar a existência de correlação entre os resultados encontrados e a provável contaminação industrial oriunda de despejos de efluentes galvanoplásticos ou outros;
- ❖ comparar os impactos eventualmente provocados pela contaminação industrial com a contaminação por esgotos domésticos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Trabalho de campo e coletas

As amostras de sedimento de corrente foram coletadas em três ocasiões, 25/09/2004, 17/04/2005 correspondendo às estações seca e chuvosa e 09/07/2006. As amostras de água foram coletadas nos dias 25/09/2004, 17/04/2005, 26/03/2006 e 09/07/2006. Os pontos de amostragem foram selecionados tendo em vista a facilidade de acesso e a localização das cidades de Cordeirópolis e Limeira. Também foram incluídos pontos no rio Piracicaba à montante e à jusante da foz do ribeirão Tatu. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram estações de amostragem no ribeirão Tatu e no rio Piracicaba respectivamente. Na tabela 4.1 são apresentadas as coordenadas geográficas e a descrição dos pontos de amostragens.

Tabela 4.1 Coordenadas UTM e identificação dos pontos de amostragem

Ponto de Amostragem	Latitude	Longitude
SM-01: Nascente do ribeirão Tatu	246360	5117377
SM-02: Ponto controle abaixo da nascente	246368	516151
SM-03: Lago da CECAFI – Cordeirópolis montante.	247817	511111
SM-04: Rodovia Washington Luís – Cordeirópolis jusante.	247817	511110
SM-05: Anel Viário – Limeira montante.	252350	505071
SM-06: Limeira jusante.	255069	500084
SM-07: Bairro do Tatu.	258262	492133
SM-08: Rio Piracicaba à montante de Limeira	258262	492133
SM-09: Rio Piracicaba à jusante da foz do Tatu.	257252	489934

Durante a amostragem, os parâmetros físico-químicos de qualidade da água foram analisados *in situ* com um amostrador do tipo Horiba U22. As variáveis analisadas foram: pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura, turbidez, potencial redox e sólidos dissolvidos totais.



Figura 4.1: Estações de amostragem de água e sedimento da nascente do ribeirão Tatu (SM-01) e após cidade de Limeira (SM-07).



Figura 4.2: Estações de amostragem de água no rio Piracicaba a montante (SM-08) e a jusante de Limeira (SM-09).

4.2 Delineamento experimental

A obtenção de resultados analíticos confiáveis está diretamente relacionada aos cuidados obtidos durante a amostragem. A integridade das amostras depende das condições climáticas no dia da coleta, da frascaria utilizada, da preservação, do transporte das amostras e do tempo entre a amostragem e análise propriamente dita. Procedimentos como a refrigeração a 4°C retarda a atividade físico-química das amostras. A preservação química para determinadas análises é fundamental para manutenção da estabilidade dos parâmetros químicos de interesse das amostras coletadas (Lemes, 2001).

As coletas neste trabalho foram realizadas em acordo com as recomendações estabelecidas no guia de coletas da CETESB (1987), da NBR 9898 (1990), NBR 12713 (2004), NBR 13373 (1995), do *Standard Methods* (1985) além de recomendações da agência norte americana USEPA. Com base nessas normas e referências foram selecionados os tipos de frascos, preservação e tempo de análise para cada parâmetro específico.

As amostras de água superficial foram coletadas com luvas cirúrgicas descartáveis com o auxílio de um balde de plástico para metais e aço-inox para orgânicos em subsuperfície (aproximadamente 10 cm) mergulhando a boca do amostrador contra a corrente no líquido a ser amostrado. A Tabela 4.2 apresenta os frascos e preservações utilizadas para as coletas de água neste trabalho.

Tabela 4.2: Materiais utilizados na amostragem de águas e condição de preservação

Parâmetros químicos	Frascos utilizados	Preservação	Observação importante
Alcalinidade	Plástico de 500 mL	Refrigeração 4±2°C	Sem espaço aéreo no frasco. Análise imediata ou no mesmo dia
Ânions	Vidro âmbar de 1L	Refrigeração 4±2°C	Amostras filtradas em campo em membranas de 0,45 µm
BTXE	Vial	Refrigeração 4±2°C	Sem espaço aéreo (bolhas) no vidro
Cátions	Plástico tipo centrífuga de 50 mL	HNO ₃ 1:1 ph<2 e refrigeração 4±2°C	Amostras filtradas em campo em membranas de 0,45 µm
Coliformes fecais	Bag-nasco	Tiosulfato	Análise até 24 horas após a coleta
Demanda bioquímica de oxigênio	Vidro âmbar 1L	Refrigeração 4±2°C	Análise até 24 horas após a coleta
Demanda química de oxigênio	Plástico de 500 mL	H ₂ SO ₄ e refrigeração 4±2°C	Análise até 24 horas após a coleta
Índice de Fenóis	Vidro âmbar 1L	H ₂ SO ₄ e refrigeração 4±2°C	-
Surfactantes	Plástico de 500 mL	Refrigeração 4±2°C	-
PAH	Vidro âmbar 1 L	Refrigeração 4±2°C	-
Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Frascos plásticos (2 L)	Refrigeração 4±2°C por 24 horas	Sem espaço aéreo (bolhas) no frasco
Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	Frascos plásticos (1 L)	Refrigeração 4±2°C por 24 horas	Sem espaço aéreo (bolhas) no frasco

Para a coleta de sedimento foram escolhidas áreas de remanso do rio, quando possível, buscando locais de maior concentração de materiais finos. As amostras de sedimento foram acondicionadas em potes plásticos para as análises de inorgânicos e potes de vidro cheios até a boca para a análise de orgânicos.

A análise em frações finas, especialmente na determinação de metais realça sua concentração, pois partículas menores apresentam maior área para adsorção de contaminantes (Droppo & Jaskot, 1995). Autores como Droppo & Jaskot (1995) e Liu et al. (1999) recomendam a análise de sedimentos em frações menores que <63µm para a determinação de metais. Desta

forma, as amostras das duas primeiras campanhas foram secas à temperatura ambiente e desagregadas em bandejas plásticas. Elas foram peneiradas nas frações <177 μ m e <63 μ m (areia e argila). A fração <177 μ m foi homogeneizada e uma fração separada após quarteamento. A fração separada <177 μ m foi moída em moinho com potes de ágata.

As análises de sedimentos por FRX foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. As amostras de água para todos os parâmetros e as análises de sedimento para a determinação de orgânicos foram enviadas ao laboratório privado Bioagri Ambiental.

4.3. Análises de Águas

Determinação de cátions

A determinação de cátions foi realizada em todas as campanhas de amostragem de água e em todas as estações de coleta. A técnica utilizada foi Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado. Nesta técnica, o líquido é nebulizado e transferido até um plasma de argônio onde os metais são excitados e emitem radiações características. O comprimento de onda da radiação é usado para identificar o elemento e o tamanho do pico é proporcional à concentração do metal. As análises foram baseadas nos métodos SMEWW 3120 B e no EPA 6010 B. Para este trabalho os principais elementos de interesse foram Al, Sb, As, Ba, Be, Bo, Cd, Cr, Ca, Co, Cu, Pb, Fe, Mg, Mn, Ni, K, Ag, Na, Tl, V e Zn. As amostras foram filtradas em campo em uma membrana de 0,45 μ m e dopadas com ítrio antes do início das análises com concentração de 0,100 mg Y/L. A recuperação aceita encontra-se na faixa de 70 a 130 %. Outro controle de qualidade adicional foi a análise de uma amostra de branco de laboratório.

Determinação de ânions

A determinação de ânions foi realizada em todas as campanhas de amostragem de água em todas as estações de coleta. Foram analisadas por cromatografia iônica, utilizando-se a metodologia de referência EPA 300.1 e EPA 9056. Os principais ânions investigados foram Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄⁻ e SO₄⁻. Para a preparação das amostras verificou-se se a condutividade

evitando-se as medidas a obtenção de valores fora da faixa de calibração. Foi certificado que as amostras foram dopadas com um composto de concentração conhecida (10µL para 10mL de amostra). Antes da injeção da amostra no equipamento, a mesma foi filtrada em membrana de 0,22µm.

Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio

A análise da DBO foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006 visando complementar a pesquisa e identificar possíveis marcadores de contaminação doméstica na área de estudo. A DBO_{5,20} de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. A DBO_{5,20} é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumida durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20°C é frequentemente usado e referido como DBO_{5,20}. O método 5210 A do Standard Methods foi utilizado como referência.

Para a análise foi transferido diretamente o volume desejado de amostra para os frascos de capacidade conhecida. Foi adicionada uma determinada quantidade de semente em cada frasco de DBO (branco, diluições das amostras e padrão). Os frascos foram preenchidos com a água de diluição previamente aerada. Foi determinado com eletrodo de OD o oxigênio dissolvido inicial nos frascos (branco, amostra e padrão) e repostado o volume deslocado com água de diluição. As bolhas de dentro dos frascos foram retiradas. Para evitar a evaporação de água, durante a incubação, a boca dos frascos foi coberta com uma folha de alumínio. As amostras foram incubadas por 5 dias a 20 °C. As leituras do oxigênio dissolvido inicial das amostras, branco e padrão foram feitas imediatamente ou de forma que não excedeu 30 minutos após a diluição. Após 5 dias de incubação, foi feita a leitura do oxigênio dissolvido final.

Determinação da Demanda Química de Oxigênio

A análise da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006 visando complementar a pesquisa e identificar possíveis marcadores de contaminação doméstica e industrial na área de estudo. A DQO é a

quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO_{5,20}, sendo o teste realizado num prazo menor. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial. A metodologia utilizada como referência para a análise de DQO foi baseada no Standard Methods, Método 5220 D.

O reator de DQO deve ser pré-aquecido antes de se iniciar a digestão das amostras. As amostras foram agitadas vigorosamente e o volume necessário para a digestão retirado. Cada tubo de DQO deve conter uma quantidade determinada de solução digestora. Para a realização da digestão foi adicionado 2 mL da amostra homogeneizada. Os tubos de DQO foram rosqueados firmemente de maneira que não haja perda durante o aquecimento. O branco foi realizado com 2 mL de água deionizada para cada lote de amostras. A digestão do padrão foi realizada com 2 mL de solução de biftalato de potássio. Os tubos (Branco, amostras e padrões) foram colocados no bloco digestor e deixados em aquecimento por 2 horas. Após o tempo de digestão os tubos foram resfriados e a DQO medida utilizando o método espectrofotométrico.

Determinação de coliformes fecais

A análise de coliformes fecais foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006 visando complementar a pesquisa e identificar possíveis marcadores de contaminação doméstica na área de estudo. A metodologia utilizada como referência para a análise de coliformes foi baseada no Standard Methods 9223 A- Enzyme Substrate coliform Test. Coliformes totais são bactérias bastonetes, capazes de fermentar a lactose com produção de gás e aldeído que na presença da Enzima β -Galactosidase (ONPG) em 24 – 48 hrs á 35 - 37°C, libera um radical 0-nitrofenol de coloração amarelada. A maior parte das bactérias do grupo coliforme pertence aos gêneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* e *Klebsiella*. Os coliformes mais utilizados para detecção de contaminação humana são os coliformes fecais, pois são enterobactérias (presentes no organismo) diferentemente dos totais, que podem ser do ambiente (água). Desta forma é um parâmetro claramente indicativo de esgoto doméstico.

O coliforme fecal predominante é a *E. coli*, que constitui uma grande proporção da população bacteriana intestinal humana.

O kit (Colilert) utiliza um meio de cultura com dois substratos:

- B-D Galactopiranosídeo (ONPG): identifica e enumera os coliformes totais deixando este substrato amarelo.

- 4-metilumbeliferilBDglucoronídeo (MUG): identifica e enumera a E. coli = Única entre os coliformes que produz uma enzima que reage com o MUG e torna a amostra azul fluorescente na luz ultravioleta, confirmando a presença de coliformes fecais.

Os frascos de 100 mL foram abertos e todo o conteúdo do frasconete Colilert foi adicionado, o mesmo foi fechado e agitado até que todo o conteúdo fosse dissolvido. Os frascos foram incubados a $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24-28 horas.

As amostras que apresentaram coloração amarela indicaram que resultado foi positivo para coliformes totais. Em seguida o frasco foi exposto à luz UV, quando produziu fluorescência, o resultado foi positivo para *E.coli*.

Para a contagem dos coliformes totais presentes foi utilizada a cartela Quanti-tray, com 49 cubos maiores e 48 menores. Após 24 horas os números de cubos maiores e menores (amarelos) foram verificados e foi feita a intersecção na tabela índice do Quanti-tray determinando-se desta forma a contagem.

Para a contagem dos coliformes fecais a cartela foi exposta à luz UV e os cubos que apresentaram fluorescência indicaram resultado positivo, e da mesma forma a contagem foi feita.

Determinação analítica do índice de fenóis 96615936

A análise de índice de fenóis foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006, este resultado foi utilizado para o cálculo do índice de qualidade das águas de proteção das comunidades aquáticas. Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento da borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de componentes elétricos (plásticos) e as siderúrgicas, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais (CETESB, 2006). A metodologia utilizada como referência para a análise de fenóis foi baseada no Standard Methods, Método 5530 B. Neste método os fenóis destilados reagem com a 4 - amino - antipirina em $\text{pH} = 7,9 \pm 0,1$, na presença de ferricianeto de potássio, para formar um complexo colorido de amino antipirina. A destilação das amostras é feita com a transferência de 500 mL da amostra para balão de destilação, onde foi adicionado 0,5 mL de ácido sulfúrico para reduzir o pH a próximo de 4.

A destilação foi finalizada quando o processo de ebulição parou e na seqüência foi adicionado 50 mL de água destilada ou deionizada morna dentro do balão e destilado até volume final do destilado de 500 mL.

Em seguida, foi transferido 500 mL do destilado para um funil de separação de 500 mL, adicionado 10mL da solução tampão cloreto de amônio, 3,0 mL de solução de amino-antipirina e 3,0 mL de solução de ferricianeto de potássio e homogeneizado. Após 3 minutos, a amostra foi extraída com 25 mL de clorofórmio através da agitação do funil 10X. O extrato de clorofórmio foi filtrado em papel de filtro com sulfato de sódio anidro e recolhido em balão volumétrico de 25 mL. Foi medida as absorbâncias em espectrofotômetro a 460 nm contra um branco.

Determinação analítica de surfactantes

A análise de índice de surfactantes foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006 visando o cálculo do índice de proteção das comunidades aquáticas. De acordo com a metodologia analítica recomendada, detergentes ou surfactantes são definidos como compostos que reagem com o azul de metileno sob certas condições especificadas. Estes compostos são designados "substâncias ativas ao azul de metileno" (MBAS - Metilene Blue Active Substances) e suas concentrações são relativas ao sulfonato de alquil benzeno linear (LAS) que é utilizado como padrão na análise. Os esgotos sanitários possuem de 3 a 6 mg/L de detergentes. As indústrias de detergentes descarregam efluentes líquidos com cerca de 2000 mg/L do princípio ativo. Outras indústrias, incluindo as que processam peças metálicas, empregam detergentes especiais com a função de desengraxante, como é o caso do percloroetileno. (CETESB,2006).

A metodologia utilizada como referência para a análise de surfactantes foi baseada no Standard Methods, Método 2540 A. Em um funil de separação, foi colocado 100 mL de amostra, adicionado gotas de fenolftaleína e em seguida, gota a gota de solução de hidróxido de sódio ao funil até tornar a solução alcalina à fenolftaleína produzindo coloração rósea. A coloração rósea foi eliminada, adicionando gota a gota, solução de ácido sulfúrico. Foi adicionado clorofórmio e reagente azul de metileno. O funil foi agitado vigorosamente por 30 segundos tendo o cuidado de abrir a torneira do funil algumas vezes para alívio de pressão.

Uma vez separadas as fases, a amostra foi agitada lentamente mais uma vez e foi transferida a porção de clorofórmio para um segundo funil de separação. A extração foi repetida mais duas vezes, empregando clorofórmio e combinando todos os extratos no mesmo funil.

Aos extratos combinados foi adicionada solução lavadora de fosfatos e o funil agitado vigorosamente por 30 segundos. As fases foram separadas, o funil agitado mais uma vez e uma porção de clorofórmio transferida para um balão volumétrico de 100 mL passando o clorofórmio por lã de vidro previamente lavada com clorofórmio. A solução lavadora de fosfato foi extraída duas vezes com clorofórmio, juntando estes extratos ao balão volumétrico de 100 mL. O volume do balão foi completo com clorofórmio e homogeneizado.

As leituras dos padrões e amostras foram feitas em um Espectrofotômetro U V – Visível.

Determinação analítica de BTXE em água

A análise de índice de BTXE foi realizada em todas as estações de amostragem apenas na campanha de julho de 2006. Para análise destas amostras foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/MS), com sistema de injeção por Headspace. Este método aplica-se a determinação de compostos orgânicos voláteis, em amostras líquidas e sólidas e é baseada no EPA 8260. Pode ser usado para quantificar compostos orgânicos voláteis que tem ponto de ebulição abaixo de 200°C. A Cromatografia Gasosa (GC) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis e semivoláteis. A amostra devidamente preparada é vaporizada ao ser introduzida no injetor com alta temperatura e um fluxo de gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste faz com que os compostos passem pela coluna cromatográfica, onde ocorre a separação da mistura pela interação dos analitos com a fase estacionária e sua volatilidade. Os analitos eluídos na coluna capilar são introduzidos no espectrômetro de massa. A identificação de analitos alvo é realizada comparando seus espectros de massa com os espectros de padrões. A quantificação é realizada comparando a resposta de um íon principal relativo a um padrão externo usando uma curva de calibração de cinco pontos

A análise por headspace consiste em um processo de duas etapas. Primeiramente, a amostra é colocada em frasco de vidro, de modo que se forme um espaço vazio entre a superfície da amostra e a tampa, chamado “espaço aéreo” ou “headspace”, lacrando-o em seguida. As amostras foram retiradas da geladeira. Verificou-se se havia presença de bolhas no vial coletado. Não continha bolhas, uma etapa física extremamente importante, pois é um interferente da análise.

Posteriormente foi transferido 15 mL das amostras para os frascos de análise, previamente marcados neste volume. O frasco é então aquecido a uma temperatura constante até que o equilíbrio entre as duas fases (líquido-vapor) seja alcançado. Depois do equilíbrio, uma alíquota da fase gasosa (headspace) é introduzida no cromatógrafo.

Ecotoxicologia em microcrustáceos

Com o objetivo de identificar se a água do ribeirão Tatu apresenta efeitos tóxicos agudos e/ou crônicos e em quais concentrações, uma amostra da nascente do ribeirão e outra a jusante do pólo industrial foram submetidas aos ensaios de toxicidade nas coletas de 25/09/2004 e 09/07/2006. As metodologias de análise foram baseadas na ANBT NBR 13373 e ABNT NBR 12713.

Os microcrustáceos constituem um indicador muito útil do real estado de pureza da água. A escolha dos organismos aquáticos *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia similis* utilizados neste trabalho foram baseadas em alguns princípios básicos descritos por Domingues, D.F. & Bertolotti, E. (2006). O primeiro deles é a sensibilidade, a espécie deve ser bastante sensível a uma diversidade de agentes químicos, de forma constante resultando em análise precisa garantindo boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Além disso, espécies de pequeno porte e ciclo de vida não muito longo tornam-se ideais aos estudos ecotoxicológicos em laboratório. O outro princípio de escolha utilizado foi à estabilidade genética que possibilita lotes uniformes de organismos.

Os organismos testes não ultrapassaram 8 horas de idade para ensaios crônicos em *Ceriodaphnia dubia* e 24 horas de idade para ensaios agudos em *Daphnia similis*. Foram selecionadas cinco concentrações do agente tóxico, água do ribeirão, além do controle (água de diluição). Foi adicionado um volume conhecido do agente tóxico em um volume definido de água de diluição e as temperaturas das soluções testes mantidas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Para cada concentração, foram preparadas 04 réplicas para testes agudos e 10 réplicas para testes crônicos colocando 15 ml de solução teste em cada béquer de 30 ml. Para o teste agudo foram utilizados cinco organismos por béquer e para o teste crônico apenas um. Os frascos-teste foram mantidos em ambientes com temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, fotoperíodo de 16 horas de luz e 8 horas de escuridão. Os organismos foram alimentados diariamente com o mesmo tipo de alimento e com a mesma quantidade utilizada na manutenção da cultura.

Cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA)

Em 1997 a CETESB adotou um sistema de índice para avaliar a qualidade da água para o abastecimento público (IQA), adaptado pela National Sanitation Foundation, dos EUA, no qual nove parâmetros são utilizados para essa finalidade (oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, coliforme fecal, nitrato, fosfato, temperatura, turbidez e resíduos totais (Zagatto et. al 1999). Este índice não avalia a presença de substâncias tóxicas bem como a qualidade das águas para fins de proteção das vidas aquáticas. No entanto é um índice importante pois reflete a interferência por esgotos sanitários e outros materiais orgânicos, nutrientes e sólidos objeto deste trabalho apesar do ribeirão em estudo ser um classe 04. Para cada parâmetro foi atribuído um peso conforme a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Peso dos parâmetros utilizados para cálculo do IQA

Parâmetro	Peso-wi
Oxigênio dissolvido –OD%	0,17
Coliformes fecais (NMP/100 mL)	0,15
PH	0,12
DBO (mg/L)	0,10
Nitrato (mg/L)	0,10
Fosfato (mg/L)	0,10
Variação de temperatura (°C)	0,10
Turbidez (UNT)	0,08
Resíduos totais (mg/L)	0,08

O cálculo do IQA é feito pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondente aos parâmetros conforme a fórmula:

$$IQA = \prod_{i=0}^9 q_i^{w_i}$$

Onde:

IQA – índice de qualidade da água, um número de 0 a 100.

q_i = qualidade do parâmetro i obtido através da curva média específica de qualidade

W_i = peso atribuído ao parâmetro, em função de sua importância na qualidade, entre 0 a 1.

Os níveis de qualidade de água são atribuídos conforme os valores obtidos na fórmula acima. Os níveis estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Níveis de qualidade de água

Nível de Qualidade	Faixa
Excelente	$90 < IQA \leq 100$
Bom	$70 < IQA \leq 90$
Médio	$50 < IQA \leq 70$
Ruim	$25 < IQA \leq 50$
Muito Ruim	$0 < IQA \leq 25$

Cálculo do Índice de Parâmetros Mínimos para a Preservação da Vida Aquática (IPCMA)

Em 1995 foi apresentada uma proposta de um novo índice de qualidade de água (IPCMA) com o objetivo de estabelecer uma classificação de qualidade para a proteção das comunidades aquáticas. (Zagatto et al. 1999). Neste novo índice além das análises químicas convencionais, foi implementado o uso do teste de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, o qual pode detectar a presença, ausência, interações e biodisponibilidade de quaisquer substâncias em concentrações capazes de causar efeitos tóxicos sobre a reprodução e/ou sobrevivência de organismos. Assim, a análise química, parâmetros físico químicos e ecotoxicológicos permitem a determinação de um índice que mostre a qualidade de águas com vista a Proteção de Comunidades Aquáticas (Zagatto et al. 1999).

Para o cálculo do IPCMA são considerados dois grupos de parâmetros: substâncias tóxicas (cobre, zinco, chumbo, cromo, mercúrio, níquel, cádmio, surfactantes e fenol) e parâmetros essenciais (análise de oxigênio dissolvido, pH e toxicidade).

Para cada parâmetro são estabelecidas três ponderações numéricas: 1, 2 e 3 baseadas na legislação brasileira, na americana e na francesa, as quais estabelecem limites máximos permissíveis para estas substâncias. A ponderação 1 significa que a água possui características necessárias para manter a sobrevivência e reprodução dos organismos aquáticos. Já a ponderação 2 indica condições de sobrevivência dos organismos, mas reprodução afetada. A ponderação 3 indica comprometimento na sobrevivência dos organismos. O IPCMA é calculado de acordo por meio da equação (Zagatto et al. 1999):

$$\text{IPCA} = \text{PE} \times \text{ST}$$

onde:

PE= Valor da maior ponderação do grupo dos parâmetros essenciais

ST= Valor médio dos três maiores ponderadores do grupo de substâncias tóxicas.

A Tabela 4.5 apresenta os diferentes níveis de qualidade da água de acordo com o resultado obtido no cálculo.

Tabela 4.5: Níveis de qualidade de água

IPCMA	Classificação da água
1	Boa
2	Regular
3 e 4	Ruim
>6	Péssima

4.4. Análises de Sedimentos

Os sedimentos foram coletados em três campanhas distintas. Na campanha de setembro 2004 e em abril 2005, foram coletadas 05 amostras ao longo do rio (SM-01, SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07) em cada etapa buscando caracterizar as estações de seca e de cheia.

As análises químicas de sedimentos em ambas frações granulométricas foram realizadas para 10 óxidos maiores (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅) e 21 elementos traço (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn e Zr) por Fluorescência de Raios-X, em pastilhas prensadas, em um espectrômetro Philips, PW 2404. A exatidão do método foi assegurada por meio da análise simultânea dos materiais de referência internacionais GSD-9, GSD-12 e GSS-9.

Na terceira campanha em julho de 2006, os sedimentos das estações SM-01, SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07 foram amostrados para a caracterização dos compostos orgânicos benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzenos (BTXE) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) pela técnica de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS).

Para análise de sedimento o método aplicado à determinação dos BTXE em amostras de solo é baseado no Standard Methods 6410 B e no EPA 8260 B. De cada amostra de sedimento refrigerada foi pesada uma alíquota de 2 gramas e inserida em frasco de 22 mL. Com uma microseringa é adicionado 20 µL dos compostos surrogates. Com o auxílio de uma pipeta foi adicionado 15 mL de água mineral. O frasco lacrado foi inserido no autosampler de equipamento e o procedimento de análise foi o mesmo descrito para as análises de água.

Para análise de sedimento o método aplicado à determinação dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos por GC/MS em amostras de solo é baseado no Standard Methods 6410 B e no EPA 8270 C, e consiste na separação dos compostos por um solvente orgânico e identificados por cromatografia a gás. O método envolve extração sólido-líquido, identificação e quantificação dos compostos.

Pesa-se 20 g de solo em um vial de 40 ml. Adiciona-se 3 pérolas de vidro, adiciona-se 40 µL de ST 1 e completa-se o vial com diclorometano. Coloca-se no agitador de Wagner por 25 minutos. Filtra-se usando funil de filtração com papel de filtro e sulfato de sódio num balão de rotaevaporador de 250 mL. Completa-se novamente o vial com diclorometano e coloca-se no agitador por 25 minutos. Filtra-se no mesmo funil de filtração, juntando com o primeiro extrato e concentra-se no rotaevaporador até ± 2 ml. Transfere-se para um tubo graduado e concentra-se para 1 ml com gás inerte. O mesmo procedimento da análise de água é aplicado para as amostras de solo.

No laboratório de Raios X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará e da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, foram realizadas as análises por DRX

nas amostras de sedimentos na fração <63 µm para as amostras SM-01, SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07 da campanha de abril de 2005.

4.5 Controle de qualidade das análises de BTXE em água e solo.

Para assegurar a qualidade das análises os seguintes procedimentos foram adotados:

❖ Análise do branco de método:

Para o lote de amostras de água analisadas foi também analisada uma amostra de branco do método, que sofrem o mesmo processo de extração das amostras analisadas. Consiste em uma concentração conhecida de água com adição dos compostos de monitoramento do sistema *surrogates* a uma concentração conhecida. Um branco aceitável deve estar isento de qualquer composto alvo, ou no mínimo em concentrações abaixo do Limite de Quantificação.

❖ Verificação dos compostos surrogates:

Todas as amostras adicionadas 20 µg/L de surrogates para amostras líquidas e 100 µg/kg para as sólidas. Foi realizada uma checagem se os compostos estavam dentro da faixa limite do método.

Obtida de acordo com a equação 1 e resultados expressos na Tabela 4.6.

$$\% \text{ recuperação} = \frac{Q_d \times 100}{Q_a} \text{ eq (1)}$$

Onde,

Q_d Quantidade determinada pela análise

Q_a Quantidade adicionada à amostra

Tabela 4.6: Faixa de recuperação aceita pelo método 8260.

Compostos surrogates	Faixa de recuperação (%)
Tolueno-d8	60 - 140
p-Bromofluorbenzeno	60 - 140

❖ Padrão interno:

Em todas as amostras analisadas foi adicionada uma concentração de 20 µg/L para as amostras líquidas e de 100 µg/kg para amostras sólidas dos compostos da Tabela 4.7 e sua área não foi superior a 200% ou inferior a 50% da área do mesmo padrão interno no ponto médio da curva de calibração.

Tabela 4.7: Padrão interno adicionado nas amostras:

Compostos Padrões Internos
Fluorbenzeno
Clorobenzeno-d5

❖ Amostra controle do laboratório

O LCS é uma amostra onde foram adicionados os compostos alvo da análise, os surrogates e os padrões internos em concentração conhecida, verificando a eficiência de todo o processo de análise. São adicionados a uma concentração de 20 µg/L para as amostras líquidas e de 100 µg/kg para amostras sólidas e suas recuperações devem estar dentro da faixa de limite apresentada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Faixas de recuperações dos compostos alvos aceito pela metodologia.

Compostos de fortificação	Faixa de recuperação (%)
Benzeno	60 - 140
Tolueno	60 - 140
Etilbenzeno	60 - 140
m,p-Xilenos	60 - 140
o-Xileno	60 - 140

4.6 Controle de qualidade das análises de PAH em água e solo.

Para assegurar a qualidade das análises os seguintes procedimentos foram adotados:

❖ Análise do branco de método:

Passaram pelo mesmo método de extração das amostras analisadas. Foram verificadas possíveis contaminações durante o processo.

❖ Recuperação dos compostos surrogates:

Foram adicionados uma concentração de 250 µg/L para amostras líquidas e 1,0 mg/kg para as sólidas para verificação se as análises estavam dentro da uma faixa limite obtida de acordo com os resultados expressos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Faixa de recuperação dos compostos alvos aceitos pela metodologia 8270.

Compostos surrogates	Faixa de recuperação (%)
2-Fluorobifenil	40-120
Fenol d-6	40-120
Nitrobenzeno-d5	40-120
p-Terfenil-d14	40-120

❖ Padrão interno:

Foi adicionada uma concentração de 500 µg/L para as amostras líquidas e de 500 µg/kg para amostras sólidas e sua área foi verificada não podendo ser superior a 200% ou inferior a 50% da área do mesmo padrão interno no ponto médio da curva de calibração. Os compostos utilizados estão expressos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Padrão interno

Compostos Padrões Internos
Acenafteno-d10
Criseno-d12
1,4-Diclorobenzeno-d4
Fenatreno-d10

Nafataleno-d8
Perileno-d12

❖ Amostra controle do laboratório:

Foi adicionada uma concentração de 250 µg/L para as amostras líquidas e de 1,0 mg/kg para amostras sólidas verificada as respectivas faixas limite expressa na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Faixa de recuperação dos compostos alvos aceitos pela metodologia.

<i>Compostos de fortificação</i>	<i>Faixa de recuperação (%)</i>
Acenafteno	40-120
Acenaftileno	40-120
Antraceno	40-120
Benzo (a) antraceno	40-120
Benzo (a) pireno	40-120
Benzo (b) fluoranteno	40-120
Benzo (g,h,i) perileno	40-120
Benzo (k) fluoranteno	40-120
Criseno	40-120
Dibenzo (a, h) antarceno	40-120
Fenantreno	40-120
Fluoranteno	40-120
Fluoreno	40-120
Indeno (1,2,3-cd) pireno	40-120
Naftaleno	40-120
Pireno	40-120

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Qualidade das águas

Composição Química da Água

Os valores dos parâmetros físico-químicos medidos em campo encontram-se nas Tabelas A1-1 à A1-4. Entre as quatro coletas de amostras de água superficial, setembro de 2004, abril de 2005, março e julho de 2006 os parâmetros físico-químicos variaram conforme descrito a seguir: pH entre 5,4-7,4 e 5,4-7,2; condutividade elétrica 2-59mS/m e 4-41 mS/m; OD 0,5-9,7 mg/L e 5,6-9,7 mg/L; temperatura 18,6-28,5 °C e 23,1- 28,2 °C; turbidez 10-102 (UNT); sólidos dissolvidos totais 0,01-0,38 g/L e 0,02-0,23 g/L.

Nota-se que os parâmetros pH e OD apresentaram bastante variação ficando por vezes fora do limite estabelecido pela legislação CONAMA 357 para rios classe 04.

As Tabelas A1-5 à A1-8 apresentam os resultados da composição química das águas coletadas entre setembro de 2004 e julho de 2006.

Na Figura 5.1 é exibido o diagrama Piper com as composições das amostras de água para os componentes maiores. As amostras coletadas, à montante do pólo industrial, exibem composições de águas bicarbonatadas cálcicas principalmente as amostras (SM-01, SM-02 e SM-03), enquanto que as amostras coletadas à jusante da cidade de Cordeirópolis apresentam composições de águas mistas e mesmo algumas com concentrações elevadas de sódio e potássio (SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07).

O diagrama triangular dos cátions, mostra que em sua grande maioria as amostras representam composição de águas mistas. Nota-se que algumas amostras (SM-06 e SM-07) tendem a uma composição sódica. O triângulo dos ânions mostra o domínio do íon bicarbonato, com uma tendência de enriquecimento de sulfato nas amostras da estação SM-05. Aparentemente, concorrem para a contaminação das águas, tanto os efluentes industriais, como a descarga de esgotos domésticos.

Diagrama de Piper

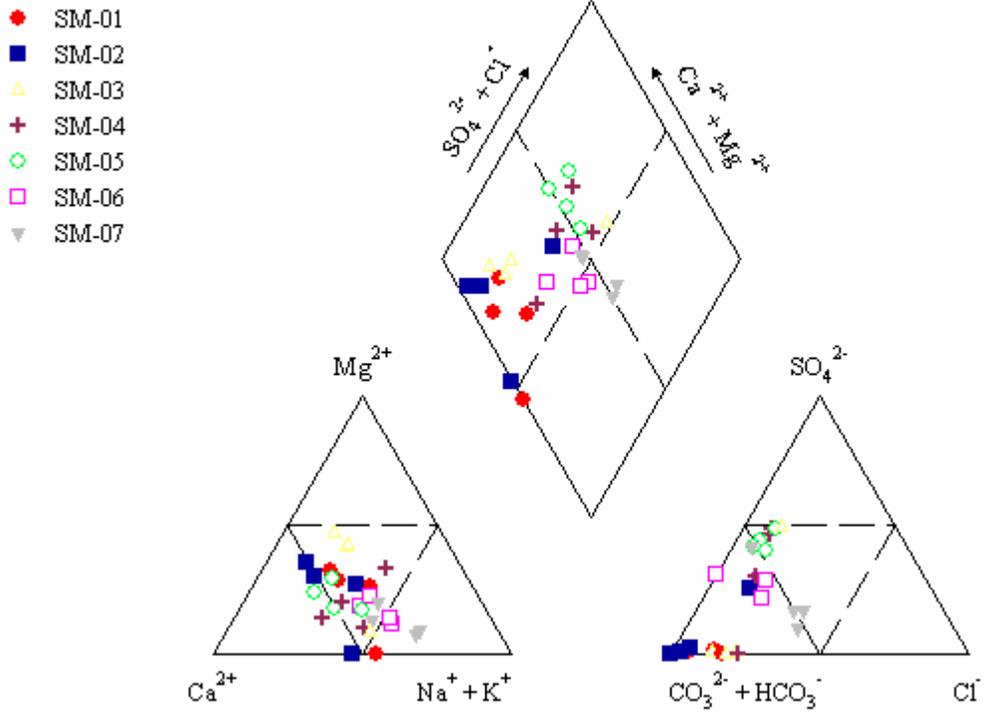


Figura 5.1 Composição das amostras de água segundo o diagrama de Piper

Metais em água

Os resultados de metais em água foram comparados com os limites preconizados pelo CONAMA 357 artigo 15 devido à ausência de limites permissíveis para tais compostos em rios classe 04, no qual o ribeirão Tatu se enquadra. Na Figura 5.2 encontram-se os valores dos metais ($\mu\text{g/L}$) para as amostras de água. Nota-se que ao comparar com os limites estabelecidos do CONAMA 357, para os rios classe 02 os valores de alumínio, ferro e manganês encontram-se acima dos limites pertinentes em todas as estações. Alguma variação sazonal pode ser observada, no entanto, chama a atenção o aumento das concentrações principalmente nas estações SM-06.

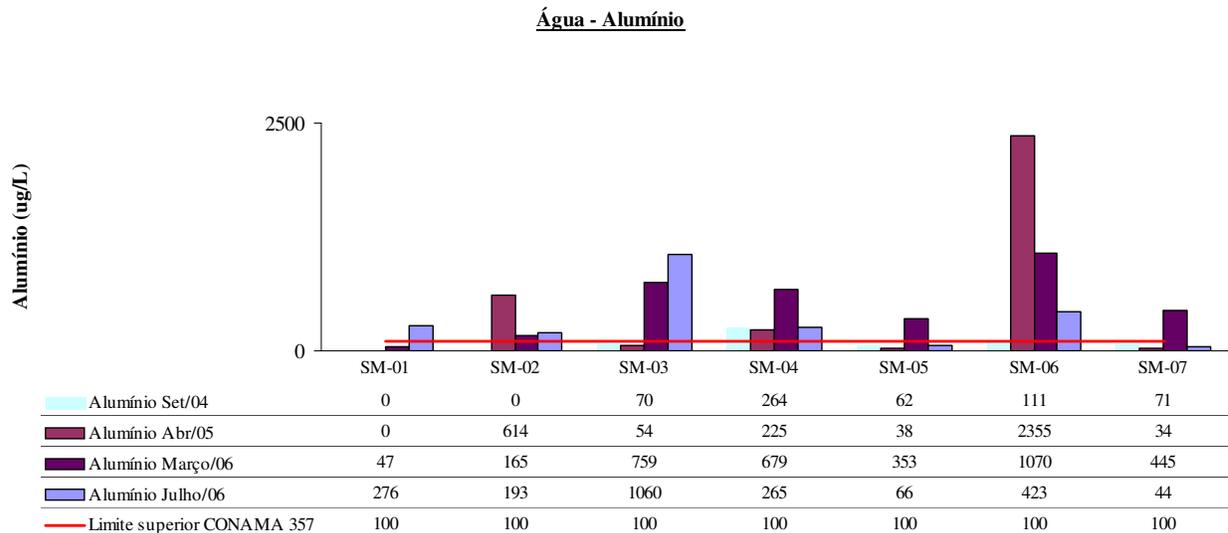
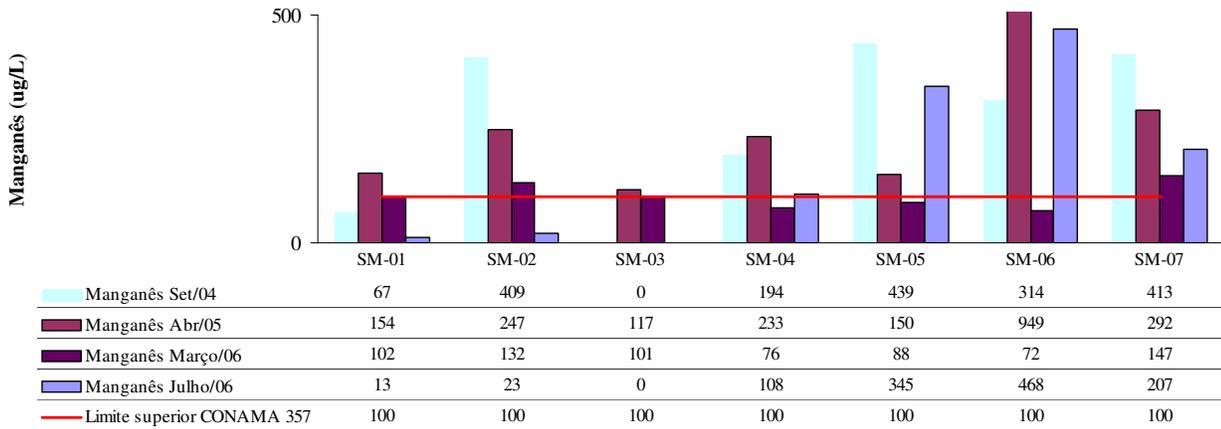


Figura 5.2: Concentração de metais em água

Água - Manganês



Água - Ferro

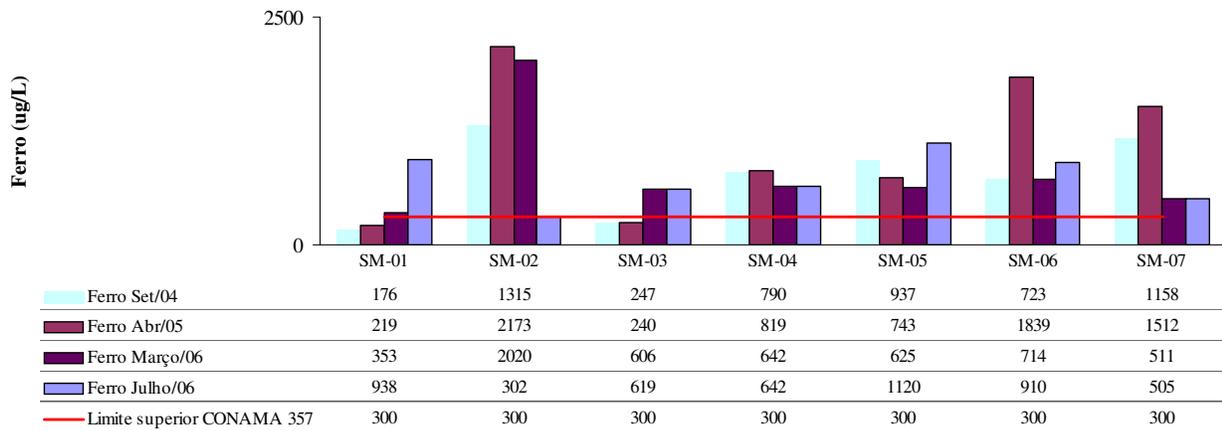


Figura 5.2: Continuação

Optou-se focar esta pesquisa nos metais cobre, níquel e zinco, pois são metais utilizados no processo das indústrias de galvanoplastia. Como indicado na Figura 5.3 às estações a montante da cidade (SM-01, SM-02, SM-03 e SM-05) apresentam valores menores que os limites de quantificação do equipamento para as concentrações destes metais. Na estação SM-04, onde basaltos são aflorantes, valores positivos para níquel 12 µg/L (abril de 2005), cobre 17 µg/L e zinco 15 µg/L (março de 2006) foram encontrados. O cobre ultrapassa os valores máximos permitidos pela legislação CONAMA 357 artigo 15 de 9 µg/L.

Já a jusante do pólo industrial (SM-06 e SM-07) os valores de Ni, Cu e Zn em água do ribeirão Tatu são mais elevados. Na campanha de setembro de 2004 o níquel excedeu os valores máximos permitidos pela legislação CONAMA 357 para o artigo 15 de 25 µg/L atingindo valores de 27 µg/L e 61 µg/L nas estações SM-06 e SM-07. Sabe-se que a concentração de níquel em mananciais geralmente é menor que 2-10 µg/L (Oliveira, 2002). Já o cobre apresentou valores maiores que a legislação em todas as campanhas de amostragem à jusante do pólo industrial. As concentrações atingiram valores máximos de 121 µg/L.

Não foi detectada a presença de níquel nas amostras de água do rio Piracicaba em nenhuma campanha de amostragem. Nas campanhas de março e julho de 2006 os valores de cobre observados foram de 9 µg/L e 56 µg/L para as estações à jusante da cidade de Limeira, sendo que o último valor excede os valores máximos permitidos pela Legislação CONAMA 357 para o artigo 15. A presença de zinco só não foi detectada na última campanha de julho de 2006. Nas demais campanhas os valores variaram entre 11 µg/L e 214 µg/L sendo o último maior que a legislação CONAMA para rios classe 02. Nota-se que o zinco apresenta concentrações tanto nas amostras à montante quanto à jusante da cidade de Limeira. Para considerar a influência do ribeirão Tatu nestas concentrações dois fatores devem ser levantados, um é a distância entre a estação de amostragem deste trabalho de aproximadamente 5 quilômetros do rio Piracicaba em relação à foz do Tatu. Outra seria a diluição do rio Piracicaba, pois o volume de água do mesmo é consideravelmente maior, se comparada ao Tatu, conforme observado na Figura 5.4 Portanto, torna-se difícil a correlação da concentração destes metais no ribeirão Tatu e a influência no rio Piracicaba.

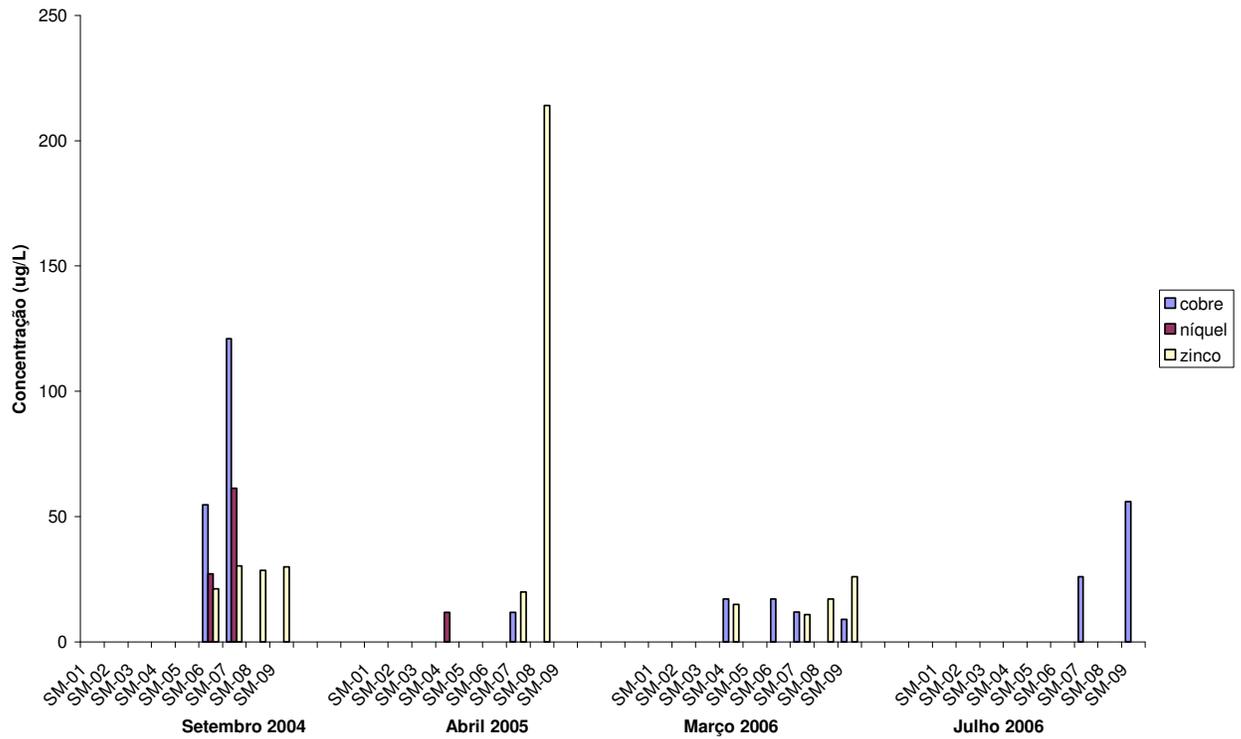


Figura 5.3 Concentração de metais em água superficial para quatro campanhas de amostragem (Setembro 2004, Abril 2005, Março 2006 e Julho 2006)



Fonte: Mario Roberto dos Santos

Figura 5.4: Ribeirão Tatu desembocando no rio Piracicaba.

De maneira geral, os metais Cu, Zn e Ni apresentaram as maiores concentrações em água principalmente nas estações à jusante da cidade de Limeira com exceção da estação SM-04 que encontra-se à montante de Limeira e à jusante de Cordeirópolis. Na estação SM-04 afloram rochas basálticas da Formação Serra Geral, no entanto estas concentrações de metais não são atribuídas à geologia da área, pois não ocorre uma padronização sazonal da concentração e nem dos elementos encontrados nesta estação. Provavelmente, estas concentrações são atribuídas a descargas eventuais de efluentes industriais. O mesmo ocorre nas estações SM-06 e SM-07 que apresentaram maiores valores de Cu, Ni e Zn. Estas estações drenam rochas areníticas, portanto uma possível contribuição da geologia da área pode ser descartada. A falta de padronização sazonal e dos elementos encontrados corrobora com a hipótese de eventuais descargas de efluentes industriais neste curso d'água.

A Tabela 5.1 apresenta um comparativo das médias dos resultados encontrados no ribeirão tatu quando comparado com outros rios descritos na literatura.

Tabela 5.1: Comparativo entre os diversos trabalhos descritos na literatura sobre a concentração de metais em água

Concentração Média	Local	Referência Bibliográfica
Alumínio		
154µg/L	Bacia do Rio Pardo	Lemes (2001)
313µg/L	Bacia do Rio Mogi Guaçu	Lemes (2001)
212,14 µg/L	Bacia do rio Cambé	Yabe & Oliveira (1998)
300 µg/L	Londrina (média dos pontos)	Carmo et al. (2005)
360 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	deste trabalho
356 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	deste trabalho
Bário		
45µg/L	América do Norte	Durum e Haffty (1963)
71µg/L	Bacia do Rio Pardo	Lemes (2001)
73µg/L	Bacia do Rio Mogi Guaçu	Lemes (2001)
51µg/L	Bacia do Rio Descoberto	Carmo et al. (2005)
20µg/L	Média de rios no mundo	Carmo et al. (2005)
20µg/L	Águas de rios	Levinson (1974)
36 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	deste trabalho
44 µg/L	Rio Piracicaba	deste trabalho
Ferro		
300µg/L	América do Norte	Durun & Haffty (1963)
751µg/L	Bacia do rio Cambé Londrina (média dos pontos)	Yabe & Oliveira (1998)

Ferro		
40µg/L	Média de rios no mundo	Szikszay (1969)
40-1500 µg/L	Águas de rios	Levinson (1974)
839 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	deste trabalho
580 µg/L	Rio Piracicaba	deste trabalho
Cobre		
0,832 µg/L	Wisconsin	Shafer et.al (1997)
1 µg/L	Mississipi	Salomons & Forstener (1984)
4,2 µg/L	Paraíba do Sul	Pfeiffer et. al (1986)
62 µg/L	Bacia do Rio Pardo	Lemes (2001)
138 µg/L	Bacia do Rio Mogi Guaçu	Lemes (2001)
4,8 µg/L	Bacia do Piracicaba	Falótico (2001)
6-7 µg/L	Rio Jaguari (Captação Limeira)**	Fonseca (1997)
entre 3 e 15 µg/L	Bacia do Piracicaba (Captações Americana, Piracicaba, S Bárbara Sumaré e Campinas)**	Fonseca (1997)
20,8 µg/L	Represa Billings	Rocha et al (1995)
18,5 µg/L	Bacia do Rio Cambé (média das amostras) – Londrina *	Yabe & Oliveira (1998)
3µg/L	Média de rios no mundo	Carmo et al. (2005)
7,3 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu*	deste trabalho
8,1 µg/L	Rio Piracicaba *	deste trabalho
Níquel		
10 µg/L	América do Norte	Durum e Haffty (1963)
3 µg/L	Rios da Califórnia	Silvey (1964)
62 µg/L	Bacia do Rio Pardo*	Lemes (2001)
<16 µg/L	Bacia do Rio Mogi Guaçu*	Lemes (2001)
<16 µg/L	Bacia do Piracicaba	Falótico (2001)

Níquel		
(Máximo) <10 µg/L	Rio Jaguari (Captação Limeira)**	Fonseca (1997)
entre <LQ e 10µg/L	Bacia do Piracicaba (Captações Americana, Piracicaba, S Bárbara Sumaré e Campinas)**	Fonseca (1997)
2,1 µg/L	Represa Billings	Rocha et al (1985)
88,9 µg/L	Bacia do Rio Cambé (média das amostras) – Londrina *	Yabe & Oliveira (1998)
0,3 µg/L	Média de rios no mundo	Carmo et al. (2005)
0,42 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	*deste trabalho
<LQ	Rio Piracicaba *	*deste trabalho
Zinco		
0,497 µg/L	Wiscosin	Shafer et.al (1999)
10 µg/L	Mississipi	Salomons & Forstener (1984)
2-33 µg/L	Sapucaí-Mirim	Avelar et al. (1997)
13 µg/L	Paraíba do Sul	Pfeiffer et. al (1986)
<3 µg/L	Bacia do Rio Mogi Guaçu*	Lemes (2001)
<3 µg/L	Bacia do Rio Pardo*	Lemes (2001)
66 µg/L	Bacia do Piracicaba*	Falótico (2001)
10,6 µg/L	Represa Billings (Média entre 1975 e 1983)	Rocha et al (1985)
953,50 µg/L	Bacia do Rio Cambé (média das amostras) – Londrina *	Yabe & Oliveira (1998)
87 µg/L	Bacia do rio Descoberto *	Carmo et al. (2005)
15 µg/L	Média de rios no mundo	Szikszay (1969)
1.6 µg/L	Bacia do Ribeirão Tatu	*deste trabalho
55,3 µg/L	Rio Piracicaba	*deste trabalho

* amostras filtradas 45µm

** Análise em amostras “*tal qual*”

Coliformes fecais, DBO e DQO

Visando traçar um panorama da contaminação no ribeirão Tatu, alguns indicadores de contaminação por esgotos domésticos foram utilizados na última campanha de amostragem em julho de 2006. Foram selecionados para este estudo, os testes de contagem de coliformes fecais, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio. Os resultados analíticos obtidos estão apresentados na Tabela A1-5 a A1-8.

Os coliformes mais utilizados para detecção de contaminação humana são os coliformes fecais, pois são enterobactérias (presentes no organismo). Desta forma é um parâmetro claramente indicativo de contaminação por esgoto doméstico (Zagatto et. al 1999).

A matéria orgânica ocorre naturalmente em água, em razão da decomposição de folhas, fezes e animais mortos de origem silvestre. O aumento da concentração de matéria orgânica nas águas é provocado principalmente por despejos de esgotos domésticos e industriais de origem orgânica. A DBO é definida como a quantidade de oxigênio exigida pelas bactérias enquanto estas mesmas bactérias estabilizam a matéria orgânica que se decompõe em condições aeróbias. O teste de DBO é amplamente usado para se determinar o grau de poluição de resíduos líquidos industriais e domésticos em termos de oxigênio que estes resíduos consumirão se lançados em rios em quais as condições aeróbias existem.

Os maiores aumentos em termos de DBO num corpo d'água são geralmente causados por despejos de origem predominante orgânica. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica por um agente químico. O aumento da DQO em um corpo dá água deve-se principalmente a despejos de origem industrial (CETESB, 2004). Isto se deve, pois, a DQO é a quantidade de oxigênio consumida por diversos compostos orgânicos através de uma oxidação química.

A legislação CONAMA para rios classe 04 não aplica estes parâmetros como medida de monitoramento, portanto como comparação os resultados obtidos no ribeirão Tatu foram inseridos no contexto dos rios classe 02. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os resultados de coliformes, DBO e DQO quando comparados com a Resolução CONAMA artigo-15.

Nota-se que a partir da SM-04 houve um acréscimo significativo nos valores de DBO e DQO. A taxa de DQO é maior em todos os pontos, isto porque, a DQO corresponde à oxidação química, tanto da fração biodegradável, quanto a fração inerte. Ao contrário, a DBO corresponde à oxidação bioquímica da matéria orgânica biodegradável por organismos.

Foi aplicado o cálculo da razão DQO/DBO das estações de amostragem. Desta forma, pode-se obter uma idéia da biodegradabilidade da matéria orgânica presente. Os valores variaram de 2,4 para o SM-04, 4 para o SM-05, 2,4 para o SM-06 e 2,6 para o SM-07. Segundo a CETESB (2007) considera-se que correspondem a frações facilmente biodegradáveis relações DQO/DBO não maiores que 3:1. Para Jardim (2006) razões de DQO/DBO < 2,4 indicam que a matéria orgânica presente é facilmente biodegradável e, portanto de origem principalmente doméstica.

Nota-se, portanto um incremento significativo dos indicadores de poluição doméstica em todas as estações, principalmente a partir da estação SM-04 à jusante da cidade de Cordeirópolis.

5.2 Cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA)

Para o estabelecimento do IQA, foram utilizadas as equações desenvolvidas pelo SQA (Sistema e Cálculo da Qualidade da Água) do estado de Minas Gerais. Os resultados dos cálculos matemáticos obtidos estão apresentados na Tabela A2-1.

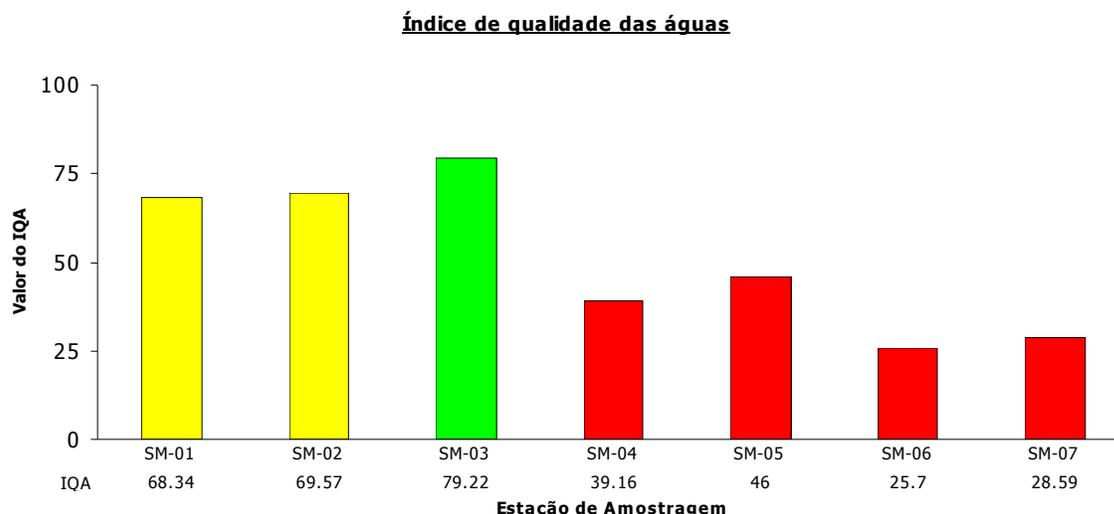
A Figura 5.7 mostra que as estações SM-01 e SM-02, pontos de nascente e controle, a qualidade do ribeirão apresenta um índice de qualidade médio em um limiar muito próximo do bom, visto que os valores obtidos do IQA foram de 68,34 e 69,57. Uma melhora considerável é observada no Lago do Tatu devido à maior diluição e quantidade de água presente. A piora da qualidade de água nota-se principalmente a partir da jusante da cidade de Cordeirópolis, permanecendo ruim até à jusante de Limeira confirmando a contaminação por esgoto sanitário.

As altas concentrações de coliformes fecais, aumento da DBO e instabilidade dos parâmetros físico-químicos são responsáveis por esta qualidade atribuída ao Tatu. Nota-se uma piora considerável nas estações à jusante da cidade de Limeira principalmente no SM-06 e SM-07.

Segundo a CETESB (2006) o ribeirão Tatu é um dos principais afluentes responsáveis pela piora da qualidade deste corpo d'água, conforme observado pelo IQA calculado à jusante de Limeira. O cálculo do IQA realizado pela CETESB (2006) no ribeirão Tatu à jusante da cidade de Limeira apresentou resultados semelhantes ao obtido neste trabalho, apresentando uma média anual de 22 indicando um índice de qualidade ruim, resultado semelhante ao obtido neste trabalho.

A Figura 5.7 mostra que as estações SM-01 e SM-02, pontos de nascente e controle, a qualidade do ribeirão apresenta um índice de qualidade médio em um limiar muito próximo do bom, visto que os valores obtidos do IQA foram de 68,34 e 69,57. Uma melhora considerável é observada no Lago do Tatu devido à maior diluição e quantidade de água presente. A piora da qualidade de água nota-se principalmente a partir da jusante da cidade de Cordeirópolis, permanecendo ruim até à jusante de Limeira confirmando a contaminação por esgoto sanitário. As altas concentrações de coliformes fecais, aumento da DBO e instabilidade dos parâmetros físico-químicos são responsáveis por esta qualidade atribuída ao Tatu. Nota-se uma piora considerável nas estações à jusante da cidade de Limeira principalmente no SM-06 e SM-07.

Figura 5.7: Cálculo do IQA para o ribeirão Tatu



5.3 Ensaios de toxicidade em microcrustáceos

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda estão apresentados na Tabela 5.3, os dados brutos e testes estatísticos estão apresentados no Anexo 3. Os dados mostram que a água do ribeirão Tatu não apresenta toxicidade aguda para um período de exposição de 48 horas para o organismo *Daphnia similis* em nenhum dos pontos amostrados. A água é considerada tóxica quando 50% dos organismos apresentam letalidade se expostos a determinado poluente, neste caso foi considerado poluente a água do ribeirão Tatu. Nota-se na tabela 5.1 que não houve a letalidade de nenhum dos organismos em nenhuma das réplicas, sendo mantida uma porcentagem de 100% de sobrevivência dos organismos no estudo.

Tabela 5.2 Número de organismos vivos no teste de organismos vivos de toxicidade aguda (48 hrs) para *Daphnia similis* com duas amostras de água do ribeirão Tatu.

Local	Nº de organismos imóveis por réplica				Nº acumulado de organismos		% de sobrevivência
	1	2	3	4	Imóveis	Total	
SM-01	0	0	0	0	0	20	100
SM-07	0	0	0	0	0	20	100
Controle	0	0	0	0	0	20	100

Os ensaios de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia* foram conduzidos nas amostras SM-01 e SM-07 nos meses de setembro de 2004 e julho de 2006. Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade crônica estão apresentados na Figura 5.6 e 5.7, os dados brutos e testes estatísticos estão apresentados no Anexo 3. Os dados mostram que as amostras na nascente do ribeirão Tatu SM-01 apresentam um valor de CENO (concentração de efeito não observado) a 50% nos meses de setembro de 2004 e julho de 2006 para a nascente do ribeirão. Desta forma, sabe-se que em uma diluição de 50% da água de rio com água-controle não foi observado nenhum efeito sobre os organismos. A próxima concentração utilizada no teste foi de 100% da água do ribeirão, esta

apresentou efeitos tóxicos nos organismos indicados pela queda de reprodução quando comparada ao controle. Observou-se que este efeito, o CEO (concentração de efeito observado) foi a 100%, tanto em setembro, quanto em julho de 2006. A Figura 5.8 que apresenta o decréscimo da reprodução dos organismos. A toxicidade crônica na amostra de montante deste rio, pode ser explicada pelo fato da nascente estar inserida em um contexto urbano-rural com indústrias de cerâmica e plantação de cana em sua volta, podendo contribuir para a poluição da mesma. Mesmo que os resultados analíticos não representem concentrações expressivas de compostos nocivos, oscilações nos parâmetros físico-químicos da água já podem ter causado efeitos nestes organismos.

Para a amostra SM-07 no mês de setembro de 2004, à jusante do pólo industrial, o valor de CENO encontrado foi 6,5% e o CEO 13%, ou seja, a amostra já está comprometida a baixas concentrações da água do ribeirão. Para esta mesma amostra SM-07 em julho de 2006 o valor de CENO encontrado foi 25% e o CEO 50%, notando uma melhora nos níveis tóxicos quando comparado aos resultados de setembro de 2004. Nas concentrações de 25% em setembro de 2004 e 100% em abril de 2006 houve uma letalidade de 100% dos organismos estudados, conforme é mostrado na Figura 5.9. Os organismos mostraram-se bastante sensíveis aos altos níveis de contaminação por esgotos domésticos e industriais. Além disso, oscilações grandes nos parâmetros físico-químicos também podem ter causado efeitos tóxicos nos organismos-teste.

Os resultados deste trabalho foram obtidos através dos testes estatísticos Fisher Exact Test para verificar diferença significativa na sobrevivência dos organismos teste e Dunnett's Procedure para analisar os dados de reprodução, nas condições onde a sobrevivência dos organismos teste não tiver sido muito diferente do controle. Inclui uma análise de variância, seguido de uma comparação do número de jovens produzidos em cada concentração com o número do controle, o que indicará a existência de diferença significativa entre a reprodução obtida nas diferentes concentrações e no controle. Assim determina-se a CENO e a CEO, além do valor crônico com o auxílio do programa computacional "TOXSTAT 3.4".

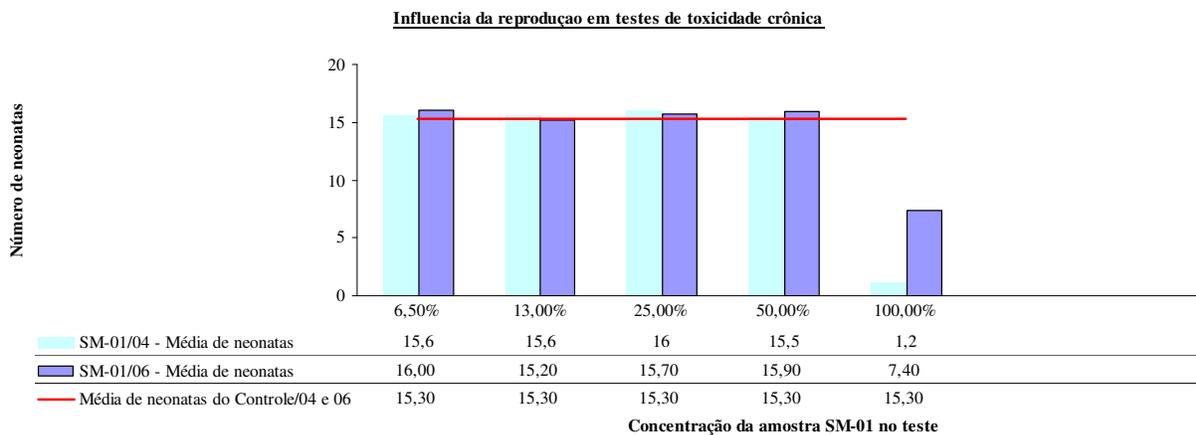


Figura 5.8: Média de reprodução por replicata comparada a média de neonatas da amostra controle por porcentagem de concentração da água de rio.

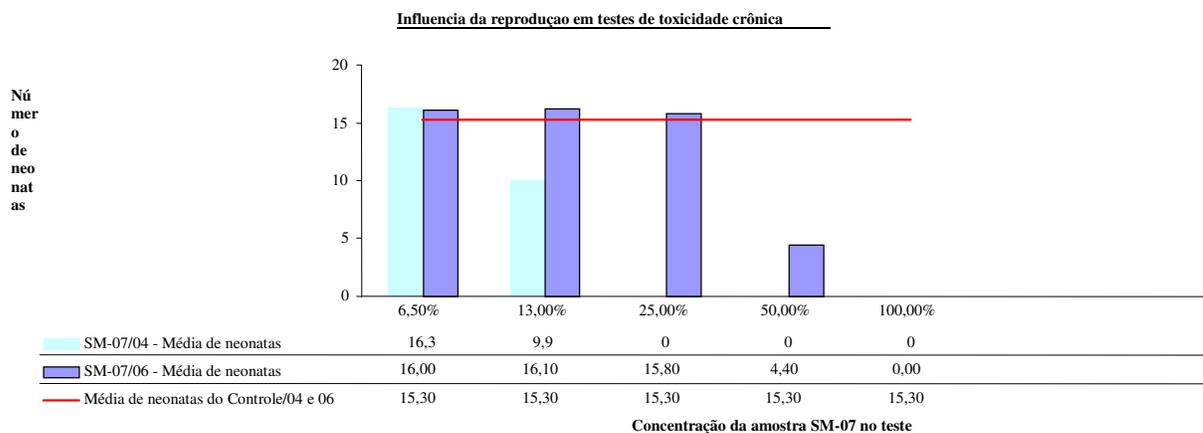


Figura 5.9: Reprodução em número de neonatas, das médias de reprodução por replicata comparada a médias de neonatas por amostra.

5.4 Índice de Proteção das Comunidades Aquáticas (IPCMA).

Neste trabalho o IPCMA foi calculado para os pontos de nascente (SM-01) e foz do ribeirão Tatu (SM-07). Para a viabilidade do cálculo deste índice foram analisados os parâmetros complementares, sólidos totais, surfactantes e índice de fenóis em todas as estações de amostragem de água, conforme resultados apresentados na Tabela A1 -8. Assim estabeleceu-se o diagnóstico do comportamento destes compostos desde a nascente do ribeirão até a sua foz apesar de o IPCMA ter sido calculado apenas nas estações SM-01 e SM-07. Observa-se nos resultados analíticos da campanha de julho de 2006, na Tabela A1-8, que em todas as estações não foi quantificada a presença de índice de fenóis. No entanto, nota-se um aumento progressivo na presença de surfactantes a partir da estação à jusante da cidade de Cordeirópolis com concentrações de 0,32 mg/L , 0,64 mg/L, 0,57mg/L e 2,6 mg/L nas estações SM-04, SM-05, SM-06 e SM-07 respectivamente. Tais valores estão acima dos valores máximos permitidos da legislação CONAMA 357 artigo 15, de 0,5 mg/L já na estação do SM-05.

A Tabela 5.3 classifica as estações em diferentes níveis de acordo com as concentrações obtidas nos resultados analíticos.

Tabela 5.3: Ponderações obtidas para determinação do IPCMA de acordo com os critérios obtidos nos diferentes níveis.

			Níveis	SM-01	SM-07	
Parâmetros essenciais	OD (mg/L)	≥5	1	Ponderação 1	Ponderação 3	
		3 a <5	2			
		<3	3			
pH	6 a 9	5 a <6 e >9 a 9,5	1	Ponderação 2	Ponderação 1	
		<5 e >9,5	2			
			3			
Toxicidade	Não tóxico	Efeito crônico	1	Ponderação 2	Ponderação 2	
		Efeito agudo	2			
			3			
Substâncias tóxicas	Cádmio (mg/L)	≤0,001	1	Ponderação 1	Ponderação 1	
		>0,001 a 0,005	2			
		>0,005	3			
	Cromo (mg/L)	≤0,05	>0,05 a 1	1	Ponderação 1	Ponderação 2
			>0,05	2		
				3		
	Cobre (mg/L)	≤0,02	>0,02 a 0,05	1	Ponderação 1	Ponderação 1
			>0,001	2		
				3		
Mercúrio (mg/L)	≤0,0002	>0,0002 a 0,001	1	Ponderação 1	Ponderação 1	
		>0,001	2			
			3			
Níquel (mg/L)	≤0,025	>0,025 a 0,16	1	Ponderação 1	Ponderação 1	
		>0,16	2			
			3			
Índice de fenóis (mg/L)	≤0,001	>0,001 a 0,05	1	Ponderação 1	Ponderação 2	
		>0,05	2			
			3			
Surfactantes (mg/L)	≤0,5	>0,5 a 1	1	Ponderação 1	Ponderação 3	
		>1	2			
			3			
Zinco (mg/L)	≤0,18	>0,18 a 1	1	Ponderação 1	Ponderação 1	
		>1	2			
			3			

Ponderação 1= Padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA.

Ponderação 2 e 3= Limites obtidos nas legislações francesa e americana.

Na sua porção inicial o ribeirão Tatu apresenta qualidade regular, pois os parâmetros considerados essenciais como pH e a toxicidade crônica apresentam ponderação 2.

A qualidade ruim da estação SM-07 dá-se principalmente pelo comprometimento dos parâmetros essenciais como OD e toxicidade com ponderação 2 e pela quantificação de substâncias tóxicas como cobre e surfactantes na água com ponderação 2 e 3 respectivamente. A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos através do cálculo do IPCMA

Tabela 5.4: Cálculo do IPCMA para as amostras de água do ribeirão Tatu.

IPCMA	Classificação da água	IPCMA calculado
2	Regular	SM-01
3 e 4	Ruim	SM-07

5.5 Resíduos de hidrocarbonetos em águas do ribeirão Tatu.

Os resultados da determinação dos orgânicos BTXE e PAH em água estão apresentados na Tabela A1-8. O tolueno apresentou resultados significativos nas amostras SM-04 à jusante da cidade de Cordeirópolis e SM-06 e SM-07 à jusante da cidade de Limeira conforme Figura 5.10. Os valores encontrados variaram entre 17 µg/L e 35 µg/L. Para a Resolução CONAMA 357 rios classe 04 não há consideração sobre os níveis aceitáveis deste composto. No entanto, os limites preconizados para rios classe 02 mostram que os valores encontrados estão acima dos valores máximos permitidos para esta legislação de 5 µg/L. A amostra SM-09 do rio Piracicaba à jusante da cidade de Limeira apresentou concentração de 3 µg/L. Para as demais estações de amostragem os valores encontrados ficaram abaixo do limite de quantificação instrumental.

Os HPAs para todas as amostras analisadas nos mês de julho de 2006 foram menores que o limite de quantificação instrumental. Os resultados dos controles de qualidade empregados na análise encontram-se nas Tabelas A1-9 a A1-15.

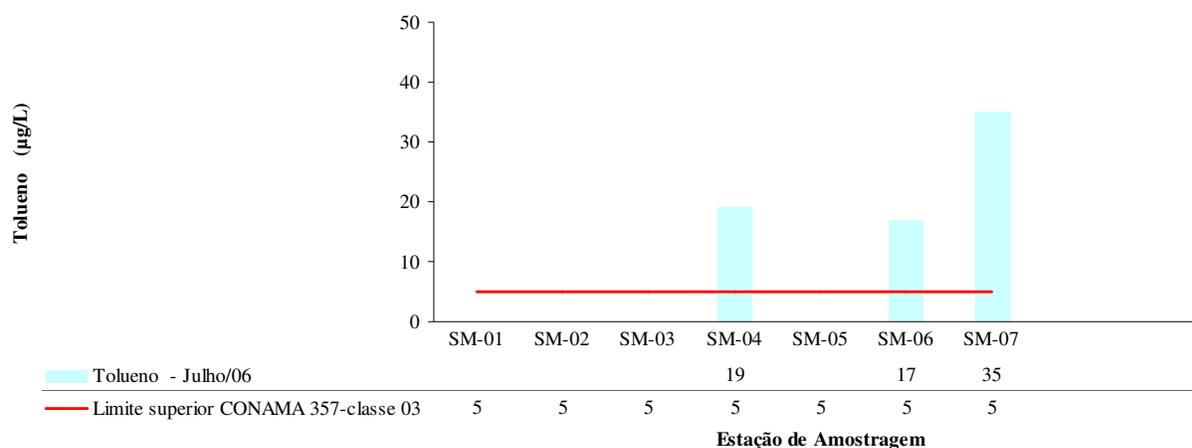


Figura 5.10: Presença de tolueno nas amostras de água do ribeirão Tatu

5.6. Qualidade dos sedimentos

Análise mineralógica dos sedimentos

O estudo mineralógico de sedimentos na fração < 63µm foi realizado nas amostras SM-01, SM-04, SM-05 e SM-06 por difração de Raios X. As espécies dominantes com exceção do SM-04 são os silicatos quartzo e microclínio seguido dos argilominerais de hidróxido de alumínio gibbsita e montmorilonita. A estação SM-04 apresenta também ilmenita e muscovita. Os resultados dos minerais encontrados estão descritos na Tabela 6.1. Os difratogramas ilustrativos encontram-se nas Figuras A41-A4-5. Estes dados devem ser observados com cautela, pois algumas fases podem não ter sido detectadas durante a análise devido à limitação instrumental ou até mesmo na interpretação dos difratogramas. Portanto, estes resultados são importantes para um panorama mineralógico geral das estações de amostragem.

Tabela 5.5: Mineralogia dos sedimentos identificada por DRX.

	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Quartzo SiO ₂	+	+	+	+	+
Microclínio KAlSi ₃ O ₈	+	-	-	+	+
Gibbsita Al(OH) ₃	+	+	-	-	-
Montmorilonita Na _x (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) _{2-2z} H ₂ O	-	+	+	-	+
Ilmenita FeTiO ₃		+			
Muscovita KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂		+			
minerais não identificados		+			

⁺ presente, ⁻ ausente

Composição química dos sedimentos

A composição química dos sedimentos analisados por FRX encontra-se na Tabela A5-1 a A5-4. Estes resultados mostram que a composição química dos elementos maiores reflete a litologia fonte dos sedimentos de drenagem. A presença de SiO₂ e Al₂O₃ na estação SM-01 correspondem aos sedimentos ricos em argilominerais da Formação Corumbataí. Na estação SM-04 por sua vez o decréscimo de SiO₂ e o acréscimo de Fe₂O₃ corresponde ao sedimento que drena as rochas basálticas da Formação Serra Geral. Nas demais estações nota-se um acréscimo na concentração de SiO₂ e decréscimo na concentração de alumínio refletindo as rochas predominantemente areníticas correlatas à Formação Itararé.

Optou-se por focar o estudo na concentração dos elementos-traço principalmente os metais Cr, Cu, Zn e Ni, pois são indicativos de contaminação industrial de galvanoplastias. Os resultados foram comparados com os limites preconizados pela legislação CONAMA 344. Estes limites referem-se a valores obtidos por meio de digestão das amostras com ácido nítrico sem separação granulométrica. Os valores de referência do CONAMA são os únicos existentes na legislação, desta forma os comparativos deste trabalho com estes valores-guia devem ser observados com cautela, pois se espera que na granulometria de 63 µm ocorra uma maior concentração de metais.

Dentre os metais pesados, aqueles que exibiram aumento de concentração nas estações SM-04 e ponto SM-06 foram Cr, Cu, Ni e Zn, em especial na fração granulométrica menor que 63 µm

conforme Figura 8.1. Analisando a carta geológica e afloramentos em campo, a estação de amostragem SM-06 corresponde a terrenos de arenito médio a grosso, contendo basicamente quartzo, feldspato e aluminossilicatos, fato que corrobora com os picos observados nas análises de difratometria de raios-X. A presença de metais pesados e os valores de cobre, cromo e níquel que extrapolaram o limiar da legislação pertinente, podem estar associados a descarte de efluentes industriais e adsorção nas frações mais finas dos sedimentos. O ponto SM-07 apesar de localizado na mesma formação geológica apresenta menores concentrações dos metais pesados que a estação SM-06, outro fato que contribui com a hipótese de tratar-se do acúmulo de descarga industrial. Já o ponto SM-04 localizado à montante da cidade de Limeira apresenta concentrações de metais pesados relativamente elevadas provavelmente devido à alteração de rochas basálticas aflorantes no local. A Figura 5.11 mostra um diagnóstico da variação sazonal e temporal dos metais encontrados nos sedimentos.

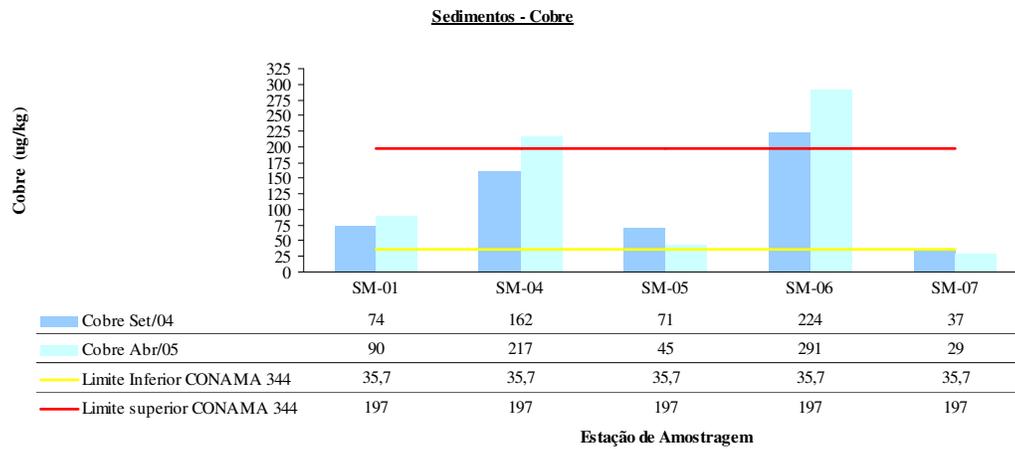
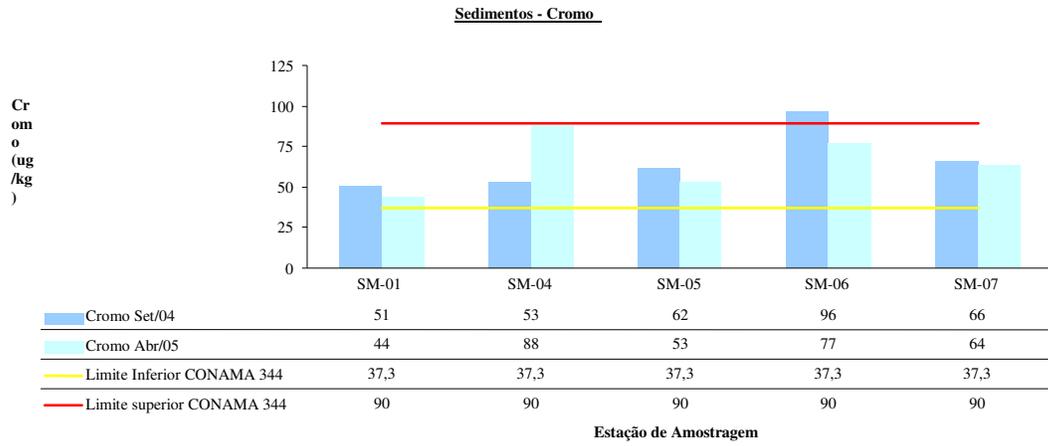


Figura 5.11: Variação sazonal e temporal dos metais pesados nos sedimentos.

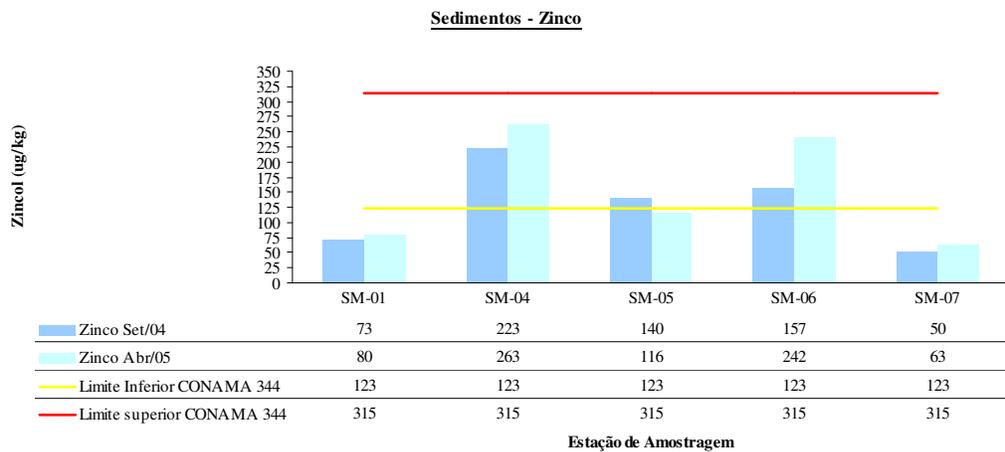
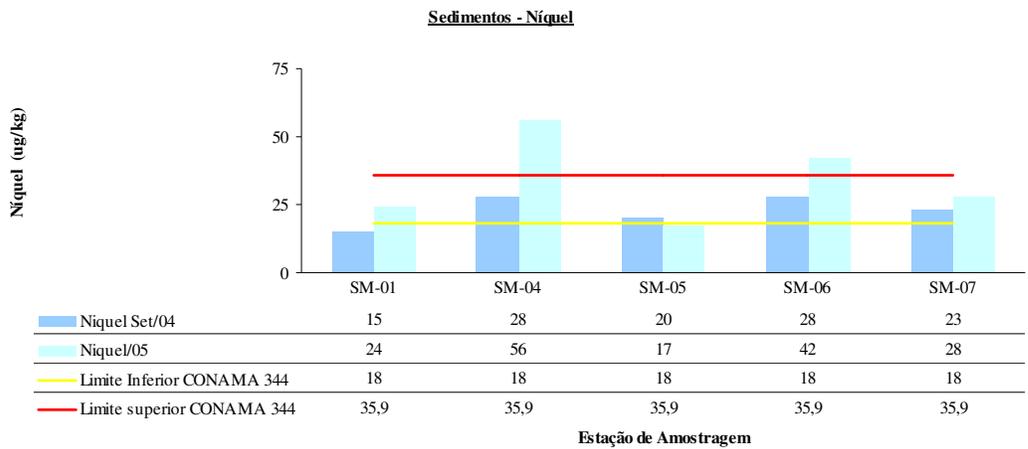


Figura 5.11: Continuação.

Para auxiliar na análise dos resultados de sedimentos obtidos nesta pesquisa, a Tabela 7.2 contém vários trabalhos reportados na literatura de algumas áreas sabidamente afetadas por eventos de contaminação antrópica. Analisando a tabela observa-se que os metais encontrados no ribeirão Tatu estão acima dos metais encontrados em várias pesquisas na literatura, onde em alguns casos este comparativo foi feito com resultados de amostras não fracionadas.

Tabela 5.6: Valores de metais em sedimentos encontrados na literatura

Sedimento de corrente (lagoas, rios e córregos)	Concentração (ug/g)			
	Cromo	Cobre	Níquel	Zinco
Lago Paranoá ^a	81	40,25	16,8	48,7
Rio Arroio do Salso ^b	34,56	5,25	3,47	46,81
Bacia do rio Piracicaba ^c	0,4	41	•	111
Rio Jaguari Mirim ^d	1,1	7,7	1,0	10,4
Rio Canoas ^d	1,7	6,5	1,7	5,5
Ribeirão da Capelinha ^d	1,2	2,8	1,7	7,1
Lagoa do Infernã ^e	7,33	17,9	6,9	31,5
Lagoa do Frutal ^e	7,96	17,3	3,76	21,4
Lagoa do Óleo ^f	0,94	6,70	0,90	17,8
Lagoa do Quilombo ^f	1,5	7,5	0,76	13,1
Córrego do Cafundó ^f	•	4,66	0,14	6,15
Córrego Boa Sorte ^f	0,44	2,2	•	3,0
Córrego Jataí ^f	1,06	6,65	1,03	7,15
Barra Bonita ^g	2,4	5,20	5,8	10,7
Pirapora ^g	44	121	105	147
Finlândia ^h	12	•	3	46
Lituânia ⁱ	8	•	5	42
Valor médio ribeirão Tatu	98	180,8	44,8	217,10

Fonte: (a)Moreira & Boaventura (2003) -sedimento não fracionado digestão ácida ICPOES.

(b) Soares et al (2004) – peneiramento 63 um e digestão ácida seguida de análise no ICP-OES.

(c) Falótico (2001) - sedimento não fracionado digestão ácida ICPOES

(d) Lemes (2001)- peneiramento 63 um e digestão ácida seguida de análise no ICP-OES.

(e) Gatti (1997)- Lagoas do rio Mogi Guaçu - digestão ácida.

(f) Lima (1990) apud Gatti (1997) - Lagoas e córrego na estação ecológica do Jataí – digestão ácida

(g) Bevilacqua (1996)– Rio Tietê –extração ácida

(h) Lahermo et al. (1996) – média de 1268 sedimentos ricos em matéria orgânica

O cálculo do fator de enriquecimento tem sido utilizado por muitos autores como uma estimativa para a contribuição antropogênica na área. Autores como Covelli & Fontolan, (1997) mostraram que a normalização pela média crustal pode superestimar os resultados, pois em certas litologias a concentração dos elementos utilizados ocorre em maiores concentrações. Para este trabalho a normalização para os metais Zn, Cu, CR, Ni e Zn foi realizada em relação à média crustal do alumínio de Turekian & Wedepohl, (1961), definida como melhor opção devido à ausência de um background na área através das médias dos resultados obtidos na fração <63 µm conforme abaixo. Além disto, o alumínio é considerado geogênico e pouco móvel e o comportamento dos resultados encontrados não apresentaram nenhuma variação que pudesse sugerir uma contribuição antrópica. Os valores de alumínio apresentaram-se maiores nas estações SM-01 e SM-02 correspondente à Formação Corumbataí e houve um decréscimo a partir da SM-03 onde alforam rochas basálticas e arenitos.

$$FE = \frac{M/Al}{Mc/Alc}$$

Fe = fator de enriquecimento

M= Concentração do metal na amostra

Al= Concentração do Al na amostra

Mc= Concentração do metal na crosta

Alc= Concentração de alumínio na crosta

Conclui-se conforme a Figura 6.2 um aumento significativo da concentração dos metais nas estações à jusante da cidade Limeira, principalmente na amostra SM-06 alocada dentro da área urbana. Apesar da homogeneidade litológica dos pontos SM-05, SM-06 e SM-07 este pico de enriquecimento de metais pesados não foi observado na estação de montante da cidade de Limeira SM-05 e nem na área rural SM-07 notando uma diminuição da concentração destes

elementos. Logo, o enriquecimento acentuado na estação SM-06 é um bom indicativo de contaminação antrópica.

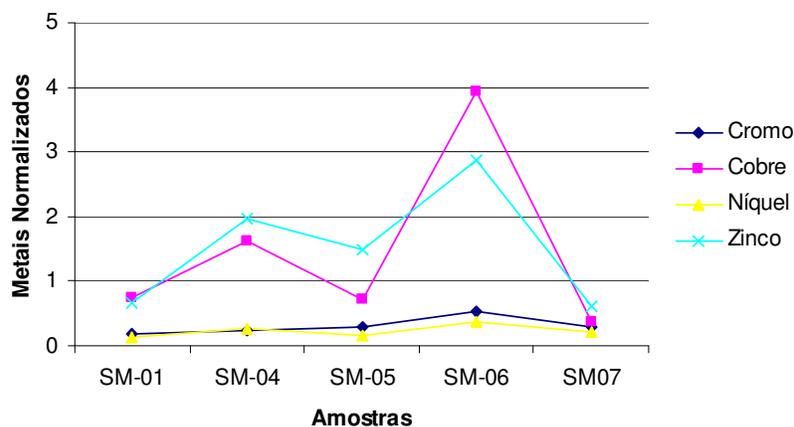


Figura 5.12: Metais normalizados

5.7 Resíduos de hidrocarbonetos nos sedimentos do ribeirão Tatu.

Os resultados da determinação dos orgânicos BTXE e PAH em sedimento estão apresentados na Tabela A5-5. Apenas o composto tolueno foi quantificado na amostra SM-04 à jusante da cidade de Cordeirópolis e na amostra SM-06 à jusante da cidade de Limeira. Os níveis de concentração variaram de 0,04 e 0,02 mg/kg respectivamente. Não há registros na legislação brasileira sobre os limites aceitáveis deste composto em sedimento. Os demais compostos, benzeno, etilbenzeno e xilenos apresentaram-se abaixo do limite de quantificação instrumental. Os HPAs não foram quantificados em nenhuma das amostras de sedimento. Em todas as amostras analisadas nos meses de julho de 2006 os resultados encontrados foram menores que o limite de quantificação. Os resultados das análises do controle de qualidade das amostras de sedimento estão apresentados nas Tabelas A1-9 a A1-13.

6 . CONCLUSÃO

O aumento das concentrações de metais, sulfato, DQO e tolueno em água à jusante da cidade de Limeira, indicam uma contribuição de lançamentos de efluentes industriais.

As concentrações de cloreto, nitrato, sódio, DBO e principalmente coliformes fecais sugerem uma contribuição de esgoto doméstico ao longo do ribeirão. A presença de esgotos sanitários foi demonstrada pelo cálculo do IQA, onde a qualidade do rio passou a ser ruim principalmente a partir da jusante da cidade de Cordeirópolis.

Ensaio ecotoxicológico com *Daphnia similis* não indicaram toxicidade aguda nas amostras de água. Ensaio crônico com *Ceriodaphnia dubia* indicaram toxicidade na amostras de background e de jusante do pólo industrial, mostrando-se bons bioindicadores de contaminação. Os dados de reprodução observados na estação SM-01 indicam um parcial comprometimento da nascente deste ribeirão. Os índices tóxicos mais severos notados na estação SM-07 corroboram os efeitos de poluição industrial à jusante do pólo além da contribuição significativa dos esgotos domésticos.

Os resultados mostram pelo cálculo do IQA, do IPCMA e da relação DQO/DBO que a contaminação industrial por metais pesados do ribeirão Tatu é menos preocupante que a contaminação causada por esgotos domésticos principalmente devido a sazonalidade dos despejos industriais. Devido à legislação ambiental, fiscalização dos órgãos ambientais e vigilância da opinião pública, as indústrias aparentemente mantêm um razoável controle dos seus efluentes e descartes apesar da sabida intermitência destes possíveis descartes. Uma avaliação geral da bacia mostra que a qualidade das águas do ribeirão Tatu já está razoavelmente comprometida, se considerada a proteção das comunidades aquáticas em sua nascente. A qualidade ruim das águas do ribeirão Tatu segundo o IPCMA e o IQA em sua foz, sinaliza para a necessidade de maior atenção para a eficácia do tratamento de esgotos da cidade. Além do que, esta bacia é um importante afluente do rio Piracicaba e a má qualidade do ribeirão Tatu pode agravar seriamente os níveis de contaminação do Piracicaba. É possível imaginar que este quadro não seja específico de Limeira e deve se repetir nas zonas urbanas de regiões mais industrializadas do sudeste do Brasil.

Amostras de sedimentos analisadas ao longo do ribeirão Tatu mostraram um incremento dos metais cromo total, cobre, níquel e zinco, atingindo níveis de concentração acima dos valores

máximos permitidos para cobre da legislação vigente na amostra à jusante do pólo industrial. A utilização do Al como normalizador ao longo do ribeirão mostrou uma tendência de enriquecimento registrando um efeito de poluição à jusante do pólo industrial, podendo ser oriundo de descartes de efluentes galvanoplásticos.

Dos hidrocarbonetos analisados em sedimentos foram encontradas concentrações de tolueno nas estações à jusante da cidade de Cordeirópolis e da cidade de Limeira. Considera-se uma contaminação de origem industrial podendo ser oriunda tanto de efluentes de empresas que usam o composto em seu processo como as de postos de combustíveis.

De maneira geral, a contribuição industrial para a poluição do Tatu ainda é menos severa, quando comparada aos índices de descargas domésticas neste ribeirão. Apesar deste ser um panorama comum a outras cidades do Estado de São Paulo e até do Brasil, ações de intervenção ambiental são necessárias visto que o ribeirão Tatu atravessa toda a cidade de Limeira, o risco da proliferação de vetores, emanção de odores, prejuízo à vida aquática e limitação do uso recreativo e contemplativo são problemas graves reais que hoje afetam a população da cidade de Limeira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Águas de Limeira 2006. Tratamento. Disponível em: <http://www.aguasd Limeira.com.br/tratamento.asp#>. Acessado em 4 de julho de 2007.
- Almeida F.F.M.1964. Os fundamentos geológicos do relevo paulista. *Bol.IGG* **41**:169-253.
- American Public Health Association 1998 . *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20º Ed., Washington, DC 1V, 170 pp
- Aragão, M.A. & Araújo, R.P.A. 1996. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: P. A. Zagatto & E. Bertoletti (eds.) *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*. Rima, pp.:154-161.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas 1990, NBR 9898 Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 22 p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas 1995, NBR 13373 Água –Avaliação de toxicidade utilizando *Ceriodaphnia Dúbia* Richard, 1894 (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro, 14p
- Associação Brasileira de Normas Técnicas 1995, NBR 9897 Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 14p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas 2004, NBR 12713 Água –Ensaio de toxicidade água com *Daphnia Similis* Claus, 1876 (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro, 16p.
- Associação Limeirense de Jóias 2006. Indicadores econômicos. Disponível em: <http://www.alj.org.br/>. Acessado em 5 de outubro de 2006.
- Avelar, W.E.P., Roma, F., Longo, L.L. 1997 Poluição por metais pesados na bacia do Rio Sapucaí Mirim (Nordeste do Estado de São Paulo), pela indústria de couro. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*,**40**: 205-212.
- Ballester, M.V., Martinelli, L.A., Krushe, A.V. 1999 Effects of increasing organic matter loading on the dissolved O₂, free dissolved CO₂ and respiration rates in the Piracicaba River basins, Southeast Brazil.. *Water Research*, **33**: 119-129.
- Bevilacqua J.E. 1990 *Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do Rio Tietê, SP* Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 171 p
- Birguez, W.J., Black, J.A., Westerman, A.G. 1985 Short term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early life stages and estimating chronic values

- for single compounds and complex effluents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **49**: 807-821.
- Brandão D. 2001 *Risco de degradação dos recursos hídricos na bacia do Ribeirão Pinhal – Limeira (SP): uma proposta metodológica*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 81p.
- Brasil 2004. O dia mundial da água. Disponível em: http://www.catalogosudeste.com.br/revista_sudeste/dirceu_brasil_20-03-04.htm. Acessado em 20 de janeiro de 2007.
- Buratini, S.V.& Brandelli, A. 2006. Bioacumulação. In: P. A. Zagatto & E. Bertoletti (eds.) *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*. Rima, pp.: 55-87.
- Canadian Council of Ministers of the Environment - 1995. *Protocol for derivation of Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life*. Environment Canadian Guidelines Division,. Ottawa, 35 p .
- Carmo M.S., Boaventura G.R., Oliveira E.C. 2005 Geoquímica da bacia hidrográfica do rio Descoberto. *Revista Química Nova*, **28**: 565-574.
- CETEC 1999 *Situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba Capivari e Jundiá UGRHI 5*. FEHIDRO, vol 1 (Relatório Técnico Final).
- Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá -PCJ 2000 *Plano de Bacia Hidrográfica (Relatório Final Fase 3-Plano de Bacia)*. São Paulo: Fehidro – Fundo Estadual de Recursos Hídricos.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 1987 *Guia de coleta e de preservação de amostras de água*. São Paulo, CETESB. 70 p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 1992 *Análise Estatística de Resultados de Toxicidade Aguda*. São Paulo, CETESB. Norma Técnica L5.017. 15p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 1998 Avaliação de Toxicidade Crônica Utilizando *Ceriodaphnia Dúbia* Richard. Richard, 1894. (Cladocera- Crustacea), CETESB Norma Técnica L5.022. 44p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 2001 *Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia. Limeira*. Limeira. 9p (016/2001/CPc-LI).

- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 2003 *Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. 297p. (Série Relatórios).
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 2004 *Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. 297p. (Série Relatórios).
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 2006 *Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. 327p. (Série Relatórios).
- Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras "providências."- Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU: 18/03/2005
- Corseuil H.X.& Alvarez P.J.J. 1996 Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. *Water Science Technology*,**34**: 311-318.
- Covelli S. & Fontollan G.1997 Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*,**30**: 34-45.
- Domingues D.F. & Bertoletti E. 2006. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. In: P. A. Zagatto & E. Bertoletti (eds.) *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*. Rima, pp.:154-161.
- Droppo I.G. & Jaskot C.1995 Impact of River Transport Characteristics on Contaminant Sampling Error and Designs. *Environ. Sci. Technol* ,**29**: 161-170.
- Durum W.H.& Haffty J. 1963 Implications of the minor element content of some major streams of the world. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**: 1-11
- EPA 1994– method 9056– Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography - Revision 0.
- EPA 1996– method 8270 C – Semi volatile organic compounds by chromatography mass spectrometry (GC/MS) – Revision 3.
- EPA 1996 – method 8260 B – Volatile organic compounds by chromatography mass spectrometry (GC/MS) – Revision 3.

- EPA 1997 – method 300.1 – V Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography – Revision 1.0.
- Falótico M.H.B 2001. *Distribuição das concentrações de metais em água, matéria em suspensão e sedimento de fundo na bacia do rio Piracicaba/SP*. Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. 92 p.
- Fonseca A.L. 1997 *Avaliação da qualidade da água na Bacia do Rio Piracicaba, SP através de testes de toxicidade com invertebrados*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 211 p.
- Gatti L.V. 1997 *Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do rio Mogi-Guaçu.(Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antônio, SP)* Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. 146 p
- Gimenez N.L.B. 1996 *Estudo petrológico dos arenitos da Formação Tatuí no estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 174 p.
- Gimenez N.L.B., Caetano-Chang M.R., Wu F.T. 1998 Estudo petrológico dos arenitos da Formação Tatuí no estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **17**:81-107.
- Hounslow W.A. 1995. *Water Quality Data . Analysis and interpretation*. Lewis Publishers (Eds.) 397pp.
- International Tanker Owners Pollution 1999. *Accident Tanker Oil Spill Statistics*. ITOFF, London 397 pp.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2001. Censo Demográfico. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/default_censo_2000.shtm. Acessado em 10 de janeiro de 2005.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2002. Cidades. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>. Acessado em 10 de janeiro de 2005
- Jardim G.M 2004 *Estudos ecotoxicológicos das águas e sedimentos do rio Corumbataí, SP*. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. 138 p.
- Jardim W.F. & Canela M.C 2006. Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. Campinas, UNICAMP, Caderno Temático 1, 11p.

- Koleniskova C. 2006 *Avaliação de Risco Toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 266 p.
- Krushe, A.V., de Carvalho F.P., de Moraes J.M., de Camargo P.B., Ballester M.V.R, Hornink S., Martinelli L.A., Victoria R.L. 1997. Spatial and temporal water quality variability in the Piracicaba River Basin, Brazil. *Journal of the American Water Resources Association*, **33**: 119-129.
- Lemes M.J.L. 2001. *Avaliação de metais e elementos traços em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi Guaçu e Pardo, São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 248p.
- Levinson A.A. 1974 *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publishing Ltd, Calgary, 612 pp.
- Liu W., Wang Z., Wen X., Tang H. 1999 The application of preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Lê Na River. *Environmental Pollution*, **105**: 355-366.
- Locatelli M.A.F. 2006 *Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 86 p.
- Machado F.B. 2005. *Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 14p.
- Marques L.S. & Ernesto M. 2004 O Magmatismo Toleítico da Bacia do Paraná. In: V.M. Neto, A. Bartoletti, C.D. Carneiro, B.B. de Brito-Neves (Coord.). *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida*. Beca, pp: 245-253.
- Marrara A.C.T., Marrara D.A.F., Coneglian C.M.R., Almeida G., Siviero A.R., 2006. Avaliação ecotoxicológica e físico-química da água e do sedimento do ribeirão Tatu no município de Limeira. In: O biológico, Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 68, Suplemento.
- Martinelli L.A., Krushe A.V., Victoria R.L. 1999 Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, **1**: 1-13.
- Meletti P. C. 1997 *Avaliação da qualidade da água e do sedimento na bacia do rio Piracicaba, SP, através de parâmetros ecotoxicológicos*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 149 p.

- Morais 1999 Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB. Integração Geológica da Folha Campinas SF. 23-Y-A. Estados de São Paulo e Minas Gerais. Escala 1:250.000. CPRM - Serviço Geológico do Brasil
- Moreira R.C.A. & Boaventura G.R. 2003 Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá-DF. *Revista Química Nova*, **26**: 812-5820.
- Nardy A.J.R., Oliveira M.A.F. de, Bettencourt R.H.S., Verdugo D.R.H., Machado F.B 2002 Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Revista Geociências*, **21**: 15-32.
- Oliveira, J.P. 2002. Níquel. In: F.A Azevedo. & A.A. da Mata Chasin. *Metais Gerenciamento de Toxicidade*. Atheneu, pp.:127-142.
- Petri S. 1964 Grupo Tubarão. *Boletim do Instituto de Geografia e Geologia*, **41**: 56-63.
- Prefeitura Municipal de Limeira 2006. Informações sobre o município. Disponível em: <http://www.limeira.sp.gov.br>. Acessado em 06 de setembro de 2006.
- Pfeiffer W.C., Fiszman M., Malm O, Azcue J.M. 1986. Heavy metal pollution in the Paraíba do Sul River, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **58**: 73-89
- Pires F.A. 2001 *Análise Paleoambiental e estratigráfica do Subgrupo Itararé na região do médio Tietê, Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 113 p.
- Projeto Piracena 1999. Projeto Piracena. Disponível em: <http://www.cena.usp.br/piracena>. Acessado em 7 de março de 2005.
- Redondano D.C. & Almeida R.D. de 2000 *Atlas municipal escolar, geográfico, histórico, ambiental – Limeira*, FAPESP, Universidade Estadual Paulista. 99p.
- Ribeiro A.B. 2006. *Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 159 p.
- Rocha A.A., Pereira D.N., Pádua H.B. de 1995 Produtos de pesca e contaminantes químicos na água da represa Billings, São Paulo (Brasil). *Revista Saúde Pública*, **19**: 401-410.
- Rosada J.J. 2003. *Análise faciológica e rochas-reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero) no sudeste do estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 74 p.

- Ruegg E. F., Puga F. R., Souza M. C. M. de, Úngaro M. T. S., Ferreira M. da S., Yokomizo Y., Almeida W. F. 1991 *Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade*. Editora Ícone, São Paulo, 94 pp.
- Salminen R. & Gregorauskiene V. 2000 Consideration regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, **15**: 647-653.
- Salomons W. & Forstner U. 1984 *Metals in the Hydrocycle*. Springer Pub. 350 pp.
- Sampaio S.E.K. 2002 *Sistemas Locais de Produção: estudo de caso da Indústria de Jóia e Bijuterias de Limeira (SP)*. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Economia e Administração, Universidade Estadual Paulista. 68p.
- Schafer M.M., Overdier J.T., Hurley J.P., Armstrong, D., Webb D. 1997 The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hidrology, on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wiscosin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, **136**: 71-97.
- Schneider R.L., Muhlmann, H., Tommasi E., Medeiros R.A., Daemon R.F., Nogueira A., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *In*: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Resumos Expandidos, p.41-65.
- SEADE - Fundação Sistema Estadual de Dados 2007. Informações dos municípios paulistas (São Paulo em dados). Disponível em: <http://www.seade.gov.br/>. Acessado em 7 de abril de 2007.
- Secretaria do Meio Ambiente 1994 *Bacia do Rio Piracicaba: estabelecimento de metas ambientais e reenquadramento de corpos d'água: proposta para discussão, setembro 1994*. São Paulo, 53p (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).
- Soares P.C. 1972. Arenito Botucatu e Pirambóia no estado de São Paulo. *In*: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 26, Resumos, p.250-251.
- Soares P.C. & Landim P.M.B 1973. Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no flanco Nordeste. *In*: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 27, Anais, p.131-149.
- Soares A.C.C., Misuzaki A.M.P., Guerra T, Vignol M.L. 2004 Análise geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre – RS - Brasil. *Pesquisa em Geociências*, **31**: 39-50.

- Tomazelli 2003. *Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. 144 p.
- Turekian K.K & Wedpohi K.H. 1961. Distribution of the elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Bull. Geological Society Am*, **72**:175-192.
- Van Leeuwen C.J. 1988 a. Short Term Toxicity Testing. In Kruijf H.A.M., Zwart D., Vistwanathan P.N., Ray P.K. (eds) *Manual on Aquatic Ecotoxicology*. 322 pp.
- Yabe M.J.S, Oliveira E. 1998 Metais pesados em água como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Revista Química Nova*, **21**: 551-556.
- Zagatto P.A., Lorenzetti M.L., Lamparelli M.C., Salvador M.E., Menegon Jr., Bertoletti E. 1999. Aperfeiçoamento de um índice de qualidade de águas. *Acta Limnologica Brasiliensis*, **11**: 111-126.
- Zalán, P.V., Conceição, J.C.J, Astolfi, M.A.M., Appi, V.T., Wolf, S., Viera, I.S., Marques, A.. 1985. Estilos estruturais relacionados a intrusões magmáticas básicas em rochas sedimentares. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **28**: 221-230.

ANEXO 1

Tabela A1-1 Parâmetros físico-químicos de água (setembro de 2004).

	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
Parâmetro									
Temperatura (°C)	22	18,6	26,9	26,4	23,9	28,5	27,5	26,5	26,5
PH	5,9	6,2	6,7	7	7	6,9	7	7,4	7,4
Oxigênio dissolvido (mg/L)	2,9	6,2	7,5	0,7	9,7	1	0,5	1,5	2
Potencial redox (mV)	535	259	378	94	381	158	60	352	221
Condutividade (miliS/m)	2	7	5	51	31	43	59	57	46
Turbidez (NTU)	10	50	40	234	80	147	102	30	22
Sólidos dissolvidos totais (g/L)	0,01	0,04	0,03	0,33	0,20	0,28	0,38	0,37	0,30

Tabela A1-2 Parâmetros físico-químicos de água (abril de 2005).

	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
Parâmetro									
Temperatura (°C)	23,,1	21,2	25,6	25	23,5	26,5	27,6	28,2	27,2
PH	5,40	7,07	5,40	5,48	6,28	6,59	7,02	6,9	7,1
Oxigênio dissolvido (mg/L)	5,9	7,9	8,7	5,8	9,7	5,1	5,6	9	7,5
Potencial redox (mV)	389	176	381	241	314	252	136	268	281
Condutividade (miliS/m)	4	5	7	2	20	32	41	20	24
Turbidez (NTU)	-	-	33	143	239	598	162	126	114
Sólidos dissolvidos totais (g/L)	0,02	0,03	0,04	0,2	0,13	0,21	0,26	0,13	0,15

Tabela A1-3 Parâmetros físico-químicos de água (março de 2006).

	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
Parâmetro									
Temperatura (°C)	24,8	23,2	24,9	24,6	23,9	27,3	27,1	26,4	24,6
PH	6,3	6,36	6,90	7,19	7,36	7,41	6,96	7,27	7,26
Oxigênio dissolvido (mg/L)	2,55	1,45	2,87	3,48	4,28	3,50	4,06	7,60	4,09
Potencial redox (mV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutividade (µS/cm)	0,45	0,09	0,35	0,106	0,87	0,157	0,175	0,122	0,135
Turbidez (NTU)	9	6	197	85	47	149	104	79	26
Sólidos dissolvidos totais (g/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A1-4 Parâmetros físico-químicos de água (julho de 2006).

	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
Parâmetro									
Temperatura (°C)	19	18	20	21	21	23	23	23	22
PH	5,4	5,82	7,09	7	7,16	7,65	7,31	7,47	7,27
Oxigênio dissolvido (mg/L)	6,5	6,36	5,39	4,62	7,9	3,2	3,2	5,3	4,53
Potencial redox (mV)	208,4	138,8	-	15	-	97,3	69	57,5	58,7
Condutividade (µS/m)	12	27	53	377	205	313	428	323	280
Turbidez (NTU)	7,9	14	60	90	17	236	59	7,2	8,3
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	12	52	56	374	188	422	366	266	222

Tabela A1-5 Composição química de água (setembro de 2004).

		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-08	SM-09
Ânion (mg/L)	LQ										
Fluoreto	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,13	0,45	0,79	0,85	0,85	0,74
Bromato	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
Cloreto	1	<1	<1	4,2	21,9	10,18	25,57	70,52	42,56	42,76	39,91
Nítrito	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,13	<0,02	<0,02	0,18	0,18	0,53
Nitrato	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,35	<0,1	<0,1	0,76	0,76	0,39
Fosfato	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,12
Sulfato	1	<1	<1	<1	134,06	72,9	61,46	50,19	151,46	152,23	96,08
Cátion (µg/L)	LQ										
Alumínio	10	<10	<10	70	264	63	111	71	68	67	75
Antimônio	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsênio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Bário	10	15	41	16	60	53	59	57	36	36	37
Berílio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Boro	10	<10	44	63	561	265	191	201	42	40	44
Cádmio	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cálcio	500	1401	2580	4050	31200	24200	23200	25900	11900	11900	12400
Chumbo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobalto	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobre	5	<5	<5	<5	<5	<5	55	121	<5	<5	<5
Cromo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ferro	10	176	1315	247	790	937	723	1158	421	407	438
Magnésio											
Manganês	10	67	409	<LQ	194	439	314	413	131	130	135
Níquel	10	<10	<10	<10	<10	<10	27	61	<10	<10	<10
Potássio	500	833	833	1602	3325	2402	6436	8549	6934	6981	5913
Prata	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Sódio	500	<500	<500	1574	34732	17235	37719	66367	21239	22184	81567
Tálio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanádio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zinco	10	<10	<10	<10	<10	<10	21	30	28	26	30

Tabela A1-6 Composição química de água (abril de 2005).

		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-08	SM-09
Ânion (mg/L)	LQ										
Fluoreto	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	0,7	1,6	0,1	0,1	0,1
Bromato	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cloreto	1	<1	<1	2,8	9,6	3,47	13,34	36,86	11,29	10,95	11,52
Nitrito	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,1	0,09	0,3	0,2	0,17	0,2
Nitrato	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	<0,1	0,74	0,7	0,64
Fosfato	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sulfato	1	<1	<1	<1	68	27	26	13	15	15	24
Cátion (µg/L)	LQ										
Alumínio	10	<10	614	54	225	38	2355	34	650	527	808
Antimônio	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsênio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Bário	10	15	27	29	53	47	86	68	54	53	54
Berílio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Boro	10	<10	44	29	192	49	40	82	<10	<10	<10
Cádmio	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cálcio	500	1750	2170	4890	26900	17100	17100	22500	9190	9010	10
Chumbo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobalto	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobre	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	12	<5	<5	<5
Cromo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ferro	10	219	2173	240	819	743	1839	1502	920	679	1090
Magnésio											
Manganês	10	154	247	117	233	150	949	292	55	54	30
Níquel	10	<10	<10	<10	12	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Potássio	500	<500	<500	907	2.390	1.220	4.040	4000	3.570	3.570	3.890
Prata	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Sódio	500	<500	<500	<500	14900	7270	16400	27500	18700	18700	23400
Tálio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanádio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zinco	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	214	371	<10

Tabela A1-7 Composição química de água (março de 2006).

		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
<i>Ânion</i>	<i>LQ</i>									
Fluoreto	0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3
Bromato	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cloreto	1	1,9	1,2	2,8	5,2	2,9	9,2	2,6	9	9,3
Nitrito (como N)	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,09	0,07	0,07	0,06
Nitrato (como N)	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,3	0,3	0,6	1	1	0,8
Fosfato (como P)	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	<0,02
Sulfato	1	<1	3	<1	15	17	20	24	16	21
<i>Cátion</i>	<i>LQ</i>									
Alumínio	10	47	165	759	679	353	1070	445	791	631
Antimônio	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsênio	10	<10	<10	<10	<10	13	<10	<10	<10	<10
Bário	10	30	44	54	69	64	94	99	82	86
Berílio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Boro	10	<10	<10	23	121	67	62	69	<10	<10
Cádmio	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cálcio	500	1790	1710	4320	11400	9750	11200	11800	6930	7460
Chumbo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobalto	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobre	5	<5	<5	<5	17	<5	17	12	5	9
Cromo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Estanho	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ferro	10	353	2020	606	642	625	714	511	878	668
Magnésio	500	829	724	3320	3000	3900	4140	4220	2430	2420
Manganês	10	102	132	101	76	68	72	147	16	32
Níquel	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Potássio	500	1510	900	2040	2790	1940	3730	3870	4850	5010
Prata	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Selênio	8	19	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8
Sódio	500	1470	1220	2460	7570	5250	12700	16000	17500	19000
Tálio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanádio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zinco	10	<10	<10	<10	15	<10	<10	11	17	26

Tabela A1-8 Composição química de água (julho de 2006)

		SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07	SM-08	SM-09
Ânion	LQ									
Fluoreto	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,3	<0,1	0,4	0,5	0,3	0,3
Bromato	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	<0,01	0,012	<0,01	<0,01
Cloreto	1	<1	<1	3,3	20,1	9,8	24,5	64,8	29,9	29,1
Nitrito (como NO ₂)	0,05	<0,05	<0,005	<0,005	<0,1	<0,05	<0,1	<0,1	0,36	0,43
Nitrato (como NO ₃)	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<0,5	<1	<1	5,4	4,7
Fosfato (como PO ₄)	0,02	<0,06	<0,06	<0,06	<0,12	<0,06	<0,12	0,17	0,47	0,50
Sulfato	1	<1	<1	<1	108	43,8	35,9	41,3	101	73
Cátion (µg/L)	LQ									
Alumínio	10	276	192	1060	265	66	423	44	138	114
Antimônio	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Arsênio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Bário	10	<10	11	10	27	33	52	27	39	38
Berílio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Boro	10	<10	15	44	317	140	128	90	36	47
Cádmio	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cálcio	500	1100	1040	1650	19300	12100	17400	13600	10100	10100
Chumbo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobalto	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cobre	5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cromo	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ferro	10	938	302	619	642	1120	910	605	459	540
Magnésio	500	<500	<500	1280	2410	2980	4310	2210	2460	2220
Manganês	10	13	23	<10	108	345	468	207	67	62
Níquel	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Potássio	500	<500	<500	990	3750	2400	7330	5610	7230	6850
Prata	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Sódio	500	1180	1070	2410	23100	12200	26300	31500	63000	60084
Tálio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vanádio	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zinco	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

Tabela A1-8 Continuação.

<i>Inorgânicos</i>	<i>LQ</i>	<i>SM-01</i>	<i>SM-02</i>	<i>SM-03</i>	<i>SM-04</i>	<i>SM-05</i>	<i>SM-06</i>	<i>SM-07</i>	<i>SM-08</i>	<i>SM-09</i>
Sólidos totais	5 mg/L	16	56	76	510	202	422	440	278	232
Coliformes fecais	14 NMP/100 mL		12	<100	>242000	48840	>242000	>242000	68670	>242000
DBO	2 mg/L	<2	<2	<2	37	5,2	27	17	<2	3,8
DQO	5mg/L	<5	<5	<5	88	20	65	45	<5	1,3
Surfactantes	0,1mg/L	<0,1	<0,1	<0,1	0,32	0,64	0,57	2,6	0,34	0,45
Índice de fenóis	0,002mg/L	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
<i>Orgânicos</i>	<i>LQ</i>									
Benzeno	1 mg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tolueno	1 µg/L	<1	<1	<1	19	<1	17	35	<1	3
Etilbenzeno	1µg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
o-Xileno	1µg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
m,p-xileno	2µg/L	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Benzo-a-pireno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(b)fluoranteno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(k)fluoranteno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Criseno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Acenaftileno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoreno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Antraceno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(g,h,i)perileno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fenantreno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoranteno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Naftaleno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo-a-antraceno	0,05µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tabela A1-9 Branco de análise de PAH em água (julho de 2006).

Parâmetros	Unidade	LQ	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Benzo(a)pireno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
criseno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
acenaftileno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
fluoreno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(g,h,i) perileno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fenantreno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Indeno (1,2,3,cd)pireno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Acenafteno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoranteno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Naftaleno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(a)antraceno	µg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tabela A1-10 Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (PAH)

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Faixa de recuperação aceitável (%)	Resultado recuperação (%)
Fenantreno	0,25	µg/L	40-120	51
Naftaleno	0,25	µg/L	40-120	60
Fluoranteno	0,25	µg/L	40-120	90
Criseno	0,25	µg/L	40-120	98
Pireno	0,25	µg/L	40-120	86

Tabela A1-11 Recuperação dos *surrogates* na amostras de branco e controle do laboratório.

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação do branco (%)	Resultado da Recuperação(%) da amostra controle
2 – Fluorbifenil	0,25	%	63	74
Terfenil d4	0,25	%	75	53

Tabela A1-12 Recuperação dos *surrogates* nas amostras analisadas no ribeirão Tatu

Parâmetros	Faixa aceitável de recuperação (%)	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Terfenil d4	40-120	57	43	45	42	46	48	45
2 – Fluorbifenil	40-120	78	43	45	48	48	41	48

Tabela A1-13 Branco de análise de BTXE em água

Parâmetros	Unidade	LQ	SM-01	SM-02	SM-03	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Benzeno	µg/L	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Tolueno	µg/L	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Etilbenzeno	µg/L	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
m-p-Xileno	µg/L	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
o-Xileno	µg/L	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tabela A1-14 Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (BTXE)

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Faixa de recuperação aceitável (%)	Resultado recuperação (%)
Benzeno	20	µg/L	60-140	103
Tolueno	20	µg/L	60-140	124
Etilbenzeno	20	µg/L	60-140	138
m-p-Xileno	40	µg/L	60-140	126
o-Xileno	20	µg/L	60-140	123

Tabela A1-15 Recuperação dos *surrogates* na amostras de branco e controle do laboratório (BTXE).

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação do branco (%)	Resultado da Recuperação(%) da amostra controle
1,4 – diclorobenzeno d4	20	%	132	66
Clorobenzeno d5	20	%	113	120

ANEXO 2

Tabela A2-1: Cálculo do IQA realizado para as amostras do ribeirão Tatu

I	Parâmetro	Unidade	Wi	Amostra: SM-01			Amostra: SM-02			Amostra: SM-03		
				Valor	qi	qi ^{Wi}	Valor	qi	qi ^{Wi}	Valor	qi	qi ^{Wi}
1	Coliformes Fecais	NMP/100mL	0,15	14	62,05	1,86	12	63,96	1,87	<100	100	2,00
2	pH	adimensional	0,12	5,4	34,36	1,53	5,82	46,76	1,59	7,1	92,21	1,72
3	DBO	mg/L	0,10	<2	100,96	1,59	<2	100,96	1,59	<2	100,96	1,59
4	NTK	mg/L	0,10	<0,5	100,17	1,59	<0,5	100,17	1,59	<0,5	100,117	1,59
5	Fósforo Total	mg/L	0,10	0	20,72	1,35	0	20,72	1,35	<0,06	20,72	1,35
6	Temperatura	°C	0,10	19	93	1,57	18	93	1,57	20	93	1,57
7	Turbidez	NTU	0,08	7,9	73,7	1,41	14	62,57	1,39	60	35,71	1,33
8	Resíduo Total	mg/L	0,08	16	83,77	1,43	56	86,85	1,43	76	86,35	1,43
9	OD	% saturação	0,17	82,5	113,28	2,23	6,36	104,63	2,20	68,4	122,5	2,26
IQA				68,34			69,57			79,22		

I	Parâmetro	Unidade	Wi	Amostra: SM-04			Amostra: SM-05			Amostra: SM-06		
				Valor	qi	qi ^{Wi}	Valor	qi	qi ^{Wi}	Valor	qi	qi ^{Wi}
1	Coliformes Fecais	NMP/100mL	0,15	>242000	3,95	1,23	>242000	3,95	1,23	>242000	3,95	1,23
2	pH	adimensional	0,12	7	91,33	1,72	7,16	91,91	1,72	7,65	91,9	1,72
3	DBO	mg/L	0,10	37	91,33	1,57	5,2	57,15	1,50	27	6,25	1,20
4	NTK	mg/L	0,10	<0,5	100,17	1,59	<0,5	100,17	1,59	<1	100,17	1,59
5	Fósforo Total	mg/L	0,10	0	20,76	1,35	<0,06	20,72	1,35	0,2	36,55	1,43
6	Temperatura	°C	0,10	21	93	1,57	21	93	1,57	23	93	1,57
7	Turbidez	NTU	0,08	90	34,94	1,33	17	57,35	1,38	236	5	1,14
8	Resíduo Total	mg/L	0,08	510	33,92	1,33	202	73,64	1,41	422	42,58	1,35
9	OD	% saturação	0,17	58,6	56,21	1,98	80,7	104,63	2,20	42,6	36,33	1,84
IQA				39,16			46,00			25,67		

Tabela A2-1:Continuação

I	Parâmetro	Unidade	Wi	Amostra: SM-07		
				Valor	qi	qiWi
1	Coliformes Fecais	NMP/100mL	0,15	>242000	3,95	1,23
2	pH	adimensional	0,12	3,2	6,49	1,25
3	DBO	mg/L	0,10	17	15,52	1,32
4	NTK	mg/L	0,10	0	100,17	1,59
5	Fósforo Total	mg/L	0,10	0,17	34,27	1,42
6	Temperatura	°C	0,10	23	93	1,57
7	Turbidez	NTU	0,08	59	35,42	1,33
8	Resíduo Total	mg/L	0,08	440	40,37	1,34
9	OD	% saturação	0,17	49,3	112,68	2,23
IQA				28,59		

pag. 00

BIOMERI	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>Daphnia similis</i>	Referente ao POP
	<input type="checkbox"/> Preliminar <input checked="" type="checkbox"/> Definitivo	Nº M 881 (Divisão ambiental)

INÍCIO DO TESTE	TÉRMINO DO TESTE	ÁGUA DE DILUIÇÃO	DEC Nº:
Data: 27/09/04 Horário: 17:00	Data: 29/09/04 Horário: 17:00	<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: <u>MS</u> <input type="checkbox"/> Natural Lote nº: 175107/MS	177/04
Incubadora teste nº: <u>06</u>	Varição da temperatura interna na incubadora durante o teste: Máxima <u>20,7</u> Mínima <u>20,2</u>	Método de ensaio <u>ABNT</u>	

AMOSTRA					
Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
25482104	27/09/04	7,4	18,2	7,8	20,3

OBSERVAÇÕES:

RESULTADO DO TESTE										
CONCENTRAÇÃO <input checked="" type="checkbox"/> % <input type="checkbox"/> mg/L	Nº DE ORGANISMOS IMÓVEIS POR RÉPLICA				Nº ACUMULADO DE ORGANISMOS		% IMOBILIZADOS OBTIDA	MEDIDAS FINAIS		
	1	2	3	4	Imóveis	Total		pH	O.D.	Temperatura (°C)
100	0	0	0	0	0	20	0	7,5	7,8	20,4
50	0	0	0	0	0	20	0			
25	0	0	0	0	0	20	0			
13	0	0	0	0	0	20	0			
6,5	0	0	0	0	0	20	0			
CONT	0	0	0	0	0	20	0			

OBSERVAÇÕES:

Adição de organismos: <u>LD</u>	OPERADORES DO TESTE: Leitura: <u>LD</u>
---------------------------------	--

CÁLCULO DA CE (I) 50
Método estatístico empregado

<input type="checkbox"/> Litchfield & Wilcoxon	<input checked="" type="checkbox"/> Trim Spearman-Kärber	<input type="checkbox"/> Interpolação Gráfica
CE (I) 50 <input type="checkbox"/> mg/L	24 h <input type="checkbox"/> 48 h <u>NT</u> <input checked="" type="checkbox"/>	Intervalo de Confiança (95%) <u> </u> a <u> </u>
<input checked="" type="checkbox"/> %		

NT = NÃO TÓXICA

ÁGUA DE DILUIÇÃO

Data 27/09/04 PH 7,4 Temperatura 20,4 °C OD 8-1 mg/L Resp. LP

PREPARO DA SOLUÇÃO-ESTOQUE

Calculada por: LP Preparada por: LP Data: 27/09/04

SOLUÇÕES (<u>x</u>)% () mg/L	QUANTIDADE DE AMOSTRA ADICIONADA	VOLUME DE ÁGUA (ml)	VOLUME FINAL (ml)
Sol. Est. 1 = <u>100</u>	—	—	—
Sol. Est. 2 =	ml Sol. Est. 1		
Sol. Est. 3 =	ml Sol. Est. 2		
Sol. Est. 4 =	ml Sol. Est. 3		
Sol. Est. 5 =	ml Sol. Est. 4		

PREPARO DA SOLUÇÃO-TESTE

Calculada por: LP Preparada por: LP Data: 27/09/04

CONCENTRAÇÃO (<u>x</u>)% () mg/L	VOLUME ADICIONADO DE SOLUÇÃO-ESTOQUE	VOLUME FINAL
<u>100</u>	<u>100</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	ml
<u>50</u>	<u>50</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	ml
<u>25</u>	<u>25</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	ml
<u>13</u>	<u>13</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	ml
<u>6.5</u>	<u>6.5</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	ml
<u>CONT</u>	— ml do Sol. Est. —	ml
	ml do Sol. Est.	ml
	ml do Sol. Est.	ml
	ml do Sol. Est.	ml
	ml do Sol. Est.	ml

Equipamentos utilizados:

- Medidor de O.D. nº 0008
 - Potenciômetro nº P14
 - Termômetro nº TR 20-44
 - Condutivimetro nº 007
- Operador: LP

Observações:

BIOACER	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>Daphnia similis</i> <input type="checkbox"/> Preliminar <input checked="" type="checkbox"/> Definitivo	Referente ao POP Nº M 881 (Divisão ambiental)
----------------	--	---

INÍCIO DO TESTE	TÉRMINO DO TESTE	ÁGUA DE DILUIÇÃO	DEC Nº :
Data: 27/09/04 Horário: 17:00	Data: 27/09/04 Horário: 17:00	<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: <u>MS</u> <input type="checkbox"/> Natural Lote nº: 175/04/MS	177/04
Incubadora teste nº: <u>06</u>		Variação da temperatura interna na incubadora durante o teste: Máxima <u>20,7</u> Mínima <u>20,2</u>	Método de ensaio <u>ABJT</u>

AMOSTRA					
Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
25488/04	27/09/04	7,7	664,0	7,9	20,3
OBSERVAÇÕES:					

RESULTADO DO TESTE										
CONCENTRAÇÃO <input checked="" type="checkbox"/> % <input type="checkbox"/> mg/L	Nº DE ORGANISMOS IMÓVEIS POR RÉPLICA				Nº ACUMULADO DE ORGANISMOS		% IMOBILIZADOS OBTIDA	MEDIDAS FINAIS		
	1	2	3	4	Imóveis	Total		pH	O.D.	Temperatura (°C)
100	0	0	0	0	0	20	0	7,8	7,8	20,4
50	0	0	0	0	0	20	0			
25	0	0	0	0	0	20	0			
13	0	0	0	0	0	20	0			
6,5	0	0	0	0	0	20	0			
CONT	0	0	0	0	0	20	0			

OBSERVAÇÕES:

Adição de organismos: 20 OPERADORES DO TESTE: Leitura: 20

CÁLCULO DA CE (I) 50
Método estatístico empregado

Litchfield & Wilcoxon Trim Spearman-Kärber Interpolação Gráfica

CE (I) 50 mg/L 24 h — 48 h NT % Intervalo de Confiança (95%) — a —

NT = Não tóxico.

ÁGUA DE DILUIÇÃO

Data 27/09/04 PH 7,4 Temperatura 20,4 °C OD 8,1 mg/L Resp. 40

PREPARO DA SOLUÇÃO-ESTOQUE

Calculada por: 40 Preparada por: 40 Data: 27/09/04

SOLUÇÕES (<u>x</u>)% () mg/L	QUANTIDADE DE AMOSTRA ADICIONADA	VOLUME DE ÁGUA (ml)	VOLUME FINAL (ml)
Sol. Est. 1 = <u>100</u>	—	—	—
Sol. Est. 2 =	ml Sol. Est. 1		
Sol. Est. 3 =	ml Sol. Est. 2		
Sol. Est. 4 =	ml Sol. Est. 3		
Sol. Est. 5 =	ml Sol. Est. 4		

PREPARO DA SOLUÇÃO-TESTE

Calculada por: 40 Preparada por: 40 Data: 27/09/04

CONCENTRAÇÃO (<u>x</u>)% () mg/L	VOLUME ADICIONADO DE SOLUÇÃO-ESTOQUE	VOLUME FINAL
<u>100</u>	<u>100</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	} <u>100</u> ml
<u>50</u>	<u>50</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>25</u>	<u>25</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>13</u>	<u>13</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>6,5</u>	<u>6,5</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>CONT</u>	— ml do Sol. Est. —	ml
—	— ml do Sol. Est. —	ml
	ml do Sol. Est.	ml
	ml do Sol. Est.	ml
	ml do Sol. Est.	ml

Equipamentos utilizados:

- Medidor de O.D. nº OD8
 - Potenciômetro nº PI4
 - Termômetro nº TR20,4
 - Condutivimetro nº CO4
- Operador: 40

Observações:

(Empty space for observations)

Adição de organismos: LD OPERADORES DO TESTE: LD
 Leitura: LD

ÁGUA DE DILUIÇÃO
 Data 01/10/04 PH 7,4 Temperatura 24,5 °C OD 8,1 mg/L Resp. LD

EXPRESSÃO DO RESULTADO
 CENO 6,5 % CEO 13,0 VC 9,19
 Método estatístico utilizado: DUNNETTIS TGT Resp: LD

PREPARO DA SOLUÇÃO-ESTOQUE
 Calculada por: LD Preparada por: LD Data: 01/10/04

SOLUÇÕES % □ mg/L	QUANTIDADE DE AMOSTRA ADICIONADA	VOLUME DE ÁGUA (ml)	VOLUME FINAL (ml)
Sol. Est. 1 = <u>100</u>	—	—	—
Sol. Est. 2 =	ml Sol. Est. 1		
Sol. Est. 3 =	ml Sol. Est. 2		

PREPARO DA SOLUÇÃO-TESTE
 Calculada por: LD Preparada por: LD Data: 01/10/04

CONCENTRAÇÃO % □ mg/L	VOLUME ADICIONADO DE SOLUÇÃO-ESTOQUE	VOLUME FINAL
<u>100</u>	<u>250</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	} <u>250</u> ml
<u>50</u>	<u>125</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>25</u>	<u>62,5</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>13</u>	<u>32,5</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>6,5</u>	<u>16,3</u> ml do Sol. Est. <u>1</u>	
<u>CONT</u>	— ml do Sol. Est. —	
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml

Equipamentos utilizados:
 • Medidor de O.D. nº OD08
 • Potenciômetro nº P14
 • Termômetro nº TR200e04
 • Condutivímetro nº COF
 Operador: LD

Alimento : Algas PSEUDOKIRCHNERIELLA SUBCAPITATA

DATA	LOTE	RESPONSÁVEL
<u>01/10/04</u>	<u>13/04</u>	<u>LD</u>
<u>02/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>03/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>04/10/04</u>	<u>03/04</u>	<u>LD</u>
<u>05/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>06/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>07/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>



TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA COM *Ceriodaphnia dubia*

Referente ao Pop
Nº M 880
(Divisão ambiental)

Preliminar Definitivo

INÍCIO DO TESTE	TÉRMINO DO TESTE	ÁGUA DE DILUIÇÃO		DEC Nº:
ata: 0110/104	Horário: 17:00	Data: 08/10/04	Horário: 17:20	177/104
		<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: MS <input type="checkbox"/> Natural		Lote nº: 176/041MS
incubadora teste nº: 02			Variação da temperatura interna na incubadora durante o teste Máxima 25.1 Mínima 24.4	
Método de ensaio: ABWT				

AMOSTRA

Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
S 482104	27/09/04	7.4	18.2	7.8	24.5

OBSERVAÇÕES:

Concentração % mg/L	Dia da leitura (data)	Reprodução (em nº de jovens) e sobrevivência dos organismos										Temperatura da água (renovação)		Nº total de adultas vivas	Nº total de jovens vivas	Medidas finais		
		Réplicas										Antes	Depois			pH	OD	°C
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
100	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	12	8.3	7.7	24.8
	2°(06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3°(08/10)	2V	0V	2V	1V	3V	0V	0V	3V	1V	0V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	2	0	2	1	3	0	0	3	1	0	-	-					
50	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	155	8.2	7.7	24.8
	2°(06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3°(08/10)	7V	20V	11V	8V	9V	10V	12V	9V	10V	10V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	13	18	18	16	15	10	17	15	16	17	-	-					
25	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	160	8.1	7.7	24.8
	2°(06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3°(08/10)	10V	7V	9V	11V	10V	7V	7V	9V	12V	8V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	15	17	16	17	17	14	17	16	18	16	-	-					
13	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	156	8.1	7.8	24.8
	2°(06/10)	5V	10V	7V	6V	6V	7V	7V	5V	8V	8V	24.7	24.6					
	3°(08/10)	9V	7V	7V	11V	9V	10V	8V	8V	10V	7V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	14	17	14	17	15	18	15	15	1	1	-	-					
6.5	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	156	8.0	7.8	24.8
	2°(06/10)	5V	5V	6V	7V	5V	6V	7V	8V	7V	6V	24.7	24.6					
	3°(08/10)	9V	11V	11V	7V	10V	10V	9V	8V	8V	10V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	15	16	17	14	15	16	16	16	15	16	-	-					
CONT	1°(04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	157	8.0	7.8	24.8
	2°(06/10)	7V	3V	6V	7V	7V	5V	6V	5V	6V	5V	24.7	24.6					
	3°(08/10)	10V	3V	9V	7V	6V	12V	9V	5V	11V	12V	-	-					
	4°()																	
	5°()																	
	Total:	17	16	15	14	15	17	15	14	17	17	-	-					

Não considerar os machos e as que morreram por problemas na manipulação inadequada do operador.
 + = organismo morto v = organismo vivo ♂ = macho

Adição de organismos: LD OPERADORES DO TESTE: LD
 Leitura: LD

ÁGUA DE DILUIÇÃO
 Data 01/10/04 PH 7,4 Temperatura 24,5 °C OD 8,1 mg/L Resp. LD

EXPRESSÃO DO RESULTADO
 CENO 50 l. CEO 100 l. VC 70,71 l.
 Método estatístico utilizado: Summett's Test Resp: LD

PREPARO DA SOLUÇÃO-ESTOQUE
 Calculada por: LD Preparada por: LD Data: 01/10/04

SOLUÇÕES □ % □ mg/L	QUANTIDADE DE AMOSTRA ADICIONADA	VOLUME DE ÁGUA (ml)	VOLUME FINAL (ml)
Sol. Est. 1 = <u>100</u>	—	—	—
Sol. Est. 2 =	ml Sol. Est. 1		
Sol. Est. 3 =	ml Sol. Est. 2		

PREPARO DA SOLUÇÃO-TESTE
 Calculada por: LD Preparada por: LD Data: 01/10/04

CONCENTRAÇÃO □ % □ mg/L	VOLUME ADICIONADO DE SOLUÇÃO-ESTOQUE	VOLUME FINAL
<u>100</u>	<u>250</u> ml do Sol. Est. 1	} <u>250</u>
<u>50</u>	<u>125</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>25</u>	<u>62,5</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>13</u>	<u>32,5</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>6,5</u>	<u>16,3</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>CONT</u>	— ml do Sol. Est. —	
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml

Equipamentos utilizados:

- Medidor de O.D. nº 0008
- Potenciômetro nº P14
- Termômetro nº TR20e64
- Condutivímetro nº 007

Operador: LD

Alimento : Algas PSEUDOKIRCHNERIELLA SUBCAPITATA

DATA	LOTE	RESPONSÁVEL
<u>01/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>02/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>03/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>04/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>05/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>06/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>
<u>07/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>LD</u>



TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA COM *Ceriodaphnia dubia*

Referente ao Pop

Nº M 880
(Divisão ambiental) Preliminar Definitivo

INÍCIO DO TESTE	TÉRMINO DO TESTE	ÁGUA DE DILUIÇÃO			DEC Nº:
01/10/04	08/10/04	Lote nº: 176104/MS			077/04
Horário: 17:00	Data: 08/10/04	Horário: 17:00	<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: MS <input type="checkbox"/> Natural		
Incubadora teste nº: 02				Método de ensaio	
Variação da temperatura interna na incubadora durante o teste				ABWT	
Máxima 25.1				Minima 24.4	

AMOSTRA

Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
482104	27/09/04	7.4	18.2	7.8	24.5

OBSERVAÇÕES:

Concentração (mg/L)	Dia da leitura (data)	Reprodução (em nº de jovens) e sobrevivência dos organismos										Temperatura da água (renovação)		Nº total de adultas vivas	Nº total de jovens vivas	Medidas finais		
		Réplicas										Antes	Depois			pH	OD	°C
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
0.0	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	12	8.3	7.7	24.8
	2º (06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3º (08/10)	2V	OV	2V	LV	3V	OV	OV	3V	1V	OV	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	2	0	2	1	3	0	0	3	1	0	-	-					
5.0	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	155	8.2	7.7	24.8
	2º (06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3º (08/10)	7V	2OV	11V	8V	9V	10V	12V	9V	10V	10V	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	13	18	18	16	15	10	17	15	16	17	-	-					
15	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	160	8.1	7.7	24.8
	2º (06/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	24.7	24.6					
	3º (08/10)	10V	7V	7V	11V	10V	7V	7V	9V	12V	8V	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	15	17	16	17	17	14	17	16	18	16	-	-					
13	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	156	8.1	7.8	24.8
	2º (06/10)	5V	10V	7V	6V	6V	7V	7V	7V	5V	8V	24.7	24.6					
	3º (08/10)	9V	7V	7V	11V	9V	10V	8V	8V	10V	7V	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	14	17	14	17	15	18	15	15	1	1	-	-					
6.5	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	156	8.0	7.8	24.8
	2º (06/10)	6V	5V	6V	7V	5V	6V	7V	8V	7V	6V	24.7	24.6					
	3º (08/10)	9V	11V	11V	7V	10V	10V	9V	8V	8V	10V	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	15	16	17	14	15	16	16	16	15	16	-	-					
CONT	1º (04/10)	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	OV	25.1	24.6	10	157	8.0	7.8	24.8
	2º (06/10)	7V	8V	6V	7V	7V	5V	6V	5V	6V	5V	24.7	24.6					
	3º (08/10)	10V	8V	9V	7V	6V	12V	9V	8V	11V	12V	-	-					
	4º ()																	
	5º ()																	
	Total:	17	16	15	14	15	17	15	14	17	17	-	-					

Não considerar os machos e as que morreram por problemas na manipulação inadequada do operador.
 + = organismo morto v = organismo vivo ♂ = macho

Adição de organismos: AD OPERADORES DO TESTE: AD
 Leitura: AD

ÁGUA DE DILUIÇÃO
 Data 01/10/04 PH 7,4 Temperatura 24,5 °C OD 8,1 mg/L Resp. AD

EXPRESSÃO DO RESULTADO
 CENO 50 l. CEO 100 l. VC 70,71 l.
 Método estatístico utilizado: Quinnett's Test Resp: AD

PREPARO DA SOLUÇÃO-ESTOQUE

Calculada por: AD Preparada por: AD Data: 01/10/04

SOLUÇÕES □ % □ mg/L	QUANTIDADE DE AMOSTRA ADICIONADA	VOLUME DE ÁGUA (ml)	VOLUME FINAL (ml)
Sol. Est. 1 = <u>100</u>	—	—	—
Sol. Est. 2 =	ml Sol. Est. 1		
Sol. Est. 3 =	ml Sol. Est. 2		

PREPARO DA SOLUÇÃO-TESTE

Calculada por: AD Preparada por: AD Data: 01/10/04

CONCENTRAÇÃO □ % □ mg/L	VOLUME ADICIONADO DE SOLUÇÃO-ESTOQUE	VOLUME FINAL
<u>100</u>	<u>250</u> ml do Sol. Est. 1	} <u>250</u> ml
<u>50</u>	<u>125</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>25</u>	<u>62,5</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>13</u>	<u>32,5</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>6,5</u>	<u>16,3</u> ml do Sol. Est. 1	
<u>CONT</u>	— ml do Sol. Est. —	
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml
	ml da Sol. Est.	ml

Equipamentos utilizados:

- Medidor de O.D. nº 0008
- Potenciômetro nº P14
- Termômetro nº TR20e64
- Condutivímetro nº 007

Operador: AD

Alimento : Algas **PSEUDOKIRCHNERIELLA SUBCAPITATA**

DATA	LOTE	RESPONSÁVEL
<u>01/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>02/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>03/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>04/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>05/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>06/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>
<u>07/10/04</u>	<u>13104</u>	<u>AD</u>

Apr 25/82 104 Dec 17/104

pag. 06

TOTAL 20 0 20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10. Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
50	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10. Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
100	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10. Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Summary of Fisher's Exact Tests

NUMBER	NUMBER	SIG
--------	--------	-----

08/10/1

Am 25482/04 DEC 17/04

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
6.5	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10. Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
13	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10. Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
25	10	0	10

UP
03/10/04

Title: DEC177/04 *Am 25482/04*
 File: DEC17704 Transform: NO TRANSFORMATION

ANOVA Table

SOURCE	DF	SS	MS	F
Between	5	1748.7333	349.7467	156.0853
Within (Error)	54	121.0000	2.2407	
Total	59	1869.7333		

(p-value = 0.0000)

Critical F = 3.3769 (alpha = 0.01, df = 5,54)
 = 2.3861 (alpha = 0.05, df = 5,54)

Since $F > \text{Critical } F$ REJECT H_0 : All equal (alpha = 0.05)

AD
08/11/04

Am 25482/04 Dec 177/07

pag. 09

GROUP	IDENTIFICATION	EXPOSED	DEAD	0.05
	CONTROL	10	0	
1	6.5	10	0	
2	13	10	0	
3	25	10	0	
4	50	10	0	
5	100	10	0	

EP
08/10/04

pag. 10

Title: DEC177/04 *Am 25482/04 Dec 177/04*
File: DEC17704 Transform: NO TRANSFORMATION

Hartley's Test for Homogeneity of Variance

Calculated H statistic (max Var/min Var) = 8.5156

Table H statistic = 12.10 (alpha = 0.01)
7.80 (alpha = 0.05)

Used df = 9
Based on R (# groups) = 6

Data PASS homogeneity test (alpha = 0.01). Continue analysis.

LP
08/10/04

Am 25482/04

Title: DEC177/04
File: DEC17704

Transform:

NO TRANSFORMATION

Chi-Square Test for Normality

Actual and Expected Frequencies

INTERVAL	<-1.5	-1.5 to <-0.5	-0.5 to 0.5	>0.5 to 1.5	>1.5
EXPECTED	4.0200	14.5200	22.9200	14.5200	4.0200
OBSERVED	2	18	20	18	2

Chi-Square = 4.0702 (p-value = 0.3966)

Critical Chi-Square = 13.277 (alpha = 0.01 , df = 4)
= 9.488 (alpha = 0.05 , df = 4)

Data PASS normality test (alpha = 0.01). Continue analysis.

LP
08/10/04

Am 25482/04

Title: DEC177/04
File: DEC17704 Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG 0.05
1	controle	15.7000	15.7000		
2	6.5	15.6000	15.6000	0.1494	
3	13	15.6000	15.6000	0.1494	
4	25	16.0000	16.0000	-0.4481	
5	50	15.5000	15.5000	0.2988	
6	100	1.2000	1.2000	21.6599	*

Dunnett critical value = 2.3100 (1 Tailed, alpha = 0.05, df [used] = 5,40)
(Actual df = 5,54)

Title: DEC177/04
File: DEC17704 Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	MIN SIG DIFF (IN ORIG. UNITS)	% OF CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	controle	10			
2	6.5	10	1.5464	9.8	0.1000
3	13	10	1.5464	9.8	0.1000
4	25	10	1.5464	9.8	-0.3000
5	50	10	1.5464	9.8	0.2000
6	100	10	1.5464	9.8	14.5000

4
02/10/04

am 25 488/04 Dec 17/04

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
6.5	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
13	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
25	2	8	10

Handwritten signature and date: 17/09/10

Am 25488/04 Dec 177/04

TOTAL	12	8	20
-------	----	---	----

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 2. Since b is less than or equal to 6.0 there is a significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
50	0	10	10
TOTAL	10	10	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 0. Since b is less than or equal to 6.0 there is a significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Summary of Fisher's Exact Tests

GROUP	IDENTIFICATION	NUMBER EXPOSED	NUMBER DEAD	SIG 0.05
	CONTROL	10	0	
1	6.5	10	0	
2	13	10	0	
3	25	10	8	*
4	50	10	10	*

SP
17/09/05

title: 25488-04 Dec 17/04
file: 25488004.TXT Transform: NO TRANSFORMATION

Chi-Square Test for Normality

Actual and Expected Frequencies

INTERVAL	<-1.5	-1.5 to <-0.5	-0.5 to 0.5	>0.5 to 1.5	>1.5
EXPECTED	2.6800	9.6800	15.2800	9.6800	2.6800
OBSERVED	3	7	16	14	0

Chi-Square = 5.4221 (p-value = 0.2467)

Critical Chi-Square = 13.277 (alpha = 0.01 , df = 4)
 = 9.488 (alpha = 0.05 , df = 4)

Data PASS normality test (alpha = 0.01). Continue analysis.

AD
17/09/05

Title: 25488-04 REC 177/04
File: 25488004.TXT Transform: NO TRANSFORMATION

Hartley's Test for Homogeneity of Variance
Bartlett's Test for Homogeneity of Variance

These two tests can not be performed because at least one group has zero variance.

Data FAIL to meet homogeneity of variance assumption.
Additional transformations are useless.

SP
17/09/05

pag. 17

Title: 25488-04 *Dic 17/04*
File: 25488004.TXT

Transform:

NO TRANSFORMATION

ANOVA Table

SOURCE	DF	SS	MS	F
Between	3	1712.8750	570.9583	336.4075
Within (Error)	36	61.1000	1.6972	
Total	39	1773.9750		

(p-value = 0.0000)

Critical F = 4.3771 (alpha = 0.01, df = 3,36)
 = 2.8663 (alpha = 0.05, df = 3,36)

Since $F > \text{Critical F}$ REJECT H_0 : All equal (alpha = 0.05)

SD
17/09/05

Title: 25488-04 *DEC 17/04*
 File: 25488004.TXT Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG 0.05
1	CONTROLE	15.7000	15.7000		
2	6.5	16.3000	16.3000	-1.0298	
3	13	9.9000	9.9000	9.9551	*
4	25	0.0000	0.0000	26.9473	*

Dunnett critical value = 2.1500 (1 Tailed, alpha = 0.05, df [used] = 3,30)
 (Actual df = 3,36)

Title: 25488-04
 File: 25488004.TXT Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	MIN SIG DIFF (IN ORIG. UNITS)	% OF CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	CONTROLE	10			
2	6.5	10	1.2526	8.0	-0.6000
3	13	10	1.2526	8.0	5.8000
4	25	10	1.2526	8.0	15.7000

AD
17/09/05



TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA COM *Ceriodaphnia dubia*

Preliminar Definitivo

Referente ao Pop
Nº M 880
(Divisão ambiental)

INÍCIO DO TESTE		TÉRMINO DO TESTE		ÁGUA DE DILUIÇÃO			DEC Nº:
Data: 18/07/06	Horário: 15:00	Data: 25/07/06	Horário: 15:00	<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: ms	<input type="checkbox"/> Natural	Lote nº: 082/06/ms	107/06
Incubadora teste nº: 02				Variação da temperatura interna na incubadora durante o teste Máxima 25,1 Mínima 24,7		Método de ensaio ABNT	

AMOSTRA

Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
103577	13/07/06	7,1	247	2,8	24,9

OBSERVAÇÕES:

Concentração % □ mg/L	Dia da leitura (data)	Reprodução (em nº de jovens) e sobrevivência dos organismos										Temperatura da água (renovação)		Nº total de adultas vivas	Nº total de jovens vivas	Medidas finais		
		Réplicas										Antes	Depois			pH	OD	°C
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
100	1° 21/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	5	0	7,4	3,2	24,8
	2° 23/07	0v	0v	0+	0v	0v	0v	0v	0+	0v	0v	25,1	24,8					
	3° 25/07	0v	0+	0+	0+	0v	0v	0+	0v	0+	0v	-	-					
	Total:	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,9	24,9					
50	1° 21/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	10	44	7,5	4,9	24,8
	2° 23/07	2v	1v	3v	0v	2v	3v	1v	1v	3v	2v	25,1	24,8					
	3° 25/07	4v	2v	3v	3v	2v	2v	3v	1v	2v	4v	-	-					
	Total:	6	3	6	3	4	5	4	2	5	6	-	-					
25	1° 02/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	10	158	7,6	5,8	24,8
	2° 23/07	7v	8v	6v	9v	5v	7v	8v	9v	7v	8v	25,1	24,8					
	3° 25/07	9v	7v	7v	10v	8v	10v	9v	7v	8v	9v	-	-					
	Total:	16	15	13	19	13	17	17	16	15	17	-	-					
13	1° 21/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	10	161	7,4	6,5	24,8
	2° 23/07	8v	6v	7v	7v	5v	8v	8v	6v	9v	7v	25,1	24,8					
	3° 25/07	9v	8v	9v	6v	10v	8v	10v	8v	11v	9v	-	-					
	Total:	17	14	18	13	15	16	18	14	20	16	-	-					
6,5	1° 21/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	10	160	7,5	7,1	24,8
	2° 23/07	7v	8v	6v	9v	7v	6v	8v	8v	9v	7v	25,1	24,8					
	3° 25/07	10v	8v	7v	11v	8v	9v	8v	9v	7v	8v	-	-					
	Total:	17	16	13	20	15	15	16	17	16	15	-	-					
cont	1° 21/07	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	0v	24,9	24,9	10	158	7,7	7,8	24,8
	2° 23/07	8v	6v	8v	9v	7v	7v	8v	5v	9v	7v	25,1	24,8					
	3° 25/07	8v	7v	10v	8v	7v	8v	8v	10v	10v	8v	-	-					
	Total:	16	13	18	17	14	15	16	15	19	15	-	-					
1°																		
2°																		
3°																		
Total:																		

Não considerar os machos e as que morreram por problemas na manipulação inadequada do operador.
 + = organismo morto v = organismo vivo ♂ = macho EE = Erro de escrita

100904



TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA COM *Ceriodaphnia dubia*

Referente ao Pop

Preliminar Definitivo

Nº M 880
(Divisão ambiental)

INÍCIO DO TESTE		TÉRMINO DO TESTE		ÁGUA DE DILUIÇÃO			DEC Nº:
Data: 18/07/06	Horário: 15:00	Data: 25/07/06	Horário: 15:00	<input checked="" type="checkbox"/> Reconstituída: m2	<input type="checkbox"/> Natural	Lote nº: 087/06/ms	307/06
Incubadora teste nº: 02				Variação da temperatura interna na incubadora durante o teste		Método de ensaio	
				Máxima 25,1 Mínima 24,7		A B N T	

AMOSTRA

Número	Data Entrada	pH	Condutividade (µS/cm)	O.D. (mg/L)	Temp. água no início do teste (°C)
102 262	13/07/06	6,4	28,1	6,8	24,9

OBSERVAÇÕES:

Concentração X% □ mg/L	Dia da leitura (data)	Reprodução (em nº de jovens) e sobrevivência dos organismos										Temperatura da água (renovação)		Nº total de adultas vivas	Nº total de jovens vivas	Medidas finais		
		Réplicas										Antes	Depois			pH	OD	°C
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
100	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	74	6,7	6,5	24,8
	2º 23/07	3V	2V	3V	3V	4V	1V	3V	4V	5V	5V	25,1	24,8					
	3º 25/07	5V	4V	3V	5V	6V	6V	2V	3V	3V	5V	-	-					
	Total:	8	6	6	8	10	7	5	7	7	10	-	-					
50	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	154	7,1	6,8	24,8	
	2º 23/07	8V	6V	7V	4V	5V	5V	8V	4V	7V	8V	25,1						24,8
	3º 25/07	8V	4V	8V	10V	8V	10V	10V	10V	6V	8V	-						-
	Total:	16	15	15	19	13	15	18	19	13	16	-						-
25	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	157	7,3	7,0	24,8	
	2º 23/07	8V	7V	4V	7V	6V	8V	4V	7V	8V	25,1	24,8						
	3º 25/07	8V	10V	8V	8V	7V	4V	6V	7V	8V	8V	-						-
	Total:	16	17	17	15	13	17	17	14	15	16	-						-
13	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	157	7,3	7,1	24,8	
	2º 23/07	8V	8V	7V	7V	6V	4V	8V	7V	4V	8V	25,1						24,8
	3º 25/07	4V	7V	7V	8V	7V	10V	4V	8V	8V	7V	-						-
	Total:	17	15	14	15	13	14	17	15	17	15	-						-
6,5	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	160	7,6	7,5	24,8	
	2º 23/07	8V	7V	4V	4V	6V	8V	8V	3V	8V	4V	25,1						24,8
	3º 25/07	7V	10V	10V	8V	7V	7V	8V	8V	4V	7V	-						-
	Total:	15	17	19	17	13	15	16	15	17	16	-						-
Cont	1º 21/07	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	0V	24,9	24,9	10	158	7,7	7,8	24,8	
	2º 23/07	8V	6V	8V	4V	7V	7V	8V	5V	4V	7V	25,1						24,8
	3º 25/07	8V	7V	10V	8V	7V	8V	8V	10V	10V	8V	-						-
	Total:	16	13	18	17	14	15	16	15	19	15	-						-
1º																		
2º																		
3º																		
Total:																		

Não considerar os machos e as que morreram por problemas na manipulação inadequada do operador.
 + = organismo morto v = organismo vivo ♂ = macho EE = Erro de escrita

pcg05

Dec 10/06
Am: 103577

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
6.5	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
13	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
25	10	0	10

Dec 10/06
Am: 103577

TOTAL 20 0 20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
50	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
100	5	5	10
TOTAL	15	5	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 5.
Since b is less than or equal to 6.0 there is a significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Summary of Fisher's Exact Tests

NUMBER	NUMBER	***
--------	--------	-----

2/10/06

Am 103577 DEC 107/08

page 01

GROUP	IDENTIFICATION	EXPOSED	DEAD	0.05
	CONTROL	10	0	
1	6.5	10	0	
2	13	10	0	
3	25	10	0	
4	50	10	0	
5	100	10	5	*

(Handwritten signature)
2/10/08

Title: Am: 103577
File: am103577.txt

Transform:

NO TRANSFORMATION

Chi-Square Test for Normality

Actual and Expected Frequencies

INTERVAL	<-1.5	-1.5 to <-0.5	-0.5 to 0.5	>0.5 to 1.5	>1.5
EXPECTED	3.3500	12.1000	19.1000	12.1000	3.3500
OBSERVED	3	12	19	12	4

Chi-Square = 0.1649 (p-value = 0.9968)

Critical Chi-Square = 13.277 (alpha = 0.01 , df = 4)
= 9.488 (alpha = 0.05 , df = 4)

Data PASS normality test (alpha = 0.01). Continue analysis.

FW
27/07/06

page 09

Title: Am: 103577
File: am103577.txt

Transform:

NO TRANSFORMATION

Hartley's Test for Homogeneity of Variance

Calculated H statistic (max Var/min Var) = 2.3315

Table H statistic = 11.10 (alpha = 0.01)
7.11 (alpha = 0.05)

Used df = 9
Based on R (# groups) = 5

Data PASS homogeneity test (alpha = 0.01). Continue analysis.

fn
27/07/06

DEC 10/06
Title: Am: 103577
File: am103577.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

ANOVA Table

SOURCE	DF	SS	MS	F
Between	4	1063.2800	265.8200	78.4387
Within (Error)	45	152.5000	3.3889	
Total	49	1215.7800		

(p-value = 0.0000)

Critical F = 3.7674 (alpha = 0.01, df = 4,45)
 = 2.5787 (alpha = 0.05, df = 4,45)

Since F > Critical F REJECT Ho: All equal (alpha = 0.05)

F
22/10/06

DEC 10/06
Title: Am: 103577
File: am103577.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG 0.05
1	Controle	15.8000	15.8000		
2	6.5%	16.0000	16.0000	-0.2429	
3	13%	16.1000	16.1000	-0.3644	
4	25%	15.8000	15.8000	0.0000	
5	50%	4.4000	4.4000	13.8472	*

Dunnett critical value = 2.2300 (1 Tailed, alpha = 0.05, df [used] = 4,40)
(Actual df = 4,45)

Title: Am: 103577
File: am103577.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	MIN SIG DIFF (IN ORIG. UNITS)	% OF CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	Controle	10			
2	6.5%	10	1.8359	11.6	-0.2000
3	13%	10	1.8359	11.6	-0.3000
4	25%	10	1.8359	11.6	0.0000
5	50%	10	1.8359	11.6	11.4000

F
27/10/06

Am: 102862 Dec 10/06

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
6.5	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
13	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) (alpha=0.05) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
25	10	0	10

fr 27/07/06

Am: 102862 Dec 12/96

TOTAL	20	0	20
-------	----	---	----

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
50	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Fisher's Exact Test

IDENTIFICATION	NUMBER OF		
	ALIVE	DEAD	TOTAL ANIMALS
CONTROL	10	0	10
100	10	0	10
TOTAL	20	0	20

Critical Fisher's value (10,10,10) ($\alpha=0.05$) is 6.0. b value is 10.
 Since b is greater than 6.0 there is no significant difference between CONTROL and TREATMENT at the 0.05 level.

Summary of Fisher's Exact Tests

2/10/97

Dec 20/06
Am: 102862

page 11

GROUP	IDENTIFICATION	NUMBER EXPOSED	NUMBER DEAD	SIG 0.05
	CONTROL	10	0	
1	6.5	10	0	
2	13	10	0	
3	25	10	0	
4	50	10	0	
5	100	10	0	

F
21/07/06

Dec 10/06
Title: Am: 102862
File: am102862.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Chi-Square Test for Normality

Actual and Expected Frequencies

INTERVAL	<-1.5	-1.5 to <-0.5	-0.5 to 0.5	>0.5 to 1.5	>1.5
EXPECTED	4.0200	14.5200	22.9200	14.5200	4.0200
OBSERVED	4	11	25	15	5

Chi-Square = 1.2970 (p-value = 0.8619)

Critical Chi-Square = 13.277 (alpha = 0.01 , df = 4)
= 9.488 (alpha = 0.05 , df = 4)

Data PASS normality test (alpha = 0.01). Continue analysis.

For 2/10/06

pc

dec 10/06
Title: Am: 102862
File: am102862.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Hartley's Test for Homogeneity of Variance

Calculated H statistic (max Var/min Var) = 2.3702

Table H statistic = 12.10 (alpha = 0.01)
7.80 (alpha = 0.05)

Used df = 9
Based on R (# groups) = 6

Data PASS homogeneity test (alpha = 0.01). Continue analysis.

pc
21/10/06

DEC 10 1996
Title: Am: 102862
File: am102862.txt

Transform:

NO TRANSFORMATION

ANOVA Table

SOURCE	DF	SS	MS	F
Between	5	591.4833	118.2967	38.2287
Within (Error)	54	167.1000	3.0944	
Total	59	758.5833		

(p-value = 0.0000)

Critical F = 3.3769 (alpha = 0.01, df = 5,54)
 = 2.3861 (alpha = 0.05, df = 5,54)

Since F > Critical F REJECT Ho: All equal (alpha = 0.05)

Handwritten signature and date: 23/07/06

Title: Am: 102862
File: am102862.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG 0.05
1	Controle	15.8000	15.8000		
2	6.5%	16.0000	16.0000	-0.2542	
3	13%	15.7000	15.7000	0.1271	
4	25%	15.7000	15.7000	0.1271	
5	50%	15.9000	15.9000	-0.1271	
6	100%	7.4000	7.4000	10.6776	*

Dunnett critical value = 2.3100 (1 Tailed, alpha = 0.05, df [used] = 5,40)
(Actual df = 5,54)

Title: Am: 102862
File: am102862.txt

Transform: NO TRANSFORMATION

Dunnett's Test - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment

GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	MIN SIG DIFF (IN ORIG. UNITS)	% OF CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	Controle	10			
2	6.5%	10	1.8173	11.5	-0.2000
3	13%	10	1.8173	11.5	0.1000
4	25%	10	1.8173	11.5	0.1000
5	50%	10	1.8173	11.5	-0.1000
6	100%	10	1.8173	11.5	8.4000

F
23/07/06

ANEXO 04

Figura A4-1: Difratoograma da amostra de sedimento SM-01

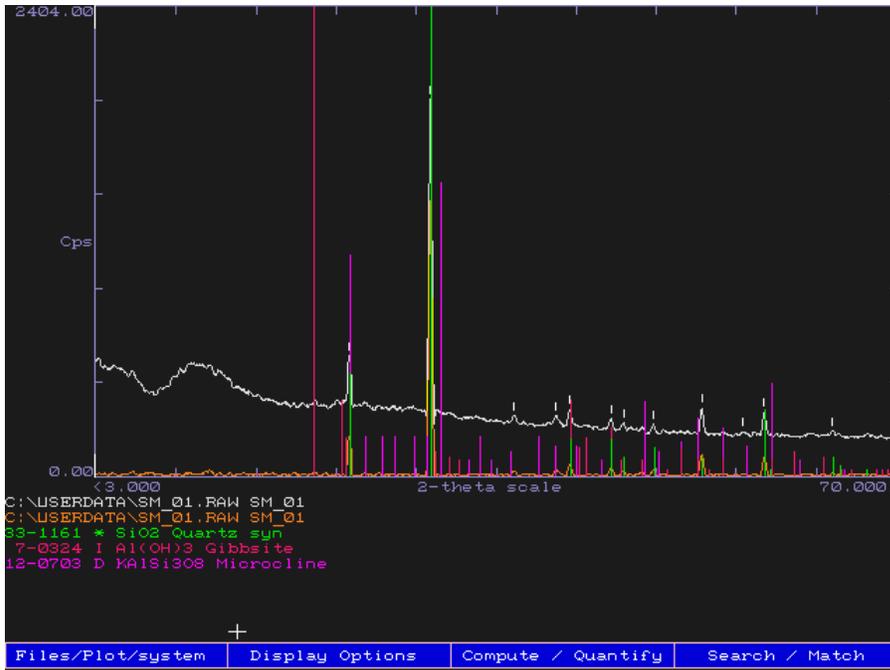


Figura A4-2: Difratoograma da amostra de sedimento SM-04

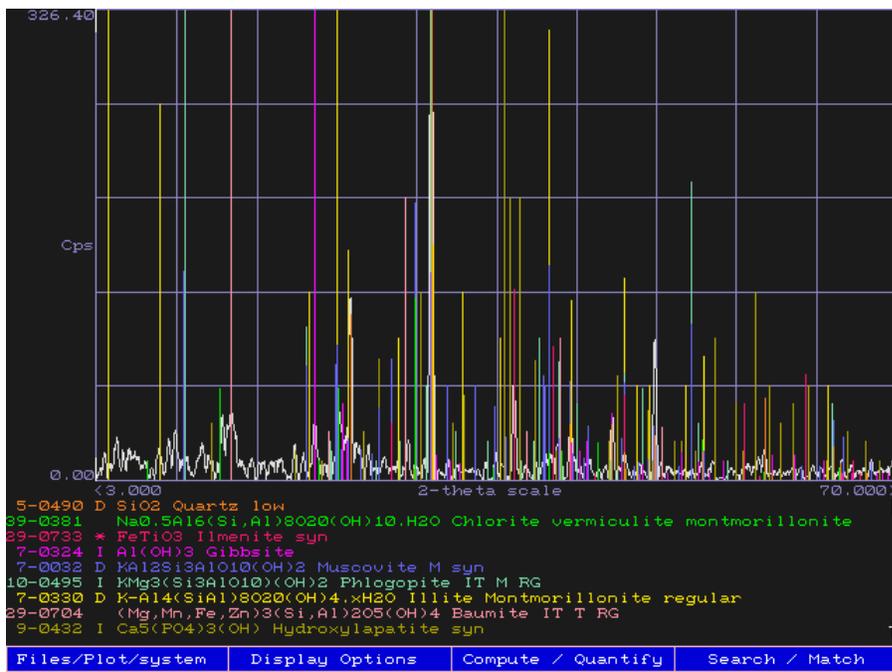


Figura A4-3: Difratoograma da amostra de sedimento SM-05

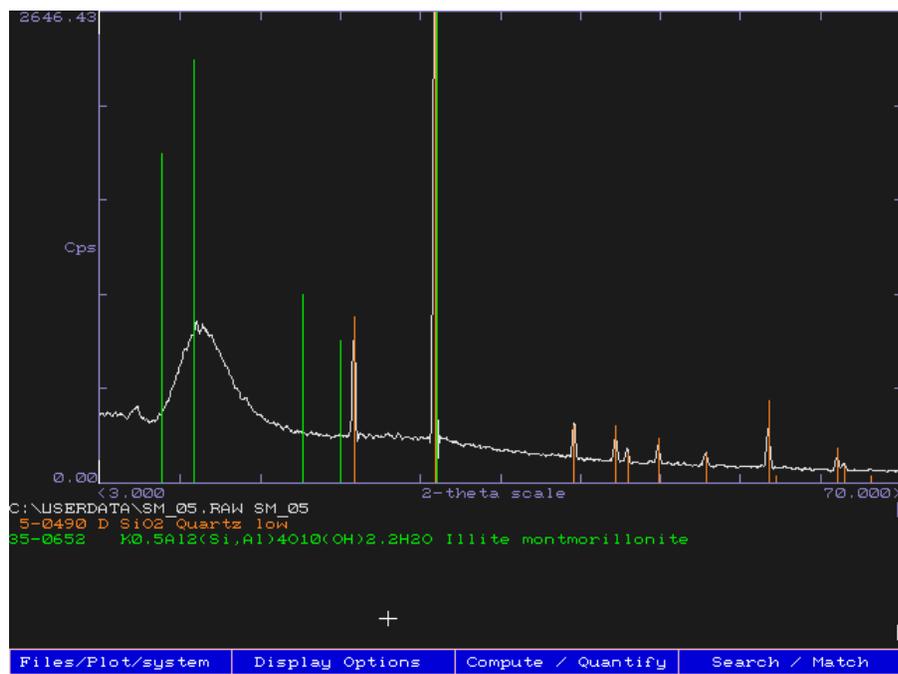


Figura A4-4: Difratoograma da amostra de sedimento SM-06

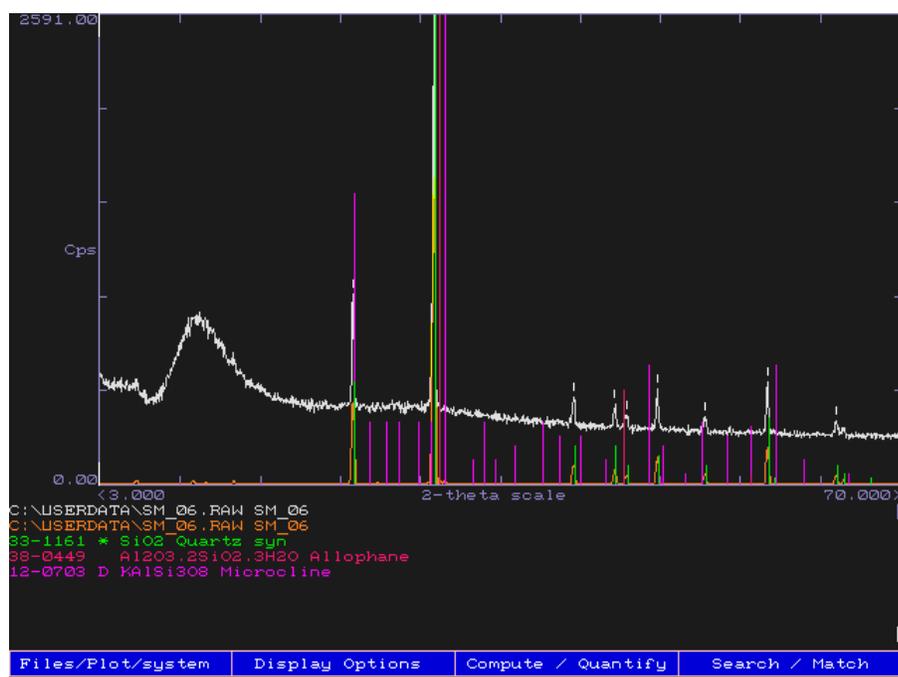
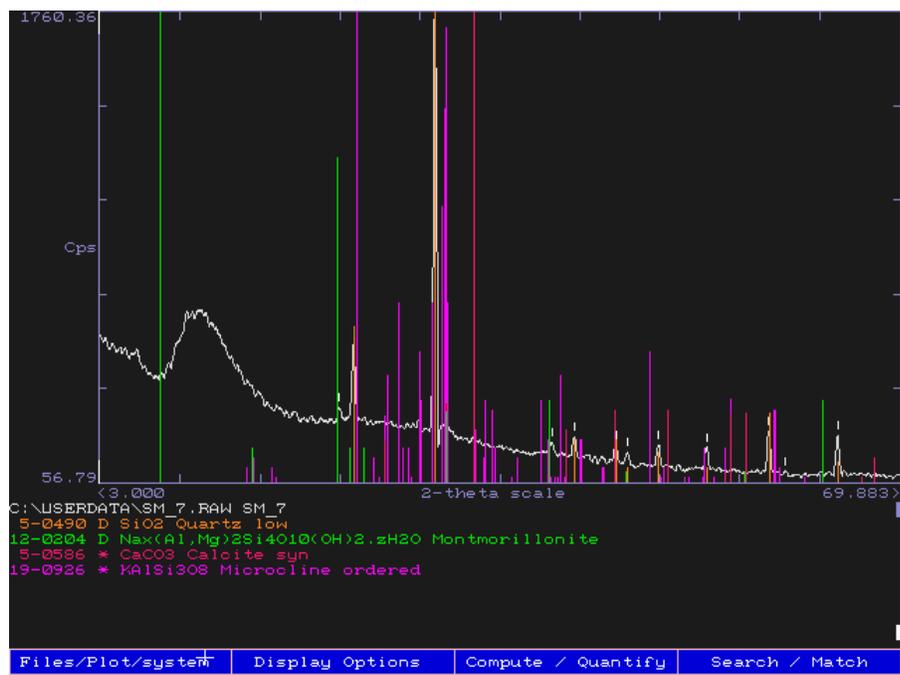


Figura A4-5: Difratoograma da amostra de sedimento SM-07



Anexo 5

Tabela A5 –1 Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Setembro 2004) na fração <63 µm

Amostra <63 µm	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
	%				
SiO ₂	44,2	33,6	59,3	73,5	66,2
TiO ₂	2,53	2,5	3,62	1,35	1,15
Al ₂ O ₃	22,4	23,6	15,6	11,8	18,6
Fe ₂ O ₃	16	21,7	11,5	4,8	5,5
MnO	0,07	0,75	0,19	0,04	0,05
MgO	0,92	0,3	0,59	0,48	0,66
CaO	0,32	0,84	0,63	0,78	0,14
Na ₂ O	0,49	0,06	0,23	0,23	0,19
K ₂ O	0,83	0,23	0,68	0,98	1,28
P ₂ O ₅	0,18	0,4	0,35	0,26	0,1
PF	11,8	14	7	4,8	6
Total	99,74	97,98	99,69	99,02	99,87
µg/g					
As	9	8,6	7,2	5,3	4,7
Ba	210	562	282	317	329
Co	19,4	96	32	14,5	9,8
Cr	51	53	62	96	66
Cu	74	162	71	224	37
Ga	29	22	14,1	6,5	15,7
Mo	5,6	2,5	11,5	14,3	3,9
Nb	35	60	60	28	25
Ni	15	28	20	28	23
Pb	27	84	36	38	24
Rb	63	36	41	55	68
S	298	7291	896	2012	210
Sb	9,3	7,6	5,8	9,8	7,1
Sn	7,5	8,1	6,7	12,8	4,5
Sr	56	50	47	52	36
Th	17,5	<2	17	9,1	17,7
U	3,1	5,4	2	4,5	3
V	242	134	157	77	104
Y	37	33	35	23	33
Zn	73	223	140	157	50
Zr	420	450	1577	1765	715

Tabela A5 –2 Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Setembro 2004) na fração <177 µm

Amostra <177 µm		SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
%	SiO ₂	44	32,3	66,5	90,7	75
	TiO ₂	2,33	3,14	9,74	1,04	1,18
	Al ₂ O ₃	22,7	23,9	9,1	4,2	14,1
	Fe ₂ O ₃	15	20,1	11,2	1,8	3,8
	MnO	0,07	0,94	0,13	0,02	0,03
	MgO	1	0,3	0,4	0,2	0,5
	CaO	0,3	0,9	0,4	0,2	0,1
	Na ₂ O	0,6	0,1	0,2	0,2	0,2
	K ₂ O	0,9	0,2	0,5	0,4	1,1
	P ₂ O ₅	0,18	0,38	0,19	0,07	0,09
	PF	12,8	15,9	1,45	1,1	3,8
	Total	87,08	98,16	99,81	99,93	99,9
µg/g	As	9,3	9,7	2	2,2	3,3
	Ba	229	448	39	95	233
	Co	21	62	23	5,5	6,4
	Cr	58	55	90	57	346
	Cu	71	160	46	52	27
	Ga	26	21	8	3,3	9,4
	Mo	4,8	3,4	6,8	5,6	5
	Nb	30	72	80	8,3	14,3
	Ni	19	35	5	5	10
	Pb	30	87	35	20	24
	Rb	62	37	23	13,6	41
	S	272	5850	493	592	198
	Sb	10	7,8	7,1	6,3	7,1
	Sn	7,8	7,4	<2	3,1	3,6
	Sr	55	46	15,8	15,7	23
	Th	12,8	<2	<2	<2	4,2
	U	4,3	4,4	<2	3,2	2,8
	V	218	115	<6	53	83
	Y	31	27	7,8	9,7	15
	Zn	75	226	91	38	31
Zr	352	457	1018	620	551	

Tabela A5 –3 Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Abril 2005) na fração <177 µm

Amostra <177 µm		SM-01	SM-04	SM-05	SM-07
%	SiO₂	56,8	34,1	67,8	69,1
	TiO₂	4,69	4,38	2,58	0,7
	Al₂O₃	16,8	25,9	15,1	15,6
	Fe₂O₃	13,4	20	6,2	4,5
	MnO	0,13	0,21	0,15	0,06
	MgO	0,6	0,4	0,7	1,4
	CaO	0,4	0,5	0,3	0,2
	Na₂O	0,4	0,1	0,2	0,2
	K₂O	0,5	0,4	1,1	2,5
	P₂O₅	0,19	0,46	0,1	0,11
	PF	6,1	12,7	5,6	5,7
	Total	100,01	99,15	99,83	100,07
µg/g	As	2,7	8,8	3,2	<2
	Ba	119	285	318	703
	Co	29	59	20	14,9
	Cr	66	96	50	78
	Cu	49	181	32	25
	Ga	14,9	23	10,4	13,4
	Mo	4,5	8,1	2,8	4,2
	Nb	35	71	34	14,7
	Ni	13	51	10	26
	Pb	21	119	25	22
	Rb	28	33	56	105
	*S	195	1880	734	106
	Sb	8,3	7,2	6,3	6,4
	Sn	2	22	4,2	5,4
	Sr	27	42	37	57
	Th	3,6	9,1	7,4	10,1
	U	<2	2,2	<2	<2
	V	244	178	112	76
	Y	14	18,3	25	30
	Zn	78	236	78	54
Zr	370	550	439	414	

Tabela A5-4 Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Abril 2005) na fração <63 µm

Amostra <63 µm		SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
%	SiO ₂	41,5	32,9	60,7	64,2	65,6
	TiO ₂	3,81	3,14	1,44	1,23	0,72
	Al ₂ O ₃	21,4	22,8	16,9	14,4	16,6
	Fe ₂ O ₃	16,1	20,2	7,2	6,5	5,2
	MnO	0,19	0,24	0,19	0,07	0,06
	MgO	0,7	0,4	0,8	0,6	1,4
	CaO	0,6	0,4	0,3	0,5	0,2
	Na ₂ O	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2
	K ₂ O	0,7	0,4	1,3	1,1	2,7
	P ₂ O ₅	0,25	0,47	0,11	0,37	0,11
	PF	14,6	18,3	10,6	10,2	7,2
	Total	100,25	99,35	99,74	99,37	99,99
µg/g	As	5,9	11,3	6	7	<2
	Ba	273	395	476	427	783
	Co	24	69	23	22	14,6
	Cr	44	88	53	77	64
	Cu	90	217	45	291	29
	Ga	25	27	15,4	12,3	15,6
	Mo	7,2	8,3	3,8	8,4	4,1
	Nb	50	69	29	26	17
	Ni	24	56	17	42	28
	Pb	27	155	31	48	23
	Rb	48	41	82	70	120
	*S	306	3015	1000	1450	118
	Sb	9,9	6,8	5,7	8,7	6,3
	Sn	4,2	27	7	26	9,1
	Sr	57	45	55	56	59
	Th	12,7	6,2	9,8	9,1	12
	U	<2	4,1	2,4	3,3	<2
	V	250	212	125	103	82
	Y	40	33	46	32	36
	Zn	80	263	116	242	63
Zr	595	667	630	1001	402	

Tabela A5-5 Composição química das amostras de sedimentos de corrente (Julho 2006)

<i>Orgânicos</i>	<i>LQ</i>	<i>SM-01</i>	<i>SM-02</i>	<i>SM-03</i>	<i>SM-04</i>	<i>SM-05</i>	<i>SM-06</i>	<i>SM-07</i>	<i>SM-08</i>	<i>SM-09</i>
Benzeno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tolueno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Etilbenzeno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
o-Xileno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
m.p-xileno	0,03 mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Benzo-a-pireno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(b)fluoranteno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(k)fluoranteno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Criseno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Acenaftileno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoreno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Antraceno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(g,h,i)perileno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fenantreno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	0,01 mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pireno	0,01 mg/kg	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoranteno	0,01 mg/kg	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Naftaleno	0,01 mg/kg	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo-a-antraceno	0,01 mg/kg	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela A5-6 Branco de análise de PAH em sedimento

Parâmetros	Unidade	LQ	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Benzo(a)pireno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(b)fluoranteno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(k)fluoranteno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
criseno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
acenaftileno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
fluoreno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(g,h,i) perileno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fenantreno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Indeno (1,2,3,cd)pireno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pireno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Acenafteno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoranteno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Naftaleno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(a)antrace no	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela A5-7 Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (PAH)

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Faixa de recuperação aceitável (%)	Resultado recuperação (%)
Fenantreno	0,2	mg/kg	40-120	70
Naftaleno	0,2	mg/kg	40-120	58
Fluoranteno	0,2	mg/kg	40-120	88
Criseno	0,2	mg/kg	40-120	93
Pireno	0,2	mg/kg	40-120	87

Tabela A5-8 Recuperação dos *surrogates* na amostras de branco e controle do laboratório (PAH)

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação do branco (%)	Resultado da Recuperação(%) da amostra controle
2 – Fluorbifenil	0,2	%	45	47
Terfenil d4	0,2	%	40	50

Tabela A5-9 Recuperação dos *surrogates* na amostras analisadas no ribeirão Tatu

Parâmetros	Faixa aceitável de recuperação (%)	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Terfenil d4	60-140	46	62	63	47	42
2 – Fluorbifenil	60-140	41	49	51	49	40

Tabela A5-10 Branco de análise de BTXE em sedimentos.

Parâmetros	Unidade	LQ	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
Benzeno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tolueno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Etilbenzeno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
m-p-Xileno	mg/kg	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
o-Xileno	mg/kg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela A5-11 Recuperação dos compostos da amostra controle de laboratório (BTXE)

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Faixa de recuperação aceitável (%)	Resultado recuperação (%)
Benzeno	0,1	mg/kg	60-140	107
Tolueno	0,1	mg/kg	60-140	99
Etilbenzeno	0,1	mg/kg	60-140	92
m-p-Xileno	0,2	mg/kg	60-140	118
o-Xileno	0,1	mg/kg	60-140	101

Tabela A5-12 Recuperação dos *surrogates* na amostras de branco e controle do laboratório.

Parâmetros	Quantidade adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação do branco (%)	Resultado da Recuperação(%) da amostra controle
1,4 – diclorobenzeno d4	0,1	%	129	93
Clorobenzeno d5	0,1	%	107	97

Tabela A5-13 Recuperação dos *surrogates* na amostras analisadas no ribeirão Tatu

Parâmetros	Faixa aceitável de recuperação (%)	SM-01	SM-04	SM-05	SM-06	SM-07
1,4 – diclorobenzeno d4	60-140	103	85	125	100	101
Clorobenzeno d5	60-140	133	101	134	134	119