

**Universidade de São Paulo  
Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no  
sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP.**

**Paula Munhoz Antunes Zambetta**

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

**Piracicaba  
2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Paula Munhoz Antunes Zambetta

Engenheira Agrônoma

Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP.

Orientadora:

Profa. Dra. REGINA TERESA ROSIM MONTEIRO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em  
Ecologia de Agroecossistemas

Piracicaba  
2006

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

Zambetta, Paula Munhoz Antunes

Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP / Paula Munhoz Antunes Zambetta. -- Piracicaba, 2006.

73 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.

1. Bacia hidrográfica – Rio Corumbataí 2. Ecologia aquática 3. Metais pesado do solo  
4. Poluição ambiental 5. Qualidade da água 6. Recursos hídricos I. Título

CDD 551.483

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

Ao meu pai que me ensinou os preciosos valores da honestidade, perseverança, humildade, justiça e respeito tão raros hoje em dia

À minha mãe que, com seu amor incondicional, nunca deixa de retribuir um sorriso ou secar uma lágrima, fazendo meus dias mais felizes e suavizando os momentos mais difíceis que ocasionalmente a vida me impõe

Ao meu esposo que inesperadamente entrou na minha vida e me mostrou, com tanta paixão, que o amor é o bem mais precioso que existe

Aos meus irmãos que tenho certeza sempre torcem por meu sucesso

Dedico

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Regina Monteiro, pela disposição em ser minha mentora, por sua orientação, e contagiante otimismo.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira, por zelar pelo meu bem estar nas horas difíceis, por sua orientação e inestimável amizade.

À Dra. Ana Maria Figueiredo, que gentilmente participou de meu comitê de orientação e fez as análises por ativação neutrônica das amostras.

À Profa. Dra. Maria Fernanda Guiné por disponibilizar o ICP-AES para as análises feitas neste estudo.

Ao Prof. Dr. Plínio Camargo pela análise de C e N, boa vontade nas coletas de campo, mas principalmente pela amizade, franqueza e ajuda.

Ao amigo Eduardo Dutra de Armas, para quem a cooperação é sempre melhor do que a competição, pela imensa ajuda em todos os momentos, principalmente nas análises estatísticas.

À Fátima, Sheyla, Rosângela, Henriqueta e Regina Freitas, sempre dispostas a ajudar e ao Ademir (in memoriam) pelo auxílio na determinação da granulometria do sedimento.

Aos colaboradores Antônio Carlos Ferreira e Ivã Canale do SEMAE de Piracicaba pela grande ajuda nas análises dos parâmetros necessários para o cálculo do IQA.

À Capes e ao Fundo Bunka de Pesquisa – Banco Sumitomo Mitsui, pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 Metais.....	14
2.2 Granulometria e normalização.....	17
2.3 Sólidos em suspensão.....	18
2.4 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.....	19
2.5 Análise por ativação neutrônica.....	20
2.6 Índice de qualidade da água.....	20
3 METODOLOGIA.....	23
3.1 Área experimental.....	23
3.2 Limpeza do material.....	27
3.3 Coletor de sedimento.....	27
3.4 Classificação granulométrica.....	28
3.5 Determinação de carbono e nitrogênio.....	29
3.6 Sedimento: coleta, preparo de amostras e procedimentos analíticos.....	29
3.6.1 Determinação de metais trocáveis.....	30
3.6.2 Determinação de metais ligados à matéria orgânica.....	30
3.6.3 Determinação de metais totais.....	31
3.6.4 Extração e determinação do Hg e do As.....	31
3.6.5 Normalização das concentrações de metais nas amostras de sedimento.....	32
3.7 Sólidos em suspensão.....	32
3.8 Determinação do Índice de Qualidade de Água (IQA).....	32
3.9 Análise estatística.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Metais totais.....	36
4.2 Metais trocáveis.....	44
4.3 Sólidos em suspensão.....	48
4.4 Análise por Ativação Neutrônica (AAN).....	51

4.5 Índice de Qualidade de água (IQA) .....	53
4.5.1 Análise de componentes principais.....	54
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
6 CONCLUSÕES .....	59
REFERÊNCIAS.....	61
ANEXOS .....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da bacia do rio Corumbataí, cidades drenadas e distribuição dos 7 pontos de coleta da rede amostral .....	24
Figura 2 - Mapa de uso e ocupação do solo (IPEF, 2001) .....	25
Figura 3 – Mapa de solos da bacia do rio Corumbataí (IPEF, 2001) .....	26
Figura 4 - Coletor de sedimento e procedimento de coleta .....	28
Figura 5 –Diferenças estatísticas obtidas para teores de metais totais, entre os pontos amostrais. Os dados computados representam médias de 4 coletas, e a significância do método adotado é de 5%.....	38
Figura 6 – Correlações entre alumínio e (Cu; Pb; Sr; As; Mn; Ni).....	40
Figura 7 - Correlações entre ferro e (Cd;Cr) .....	40
Figura 8 – Correlações entre (Fe; Cd) e (Fe; Cr), nos 7 pontos amostrais em 4 épocas de coleta	41
Figura 9 - Correlações entre Al e (Cu; Pb; Ni; Mn; Sr), nos 7 pontos amostrais e 4 épocas de coleta.....	42
Figura 10 - Correlação entre (Al; As) nos 7 pontos amostrais e 4 épocas de coleta .....	43
Figura 11 - Diferenças estatísticas obtidas para teores de metais trocáveis, entre os pontos amostrais. Os dados computados representam médias de 4 coletas, e a significância do método adotado é de 5%.....	46
Figura 12 – “Boxplot” da relação metais trocáveis/metais totais para Fe e Cd.....	47
Figura 13 – “Boxplot” da relação metais trocáveis/metais totais para Al, Cr, Cu, Mn, Pb e Sr ...	48
Figura 14 - Vazões médias diárias ( $m^3s^{-1}$ ), para os meses de novembro de 2004 e fevereiro de 2005 .....	50
Figura 15 – “Biplot” da análise de componentes principais realizada com os nove parâmetros do IQA .....	55
Figura 16 – “Scree plot” da análise de componentes principais com os nove parâmetros que compõem o IQA .....	56
Figura 17 - Pesos das componentes 1 e 2 na determinação do IQA.....	56

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Concentrações de metais totais em sedimentos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) estabelecidas como valores limites, segundo autores .....	15
Tabela 2 - Valores norteadores de metais em sedimento de rio, segundo parâmetros preconizados pela CETESB 2005.....	16
Tabela 3 - Classificação das águas interiores em função dos usos preponderantes (Brasil,1986)	21
Tabela 4 - Estações de coleta e suas coordenadas.....	24
Tabela 5 - Concentrações médias ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metais totais no sedimento obtidas para amostras coletadas para os quatro períodos considerados ao longo de sete pontos no rio Corumbataí .....	37
Tabela 6 – Coeficiente de correlação Pearson (r) entre os elementos estudados e os normalizadores Al e Fe.....	39
Tabela 7 - Concentrações médias ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metais trocáveis no sedimento obtidas para amostras coletadas para os quatro períodos considerados ao longo de sete pontos no rio Corumbataí.....	45
Tabela 8 - Metais totais nos sólidos em suspensão e carga de metais transportada ( $\text{Kg dia}^{-1}$ ) nos respectivos dias de coleta .....	49
Tabela 9 - Relação entre concentrações de metais nos sólidos em suspensão e concentração de metais no sedimento .....	51
Tabela 10 - Comparação entre concentrações de As, Fe e Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) totais quantificados por Espectrometria Atômica e Análise por Ativação Neutrônica (Coleta de 09/03/2004)	52
Tabela 11 - Índice de Qualidade de Água nos 7 pontos amostrais e em 4 épocas de coleta.....	53

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AAN	Análise por ativação neutrônica
AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica
BCR	Bureau Commun de RéFERENCE
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
IQA	Índice de qualidade de água
m/v	massa/volume
OD	Oxigênio Dissolvido
Pel	Probable effect level
Tel	Threshold effect level
v/v	volume/volume

## RESUMO

### **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP.**

Os teores totais e trocáveis de alumínio, arsênio, cádmio, cobre, ferro, manganês, mercúrio, níquel, chumbo e estrôncio, foram determinados em amostras de sedimento do rio Corumbataí. As leituras para quantificação dos elementos foram feitas por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), análise por ativação neutrônica (AAN) e espectrometria de fluorescência atômica (AFS). As amostras para determinação dos teores totais de metais, quantificados por ICP-AES e AFS foram digeridas em bombas de Teflon em meio de água régia. Para quantificação de metais trocáveis utilizou-se extração a frio com HCl 1,0 M. O As foi quantificado por AFS através de geração de hidretos. Para comparação de resultados, Fe, Cr e As foram também analisados por AAN, método em que a amostra foi irradiada com fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e a determinação do elemento feita em espectrômetro de raios gama por meio das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados. As amostras de sedimento foram coletadas em sete pontos ao longo do Rio Corumbataí, em março, agosto e novembro de 2004 e fevereiro de 2005. Coletas de águas superficiais para a determinação de variáveis físicas, químicas e biológicas, as quais compõem o Índice de Qualidade de Água (IQA), preconizado pela CETESB, foram realizadas concomitantemente. No período de cheia, ou seja, novembro de 2004 e fevereiro de 2005 foram obtidas amostras de sólidos em suspensão, que passaram pelos mesmos procedimentos descritos para sedimento. As amostras foram caracterizadas quanto à granulometria e conteúdo de C e N, evidenciando os baixos níveis de carbono nas partículas e a classificação arenosa dos sedimentos, cuja granulometria mostrou-se relevante na dinâmica dos metais no ecossistema aquático. Não houveram indícios de que o sedimento do rio estivesse contaminado por elementos metálicos. As partículas finas ( $<63 \mu\text{m}$ ) dos sólidos em suspensão, com maiores teores de carbono, foram responsáveis pelo transporte desses elementos até o rio Piracicaba. A qualidade da água, medida através do IQA, foi considerada Boa, à exceção dos pontos de coleta 6 e 7 que sofrem maior impacto devido ao despejo de efluentes do município de Rio Claro e do bairro Santa Teresinha, e foram classificados com qualidade Aceitável em três épocas de coleta.

Palavras-chave: ativação neutrônica, espectrometria, IQA, metais, sedimento, sólidos em suspensão

## ABSTRACT

### **Inorganic chemical species (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) in sediment and suspended matter in the Corumbataí River, SP.**

Total and exchangeable levels of aluminum, arsenic, cadmium, copper, iron, manganese, mercury, nickel, plumb and strontium, were determined in sediment samples from Corumbataí river. The measurements for the elements quantification were made by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES), neutron activation analyses (NAA) and atomic fluorescence spectrometry (AFS). The samples for total metals load determination, quantified by ICP-AES and AFS were extracted in Teflon bombs with aqua regia. Cold extraction with HCl 1,0 M was used for the quantification of exchangeable metals. As were quantified by AFS through hydride generation technique. For results comparison, Fe, Cr and As were also analyzed by NAA, method that the sample was irradiated with  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  thermal neutrons flux and the element determination is made by gamma ray spectrometry through the radionucleotideos radiation emission. The sediment samples were collected in seven sites in the Corumbataí River, in March, August and November 2004 and February 2005. Superficial water sampling for the determination of physics, chemical and biological variables which set up the Water Quality Index IQA, commended by CETESB, were made concomitantly. In the rainy period, corresponded to November 2004 and February 2005, were collected suspended solids that went through the same procedures described for sediment. The sample were grain size, C and N percentage characterized becoming evident the low levels of carbon and the sediment classification as sandy, in which the grain size show up relevant in the metals dynamics in that aquatic environment. There were no indications of metallic elements contamination in the Corumbataí River. The suspended matter clay particles ( $<63 \mu\text{m}$ ), with higher carbon levels in which are adsorbed greater quantities of metals are responsible for these elements transport for the Piracicaba river. The water quality, measured through IQA is Good, exception made to the 6 and 7 sites that received greater impact due to the effluents discharge from counties of Rio Claro, Santa Gertrudes and the district of Santa Teresinha, and were classified as Acceptable in three sampling times.

Keywords: IQA, metals, neutron activation, sediment, spectrometry, suspended solids

## 1 INTRODUÇÃO

Em um contexto geral, rios e mananciais próximos às cidades vêm sofrendo forte impacto e degradação devido ao desenvolvimento industrial, crescimento da área urbana e uso intensivo das terras agricultáveis, as quais utilizam altas quantidades de insumos.

O rio Piracicaba é um exemplo desse processo, em função da queda da qualidade de suas águas. Em 1980 iniciou-se a construção do Sistema Corumbataí de captação de água como alternativa ao Sistema Piracicaba. Inicialmente o volume captado do rio Corumbataí representava 33% de toda água captada, hoje esse volume é de 100%, sendo, portanto, o Corumbataí responsável por todo o abastecimento da cidade de Piracicaba.

A bacia do rio Corumbataí recebe grandes quantidades de contaminantes de fontes antropogênicas provenientes de áreas urbanas, industriais e agrícolas. Entre eles, os metais pesados são particularmente preocupantes devido à sua persistência no ambiente e ao potencial risco ecológico e à saúde humana.

Apesar da melhor qualidade das águas do rio Corumbataí, a grande preocupação é com a tendência de qualidade, que ao longo dos anos vem piorando. Com a crescente demanda, poderá ocorrer no futuro um comprometimento da qualidade e da disponibilidade de água principalmente em períodos de estiagem. Os serviços públicos de abastecimento estão cada vez mais se deparando com situações críticas em relação à qualidade da água devido à acelerada degradação ambiental. Além disso, as autoridades governamentais têm exigido através de leis, condições mais restritivas visando à preservação dos mananciais e garantia da qualidade da água distribuída.

Os sais dissolvidos na água principalmente de fósforo e nitrogênio são essenciais para os organismos autótrofos. Outros sais presentes na coluna de água ou no sedimento são essenciais, em quantidades moderadas para a vida aquática, como os sais de sílica, cálcio, magnésio, sódio, potássio, enxofre, cloro e ferro e outros em quantidades diminutas como manganês, zinco, cobre, molibdênio e cobalto, entre outros (TRIMER, 2004). As principais fontes de metais aos corpos de água vêm da composição da rocha por onde o rio drena, de fontes difusas como atividades agrícolas que utilizam pesticidas e fertilizantes, esgotos urbanos e industriais, atividades de mineração, entre outros. Os metais possuem toxicidade para os organismos aquáticos ou para o homem, possuem a propriedade de bioacumulação potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar (TRIMER, 2004). Os principais metais tóxicos são: arsênico, bário, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio.

As concentrações totais de metais no sedimento não indicam necessariamente a ocorrência de contaminação por fontes externas, pois dependem do material de origem do sedimento e de suas propriedades. Por esse motivo o estudo das frações trocáveis e da matéria orgânica é fundamental para se entender a dinâmica dos metais em um ambiente aquático.

A análise por Ativação Neutrônica (AAN), por não necessitar de processos de extração seletiva pode representar uma alternativa metodológica para quantificar os metais que foram extraídos parcialmente dos sedimentos e determinados por outros métodos. Na AAN, que é um método não destrutivo, as espécies de interesse são determinadas na própria amostra.

Os objetivos deste estudo foram: a) verificar a ocorrência e o comportamento de espécies metálicas como alumínio, arsênio, cádmio, cobre, cromo, chumbo, estrôncio, ferro, manganês, mercúrio e níquel através de extrações seletivas, nas frações ligadas à matéria orgânica, trocável e teores totais no sedimento do rio Corumbataí; b) através de comparação com a metodologia ICP-AES, avaliar o método de AAN como diferenciador dos teores de metais extraídos seletivamente do sedimento, pelos solventes recomendados; c) estabelecer o IQA para os pontos amostrados, no sentido de acompanhar sua variação sazonal e espacial ao longo do rio Corumbataí e d) determinar as concentrações totais dos elementos metálicos citados, nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, por ICP-AES e por AAN, comparando-se os resultados obtidos pelos dois métodos e, calcular, com auxílio dos valores de vazão, a carga de metais introduzida por este ecossistema aquático no rio Piracicaba.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Metais

De acordo com Adams (1995), o sedimento é definido como uma coleção de partículas minerais e orgânicas encontradas no fundo do rio, de grande importância para o ecossistema aquático, pois fornece substrato a diversos organismos. Os metais que chegam aos corpos d'água têm o potencial de se complexar com as partículas que compõem o sedimento acumulando-se neste, o qual funciona como reservatório de contaminantes de baixa solubilidade e desempenha importante papel nos processos de assimilação, transporte e deposição para essas espécies químicas. Sendo assim, o sedimento é uma fonte potencial de contaminação primária para os organismos bentônicos e secundária para a coluna d'água.

Um aspecto característico da poluição por espécies químicas metálicas está relacionado à persistência desses elementos no meio aquático. Uma vez mobilizada, sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja sua forma.

A descarga de efluentes industriais, de mineração e de esgotos domésticos pode ocasionar um excesso de metais pesados no ambiente (JORDÃO, 1983).

Não há um consenso sobre a quantidade limite de metais totais, em sedimento de rio, para classificá-lo como poluído ou não. Isso porque a composição do sedimento varia com as condições naturais do local. Entretanto, algumas referências bibliográficas podem nortear o estudo sobre metais em sedimento de rio. Para Cd e Cr, Förstner e Wittmann (1983) encontraram, em sedimentos naturais não degradados, valores de 0,2 e 0,3 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Thomas (1987) encontrou, em ambiente moderadamente poluído, de 25 a 75 mg kg<sup>-1</sup> de Cr. Para Harte et al. (1991) a concentração típica de Cd em sedimento é de 1,0 mg kg<sup>-1</sup>, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1 – Concentrações de metais totais em sedimentos (mg kg<sup>-1</sup>) estabelecidas como valores limites, segundo autores**

<b>Elemento</b>	<b>Limites</b>	
Cu	25	Bowden (apud Prater & Anderson, 1977) e Thomas (1987) (EPA)
	35	CETESB (2001)
	45	Turekian and Wedepohl (apud Brigante 2003)
Cd	0,2	Förstner & Wittmann (1983)
	0,3	Turekian & Wedepohl (1961)
	<0,5	CETESB (2001)
	1,0	Harte et al. 1991
Cr	6,0	Thomas, 1987 (EPA)
	0,3	Förstner & Wittmann (1983) e Moore & Ramamoorthy 1984
	25-70	Thomas, 1987
	40	CETESB (2001)
Zn	90	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)
	95	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)
	90	Bowden (apud Prater & Anderson, 1977) e Thomas (1987)
Mn	60	CETESB (2001)
	50	Förstner & Wittmann (1983) e Moore & Ramamoorthy 1984
	300	Thomas, 1987 (EPA)
	850	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)
Fe	46700	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)
	17000	EPA Thomas, 1987
Pb	17	CETESB (2001)
	20	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)
	40	Bowden (apud Prater & Anderson, 1977)
	53,8	Förstner & Wittmann (1983) e Moore & Ramamoorthy 1984
	90	Thomas, 1987 (EPA)
Ni	5,0	Förstner & Wittmann (1983) e Moore & Ramamoorthy 1984
	13	CETESB (2001)
	20	Thomas, 1987 (EPA)
	68	Turekian & Wedepohl (apud Brigante 2003)

Recentemente, a CETESB (2005a) definiu valores norteadores das concentrações de alguns metais, em sedimento de rios tendo como parâmetro a proteção da vida aquática, segundo classificação de valores guias estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment”, para arsênio e metais pesados, conforme Tabela 2.

**Tabela 2 - Valores norteadores de metais em sedimento de rio, segundo parâmetros preconizados pela CETESB (2005b)**

Elemento	Tel <sup>a</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pel <sup>b</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
As	5,90	17,00
Cd	0,60	3,50
Pb	35,00	91,30
Cu	35,70	197,00
Cr	37,30	90,00
Hg	0,17	0,48
Ni	18,00	35,90
Zn	123,00	315,00

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

b Pel “Probable effect level”, ou seja, concentrações acima deste valor são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos.

Áreas próximas a indústrias provavelmente recebam uma maior quantidade de metais pesados do que aquelas mais distantes desta fonte potencial. Falótico (2001), concluiu em estudo na bacia do rio Piracicaba, que no sedimento de fundo as maiores concentrações de Zn, Cu, Cr e Hg ocorreram em pontos de amostragem próximos ao pólo petroquímico de Paulínia, o qual, provavelmente, seja a fonte desses elementos ao ambiente. A autora comenta ainda que, de um modo geral, os metais concentraram-se no material em suspensão, à exceção do Cr, que foi predominante na fase aquosa, sugerindo que esse metal deva estar ligado à matéria orgânica dissolvida. O Mn esteve diretamente relacionado com a vazão, e o Al e Pb com a quantidade de sólidos em suspensão.

Sabe-se que a disponibilidade de metais pesados está mais relacionada a sua forma química do que com a concentração total do elemento (FÖRSTNER, 1993). Os metais presentes no sedimento ocorrem em diferentes formas geoquímicas, têm mobilidade, toxicidade e comportamentos distintos, sendo essencial um estudo mais detalhado sobre o comportamento desses elementos. Entretanto, a determinação direta das formas químicas específicas é, em geral, impraticável. Alternativamente, a extração seletiva permite distinguir em que compartimento o metal se encontra definindo, em termos gerais, sua dinâmica (GONZALEZ et al., 2000).

Uma vez que o teor total de metais não fornece informação sobre a mobilidade, origem e biodisponibilidade das espécies metálicas, o estudo em sedimentos deve ser associado às diferentes frações existentes. A quantificação dos metais extraídos das diferentes fases que compõem o sedimento de fundo avalia sua especiação. O processo de extração seletiva possibilita a determinação de metais trocáveis, metais ligados aos óxidos de ferro e manganês, metais

ligados à matéria orgânica e sulfetos, e metais retidos na matriz cristalina do sedimento (GARDOLINSKI, 1998).

Neste sentido, a maior razão para se pesquisar uma metodologia alternativa, como a AAN, de uso estabelecido para amostras como solos e sedimentos (FERNANDES, 1994), diz respeito às dificuldades encontradas na determinação de elementos de transição, como As, nos diferentes extratos empregados na extração seqüencial no método proposto pelo Bureau Commun de RéFérence-BCR (GARDOLINSKI, 1998). Em pHs alcalinos, como aqueles presentes em soluções de acetato de amônio, torna-se dificultosa a formação de hidretos metálicos (DEDINA; MATOUSEK, 2000).

## **2.2 Granulometria e normalização**

A granulometria do sedimento exerce influência significativa na quantidade de metais presentes nesse substrato. Rubio et al. (2000) encontraram quantidades duas a sete vezes maiores de metais em sedimentos argilosos, ou seja, partículas menores do que 63  $\mu\text{m}$ , em comparação com sedimentos arenosos ( $>63 \mu\text{m}$ ,  $<2 \text{ mm}$ ). Koopmann e Prange (1991), também verificaram que as quantidades de alguns elementos como o Ni, Cr, Zn e As, na fração areia, foram baixas e próximas ao limite de detecção do método analítico empregado. Em geral o alto coeficiente de variação nos dados de sedimentos arenosos se deve principalmente à esse fator. Grânulos finos tendem adsorver quantidades maiores de metais devido à sua maior superfície específica (RUBIO et al., 2000).

Para reduzir a variabilidade causada por diferenças no tamanho de grânulos e na mineralogia dos sedimentos, e para identificar a presença de metais oriundos de fontes não naturais, a normalização tem sido utilizada através do emprego de elementos denominados conservativos.

O método de normalização é baseado no conceito da existência de uma correspondência de linearidade entre os normalizadores e os metais não conservativos. Se a concentração do normalizador mudar devido à mineralogia, granulometria ou um fenômeno natural, a concentração do metal mudará em relação a esses.

Os metais de fontes naturais ou antropogênicas acumulam-se nos mesmos locais, e para diferenciá-los recomenda-se o uso dos normalizadores. Vários estudos demonstram bons resultados com o uso do alumínio (SCHOER et al., 1982; DIN, 1992; SZEFER et al., 1995, 1996;

SUMMERS et al., 1996), lítio (LORING, 1990), ferro (SZEFER, 1990 a,b; HERUT et al., 1993; TAM; YAO, 1992) e escândio (ACKERMANN, 1980) como normalizadores. O elemento normalizador deve refletir a variabilidade do tamanho dos grãos no sedimento (LORING, 1990), sendo que, sua escolha não é universal e depende do local de estudo e das atividades que o circundam (GREEN-RUIZ; PAEZ-OSUNA, 2001).

Existem muitas maneiras de se proceder a normalização do sedimento, desde a simples razão entre metal/normalizador até métodos mais complexos baseados em análises de regressão (ROWLATT; LOVELL, 1994).

Para Roach (2005), a normalização se mostrou uma técnica útil para elementos presentes em elevadas concentrações. Em particular Cu, Cr, Ni, Pb e Zn demonstraram estreita relação com normalizadores como o alumínio, o ferro ou o lítio.

Liu et al. (2003) utilizaram a análise de componentes principais para agrupar os metais e os respectivos normalizadores. Assim o ferro se mostrou mais adequado para o grupo Co, Cu, Ni e Zn, e o alumínio para o Pb, em concordância com a correlação de Pearson.

### **2.3 Sólidos em suspensão**

Nos ambientes aquáticos, os metais na fase dissolvida estão em equilíbrio com aqueles presentes nos sedimentos de fundo e em suspensão, cujos valores são bem superiores (FÖRSTNER, 1993).

De modo geral, os fatores que mais influenciam a quantidade de sólidos em suspensão transportados pelos rios são a erodibilidade do solo, vazão média anual e área da bacia de drenagem (PROBST; SUCHET 1992). Segundo os autores a quantidade de sólidos em suspensão transportada pelos rios varia ao longo do ano em função do regime hídrico, condição de solo e cobertura vegetal.

O sólido em suspensão é basicamente composto por partículas finas (<63  $\mu\text{m}$ ), que se movem na mesma velocidade das águas do rio (MORTATTI, 1995). O sedimento fino em suspensão representa em média 90% das cargas totais de sedimentos transportados pelos rios (FERRAZ, 2002).

O estudo de Ferraz (2002) associa a quantidade de sólidos em suspensão à degradação do solo através da erosão e conclui que o rio Corumbataí teve a maior taxa de perda de solo dentro da bacia do rio Piracicaba. Também observou que a concentração de sólidos em suspensão é

diretamente proporcional à vazão do rio e a cada aumento de vazão corresponde um aumento de sólidos em suspensão tanto nos períodos de seca como cheias. Para o caso específico de coleta no rio Corumbataí, a concentração de sólidos em suspensão, não variou entre os períodos de seca e de cheia, demonstrando que pode haver influência dos postos de extração de areia existentes nas regiões próximas aos pontos de coleta.

#### **2.4 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente**

A determinação de metais através de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, tem como vantagem a capacidade de análises multielementares e simultâneas em uma única amostra, associadas a limites de detecção satisfatórios para os propósitos desta pesquisa (RUBIO et al., 2000). Por esses motivos, este método instrumental vem sendo utilizado no Brasil desde 1976, quando foram instalados os primeiros equipamentos comerciais (GINÉ, 1998).

O princípio de funcionamento do ICP-AES está na transferência de energia entre elétrons acelerados e outras partículas. Os elétrons percorrem uma grande distância antes da colisão com outro átomo, neste trajeto o elétron ganha energia do campo magnético para ionizar e excitar o átomo com o qual colide. O átomo excitado decai para o estado fundamental emitindo uma radiação captada pelo espectrômetro (GUINÉ, 1998).

Para análise de sólidos como o sedimento é necessário que se faça uma extração líquida, para posteriormente inserir-se a amostra no equipamento. A amostra líquida é transformada em aerossol em um nebulizador, sendo que, uma pequena fração mais homogênea é conduzida para o plasma. No plasma ocorre a dissociação das moléculas que em seguida passam pelos processos de atomização e excitação dos átomos, com a conseqüente emissão do espectro atômico e ionização simples e a excitação dos íons, com a formação do espectro do íon (GUINÉ, 1998).

O desempenho do equipamento deve ser avaliado para cada matriz da amostra e depende de alguns parâmetros como: sensibilidade, limite de detecção, precisão, exatidão, estabilidade da linha de base, interferências espectrais e faixa analítica. Em alguns casos, a falta de adequação do extrator pode prejudicar o desempenho do equipamento (GUINÉ, 1998).

## 2.5 Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica é uma técnica utilizada principalmente para determinação de elementos traço. Baseia-se na irradiação da amostra por um fluxo de nêutrons e criação de espécies isotópicas instáveis. Quando a amostra de sedimento é exposta, por um determinado período de tempo, a um fluxo uniforme de nêutrons ocorre um estado de excitação nuclear, que em seguida decai ao estado original emitindo raios gama com características específicas identificadas por um detector de radiação (GUINN; HOSTE, 1980). A atividade de um determinado radionuclídeo emissor gama, formado na ativação, depende da quantidade do elemento presente na amostra, da intensidade do fluxo de nêutrons, do tempo de irradiação, da meia vida do radionuclídeo formado e da probabilidade de ocorrência da reação (ORLANDO, 1993).

A AAN tem uma alta sensibilidade, sendo que a maioria dos elementos pode ser determinada em quantidades de  $\text{mg kg}^{-1}$  ou até  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Por ser um método onde a reação ocorre no núcleo, independe do estado químico do elemento e evita perdas intrínsecas aos processos de extração líquida dos elementos de uma amostra sólida (DE SORTE, 1972).

## 2.6 Índice de qualidade da água

No Estado de São Paulo, o monitoramento da qualidade das águas interiores é feito pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental CETESB, através da análise de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Com o resultado dessas análises, os rios recebem uma classificação segundo os usos preponderantes (Tabela 3), variando da Classe Especial (mais nobre) até Classe 4 (menos nobre), segundo a Resolução n.º 357 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Com o intuito de facilitar a interpretação da avaliação da qualidade das águas, a CETESB criou o Índice de Qualidade de Água IQA, que abrange dentre 35 parâmetros, nove que são considerados relevantes na avaliação da água para abastecimento público (ANTUNES et al., 2004). Trimer (2004) define o IQA como uma média harmônica ponderada de um conjunto de indicadores específicos com características diferentes e que dá informação sobre o nível de poluição do corpo de água.

Pela Resolução n.º 20 do CONAMA (BRASIL, 1986), o rio Corumbataí foi classificado como um corpo d'água pertencente à Classe 2. Embora o IQA da Cetesb (2001), indique que na maior parte do ano, o rio Corumbataí tenha apresentado uma qualidade variando entre aceitável e

boa, em novembro de 2001 recebeu a classificação de qualidade ruim, em desacordo com a classificação 2 recebida do CONAMA.

**Tabela 3 - Classificação das águas interiores em função dos usos preponderantes (Brasil,1986)**

Uso	Classe				
	Especial	1	2	3	4
Abastecimento doméstico	x	x (a)	x (b)	x (b)	
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	x				
Recreação de contato primário		x	x		
Proteção das comunidades aquáticas		x	x		
Irrigação		x (c)	x (d)	x (e)	
Aqüicultura		x	x		
Dessedentação de animais				x	
Navegação					x
Harmonia paisagística					x
Usos menos exigentes					x

(a) após tratamento simples; (b) após tratamento convencional; (c) hortaliças e frutas rentes ao solo; (d) hortaliças e frutíferas; (e) culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

Fato este preocupante o qual diz respeito à participação do município de Piracicaba na bacia do rio Corumbataí. A água retirada desse rio para abastecimento da população não retorna ao leito, pois, excetuando-se o bairro de Santa Teresinha, o restante da cidade está fora da área de drenagem da sub-bacia do Corumbataí. Outro aspecto, não menos importante, relaciona-se à ausência de tratamento dos efluentes à montante do ponto de captação do rio Corumbataí para a cidade de Piracicaba, o que pode comprometer, a curto prazo, a qualidade da água do rio Corumbataí como manancial de abastecimento da cidade de Piracicaba (SALATI, 1996).

Estudos sobre a cobertura florestal demonstram o desmatamento crescente na sub-bacia do rio Corumbataí. No início da década de 80 as principais culturas eram as pastagens, ocupando 52 % da área, cana-de-açúcar com quase 20 %, citros com 6 % e vegetação nativa em torno de 7 % (BALLESTER, 1997). Em 2001 o Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais-IPEF constatou um aumento da participação da cultura da cana-de-açúcar na bacia, sendo que sua abrangência foi para 26,64% e diminuição da pastagem para 45,93%. Palma-Silva (1999) concluiu que existe relação do uso e ocupação do solo adjacente ao rio Corumbataí com qualidade da água, o que indica a deterioração do rio em função da falta de planejamento. Matas, capoeiras e cerrados são as coberturas vegetais que melhor protegem o solo. A cultura da cana-de-açúcar provoca uma perda média de solo da ordem de  $45 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . O aumento da turbidez, especialmente na estação

das chuvas, é uma consequência da erosão e provoca aumento dos custos operacionais para as estações de tratamento de água (LÓPEZ, 1997).

Palma-Silva (1999), analisando e comparando atributos que definem a qualidade da água captada em estações de coleta ao longo do rio Corumbataí, concluiu que o rio tem alta taxa de autodepuração, chegando a 70 % no inverno. Os principais impactos recebidos pelo rio Corumbataí são: a) no Alto Curso, percorrendo um trecho de 35 km, a mineração de areia, a disposição desordenada de rejeitos e a degradação da paisagem; b) no Médio Curso, em um trecho de 41 km, a carga orgânica recebida principalmente do esgoto do município de Rio Claro; e c) no Baixo Curso, próximo à foz e abrangendo um trecho de 45 km, a monocultura da cana-de-açúcar e as agroindústrias.

### 3 METODOLOGIA

Os procedimentos analíticos deste trabalho foram realizados nos laboratórios de Ecotoxicologia, Química Analítica e de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba-SP, no Serviço Municipal de Águas e Esgoto (SEMAE) de Piracicaba, Piracicaba-SP e no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo-SP.

#### 3.1 Área experimental

O rio Corumbataí e seus tributários, Ribeirão Claro, Passa Cinco e Ribeirão da Cabeça, constituem uma sub-bacia hidrográfica que alimenta o rio Piracicaba. Com as cabeceiras nas “cuestas” da Serra Geral, a sub-bacia do rio Corumbataí localiza-se entre as “cuestas” arenito-basálticas do Planalto Ocidental Paulista, na região Centro-Ocidental. Essa sub-bacia está inteiramente no Estado de São Paulo entre 22°05’S e 22°30’S de latitude e 47°30’W e 47°50’W de longitude com uma área de drenagem de 1700 km<sup>2</sup>. O clima é subtropical, seco no inverno e chuvoso no verão com temperatura média de 22°C nos meses mais quentes, ou seja, dezembro a março e 17°C de média nos meses de junho e julho (SALATI, 1996).

A área em questão abrange os municípios de Analândia, Corumbataí, Ipeúna, Rio Claro, Santa Gertrudes, Charqueada e Piracicaba, tendo uma população total de 538 mil habitantes, sendo que 96% estão concentradas em áreas urbanas (IBGE, censo demográfico, 2003). O rio Corumbataí nasce no município de Analândia vindo a desaguar após 136,5 quilômetros, no município de Piracicaba.

Na bacia do rio Corumbataí a demanda total de água é de 3,996 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, sendo que 2,505 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> são para abastecimento público, 0,896 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> para fins industriais e 0,595 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> é a vazão captada para irrigação. Já a disponibilidade (Q<sub>7,10</sub>) de água é de 4,704 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>.

A carga orgânica, de origem doméstica, lançada no rio é de 11,072 kg DBO dia<sup>-1</sup>, a carga orgânica remanescente é de 8,331 kg DBO dia<sup>-1</sup> e a vazão de lançamento é de 0,274 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (CETESB, 2004).

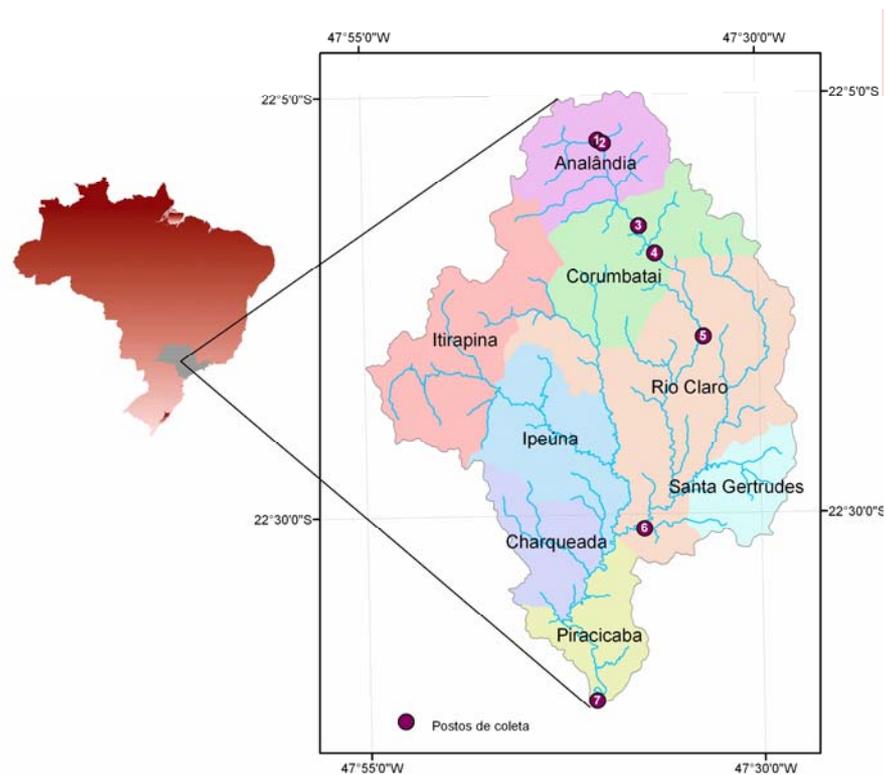
Devido à sua importância para a região, foram determinados sete pontos de coleta de sedimento e água ao longo do rio Corumbataí, em geral à montante da captação de água dos principais municípios e à jusante, após a emissão dos esgotos. Os pontos de coletas foram

numerados, em ordem crescente, da nascente para a foz do rio. As amostras de sólidos em suspensão foram realizadas somente no ponto 6 de coleta de água do SEMAE de Piracicaba, onde são feitas as medidas de vazão do rio Corumbataí.

A descrição dos pontos e suas coordenadas geográficas encontram-se na Tabela 4 e na Figura 1.

**Tabela 4 - Estações de coleta e suas coordenadas**

Ponto	Descrição	Coordenadas	Altitude (metros)
1	Analândia nascente	S 22° 07' 44,9" W 47° 40' 4,8"	649
2	Analândia cachoeira	S 22° 07' 54,9" W 47° 39' 42,1"	648
3	Corumbataí ponte	S 22° 12' 52,5" W 47° 37' 30,21"	629
4	Corumbataí extração areia	S 22° 14' 30,3" W 47° 36' 30,1"	574
5	Rio Claro ETA	S 22° 19' 28,6" W 47° 33' 30,4"	561
6	Assistência	S 22° 30' 54,1" W 47° 37' 26,4"	508
7	Sta. Teresinha	S 22° 41' 04,5" W 47° 40' 37,2"	495



**Figura 1 - Localização da bacia do rio Corumbataí, cidades drenadas e distribuição dos 7 pontos de coleta da rede amostral**

A caracterização do uso e ocupação do solo na área da bacia do rio Corumbataí na Figura 2, indica os possíveis pontos de contaminação por atividades antrópicas. A bacia é basicamente ocupada por pastagem, da nascente até a porção média, ocupando 45,93% de sua área total e pela cultura da cana-de-açúcar, da porção média até a foz ocupando 26,64% desta (IPEF, 2001). A principal área urbana existente é o município de Rio Claro.

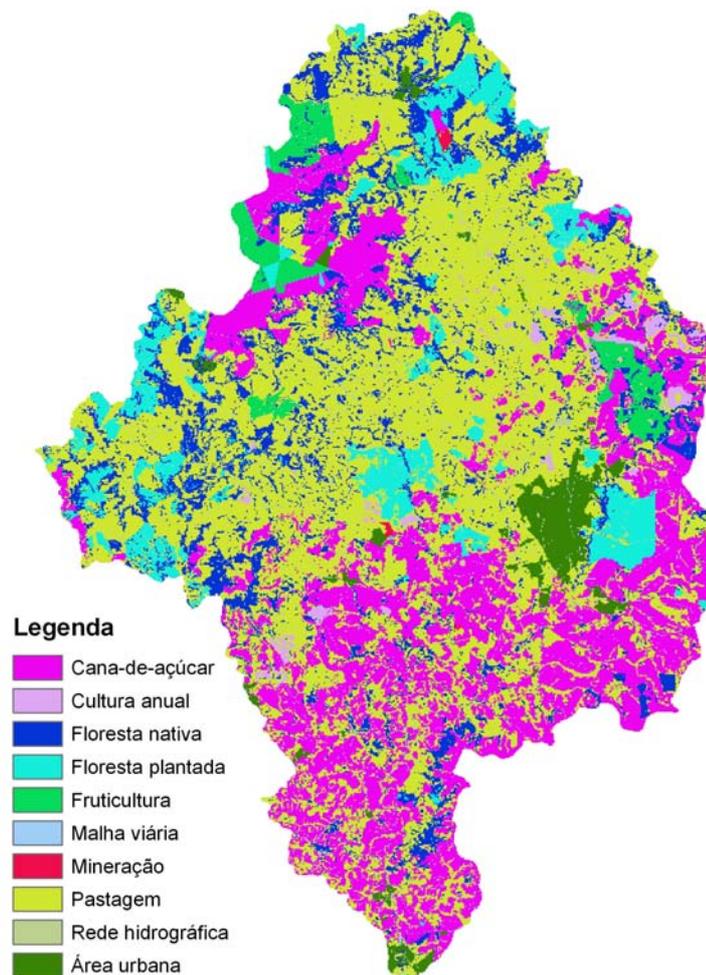
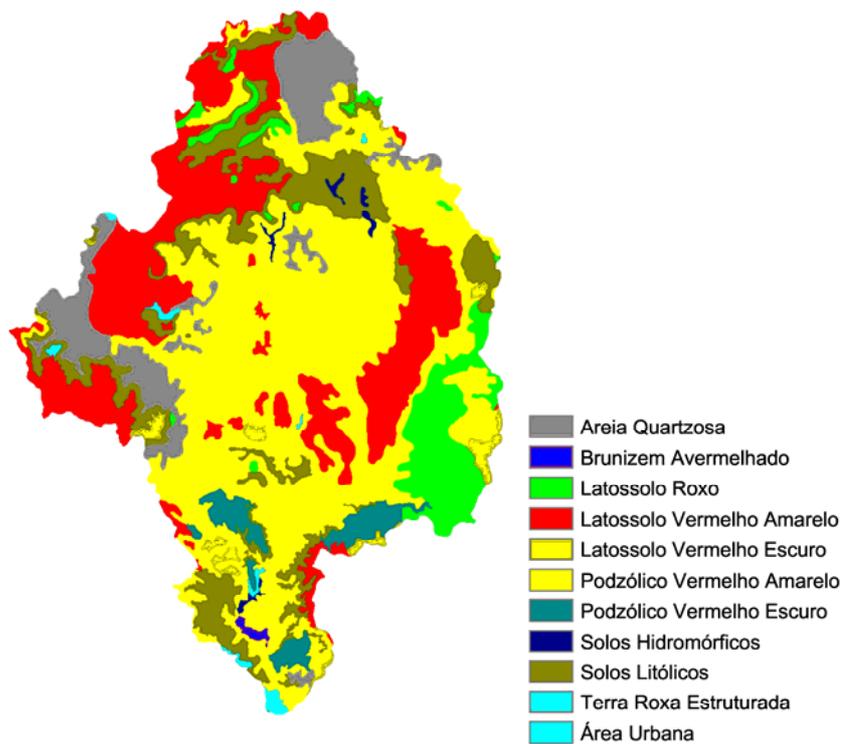


Figura 2 - Mapa de uso e ocupação do solo (IPEF, 2001)

O mapa de uso e cobertura do solo foi elaborado a partir da base de dados digital do Plano Diretor do SEMAE (IPEF, 2001), elaborada por meio de processamento digital de três imagens multiespectrais do satélite SPOT (passagens do dia 18/07/1998 e 22/09/1999) e do satélite LANDSAT-5 (passagem do dia 02/09/1999).

A composição de solos da bacia do rio Corumbataí (Figura 3) é diversificada devido à estratificação de diferentes unidades geológicas incluindo o subgrupo Itararé e formação Tatuí, do Grupo Tubarão, formações Irati e Corumbataí do Grupo Passa Dois, formação Pirambóia, Botucatu e Serra Geral do Grupo São Bento e diferentes tipos de cobertura Cenozóica como a formação Rio Claro. Os latossolos e podzólicos vermelho-amarelo representam 65% da cobertura de solo da bacia do rio Corumbataí (KÖFFLER, 1993). Em Analândia no ponto 1 de coleta o solo predominante é a areia quartzosa.



**Figura 3 – Mapa de solos da bacia do rio Corumbataí (IPEF, 2001)**

### 3.2 Limpeza do material

Os frascos de polietileno utilizados para coleta de água foram lavados com detergente extran 2% (v/v), enxaguados em água de torneira por 5 vezes, em água destilada por 2 vezes, tampados e abertos somente no momento da coleta.

Os frascos para amostras de água destinadas a análise de coliformes totais e termofílicos foram fornecidos pelos laboratórios que procederam as análises.

A vidraria necessária para determinação de metais foi lavada com extran a 2%, enxaguadas por 5 vezes em água de torneira, 1 vez em água destilada, colocada em banho de HNO<sub>3</sub> 25% (v/v) por 48 horas e finalmente enxaguadas com água ultrapura, Milli-Q. Os tubos cônicos utilizados para receber as soluções provenientes das digestões ácidas sofreram o mesmo processo de lavagem descrito para vidraria.

As bombas de Teflon, utilizadas na digestão ácida para determinação de metais totais foram lavadas com água de torneira, colocadas em banho de HNO<sub>3</sub> a 25% por 48 horas, e enxaguadas com água ultrapura. Para evitar contaminação na determinação do mercúrio, uma solução 0,1 N Bromato/Brometo de potássio a 5% (v/v) HCl foi passada no interior da bombas, procedendo-se, em seguida enxágüe com água ultrapura, adição de hidroxilamina 12% (m/v) e novamente enxágüe com água ultrapura (PS ANALYTICAL, 2003b).

### 3.3 Coletor de sedimento

Devido a pouca profundidade do rio e estreita camada de sedimento, a coleta utilizando-se draga de Eckman, não foi possível de ser adotada. Desenvolveu-se então, no Laboratório de Ecotoxicologia, equipamento mais adequado denominado concha coletora de sedimento. A concha é feita de aço inoxidável, tem 15 cm de diâmetro e 16 cm de profundidade, em formato cônico com o fundo arredondado. Pequenos orifícios foram feitos na parte superior para escoamento do excesso de água sem a perda das partículas mais finas. O cabo é desmontável, podendo atingir 2 metros de comprimento. O procedimento para coleta consiste em mergulhar a concha até o fundo e coletar pequenas quantidades de sedimento em diversos pontos ao longo da secção transversal do rio. Retira-se a concha da água e espera-se o escoamento do excesso de água. Virando-se a concha, o sedimento é colocado em saco duplo de polietileno conforme Figura 4.



**Figura 4 - Coletor de sedimento e procedimento de coleta**

### **3.4 Classificação granulométrica**

Para a classificação da granulometria do sedimento, ou seja, a divisão da amostra entre argila e silte ( $<63 \mu\text{m}$ ) e areia ( $>63 \mu\text{m}$ ,  $<2 \text{ mm}$ ), utilizou-se o método de análise física de solo (EMBRAPA, 1997). A uma sub-amostra de 50 g de sedimento seco, de cada ponto de coleta, foram adicionados 100 mL de água destilada e 25 mL de 1,0 M NaOH ficando em repouso por 12 horas após agitação. A solução, para promover a dispersão, foi colocada em um agitador, com adição de pequena quantidade de água, por 10 minutos. O conteúdo foi peneirado em malha de 0,53 mm e lavado com água destilada. A parte líquida foi coletada em uma proveta, completou-se o volume para 1,0 litro com água destilada e procedeu-se a homogeneização. Após 5 minutos de repouso, uma alíquota de 180 mL dos primeiros 8 cm da proveta, onde se encontrava a argila, foi cuidadosamente coletada e a argila mensurada, em porcentagem, com o densímetro (valor da leitura multiplicado por 2).

Para o cálculo da porcentagem de areia, a parte sólida retida na peneira, em recipiente de metal pré-pesado, foi seca em estufa por 48 horas à 120°C. Após pesagem, subtraiu-se o peso do recipiente e multiplicou-se o valor encontrado por 2.

A porcentagem de silte foi calculada por diferença, partindo-se do valor 100 e subtraindo-se as porcentagens de areia e argila.

### **3.5 Determinação de carbono e nitrogênio**

Para as análises elementares as amostras foram secas a 60°C por 24 horas e posteriormente destorroadas e moídas finamente (<250 µm).

As amostras de sedimento, contendo material orgânico foram queimadas em meio oxidante e os gases produzidos contendo C e N foram purificados e separados por cromatografia gasosa em equipamento denominado analisador elementar. Os compostos separados foram carreados a um espectrômetro de massas onde foi medida a sua concentração elementar de carbono (%C) e nitrogênio (%N) comparativamente a concentração de padrões. O teor de C e N é reportado em porcentagem de massa da amostra analisada (VICTORIA et al., 1992, FARQUHAR et al., 1989, MARTINELLI et al., 1998, OMETTO et al., 2002).

O erro analítico foi baseado em amostras de padrão de solo LECO, sendo para o carbono 5% e para o nitrogênio 7%.

### **3.6 Sedimento: coleta, preparo de amostras e procedimentos analíticos**

As amostragens de sedimento, para quantificação dos metais foram feitas em março, agosto e novembro de 2004 e fevereiro de 2005. Pelas características do rio Corumbataí, as amostras compostas de sedimento, obtidas de vários pontos através da secção transversal do rio foram tomadas com concha coletora (vide item 3.3). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno duplos e mantidas em caixas de isopor com gelo até o laboratório. Em seguida passaram por processo de secagem em estufa de circulação forçada, com temperatura inferior à 40°C, foram peneiradas em malha de 0,5 mm de abertura, homogeneizadas e armazenadas em sacos de polietileno.

### 3.6.1 Determinação de metais trocáveis

Para extração dos metais trocáveis, 5,0 g de sedimento em 50 mL de solução de 1,0 M HCl, foram mantidas em agitação à 50 rpm, por 12 horas em temperatura ambiente (AGEMIAN; CHAU, 1976). Após esse período filtrou-se a solução, separando-se as fases sólida e líquida.

A quantificação dos metais, com exceção do As e Hg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), marca Perkin-Elmer, mod. Optima 3000, no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

A fase sólida resultante da extração teve seus teores em metais quantificados por AAN, onde 100 mg de amostra de sedimento seco e moído (63  $\mu\text{m}$ ) foram irradiadas por 16 horas, em fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12}\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  e posteriormente quantificados em espectrômetro de raios gama (FERNANDES et al., 1994). Comparou-se a fase sólida que foi extraída parcialmente com a fase sólida não extraída.

Esse procedimento exigiu que as amostras fossem irradiadas no Instituto de Pesquisas Nucleares - IPEN, em São Paulo.

### 3.6.2 Determinação de metais ligados à matéria orgânica

À 1,0g de amostra de sedimento seco adicionou-se 10 mL da solução peróxido de hidrogênio  $8,8\text{ mol L}^{-1}$  e elevou-se a temperatura da amostra a  $60^{\circ}\text{C}$ , em banho de aquecimento até redução total do volume, por evaporação. Após o resfriamento, adicionou-se 50 mL da solução acetato de amônio  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ . Agitou-se a solução por 12 horas e a separação do extrato do resíduo sólido foi realizada através de centrifugação, sendo os resíduos secos em estufa a  $40^{\circ}\text{C}$ .

A quantificação dos metais, com exceção do As e Hg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), marca Perkin-Elmer, modelo Optima 3000, no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

Esse procedimento foi feito somente na coleta de março de 2004, pois se mostrou ineficiente uma vez que a porcentagem de carbono variou de 0,015% a 0,88% e a de nitrogênio de 0,0014% a 0,08%, valores que determinam uma baixa concentração de matéria orgânica no sedimento. As quantidades de metais extraídas da porção matéria orgânica estavam abaixo do limite de detecção do ICP-AES e o coeficiente de variação muito alto.

### 3.6.3 Determinação de metais totais

Os teores totais dos metais foram determinados pela adição de 10,0 mL de água régia a 0,5 g de sedimento, contido em bombas de *Teflon*, que foram aquecidas a 160°C por 24 horas. Após o resfriamento, as bombas foram abertas, seu conteúdo líquido transferido para tubos cônicos e o volume completado para 50,0 mL com água ultra pura.

Para controle da exatidão analítica do procedimento adotado, foi utilizado o material certificado de referência WQB-1 Lake Ontário Sediment, Canadá, (NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE, 1994). O referido material de referência é certificado para os elementos As e Hg, e não certificado para Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

A quantificação dos metais, com exceção do As e Hg, foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), marca Perkin-Elmer, modelo Optima 3000, no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

As amostras de sedimento tiveram, concomitantemente, seus teores em metais totais quantificados por AAN (FERNANDES et al., 1994), no IPEN. Neste caso os materiais de referência utilizados para verificar a exatidão analítica foram Soil-7 e Buffalo River Sediment.

### 3.6.4 Extração e determinação do Hg e do As

Os teores totais de Hg e As foram extraídos com água régia, como descrito no item 3.6.3. A quantificação dessas espécies químicas foi feita por espectrometria de fluorescência atômica – AFS, em equipamento marca P S Analytical.

Para análise do Hg a solução de água régia foi diluída à 20% (v/v) com água ultrapura. O carregador foi água régia 20% (v/v) e o agente redutor foi cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>), à 2% (m/v). O gás inerte argônio foi borbulhado na solução liberando o mercúrio no vapor que em seguida foi transportado para o detector onde se procedem as leituras (P S ANALYTICAL, 2003b).

O arsênio foi quantificado por AFS usando-se a técnica de geração de hidretos (P S ANALYTICAL, 2003a). Procedeu-se a diluição do extrato digerido com água ultrapura para 20% de água régia. Pipetou-se 2 mL da solução, adicionou-se 2 mL do pré-redutor (50% m/v KI + 10% m/v ácido ascórbico) e 2 mL de HCl 25% (v/v), deixando em repouso por 30 minutos para redução. Completou-se então o volume para 25 mL com solução 25% de HCl. O carregador utilizado foi HCl 25% com 1% (m/v) iodeto de potássio e 0,2% (m/v) ácido ascórbico. Como

reduzidor para a geração de hidretos foi utilizado tetraborato de sódio  $\text{NaBH}_4$  1,1% (m/v) em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH).

### 3.6.5 Normalização das concentrações de metais nas amostras de sedimento

Uma análise de componentes principais foi feita para verificar a possibilidade do uso de alguns metais como normalizadores. A normalização é feita através do cálculo da razão entre os metais de interesse e os metais conservativos (FALÓTICO, 2001). No caso deste estudo os elementos Al e Fe foram usados como metais conservativos.

### 3.7 Sólidos em suspensão

Para obtenção dos sólidos em suspensão o ponto de coleta 6 foi escolhido por apresentar a maior concentração de sólidos em suspensão na água e pela facilidade de obtenção da amostra. Foram coletados 60 litros de água com balde e despejados em 3 recipientes plásticos de 20 litros cada, em novembro de 2004 e fevereiro de 2005. Os recipientes foram mantidos em câmara fria (aproximadamente  $4^\circ\text{C}$ ). Após decantação e drenagem do excesso de água, a separação de fases sólido-líquida foi feita em centrífuga Beckman, em sistema de fluxo contínuo (FERREIRA, 1997). O material sólido obtido foi seco de modo semelhante ao sedimento e destorroado em cadinho de porcelana. Cada amostra foi dividida em três partes. Uma parte teve os teores de metais totais analisados por ICP-AES e AFS para o As e Hg, parte foi enviada para o IPEN para determinação de metais por AAN ( $\sim 100 \text{ mg}$ ) e parte para a determinação dos teores totais de C e N, seguindo os mesmos procedimentos analíticos descritos para o sedimento.

O fluxo de sólido em suspensão no dia da coleta foi calculado de acordo com a eq. (1).

$$F_i = Q_i.C_i \quad (1)$$

onde  $F_i$  é o fluxo de sólido em suspensão expresso em  $\text{mg s}^{-1}$ ,  $Q_i$  é a vazão no dia da coleta  $i$  em  $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$  e  $C_i$  é a concentração de sólido em suspensão em  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.8 Determinação do Índice de Qualidade de Água (IQA)

As amostras de água para a determinação dos parâmetros necessários ao cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA), foram coletadas no meio do canal, com um balde de 15 litros. As

amostras de água foram distribuídas em frascos de polietileno, acondicionadas em caixas térmicas com gelo para transporte e armazenadas em geladeira a 5°C.

O IQA é calculado pela somatória do produto ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°C), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez, conforme eq.(2)

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (2)$$

onde:

**IQA:** Índice de Qualidade de Água, um número entre 0 e 100;

**qi :** qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva "curva média de variação de qualidade", em função de sua concentração ou medida (vide Anexo A)

**wi :** peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade, eq. (3), sendo que:

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (3)$$

em que:

**n:** número de parâmetros que entram no cálculo do IQA. No caso de não se dispor do valor de algum dos 9 parâmetros, o cálculo do IQA é inviabilizado (Cetesb, 2005).

Os parâmetros oxigênio dissolvido (OD) e temperatura foram determinados com o equipamento Oxímetro MicroElectro de Array YSI, Modelo 95-10FT. O pH com o Thermo Orion, modelo Orion 210 A+ basic pH. E a condutividade foi determinada através do condutivímetro Digimed, modelo DM-3. Todos os parâmetros acima mencionados foram medidos no ponto de coleta.

Os parâmetros Nitrogênio Total, Fósforo Total, Turbidez e Resíduo Total foram determinados pelo laboratório de análise de águas do Serviço Municipal de Água e Esgoto (SEMAE) de Piracicaba, segundo metodologia da CETESB.

As análises de coliformes totais e *Escherichia coli* (temotolerantes) foram feitas pela BioAgri nas amostras de março e agosto de 2004 usando metodologia AOAC 990.12 – contagem

de aeróbios em placas em alimentos, película re-hidratável seca; “SMEWW 9223 A – Enzyme substrate coliform test”. As amostras de novembro de 2004 e fevereiro de 2005 foram analisadas pelo departamento de Tecnologia de Alimentos, segundo a metodologia de Tubos Múltiplos NMP de coliformes totais e fecais do “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”.

A determinação do parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), foi feita pelo Laboratório de Ecologia Isotópica, segundo metodologia da CETESB (2004).

### **3.9 Análise estatística**

Para análise estatística adotou-se o software R: A language and environment for statistical computing (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2004).

Os resultados foram previamente submetidos a análise gráfica exploratória para averiguação de normalidade por meio de QQ-plots, boxplots e histogramas.

Uma vez que muitos dos resultados analíticos são censurados (resultados abaixo do limite de quantificação), adotou-se o procedimento robusto de Regressão em Estatística de Ordem (ROS) para gerar valores para os dados censurados (Anexo B), de forma a estimar estatísticas resumo para cada grupo, de acordo com o procedimento descrito por Helsel e Hirsch (1995) e compilado no pacote NADA para o software R.

Devido à distribuição dos dados não ser normal, a verificação de diferenças de concentrações de metais entre tempos de coleta e entre pontos foi efetuada primeiramente por meio de análise de variância univariada pelo teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis (HELSEL; HIRSCH, 1995). A identificação dos pontos e datas que apresentam diferença estatística entre si foi efetuada também pelo teste de Kruskal-Wallis, rodado independentemente para as diversas comparações múltiplas de interesse, como definido por Helsel e Hirsch (1995). Desta forma, os dados censurados foram considerados para a análise, sem a necessidade de substituição dos mesmos por meio de qualquer técnica de estimação.

A definição dos normalizadores foi efetuada através do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), por meio da análise de correlação dos dados de concentração previamente transformados em escala logarítmica.

Na análise de componentes principais (ACP), os dados dos parâmetros que compõem o IQA foram submetidos a análise pelo método da decomposição em valor singular da matriz de

correlação das observações centradas em zero e padronizadas. O número de componentes a ser considerado foi verificado por scree-plot e pelo percentual de variação acumulado explicado pelos componentes.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Metais totais**

Para os dados de metais totais obtidos através da análise por ICP-AES, observando-se os gráficos de ROS apresentados no Anexo B, verifica-se que não há distribuição normal dos dados, há sim uma tendência à distribuição normal caso os valores extremos fossem eliminados. Entretanto, os valores extremos são aqueles de maior interesse neste estudo de análise ambiental. Os dados da extremidade superior representam os pontos onde a concentração de metais é mais elevada. A possibilidade de serem excluídos para se proceder a uma análise estatística tradicional, com transformação para distribuição normal de dados, afetaria diretamente a análise dos pontos mais importantes do ambiente estudado. Da mesma forma, o uso de qualquer técnica de estimação para os dados censurados (abaixo dos limites de quantificação) pode inflacionar os erros da análise estatística e conduzir a interpretações errôneas. Assim, conforme Helsel e Hirsch (1995) recomendam, procedeu-se uma análise estatística não paramétrica para dados de metais totais e trocáveis, incluindo os dados censurados. Porém, de um conjunto de 28 dados, 12 de Cd, 21 de Cu, 20 de Pb e 24 de Ni apresentaram alto grau de censura, comprometendo a análise e interpretação dos resultados estatísticos.

Na análise de metais totais por ICP-AES e AFS, a recuperação do material de referência ficou entre 85-108% para As, Hg, Al, Cu, Fe e Mn. No caso do Ni, na primeira coleta, a recuperação foi de 66%, entretanto nas coletas seguintes foi de 86-92%. O Pb teve recuperação entre 80-86%. Porcentagens de recuperação elevadas (138 a 148%) foram sistematicamente verificadas nas determinações de Cd, o que, provavelmente, possa ser ocasionado por interferência espectral (GUINÉ, 1998).

Os valores médios de metais totais quantificados por ICP-AES, das quatro coletas, encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5 - Concentrações médias (mg kg<sup>-1</sup>) de metais totais no sedimento obtidas para amostras coletadas para os quatro períodos considerados ao longo de sete pontos no rio Corumbataí**

<b>Primeira coleta 09/03/2004</b>											
<b>Ponto</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
1	0,514	0,425	2,397	1,053	0,007	0,656	1,706	1,502	1404,400	5243,850	69,634
2	0,204	0,465	2,524	2,892	0,012	1,077	2,063	4,611	3784,800	6454,200	115,200
3	0,173	0,282	1,646	0,421	0,005	0,131	0,939	0,976	908,875	2842,750	64,889
4	0,270	0,279	1,365	0,853	0,007	0,622	1,433	2,284	2107,200	3239,700	59,324
5	0,319	0,261	1,873	1,583	0,012	0,708	1,793	2,827	3186,150	3449,100	89,623
6	0,324	0,353	3,321	1,300	0,011	0,403	2,647	2,346	2205,800	5062,100	69,825
7	0,143	0,452	4,444	2,472	0,012	4,007	3,824	4,601	3772,350	7163,100	146,455
<b>Segunda coleta 23/08/2004</b>											
<b>Ponto</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
1	0,150	0,363	1,695	0,567	0,008	0,522	1,459	1,175	955,285	4937,500	68,237
2	0,216	0,516	4,113	1,002	0,006	0,738	2,482	1,554	1414,850	7528,700	125,335
3	0,241	0,336	2,264	0,398	0,006	0,447	2,083	1,178	985,480	4811,250	108,780
4	0,213	0,348	2,112	0,643	0,005	0,653	2,395	2,620	1972,350	5650,800	103,415
5	0,146	0,205	1,674	0,793	0,007	0,555	1,789	1,675	1722,100	2270,200	65,117
6	0,324	0,351	3,504	1,666	0,006	0,818	3,193	2,620	2603,650	5465,550	81,067
7	0,554	0,783	16,376	22,510	0,057	11,407	9,757	15,721	20632,500	19025,500	350,890
<b>Terceira coleta 18/11/2004</b>											
<b>Ponto</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
1	0,275	0,328	1,441	0,704	0,026	0,384	1,080	1,159	973,633	4270,467	66,373
2	0,371	0,331	3,118	1,746	0,025	0,737	1,280	4,063	1841,900	4562,467	53,671
3	0,251	0,295	1,592	0,453	0,026	0,454	1,231	1,122	1007,207	3786,033	66,515
4	0,296	0,280	1,980	0,863	0,028	0,577	1,851	1,865	2033,467	3886,500	63,202
5	0,169	0,331	1,680	0,876	0,025	0,725	2,618	2,707	2249,000	3216,500	77,158
6	0,193	0,321	3,172	1,137	0,004	0,527	2,214	2,819	1998,100	4506,800	50,382
7	3,574	1,352	34,634	42,089	0,063	32,290	21,075	34,882	53294,667	38081,000	893,083
<b>Quarta coleta 14/02/2005</b>											
<b>Ponto</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
1	0,249	0,344	1,431	0,674	0,005	0,488	1,303	1,336	1051,637	4172,467	43,214
2	0,114	0,315	1,981	1,073	0,000	0,541	1,606	2,045	1418,233	3420,167	49,922
3	0,058	0,350	2,667	0,631	0,040	0,665	1,789	1,410	1425,867	4727,000	94,642
4	0,118	0,262	1,514	0,485	0,000	0,452	1,584	1,444	1255,200	2818,433	62,381
5	0,108	0,224	1,114	0,733	0,004	0,684	1,734	1,369	1328,700	1776,567	97,606
6	0,190	0,515	6,148	1,627	0,010	1,186	4,263	3,932	3980,467	9128,633	131,207
7	0,331	0,323	4,588	3,424	0,010	1,412	3,839	5,794	4971,067	6273,600	119,893

Observa-se que o ponto 7 de coleta apresenta, em geral, concentrações mais elevadas que os demais para todos os metais estudados. Esse ponto está localizado em uma área com uma topografia diferenciada em relação a topografia à montante, com menor inclinação do terreno causando o alargamento do leito do rio e a diminuição da velocidade das águas, propiciando assim um maior acúmulo dos metais no sedimento.

O ponto 7 de coleta sofre maior impacto devido ao despejo de esgoto doméstico dos municípios à montante do local de coleta, principalmente Rio Claro, Santa Gertrudes e o bairro

de Santa Teresinha, no município de Piracicaba. Além de estar circundado pela cultura de cana-de-açúcar, onde práticas como adubações e aplicações de agrotóxicos são intensivas. A comparação estatística entre os pontos de coleta, com significância de 5% (Figura 5), demonstra que, para os metais Al, Cu, Mn, Ni e Sr, todos os pontos de coleta diferem do ponto 7. No caso do As e Hg não há diferença significativa entre os 7 locais amostrados.

<b>Al</b>	2	3	4	5	6	7	<b>As</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Cd</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Cr</b>	2	3	4	5	6	7
1	≠		≠	≠	≠	≠	1							1							1	≠				≠	≠
2						≠	2							2							2			≠	≠	≠	
3			≠	≠	≠	≠	3							3						≠	3					≠	≠
4						≠	4							4						≠	4					≠	≠
5						≠	5							5						≠	5					≠	≠
6						≠	6							6						≠	6						
<b>Cu</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Fe</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Hg</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Mn</b>	2	3	4	5	6	7
1						≠	1				≠	≠	1							1						≠	
2						≠	2				≠		2							2						≠	
3						≠	3					≠	3							3						≠	
4						≠	4					≠	4							4						≠	
5						≠	5				≠	≠	5							5						≠	
6						≠	6						6							6						≠	
<b>Ni</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Pb</b>	2	3	4	5	6	7	<b>Sr</b>	2	3	4	5	6	7							
1						≠	1					≠	1	≠		≠	≠	≠	≠								
2						≠	2					≠	2		≠				≠								
3						≠	3					≠	3				≠	≠	≠								
4						≠	4					≠	4						≠								
5						≠	5					≠	5						≠								
6						≠	6						6						≠								

Legenda: espaço em branco não há diferença significativa;  
≠ há diferença (5% de significância).

**Figura 5 – Diferenças estatísticas obtidas para teores de metais totais, entre os pontos amostrais. Os dados computados representam médias de 4 coletas, e a significância do método adotado é de 5%**

Em termos pontuais, tomando-se como referência a Tabela 2, na qual a CETESB (2005) preconiza o uso de Tel e Pel como norteadores das concentrações de metais em sedimento e efeitos biológicos associados, vê-se que, embora as concentrações de metais sejam superiores no ponto 7, as concentrações de As, Cr, Hg, Pb, estão abaixo do Tel. As concentrações de Cd, Cu e Ni encontram-se entre o Tel e Pel na terceira coleta e o Cd apresenta a concentração entre o Tel e Pel na segunda coleta.

Na ausência de valores norteadores da CETESB para o Mn e Fe consideraram-se, neste caso, valores preconizados pelo EPA (THOMAS, 1987), conforme Tabela 1. Para a segunda e terceira coletas ambos apresentam valores superiores aos recomendados, entretanto a maior

concentração desses metais pode estar relacionada com o material de origem do sedimento (BRIGANTE, 2003). Não há referência ao Sr e Al. Para Al, a toxicidade está associada à forma monomérica do elemento presente na água.

Embora haja uma maior concentração de metais no ponto 7, quando se procede a normalização através dos elementos conservativos Fe e Al, observa-se que a correlação entre eles, verificada através do coeficiente de Pearson (r), é alta e significativa (Tabela 6).

**Tabela 6 – Coeficiente de correlação Pearson (r) entre os elementos estudados e os normalizadores Al e Fe**

<b>Elemento</b>	<b>Elemento normalizador</b>	
	<b>Alumínio (r)</b>	<b>Ferro (r)</b>
<b>As</b>	0,70	0,71
<b>Cd</b>	0,78	0,97
<b>Cr</b>	0,89	0,94
<b>Cu</b>	0,97	0,84
<b>Mn</b>	0,87	0,85
<b>Ni</b>	0,93	0,85
<b>Pb</b>	0,93	0,86
<b>Sr</b>	0,97	0,81

Apesar do uso de elementos conservativos não ser recomendado para a normalização do sedimento do rio Corumbataí, por apresentar granulometria predominantemente arenosa, tendo 98% de partículas maiores do que 63  $\mu\text{m}$  (RUBIO et al., 2000), o Al normaliza os elementos As, Cu, Mn, Ni, Pb e Sr (Figura 6), e o Fe é melhor normalizador para os elementos Cd e Cr (Figura 7). Fato este que indica que os metais presentes no sedimento do rio Corumbataí são de origem geológica e não externas ao meio.

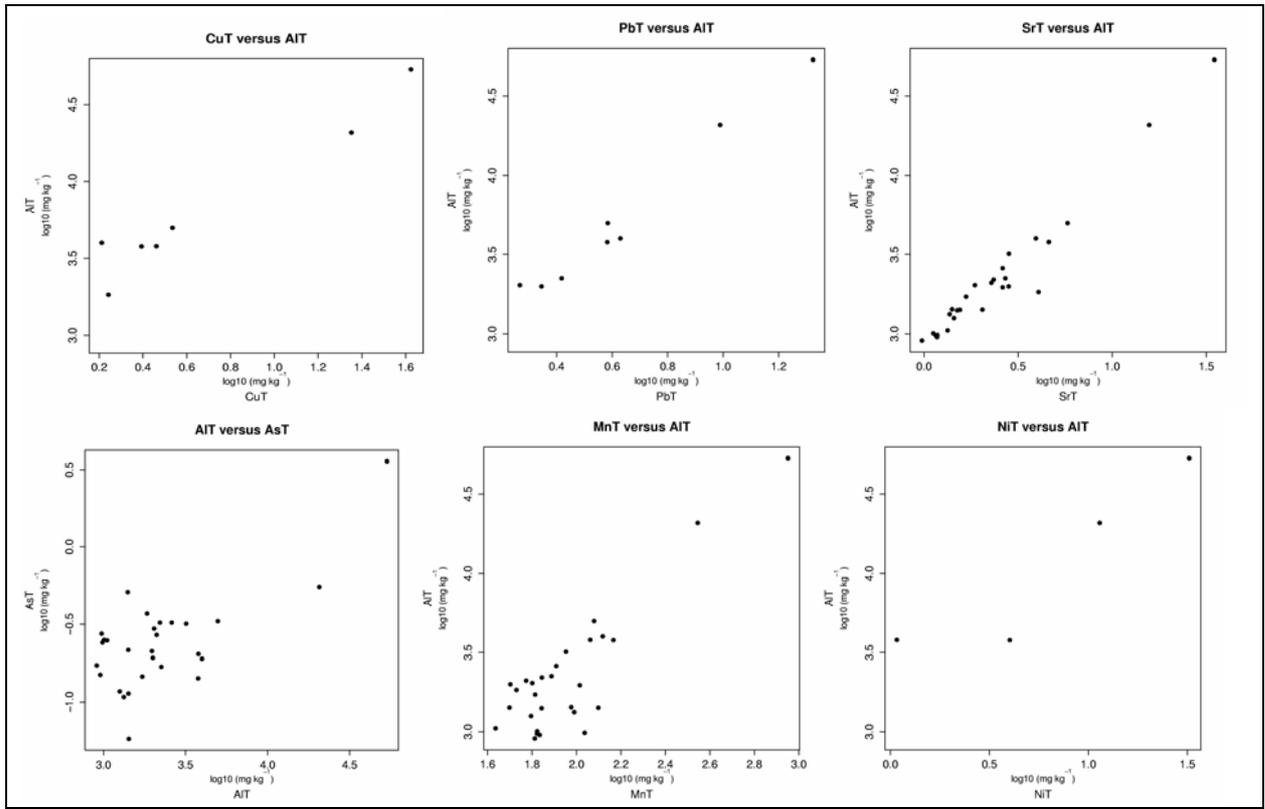


Figura 6 – Correlações entre alumínio e (Cu; Pb; Sr; As; Mn; Ni)

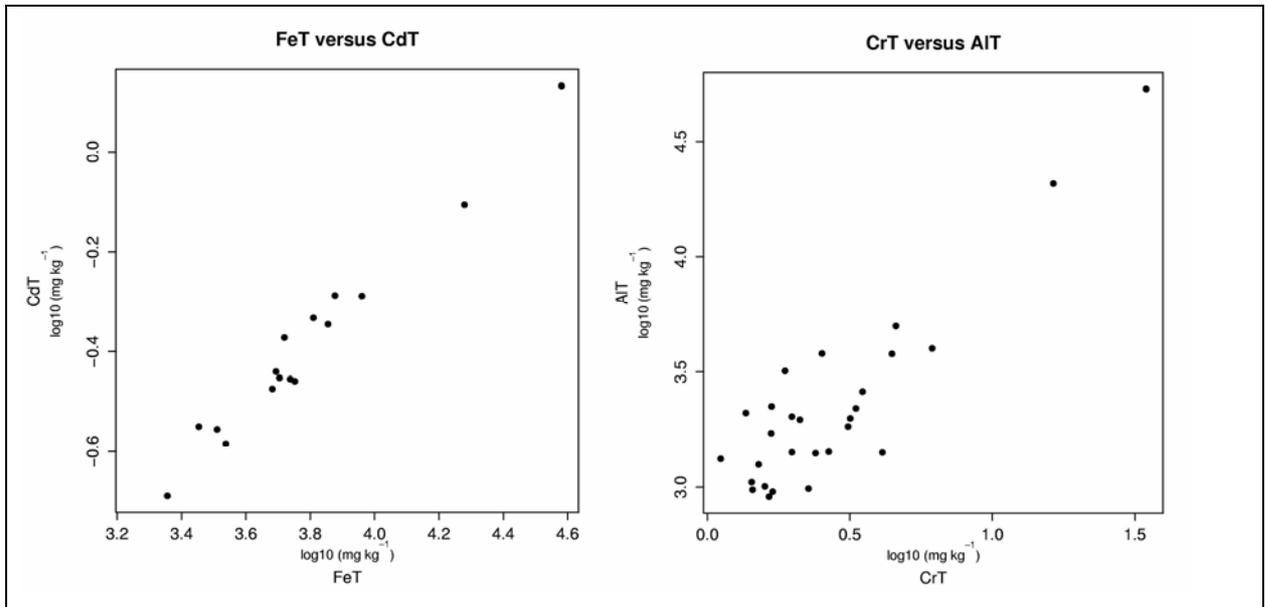
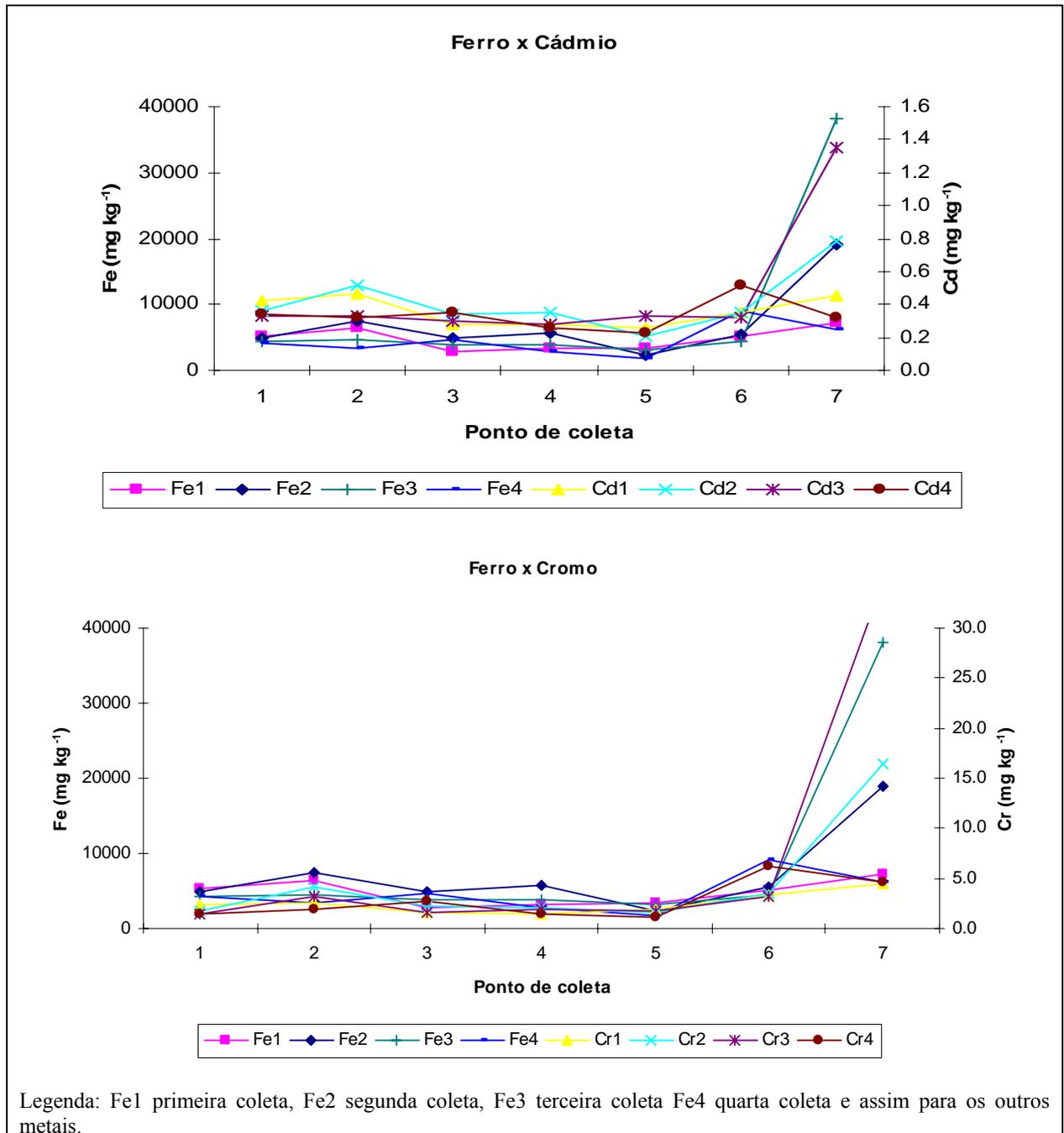
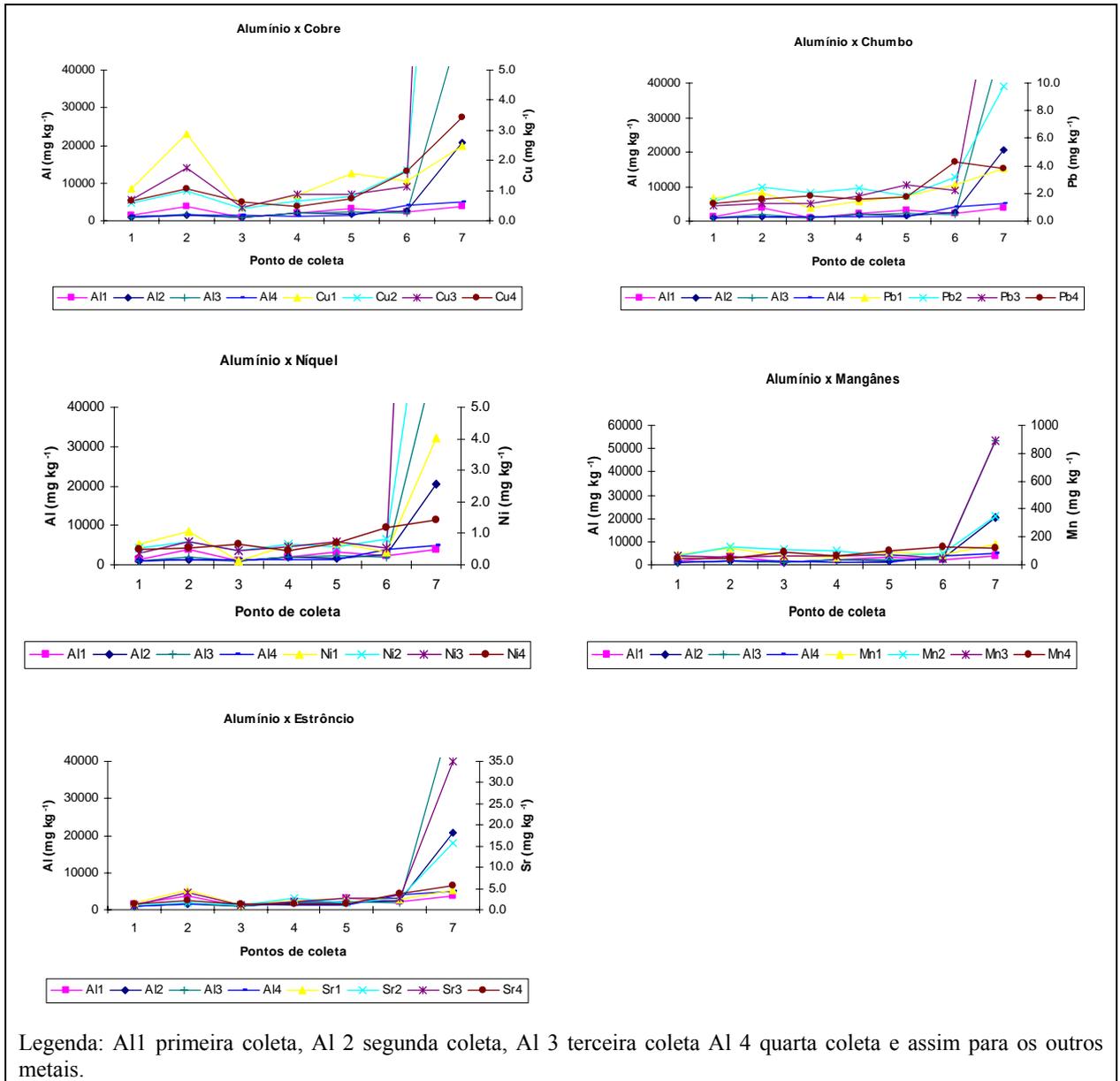


Figura 7 - Correlações entre ferro e (Cd;Cr)

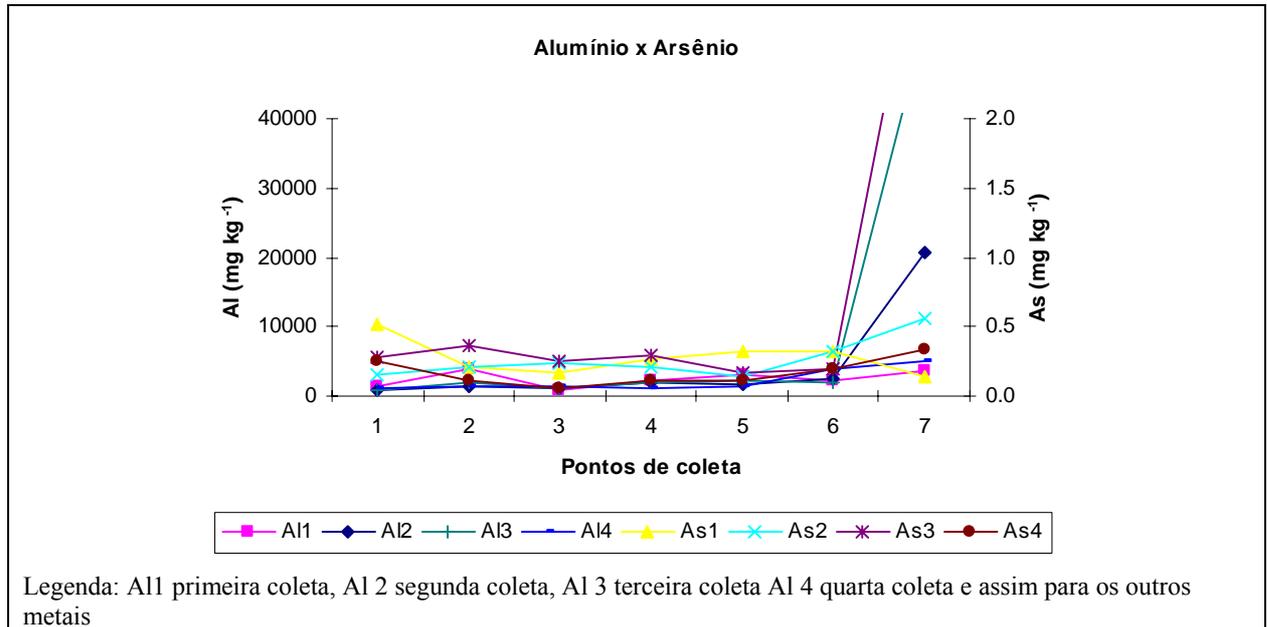
A correlação é verdadeira para todas as épocas e pontos de coleta conforme observado na Figura 8 para o caso do Fe com o Cr e Cd, e na Figura 9 para o Al com os metais Cu, Pb, Ni e Sr. A correlação de Al com As não é tão evidente quando observa-se a Figura 10, mas o coeficiente de Pearson de 0,70 indica que os dois elementos estão relacionados.



**Figura 8 – Correlações entre (Fe; Cd) e (Fe; Cr), nos 7 pontos amostrais em 4 épocas de coleta**



**Figura 9 - Correlações entre Al e (Cu; Pb; Ni; Mn; Sr), nos 7 pontos amostrais e 4 épocas de coleta**



**Figura 10 - Correlação entre (Al; As) nos 7 pontos amostrais e 4 épocas de coleta**

Comparando-se a concentração de metais totais entre as quatro épocas de coleta observa-se que não há diferença significativa entre coletas para os metais Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Sr. As coletas de março e agosto de 2004 diferem das coletas de novembro de 2004 e fevereiro de 2005, para os elementos Cu e Ni, sendo que as concentrações são maiores nos períodos de cheia (novembro e fevereiro). No caso do chumbo, as coletas de março e agosto diferem com significância de 5% da coleta de novembro de 2004, sendo que neste último período a concentração do elemento é superior. Novembro de 2004 foi a época que apresentou maior concentração de todos os metais principalmente no ponto 7, fato que se deve, provavelmente, à ocorrência das primeiras chuvas quando grande quantidade de material externo, principalmente solo das adjacências, é carregado para o rio aumentando as concentrações dos metais.

## **4.2 Metais trocáveis**

A quantificação dos metais trocáveis se torna útil por indicar a disponibilidade desses elementos ao ambiente (GONZALEZ et al., 2000). Os metais nesta forma são liberados para o meio aquático com maior facilidade e, em geral, estão presentes quando há contribuição de fontes externas tais como solo proveniente de erosão, despejo de efluentes urbanos, alterações do pH da coluna de água, principalmente quando há acidificação por precipitação (chuvas ácidas) ou efluentes industriais.

As concentrações médias de metais trocáveis, quantificados por ICP-AES encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7 - Concentrações médias (mg kg<sup>-1</sup>) de metais trocáveis no sedimento obtidas para amostras coletadas para os quatro períodos considerados ao longo de sete pontos no rio Corumbataí**

<b>Primeira coleta 09/03/2004</b>									
<b>Ponto</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>
1	108,430	0,171	0,256	0,304	1773,000	31,640	0,020	1,287	0,543
2	273,055	0,132	0,386	0,932	1331,550	65,613	0,152	1,132	1,271
3	77,514	0,091	0,171	0,185	534,520	34,098	0,047	0,824	0,440
4	128,715	0,065	0,190	0,267	639,170	27,468	0,050	0,718	0,776
5	189,900	0,117	0,249	0,497	894,270	54,054	0,093	1,223	1,181
6	169,260	0,067	0,692	0,675	631,745	18,711	0,129	1,496	0,874
7	217,715	0,090	0,418	1,373	632,655	26,373	0,211	1,756	1,496
<b>Segunda coleta 23/08/2004</b>									
<b>Ponto</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>
1	123,369	0,152	0,467	0,364	2074,100	33,018	0,065	0,639	0,320
2	202,085	0,113	0,712	0,423	1140,430	21,456	0,138	3,349	0,472
3	115,610	0,084	0,394	0,282	902,890	56,398	0,076	0,641	0,382
4	224,640	0,102	0,391	0,318	1330,380	37,519	0,089	0,840	1,275
5	191,882	0,082	0,375	0,352	898,090	46,770	0,107	0,756	0,743
6	286,890	0,093	1,110	1,136	1096,990	28,967	0,216	1,411	1,021
7	1664,230	0,487	2,595	15,486	7614,900	243,320	6,435	6,454	6,265
<b>Terceira coleta 18/11/2004</b>									
<b>Ponto</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>
1	142,473	0,122	0,276	0,236	1810,933	40,813	0,016	1,487	0,504
2	263,750	0,069	0,340	0,399	855,210	21,139	0,097	1,330	0,931
3	153,363	0,057	0,272	0,200	824,610	33,014	0,016	0,947	0,619
4	259,207	0,077	0,298	0,325	940,737	26,119	0,046	1,801	1,003
5	257,550	0,060	0,282	0,355	980,480	48,278	0,054	1,072	1,075
6	252,740	0,059	1,256	0,697	968,567	15,829	0,160	1,493	1,048
7	3492,267	0,778	5,171	25,019	12943,000	681,150	6,509	13,441	0,000
<b>Quarta coleta 14/02/2005</b>									
<b>Ponto</b>	<b>Al</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>
1	118,571	0,089	0,295	0,139	1597,967	23,569	0,048	0,455	0,656
2	188,063	0,040	0,252	0,283	796,803	24,699	0,022	0,663	0,717
3	170,770	0,030	0,231	0,353	570,323	26,240	0,011	0,398	0,762
4	140,040	0,027	0,186	0,182	517,750	30,923	0,008	0,396	0,761
5	155,610	0,036	0,175	0,174	657,813	74,751	0,031	0,436	0,874
6	370,150	0,054	0,834	1,066	1010,600	29,291	0,191	1,792	1,484
7	398,677	0,058	0,526	1,780	932,760	34,432	0,181	1,766	2,033

Para os metais trocáveis, as coletas de agosto e novembro apresentaram maiores concentrações de todos os metais, sendo que o no ponto 7 a concentração é superior aos outros pontos. Esse comportamento é similar ao de metais totais. Estatisticamente, conforme Figura 10, observa-se que para os metais Cr, Cu, Ni e Pb há diferença entre os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 em relação aos pontos 6 e 7, nos quais as concentrações são sistematicamente superiores.

Os metais Cd e Fe têm um comportamento diferenciado, pois suas concentrações são maiores no ponto 1, próximo à nascente do rio, e ponto 7 (Tabela 7). Observa-se na Figura 11 que não há diferença significativa entre esses pontos, mas há diferença entre eles e os demais locais amostrados.

Al	2	3	4	5	6	7
1	≠			≠	≠	≠
2		≠				
3				≠	≠	≠
4						
5						≠
6						

Cd	2	3	4	5	6	7
1		≠	≠	≠	≠	
2						
3						
4						
5						
6						

Cr	2	3	4	5	6	7
1					≠	≠
2					≠	
3					≠	≠
4					≠	≠
5					≠	≠
6						

Cu	2	3	4	5	6	7
1					≠	≠
2		≠				≠
3					≠	≠
4					≠	≠
5					≠	≠
6						≠

Fe	2	3	4	5	6	7
1	≠	≠	≠	≠	≠	
2						
3						
4						
5						
6						

Mn	2	3	4	5	6	7
1				≠		
2						
3						
4				≠		
5					≠	
6						

Ni	2	3	4	5	6	7
1					≠	≠
2						≠
3					≠	≠
4					≠	≠
5					≠	≠
6						

Pb	2	3	4	5	6	7
1					≠	≠
2						
3					≠	≠
4						
5					≠	≠
6						

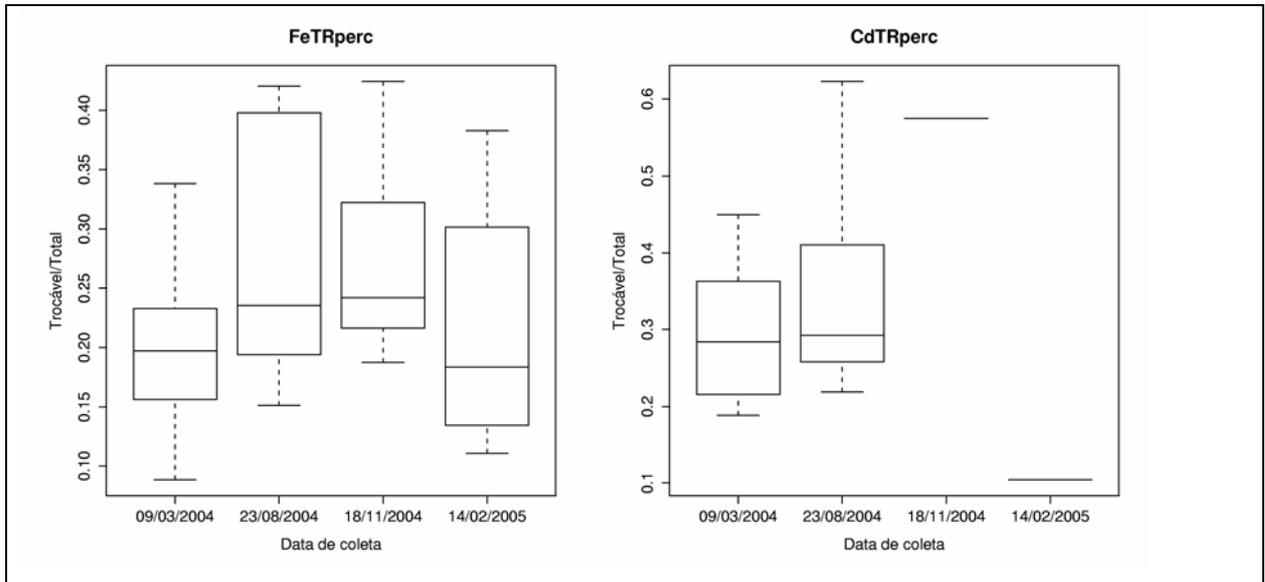
Sr	2	3	4	5	6	7
1			≠	≠	≠	
2						
3			≠	≠	≠	
4						
5						
6						

Legenda: espaço em branco não há diferença significativa;  
≠ há diferença (5% de significância).

**Figura 11 - Diferenças estatísticas obtidas para teores de metais trocáveis, entre os pontos amostrais. Os dados computados representam médias de 4 coletas, e a significância do método adotado é de 5%**

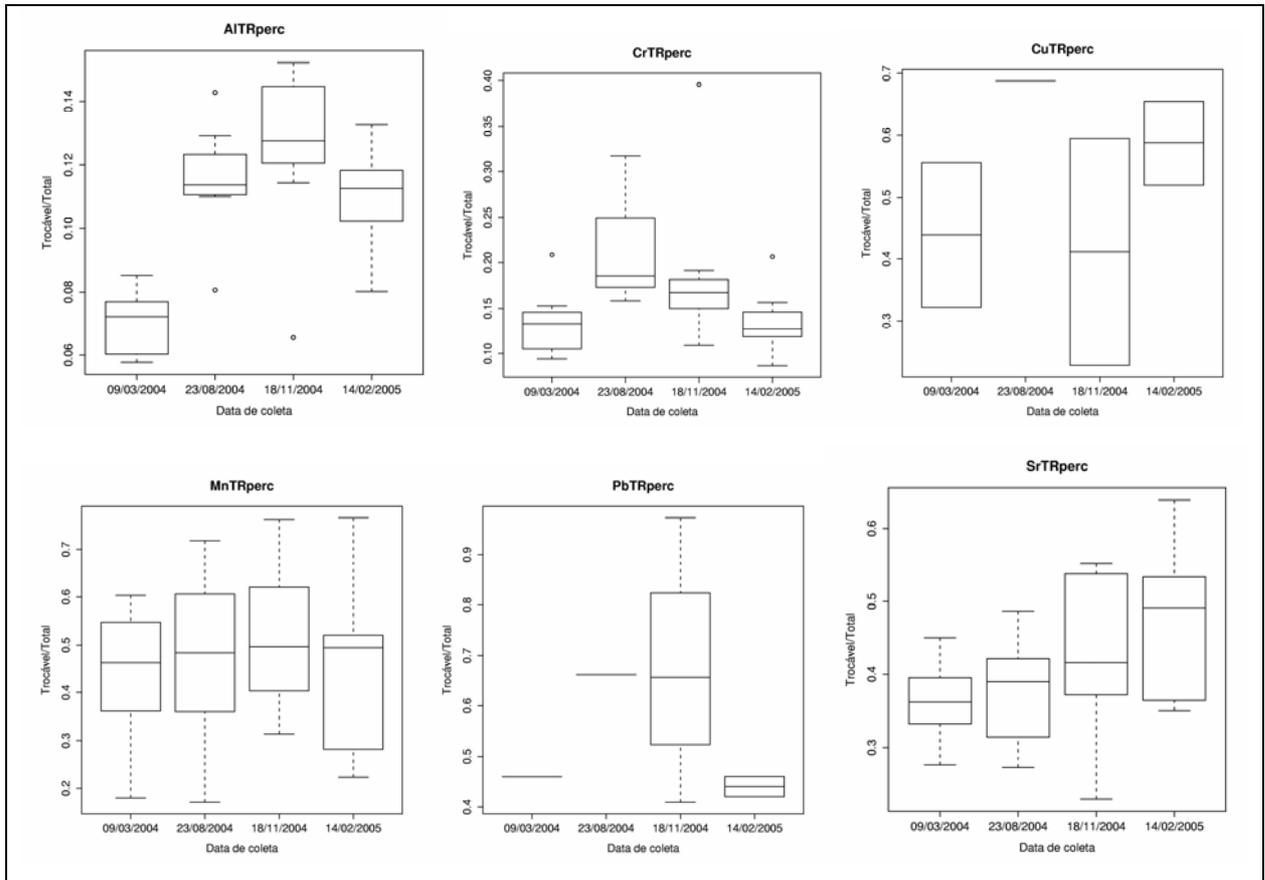
A maior concentração de Fe e Cd no ponto 7 acompanha o comportamento dos outros elementos, entretanto, a maior concentração no ponto 1 de coleta pode dever-se ao tipo de solo presente neste local (Figura 3). A concentração de Cd acompanha a de Fe, uma vez que este é o elemento normalizador.

Da concentração total de Fe o valor médio de 20% é de metal trocável. Para Cd a porcentagem é de aproximadamente, 30% (Figura 12), indicando que pode haver uma contribuição externa desses elementos (GARDOLINSKI, 1998). Não foi possível proceder a análise estatística de Cd para as coletas de novembro de 2004 e fevereiro de 2005, pois os valores ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ).



**Figura 12 – “Boxplot” da relação metais trocáveis/metais totais para Fe e Cd**

Comparando-se as concentrações de metais totais e de trocáveis observa-se que a relação entre eles é muito variável e não segue um padrão de distribuição. A mediana da porcentagem de Al trocável varia de 6 a 14% em relação ao total. Para os outros metais a fração trocável representa, em média de 10 a 70% do total, sendo que o chumbo tem o maior teor da fração trocável entre 40 e 70% (Figura 13).



**Figura 13 – “Boxplot” da relação metais troçáveis/metais totais para Al, Cr, Cu, Mn, Pb e Sr**

A participação da fração troçável em relação ao total indicaria um aporte de metais de fontes externas ao meio. Entretanto, este fato contradiz a normalização por elementos conservativos, que indica que a presença de metais é predominantemente de fonte geológica (LORING, 1990). Essa aparente incoerência de resultados pode ser creditada à granulometria predominantemente arenosa do sedimento do rio Corumbataí conforme já observado para outro sedimento (RUBIO et al., 2000), juntamente com metodologia de extração, indicando que 1,0 M HCl extrai não só a fração troçável mas também parte dos elementos que estão mais fortemente ligados ao sedimento.

#### 4.3 Sólidos em suspensão

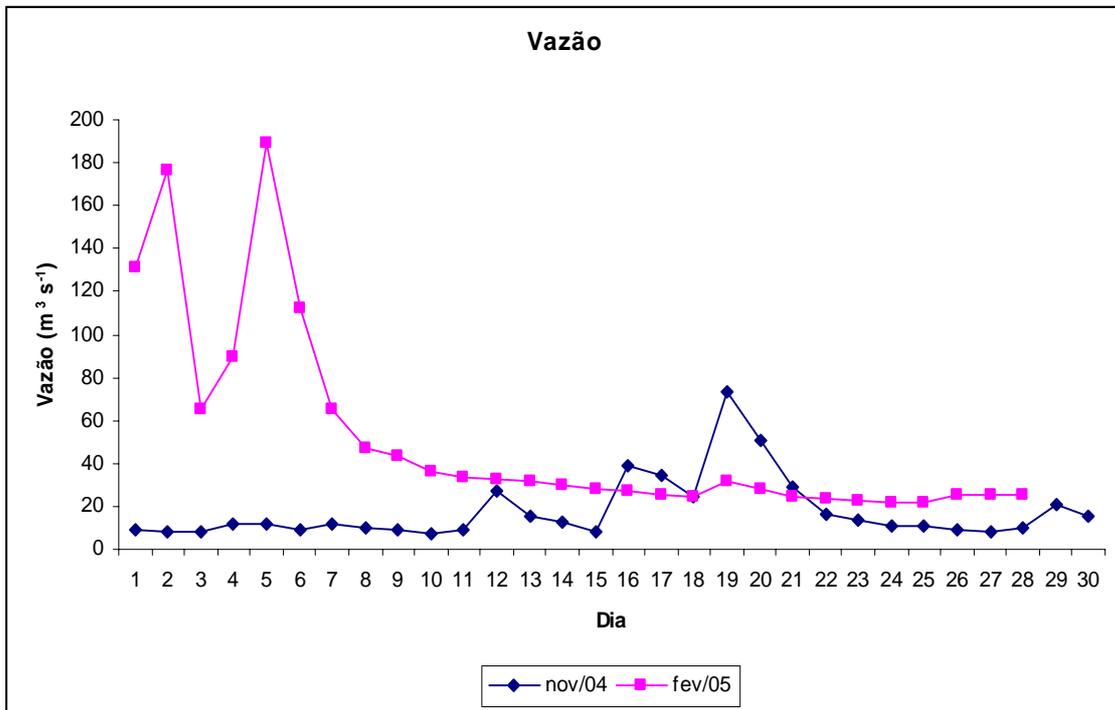
A determinação das concentrações de metais nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí foi realizada para se estimar a carga transportada dessas espécies químicas nesta bacia, em sua forma particulada. Para isso, foram obtidas amostras no ponto 6, em dois períodos da hidrógrafa. A carga diária transportada foi calculada considerando-se a vazão no dia da coleta, portanto trata-

se de um evento pontual específico para os dias 18/11/2004 e 14/02/2005 (Figura 14). As determinações químicas adotadas foram aquelas já descritas para os sedimentos e foram calculadas pela média de duas repetições, cujos coeficientes de variação foram sempre menores do que 10% (Tabela 8).

**Tabela 8 - Metais totais nos sólidos em suspensão e carga de metais transportada (Kg dia<sup>-1</sup>) nos respectivos dias de coleta**

Ponto 6 Elemento	18/11/2004		14/2/2005	
	Sólido suspenso (mg kg <sup>-1</sup> )	Carga (kg dia <sup>-1</sup> )	Sólido suspenso (mg kg <sup>-1</sup> )	Carga (kg dia <sup>-1</sup> )
Al	99328,44	6914,67	64171,18	4390,29
As	9,52	0,66	5,06	0,35
Cd	2,58	0,18	3,02	0,21
Cr	78,73	5,48	37,63	2,57
Cu	128,81	8,97	54,29	3,71
Fe	72593,40	5053,53	73449,51	5025,07
Hg	0,33	0,02	2,63	0,18
Mn	2654,96	184,82	1082,86	74,08
Ni	40,39	2,81	7,14	0,49
Pb	62,46	4,35	33,12	2,27
Sr	63,95	4,45	62,44	4,27

Na coleta de novembro a quantidade de sólido obtido através de centrifugação e secagem de 60 litros de água foi de 1,96 g de matéria seca. A vazão média para esta data foi 24,67 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Na coleta de fevereiro de 2005 obteve-se 1,6 g de matéria seca e a vazão média diária foi de 30,2 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Apesar da vazão no dia 18/11/2004 ser um pouco inferior, as cargas de metais transportadas neste dia são maiores para os metais Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, iguais para o Fe e Sr e menores somente para o Cd e Hg. A maior carga em novembro de 2004 deve-se ao início do período chuvoso. A coleta de novembro foi feita quando a vazão do rio Corumbataí começou a elevar-se Figura 14. As primeiras chuvas carregam para o curso d'água materiais que se encontravam acumulados nas áreas agrícolas, municipais e industriais, fazendo um aporte de substâncias e elevando suas concentrações no rio (PROBST e SUCHET, 1992). Em fevereiro, embora seja um período de maior vazão, as maiores cargas já foram carregadas pelas chuvas anteriores. A maior quantidade de Hg e Cd na coleta de fevereiro deve-se a algum tipo de contaminação pontual e deve ser estudada mais detalhadamente.



**Figura 14 - Vazões médias diárias ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ), para os meses de novembro de 2004 e fevereiro de 2005**

A relação entre a concentração de metais presentes nos sólidos em suspensão e a presente no sedimento demonstra que os teores totais, na fase suspensa, são consideravelmente mais elevadas para todos os metais analisados, conforme apresentado na Tabela 9. Convém mencionar que com os métodos instrumentais de análises adotados nesta pesquisa, não obteve-se limites de detecção para os metais na sua forma dissolvida. Este fato pode ser indicativo de que essas espécies químicas sejam transportadas preferencialmente em sua forma particulada (STUMM; MORGAN, 1981), o que permite verificar que a bacia do rio Corumbataí transporta uma quantidade diária desses metais da ordem de algumas frações de quilos até milhares de quilos para os elementos maiores como Fe e Al e também considerável quantidade de Mn. Essas quantidades, embora dependentes da vazão, representam cargas mensais e anuais significativas, as quais são introduzidas no rio Piracicaba.

**Tabela 9 - Relação entre concentrações de metais nos sólidos em suspensão e concentração de metais no sedimento**

Ponto 6 Elemento	18/11/2004			14/2/2005		
	Sol. Susp.(mg kg <sup>-1</sup> )	Sed. (mg kg <sup>-1</sup> )	Sol.Susp/Sed.	Sol. Susp.(mg kg <sup>-1</sup> )	Sed. (mg kg <sup>-1</sup> )	Sol.Susp/Sed.
Al	99328,44	1998,10	50	64171,18	3980,47	16
As	9,52	0,19	49	5,06	0,19	27
Cd	2,58	0,32	8	3,02	0,51	6
Cr	78,73	3,17	25	37,63	6,15	6
Cu	128,81	1,13	113	54,29	1,63	33
Fe	72593,40	4506,80	16	73449,51	9128,63	8
Hg	0,33	0,004	84	2,63	0,01	263
Mn	2654,96	50,38	53	1082,86	131,21	8
Ni	40,39	0,53	77	7,14	1,19	6
Pb	62,46	2,21	28	33,12	4,26	8
Sr	63,95	2,82	23	62,44	5,79	11

A coleta de novembro de 2004 apresentou maiores diferenças entre as concentrações de metais no sedimento e nos sólidos suspensos entretanto nota-se, na coleta de fevereiro de 2005, que o mercúrio teve sua concentração muito superior à da coleta de novembro. Esse aumento é muito visível entre as datas e pela razão “sólidos suspensos/sedimento”, demonstrando uma concentração de mercúrio 263 vezes maior na fase suspensa em comparação ao sedimento.

A maior concentração de metais no sólido em suspensão pode ser explicada pela granulometria uma vez que as partículas finas (< 63µm), que retêm maior quantidade de metais estão em suspensão na água (MORTATTI, 1995). Como a granulometria do sedimento é de 98% areia, pode-se dizer que as partículas finas não chegam a depositar-se no fundo do rio e a carga de metais presente nesse compartimento é transportada até o rio Piracicaba. Outro fator de influência é a diferença entre as porcentagens de carbono e nitrogênio nos sedimentos e nos sólidos suspensos, indicando teores muito baixos de matéria orgânica no sedimento. Para as amostras do sedimento, o carbono variou de 0,015% a 0,88%, e o nitrogênio de 0,0014% a 0,08%. No caso dos sólidos em suspensão, na coleta de novembro de 2004, a concentração de carbono foi de 4,76% e de nitrogênio 0,4306%. Na coleta de fevereiro de 2005 obteve-se o resultado de 3,8% de carbono e 0,3317% de nitrogênio.

#### 4.4 Análise por Ativação Neutrônica (AAN)

Concomitantemente às análises feitas por espectrometria de emissão e fluorescência atômica, algumas amostras foram enviadas ao IPEN para se proceder a quantificação dos metais arsênio, cromo e ferro, usando-se Análise por Ativação Neutrônica (AAN).

Comparando-se os resultados analíticos (Tabela 10), pode-se observar que, em geral, a AAN detectou maior concentração de metais nas amostras.

**Tabela 10 - Comparação entre concentrações de As, Fe e Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) totais quantificados por Espectrometria Atômica e Análise por Ativação Neutrônica (Coleta de 09/03/2004)**

Metal/Método	PONTO DE COLETA						
	1	2	3	4	5	6	7
As Espectrom.	0,51	0,20	0,17	0,27	0,32	0,32	0,14
As AAN	0,25	0,52	0,24	0,31	0,46	0,76	0,56
Fe Espectrom.	5243,85	6454,20	2842,75	3239,70	3449,10	5062,10	7163,10
Fe AAN	4138,00	8123,00	3078,00	3770,00	3427,00	5782,00	7676,00
Cr Espectrom.	2,39	2,52	1,65	1,36	1,87	3,32	4,44
Cr AAN	2,20	4,70	1,90	0,32	2,64	4,60	8,19

Apesar da diferença encontrada nos resultados, na análise por ICP-AES e por AFS a recuperação do material de referência “WQB-1 Lake Ontário Sediment-Canadá” foi de aproximadamente 100%, indicando que a técnica é adequada para amostras de sedimento. Na AAN os materiais de referência utilizados foram “Soil-7” e “Buffalo River Sediment” e as recuperações de ambos comprovam também a exatidão do método.

O fato das concentrações de metais totais serem maiores na AAN em relação ao ICP-AES deve-se principalmente à granulometria da amostra, constituída de 98% de areia. Perdas no procedimento de extração líquida podem ter influenciado os resultados, o que não ocorre no método de análise por ativação neutrônica, por mensurar os metais diretamente no substrato sólido, evitando a perda dos elementos a serem quantificados (DE SORTE, 1972).

Os diferentes procedimentos aplicados para extração dos metais das partículas de areia podem ter promovido essa diferença. Para AAN as amostras foram moídas para análise. Para a digestão ácida a recomendação da literatura (AGEMIAN; CHAU, 1976) para extração dos metais totais retidos na matriz cristalina, preconiza o uso de ácido fluorídrico após a digestão com água régia. Entretanto esse procedimento não foi usado devido aos possíveis danos que seus resíduos poderiam causar à tocha do equipamento de leitura (ICP-AES).

A exatidão quando olhada pelo material de referência de cada método instrumental de análise é excelente, mas quando comparadas diferenças são observadas.

Uma das hipóteses deste trabalho era que, após extração química, por exemplo, para metais trocáveis, essas partículas sólidas quando devidamente lavadas com água e secadas,

fossem produzir um resultado analítico por AAN, que somado aos teores dos trocáveis obtidos no extrato de 1,0 M HCl, determinados por ICP-AES ou AFS, pudessem fornecer os resultados dos teores totais dos elementos. Ou seja, a proposta seria a de se estabelecer um procedimento que usando-se somente AAN, pudesse estimar as frações de metais que foram subtraídas com os extratos seletivos. Contudo, esse objetivo não foi conseguido de forma satisfatória. Além disso, observa-se que dos 11 elementos estudados, somente As, Fe e Cr apresentaram LD compatíveis para AAN

Devido à diferença observada entre os teores totais dos dois métodos pode-se dizer que essa comparação não é possível para sedimentos muito arenosos, ou ainda que é fundamental que o sedimento para extração líquida seja atacado por ácido fluorídrico antes da leitura, tomando as devidas precauções para eliminação completa dos resíduos preservando assim o equipamento. Fica evidente que a granulometria da amostra a ser analisada deve ser padronizada.

#### 4.5 Índice de Qualidade de água (IQA)

Através do cálculo do IQA pode-se observar que a maioria das estações recebeu classificação de Qualidade Boa, com exceção feita ao ponto 6 que indicou Qualidade Aceitável em março e agosto de 2004 e ao ponto 7 que teve classificação Aceitável em março e novembro de 2004, conforme observado na Tabela 11.

**Tabela 11 - Índice de Qualidade de Água nos 7 pontos amostrais e em 4 épocas de coleta**

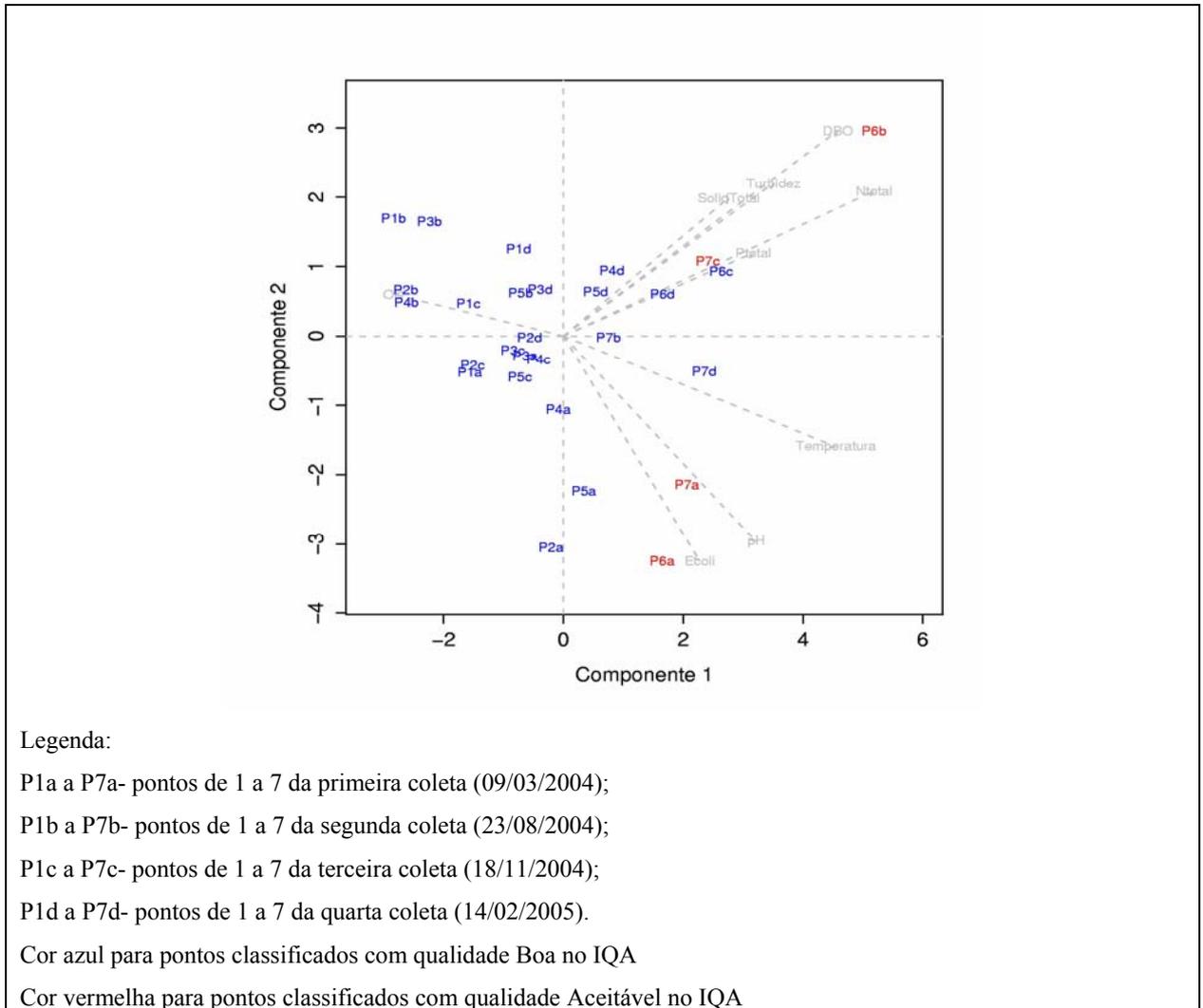
Estação	Descrição	IQA			
		3/9/2004	8/23/2004	11/18/2004	2/14/2005
1	Analândia nascente	72	68	75	76
2	Analândia cachoeira	53	63	72	61
3	Corumbataí ponte	61	63	72	69
4	Corumb.extraç. areia	52	69	63	66
5	Rio Claro ETA	52	59	65	66
6	Assistência	50	38	55	63
7	Sta. Teresinha	47	52	45	59

Embora grande parte dos municípios que fazem parte da bacia do rio Corumbataí não trate o esgoto doméstico (SALATI, 1996), a água conserva uma característica de qualidade boa. Os locais que apresentaram, ocasionalmente, qualidade Aceitável estão situados após o município de Rio Claro, posteriormente a confluência com o Ribeirão Claro, responsável pelo despejo do esgoto dos municípios de Rio Claro e Santa Gertrudes no rio Corumbataí. A grande quantidade

de matéria orgânica adicionada, aliada a menor velocidade das águas do rio devido à topografia menos inclinada, causa uma diminuição nos valores de oxigênio dissolvido influenciando o IQA obtido. Além disso, a grande quantidade de coliformes termotolerantes provenientes dos efluentes domésticos contribui para a redução nos valores do IQA.

#### **4.5.1 Análise de componentes principais**

Na análise de componentes principais com os nove parâmetros que compõem o IQA (Figura 15), observou-se que os dois primeiros componentes explicam 58% de variância observada considerado um valor baixo, necessitando englobar outros componentes para explicar os padrões de resposta. No gráfico de “Scree plot” (Figura 16) observa-se que são necessários quatro componentes para explicar a distribuição dos pontos em 85%. Embora os parâmetros oxigênio dissolvido e coliforme termotolerantes tenham grande influência sobre o resultado, nas condições do estudo (Figura 17), não há um componente predominante que explique a classificação de um ponto de coleta no IQA. Essa é uma forte razão para a impossibilidade de determinar o IQA sem algum dos nove parâmetros que o compõe.



**Figura 15 – “Biplot” da análise de componentes principais realizada com os nove parâmetros do IQA**

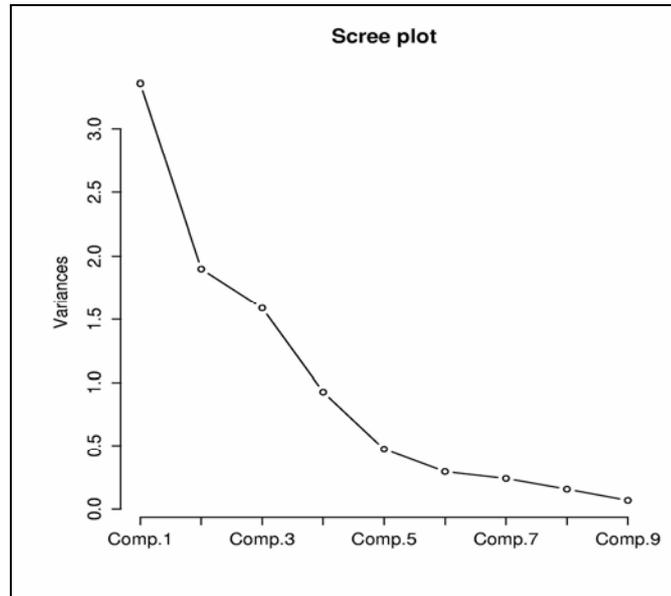


Figura 16 – “Scree plot” da análise de componentes principais com os nove parâmetros que compõem o IQA

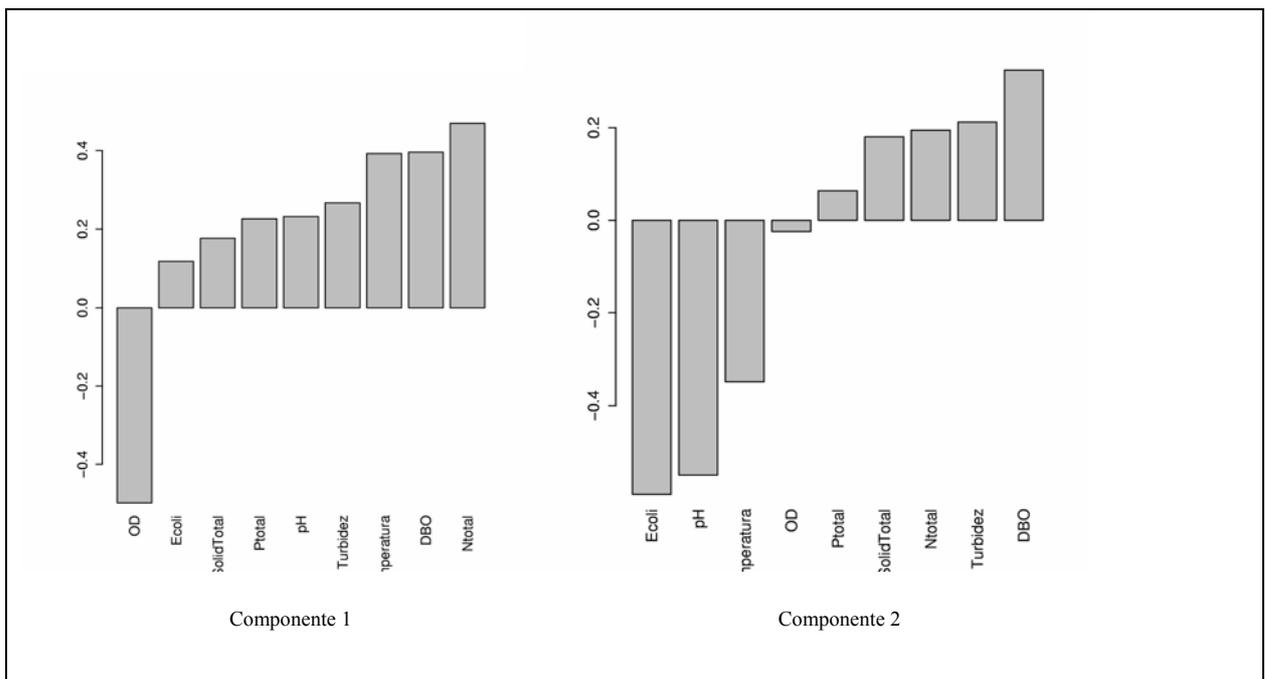


Figura 17 - Pesos das componentes 1 e 2 na determinação do IQA

A proposta inicial, do uso de análise de componentes principais para verificar se a concentração de metais estaria de acordo com a qualidade da água, medida através do IQA, não foi possível uma vez que foram monitorados os metais presentes no sedimento e nos sólidos em suspensão e não em água.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sedimento do rio Corumbataí apresenta baixas concentrações de matéria orgânica, que é uma fração importante na adsorção de cátions e várias moléculas orgânicas, assim não foi viável a determinação de metais, uma vez que os teores de carbono variaram de 0,015% a 0,88% e de nitrogênio de 0,0014% a 0,08%, indicando que a presença de metais trocáveis no compartimento orgânico foi insignificante quando comparada ao conteúdo de metais totais.

A recuperação do material de referência na análise de metais totais do sedimento da bacia do rio Corumbataí por ICP-AES e AFS, variou de 80% a 108% para os metais As, Hg, Al, Cu, Fe, Mn e Pb. A recuperação do Ni foi baixa na primeira coleta (66%), mas para as coletas seguintes apresentou boa recuperação (86% a 92%). A recuperação do Cd foi muito elevada entre 138% a 148%.

Embora os sete pontos amostrados, ao longo do rio, apresentem concentrações de metais abaixo do Pel (Probable Effect Level) preconizado pela CETESB 2005, as concentrações no ponto 7, próximo à foz, no município de Piracicaba, são significativamente superiores às concentrações encontradas nos demais pontos. Os metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Sr são superiores com significância de 5%. Para As e Hg não há diferença significativa entre os pontos de coleta.

Comparando-se as quatro épocas de coleta, para metais totais, observa-se que não há diferença significativa entre as épocas para os metais Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Sr. Os elementos Cu, Ni e Pb apresentaram diferenças significativamente superiores nas coletas de novembro de 2004 e fevereiro de 2005, principalmente quando observa-se as concentrações no ponto 7 de coleta. A coleta de novembro de 2004 é a época em que as concentrações de todos os metais são superiores, provavelmente devido à ocorrência das primeiras chuvas após o período de estiagem, quando grande quantidade de material externo é carregada para o rio.

A concentração de metal trocável, ou biodisponível, que indica a participação de fontes externas, mostra que há aporte de material externo ao meio, pois quando se procede uma análise comparativa entre teores de metais totais e trocáveis, observa-se que há presença destes na ordem de 6% a 14% para Al, e de 10% a 70% para os demais elementos, sendo que o Pb tem a maior concentração de trocável em relação ao total na ordem de 40% a 70%. Entretanto, contradizendo este indício, os elementos conservativos, Fe e Al apresentam correlações de 0,70 à 0,98 com os metais fato que confirma que estes são de origem geológica. A normalização pelos elementos

conservativos é verdadeira para todas as épocas estudadas e para todos os pontos de coleta. A granulometria do sedimento predominantemente arenosa e a metodologia de extração influenciaram na alta concentração de trocáveis, indicando que 1,0 M HCl extrai, além dos elementos da fração trocável, aqueles mais fortemente ligados ao sedimento.

Os sólidos em suspensão, por terem granulometria mais fina e maior teor de carbono e nitrogênio, transportam os metais adsorvidos ao longo do rio. A deposição de partículas finas é baixa, pois a granulometria do sedimento é de 98% de areia. Toda a carga transportada é carreada para o rio Piracicaba. Considerando a quantificação de metais em suspensão, é coerente dizer que as concentrações desses elementos são altas e devem ser monitoradas. A carga diária de metais transportada, com cálculo baseado na vazão do dia 18 de novembro de 2004, e a média dos metais em duas coletas de 60 L, em  $\text{kg dia}^{-1}$ , foi de 6.914,67 de Al, 0,66 de As, 0,18 de Cd, 5,48 de Cr, 8,97 de Cu, 5.053,53 de Fe, 184,82 de Mn, 2,81 de Ni, 4,35 de Pb e 4,45 de Sr. Na coleta de 14 de fevereiro de 2005, considerando-se a vazão do dia de coleta, a concentração de Hg foi de  $2,63 \text{ mg kg}^{-1}$  ou seja 0,18 kg de Hg foi transportado até o rio Piracicaba indicando que pode haver uma fonte de contaminação pontual. A quantidade de Hg nos sólidos em suspensão nesta data foi 263 vezes superior à concentração encontrada no sedimento, no mesmo local e data de coleta. As concentrações nos sólidos em suspensão são superiores em relação à concentração encontrada no sedimento na ordem de 8 para o Cd à 113 vezes para o Cu.

A comparação entre os métodos de avaliação de metais não foi possível. A análise por AAN como diferenciador dos teores de metais extraídos seletivamente do sedimento pelos solventes adequados, não foi eficiente devido à diferença existente entre as quantidades encontradas através do método AAN e do ICP-AES. A quantificação por AAN foi possível somente para três elementos comuns à análise por ICP-AES e seus teores foram superiores aos encontrados por ICP-AES. Para a análise multielementar de metais a análise por ICP-AES mostrou-se mais sensível do que AAN.

A qualidade da água, classificada através do IQA é Boa ao longo do rio, e em todas as épocas de coleta (duas em período de cheia e duas em período de seca), exceção feita aos locais de coleta à jusante do município de Rio Claro e do bairro de Santa Teresinha, onde, em três épocas distintas, a qualidade piorou e os pontos de coletas 6 e 7 foram classificados como Aceitável.

## 6 CONCLUSÕES

1. As concentrações de metais totais no sedimento do rio Corumbataí são inferiores às preconizadas pela CETEB 2005, através do Tel e Pel, indicando que não há contaminação dos sedimentos pelos metais estudados. As concentrações de todos os metais são superiores no ponto 7 de coleta, onde a topografia, urbanização e intensa atividade agrícola tendem a influenciar a quantidade e dinâmica desses elementos.
2. A coleta do mês de novembro de 2004, nas primeiras chuvas da estação, foi a que apresentou maior concentração de todos os elementos estudados no sedimento e sólidos em suspensão do rio Corumbataí.
3. As concentrações de metais nos sólidos em suspensão, foram de 8 a 113 vezes superiores às encontradas no sedimento. A carga diária que, para este estudo variou de 490,0 g para Ni à 6,9 t para Al, não é depositada no rio Corumbataí, sendo transportada até o rio Piracicaba.
4. Foi identificada uma contaminação pontual por Hg, nos sólidos em suspensão, na coleta de fevereiro de 2005, onde a concentração do elemento foi de  $2,63 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor elevado considerando-se que o Hg é um elemento crítico em ambientes aquáticos.
5. A normalização dos metais totais através dos elementos conservativos alumínio e ferro, representada através do coeficiente de Pearson, variando de 0,70 a 0,97, indica que a origem destes elementos é geológica e não de fontes externas ao meio.
6. A porcentagem de metais trocáveis em relação aos totais variando de 10 a 70% indica que há uma fração biodisponível, entretanto, este dado é conflitante com a normalização dos elementos.
7. Não foi possível a quantificação de metais ligados à matéria orgânica uma vez que as quantidades de carbono de 0,015 a 0,88% e de nitrogênio de 0,0014 a 0,08%, foram muito baixas, indicando que a fração em questão não é significativa no montante final de metais.
8. Os sólidos em suspensão transportam grande quantidade de metais ao longo do rio sendo que para coleta de novembro de 2004 valores em  $\text{kg dia}^{-1}$  ao redor de 7 mil de Al, 5 mil de Fe, 184 de Mn, 9 de Cu, 5 de Cr, 4 de Pb e 4 de Sr, 3 de Ni, 0,66 de As e 018 de Cd. Em uma coleta foi observado o transporte de  $0,18 \text{ kg dia}^{-1}$  de Hg.
9. O método AAN se mostrou menos eficiente para análise multielementar em comparação ao ICP-AES. Comparando-se as duas metodologias de análise o AAN é mais indicado para quantificação de terras raras (Fe, Cr e As), enquanto o ICP-AES foi mais apropriado na

quantificação de metais pesados. Comparando-se as concentrações dos metais Fe, Cr e As observou-se que os valores encontrados por AAN foram sistematicamente superiores aos encontrados por ICP-AES. A avaliação do método de AAN como diferenciador dos teores de metais extraídos seletivamente do sedimento pelos solventes adequados, não foi eficiente se considerado o número de elementos possíveis de serem analisados através do método de ICP-AES e do AAN.

10. A qualidade da água do rio Corumbataí, medida através do IQA, foi classificada Boa em toda sua extensão e em todas as épocas estudadas, exceção aos pontos 6 e 7 nas coletas de março, agosto e novembro de 2004, quando recebeu a classificação de Aceitável.

## REFERÊNCIAS

ACKERMAN, F. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. **Environmental Technology Letters**, London, v. 1, p. 518-527, 1980.

ADAMS, W.J. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR., G.A.; CAIRNS JR., J. **Handbook of ecotoxicology**. Boca Raton: Lewis Publ., 1995. p. 25-46.

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

ANTUNES, P.M.; ARMAS, E.D.; DIAS, C.T.S.; MONTEIRO, R.T.R.M. Avaliação da qualidade da água através de análise multivariada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA – ECOTOX, 8., 2004, Florianópolis. **Resumo ...** São Carlos: Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia, 2004. p. 190.

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. **Diário Oficial**, 30 jul. 1986.

BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E.L.G. **Limnologia fluvial**: um estudo no rio Mogi-Guaçu. São Carlos: RIMA, 2003. 278 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo**: relatórios ambientais. São Paulo, 2001. 246 p.

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB; Secretaria do Meio Ambiente, 2004. 307 p. (Série Relatórios, 1).

\_\_\_\_\_. **Águas, rios e reservatórios**. Índices: IQA - Índice de qualidade das águas. 1970. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice\\_iap\\_iqa.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp). Acesso em: 02 jul. 2005a.

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2004/CETESB**. São Paulo, 2005b. 307 p. (Série Relatórios, 1).

DE SORTE, D.; GIJBELS, R.; HOESTE, J. **Neutron activation analysis**. London: Wiley Interscience, 1972. 836 p.

DEDINA, J.; MATOUSEK, T. Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 15, p. 301-304, 2000.

DIN, Z. Use of aluminum to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 24, n. 10, p. 484-491, 1992.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

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

FARQUHAR, G.D.; EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v. 40, p. 503-537, 1989.

FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B.; OLIVEIRA, H. Trace-elements distribution in the amazon floodplain soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 179, n. 2, p. 251-258, 1994.

FERRAZ, F.F.B. **Dinâmica dos sedimentos em suspensão na bacia do rio Piracicaba**. 2002. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

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

FÖRSTNER, U Metal speciation—general concepts and applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 51, p. 5-23, 1993.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 p.

GARDOLINSKI, P.C.F.C. **Extração seqüencial de metais em sedimento e determinação por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS), utilizando o método da diluição isotópica**. 1998. 74 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

GONZALEZ, A.E.; RODRIGUEZ, M.T.; SANCHEZ, J.C.J.; DE LA ROSA, F.J.B. Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir River (Spain): heavy metal partitioning and water–sediments interaction. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 121, p. 11–29, 2000.

GREEN-RUIZ, C.; PÁEZ-OSUMA, F. Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata – Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California). **Environment International**, New York, v. 26, p. 265-273, 2001.

GUINÉ, M.F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES)**. Piracicaba: CENA, 1998. 143 p. (Série Didática, 3).

GUINN, V.P.; HOSTE, J. Neutron activation analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Elemental analysis of biological materials: current problems and techniques with special reference to trace elements**. Vienna, 1980. p. 105-140. (Technical Report Series, 197).

HARTE, J.; HOLDREN, C.; SCHNEIDER, R.; SUIRLEY, C. **Toxics A to Z**. California: University of California Press, 1991. 497 p.

HELSEL, D.R.; HIRSCH, R.M. **Statistical methods in water resources**. 3<sup>th</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 1995. 527 p. (Studies in Environmental Science, 49).

HERUT, B.; HORNING, H.; KROM, M.D.; KRESS, N.; COHEN, Y. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 26, n. 12, p. 675-682, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo agropecuário 1995-1996**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/php>. Acesso em: 20 jan. 2003.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano diretor**: conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio Corumbataí. Piracicaba, 2001. 343 p.

JORDÃO, C.P. **Chemical availability of heavy metals in the aquatic environment**. 1983. 226 p. Thesis (PhD) - University of Bristol, Bristol, 1983.

KÖFFLER, N.F. **Diagnóstico do uso agrícola das terras da Bacia do rio Corumbataí, SP**: report. Rio Claro: UNESP, IGCE, 1993. 102 p.

KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 46b, n. 10, p. 1395-1402, 1991.

LIU, W.X.; LI, X.D.; SHEN, Z.G.; WANG, D.C.; WAI, O.W.H.; LI, Y.S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, London, v. 121, n. 3, p. 377-388, 2003.

LÓPEZ, A.O. Os custos da erosão do solo na Bacia do Rio Corumbataí: subsídios para o planejamento do uso sustentável das terras agrícolas. In: SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO FLORESTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ, 2., 1997, Piracicaba. Piracicaba: Recuperação Florestal e Desenvolvimento Sustentável na Bacia do Rio Corumbataí, 1997. p. 43-48.

LORING, D.H. Lithium: a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 29, p. 155-168, 1990.

LORING, D.H.; RANTALA, R.T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 32, n. 12, p. 235-283, 1992.

MARTINELLI, L.A.; ALMEIDA, S.; BROWN, I.F.; MOREIRA, M.Z.; VICTORIA, R.L.; STERNBERG, L.S.L.; FERREIRA, C.A.C.; THOMAS, W.W. Stable carbon isotope ratio of tree leaves, boles and fine litter in a tropical forest in Rondônia, Brazil. **Oecologia**, Berlin, v. 114, p. 170-179, 1998.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**: applied monitoring and impact assessment. New York: Springer-Verlag, 1984. 268 p.

MORTATTI, J. **Erosão na Amazônia**: processos, modelos e balanço. 1995. 155 p. Tese (Livre-Docência) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE. **WQB-1**: trace metals in sediment. Burlington: Certificate of Analysis Ecosystem Protection Branch, National Water Research Institute, 1994. 1 v.

OMETTO, J.P.H.B.; FLANAGAN, L.B.; MARTINELLI, L.A.; MOREIRA, M.Z.; HIGUCHI, N.; EHLERINGER, J.R. Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon Basin, Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 16, n. 4, p. 1109, 2002.

ORLANDO, R.C. **Determinação de elementos traço através da análise por ativação neutrônica em sedimentos do Rio Piracicaba datados por <sup>210</sup>Pb**. 1993. 91 p. Tese (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1993.

P S ANALYTICAL. **Determination of arsenic in contaminated soil**: application note 026. Disponível em: <http://www.psanalytical.com/applications.htm>. Acesso em: 24 set. 2003a.

P S ANALYTICAL. **Mercury determinations in soil, sediment & sludge samples**: application note 013. Disponível em: <http://www.psanalytical.com/applications.htm>. Acesso em: 24 set. 2003b.

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

PRATER, B.L.; ANDERSON, M.A. A 96-hour bioassay of Otter Creek. **Journal of Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 49, p. 2090-2106, 1977.

PROBST, J.L.; SUCHET, A.P. Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion the Maghreb (North Africa). **Journal des Sciences Hydrologiques**, Oxford, v. 37, n. 6, p. 624-637, 1992.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso em: 20 jul. 2004.

ROACH, A.C. Assessment of metal in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalization models and sediment quality guidelines. **Marine Environmental Research**, Barking, v. 59, p. 453-472, 2005.

ROWLATT, S. M.; LOVELL, D. R. Lead, zinc and chromium in sediments around England and Wales. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 28, p 324-329, 1994.

RUBIO, B.; NOMBELA, M.A.; VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 40, n. 11, p. 968-980, 2000.

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

SCHOER, J.U.; NAGEL, U.; EGGERSGLUESS, D.; FORSTNER, U. Metal contents in sediments from the Elbe, Weser, and Ems estuaries and from the German Bight (southeastern North Sea). **Mitteilungen aus dem Geologisch-Palaontologischen Institut der Universität Hamburg**, Hamburg, v. 52, p. 687-702, 1982.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley-Interscience, 1981. 780 p.

SUMMERS, J.K.; WADE, L.T.; ENGLE, V.D.; MALAEB, Z.A. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the gulf of Mexico. **Estuaries**, Solomons Island, v. 19, n. 3, p. 581-594, 1996.

SZEFER, P. Interelemental relationship in organisms and bottom sediments of the southern Baltic. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 95, p. 119-130, 1990a.

SZEFER, P. Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdańsk Bay, Baltic sea. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 95, p.131-139, 1990b.

SZEFER, P.; GLASBY, G.P.; PEMPKOWIAK, J.; KALISZAN, R. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 120, p. 111-126, 1995.

SZEFER, P.; SZEFER, K.; GLASBY, G.P.; PEMPKOWIAK, J.; KALISZAN, R. Heavy-metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. **Journal of Environmental Science Health**. Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, New York, v. 31, n. 10, p. 2723-2754, 1996.

TAM, N.F.Y.; YAO, M.W.Y. Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 216, p. 33-39, 1992.

THOMAS, R.L. A protocol for the selection of process-oriented remedial options to control *in situ* sediment contaminants. Ecological effects of *in situ* sediment contaminants. **Hydrobiology**, Sofia, v. 149, p. 247-258, 1987.

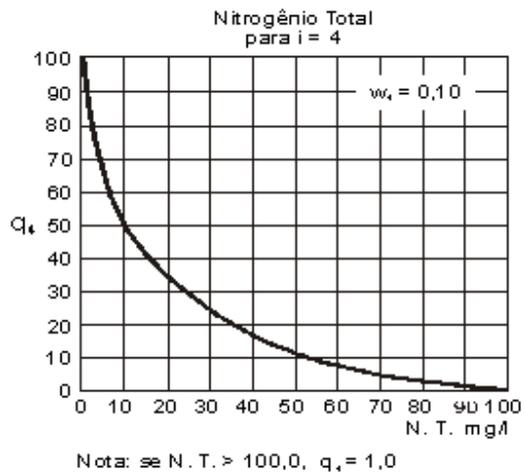
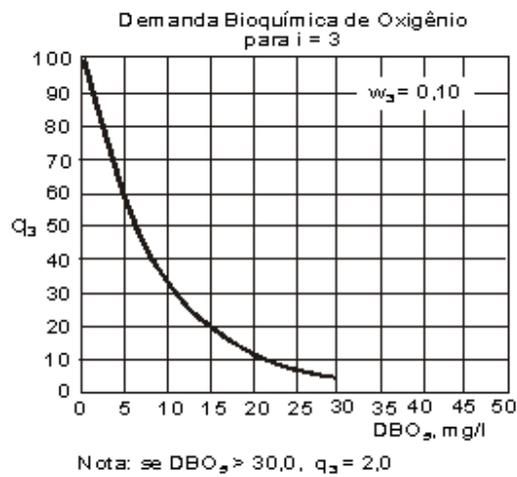
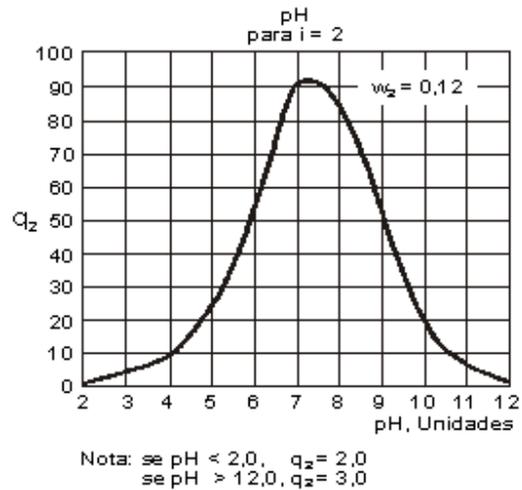
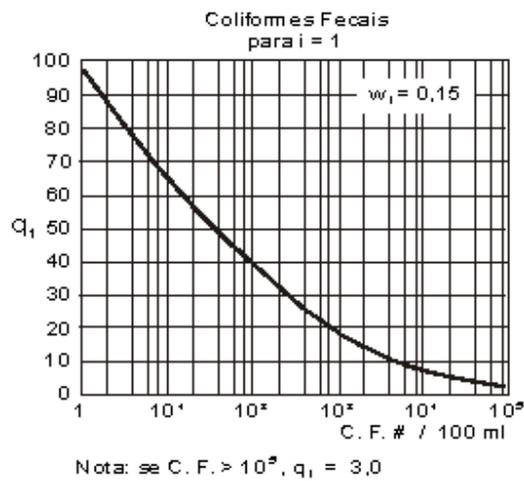
TRIMER, R. (Ed.) **Introdução a engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2004. 305 p.

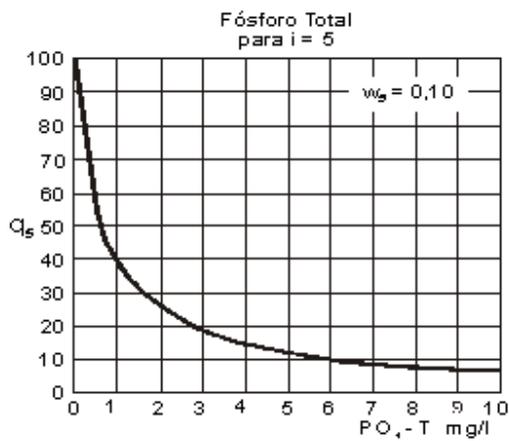
VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A.; TRIVELIN, P.C.O.; MATSUI, E.; FORSBERG, B.R.; RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H. The use of stable isotopes in studies of nutrient cycling: carbon isotopes composition of Amazon varzea sediment. **Biotropica**, Washington, v. 24, n. 2B, p. 240-249, 1992.

**ANEXOS**

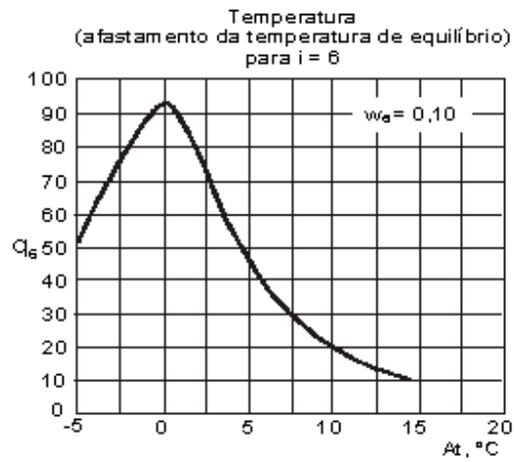
## ANEXO A

## Curva média de variação de qualidade dos parâmetros usados para cálculo do IQA.

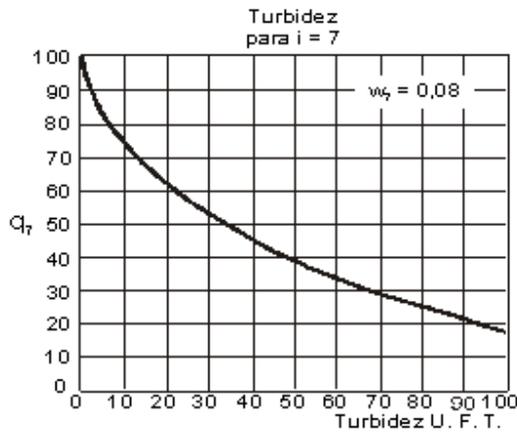




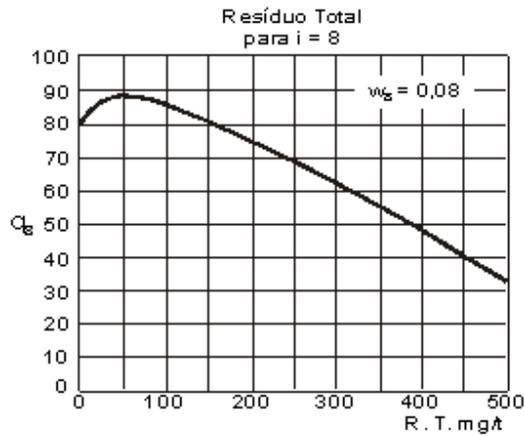
Nota: se  $PO_4-T > 10,0$ ,  $q_5 = 1,0$



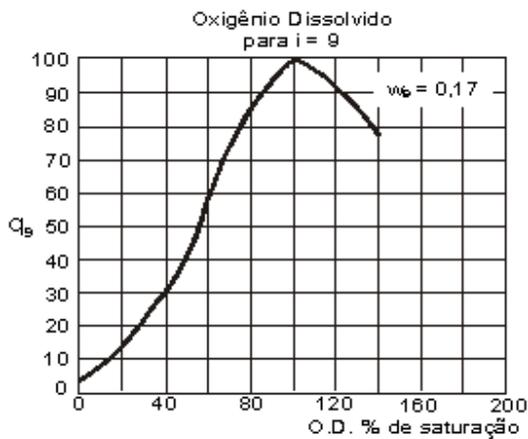
Nota: se  $\Delta t < -5,0$   $q_6$  é indefinido  
se  $\Delta t > 15,0$   $q_6 = 9,0$



Nota: se turbidez > 100,  $q_7 = 5,0$



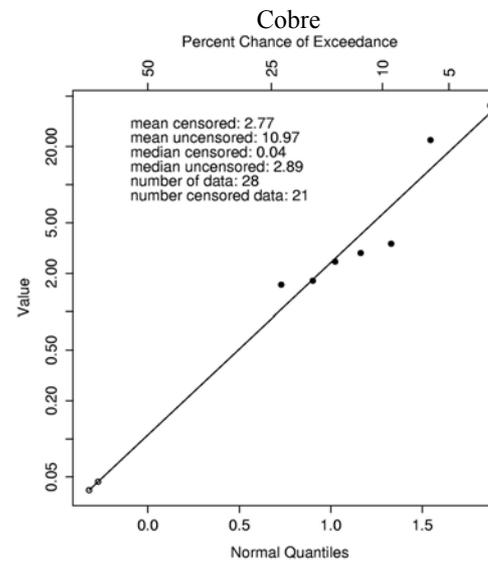
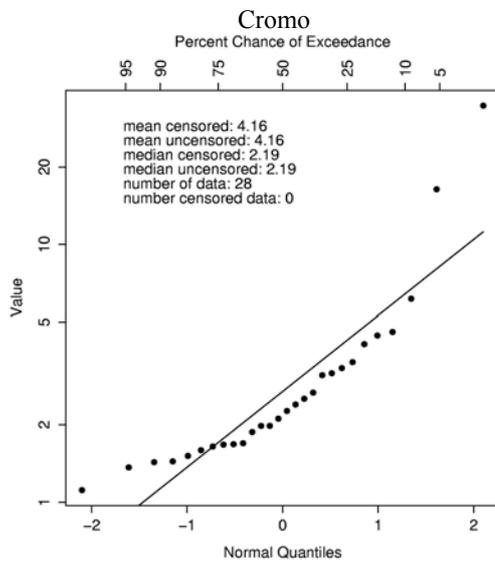
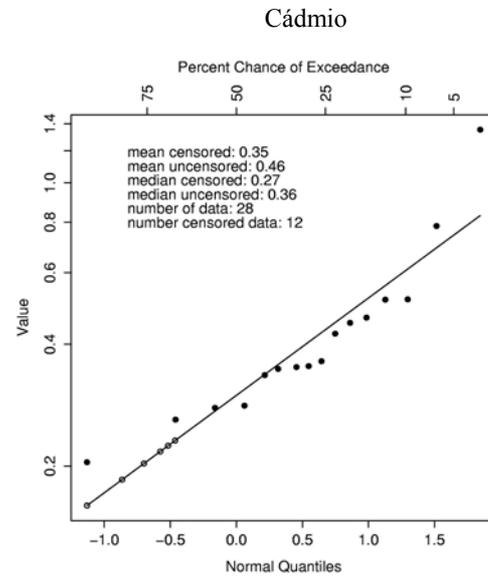
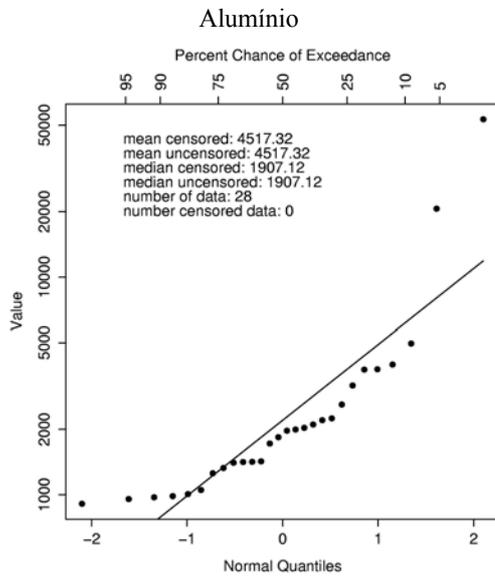
Nota: se R. T. > 500,  $q_8 = 32,0$

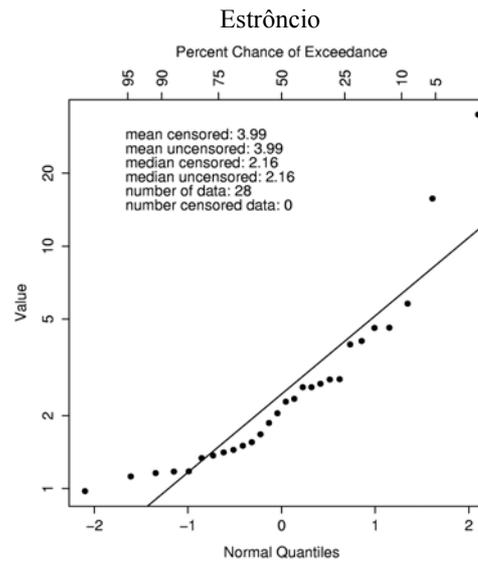
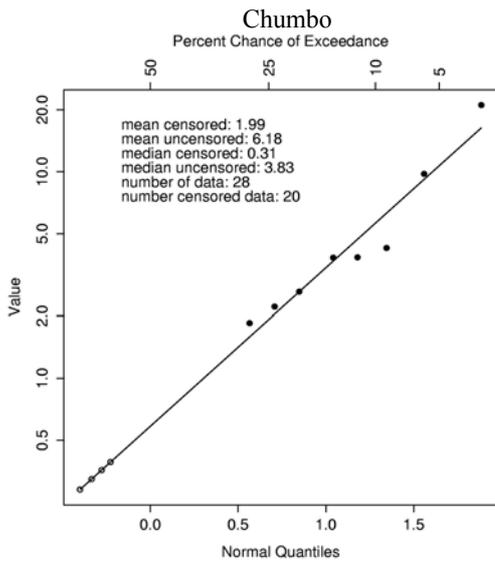
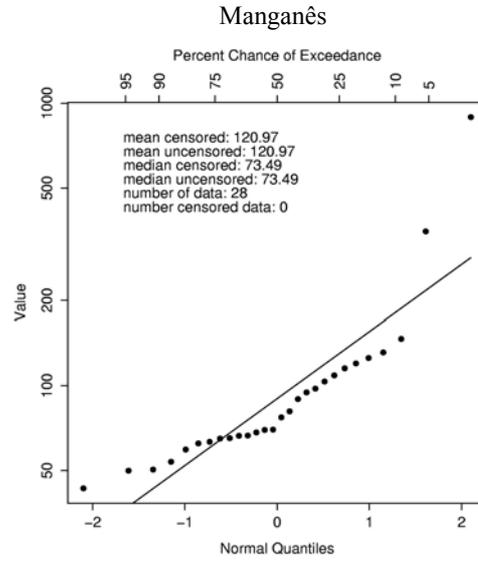
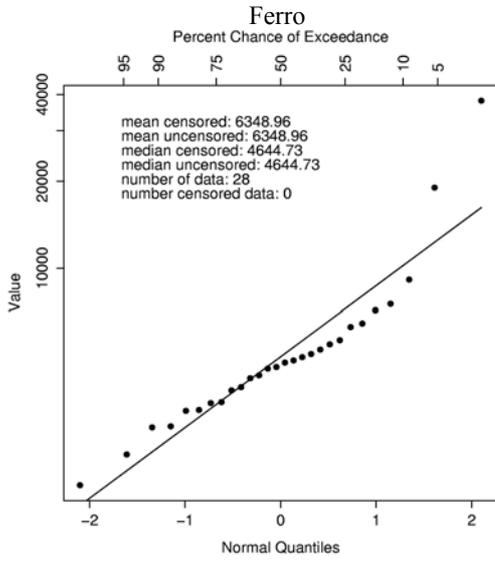


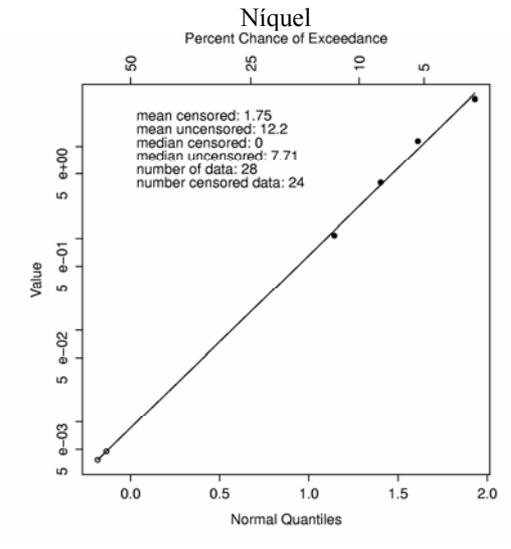
Nota: se O.D. %sat. > 140,  $q_9 = 47,0$

## ANEXO B

### Gráficos ROS ilustrando distribuição dos dados







# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)