

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ/ CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**ECOTOXICOLOGIA DA ÁGUA DE UM TRECHO DO RIO SÃO FRANCISCO
VERDADEIRO**

ADRIANA DA SILVA TRONCO JOHANN

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL
JUNHO - 2015**

ADRIANA DA SILVA TRONCO JOHANN

**ECOTOXICOLOGIA DA ÁGUA DE UM TRECHO DO RIO SÃO FRANCISCO
VERDADEIRO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**

Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes
Co-orientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

JUNHO - 2015

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

J65e	<p>Johann, Adriana da Silva Tronco Ecotoxicologia da água em um trecho do Rio São Francisco verdadeiro / Adriana da Silva Tronco Johann. -- Cascavel, PR: [s. n.], 2015. ix, 122 f.: il. (algumas color.), tabs., figs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes Coorientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Cascavel. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.</p> <p>1Engenharia agrícola - Teses 2. Ecotoxicologia - São Francisco Verdadeiro, Rio, Bacia (PR) 3. Água, Qualidade da - São Francisco Verdadeiro, Rio, Bacia (PR) 4. Daphnia magna Straus 1820 (Crustacea, Cladocera) "pulga-d'água" - Efeitos ecotoxicológicos 5.Toxicologia ambiental 6.Toxicidade - Testes I. Gomes, Benedito Martins, orient. II. Sebastien, Nyamien Yahaut, coorient. III. T.</p> <p>CDD 20. ed. 632.95 615.907 574.526323</p>
------	--

ADRIANA DA SILVA TRONCO JOHANN

“Ecotoxicologia da água de um trecho do rio São Francisco Verdadeiro”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação “*Stricto Sensu*” em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

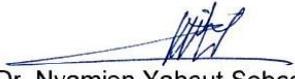

Orientador: Prof. Dr. Benedito Martins Gomes
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Cascavel


Prof. Dr. Wagner Alessandro Pansera
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco


Prof. Dr. Luciano Caetano Oliveira
Universidade Federal do Paraná – *Campus* Palotina


Prof. Dr. Eder André Gubiani
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Cascavel


Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello (Unioeste)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Cascavel


Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Toledo

Cascavel, 29 de julho de 2015.

DEDICO

Ao meu esposo Jackson Johann,
por todo o carinho e o incentivo
dedicados durante esta
caminhada e à minha pequena
Valentina, razão do meu viver.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por guiar meus passos em mais esta caminhada;

Ao meu esposo Jackson pelo apoio, a compreensão e o incentivo durante a realização desse trabalho, inclusive me ajudando em algumas coletas de campo;

Aos meus pais e aos meus irmãos, que sempre estiveram presentes, me apoiando em tudo que precisei;

Em especial ao meu irmão Thiago Tronco por toda a ajuda nos trabalhos de campo;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade de realizar mais esta etapa da minha formação;

Ao prof. Dr. Benedito Martins Gomes, pela confiança em me orientar;

Ao prof. Nyamien Yahaut Sebastien, por estar presente em mais esta etapa da minha formação, sempre com a palavra certa na hora certa;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, por todo o ensinamento concedido;

Ao prof. Juliano José Corbi, da USP, São Carlos, pela generosidade em me receber e ceder alguns exemplares da sua cultura de *Chironomus xanthus*, apesar do cultivo não ter evoluído, valeu tê-lo conhecido;

Ao Grupo de Pesquisa em Recursos Pesqueiros e Limnologia – GERPEL, por todo o apoio e por ceder o espaço para a realização das análises;

Aos estagiários do laboratório de limnologia: Juliana Taborda, Jean Colombari, Sabrina Arens, Dheniffer Pasa, Guilherme Sganderla, pelo apoio prestado durante a realização das análises;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

ECOTOXICOLOGIA DA ÁGUA DE UM TRECHO DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO

RESUMO: Os impactos ambientais têm se tornado uma realidade cada vez mais presente nos ecossistemas aquáticos, que sofrem mudanças na constituição dos elementos químicos da água, na disponibilidade e na sua dinâmica de nutrientes. Sendo assim, metodologias abrangentes são necessárias para avaliar o estado real desses ecossistemas, acompanhando suas mudanças. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da água da bacia do Rio São Francisco Verdadeiro, por meio da análise de variáveis físicas, químicas, microbiológicas e testes de toxicidade agudos e crônicos, com o organismo-teste *Daphnia magna*, visando identificar possíveis interferências naturais ou antrópicas. Para tanto, foram realizadas coletas quinzenais, em seis locais de amostragem (P1, P2, P3, P4, P5 e P6), no período de abril de 2013 a abril de 2014, totalizando 143 amostras, das quais foram avaliadas 31 variáveis de qualidade de água, com posterior cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA) e os testes de toxicidade agudos e crônicos. Os resultados obtidos para as variáveis físicas, químicas e microbiológicas, mostraram que oxigênio dissolvido (Locais P3, P5 e P6), turbidez e nitrogênio amoniacal (Local P6), pH, demanda bioquímica de oxigênio, fósforo total, coliformes fecais (*Escherichia coli*), cádmio, chumbo, manganês, níquel e zinco (Todos os locais) apresentaram valores discordantes dos limites preconizados pela resolução CONAMA N° 357/2005, para águas de Classe II. Vale salientar que estas discordâncias ocorreram em períodos distintos. Os valores do IQA variaram de boa a ótima qualidade, apesar dos valores elevados de algumas variáveis. Para os testes agudos, os resultados mostraram que não houve efeito tóxico em nenhum dos locais amostrados em todo o período avaliado. Com relação aos testes crônicos, ocorreu efeito tóxico em 5,59% das amostras, para o parâmetro longevidade, constatado pela morte dos organismos *Daphnia magna* durante o teste e em 97,90% das amostras, para o parâmetro fecundidade, verificado pela redução na reprodução, em que as amostras apresentaram um número reduzido de filhotes com relação ao controle (Meio de cultivo M4). Os eventos de efeito tóxico registrados para a fecundidade foram comparados com as variáveis pH, fósforo total, DBO, coliformes fecais, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, que apresentaram valores discordantes dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA N° 357/2005 para águas de Classe II, em que observou-se que os eventos de efeito tóxico, em quase todo o período coincidiram com pelo menos uma variável acima dos limites. Dessa maneira, os resultados obtidos para as variáveis físicas, químicas e microbiológicas demonstraram que o rio São Francisco Verdadeiro é impactado pelo uso e ocupação do solo da bacia, recebendo contribuições das áreas rurais e urbanas, e os testes de toxicidade crônicos indicaram condições inadequadas para a proteção da vida aquática, mostrando que são ferramentas eficazes para a avaliação de um corpo de água, podendo servir como aliados dos métodos clássicos de avaliação.

PALAVRAS-CHAVE: índice de qualidade da água, testes de toxicidade, *Daphnia magna*.

ECOTOXICOLOGY THE WATER OF A STRETCH OF SÃO FRANCISCO VERDADEIRO RIVER

ABSTRACT: Environmental impacts have become a reality ever more present in aquatic ecosystems, suffering changes in the constitution of the chemical elements of water, availability and their nutrient dynamics. Therefore, comprehensive methodologies are needed to assess the actual condition of these ecosystems, following their changes. In this sense, the objective of this study was to evaluate the water quality of the basin of the São Francisco Verdadeiro river, by analyzing the physical, chemical, microbiological variables, and acute and chronic toxicity tests with the test organism *Daphnia magna*, to identify possible natural or anthropogenic interference. Thus, fortnightly collections were carried out in six sampling locations (P1, P2, P3, P4, P5 and P6), on the period from April 2013 to April 2014, totalizing 143 samples, of which 31 water quality variables were evaluated, with subsequent calculation of the Water Quality Index (WQI), and acute and chronic toxicity tests. The results obtained for the physical, chemical and microbiological variables showed that dissolved oxygen (Sites P3, P5 and P6), turbidity and ammonia nitrogen (Site P6), pH, biochemical oxygen demand, total phosphorus, fecal coliform bacteria (*Escherichia coli*), cadmium, lead, manganese, nickel and zinc (All locations), presented different values of the limits recommended by CONAMA resolution No 357/2005, for Class II waters. It is noteworthy that such disagreements have occurred at different times. WQI values ranged from good to great quality, despite high values of some variables. For acute tests, the results showed no toxic effect on any of the sites sampled throughout the study period. For acute tests, the results showed no toxic effect on any of the evaluated sites throughout the study period. With regard to chronic tests, toxic effect occurred in 5.59% of the samples for the parameter longevity, observed by the death of *Daphnia magna* organisms during the test, and 97.90% of the samples for fertility parameter, verified by the reduction in reproduction, in which the samples showed a reduced number of offspring compared to the control (M4 culture medium). Toxic effect events registered for fertility were compared with pH the variables, total phosphorus, BOD, fecal coliforms, cadmium, lead, copper, nickel and zinc, which presented different values of the limits established legislation by CONAMA N° 357/2005, for water class II, since it was observed that the toxic effect events, often coincided with at least one variable above the limits. Therefore, the results obtained for the physical, chemical and microbiological variables showed that the São Francisco Verdadeiro river is impacted by the use and occupation of the basin; receiving contributions of rural and urban áreas, and chronic toxicity tests indicated inadequate conditions for the protection of aquatic life, showing that they are effective tools for assessing a body of water, can serve as allies of the classic valuation methods.

KEYWORDS: water quality index, toxicity tests, *Daphnia magna*.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO, POR MEIO DA ANÁLISE DE VARIÁVEIS FÍSICAS, QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS.....	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT	3
1.1 INTRODUÇÃO.....	4
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.2.1 Geral.....	5
1.2.2 Específicos.....	5
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
1.3.1 Bacia hidrográfica	6
1.3.2 Qualidade da água.....	7
1.3.3 Influência do uso e ocupação do solo sobre a qualidade da água da bacia hidrográfica.....	9
1.3.4 Padrões brasileiros (Resolução CONAMA) e enquadramento dos corpos de água.....	12
1.3.5 Índice de Qualidade de Água (IQA).....	13
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
1.4.1 Área de estudo.....	16
1.4.2 Coleta e análise das amostras	19
1.4.3 Dados pluviométricos	20
1.4.4 Variáveis físicas, químicas e microbiológicas	21
1.4.5 Índice de Qualidade de Água – IQA	21
1.4.6 Tratamento e análise estatística dos dados	23
1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
1.5.1 Dados pluviométricos	24

1.5.2	Variáveis medidas no local.....	24
1.5.3	Balanço Mineral	26
1.5.4	Matéria Orgânica.....	32
1.5.5	Formas Nitrogenadas.....	33
1.5.6	Formas Fosfatadas	36
1.5.7	Elementos traço (Metais Pesados).....	38
1.5.8	Análises microbiológicas	41
1.5.9	Índice de Qualidade de Água (IQA).....	43
1.5.10	Comparação com a resolução CONAMA Nº357/2005.....	44
1.6	CONCLUSÕES	46
1.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
1.8	REFERÊNCIAS.....	48
CAPÍTULO II – TESTES DE TOXICIDADE COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO.....		56
RESUMO.....		57
ABSTRACT		58
2.1	INTRODUÇÃO	59
2.2	OBJETIVOS	61
2.2.1	Geral.....	61
2.2.2	Específicos.....	61
2.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	62
2.3.1	Uso de bioindicadores no monitoramento de ecossistemas aquáticos	62
2.3.2	Ecotoxicologia Aquática	64
2.3.3	Uso de ecotoxicologia no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos	65
2.3.4	Testes de toxicidade.....	66
2.3.5	Seleção de organismos-teste.....	67
2.3.6	<i>Daphnia magna</i> como organismo-teste.....	68
2.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
2.4.1	Área de estudo.....	69

2.4.2	Coleta e análise das amostras	72
2.4.3	Cultivo do organismo-teste (<i>Daphnia magna</i>)	73
2.4.4	Controle de sensibilidade do organismo-teste (<i>Daphnia magna</i>).....	74
2.4.5	Testes preliminares	75
2.4.6	Teste de toxicidade agudo	76
2.4.7	Teste de toxicidade crônico.....	77
2.4.8	Análise das variáveis OD, pH e dureza	78
2.4.9	Análise estatística	79
2.4.9.1	Testes de sensibilidade	79
2.4.9.2	Testes agudos e crônicos	79
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
2.5.1	Análise das variáveis OD, pH e dureza	80
2.5.2	Controle de sensibilidade do organismo-teste (<i>Daphnia magna</i>).....	82
2.5.3	Testes preliminares	83
2.5.4	Testes de toxicidade agudos.....	83
2.5.5	Testes de toxicidade crônicos	83
2.6	CONCLUSÕES	94
2.8	REFERÊNCIAS	96
	ANEXOS.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Georreferenciamento dos locais de amostragem do rio São Francisco Verdadeiro, Toledo, Paraná, no período de abril de 2013 a abril de 2014.....	17
Tabela 2 Limites preconizados pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II	20
Tabela 3 Pesos dos diferentes parâmetros utilizados no cálculo do índice de qualidade da água	22
Tabela 4 Classificação da água de acordo com os valores de IQA.....	23
Tabela 5 Comparação dos resultados observados com os limites preconizados na resolução CONAMA N° 357/2005	45
Tabela 6 Georreferenciamento dos locais de amostragem do rio São Francisco Verdadeiro, Toledo, Paraná, no período de abril de 2013 a abril de 2014.....	70
Tabela 7 Resultados dos testes crônicos realizados com <i>Daphnia magna</i> , nas amostras de água do rio São Francisco Verdadeiro.....	87
Tabela 8 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, quanto à longevidade e fecundidade e relação com variáveis acima dos limites CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II, nos locais P1 a P3	89
Tabela 9 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, quanto a longevidade e fecundidade e relação com variáveis acima dos limites CONAMA N° 357/2005, para os locais P4 a P6... ..	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Locais de amostragem situados no rio São Francisco na cidade de Toledo/PR	16
Figura 2 Local de amostragem P1	17
Figura 3 Local de amostragem P2	18
Figura 4 Local de amostragem P3	18
Figura 5 Local de amostragem P4	18
Figura 6 Local de amostragem P5	19
Figura 7 Local de amostragem P6	19
Figura 8 Curvas médias de variação da qualidade das águas.	22
Figura 9 Precipitação acumulada mensal, de abril de 2013 a abril de 2014, na cidade de Toledo/PR.....	24
Figura 10 Distribuição espacial e temporal da temperatura da água (°C) (a), oxigênio dissolvido (mg/L) (b), pH (c), transparência (m), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR	25
Figura 11 Distribuição espacial e temporal da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (a), turbidez (NTU) (b), alcalinidade (mg/L) (c), sólidos totais (mg/L) (d), dureza (mg/L) (e) e cálcio (mg/L) (f), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR	28
Figura 12 Distribuição espacial e temporal de magnésio (mg/L) (a), cloretos (mg/L) (b), sódio (mg/L) (c) e potássio (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.....	31
Figura 13 Distribuição espacial e temporal de demanda bioquímica de oxigênio (mg/L) (a) e demanda química de oxigênio (mg/L) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.....	33
Figura 14 Distribuição espacial e temporal de nitrogênio total (mg/L) (a), nitrogênio amoniacal (mg/L) (b), nitrato (mg/L) (c) e nitrito (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.....	35
Figura 15 Distribuição espacial e temporal de fósforo total (mg/L) (a) e ortofosfato (mg/L) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR	37
Figura 16 Distribuição espacial e temporal de cádmio (mg/L) (a), chumbo (mg/L) (b), cromo (mg/L) (c) e cobre (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.....	39

Figura 17 Distribuição espacial e temporal de ferro total (mg/L) (a), manganês (mg/L) (b), níquel (mg/L) (c) e zinco (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.....	40
Figura 18 Distribuição espacial e temporal de coliformes totais (NMP/100mL) (a) e coliformes fecais (<i>E-coli</i>) (NMP/100mL) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR	43
Figura 19 Distribuição espacial e temporal do Índice de Qualidade da Água (IQA), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR	44
Figura 24 Locais de amostragem situados no rio São Francisco Verdadeiro na cidade de Toledo/PR.....	69
Figura 25 Local de amostragem P1	70
Figura 26 Local de amostragem P2	71
Figura 27 Local de amostragem P3	71
Figura 28 Local de amostragem P4	71
Figura 29 Local de amostragem P5	72
Figura 30 Local de amostragem P6	72
Figura 31 Cultivo em larga escala de <i>Daphnia magna</i>	73
Figura 32 Cultivo de <i>Daphnia magna</i> , em condições controladas.....	73
Figura 33 Esquema do teste de sensibilidade com dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇).....	75
Figura 34 Esquema do teste preliminar.....	76
Figura 35 Esquema do teste toxicidade aguda	77
Figura 36 Esquema do teste toxicidade crônico.....	78
Figura 37 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO ₃ /L) (c), monitorados para água de diluição durante os testes de toxicidade.....	80
Figura 38 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO ₃ /L) (c), monitorados para o meio de cultivo (M4) durante os testes de toxicidade.....	81
Figura 39 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO ₃ /L) (c), monitorados para as amostras durante os testes de toxicidade	82
Figura 40 Carta controle para os testes de sensibilidade a substância dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇), realizados com neonatos de <i>Daphnia magna</i>	83
Figura 41 Testes de toxicidade crônicos realizados com o controle (Meio M4), no decorrer do período de análises	84

Figura 42 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 1 a 5	85
Figura 43 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 6 a 10	85
Figura 44 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 11 a 15	86
Figura 45 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 16 a 20	86
Figura 46 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes) (c), para as coletas 21 a 24...	87

CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO, POR MEIO DA ANÁLISE DE VARIÁVEIS FÍSICAS, QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS

RESUMO: Os impactos ambientais têm se tornado uma realidade cada vez mais presente nos ecossistemas aquáticos, que sofrem mudanças na constituição dos elementos químicos da água, na disponibilidade e na sua dinâmica de nutrientes. Estas mudanças normalmente são inerentes de atividades antrópicas, sejam elas rurais ou urbanas. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade da água da bacia do Rio São Francisco Verdadeiro, por meio da análise de variáveis físicas, químicas e microbiológicas, visando identificar possíveis interferências naturais ou antrópicas. Para tanto, foram realizadas coletas quinzenais, em seis locais de amostragem (P1, P2, P3, P4, P5 e P6), no período de abril de 2013 a abril de 2014, totalizando 143 amostras, das quais foram avaliadas 31 variáveis de qualidade de água, com posterior cálculo do Índice de Qualidade da Água (IQA) e realização de Teste t para comparar os resultados obtidos com os limites preconizados pela resolução CONAMA N°357/2005, para águas de classe II. Os resultados obtidos mostraram que a maioria das variáveis analisadas são sensíveis às interferências ocorridas na bacia. Das variáveis analisadas, os valores estiveram fora dos limites preconizados pela resolução CONAMA N° 357/2005, para oxigênio dissolvido (Locais P3, P5 e P6), que apresentaram valores abaixo do limite, turbidez e nitrogênio amoniacal (Local P6), pH, demanda bioquímica de oxigênio, fósforo total, coliformes fecais (*Escherichia-coli*), cádmio, chumbo, manganês, níquel e zinco (Todos os locais), que excederam os limites. Vale salientar que essas ocorrências foram em períodos distintos. O local P6 mostrou-se um ponto crítico com relação à contaminação de origem orgânica (DBO), fosfatada (Fósforo Total) e microbiológica (Coliformes fecais), onde os valores obtidos ultrapassaram os limites preconizados pela legislação em praticamente todo o período. Os valores do IQA variaram de boa a ótima qualidade, apesar dos valores elevados de algumas variáveis.

PALAVRAS-CHAVE: precipitação, escoamento superficial, índice de qualidade de água.

SPATIAL AND TEMPORAL EVALUATION OF WATER QUALITY OF THE SÃO FRANCISCO VERDADEIRO RIVER, BY ANALYSIS OF PHYSICAL, CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL VARIABLES

ABSTRACT: The environmental impacts has become an increasingly present reality on aquatic ecosystems, which undergo changes in the constitution of the chemical elements of water, availability and their nutrient dynamics. These changes are usually caused by human activities, whether rural or urban. In this sense, the objective of this study was to evaluate the water quality of the São Francisco Verdadeiro river, by analyzing the chemical, physical and microbiological variables in order to identify possible natural or anthropogenic interference. Thus, fortnightly collections were carried out in six sampling locations (P1, P2, P3, P4, P5 and P6), on the period from April 2013 to April 2014, totaling 143 samples, of which 31 quality variables water were evaluated, with subsequent calculation of the water Quality Index (WQI) and application of T-Teste to compare the results with the limits recommended by the CONAMA resolution 357/2005 for Class II waters. The results showed that most of the variables, are sensitive to interference occurring in the basin. Out of the analysed variables, values were off limits recommended by CONAMA N° 357/2005 for dissolved oxygen (Sites P3, P5 and P6), which had values below the limit, turbidity and ammonia nitrogen (Site P6), pH, biochemical oxygen demand, total phosphorus, fecal coliform bacteria (*Escherichia-coli*), cadmium, lead, manganese, nickel and zinc (All locations), which exceeded the limits. It is noteworthy that these occurrences were in different periods. The place P6 proved to be a critical point with regard to contamination of organic origin (BOD), phosphate (phosphorus Total) and microbiological (fecal coliforms), where the values have exceeded the limits prescribed by law, in virtually the entire period. WQI values ranged from good to great quality, despite high values of some variables.

KEYWORDS: precipitation, superficial flow, water quality index.

1.1 INTRODUÇÃO

A bacia do rio São Francisco Verdadeiro, no estado do Paraná, se caracteriza pelos sistemas produtivos intensivos. Podendo causar para a região, fortes impactos ambientais, principalmente no que diz respeito aos cursos de água da região (CIH, 2014).

A grande devastação da cobertura vegetal regional, com a implantação de atividades agrícolas e da pecuária (suinocultura), proporciona impactos ambientais tanto para o ambiente terrestre como para o ambiente aquático, principalmente no que diz respeito a fontes poluidoras que apresentam entrada difusa, de difícil identificação, mas que geram grande impacto, pois é através destas que grande parte da matéria orgânica autóctone é lançada no corpo de água receptor.

Em escala global, as maiores ameaças dos recursos hídricos são decorrentes de problemas como erosão, na maioria das vezes causada por uso e manejo inadequados do solo, dado que os sedimentos transportados no processo erosivo podem carregar consigo íons e moléculas oriundos dos fertilizantes e dos agrotóxicos, que, ao se depositarem nas nascentes, nos leitos de rios e reservatórios levam ao assoreamento e ou à eutrofização desses corpos hídricos com conseqüente perda de qualidade de água e da biodiversidade (ANA, 2011).

Outro problema enfrentado é a poluição de origem doméstica e industrial decorrente das baixas porcentagens de coleta e tratamento de esgotos domésticos e industriais, fazendo com que sejam significativas as cargas poluidoras nas proximidades dos principais núcleos urbanos.

Como a poluição dos recursos hídricos é um problema mundial, muitos esforços vêm sendo feitos no Brasil e no mundo no sentido de identificar as fontes poluidoras e coibir os impactos gerados por elas (MAILLARD & SANTOS, 2008; CASALÍ et al., 2008; KRUPA et al., 2011; CAREY et al., 2011; SANTI et al., 2012; EROL & RANDHIR, 2013; YUAN et al., 2013; VILARINI & STRONG, 2014; SILVA et al., 2015; MENESES et al., 2015; MINKS et al., 2015; HE et al., 2015).

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade da água na bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro, procurando compreender a dinâmica das alterações físicas, químicas e microbiológicas dos recursos hídricos existentes em um trecho dessa importante unidade de planejamento, assim como a ação antrópica que vem a interferir nesse cenário.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Avaliar a qualidade da água de um trecho do Rio São Francisco Verdadeiro, em seis locais de amostragem na cidade de Toledo/PR, por meio das análises de variáveis físicas, químicas e microbiológicas.

1.2.2 Específicos

- Analisar as variáveis químicas, físicas e microbiológicas e verificar a aplicabilidade das mesmas na identificação de possíveis interferências naturais ou antropogênicas na bacia;
- Verificar o enquadramento das variáveis com os padrões brasileiros de qualidade ambiental (Resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de Classe II);
- Calcular o Índice de Qualidade da Água (IQA), no trecho analisado e verificar se esse índice pode ser considerado uma ferramenta adequada para avaliar a qualidade da água nesse caso.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Bacia hidrográfica

A bacia hidrográfica é uma área de captação natural da água de precipitação convergindo por escoamento para um único ponto de saída (TUCCI, 1997). A qualidade e a quantidade das águas de uma bacia hidrográfica são resultantes do somatório de uma infinidade de processos naturais como tipos de solo e relevo, a vegetação local existente, ou antrópicos como o desmatamento (FIQUEPRON et al., 2013; SOUZA et al., 2013; SINGH & MISHRA, 2014), atividades agrícolas (ZHANG et al., 2008; WILLIAMS et al., 2015), cidades, indústrias (ASTARINE-IMANI et al., 2012; BARRON et al., 2013) que exercem grande pressão sobre os recursos naturais que compõem a bacia.

O estado do Paraná possui dezesseis bacias hidrográficas. Dentre elas está a bacia hidrográfica do Paraná III, localizada na mesorregião oeste do Paraná, ao sul do Mato Grosso do Sul, que possui uma área total de 7.979,40 Km², cerca de 4% da área do estado, e uma população de 642.684 habitantes, em torno de 6% do total do estado. Conta com uma vasta biodiversidade, composta por florestas subtropicais e charcos. Os principais tributários da bacia do rio Paraná III são os rios São Francisco Verdadeiro que nasce em Cascavel, o arroio Guaçu que nasce em Toledo, o São Francisco Falso que nasce em Céu Azul e o rio Ocoí que nasce em Matelândia (SEMA, 2013).

A região da bacia hidrográfica do Paraná III, originalmente apresentava os biomas de Mata Atlântica e Cerrado, e cinco tipos de cobertura vegetal: Cerrado, Mata Atlântica, Mata de Araucária, Floresta Estacional Decídua e Floresta Estacional Semidecídua. Porém, o uso do solo na região passou por grandes transformações ao longo dos ciclos econômicos do país (agropecuária, pastagens, lavoura, parque industrial), que ocasionaram um grande desmatamento e ocupação (PNRH, 2006).

A colonização no oeste do Paraná que caracteriza a história desta região hidrográfica teve início em meados do século XX, com a exploração extrativista da erva-mate e da madeira. Nesse panorama, destaca-se a biodiversidade da região, que era marcada por uma vasta floresta, da qual hoje restam apenas vestígios em algumas fazendas (RODRIGUES & RIPPEL, 2013).

Atualmente a bacia do Paraná III apresenta usos rurais, com potencial de contaminação por escoamento superficial, além de apresentar-se como um núcleo com alto volume de agrotóxicos comercializados e usos urbanos, com baixa infraestrutura de esgotos e drenagem (SEMA, 2013).

Dentro da bacia hidrográfica do Paraná III, está a bacia do Rio São Francisco Verdadeiro, que se destaca por abranger a maior extensão territorial, contando com uma área de 2.219,1 km², compreendendo onze municípios do oeste do estado do Paraná. Sua

nascente está localizada na área urbana de Cascavel, passando por Toledo, Ouro Verde do Oeste, São Jose das Palmeiras, Marechal Candido Rondon, Entre Rios do Oeste e Pato Bragado, e deságua no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu (CIH, 2014).

Ao longo desse trajeto (152 km), o curso de água e seus tributários passam por milhares de propriedades agropecuárias, onde os produtores rurais organizaram-se em uma cadeia produtiva que vai do plantio de soja e milho à industrialização de carne suína e de aves e na produção de leite. Estas são atividades de alto impacto ambiental, pois geram efluentes que através da rede hídrica, podem degradar a qualidade da água dos rios e, conseqüentemente, do reservatório de Itaipu (CIH, 2014).

Os municípios que compõem a bacia do Rio São Francisco Verdadeiro têm um percentual bastante grande de residentes na área da bacia, o que interfere no processo de preservação. O processo de urbanização ainda se encontra em expansão: dos onze municípios que fazem parte da bacia, nove apresentam um percentual populacional rural maior que o urbano, demonstrando que a agricultura ainda é forte nesta região. Sendo assim, a estruturação do espaço, ou seja, o uso do solo de forma inadequada afeta os recursos hídricos, em especial os mananciais, que são priorizados para o abastecimento humano (CESCONETO, 2012).

1.3.2 Qualidade da água

O conceito de qualidade da água sempre tem relação com o uso que se faz dela. Por exemplo, uma água de qualidade adequada para uso industrial, navegação ou geração hidrelétrica pode não ter qualidade adequada para o abastecimento humano, a recreação ou a preservação da vida aquática (ANA, 2012).

A água possui grande importância para todas as formas de vida existentes no planeta, por estar presente em diversos processos físicos, químicos e biológicos. Porém, a sociedade humana tem explorado este recurso natural de forma não sustentável, ocasionando graves problemas relacionados à baixa qualidade dos recursos hídricos (MAGUANG et al., 2011) e também sua escassez (XU et al. 2012, PEDRO-MONZONÍS et al., 2015, ARAÚJO et al., 2015). A intensa diversificação dos usos múltiplos, a destruição de áreas alagadas, a supressão de matas ciliares, a poluição e a contaminação dos corpos hídricos pelo despejo de resíduos líquidos e sólidos “in natura” têm ocasionado intensa perda da qualidade e na disponibilidade da água (TUNDISI, 2003).

Todos os dias, milhões de toneladas de esgoto inadequadamente tratados e efluentes industriais e agrícolas são despejados nas águas do mundo. Todos os anos, lagos, rios e deltas absorvem o equivalente ao peso de toda a população humana, ou seja, o equivalente a cerca de sete bilhões de pessoas na forma de poluição (ANA, 2011). Todos

esses resíduos geram sérios transtornos tanto para os recursos hídricos quanto para a saúde humana.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a falta de tratamento e de disposição adequada de esgotos domésticos e de higiene são as maiores causas de óbitos e dos anos de vida perdidos devido aos problemas de saúde considerados mais impactantes em todo o mundo (WHO, 2002).

As características físicas, químicas e biológicas da água podem ser alteradas por atividades humanas, assim como pelos processos naturais, com ramificações específicas para a saúde humana e do ecossistema. A qualidade da água é afetada por mudanças em teores de nutrientes, sedimentos, temperatura, pH, metais pesados, toxinas não metálicas, componentes orgânicos persistentes e agrotóxicos, fatores biológicos, entre muitos outros (UNEP/GEMS, 2008).

As fontes que levam à degradação da qualidade da água podem ser classificadas em pontuais, caracterizadas pelos efluentes domésticos e industriais, e em difusas, caracterizadas por resíduos provenientes da agricultura (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros) e escoamento superficial (urbano e rural) (CETESB, 2009).

No Brasil, a gestão de recursos hídricos esteve por um longo tempo reduzido à avaliação quantitativa das reservas hídricas, especialmente para fins de produção de energia, resultado do modelo de gestão centralizado em vigor, basicamente voltado às necessidades de planejamento estratégico do setor de hidroeletricidade (MUÑOZ, 2000).

Portanto, os setores usuários de recursos hídricos mais dependentes da qualidade de água, incluindo-se o setor de saneamento, ficaram praticamente ausentes do processo decisório sobre o aproveitamento hídrico no nível sistêmico das bacias hidrográficas, realizando ou projetando seus investimentos de forma pontual e desarticulada (LIBÂNIO et al., 2005).

Porém, esse quadro começou se alterar a partir das reformas políticas transcorridas ao longo do processo de redemocratização do país, as quais revigoraram a participação da sociedade civil organizada. Especificamente para o setor hídrico, estas transformações produziram importantes efeitos, surgindo, em alguns estados, experiências de gestão de água inovadoras, como, por exemplo, as leis estaduais de recursos hídricos, editadas a partir do início da década de 1990 e, posteriormente, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei 9.433/97, ao incorporarem o princípio do aproveitamento múltiplo e integrado dos recursos hídricos, afirmaram a opção brasileira por um modelo de gestão de águas que contemplasse simultaneamente aspectos quantitativos e qualitativos (LIBÂNIO et al., 2005).

Desta forma, o monitoramento e a avaliação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas são fatores primordiais para a adequada gestão dos recursos hídricos, pois permitem a caracterização e a análise de tendências em bacias hidrográficas, sendo

essenciais para várias atividades, tais como planejamento, outorga, cobrança, enquadramento dos cursos de água (ANA, 2009).

Nesse contexto, a investigação da qualidade da água é vista como instrumento de proteção ambiental que vem, cada vez mais, ganhando notoriedade e se desenvolvendo quanto às técnicas empregadas para sua elaboração. Assim, a análise da qualidade da água coloca-se como instrumento subsidiário à tomada de decisões, principalmente com o gerenciamento do uso e da ocupação do solo e da água superficial, do ambiente como um todo (SANTOS et al., 2014).

De acordo com Tundisi et al. (2002), é necessário entender os processos ambientais, para que se avance no conhecimento dos ecossistemas e para que se possa atuar corretamente sobre as causas das alterações encontradas. Isso somente é possível quando se dispõe de um conjunto de informações confiáveis obtidas a partir de observações sobre o que está ocorrendo no meio. Portanto, é assim que os sistemas de monitoramento de qualidade de água devem ser entendidos e planejados.

1.3.3 Influência do uso e ocupação do solo sobre a qualidade da água da bacia hidrográfica

A bacia hidrográfica se apresenta como um sistema dinâmico, submetido à contínua ação estabilizadora de múltiplas forças físicas e bióticas instaladas e ao ajustamento às novas condições estabelecidas. Quando exposta à ação antrópica, a capacidade de ajustamento dinâmico da bacia é perturbada e à medida que o seu desenvolvimento econômico e social vai acontecendo, ela gradualmente se distancia da sustentabilidade na razão direta da intensidade, continuidade e extensão da atividade instalada (MARANHÃO, 2007). Dessa forma, as ações de caráter natural ou realizadas pelo homem nos ambientes naturais provocam modificações na qualidade e na quantidade dos recursos hídricos (PEIXOTO & NASCIMENTO, 2007).

De acordo com Von Sperling (1996), a qualidade da água é resultante de fenômenos naturais, em que mesmo com a bacia hidrográfica preservada nas suas condições naturais, a qualidade das águas subterrâneas é afetada pelo escoamento superficial e pela infiltração no solo, resultante da precipitação atmosférica e da atuação do homem, seja na geração de despejos domésticos ou industriais, gerando poluição pontual, seja de uma forma dispersa, como na aplicação de defensivos agrícolas no solo, irrigação, gerando poluição difusa. Ambos os casos contribuem na introdução de compostos na água, afetando a sua qualidade.

Portanto, a forma como o homem usa e ocupa o solo tem implicação direta na qualidade da água. Dependendo do tipo de ação antrópica realizada, diferentes efeitos sobre os corpos de água podem ocorrer. Estas atividades podem ser basicamente

classificadas em agrícolas, industriais e de ocupação urbana. Cada atividade apresenta características distintas, que resultam em impactos de maneiras diferenciadas nos recursos naturais (PRADO & NOVO, 2005).

De acordo com Cesconeto (2012), na bacia hidrográfica as relações entre o clima, o solo, os organismos e as atividades humanas são facilmente visualizadas e passíveis de serem estudadas. O solo é um dos elementos mais importantes, pois é devido à sua distribuição na bacia e a sua grande interação com os recursos hídricos que as atividades humanas são regidas e os efeitos dos usos inadequados dos solos podem ser percebidos através do carreamento de partículas na estação chuvosa. A água que não infiltra, pela redução da cobertura vegetal, ganha energia ao se concentrar, provocando erosão.

Portanto, a qualidade da água de um rio pode variar de acordo com diversos fatores incluindo o clima da região, o relevo e as atividades antrópicas (BARBOSA et al., 2014).

Segundo o Instituto Paranaense de Desenvolvimento (IPARDES), a cobertura vegetal, da bacia do Paraná III encontra-se em estado crítico, devido ao intenso uso agrícola, e aos altos índices de desmatamento, convergindo na ausência de cobertura vegetal nativa. Originalmente, a bacia contava com uma cobertura vegetal de 877.883,21 ha e, no ano de 2008 esta área tinha reduzido para 43.007,99 ha, ou seja, 4,9% da área original, evidenciando que medidas urgentes de recuperação da vegetação precisam ser tomadas (IPARDES, 2010).

Desta forma, fica claro que a ação humana pode causar pequenas ou grandes alterações nos corpos de água, dependendo da atividade. Em geral, a presença de industrialização acarreta as maiores cargas de poluentes para o ambiente lótico, mas a simples presença da urbanização e as atividades agrícolas são também importantes geradores de poluição (BECHINI & CASTOLDI, 2009).

A importância da análise do uso e da ocupação do solo em estudos de caracterização ambiental justifica-se principalmente pela necessidade da identificação de fontes ou potenciais fontes de alterações do ambiente, advindas das atividades humanas (SANTOS et al., 2014). Nesse contexto, muitos estudos vêm sendo realizados no Brasil e em outros países.

Um estudo realizado na bacia do rio Paracatu, importante afluente do Rio São Francisco, localizado predominantemente no noroeste do estado de Minas Gerais, avaliou o uso e ocupação do solo, utilizando dados de monitoramento da qualidade da água em 27 estações no período de 2000 a 2013, e pode constatar que das 31 variáveis analisadas, 9 variáveis apresentaram-se acima dos limites legais em todas ou quase todas as estações de monitoramento, sendo eles: chumbo total, coliformes termotolerantes, cor verdadeira, ferro dissolvido, fósforo total, manganês total, óleos e graxas, sólidos em suspensão e turbidez, demonstrando, assim, que a qualidade das águas superficiais da bacia do rio Paracatu foi

afetada principalmente por esgoto doméstico, atividades minerárias e indústrias químicas (BARBOSA et al., 2014),

A bacia do Rio Purus, localizada na Amazônia Brasileira Ocidental, foi avaliada por meio da caracterização da qualidade da água durante os períodos de seca, enchente e cheia, relacionando com as taxas de desmatamento ocorridas em um período de nove anos. Os resultados evidenciaram que os períodos sazonais influenciaram de forma diferenciada algumas variáveis limnológicas como quantidade de sedimento e matéria orgânica, enquanto o pH esteve mais relacionado com o desmatamento total acumulado na bacia, concluindo, assim, que os efeitos do desmatamento sobre a qualidade da água na bacia do Purus estão relacionados mais com a área total desmatada do que com as taxas anuais, e os efeitos começam ser visíveis quando certo nível de desmatamento é atingido. Desta forma, mesmo com o bom estado de conservação da bacia os impactos sobre a qualidade da água ficaram evidentes especialmente no entorno das áreas urbanas e em escala local (RÍOS-VILLAMIZAR et al., 2011).

Os efeitos antrópicos e suas implicações foram estudados na bacia hidrográfica do rio Carapá, em Colíder, no Mato Grosso, onde a pecuária extensiva é a principal matriz econômica do município, sendo esta atividade considerada muito degradante, pois o pisoteio dos animais, além de compactar o solo, levou os recursos hídricos a exaustão, uma vez que as áreas de preservação permanente foram ocupadas por pastagem. O modelo de produção empregado nesta região é o de sobrevivência sem preocupação com a preservação ambiental, em que as áreas de pastagem degradadas dão lugar ao cultivo de grãos, e as poucas árvores que ainda existiam no local estão sumindo em ritmo acelerado, fazendo com que os recursos hídricos fiquem expostos a diferentes tipos de agentes de degradação (NOBRE et al., 2013).

Um estudo realizado no sul da China, por meio de uma avaliação dos efeitos da poluição pontual e difusa na qualidade da água da bacia do rio Dongjiang, que tem como principais usos do solo agricultura, floresta, pastagem e área urbana. A avaliação utilizou um método integrando cálculo do IQA e modelagem de bacias hidrográficas, para dados de nove anos, nas estações seca e chuvosa, e os resultados mostraram que o IQA na montante foi melhor que na jusante, apesar de apresentar valores altos de amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$), e que a estação de seca foi o período crítico para a poluição pontual ($\text{NH}_4\text{-N}$ e Fósforo mineral), devido à provável redução na vazão, e a estação chuvosa para a poluição difusa ($\text{NO}_3\text{-N}$) devido às práticas agrícolas (WU & CHEN, 2013)

A parte sul da Província de Quebec no Canadá foi avaliada por meio de um estudo de 19 bacias hidrográficas em uma região de extrema atividade agrícola. Nesse estudo, houve uma tentativa de definir e aplicar uma metodologia de modelagem para avaliar os impactos causados na qualidade da água pelas mudanças climáticas e o uso do solo, através da determinação das variáveis turbidez e coliformes fecais. Os resultados

mostraram que as práticas de uso do solo aparentemente tiveram impacto predominante na qualidade da água (DELPLA & RODRIGUEZ, 2014).

1.3.4 Padrões brasileiros (Resolução CONAMA) e enquadramento dos corpos de água

Atualmente o gerenciamento integrado dos recursos hídricos tem sido motivo de preocupação mundial, despertando interesse em vários países. Nesse sentido, viabilizar a utilização da água para as atividades humanas associadas à manutenção dos serviços ambientais e da biodiversidade dos ecossistemas aquáticos representa sem dúvida um passo fundamental em direção à sustentabilidade (CUNHA et al., 2013).

Na Europa existem numerosas diretivas para abastecimento de água e tratamento de águas residuais. No entanto, problemas crescentes no que diz respeito à quantidade e qualidade da água levaram ao desenvolvimento de uma abordagem integrada dos sistemas de gestão, incluindo todos os impactos relacionados com a água. A Water Framework Directive (WFD) é provavelmente a mais importante diretiva de gestão ambiental promulgada durante a última década na União Européia, tendo como objetivo alcançar um bom estado ecológico global em todos os cursos de água europeus até o ano de 2015 (ACHLEITNER et al., 2005).

De acordo com Bongartz et al. (2007), a WFD é o piloto global para estudos ambientais, pois requer a identificação de padrões e das fontes de poluição (monitoramento) para apoiar a tomada de decisão e medidas específicas para melhorar a qualidade da água do rio.

No Brasil, por quase duas décadas, o principal instrumento legal voltado para a regulação da qualidade das águas no território nacional foi a Resolução CONAMA Nº 20/1986, editada em 16 de junho de 1986 (BRASIL, 1986), que dividia as águas no território nacional em doces (salinidade < 0,05%), salobra (salinidade entre 0,05 e 3%) e salina (salinidade > 3%) e em nove classes, com os respectivos padrões de qualidade a serem mantidos nos corpos de água em função dos usos preponderantes (REIS & MENDONÇA, 2009).

Posteriormente foi revogada pela edição da CONAMA Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), que conservou a divisão das águas em função da salinidade e criou, em função de revisão dos possíveis usos dos diferentes corpos de água, duas novas classes para as águas salinas e salobras. As águas doces, no entanto, continuaram sendo divididas entre classes Especial, 1, 2, 3 e 4. Para cada classe de uso foi estabelecido um novo padrão de qualidade a ser mantido no corpo de água e desde a sua vigência a Resolução tem sido analisada pela comunidade científica, tornando-se referência inclusive para trabalhos acadêmicos (REIS & MENDONÇA, 2009).

A Resolução CONAMA N° 357/2005 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamentos de efluentes e, em seu artigo 10, estabelece que os valores máximos preconizados para os parâmetros relacionados em cada uma das classes de enquadramento deverão ser obedecidos nas condições de vazão de referência (BRASIL, 2005). A parte dos padrões de lançamentos de efluentes desta Resolução foi revogada pela edição da CONAMA N° 430/2011 (BRASIL, 2011).

A Resolução CONAMA N° 357/2005, em seu item XX, define enquadramento como estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo (BRASIL, 2005). Desta forma, o conceito de enquadramento não é um diagnóstico da situação atual do corpo de água, em termos de qualidade da água, mas primeiramente a definição de quais os usos preponderantes pretendidos (a curto, médio e longo prazo) e qual as metas a serem alcançadas (intermediária e final), estabelecidas ao longo do tempo e constantemente monitoradas e reavaliadas (POLETTO et al., 2014).

1.3.5 Índice de Qualidade de Água (IQA)

Os rios são sistemas complexos caracterizados como escoadouros naturais das áreas de drenagens adjacentes, que em princípio formam as bacias hídricas. A complexidade desses sistemas lóticos deve-se ao uso da terra, geologia, tamanho e formas das bacias de drenagem, além das condições climáticas locais. O uso de indicadores de qualidade de água consiste no emprego de variáveis que se correlacionam com as alterações ocorridas na microbacia, sejam estas de origens antrópicas ou naturais (TOLEDO & NICOLELLA, 2002).

De acordo com Pineda & Schäfer (1987), tanto para uma interpretação ecológica da qualidade das águas superficiais, quanto para estabelecer um sistema de monitoramento, é necessário a utilização de métodos simples e que dêem informações objetivas e interpretáveis, partindo para critérios próprios que considerem as características peculiares dos recursos hídricos. Isso ocorre porque, ao contrário da quantidade de água, que pode ser expressa em termos precisos, a qualidade da água é um atributo multiparâmetro (TERRADO et al., 2010).

Dessa maneira, os índices e indicadores ambientais nasceram como resultado da crescente preocupação social com os aspectos ambientais do desenvolvimento, processo que requer um número elevado de informações em graus de complexidade cada vez maiores. Por outro lado, os indicadores tornaram-se fundamentais no processo decisório das políticas públicas e no acompanhamento de seus efeitos. Esta dupla vertente

apresenta-se como um desafio permanente de gerar indicadores e índices que tratem um número cada vez maior de informações, de forma sistemática e acessível, para os tomadores de decisão (CETESB, 2014).

Logo, o uso de índices de qualidade de água é uma tentativa que todo programa de monitoramento de águas superficiais prevê como forma de acompanhar, através de informações resumidas, a possível deterioração dos recursos hídricos ao longo da bacia hidrográfica ou ao longo do tempo (TOLEDO & NICOLELLA, 2002).

Portanto, trata-se de uma ferramenta comum para a avaliação quantitativa da qualidade da água, convertendo dados de concentrações poluentes em valores de sub-índices e, em seguida, em um único número, tendo como vantagem a síntese e a capacidade de comunicação intuitiva, fornecendo um resumo de todo o ambiente aquático através da integração de informação de vários indicadores que refletem os objetivos de gestão e as características ambientais da área de investigação (DOBBIE & DAIL, 2013), agregando informações sobre os parâmetros de qualidade da água em momentos e lugares diferentes, traduzindo a informação em um único resultado que representa o período de tempo e a unidade espacial avaliada (TERRADO et al., 2010).

O conceito de um índice de qualidade de água (IQA) na sua forma rudimentar foi introduzido pela primeira vez na Alemanha em 1848; desde então, uma vasta gama de índices de qualidade de água (IQAs) foram desenvolvidos e aplicados para classificar a qualidade da água em diferentes regiões (TERRADO, 2010).

No Brasil, o principal índice utilizado foi criado em 1970, nos Estados Unidos, pela National Sanitation Foundation, adaptado e desenvolvido pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), que começou utilizá-lo a partir de 1975. Nas décadas seguintes, esse índice foi adotado por outros estados brasileiros (ANA, 2012).

Esse índice incorpora nove variáveis (pH, oxigênio dissolvido (% saturação), temperatura, turbidez, resíduo total, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio total, fósforo total e coliformes fecais) consideradas relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a sua utilização para abastecimento público (CETESB, 2014).

Dessa forma, as variáveis utilizadas no cálculo do IQA são em sua maioria indicadores de contaminação causada pelo lançamento de esgotos domésticos. Assim, a avaliação da qualidade da água obtida pelo IQA apresenta limitações, já que este índice não analisa vários parâmetros importantes para o abastecimento público, tais como substâncias tóxicas (ex: metais pesados, pesticidas, compostos orgânicos), protozoários patogênicos e substâncias que interferem nas propriedades organolépticas da água (ANA, 2012).

Segundo Silva & Jardim (2006), uma dificuldade na elaboração de um índice de qualidade das águas é sintetizar em um único número (que pode estar relacionado a um estado da qualidade: ótima, boa, regular, ruim e péssima) uma realidade complexa, em que

inúmeras variáveis ambientais têm influência. Soma-se a isso o fato que a qualidade da água é uma função direta de seu uso proposto. Portanto, uma definição clara dos objetivos que se desejam alcançar com este índice de qualidade se faz necessária, pois entre os usos da água estão a irrigação, a recreação, o industrial, o abastecimento público, a manutenção da vida aquática, etc.

Para Yan et al. (2015), os métodos de cálculo de IQA atuais são frequentemente restringidos por duas falhas na avaliação dinâmica: (1) A importância de um poluente frequentemente varia com o tempo; no entanto, esta variação não pode ser determinada com um peso estacionário; (2) As séries temporais de amostragem deve ser idênticas para cada indicador e sem a ocorrência de dados faltantes, caso o contrário o cálculo do IQA será inválido. Por vezes, os investigadores resolvem o problema de falta de dados por interpolação linear ou descrevendo os indicadores restantes sem gerar o índice abrangente; no entanto, o método anterior pode não refletir a tendência não linear e com este último método não é possível avaliar quantitativamente todo o ambiente aquático.

Assim, o índice de qualidade da água tem como principal desvantagem a perda de informação das variáveis individuais, assim como a análise da interação entre elas; logo, o índice, apesar de fornecer uma avaliação integrada, jamais substituirá uma avaliação detalhada da qualidade das águas de uma determinada bacia hidrográfica (CETESB, 2014).

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 Área de estudo

O objeto de análise do presente estudo foi um trecho do rio São Francisco Verdadeiro que percorre aproximadamente 20 km, da entrada no perímetro urbano até a saída, onde foram determinados seis locais de amostragem: P1 (Clube de Caça e Pesca), P2 (Pastagem), P3 (Próximo à estrada rural), P4 (Área de camping), P5 (Próximo à rodovia – PR 182) e P6 (Próximo à foz do rio Toledo) (Figura 1). O posicionamento geográfico desses locais pode ser observado na Tabela 1.

Para definir os pontos de coleta de água foram definidos critérios como: proximidade de áreas urbanas e áreas rurais.

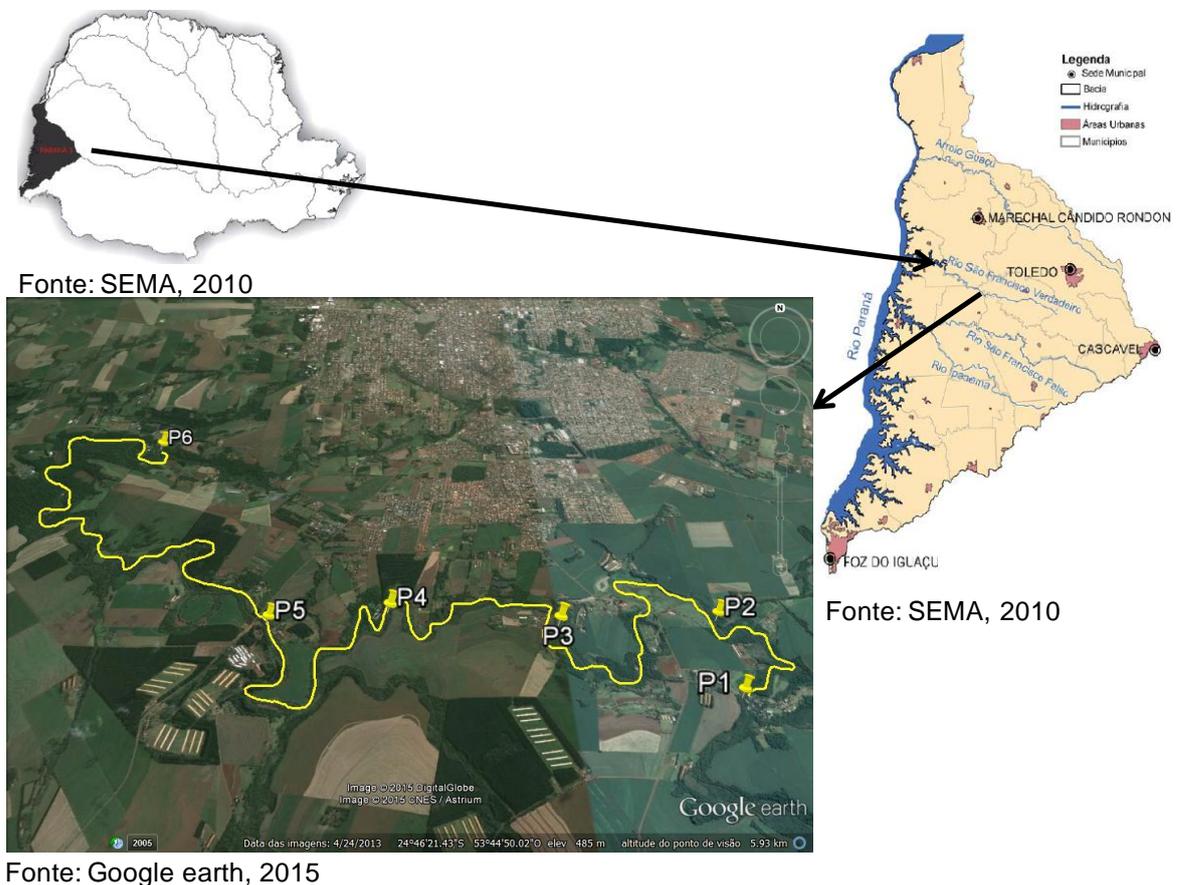


Figura 1 Locais de amostragem situados no rio São Francisco na cidade de Toledo/PR.

Tabela 1 Georreferenciamento dos locais de amostragem do rio São Francisco Verdadeiro, Toledo, Paraná, no período de abril de 2013 a abril de 2014

Locais de coleta	Coordenadas geográficas
P1	24°47'12,1" S e 53°43'02,4" W
P2	24°46'42,5" S e 53°43'02,5" W
P3	24°46'44" S e 53°43'58,5" W
P4	24°46'38,6" S e 53°44'59,8" W
P5	24°46'41,8" S e 53°45'43,1" W
P6	24°45'11,6" S e 53°46'46,7" W

O Local P1, no Clube de Caça e Pesca, utilizado para lazer e recreação, é caracterizado por área marginal composta por árvores de grande porte e arbustos em uma das margens, enquanto a outra margem é caracterizada por árvores esparsas e gramíneas (Figura 2).



Figura 2 Local de amostragem P1.

Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P2, situado em uma área de pastagem, é caracterizado por área marginal composta por árvores e arbustos em uma das margens, enquanto a outra margem é caracterizada pela falta de vegetação e o pisoteio de animais (Figura 3).

O Local P3, situado a aproximadamente 30 metros de uma ponte em uma estrada rural, é caracterizado por área marginal composta por uma estreita faixa de vegetação formada por árvores e arbustos, áreas mecanizadas para a agricultura nas duas margens, além de atividade de piscicultura e suinocultura realizadas em propriedades próximas ao rio (Figura 4).

O Local P4, próximo a uma área de camping, é caracterizado por área marginal composta por uma faixa relativamente estreita de árvores de grande porte e arbustos, áreas de agricultura e áreas urbanizadas (Figura 5).



Figura 3 Local de amostragem P2.

Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P5, próximo à rodovia Egon Pudell (PR 585), saída para o município de São Pedro do Iguaçu, é caracterizado por uma área marginal composta por árvores e arbustos esparsos, áreas de agricultura, granjas de aviário e propriedades rurais (Figura 6).



Figura 4 Local de amostragem P3.

Fonte: Google Earth, 2015.



Figura 5 Local de amostragem P4.

Fonte: Google earth, 2015.



Figura 6 Local de amostragem P5.

Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P6, situado próximo à Pedreira Municipal da cidade de Toledo e à foz do rio Toledo que deságua no rio São Francisco Verdadeiro, é caracterizado por uma área marginal composta por árvores, arbustos e extensões de áreas mecanizadas para a agricultura em umas das margens, enquanto a outra margem fica próxima à rodovia Dr. Ivo Rocha (PR 317) e a um núcleo de empresas (Figura 7).



Figura 7 Local de amostragem P6.

Fonte: Google Earth, 2015.

1.4.2 Coleta e análise das amostras

As coletas e preservações das amostras foram feitas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2012).

Nesse trabalho, foram analisados dados de 31 variáveis de qualidade da água em 6 locais de amostragem em um trecho do rio São Francisco Verdadeiro localizado na cidade de Toledo/PR. As coletas das amostras de água para análise das variáveis físicas, químicas e microbiológicas foram realizadas quinzenalmente durante um ano (abril de 2013 a abril de 2014). As amostragens quinzenais partiram do pressuposto que quanto maior o número de

amostras investigadas, melhor será o conhecimento da variabilidade e, conseqüentemente, da estimativa do impacto ambiental (ANA, 2012).

O enquadramento nos limites legais das variáveis analisadas foram realizados levando em consideração os padrões brasileiros de qualidade ambiental (Resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II) (BRASIL, 2005) (Tabela 2).

1.4.3 Dados pluviométricos

Os dados mensais de precipitação durante o período de estudo, na cidade de Toledo, foram adquiridos do banco de dados do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR).

Tabela 2 Limites preconizados pela Resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II

Variáveis	CONAMA Nº 357/2005 (Classe II)
Alcalinidade	Nm
Nitrogênio amoniacal	≤ 3,7 mg/L (pH≤7,5)
Cádmio	≤0,001 mg/L
Cálcio	Nm
Chumbo	≤0,01 mg/L
Cloretos	≤250 mg/L
Cobre	≤0,009 mg/L
Coliformes Fecais (<i>Escherichia-coli</i>)	<1.000 NMP/100mL
Coliformes Totais	Nm
Condutividade Elétrica	Nm
Cromo	≤0,05 mg/L
DBO	≤5 mg/L
DQO	Nm
Dureza	Nm
Ferro	≤0,3 mg/L
Magnésio	Nm
Manganês	≤0,1 mg/L
Níquel	≤0,025 mg/L
Nitrato	≤10,0 mg/L
Nitrito	≤1,0 mg/L
Nitrogênio Total	Nm
Ortofosfato	Nm
Oxigênio Dissolvido	>5 mg/L
pH	6,0-9,0
Potássio	Nm
Sódio	Nm
Sólidos Totais	<500,00 mg/L
Temperatura da Água	Nm
Transparência	Nm
Turbidez	≤100 NTU
Zinco	≤0,18 mg/L

Nm – não mencionado

1.4.4 Variáveis físicas, químicas e microbiológicas

Para a determinação das variáveis físicas, químicas e microbiológicas, as amostras foram coletadas na superfície. Algumas variáveis foram determinadas no local, enquanto as variáveis do balanço mineral, matéria orgânica, nutrientes e microbiológicas foram realizadas no laboratório de Limnologia Aplicada da UNIOESTE *campus* de Toledo e os elementos traço no laboratório de Saneamento Ambiental da UNIOESTE *campus* de Cascavel.

- Variáveis determinadas no local: Temperatura da água e oxigênio dissolvido (Oxímetro ISY, modelo 550A), pH (pHmetro Digimed, modelo DM-2P) e transparência da água (Disco de Secchi);
- Balanço mineral: Alcalinidade, pelo método titulométrico de Gran (CARMOUZE, 1994), condutividade elétrica (Condutímetro Digimed, modelo DM-3P), turbidez (Turbidímetro Quimis, modelo AP2000), dureza (CARMOUZE, 1994), composição iônica (cálcio, magnésio, cloretos, sódio e potássio) (APHA, 2005) e sólidos totais (APHA, 2005);
- Matéria orgânica: Demanda Química de Oxigênio – DQO (APHA, 2005) e Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO (APHA, 2005);
- Nutrientes: Formas nitrogenadas – Nitrogênio Orgânico (APHA, 2005), nitrogênio amoniacal (KOROLEFF et al., 1976), nitrato (MACKERETH et al., 1978), nitrito (STRICKLAND & PARSON, 1972). Formas fosfatadas – Fósforo total (APHA, 2005) e ortofosfato (MACKERETH et al., 1978);
- Elementos traço (Metais pesados): Chumbo, níquel, cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês e zinco (APHA, 2005);
- Microbiológicas: Coliformes Totais e coliformes fecais (*Escherichia-coli*) (APHA, 2005).

1.4.5 Índice de Qualidade de Água – IQA

Após a determinação dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, foi determinado o índice de qualidade da água (IQA), através da seguinte fórmula (CETESB, 2014):

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{W_i}$$

Sendo:

IQA = Índice de qualidade da água;

q_i = qualidade do i -ésimo parâmetro (obtido nas curvas);

W_i = peso relativo do i -ésimo parâmetro (Tabela 3).

Onde os valores de q_i , foram obtidos nas curvas médias de variação da qualidade da água (Figura 8).

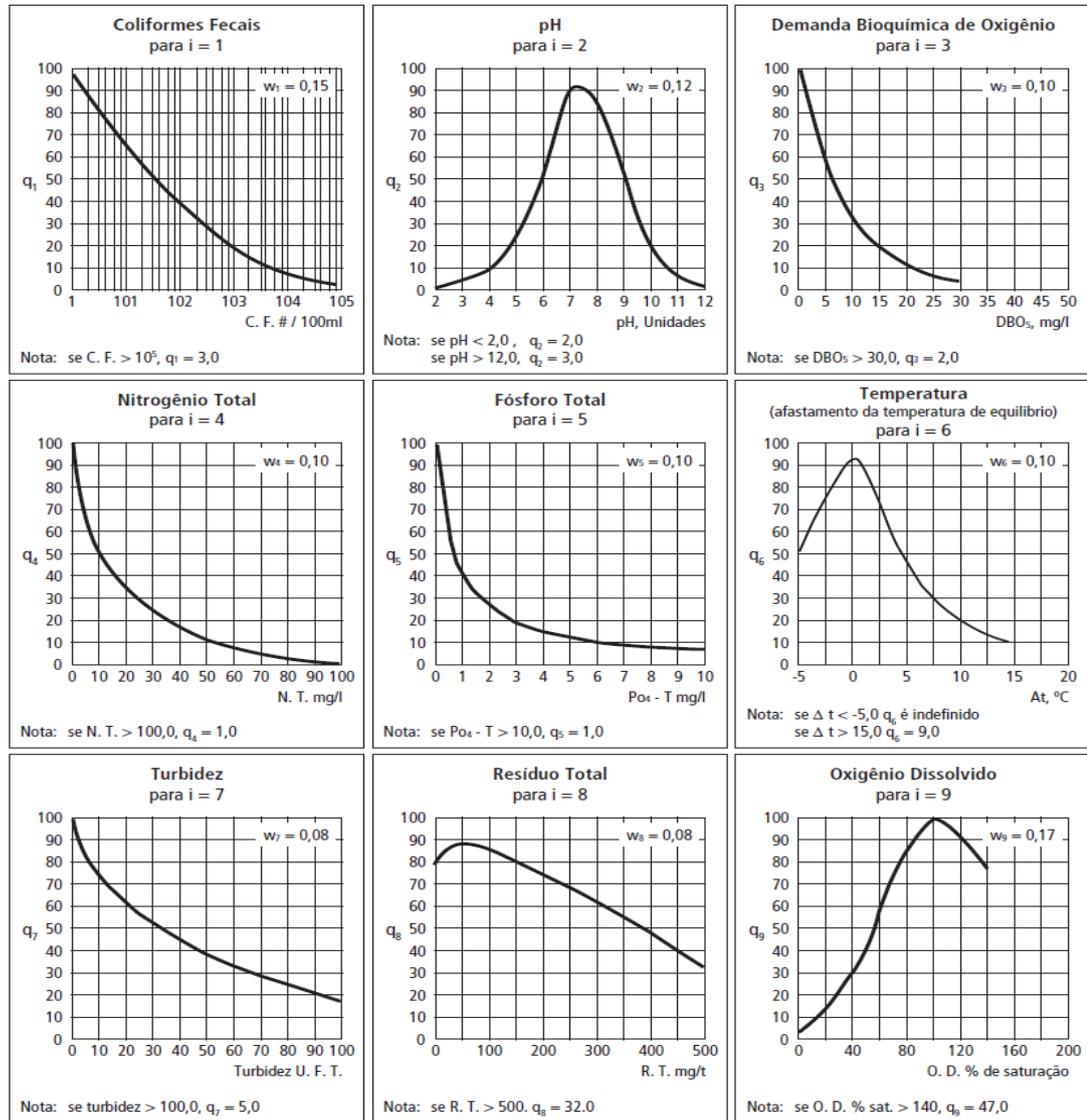


Figura 8 Curvas médias de variação da qualidade das águas.
 Fonte: CETESB, 2014

Os valores de W_i , foram obtidos na tabela de pesos para as diferentes variáveis de qualidade de água, utilizadas no cálculo do IQA (Tabela 3).

Tabela 3 Pesos dos diferentes parâmetros utilizados no cálculo do índice de qualidade da água

Variáveis	Pesos (W_i)
Demanda Bioquímica de Oxigênio	0,10
Oxigênio Dissolvido	0,17

Variáveis	Pesos (W_i)
Coliformes Fecais	0,15
Nitrogênio Total	0,10
pH	0,12
Varição da Temperatura	0,10
Resíduo Total	0,08
Fósforo Total	0,10
Turbidez	0,08

Fonte: PARANÁ, 1997

A qualidade da água foi classificada em Ótima, Boa, Regular, Ruim e Péssima (CETESB, 2014), conforme o valor de IQA constante na Tabela 3.

Tabela 4 Classificação da água de acordo com os valores de IQA

IQA	Classificação
$79 < IQA \leq 100$	Ótima
$51 < IQA \leq 79$	Boa
$36 < IQA \leq 51$	Regular
$19 < IQA \leq 36$	Ruim
$IQA \leq 19$	Péssima

Fonte: CETESB, 2014

1.4.6 Tratamento e análise estatística dos dados

Para comparar os resultados observados com os limites preconizados na resolução CONAMA Nº 357/2005, foi utilizado o teste t para uma amostra.

1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.5.1 Dados pluviométricos

No período avaliado os volumes de precipitação variaram de 10,2 a 330,4 mm, com os menores valores acumulados no inverno (168,6 mm) e os maiores no outono (612,4 mm) e no verão (691,0 mm) (Figura 9). Com relação à precipitação nas últimas 48 horas que antecederam as coletas, foram registradas nas coletas 2 e 4, sendo que na coleta 4 houve transbordamento do rio nos locais P1, P5 e P6, nas coletas 9, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 23, nas coletas 22 e 23 houve novamente transbordamento do rio nos mesmos locais.

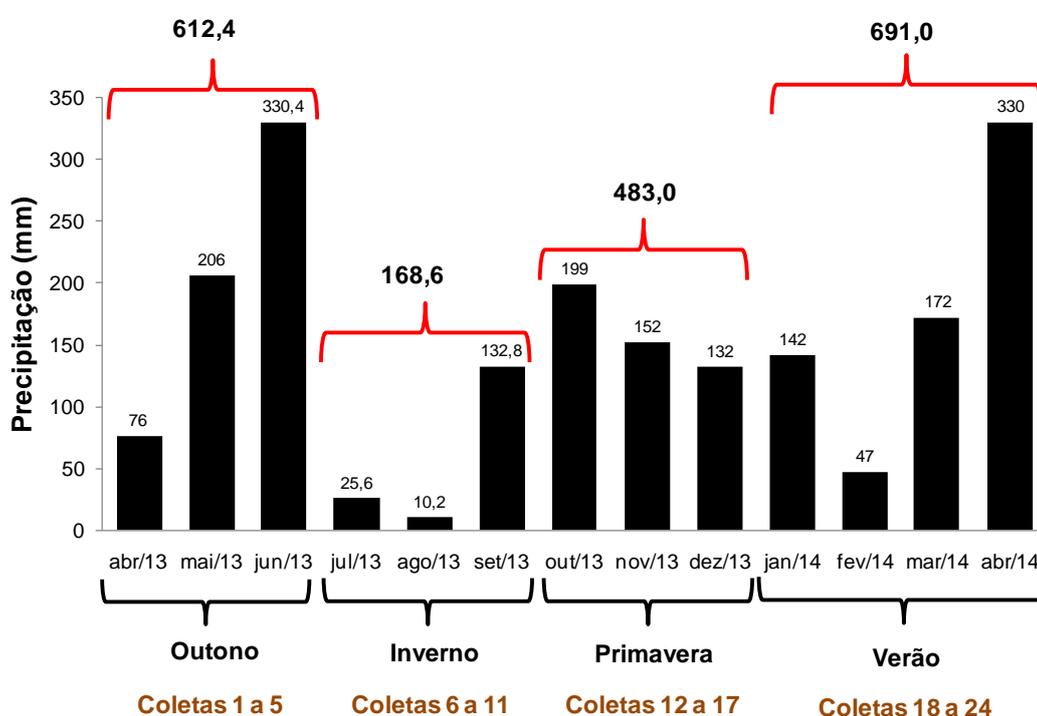


Figura 9 Precipitação acumulada mensal, de abril de 2013 a abril de 2014, na cidade de Toledo/PR.

Fonte: SIMEPAR.

1.5.2 Variáveis medidas no local

Das variáveis medidas no local, a temperatura no período avaliado, apresentou valores oscilando entre 14,5 e 24,5 °C, com valores diferindo significativamente em escala temporal ($F=6,03$, $p<0,05$) e sem variação significativa para a escala espacial ($F=2,04$, $p>0,05$) (Figura 10a).

O oxigênio dissolvido apresentou concentrações variando entre 3,10 e 9,25 mg/L. Para a variação temporal as concentrações diferiram significativamente ($F=2,27$, $p<0,05$), enquanto espacialmente não foi observada variação significativa ($F=0,87$, $p>0,05$) (Figura

10b). A resolução CONAMA Nº 357/2005 preconiza que as concentrações para esta variável não sejam inferiores a 5 mg/L para águas de classe II. Sendo assim, valores abaixo dos limites estabelecidos pela resolução foram registrados nos locais P3, P5 e P6.

Nesse estudo as maiores concentrações de oxigênio foram registradas nas coletas 1 a 5 (outono), período chuvoso, o que pode ter sido consequência do aumento da turbulência na água, o que gera maior troca de oxigênio ar-água (BLUME et al. 2010).

Resultados semelhantes foram observados nos trabalhos de Oliveira et al. (2008), ao avaliarem a qualidade da água de riachos da bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro, Ríos-Villamizar et al. (2011), ao caracterizarem as águas na bacia hidrográfica do rio Purus na Amazônia e Silva et al. (2008), ao avaliarem a influência da precipitação na qualidade da água do rio Purus na Amazônia.

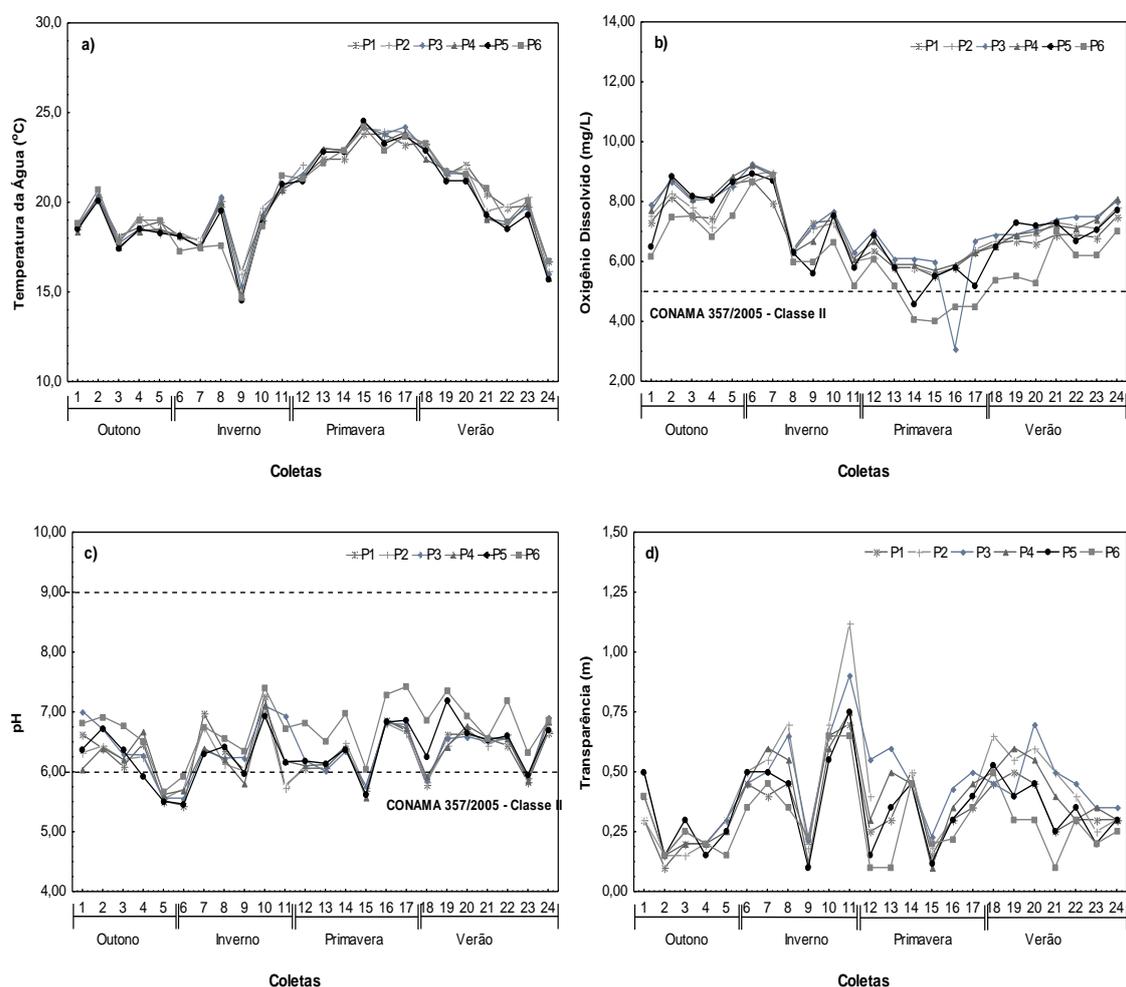


Figura 10 Distribuição espacial e temporal da temperatura da água (°C) (a), oxigênio dissolvido (mg/L) (b), pH (c), transparência (m), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

As concentrações inferiores aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II, principalmente no local P6, podem ser explicadas pela proximidade do local a foz do afluente rio Toledo, que recebe uma grande quantidade de resíduos, principalmente agropecuários e domésticos (NIEWEGLOWSKI, 2006),

desembocando no rio São Francisco Verdadeiro, além das atividades agrícolas e industriais que são desenvolvidas próximo ao local.

Resultados semelhantes foram obtidos por Nieweglowski (2006), ao avaliar os indicadores de qualidade da água no rio Toledo/PR, no período de outubro de 2003 a julho de 2005, sendo que um dos locais avaliados foi a foz do rio Toledo, no rio São Francisco Verdadeiro ($24^{\circ}45'17''S$ e $53^{\circ}46'27''W$), muito próximo ao local P1 ($24^{\circ}45'11,6''S$ e $53^{\circ}46'46,7''W$) avaliado nesse estudo, por Campanha et al. (2010), quando estudaram os rios Turvo, Preto e Grande na cidade de São Paulo, Blume et al. (2010), quando avaliaram o Rio dos Sinos no nordeste do Rio Grande do Sul.

Para o pH, os valores oscilaram entre 5,44 e 7,42. Com relação à variação temporal os valores diferiram significativamente ($F=2,32$, $p<0,05$), enquanto em escala espacial não houve variação significativa entre os locais ($F=0,13$, $p>0,05$) (Figura 10c). O pH apresentou valores abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II (6,00-9,00), em todos os locais avaliados, em períodos distintos.

Os valores levemente ácidos observados podem ser atribuídos ao escoamento superficial de áreas agrícolas e industriais, considerando que na maioria das coletas houve ocorrência de chuva nos dias anteriores. De acordo com ANA (2011), valores de pH ácidos estão relacionados muitas vezes a atividades industriais ou agrícolas, uma vez que a acidificação trata-se de um fenômeno difuso.

Com relação à transparência da água os valores oscilaram entre 0,10 e 1,12 m, no período avaliado. Com variação temporal significativa ($F=3,79$, $p<0,05$) e não apresentando variação significativa entre os locais ($F=1,07$, $p>0,05$) (Figura 10d).

Os menores valores foram encontrados nas coletas 1 a 5 (outono), e os maiores nas coletas 6 a 11 (inverno), com exceção da coleta 9 que apresentou valor baixo devido à ocorrência de chuva nos dias anteriores, podem estar associados às chuvas, abundantes no outono e menos frequentes no inverno. Resultados semelhantes foram obtidos por Pereira et al. (2010), quando avaliaram os efeitos sazonais de águas residuais para a qualidade da água do estuário do rio Caeté na Amazônia.

1.5.3 Balanço Mineral

Para as variáveis do balanço mineral, a condutividade elétrica, apresentou valores que oscilaram entre 12,56 e 224,00 $\mu S/cm$. Com relação às coletas, os valores não diferiram significativamente ($F=0,99$, $p>0,05$), enquanto para os locais os valores apresentaram variação significativa ($F=23,88$, $p<0,05$) (Figura 11a).

Nos locais analisados foi registrado um aumento da condutividade da montante para a jusante. O local P6, onde ocorreram os maiores valores de condutividade elétrica, encontra-se a jusante dos locais avaliados, em uma região próxima a áreas agrícolas. Alta

condutividade em áreas agrícolas também foram registradas em trabalhos realizados por Nieweglowski (2006), ao avaliar um local muito próximo ao local P1, Ndaruga et al. (2004), Kibichii et al. (2007), Kasangaki et al. (2008) e Minaya et al. (2013), nesse caso identificando a condutividade elétrica como um indicador de atividades antropogênicas.

De acordo com Cook et al., 2015, as descargas coletivas de íons inorgânicos contribuem para os altos valores de condutividade elétrica nas águas a jusante, fazendo com que a mesma seja considerada um indicativo de condições que afetam a saúde do ecossistema aquático, pois permite avaliar o seu grau de mineralização, podendo resultar da lixiviação de solos (com sais como carbonatos, sulfatos, cloretos, nitratos, cálcio, sódio, potássio, magnésio, entre outros), descarga de efluentes industriais, bem como de resíduos agrícolas (MENDES & OLIVEIRA, 2004).

Com relação à turbidez, os valores oscilaram entre 3,91 a 118,00 NTU. Com relação às coletas, os valores registrados variaram significativamente ($F=3,39$, $p<0,05$), enquanto para os locais não houve variação significativa ($F=0,33$, $p>0,05$) (Figura 11b). Para essa variável, a resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II preconiza que os valores seja iguais ou inferiores a 100 NTU. Sendo assim, o limite foi excedido apenas no local P6.

Resultados semelhantes foram observados por Nieweglowski (2006), ao avaliar um local muito próximo do local P1, no período de outubro de 2003 a junho de 2005.

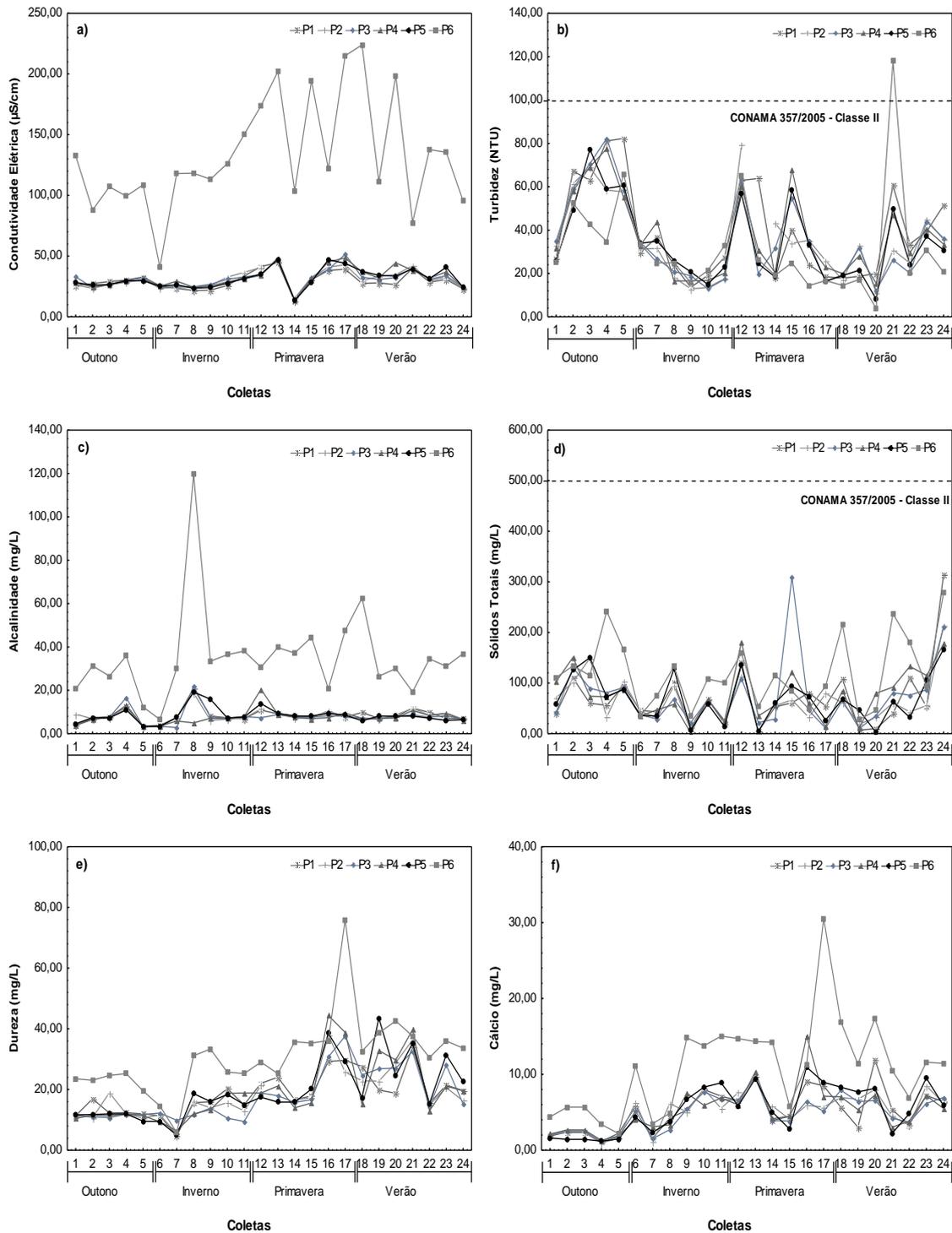


Figura 11 Distribuição espacial e temporal da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (a), turbidez (NTU) (b), alcalinidade (mg/L) (c), sólidos totais (mg/L) (d), dureza (mg/L) (e) e cálcio (mg/L) (f), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR

De acordo com Von Sperling (1996), a turbidez de uma amostra de água representa o grau de interferência com a passagem da luz através desta, conferindo uma aparência turva à mesma. O constituinte responsável pela turbidez está na forma de sólidos em

suspensão e pode ter origem natural (partículas de rocha, argila e silte e/ou algas e outros microrganismos) e antropogênica (despejos industriais e domésticos e/ou erosão).

Sendo assim, os valores mais elevados verificados no outono, primavera e verão, que coincidiram com período de chuva, provavelmente estão refletindo entradas decorrentes de escoamento superficial no rio.

Valores maiores de turbidez em período chuvoso também foram observados por Oliveira et al. (2008), ao avaliar a qualidade da água de riachos da bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro, Blume et al. (2010), quando avaliaram o rio dos Sinos no nordeste do Rio Grande do Sul, e Vasco et al. (2011), ao avaliar a qualidade da água da bacia do rio Poxim em Sergipe.

Para a alcalinidade, as concentrações variaram de 2,84 a 119,55 mg/L. Com relação à variação temporal os valores diferiram significativamente ($F=2,05$, $p<0,05$), e para a variação espacial também houve variação significativa ($F=6,63$, $p<0,05$) (Figura 11c).

De acordo com Macêdo (2005), a alcalinidade da água é representada pela presença de íons hidróxido, carbonato e bicarbonato, todos os íons causadores da alcalinidade têm característica básica e, assim, reagem quimicamente com soluções ácidas, ocorrendo reação de neutralização. Logo, amostras com $pH>9,4$ representam alcalinidade de hidróxidos e carbonatos, $8,3 < pH < 9,4$, carbonatos e bicarbonatos, e $4,4 < pH < 8,4$ apenas bicarbonatos.

Desta forma, a alcalinidade determinada em todos os locais e em todo o período é representada apenas por bicarbonatos, mostrando que nesse caso a alcalinidade na água está mais associada a fenômenos naturais que influências antropogênicas, pois os bicarbonatos se tornam disponíveis nas águas superficiais pela reação do calcário do solo com o gás carbônico da água (BAIRD, 2002).

Os sólidos totais apresentaram concentrações que variaram entre 1,00 e 314,00 mg/L. Com relação à variação temporal, houve diferença significativa entre os valores ($F=2,08$, $p<0,05$) e para a variação espacial os valores também diferiram significativamente ($F=2,87$, $p<0,05$) (Figura 11d). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que os valores sejam inferiores a 500 mg/L. Dessa forma, durante todo o período os valores não ultrapassaram os limites estabelecidos em todos os locais analisados.

As concentrações mais elevadas de sólidos foram registradas em coletas onde houve ocorrência de chuva nos dias anteriores, indicando o carreamento de sedimento para o rio por meio de escoamento superficial, principalmente no local P6.

Resultados semelhantes foram observados por Nieweglowski (2006), ao avaliar um local muito próximo do local P1, no período de outubro de 2003 a junho de 2005.

A dureza da água apresentou valores que oscilaram entre 4,79 e 75,95 mg/L. Com relação à variação temporal, os valores diferiram significativamente entre as coletas ($F=6,60$,

$p < 0,05$), e para os locais também houve diferença significativa entre os valores ($F=8,79$, $p < 0,05$) (Figura 11e).

De acordo com Macêdo (2005), água com concentração ≤ 50 mg/L CaCO_3 (mole), 50-150 mg/L CaCO_3 (moderadamente dura), 150-300 mg/L CaCO_3 (dura) e >300 mg/L CaCO_3 (muito dura). Sendo assim, em praticamente todo o período as concentrações de dureza ficaram na faixa de água mole.

Para o cálcio, as concentrações variaram de 0,96 a 30,56 mg/L. Para a variação temporal, os valores médios diferiram de maneira significativa ($F=2,21$, $p < 0,05$), e com relação à variação espacial os valores também diferiram significativamente ($F=5,36$, $p < 0,05$) (Figura 11f). Como o cálcio é um dos elementos constituintes da dureza, apresentou comportamento muito semelhante no período avaliado.

Com relação ao magnésio, as concentrações variaram de 0,40 a 17,21 mg/L, com variação significativa dos valores em escala temporal ($F=16,83$, $p < 0,05$), enquanto em escala espacial não houve variação significativa ($F=0,07$, $p > 0,05$) (Figura 12a).

O magnésio também é um dos constituintes da dureza; porém, nesse caso apresentou comportamento totalmente diferente, com variação apenas temporal, tendo as maiores concentrações registradas nas coletas 1 e 2 (outono), que podem estar associadas a uma entrada pontual, já que nas demais coletas, mesmo em período chuvoso as concentrações foram baixas.

As concentrações de cloretos variaram de 0,25 a 34,24 mg/L no período avaliado. Com relação à variação temporal os valores não diferiram significativamente ($F=1,50$, $p > 0,05$), enquanto para a variação espacial houve diferença significativa entre os valores ($F=31,25$, $p < 0,05$) (Figura 12b). A resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II preconiza para esta variável valores sejam inferiores a 250 mg/L. Sendo assim, durante todo o período as concentrações observadas estiveram dentro dos limites.

De acordo com a CETESB (2009), as águas superficiais são fontes importantes de cloretos as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 4 g de cloreto por dia, que representa cerca de 90 a 95% dos excretos humanos, fazendo com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam 15 mg/L. Outra fonte importante de elevadas concentrações de cloretos são os efluentes industriais, como os das indústrias de petróleo, farmacêuticas, curtumes, etc. O cloreto apresenta influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocarem alterações na pressão osmótica em células de microrganismos.

Sendo assim, os valores observados no local P6 podem ser indicativos de despejos sanitários ou industriais no entorno do rio São Francisco Verdadeiro ou contribuição do rio Toledo, já que o local de coleta fica logo após a área de confluência dos dois rios. Resultados muito semelhantes foram observados por Fukuzawa (2008), quando estudou a influência da litologia nas águas do rio Piranga em Minas Gerais e registrou concentrações

de cloretos de 32,51 mg/L, em um local situado logo após o encontro do rio Piranga com o rio Carmo, podendo a alta concentração de cloretos ser contribuição do rio Carmo. Kilonzo et al. (2014) também registraram concentrações elevadas de cloretos (36,00 mg/L) em um tributário do rio Mara no Quênia, com predominância de uso e ocupação do solo por atividades agrícolas.

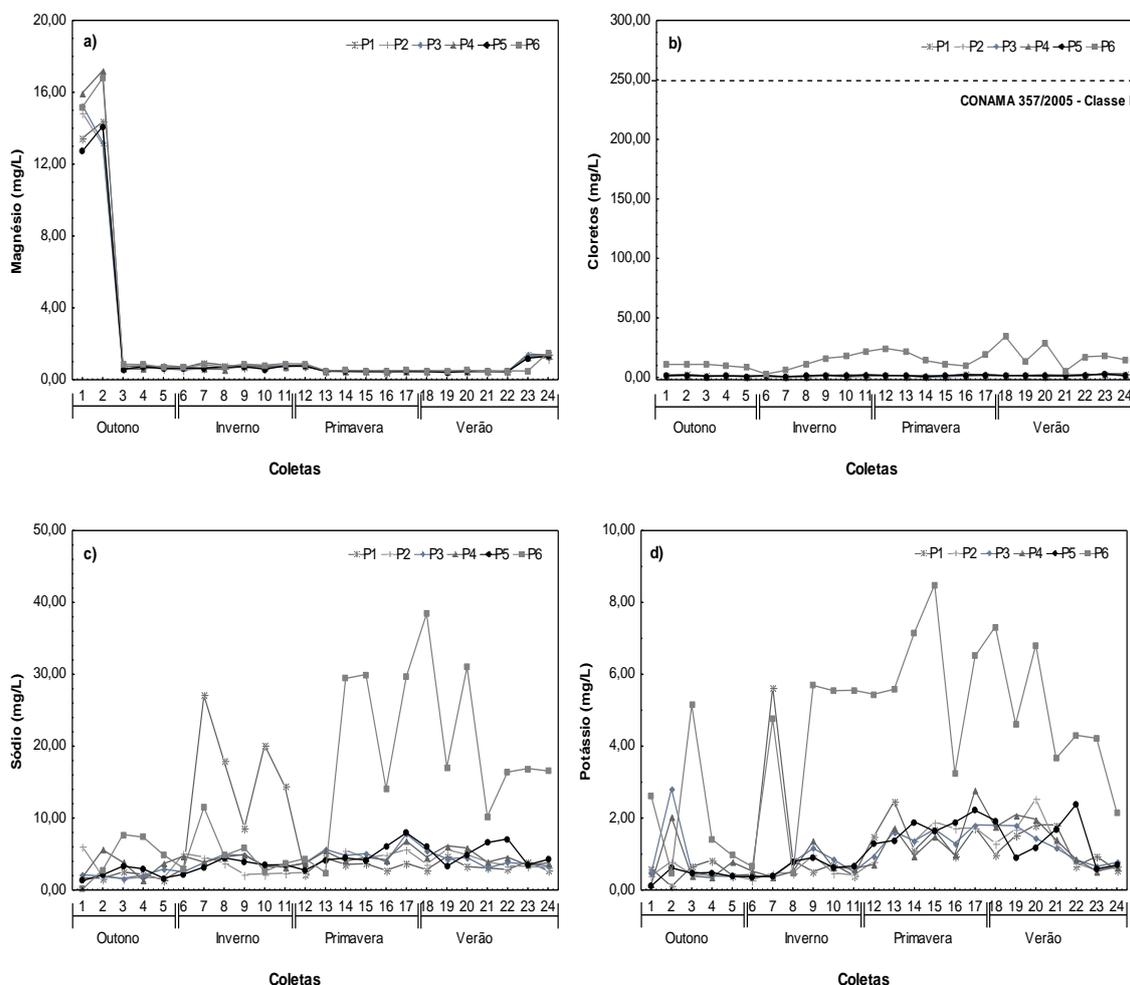


Figura 12 Distribuição espacial e temporal de magnésio (mg/L) (a), cloretos (mg/L) (b), sódio (mg/L) (c) e potássio (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

Para o sódio, no período avaliado as concentrações oscilaram de 0,13 a 38,43 mg/L. Com relação à variação temporal, os valores diferiram significativamente ($F=2,15$, $p<0,05$) e para a variação espacial também houve diferença significativa entre os valores ($F=25,72$, $p<0,05$) (Figura 12c).

O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais (EPA, 2003).

Sendo assim, as altas concentrações no local P1 (coletas 6 a 11) e no local P6 (coletas 13 a 24) podem estar relacionadas à entrada de esgotos domésticos e efluentes industriais, caracterizando a interferência das atividades antrópicas.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) recomenda concentrações máximas de 120 mg/L de sódio em águas potáveis (EPA, 2003) e a Organização Mundial da Saúde (WHO) estabelece que o limite de sódio nas águas potáveis não deve exceder 200 mg/L (WHO, 2006).

Com relação ao potássio, as concentrações variaram de 0,10 e 8,50 mg/L. Quanto à variação temporal, houve diferença significativa entre os valores ($F=1,65$, $p<0,05$), e para a variação espacial os valores também diferiram significativamente ($F=15,35$, $p<0,05$) (Figura 12d). A resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II não prevê concentrações limites para esta variável. Porém, de acordo com a CETESB (2009), as concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L.

As concentrações mais elevadas no local P6 em praticamente todo o período podem ser explicadas pelo fato deste local estar situado próximo a áreas agrícolas, podendo ter recebido esse elemento por meio de escoamento superficial, levando em consideração que nas estações em que houve os maiores valores, houve também os maiores volumes de chuva, além de possíveis despejos recebidos pelas águas do rio Toledo.

1.5.4 Matéria Orgânica

Com relação à determinação da matéria orgânica, a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), apresentou concentrações que variaram de 0,32 a 25,69 mg/L. Para a variação em escala temporal os valores não diferiram significativamente ($F=0,50$, $p>0,05$), enquanto para a variação em escala espacial houve diferença significativa ($F=3,69$, $p<0,05$) (Figura 13a). Para esta variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que os valores sejam inferiores a 5,00 mg/L. Assim, no período avaliado foram registrados valores acima dos limites em todos os locais analisados, em períodos distintos.

As concentrações mais elevadas de DBO foram registradas no local P6. Resultados semelhantes aos encontrados no local P6, também foram observados por Nieweglowski (2006), em todo o período analisado, indicando aporte de efluentes de origem orgânica e por Blume et al. (2010), quando avaliaram um local com características semelhantes, no rio dos Sinos no Rio Grande do Sul.

Com relação à Demanda Química de Oxigênio (DQO), no período avaliado as concentrações variaram de 2,13 a 67,58 mg/L. Com relação à variação espacial os valores diferiram significativamente ($F=2,57$, $p<0,05$), enquanto em escala espacial os valores não apresentaram variação significativa ($F=0,34$, $p>0,05$) (Figura 13b).

As maiores concentrações de DQO foram registradas na coleta 16 em todos os locais amostrados; porém, todos os locais apresentaram comportamento semelhante para DQO no decorrer do período estudado. Considerando que o aumento da concentração de DQO num corpo de água se deve principalmente a despejos de origem industrial ou não,

com materiais orgânicos redutores presentes na água (NIEWEGLOWSKI, 2006), é possível que esteja havendo algum despejo a montante dos locais de coletas, refletindo no comportamento observado.

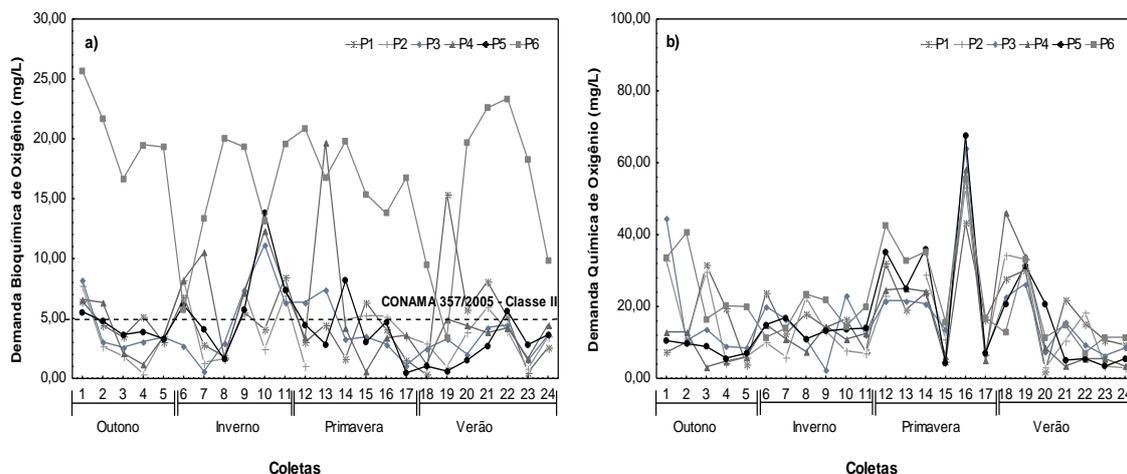


Figura 13 Distribuição espacial e temporal de demanda bioquímica de oxigênio (mg/L) (a) e demanda química de oxigênio (mg/L) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR

1.5.5 Formas Nitrogenadas

Para as formas nitrogenadas, no período avaliado as concentrações de nitrogênio total oscilaram entre 0,28 e 11,24 mg/L. Com relação à escala temporal os valores não apresentaram variação significativa ($F=1,55$, $p>0,05$), enquanto para a variação espacial os valores diferiram significativamente ($F=20,09$, $p<0,05$) (Figura 14a).

Os maiores valores de nitrogênio total foram registrados no local P6 em todo o período, o que deve ser decorrente do lançamento de efluentes industriais e domésticos e escoamento superficial de áreas agrícolas próximas ao local, considerando que os maiores valores coincidiram com períodos chuvosos. Resultados semelhantes foram observados por Tanaka et al. (2013), quando avaliaram o efeito da precipitação acumulada de 1 a 7 dias antes das coletas, sobre a concentração de nitrogênio total e nitrato e puderam constatar que houve uma forte influência da precipitação acumulada 3 dias antes da coleta, tanto para o nitrogênio total quanto para o nitrato, sugerindo que as concentrações aumentaram devido a um escoamento agrícola ou uma percolação de poluentes no solo através de precipitação, devido à alta mobilidade do nitrato solúvel.

Yang et al. (2013), ao avaliar a entrada de carbono orgânico dissolvido, nutrientes e metais na água por meio de escoamento superficial, nas águas do estuário de Santa Lucie e no rio Indian/Flórida, também observaram que o aumento nas concentrações de nitrogênio total em águas de escoamento superficial de campos agrícolas estava fortemente associado a eventos de precipitação.

Para o nitrogênio amoniacal as concentrações variaram de 0,00 a 6,07 mg/L. Com relação à variação espacial, os valores diferiram significativamente ($F=2,00$, $p<0,05$) e em escala espacial também houve variação significativa ($F=52,56$, $p<0,05$) (Figura 14b). Para esta variável, a resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores a 3,70 mg/L ($pH\leq 7,50$). Dessa forma, as concentrações se apresentaram discordantes do limite em alguns períodos no local P6.

As altas concentrações de nitrogênio amoniacal no local P6 indicam foco de poluição próximo, que podem ser caracterizados pelas águas do rio Toledo que confluem com as do rio São Francisco Verdadeiro nesse ponto, além de lançamento de esgoto, pois o valor mais alto, excedendo os limites preconizados pela legislação ocorreu no inverno, e períodos com baixos níveis de precipitação indicam uma redução na capacidade de diluição do rio. Os altos valores nas demais estações do ano no local P6 podem ter sido provenientes de escoamento superficial, devido às chuvas.

Valores próximos aos encontrados nesse estudo foram observados por Blume et al. (2010), ao avaliar a qualidade da água em um local próximo a indústrias e áreas urbanas (8,08 mg/L), e Dorigon et al. (2008), quando avaliaram a qualidade da água do rio Ditinho em Santa Catarina, localizado em uma bacia hidrográfica com uso e ocupação do solo voltado predominantemente para atividades agropecuárias (6,60 mg/L). Concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal em áreas agrícolas também foram observadas por Gonçalves et al. (2005), ao avaliarem a qualidade da água da microbacia hidrográfica do Arroio Lino no Rio Grande do Sul e Bilich (2007), ao avaliar ocupação das terras e a qualidade da água, na microbacia do ribeirão Mestre D'armas, no Distrito Federal.

Nieweglowski (2006), ao avaliar um local próximo ao local P6, registrou concentrações bem mais elevadas que as ocorridas nesse estudo para esta variável, concluindo que como o nitrogênio amoniacal representa a forma primária do nitrogênio, pode-se inferir que a contaminação é proveniente de fezes "in natura" ou de esgotos em fase de tratamento primário.

Segundo Miltner & Rankin (1998), concentrações de nitrogênio amoniacal de 0,5 a 2,5 mg/L podem ser prejudiciais para seres humanos e organismos aquáticos.

De acordo com Von Sperling (2007), o nitrogênio na forma de nitrogênio amoniacal livre é tóxico aos peixes, e dentro dos processos bioquímicos a conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito, e deste a nitrato, consome oxigênio dissolvido no meio e altera a condição da vida aquática. Sendo assim, as concentrações observadas no local P6, indica grande risco a integridade do ecossistema aquático.

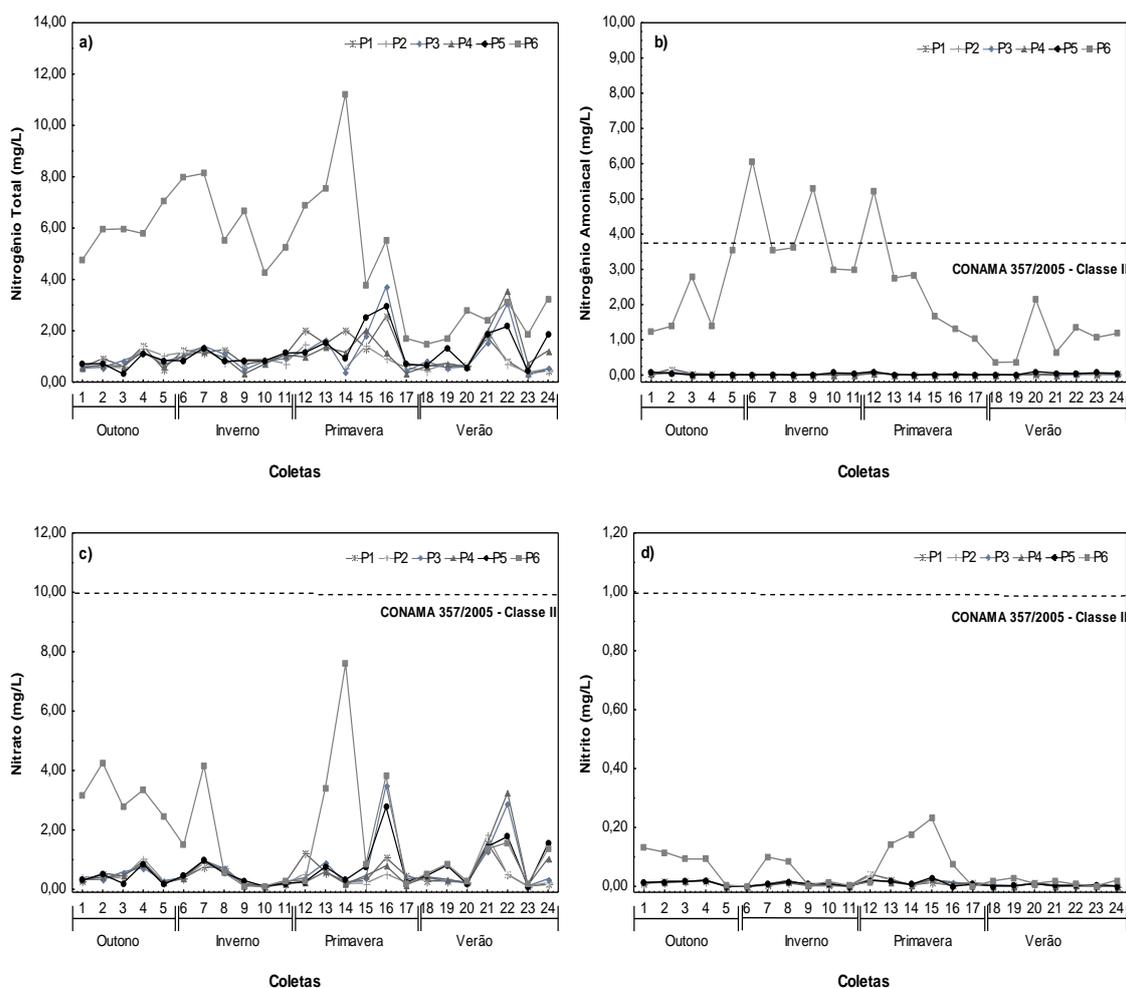


Figura 14 Distribuição espacial e temporal de nitrogênio total (mg/L) (a), nitrogênio amoniacoal (mg/L) (b), nitrato (mg/L) (c) e nitrito (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR

Com relação ao nitrato, no período estudado as concentrações variaram de 0,07 a 7,60 mg/L. Em escala temporal houve variação significativa dos valores ($F=3,64$, $p<0,05$) e em escala espacial os valores também diferiram significativamente ($F=14,80$, $p<0,05$) (Figura 14c). De acordo com a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II, as concentrações de nitrato devem ser inferiores a 10 mg/L. Assim, durante o período avaliado não houveram valores acima dos limites em nenhum dos locais.

A presença de nitrato em um recurso hídrico caracteriza uma poluição remota, em função de que o nitrogênio encontra-se no seu último estágio de oxidação (MACÊDO, 2005).

Segundo Nestler et al. (2011), a poluição de águas superficiais por nitratos podem ocorrer por múltiplas fontes, pontuais ou difusas, como fertilizantes nitrogenados utilizados na agricultura, excretas animais, lançamento de águas residuais de origem doméstica ou industrial, deposição atmosférica e a oxidação do nitrogênio reduzido presente na matéria orgânica decomposta no solo pelo efeito da aeração e da umidade.

Dessa forma, as concentrações mais elevadas registradas em sua maioria nas coletas realizadas no outono, primavera e verão, estações caracterizadas por apresentarem

maiores volumes de precipitação, podem ter sido ocasionadas por escoamento superficial das áreas agrícolas presentes próximos aos locais de coleta, principalmente no local P6, que apresentou as maiores concentrações durante o período.

Resultados semelhantes foram registrados por Park et al. (2011), quando avaliaram a qualidade das águas superficiais de bacias hidrográficas no leste da Ásia, em estações chuvosas e secas.

Concentrações de nitrato semelhantes às observadas nesse estudo foram obtidas por Nieweglowisk (2006), para um local próximo ao local P1; porém, com valores excedendo os limites em alguns períodos.

Para o nitrito, durante o período avaliado as concentrações oscilaram entre 0,00 e 0,23 mg/L. Com relação à variação temporal, os valores diferiram de maneira significativa ($F=3,64$, $p<0,05$), e para a variação espacial também diferiram significativamente ($F=47,35$, $p<0,05$) (Figura 14d). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza concentrações inferiores a 1,00 mg/L. Logo, os valores registrados não excederam os limites em nenhum dos locais avaliados, que apresentaram concentrações bem abaixo dos limites preconizados.

De acordo com Esteves (2011), o nitrito é encontrado em baixas concentrações em ambientes oxigenados, como foi o caso dos locais estudados, que apresentaram valores de oxigênio bem acima dos limites estabelecidos em praticamente todo o período.

Valores baixos de nitrito também foram registrados por Blume et al. (2010), em um estudo realizado no rio dos Sinos no Rio Grande do Sul.

Nieweglowski (2006), ao avaliar um local próximo ao local P1, no período de outubro de 2003 a julho de 2005, verificou concentrações bem mais elevadas desse composto, excedendo os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II, em alguns períodos.

1.5.6 Formas Fosfatadas

No período avaliado, as concentrações de fósforo total variaram entre 0,02 e 1,81 mg/L. Em escala temporal não houve variação significativa dos valores ($F=1,61$, $p>0,05$), enquanto em escala espacial os valores diferiram significativamente ($F=31,71$, $p<0,05$) (Figura 15a). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores a 0,10 mg/L. Portanto, as concentrações registradas excederam os limites em todos os locais analisados, em períodos distintos.

As fontes naturais de fósforo estão relacionadas principalmente com as cargas difusas, devido aos processos erosivos da bacia de contribuição, à decomposição dos organismos aquáticos e dos vegetais que compõem as matas ciliares, ao assoreamento do

corpo de água, ao intemperismo das rochas e à intensidade das trocas ocorridas entre o sedimento e a coluna de água (QUEVEDO & PAGANINI, 2011)

Dentre as fontes artificiais estão entre as principais: as descargas de esgotos sanitários, a matéria orgânica fecal e os detergentes em pó empregados em larga escala domesticamente. Além de alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas, e as águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas, que também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais (CETESB, 2009).

Levando em consideração as possíveis fontes de fósforo em ecossistemas aquáticos, as concentrações extremamente altas no local P6, podem ser decorrentes de escoamento superficial, considerando que esse local encontra-se próximo a uma área agrícola e que os períodos de maior concentração coincidem com os mais chuvosos, além de lançamento de efluentes e a confluência do rio Toledo com o São Francisco Verdadeiro.

Resultados semelhantes aos desse estudo foram registrados Blume et al. (2010), que, ao avaliarem a qualidade do rio dos Sinos, registraram concentrações de 1,10 mg/L, em um local próximo a atividades industriais e áreas urbanas. Donadio et al. (2005), quando analisaram a qualidade da água de nascente com uso agrícola na bacia hidrográfica do Córrego Rico em São Paul e observaram um aumento da concentração de fósforo em período chuvoso. Yang et al. (2013), observaram maiores concentrações de fósforo total em locais próximos a áreas agrícolas e durante eventos de precipitação. Altas concentrações em local próximo ao local P6, também foram registradas por Nieweglowski (2006).

Com relação ao ortofosfato, as concentrações variaram entre 0,01 e 0,89 mg/L. Em escala temporal não houve variação significativa dos valores ($F=1,55$, $p>0,05$), enquanto em escala espacial os valores variaram significativamente ($F=35,36$, $p<0,05$) (Figura 15b).

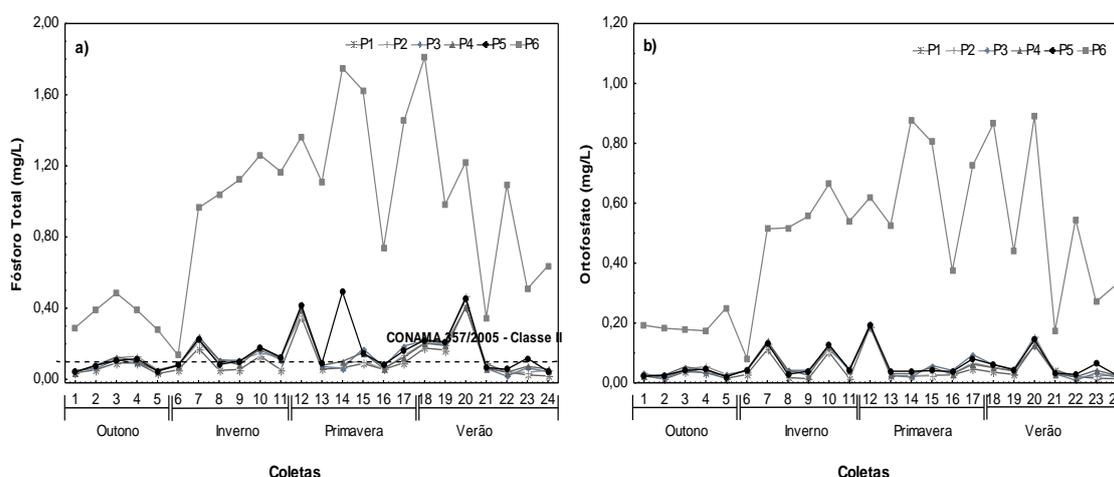


Figura 15 Distribuição espacial e temporal de fósforo total (mg/L) (a) e ortofosfato (mg/L) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

1.5.7 Elementos traço (Metais Pesados)

Com relação à análise dos elementos traço, no período avaliado o cádmio apresentou concentrações que variaram de 0,000 a 0,045 mg/L. Entre as coletas os valores variaram significativamente ($F=8,48$, $p<0,05$) e com relação aos locais o comportamento foi semelhante em todo o período ($F=0,49$, $p>0,05$) (Figura 16a). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores a 0,001 mg/L. Assim, as concentrações ultrapassaram os limites em todos os locais, em períodos distintos.

As altas concentrações de cádmio no verão podem ser explicadas por possíveis despejos ou escoamentos superficiais devido à ocorrência de chuvas, enquanto as altas concentrações no inverno podem ter sido provenientes de atividade biológica, em que os organismos através de sua atividade metabólica promovem alterações físicas e químicas na água.

As concentrações de chumbo oscilaram entre 0,00 e 0,35 mg/L. Com relação às coletas houve variação significativa entre os valores ($F=28,43$, $p<0,05$), enquanto para os locais não houve variação significativa ($F=0,40$, $p>0,05$) (Figura 16b). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores a 0,01 mg/L. As doses letais para peixes variam de 0,1 a 0,4 mg/L, embora alguns resistam até 10 mg/L em condições experimentais (CETESB, 2009). Assim, os limites foram excedidos em todos os locais avaliados.

Para esse estudo as altas concentrações de chumbo, registradas principalmente nas estações chuvosas, podem estar relacionadas ao escoamento superficial de áreas agrícolas.

Para o cromo as concentrações oscilaram entre 0,000 e 0,032 mg/L. Com relação às coletas, houve variação significativa entre os valores ($F=19,91$, $p<0,05$), enquanto para os locais não foi observada variação significativa ($F=0,68$, $p>0,05$) (Figura 16c). A resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações para cromo sejam inferiores a 0,05 mg/L. Logo, os valores obtidos não ultrapassaram os limites, pois todas as concentrações ocorridas apresentaram-se bem abaixo dos limites estabelecidos.

Considerando que a maioria das águas superficiais contém entre 0,001 e 0,010 mg/L de cromo (CETESB, 2009), fica evidente que houve entrada desse metal no corpo de água, principalmente na coleta 11, nos locais P1 e P2 e na coleta 12, em todos os locais, fato que pode estar associado ao escoamento superficial devido a chuvas ocorridas no período.

O cobre apresentou concentrações que variaram de 0,000 a 0,061 mg/L. Com relação às coletas, os valores diferiram de forma significativa ($F=3,41$, $p<0,05$), e para os locais não houve variação significativa ($F=0,21$, $p>0,05$) (Figura 16d).

As concentrações mais altas de cobre foram registradas em coletas realizadas no verão, podendo assim estar associadas ao escoamento superficial, uma vez que as coletas foram feitas em períodos chuvosos. Na coleta 23, por exemplo, ocorreu transbordamento do rio devido ao excesso de chuvas. Concentrações mais elevadas de cobre em períodos chuvosos também foram obtidas por Fukuzawa (2008), ao avaliar a qualidade da água do rio Piranga em Minas Gerais.

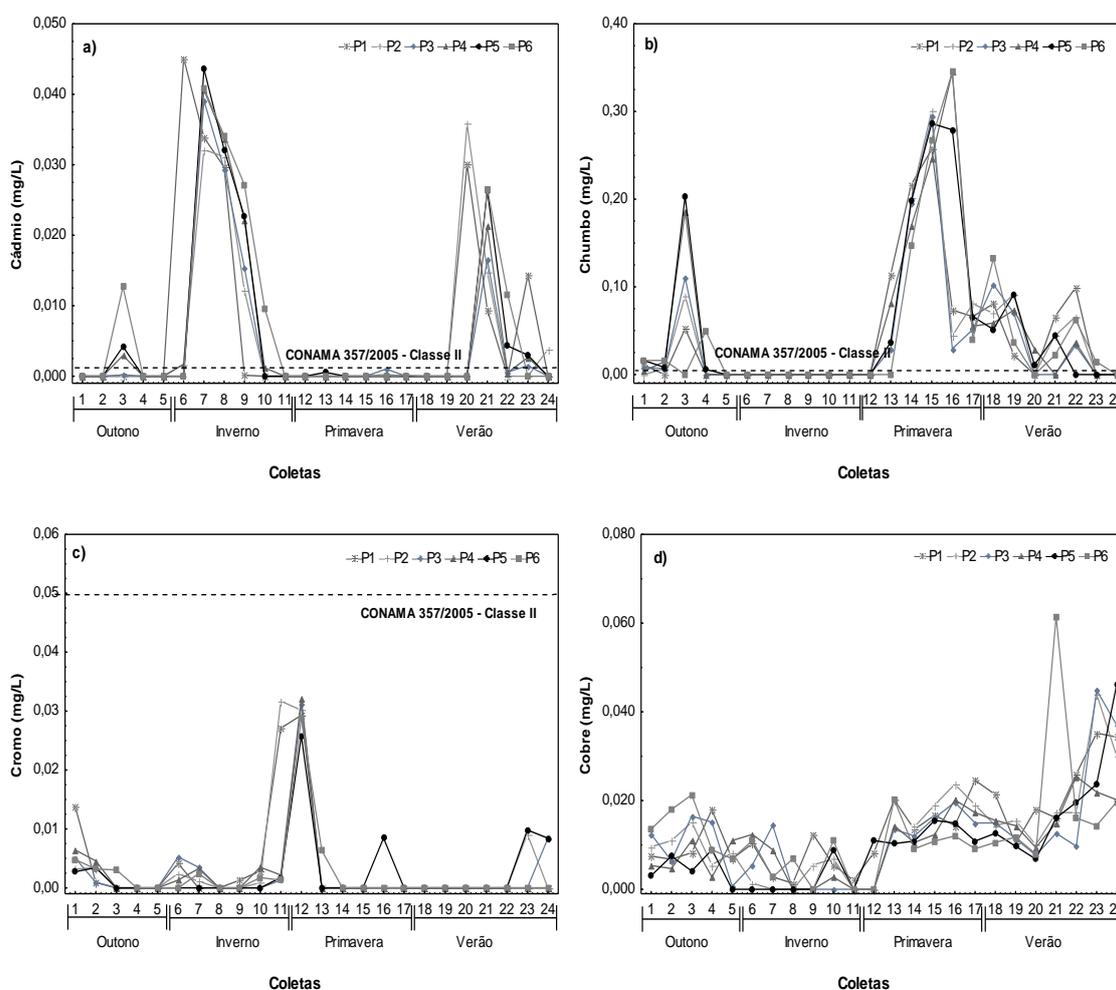


Figura 16 Distribuição espacial e temporal de cádmio (mg/L) (a), chumbo (mg/L) (b), cromo (mg/L) (c) e cobre (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

Com relação ao ferro total, no período analisado as concentrações variaram de 0,74 a 10,53 mg/L. Para as coletas houve variação significativa dos valores ($F=5,23$, $p<0,05$), enquanto para os locais não houve variação significativa ($F=0,60$, $p>0,05$) (Figura 17a).

Considerando que nas águas superficiais o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens e também sofre a contribuição de efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem (CETESB, 2009). As altas

concentrações registradas no outono e no verão muito provavelmente estão associadas ao escoamento superficial das áreas agrícolas em decorrência dos altos índices de chuva nessas estações do ano. Maiores concentrações de ferro em períodos chuvosos também foram observados por Fukuzawa (2008), ao avaliar o rio Piranga em Minas Gerais.

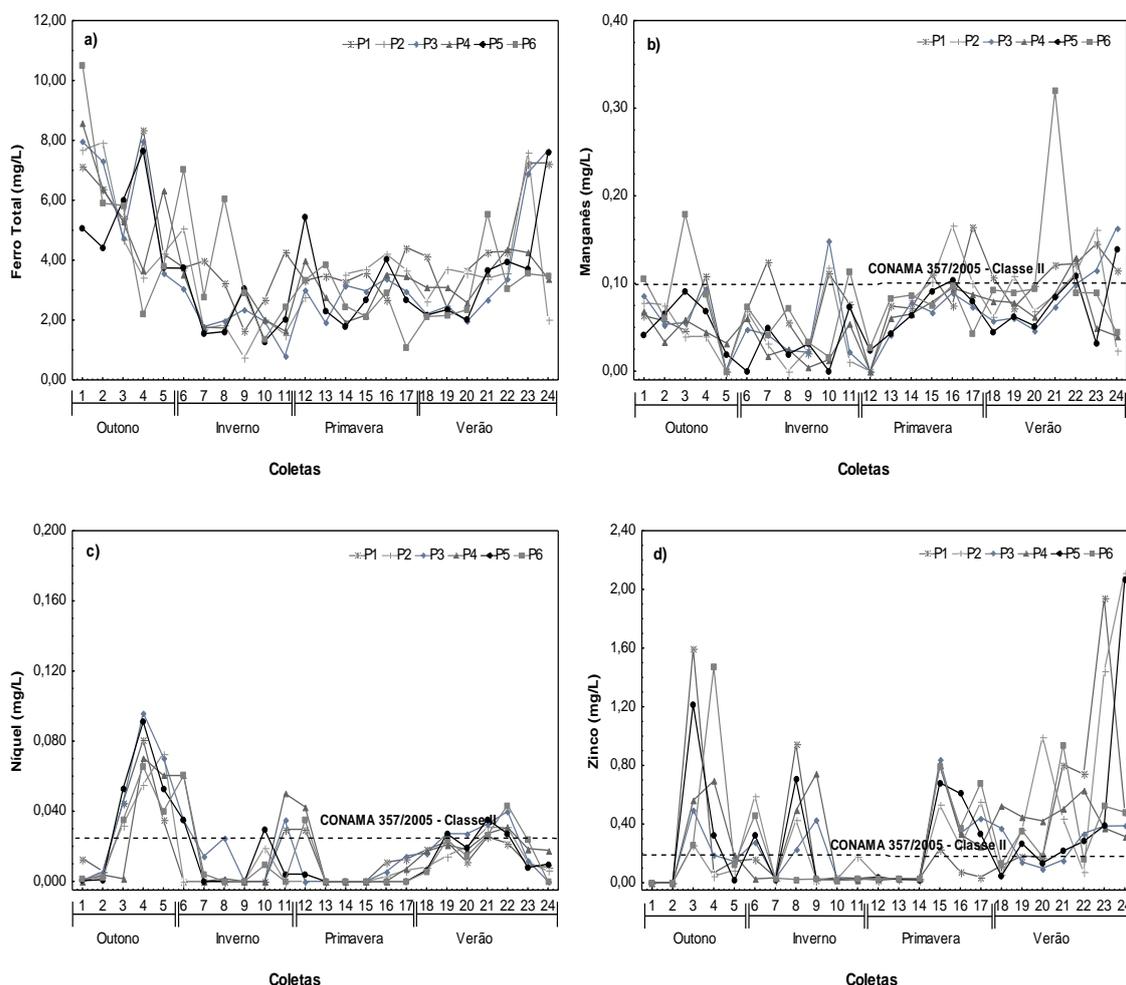


Figura 17 Distribuição espacial e temporal de ferro total (mg/L) (a), manganês (mg/L) (b), níquel (mg/L) (c) e zinco (mg/L) (d), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR

No período avaliado, as concentrações de manganês variaram entre 0,00 e 0,32 mg/L. Com relação às coletas, os valores diferiram significativamente ($F=3,57$, $p<0,05$), e com relação aos locais não houve variação significativa ($F=0,76$, $p>0,05$) (Figura 17b). A resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações para cromo sejam inferiores a 0,1 mg/L. Assim, no decorrer do período os valores excederam os limites nos locais P1, P4, P5 e P6.

O manganês e seus compostos são usados na indústria do aço, ligas metálicas, baterias, vidros, oxidantes para limpeza, fertilizantes, vernizes, suplementos veterinários, entre outros usos (CETESB, 2009). Sendo assim, a ocorrência de manganês com concentrações mais elevadas principalmente nas estações chuvosas (outono, primavera e verão) pode ter sido em decorrência do escoamento superficial de áreas agrícolas, ou até

mesmo de lançamento de efluentes. Resultados semelhantes foram registrados por Fukuzawa (2008), ao avaliar o rio Piranga em Minas Gerais.

Para o níquel, as concentrações oscilaram entre 0,000 e 0,096 mg/L. Com relação às coletas houve variação significativa dos valores ($F=7,44$, $p<0,05$), enquanto para os locais houve pouca variação dos valores, não diferindo significativamente ($F=0,57$, $p>0,05$) (Figura 17c). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores 0,025 mg/L. Assim, durante o período foram registrados valores acima do limite em todos os locais.

A maior contribuição antropogênica de níquel para o meio ambiente é a queima de combustíveis, além da mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados (CETESB, 2009). Logo, a ocorrência de concentrações elevadas de níquel, principalmente no outono, pode ter sido decorrentes do lançamento de efluentes, escoamento superficial por se tratar de um período chuvoso e deposição atmosférica.

O zinco apresentou concentrações que variaram de 0,00 e 2,12 mg/L. Com relação às coletas, houve variação significativa entre os valores ($F=10,16$, $p<0,05$), e para os locais não houve diferença significativa entre os valores ($F=1,86$, $p>0,05$) (Figura 17d). Para essa variável, a resolução CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações sejam inferiores a 0,18 mg/L. Logo, as concentrações estiveram acima dos limites estabelecidos em praticamente todo o período estudado e em todos os locais amostrados.

De acordo com a CETESB (2009), o zinco e seus compostos são muito usados na fabricação de ligas e latão, galvanização do aço, na borracha como pigmento branco, suplementos vitamínicos, protetores solares, desodorantes, xampus. A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 0,01 mg/L; em águas subterrâneas ocorre entre 0,01-0,04 mg/L.

Portanto, as altas concentrações verificadas nesse estudo podem ter sido ocasionadas por lançamento de efluentes ou escoamento superficial de áreas agrícolas presentes em praticamente todos os locais de amostragem.

1.5.8 Análises microbiológicas

Durante o período estudado as concentrações de coliformes totais oscilaram entre 38 e 576.934 NMP/100mL. Com relação às coletas houve variação significativa entre os valores ($F=2,11$, $p<0,05$), e para os locais também foi observada diferença significativa entre os valores ($F=53,07$, $p<0,05$) (Figura 18a).

Com relação aos coliformes fecais (*Escherichia coli*), as concentrações oscilaram entre 2 e 23.259 NMP/100 mL. Com relação às coletas houve variação significativa entre os valores ($F=1,95$, $p<0,05$), e para os locais também foi observada diferença significativa ($F=46,08$, $p<0,05$) (Figura 18b). A resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II preconiza que as concentrações para coliformes fecais sejam inferiores a 1.000 NMP/100 mL. Portanto, os valores excederam os limites nos locais P3 e P6.

As maiores concentrações, tanto para coliformes totais quanto para fecais, foram registradas em períodos com maior precipitação, nas coletas 9 e 12, em que houve ocorrência de chuva nos dias anteriores, enquanto na coleta 6 não houve ocorrência de chuva; porém, o rio havia passado por um transbordamento na coleta 4 e ainda não havia voltado ao nível normal.

Com relação aos locais, a contaminação mais elevada no local P6, pode estar relacionada ao escoamento superficial de áreas agrícolas próximas ao local, contaminação por esgoto doméstico da cidade e das propriedades rurais no entorno, além de efluentes arrastados pelas águas do rio Toledo, que tem sua foz próxima ao local de amostragem. Todos esses fatores fazem com que o local P6 seja considerado um ponto crítico quando se trata de contaminação microbiológica.

Valores extremamente altos para coliformes totais e fecais, também foram registrados por Nieweglowski (2006), ao avaliar os indicadores de qualidade da água no rio Toledo, sendo que um dos locais avaliados foi a foz do rio Toledo, no rio São Francisco Verdadeiro, muito próximo ao local P6 avaliado nesse estudo.

Aumento da contaminação microbiológica devido a ocorrência de chuva antes da coleta e próximas a regiões agrícolas e propriedades rurais também foi registrado por Gonçalves et al. (2005), quando avaliaram a qualidade da água da microbacia do Arroio Lino no Rio Grande do Sul. De acordo com o autor, a variabilidade nos valores de contaminantes microbiológicos entre os pontos de coleta e épocas do ano, é comum nos trabalhos de monitoramento da qualidade da água em microbacias hidrográficas.

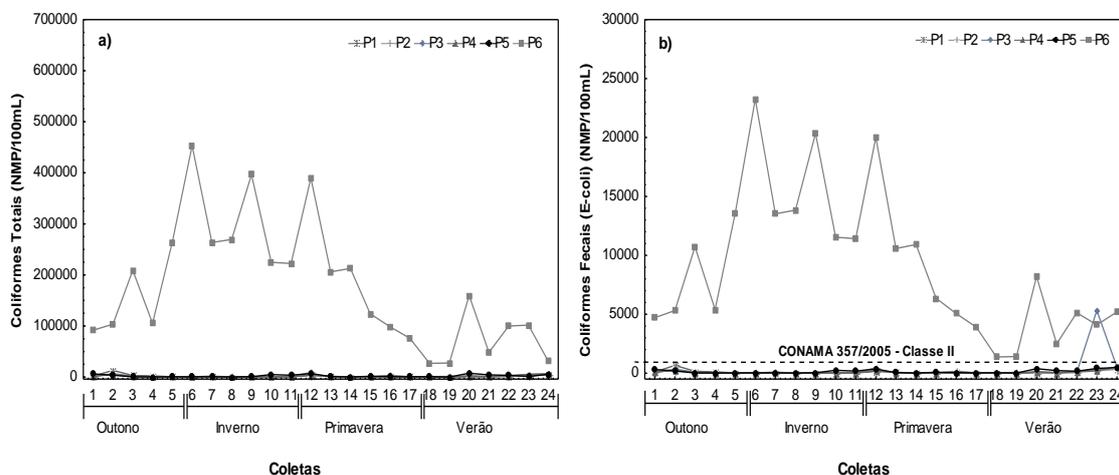


Figura 18 Distribuição espacial e temporal de coliformes totais (NMP/100mL) (a) e coliformes fecais (*E-coli*) (NMP/100mL) (b), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

1.5.9 Índice de Qualidade de Água (IQA)

Durante o período estudado os valores de IQA oscilaram entre 51,34 e 85,45. Com relação às coletas, houve variação significativa entre os valores ($F=2,36$, $p<0,05$), e para os locais também foi observada diferença significativa entre os valores ($F=26,27$, $p<0,05$) (Figura 19).

Os maiores valores de IQA observados nas coletas 8 e 18 coincidiram com períodos secos, o que diminui a entrada de nutrientes e matéria orgânica por escoamento superficial. Porém, apesar da variação significativa entre as coletas, não houve uma variação sazonal nítida durante o período, com valores de IQA variando de boa a ótima, conforme classificação apresentada pela CETESB (2014).

Para os locais, os menores valores de IQA foram registrados no local P6, durante todo o período, o que era esperado, considerando que esse local recebe aporte de áreas agrícolas, propriedades rurais, da cidade e efluentes trazidos pelas águas do rio Toledo.

No entanto, mesmo apresentando os menores valores, o IQA ficou classificado como de boa qualidade. Vale salientar que esse local apresentou altas concentrações de coliformes fecais, nitrogênio amoniacal, fósforo total, DBO, que ultrapassaram os limites estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005 para águas de classe II, além de ter apresentado altas concentrações, acima dos limites da resolução CONAMA Nº 357/2005, de elementos traço como chumbo, cádmio, manganês, níquel e zinco.

Esse resultado pode ser decorrente do efeito eclipse do IQA, estudado por Silva & Jardim (2006), que resulta do processo de agregar diversas variáveis em um único número, podendo produzir atenuação do impacto negativo de uma ou mais variáveis frente ao comportamento estável das demais.

Resultados semelhantes foram observados por Zanini et al. (2010), quando avaliaram a microbacia do córrego Rico na cidade de Jaboticabal em São Paulo.

Os demais locais avaliados que apresentaram IQA ótimo, também apresentaram altas concentrações de fósforo total e elementos traço em alguns períodos.

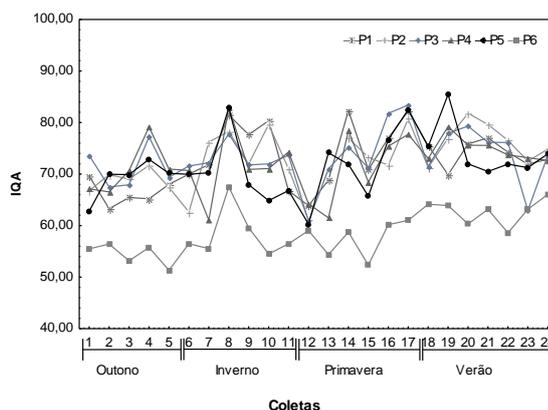


Figura 19 Distribuição espacial e temporal do Índice de Qualidade da Água (IQA), obtidas de abril de 2013 a abril de 2014, nos seis locais de amostragem, no rio São Francisco Verdadeiro, Toledo/PR.

1.5.10 Comparação com a resolução CONAMA N°357/2005

Ao realizar o teste t para comparar os resultados obtidos com os limites preconizados pela resolução CONAMA N° 357/2005, foi possível observar que, das variáveis contempladas na resolução (Tabela 5), apenas DBO, coliformes fecais, fósforo total, níquel, cobre e zinco não apresentaram diferença significativa com os limites da CONAMA N° 357/2005. Das variáveis que apresentaram diferença significativa, os elementos traço cádmio e chumbo apresentaram valores médios cinco e quatro vezes maiores que o valor limite, respectivamente.

A ocorrência desses metais em altas concentrações é bastante preocupante, pois se trata de elementos contaminantes, que estão na classe dos mais tóxicos, juntamente com mercúrio e cromo. O chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo, não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais, ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial mesmo em baixas concentrações (BRAGA, 2002).

O cádmio é subproduto do refino do chumbo e do zinco, a presença desses elementos normalmente está associada a atividades agrícolas e industriais (CAMACHO-SÁNCHEZ, 2007) e, uma vez em contato com o ambiente, poluem o solo, a água e o ar e, conseqüentemente, cotaminam os organismos vivos, devido ao seu efeito bioacumulativo em toda a cadeia alimentar trófica (plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos) (MOULIS & THÉVENOD, 2010).

Tabela 5 Comparação dos resultados observados com os limites preconizados na resolução CONAMA Nº 357/2005

Variáveis	CONAMA Nº 357/2005		Dados Observados	
	Classe II	Média	Desv. Pad.	p
Nitrogênio Amoniacal	≤3,70 mg/L (pH≤7,50)	0,42	1,09	<0,01
Cádmio	≤0,001 mg/L	0,006	0,012	0,05
Chumbo	≤0,01 mg/L	0,05	0,08	0,04
Cloretos	≤250 mg/L	3,74	5,90	<0,01
Cobre	≤0,009 mg/L	0,012	0,010	0,12
Cromo	≤0,05 mg/L	0,003	0,007	<0,01
Demanda Bioquímica de Oxigênio	≤5 mg/L	6,49	5,89	0,12
Coliformes Fecais (<i>E-coli</i>)	<1.000 NMP/100mL	1649	4174	0,24
Fósforo Total	≤0,1 mg/L	0,26	0,37	0,16
Manganês	≤0,1 mg/L	0,07	0,05	0,02
Níquel	≤0,025 mg/L	0,017	0,021	0,06
Nitrato	≤10,0 mg/L	0,79	1,05	<0,01
Nitrito	≤1,0 mg/L	0,02	0,03	<0,01
Oxigênio Dissolvido	> 5 mg/L	6,93	1,17	<0,01
pH	6,00-9,00	6,39	0,46	0,01
Sólidos Totais	≤500,00 mg/L	80,07	60,25	<0,01
Turbidez	≤100 NTU	35,57	19,99	<0,01
Zinco	≤0,18 mg/L	0,31	0,41	0,08

Desv. Pad.= Desvio padrão (\pm), p=nível de significância (<0,05), valores em negrito indicam que houve diferença significativa.

1.6 CONCLUSÕES

Com relação ao enquadramento dos resultados com os padrões da Resolução CONAMA Nº 357/2005, para águas de classe II, foi possível observar que vários locais e coletas apresentaram valores acima dos limites, para diferentes variáveis.

Das variáveis que excederam os limites estão os elementos traço cádmio e chumbo, que apresentaram altas concentrações em todos os locais em períodos distintos, o que é bastante preocupante, considerando que se trata de elementos bastante tóxicos para os organismos, mesmo em baixas concentrações.

Com relação ao IQA, para esse caso não foi uma ferramenta eficiente para caracterizar a qualidade da água, pois mesmo quando foram registrados valores críticos de DBO, fósforo total, nitrogênio amoniacal e coliformes fecais, as águas foram classificadas como de boa qualidade, mostrando claramente o mascaramento dos dados contemplados no cálculo. Vale salientar que os elementos traço observados em altas concentrações, em todos os locais, em praticamente todo o período não são considerados no cálculo de determinação do IQA. Portanto, mesmo os locais com altas concentrações desses elementos foram classificados como boa a ótima qualidade.

1.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para uma melhor caracterização da bacia faz-se necessário:

Um mapeamento detalhado do uso e da ocupação do solo e das atividades desenvolvidas no entorno dos locais avaliados;

A análise do sedimento, para determinar possíveis substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no mesmo e assim melhor explicar os resultados obtidos;

Um estudo acerca dos multiresíduos de pesticidas, considerando que trata-se de uma região de intensa atividade agrícola;

Uso de metodologias mais abrangentes que possam detectar os efeitos causados pelos elementos contaminantes a vida aquática.

1.8 REFERÊNCIAS

ACHLEITNER, S.; TOFFOL, S.; ENGELHARD, C.; RAUCH, W. The European Water Framework Directive: Water Quality Classification and Implications to Engineering Planning. **Environmental Management**. v. 35, n. 4, p. 517–525, 2005.

ANA - Agência Nacional das Águas. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**. Brasília. 264 p. il., 2012.

ANA - Agência Nacional das Águas. **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília. 154 p. il., 2011.

ANA - Agência Nacional das Águas. **Portal da qualidade das águas**. 2009. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/rede/rede_avaliacao.aspx>. Acesso em: 20 set. 2013.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington. 21th edition, 2005.

ARAÚJO, R. S.; ALVES, M. G.; MELO, M. T. C.; CHRISPIM, Z. M. P.; MENDES, M. P.; JÚNIOR, G. C. S. Water resource management: A comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. **Science of the Total Environment**, v.511, p.815–828, 2015.

ASTARAIRE-IMANI, M.; KAPELAN, Z.; FU, G.; BUTLER, D. Assessing the combined effects of urbanisation and climate change on the river water quality in an integrated urban wastewater system in the UK. **Journal of Environmental Management**, v.112, p 1-9, 2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução Maria Angeles Lobo Recio; Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 622 p., 2002.

BARBOSA, T. B. C.; GERALDO, M. L. A. G.; CALAZANS, G. M.; OLIVERIA S. M. A. C. Avaliação da qualidade das águas superficiais da bacia do rio Paracatu em função do uso e ocupação do solo. In: XII Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste. **Anais**. Natal – RN, 2014.

BARRON, O. V.; BARR, A. D.; DONN, M. J. Effect of urbanisation on the water balance of a catchment with shallow groundwater. **Journal of Hydrology**. v.485, p.162–176, 2013.

BECHINI, L.; CASTOLDI, N. On-farm monitoring of economic and environmental performances of cropping systems: Results of a 2-year study at the field scale in northern Italy. **Ecological Indicators**, v. 9, n. 6, p. 1096-1113, 2009.

BILICH, M. R. **Ocupação das terras e a qualidade de água na microbacia do ribeirão Mestre D`Armas, Distrito Federal**. (Dissertação de Mestrado). Universidade de Brasília, 134 p. 2007.

BLUME, K.K.; MACEDO, J.C.; MENEGUZZI, A.; SILVA, L. B.; QUEVEDO, D.M.; RODRIGUES, M.A.S. Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**. vol. 70, n. 4 (suppl.), p. 1185-1193, 2010.

BONGARTZ, K.; STEELE, T. D.; BABOROWSKI, M.; LINDENSCHMIDT, K-E. Monitoring, assessment and modelling using water quality data in the Saale River Basin, Germany. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.135, p.227–240, 2007.

BRAGA, E. S. **Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos**. 2 Ed., Fundespa, 108 p. 2002.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/2011, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**. 2011.

CAMACHO-SÁNCHEZ, MI. **Bioconcentración y toxicidad de metales en el langostino *Macrobrachium rosenbergii* (de Man)**. Revista de Toxicología, vol. 24, n. 1, p. 14-17, 2007.

CAMPANHA, M.B.; MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; FERRARESE, R. F. M. S.; TADINI A. M.; GARBIN, E. V.; BISINOTI, M. C. PEREIRA-FILHO, E. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 33, n. 9, 1831-1836, 2010.

CAREY, R. O.; MIGLIACCIO, K. W.; LI, Y.; SCHAFFER, B.; KIKER, G. A.; BROWN, M. T. Brownf Land use disturbance indicators and water quality variability in the Biscayne Bay Watershed, Florida. **Ecological Indicators**, v.11, p.1093–1104, 2011.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ambientes aquáticos**. São Paulo, Fapesp, 1994.

CASALÍ, J.; GASTESI, R.; IVAREZ-MOZOS, J. A.; SANTISTEBAN, L. M.; LERSUNDI, J. D. V.; GIMÉNEZ, R.; LARRAÑAGA, A.; GOÑI, M.; AGIRRE, U.; CAMPO, M.A. LÓPEZ, J. J.; DONÉZAR, M. Runoff, erosion, and water quality of agricultural watersheds in central Navarre (Spain). **Agricultural water management**, v.95, p.1111-1128, 2008.

CESCONETO, E. A. **Água: o difícil percurso de preservação e acesso na bacia paranaense do rio São Francisco Verdadeiro**. Tese (Doutorado em Serviço Social). Pontifícia Universidade Católica – PUC. São Paulo, 2012.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. **Série relatórios (Apêndice A)**. São Paulo, 2009.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2013. **Série Relatórios (Apêndice C)**, 434p. il., São Paulo, 2014.

CIH – Centro Internacional de Hidroinformática. **Bacia hidrográfica do rio São Francisco Verdadeiro**. Programa hidrológico internacional – UNESCO Help Program. 2014. Disponível em: <<http://saofrancisco.hidroinformatica.org/br/basin.html>>. Acesso em: 12 abr. 2014.

COOK, N. A.; KROMETIS, L. H.; SARVER, E. A.; HUANG, J. Inorganic constituents of conductivity in five central Appalachian watersheds with mixed source-driven. **Ecological Engineering**, v.82, p. 175–183, 2015.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M.C., LAMPARELLI, M. C.; JR, N. M. Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do

estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005–2009). **Engenharia Sanitária Ambiental** v.18, n.2, p. 159-168, abr/jun, 2013.

DELPLA, I.; RODRIGUEZ, M. J. Effects of future climate and land use scenarios on riverine source water quality. **Science of the Total Environment**. n. 493, p. 1014–1024, 2014.

DOBBIE, M.J.; DAIL, D. Robustness and sensitivity of weighting and aggregation in constructing composite indices. **Ecological Indicators**. v.29, p.270–277, 2013.

DONADIO, N. M. M.; GALBIATTI, J. A.; PAULA, R. C. Qualidade da água de nascentes com diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do córrego Rico, São Paulo, Brasil. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.1, p.115-125, jan./abr., 2005.

DORIGON, E. B.; STOLBERG, J.; PERDOMO, C. C. Qualidade da água em uma microbacia de uso agrícola e urbano em Xanxerê – SC. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v.2, n.2, p. 105-120, 2008.

EPA – Environmental Protection Agency. **Contaminant candidate list regulatory determination support document for sodium**. Office of Water, Standards and Risk Management Division: Washington, 2003.

EROL, A.; RANDHIR, T. O. Watershed ecosystem modeling of land-use impacts on water quality. **Ecological Modelling** v.270, p.54– 63, 2013.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3ª Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 826 p., 2011.

FIQUEPRON, J.; GARCIA, S.; STENGER, A. Land use impact on water quality: Valuing forest services in terms of the water supply sector. **Journal of Environmental Management**, v.126, p. 113 e121, 2013.

FUKUZAWA, C. M. **Influência da litologia nas águas e sedimentos do rio Piranga – formador do rio Doce**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental. 88 f.: il. 2008.

GONÇALVES, C. S.; RHEINHEIMER, D. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; KIST, S. L. Qualidade da água numa microbacia hidrográfica de cabeceira situada em região produtora de fumo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.3, p.391-399, 2005.

HE, T.; LU, Y.; CUI, Y.; LUO, Y.; WANG, M.; MENG, W.; ZHANG, K.; ZHAO, F. Detecting gradual and abrupt changes in water quality time series in response to regional payment programs for watershed services in an agricultural área. **Journal of Hydrology**, v.525, p.457–471, 2015.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores ambientais por bacias hidrográficas do estado do Paraná**. Curitiba, 223 p., 2010.

KASANGAKI, A.; CHAPMAN, L.J.; BALIRWA, J. Land use and the ecology of benthic macroinvertebrate assemblages of high-altitude rainforest streams in Uganda. **Journal of Freshwater Ecology**. v.53, p.681–697, 2008.

KIBICHII, S.; SHIVOGA, W.A.; MUCHIRI, M.; MILLER, S.N. Macroinvertebrate assemblages along a land-use gradient in the upper River Njoro watershed of Lake Nakuru drainage basin, Kenya. **Lakes & Reservoirs: Research and Management**. v.12, p.107–117, 2007.

- KILONZO, F.; MASESE, F. O.; GRIENSVEN, A. V.; BAUWENS, W.; OBANDO, J. LENS, P. N. L. Spatial-temporal variability in water quality and macro-invertebrate assemblages in the Upper Mara River basin, Kenya. **Physics and Chemistry of the Earth**. 67–69, p.93–104, 2014.
- KOROLEFF, F. **Determination of nutrients**. In: Grasshoff, K. Methods of seawater analysis. New York: Verlag Chemie Weinheim, p.117-181, 1976.
- KRUPA, M.; TATE, K. W.; VAN KESSEL, C.; SARWAR, N.; LINQUIST, B. A. Water quality in rice-growing watersheds in a Mediterranean climate. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.144, p.290–301, 2011.
- LIBÂNIO, P. A. C.; CHERNICHARO, C. A. L., NASCIMENTO, N. O. A dimensão da qualidade de água: avaliação da relação entre indicadores sociais, de disponibilidade hídrica, de saneamento e de saúde pública. Artigo técnico. **Engenharia. Sanitária. Ambiental**. v.10, n.3, p. 2019-228, jul/set, 2005.
- GUANG, M.; GONG LI, G.; GUIPING, Z.; WANPEI, B. Exploitation of Water Resource in Jiaozuo, Hena. **Procedia Environmental Sciences**, v.11, p.977-982, 2011.
- MACÊDO, J.A.B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas**. 3 ed. Belo Horizonte-MG, 601p. il, 2005.
- MACKERETH, F.J.H.; HERON, J.; TALLING J.F. **Water analysis: some methods for limnologists**. Freshwater Biol. Ass. Sc. Publications, 1978.
- MAILLARD, P.; SANTOS, N. A. P. A spatial-statistical approach for modeling the effect of non-point source pollution on different water quality parameters in the Velhas river watershed – Brazil. **Journal of Environmental Management**. v.86, p 158–170, 2008.
- MARANHÃO, N. **Sistemas de indicadores para planejamento e gestão dos recursos hídricos de bacias hidrográficas**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007.
- MENDES, B.; OLIVEIRA, J. F. S. **Qualidade da água para consumo humano**. Lisboa-Porto-Coimbra: Lidel, 2004.
- MENESES, B. M.; REIS, R.; VALE, M. J.; SARAIVA, R. Land use and land cover changes in Zêzere watershed (Portugal)-Water quality implications. **Science of the Total Environment** 527–528, P.439–447, 2015.
- MILTNER, R. J.; RANKIN, E. T. Primary nutrients and biotic integrity of rivers and streams. **Freshwater Biology**. v.40, p.145-158, 1998.
- MINAYA, V.; McCLAIN, M. E.; MOOG, O.; OMENGO, F.; SINGER, G. A. Scale-dependent effects of rural activities on benthic macroinvertebrates and physico-chemical characteristics in headwater streams of the Mara River, Kenya. **Ecological Indicators**. v.32, p.116–122, 2013.
- MINKS, K. R.; RUARK, M. D.; LOWERY, B.; MADISON, F. W.; FRAME, D.; STUNTEBECK, T. D.; KOMISKEY, M. J.; KRAFT, G. J. At-grade stabilization structure impact on surface water quality of na agricultural watershed. **Journal of Environmental Management**, v.153, p.50-59, 2015.
- MOULIS, J-M.; THÉVENOD, F. New perspectives in cadmium toxicity: an introduction. **Biometals**, v 23, p 763–768, 2010.

MUÑOZ, H. R. **Razões para um debate sobre as interfaces da gestão dos recursos hídricos no contexto da Lei de Águas de 1997**. In: MUÑOZ, H. R. (Coord.) *Interfaces da Gestão de Recursos Hídricos: Desafios da Lei de Águas em 1997*. 2. ed. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. p.13-30. 2000.

NDARUGA, A. M.; NDIRITU, G. G.; GICHUKI, N. N.; WAMICHA, W. N. Impact of water quality on macroinvertebrate assemblages along a tropical stream in Kenya. **African Journal of Ecology**, v.42, p. 208–216, 2004.

NESTLER, A.; BERGLUND, M.; ACCOE, F.; DUTA, S.; XUE, D.; BOECKX, P.; TAYLOR, P. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v.18, p. 519-533, 2011.

NIWEGLOWSKI, A. M. A. **Indicadores de qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Toledo**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 218 f, 2006.

NOBRE, N.A.O.; ROQUE, C.G.; BAMPI, A.C. Efeitos antrópicos e suas implicações na bacia hidrográfica do rio Carapá, Colíder – Mato Grosso/Brasil. **Revista Geográfica Acadêmica-RGA**. v.7, n.1, p. 70 – 80, xii.2013.

OLIVEIRA, L. C.; GOMES, B. M.; BAUMGARTNER, G.; SEBASTIEN, N. Y. Variação espacial e temporal dos fatores limnológicos em riachos da microbacia do rio São Francisco Verdadeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.28, n.4, p.770-781, out./dez., 2008.

PARANÁ - SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná, 1987-1995**. Curitiba, 250 p., 1997.

PARK, J-H.; INAM, E.; ABDULAH, M.H.; AGUSTIYANI, D.; DUAN, L.; HOANG, T. T.; KIM, K-W.; KIM, S. D.; NGUYEN, M. H.; PEKTHONG, T.; SÃO, V.; SARJIYA, A.; SAVATHVONG, S.; STHINNOPKAO, S.; SUERS, J. K.; WIROJANAGUD, W. Implications of rainfall variability for seasonality and climate-induced risks concerning surface water quality in East Asia. **Journal of Hydrology**, v.400, p.323–332, 2011.

PEDRO-MONZONÍS, M.; SOLERA, A.; FERRER, J.; ESTRELA, T.; PAREDES-ARQUIOLA, J. A review of water scarcity and drought indexes in water resources planning and management. **Journal of Hydrology**, v.527, p.482–493, 2015.

PEIXOTO, L. S.; NASCIMENTO, A. P. Os impactos do uso e ocupação inadequados do solo na qualidade dos recursos hídricos: bacia hidrográfica do rio Piava. In: **XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**. São Paulo, 2007.

PEREIRA, L. C. C.; MONTEIRO, M. C.; GUIMARÃES, D. O. MATOS, J. B.; COSTA, R. M. Seasonal effects of wastewater to the water quality of the Caeté river estuary, Brazilian Amazon. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.2, n.82, 2010.

PINEDA, M.D.; SCHÄFER, A. Adequação de critérios e métodos de avaliação da qualidade de águas superficiais baseada no estudo ecológico do rio Gravataí, Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência e Cultura**, v.39, p.198-206, 1987.

PNRH. **Plano Nacional de Recursos Hídricos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006.

POLETO, C.; VASQUEZ, B.A.F.; WINCK, B.R.; OKAWA, C. M. P.; SEREIA, D.A.O.; MERCANTE, E.; PERIOTTO, F.; FAURO, J. C. S.; REIS, J. A. T.; ANDRADE, L. N.; VILAS BOAS, M. A.; COSTANZI, R. N.; FILHO, R. C.; WRUBLACK, S. C.; MORETTO, Y. **Bacias hidrográficas e recursos hídricos**. Organização Cristiano Poletto. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 272 p., 2014.

Portal SIMEPAR. Tecnologia e informações ambientais. Disponível em: <www.simepar.br>. Acesso em 10 jun. 2014.

Portal CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 20 set. 2013.

Portal ANA. Agência Nacional de Águas. Disponível em: <www.ana.gov.br>. Acesso em 16 jul. 2014.

Portal CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <www.mma.gov.br/conama>. Acesso em 10 out. 2013.

PRADO, R. B.; NOVO, E. M. L. M. Aplicação de geotecnologias na modelagem do potencial poluidor das bacias de contribuição para o reservatório de Barra Bonita – SP Relacionado à Qualidade da Água. In: **XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Goiânia: INPE, p. 3253-3260, 2005.

QUEVEDO, C. M. G.; PAGANINI, W. S. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.16, n.8, p.3529-3539, 2011.

REIS, J. A. T.; MENDONÇA, A. S. F. Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos de água. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, n.3, p.353-362, jul/set, 2009.

RÍOS-VILLAMIZAR, E.A.; JUNIOR, A.F.M.; WAICHMAN, A.V. Caracterização físico-química das águas e desmatamento na bacia do rio Purus, Amazônia brasileira ocidental. **Revista Geográfica Acadêmica – RGA**. v.5, n.2, p. 54-65, xii. 2011.

RODRIGUES, K. F.; RIPPEL, R. Crescimento econômico e recursos hídricos: um estudo da agropecuária na Bacia do Paraná III. **Revista Paranaense de Desenvolvimento**, Curitiba, v.34, n.125, p.191-212, jul./dez., 2013.

SANTI, G. M.; FURTADO, C. M.; MENEZES, R. S.; KEPPELER, E. C. Variabilidade espacial de parâmetros e indicadores de qualidade da água na bacia hidrográfica do igarapé São Francisco, rio Branco, Acre, Brasil. **Ecologia Aplicada**, v.11 n.1, p.23-31, 2012.

SANTOS, L. T. S. O; JESUS, T. B.; NOLASCO, M. C. Influência do uso e ocupação do solo na qualidade das águas superficiais do Rio Subaé, Bahia. **Geographia Opportuno Tempore**, Londrina, v.1, n. 1, p. 68-79, jan./jun. 2014.

SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Bacias Hidrográficas do Paraná. **Série Histórica**. 1. ed. 2010.

SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Bacias Hidrográficas do Paraná. **Série Histórica**. 2. ed. 2013.

SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V. Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. **Acta Amazônica**. v. 38, n. 4, p. 733 – 742, 2008.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia – SP. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694, 2006.

SILVA, A. M.; MANFRE, L. A.; URBANC, R. C.; SILVA, V. H. O.; MANZATTO, M. P.; NORTON, L. D. Organic farm does not improve neither soil, or water quality in rural watersheds from southeastern Brazil. **Ecological Indicators**, v.48, p.132–146, 2015.

SING, S.; MISHRA, A. Deforestation-induced costs on the drinking water supplies of the Mumbai metropolitan, India. **Global Environmental Change**, v.27, p.73–83, 2014.

SOUZA, A. L. T.; FONSECA, D. G.; LIBÓRIO, R. A.; TANAKA, Ma. O. Influence of riparian vegetation and forest structure on the water quality of rural low-order streams in SE Brazil. **Forest Ecology and Management**, v.298, p. 12–18, 2013.

STRICKLAND, J.D.H. E PARSONS, T.R. **A practical handbook of seawater analysis**. 2nd edition. Ottawa, Fisheries Research Board of Canada. 310 p., 1972.

TANAKA, T.; SATO, T.; WATANABE, K.; WANG, Y.; YANG, D.; INOUE, H.; LI, K.; INAMURA, T. Irrigation system and land use effect on surface water quality in river, at lake Dianchi, Yunnan, China. **Journal of Environmental Sciences**. v. 25, n. 6, p.1107–1116, 2013.

TERRADO, M.; BORRELL, E.; CAMPOS, S.; BARCELO, D.; TAULER, R. Surface-water-quality indices for the analysis of data generated by automated sampling networks. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n.1, 2010.

TOLEDO, L. G.; NICOLELLA, G. Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. **Scientia Agricola**, v.59, n.1, p.181-186, jan./mar, 2002.

TUCCI, C. E. M. 1997. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2.ed. Porto Alegre: ABRH/Editora da UFRGS, 1997.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos: Rima, 247p., 2003.

TUNDISI, J. G.; REBOLÇAS, A.C.; BRAGA, B. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 2. ed. São Paulo: Editora Escrituras, 704p., 2002.

UNEP - United Nations Environment Programme/GEMS - Global Environment Monitoring System/Water Programme. **Water Quality for Ecosystem and Human Health**, 2nd Edition, Canadá, 2008.

VASCO, A. N.; BRITTO, F. B.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JÚNIOR, A. V. M.; GARCIA, C. A. B.; NOGUEIRA, L. C. Avaliação espacial e temporal da qualidade da água na bacia do rio Poxim, Sergipe, Brasil. **Ambi-Água**, Taubaté, v. 6, n. 1, p. 118-130, 2011.

VILLARINI, G.; STRONG, A. Roles of climate and agricultural practices in discharge changes in an agricultural watershed in Iowa. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.188, p. 204–211, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 243p., 1996.

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água**. Minas Gerais: DESA/UFMG, 588 p., 2007.

WHO - World Health Organization. **World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life**. France. 2002. Disponível em: <http://www.who.int/whr/2002/en/whr02_en.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2015.

WHO - World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. WHO Library, 2006.

WILLIAMS, M.R.; KING, K.W.; FAUSEY, N.R. Contribution of tile drains to basin discharge and nitrogen export in a headwater agricultural watershed. **Agricultural Water Management**, v.158, p. 42–50, 2015.

WU, Y.; CHEN, J. Investigating the effects of point source and nonpoint source pollution on the water quality of the East River (Dongjiang) in South China. **Ecological Indicators**. v.32, p.294– 304, 2013.

XU, H.; YANG, L-Z., ZHAO, G-M.; JIAO, J-G.; YIN, S-X.; LIU, Z-P. Anthropogenic Impact on Surface Water Quality in Taihu Lake Region, China. **Pedosphere**. v.19, n.6, p.765–778, 2009.

YAN F.; LIU L.; LI Y.; ZHANG Y.; CHEN M.; XING X. A dynamic water quality index model based on functional data analysis. **Ecological Indicators**, v. 57, p.249–258, 2015.

YANG, Y.; HE, Z.; WANG, Y.; FAN, J.; LIANG, Z.; STOFFELLA, P. J. Dissolved organic matter in relation to nutrients (N and P) and heavy metals in surface runoff water as affected by temporal variation and land uses – A case study from Indian River Area, south Florida, USA. **Agricultural Water Management**, v.118, p. 38– 49, 2013.

YUAN, Y.; LOCKE, M. A.; BINGNER, R. L.; REBICH, R. A. Phosphorus losses from agricultural watersheds in the Mississippi Delta. **Journal of Environmental Management**, v.115, p.14-20, 2013.

ZHANG, X.; LIU, X.; LUO, Y.; ZHANG, M. Evaluation of water quality in an agricultural watershed as affected by almond pest management practices. **Water Research**, v.42, p. 3685 – 3696, 2008.

ZANINI, H. L. H. T.; AMARAL, L. A.; ZANINI, J. R.; TAVARES, L. H. S. Caracterização da água da microbacia do córrego Rico avaliada pelo índice de qualidade de água e de estado trófico. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.30, n.4, p.732-741, jul./ago., 2010.

**CAPÍTULO II – TESTES DE TOXICIDADE COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO DO
RIO SÃO FRANCISCO VERDADEIRO**

RESUMO: Os córregos e rios estão entre os ecossistemas mais ameaçados em todo o mundo e, sendo assim, metodologias abrangentes são necessárias para avaliar o estado real desses ecossistemas, acompanhando suas mudanças. Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi avaliar a qualidade da água da bacia do rio São Francisco Verdadeiro, por meio de testes de toxicidade agudos e crônicos, com o organismo-teste *Daphnia magna*, visando verificar a eficiência dos mesmos, na avaliação de corpos hídricos. Para tanto foram realizadas coletas quinzenais, em seis locais de amostragem (P1, P2, P3, P4, P5 e P6), no período de abril de 2013 a abril de 2014, totalizando 143 amostras. Para os testes agudos, os resultados mostraram que não houve efeito tóxico nos locais avaliados durante todo o período. Com relação aos testes crônicos, ocorreu efeito tóxico em 5,59% das amostras, para o parâmetro longevidade, constatado pela morte dos organismos *Daphnia magna* durante o teste e em 97,90% das amostras, para o parâmetro fecundidade, verificado pela redução na reprodução, dado que as amostras apresentaram um número reduzido de filhotes com relação ao controle (Meio de cultivo M4). Os eventos de efeito tóxico registrados para a fecundidade foram comparados com as variáveis pH, fósforo total, DBO, coliformes fecais, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, que apresentaram valores discordantes dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA Nº 357/2005, uma vez que observou-se que os eventos de efeito tóxico quase sempre coincidiram com pelo menos uma variável acima dos limites. Dessa maneira, concluiu-se que os testes de toxicidade são ferramentas eficazes para avaliação de um corpo de água, pois os resultados dos testes de toxicidade crônicos indicaram condições inadequadas para a proteção da vida aquática.

PALAVRAS-CHAVE: qualidade da água, ecotoxicologia aquática, *Daphnia magna*.

TOXICITY TESTS AS A TOOL FOR EVALUATION OF THE SÃO FRANCISCO VERDADEIRO RIVER

ABSTRACT: The streams and rivers are among the most threatened ecosystems in the world, therefore, comprehensive methodologies are needed to assess the actual condition of these ecosystems, following their changes. In this sense, the objective of this study was to evaluate the water quality of the basin São Francisco Verdadeiro river, through acute and chronic toxicity tests with test-organism *Daphnia magna*, in order to verify these organisms' performance in the water evaluation. Thus, fortnightly collections were carried out in six sampling locations (P1, P2, P3, P4, P5 and P6), on the period from April 2013 to April 2014, totaling 143 samples. For acute tests, the results showed no toxic effect on any of the evaluated sites throughout the study period. With regard to chronic tests, toxic effect occurred in 5.59% of the samples for the parameter longevity, observed by the death of *Daphnia magna* organisms during the test, and 97.90% of the samples for fertility parameter, verified by the reduction in reproduction, in which the samples showed a reduced number of offspring compared to the control (M4 culture medium). Toxic effect events registered for fertility were compared with pH the variables, total phosphorus, BOD, fecal coliforms, cadmium, lead, copper, nickel and zinc, which presented different values of the limits established legislation by CONAMA No 357/2005 since it was observed that the toxic effect events, often coincided with at least one variable above the limits. Thus, it was concluded that the toxicity tests are effective tools for assessing a body of water, as the results of chronic toxicity tests demonstrated inadequate conditions for the protection of aquatic life.

KEYWORDS: water quality, aquatic ecotoxicology, *Daphnia magna*.

2.1 INTRODUÇÃO

A água é considerada um dos principais fatores no desenvolvimento humano. Sendo assim, tem sofrido crescente nível de pressão, particularmente do início do século XX até o presente, resultando não só na diminuição da qualidade desta para uso humano, como também na degradação dos ecossistemas aquáticos, refletindo assim na qualidade de vida dos organismos que habitam esses locais (SILVA et al., 2015).

Desta maneira, o primeiro passo para a resolução dos problemas sócio-ambientais gerados pela má gestão dos recursos hídricos é o desenvolvimento de metodologias de diagnóstico eficientes para a proteção da qualidade e do abastecimento dos recursos hídricos, a partir da aplicação de critérios integrados para o desenvolvimento, o manejo e o uso dos recursos hídricos (BUSS et al., 2003).

Considerando que as metodologias tradicionais de avaliação da água, podem ser insuficientes para atender aos usos múltiplos da mesma, uma análise integrada, considerando não apenas as metodologias tradicionais, mas os aspectos biológicos do sistema pode ser uma forma de atender a esses critérios (METCALFE, 1989).

Nesse contexto, a aplicação dos testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção que cresce a complexidade das transformações químicas no meio ambiente (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008).

Portanto, os testes de toxicidade são considerados ferramentas adequadas para avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora de efluentes, uma vez que somente as análises físicas, químicas e microbiológicas tradicionalmente realizadas, cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente e, por isso, não são suficientes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes (COSTA et al., 2008).

Para tanto, a escolha de organismos teste adequados para realizar os testes de toxicidade é muito importante, sendo necessário verificar se a espécie escolhida é sensível a uma diversidade de agentes químicos e se a sua sensibilidade é relativamente constante para garantir resultados precisos e conseqüentemente boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

Nesse sentido, o crustáceo de água doce *Daphnia magna*, vulgarmente conhecido como pulga d'água, é bastante utilizado em testes de toxicidade porque são amplamente distribuídos nos corpos d'água doce, são importantes em muitas cadeias alimentares e são fonte significativa de alimento para peixes, possuem um ciclo de vida relativamente curto, são facilmente cultivados em laboratório, são sensíveis a vários contaminantes do ambiente aquático. Além disso, a reprodução assexuada por partenogênese garante a produção de

organismos geneticamente idênticos, permitindo, assim, a obtenção de organismos-teste com sensibilidade constante (APHA, 2005).

Os testes de ecotoxicidade permitem avaliar a contaminação ambiental por diversas fontes poluidoras, tais como efluentes agrícolas, industriais e domésticos, sedimentos, medicamentos e produtos químicos em geral, assim como avaliar a resultante de seus efeitos sinérgicos e antagônicos (LOMBARDI, 2012).

Dessa forma, considerando que a bacia do rio São Francisco Verdadeiro está localizada em uma área de intensa atividade agrícola, e especificamente o trecho avaliado nesse estudo é caracterizado pela presença de áreas de agricultura, pecuária, industriais e urbanas, os testes de toxicidade constituem-se de uma ferramenta adequada para avaliar os potenciais ecotoxicológicos, dos poluentes gerados pelas diversas atividades desenvolvidas no entorno da bacia.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Geral

Utilizar os testes de toxicidade, agudo e crônico, com o organismo-teste *Daphnia magna*, como ferramenta para avaliar a qualidade da água em um trecho do rio São Francisco Verdadeiro.

2.2.2 Específicos

- Avaliar a sensibilidade do organismo-teste *Daphnia magna*, do cultivo utilizado para os testes, à substância química dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$);
- Avaliar a toxicidade aguda da água do rio São Francisco Verdadeiro, ao organismo *Daphnia magna*, em 48 horas de exposição;
- Avaliar a toxicidade crônica da água do rio São Francisco Verdadeiro, ao organismo *Daphnia magna*, através dos parâmetros longevidade e fecundidade, em 21 dias de exposição;
- Comparar os resultados dos testes de toxicidade, com as variáveis pH, DBO, fósforo total, *E-coli*, cádmio, chumbo, cromo, níquel e zinco, determinadas no capítulo 1 do presente trabalho, e se apresentaram em não conformidade com os limites CONAMA Nº 357/2005;
- Verificar a eficiência dos testes de toxicidade como ferramenta para avaliação da água do rio São Francisco Verdadeiro.

2.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.3.1 Uso de bioindicadores no monitoramento de ecossistemas aquáticos

Os córregos e rios estão entre os ecossistemas mais ameaçados em todo o mundo. Assim, metodologias abrangentes são necessárias para avaliar o estado real desses ecossistemas, acompanhando suas mudanças. Nesse sentido, muitos métodos vêm sendo desenvolvidos com intuito de avaliar esses impactos.

Monitoramento por meio de variáveis físicas, químicas e bacteriológicas é tradicionalmente utilizado; porém, pode ser deficiente, pois, as análises destas variáveis por si só não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes porque não demonstram os efeitos sobre o ecossistema (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008).

Desta forma, muitas vezes estas variáveis são insuficientes, sendo que se tornaria impossível a determinação química de todos os componentes existentes em uma amostra de água, por exemplo, para avaliar seu efeito potencial a vida aquática. Assim, são necessários ensaios complementares em que são utilizados organismos vivos como bioindicadores (RUBINGER, 2009).

Nesse sentido, o biomonitoramento tem complementado as técnicas tradicionais de monitoramento, pois o uso de organismos aquáticos pode servir como bioindicadores, oferecendo a possibilidade de obter uma visão geral e ecológica do estado atual de córregos ou rios (LI, ZHENG & LIU, 2010), além de poder avaliar, a curto e médio prazos, ciclos históricos que interferem no comportamento dos seres vivos (MONTEIRO et al., 2008).

Estudos pioneiros de biomonitoramento foram realizados por Margalef (1969) e receberam destaque a partir da década de setenta, com o objetivo de melhorar os índices de qualidade ambiental existentes. O biomonitoramento, ou monitoramento biológico, geralmente é definido como o uso sistemático de organismos vivos e suas respostas para determinar as condições ou alterações do meio ambiente (OERTEL & SALÁNKI, 2003). Portanto, o termo “resposta biológica” se refere ao conjunto de reações de um indivíduo ou uma comunidade em relação a um estímulo ou a um conjunto de estímulos (ARMITAGE, 1995).

O uso das respostas dos organismos é a base dos índices biológicos e os bioindicadores são espécies escolhidas por sua sensibilidade ou tolerância a vários parâmetros, como poluição orgânica ou outros tipos de poluentes (WASHINGTON, 1984).

Segundo Metcalfe (1989), o uso das respostas biológicas como indicadores de degradação ambiental é vantajoso em relação às medidas físicas e químicas da água, pois estas registram apenas o momento em que foram coletadas, como uma fotografia do rio, necessitando, assim, de um grande número de análises para a realização de um monitoramento temporal eficiente.

Desta forma, o uso da biota aquática é uma importante ferramenta na avaliação da qualidade da água, mesmo em casos de lançamentos contínuos dentro das normas estabelecidas por lei. Isso se deve a um processo natural denominado biomagnificação, que é a transmissão de compostos que não são metabolizados ou excretados pelos organismos para o nível superior da cadeia trófica (BUSS, 2003).

Em alguns casos esses compostos podem ser tóxicos se acumulados, como no caso de metais pesados e de pesticidas organoclorados. Portanto, mesmo estando dentro das normas legais de lançamento, esses efluentes podem estar degradando as inter-relações biológicas, extinguindo espécies e gerando problemas de qualidade de vida para as populações que utilizam aquele recurso (BUSS, 2003).

Os indicadores biológicos são muito úteis por sua especificidade em relação a certos tipos de impacto, já que inúmeras espécies são comprovadamente sensíveis a um tipo de poluente, mas tolerantes a outros (WASHINGTON, 1984).

Para Johnson et al. (1993), um indicador biológico “ideal” deve possuir as seguintes características: ser taxonomicamente bem definido; facilmente reconhecível por não-especialistas; apresentar distribuição geográfica ampla; ser abundante ou de fácil coleta; ter baixa variabilidade genética e ecológica; preferencialmente possuir tamanho grande; apresentar baixa mobilidade e longo ciclo de vida; dispor de características ecológicas bem conhecidas; ter possibilidade de uso em estudos em laboratório.

Porém, de acordo com a visão holística vigente, considera-se que a avaliação da qualidade da água através de indicadores biológicos deve incluir na medida em que houver dados disponíveis, todos os componentes de um ecossistema aquático, fitoplâncton, zooplâncton, macroinvertebrados bentônicos, macrófitas, peixes, etc (JONSSON, 2000). Mas como na prática isto é impossível, a maioria dos pesquisadores enfoca um setor do ecossistema em particular, tais como o perifíton, o plâncton, o macrobentos ou os peixes (METCALFE, 1989).

Nas últimas décadas, o biomonitoramento tem sido amplamente utilizado na avaliação da qualidade da água dos ecossistemas aquáticos; porém, sua aplicação é mais difundida em países do hemisfério norte, que contam com metodologias bem definidas para esse tipo de monitoramento.

No Brasil, apesar de sua aplicação crescente em diversos ecossistemas aquáticos, o biomonitoramento ainda terá que vencer algumas barreiras como a carência de estudos taxonômicos que identifiquem e classifiquem a fauna brasileira, pois com esse conhecimento, será possível fazer inferências mais seguras sobre o grau de tolerância ou sensibilidade de determinados organismos aos poluentes e estressores ambientais nos ecossistemas aquáticos brasileiros (SILVEIRA, 2004).

2.3.2 Ecotoxicologia Aquática

O termo ecotoxicologia foi proposto pela primeira vez em 1969 em uma reunião do Comitê do Conselho Internacional de Uniões Científicas (Committee of International Council of Scientific Unions-ICSU), em Estocolmo pelo francês René Truhaut, que definiu em um primeiro momento a ecotoxicologia como o ramo da toxicologia que estuda os efeitos tóxicos, causados por poluentes naturais ou sintéticos, sobre os constituintes de ecossistemas, animais (incluindo humanos), vegetais e microbianos, em um contexto integrado (TRUHAUT, 1977).

Para Azevedo & Chasin (2006), ecotoxicologia pode ser definida como a ciência que estuda e compreende os efeitos deletérios promovidos pelas substâncias químicas, principalmente as de origem antrópica, sobre as populações ou comunidades de organismos presentes nos ecossistemas.

A ecotoxicologia aquática é uma ciência que surgiu para dar suporte no enfrentamento dos problemas de contaminação dos corpos de água por compostos tóxicos. Seus instrumentos de análise são capazes de responder preditivamente à toxicidade de compostos químicos, sinalizando os potenciais ecotoxicológicos e seus mecanismos de ação em organismos vivos, bem como na detecção de ecotoxicidade em ambientes impactados (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008).

Do ponto de vista ecotoxicológico, hoje em dia é amplamente aceito que organismos podem ser indicadores valiosos do estado de contaminação por micropoluentes de um determinado ambiente, e não só de fortes tensões provocadas por anoxia ou altas concentrações de amônia resultante da poluição orgânica (BETTINETTI et al., 2012).

Os estudos de ecotoxicologia aquática podem ser conduzidos através de bioensaios (testes experimentais de metodologias distintas), estabelecidos de acordo com os diversos objetivos que se procuram alcançar nestas avaliações. Os bioensaios figuram como importante ferramenta para avaliação da sensibilidade de organismos aquáticos a poluentes e se resumem em testes de toxicidade aguda e crônica, que representam a base dos estudos científicos nesta complexa área (LOMBARDI, 2012).

No Brasil, o desenvolvimento de metodologias para os estudos de toxicologia aquática começaram em 1975, com a tentativa de padronização de testes de toxicidade aguda com peixes, em que a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) participou, a convite da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

Porém, o modelo utilizado na avaliação da toxicidade era baseado em critérios norte-americanos e soviéticos, os quais avaliavam apenas o caráter potável da água e não a qualidade da vida na água. Assim, posteriormente foram desenvolvidos e adaptados vários métodos de ensaios de toxicidade aguda e crônica com diferentes organismos teste, como

algas, microcrustáceos, peixes de águas continentais e marinhas, além dos testes com sedimentos, para a avaliação da poluição hídrica. Nesse período houve um grande avanço no conhecimento da ecotoxicologia, tanto nas universidades brasileiras quanto nas entidades de meio ambiente, resultando em programas de monitoramento ambiental e capacitação técnica nesta área (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

2.3.3 Uso de ecotoxicologia no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos

O aumento da contaminação mundial de sistemas de água doce, com milhares de compostos químicos é um dos principais problemas ambientais que a humanidade enfrenta, pois, embora a maioria desses compostos esteja presentes em baixas concentrações, muitos deles levantam consideráveis preocupações devido a sua toxicidade, particularmente quando presente como componentes de misturas complexas (SCHUWARZENBACH et al., 2006, BRIAN et al., 2007).

No passado, os elevados níveis locais de um número limitado de compostos tóxicos foram detectados no meio ambiente causando efeitos agudos e crônicos, muitas vezes caracterizados por uma elevada persistência, bioacumulação e toxicidade. Contudo, atualmente um número maior de substâncias químicas, presentes em concentrações de exposição mais baixas, mostra que o problema mudou de efeito agudo, causado por substâncias tóxicas individuais para efeito crônico, causado por misturas de produtos químicos. Além disso, a percepção de riscos dos produtos químicos mudou de uma visão estática para uma visão dinâmica, considerando a variação espacial e temporal (SCHMITT-JANSEN et al., 2008).

Sendo assim, identificar novas estratégias de avaliação de substâncias tóxicas com maior relevância ecológica e desenvolver abordagens integradas que combinam ferramentas ecológicas, químicas e ecotoxicológicas, fazendo uma melhor integração da ecologia teórica com a ecotoxicologia aquática são consideradas tarefas desafiadoras (CALOW & FORBES, 2003).

Considerando que estamos cada vez mais confrontados com problemas em escalas globais, como, por exemplo, a crise da biodiversidade global, que exige análise de problemas e soluções, a partir de uma perspectiva de abordagem multidisciplinar, tentando ir além das meras abordagens genéricas na avaliação química (SCHMITT-JANSEN et al., 2008).

Nesse contexto a ecotoxicologia aquática desempenha um importante papel na avaliação de ecossistemas aquáticos, considerando que tem como principal vantagem a detecção dos efeitos totais dos contaminantes, pois, os biotestes representam a totalidade dos efeitos das substâncias e características da amostra, incluindo possíveis efeitos de interação entre compostos, como adição e sinergismo, complementando, assim, as análises

físicas, químicas e biológicas tradicionalmente utilizadas (ZAGATTO et al., 1992).

2.3.4 Testes de toxicidade

Testes de toxicidade podem ser definidos como procedimentos nos quais as respostas de organismos-teste são utilizadas para detectar ou avaliar os efeitos adversos ou não de uma ou mais substâncias sobre os sistemas biológicos. Estes testes constituem-se basicamente na exposição de organismos a diferentes condições, as quais tentam simular o ambiente natural, visando, assim, detectar seus efeitos letais e/ou subletais (LAITANO & MATIAS, 2006). A partir desses resultados, podem ser tomadas decisões com relação à adequação de descarga de efluentes e as consequências desta descarga à população humana e à qualidade ambiental (RIBO, 1997).

É recomendável que o efeito tóxico de uma amostra seja avaliado para mais de uma espécie representativa da biota aquática, de preferência pertencentes a diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (RIBO, 1997).

Porém, embora o conceito de ecotoxicologia seja amplo, abrangendo a totalidade do ecossistema, muito mais atenção tem sido dada aos efeitos em organismos (*i.e.* espécies) individuais e poucos são os estudos com enfoque sistêmico. Contudo, o nível de organismo situa-se no meio da escala hierárquica de resposta a estressores, integrando os níveis bioquímico, celular e fisiológico. Portanto, antes que os efeitos possam se expressar no nível de populações, comunidades e ecossistemas, a resposta de organismos individuais fornece uma boa avaliação do risco de extinção local de alguns grupos de organismos susceptíveis (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008).

Os ensaios de toxicidade podem ser realizados na forma estática: quando não há renovação da solução-teste durante o ensaio; semi-estática: quando há renovação periódica da solução-teste; fluxo contínuo: emprega o fluxo contínuo das diluições do efluente para os frascos-teste ou em campo (NIPPER, 1998; BORRELY, 2001), podendo ser classificados em agudos e crônicos.

Testes de toxicidade agudos estimam a manifestação de um efeito letal, ou outro efeito produzido por uma substância tóxica, em curto espaço de tempo, que geralmente varia de 24 a 96 horas. Normalmente são testes clássicos realizados com peixes e invertebrados (VALENTIM & DEZOTTI, 2008). Esses testes dão suporte para estudos mais criteriosos, como os testes de toxicidade crônicos.

Pois o grau de toxicidade pode ser ainda melhor caracterizado se, após a obtenção dos resultados dos testes de toxicidade agudos, forem também utilizados os testes de toxicidade crônicos, cujos resultados permitem a geração de dados definitivos, referentes ao potencial de impacto dos efluentes sobre o corpo de água (CESAR et al. 1997).

Testes de toxicidade crônicos são importantes para se obter informações sobre o

impacto das descargas de efluentes ou outras formas de contaminação, sobre os ambientes aquáticos. São bioensaios de longa duração que permitem detectar a manifestação de estressores ambientais que não são detectados pelos métodos físicos e químicos tradicionais ou pelos bioensaios curta duração (LUCHETA et al., 2010), pois avalia a ação do poluente, através de análises específicas (histológicas, hematológicas, comportamentais, etc.), utilizadas para a detecção de alterações crônicas, tais como: distúrbios fisiológicos, deformidades em tecidos somáticos e/ou gaméticos, alterações no crescimento e reprodução do organismo, dentre outras (VALENTIM E DEZOTTI, 2008).

2.3.5 Seleção de organismos-teste

As considerações mais importantes na escolha de organismos-teste são a sensibilidade aos fatores em consideração, distribuição geográfica, disponibilidade, importância ao longo do ano e relevância para o objetivo do estudo (APHA, 2005).

Organismos-teste são espécies mantidas em laboratório e cujos conhecimentos de sua biologia são suficientes para que possam ser utilizadas como indicadores da toxicidade dos efluentes e amostras ambientais (ARENZON et al., 2011).

Desta forma, ao buscar uma espécie para utilizar em testes de toxicidade, é preciso observar se a mesma é sensível a uma diversidade de agentes químicos e a sua sensibilidade deve ser relativamente constante para garantir resultados precisos e, conseqüentemente, boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Para tanto, são necessários conhecimentos prévios da biologia da espécie, como reprodução, hábitos alimentares, fisiologia e comportamento tanto para o cultivo, quanto para a realização dos testes (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

Atualmente, várias espécies vêm sendo empregadas internacionalmente em testes de toxicidade, gerando subsídios importantíssimos para melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos de diversos agentes tóxicos e em corpos receptores. Dentre os principais grupos de organismos, utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se: microalgas, microcrustáceos, equinóides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias, representando os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008).

Dentre os organismos utilizados, os microcrustáceos são bastante difundidos em estudos ecotoxicológicos em laboratório, por apresentarem pequeno porte e ciclo de vida não muito longo, fazendo com que sejam considerados ideais. Nesse contexto, estão os cladóceros *Daphnia* e *Ceriodaphnia*, por possuírem cultivo em laboratório bem estabelecido e não apresentarem muitas dificuldades de manutenção (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008). Logo, são muito utilizados em testes de toxicidade para estimar o potencial tóxico de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (Água e sedimento), onde os

organismos-teste são expostos a diferentes concentrações da amostra e os efeitos tóxicos sobre os mesmos são observados e quantificados (COSTA et al., 2008).

2.3.6 *Daphnia magna* como organismo-teste

A *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea), foi escolhida para a realização desse estudo pois, apesar de não se tratar de uma espécie brasileira, é um organismo amplamente utilizado em ensaios ecotoxicológicos em vários países, inclusive no Brasil, por vários pesquisadores (VAN ANHOLT et al., 2002; GILLIS et al. 2006; DE SCHAMPHELAERE et al. 2007; HE & WANG, 2008; OFFEN & AYOTUNDE, 2008; JARDIM et al., 2008; GUTIERREZ et al., 2010, VANDENBROUCK et al. 2011; TERRA & GONÇALVES, 2013), além de possuir metodologias padronizadas.

As *Daphnias* apresentam características que se enquadram muito bem no que se espera de um organismo-teste. São pequenos crustáceos de água doce, considerados organismos-teste valiosos devido a sua sensibilidade a substâncias tóxicas, fácil identificação e manutenção, distribuição ubíqua e uso extensivo em testes de toxicidade. São fecundadas e reproduzem por partenogênese, que permite a criação de clones com pequena variabilidade genética e com os resultados dos testes reprodutíveis, desta maneira, são utilizados a muitos anos para avaliar efeito agudo e crônico de um único produto químico ou misturas complexas (APHA, 2005).

A *Daphnia magna* é um microcrustáceo planctônico, de 5 a 6 mm de comprimento, que atua como consumidor primário na cadeia alimentar aquática, alimentado-se por filtração de material orgânico particulado em suspensão. Os organismos deste gênero são vulgarmente conhecidos como pulga de água e têm larga distribuição no hemisfério norte (ABNT NBR 12.713, 2004).

O tempo de vida médio da *Daphnia magna* é cerca de 40 dias a 25 °C e 56 dias a 20 °C, com quatro períodos distintos em seu ciclo de vida: ovo, juvenil, adolescente e adulto, chegando à maturidade sexual entre 6 e 10 dias. As populações consistem exclusivamente por fêmeas. Produção de machos pode aparecer induzida por alta densidade populacional e subsequente acúmulo de produtos de excreção e/ou diminuição da disponibilidade de alimento. Estas condições, juntamente com a exposição a temperaturas extremas, podem induzir a aparência de ovos sexuais (efípio) (APHA, 2005).

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Área de estudo

O objeto de análise do presente estudo foi um trecho do rio São Francisco Verdadeiro que percorre aproximadamente 20 km, da entrada no perímetro urbano até a saída, onde foram determinados seis locais de amostragem: P1 (Clube de Caça e Pesca), P2 (Pastagem), P3 (Próximo a estrada rural), P4 (Área de camping), P5 (Próximo a rodovia – PR 182) e P6 (Próximo a foz do rio Toledo) (Figura 24). O posicionamento geográfico desses locais pode ser observado na Tabela 6.

Para definir os pontos de coleta de água foram definidos critérios como: proximidade de áreas urbanas e áreas rurais.

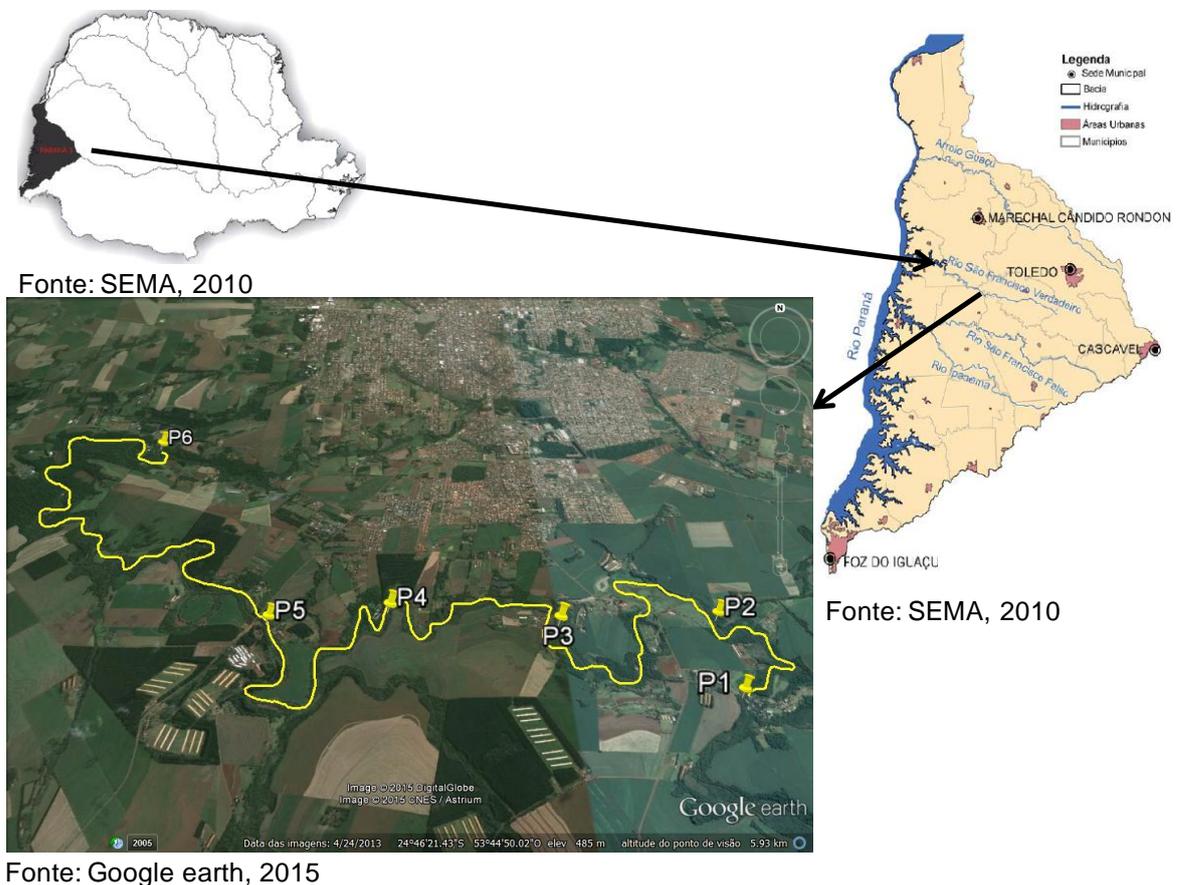


Figura 20 Locais de amostragem situados no rio São Francisco Verdadeiro na cidade de Toledo/PR

Tabela 6 Georreferenciamento dos locais de amostragem do rio São Francisco Verdadeiro, Toledo, Paraná, no período de abril de 2013 a abril de 2014

Locais de coleta	Coordenadas geográficas
P1	24°47'12,1" S e 53°43'02,4" W
P2	24°46'42,5" S e 53°43'02,5" W
P3	24°46'44" S e 53°43'58,5" W
P4	24°46'38,6" S e 53°44'59,8" W
P5	24°46'41,8" S e 53°45'43,1" W
P6	24°45'11,6" S e 53°46'46,7" W

O Local P1, no Clube de Caça e Pesca, utilizado para lazer e recreação, é caracterizado por área marginal composta por árvores de grande porte e arbustos em uma das margens, enquanto a outra margem é caracterizada por árvores esparsas e gramíneas (Figura 25).



Figura 21 Local de amostragem P1.

Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P2 situado em uma área de pastagem é caracterizado por área marginal composta por árvores e arbustos em uma das margens, enquanto a outra margem é caracterizada pela falta de vegetação e pisoteio de animais (Figura 26).

O Local P3, situado a aproximadamente 30 metros de uma ponte em uma estrada rural é caracterizado por área marginal composta por uma estreita faixa de vegetação formada por árvores e arbustos, áreas mecanizadas para a agricultura nas duas margens, além de atividade de piscicultura e suinocultura realizadas em propriedades próximas ao rio (Figura 27).

O Local P4, próximo a uma área de camping, é caracterizado por área marginal composta por uma faixa relativamente estreita de árvores de grande porte e arbustos, áreas de agricultura e áreas urbanizadas (Figura 28).



Figura 22 Local de amostragem P2.
Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P5, próximo a rodovia Egon Pudell (PR 585), saída para o município de São Pedro do Iguaçu, é caracterizado por uma área marginal composta por árvores e arbustos esparsos, áreas de agricultura, granjas de aviário e propriedades rurais (Figura 29).



Figura 23 Local de amostragem P3.
Fonte: Google earth, 2015.



Figura 24 Local de amostragem P4.
Fonte: Google Earth, 2015.



Figura 25 Local de amostragem P5.
Fonte: Google Earth, 2015.

O Local P6, situado próximo à Pedreira Municipal da cidade de Toledo e à foz do rio Toledo que deságua no rio São Francisco Verdadeiro, é caracterizado por uma área marginal composta por árvores, arbustos e extensões de áreas mecanizadas para a agricultura em umas das margens, enquanto a outra margem fica próxima à rodovia Dr. Ivo Rocha (PR 317) e a um núcleo de empresas (Figura 30).



Figura 26 Local de amostragem P6.
Fonte: Google Earth, 2015.

2.4.2 Coleta e análise das amostras

Para realização desse estudo, as coletas foram realizadas quinzenalmente durante um ano (abril de 2013 a abril de 2014), em 6 locais de amostragem, em um trecho do rio São Francisco Verdadeiro localizado na cidade de Toledo/PR. As análises ecotoxicológicas das amostras foram compostas por: cultivo do organismo-teste, controle de sensibilidade do organismo-teste, testes preliminares, teste de toxicidade aguda, teste de toxicidade crônica, e análise das variáveis oxigênio dissolvido (OD), pH e dureza, realizados no laboratório de ecotoxicologia da UNIOESTE campus de Toledo.

As coletas e preservações das amostras foram feitas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA, 2012) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12713, 2004)

2.4.3 Cultivo do organismo-teste (*Daphnia magna*)

Os exemplares de *Daphnia magna* utilizados nos testes foram retirados de um cultivo em larga escala mantido no laboratório de plânctologia da UNIOESTE *campus* de Toledo (Figura 31).



Figura 27 Cultivo em larga escala de *Daphnia magna*.

Posteriormente os exemplares foram levados para o laboratório de ecotoxicologia, onde o cultivo foi realizado de acordo com ABNT NBR 12713 (2004), em condições controladas, onde os organismos foram mantidos em meio de cultivo M4, com pH entre 7,0 e 8,0 e dureza total entre 175 mg/L e 225 mg/L. O cultivo foi realizado em recipientes de vidro com capacidade para 3 litros, em lotes de 25 organismos adultos por litro, com luminosidade difusa (16 horas de luz) e temperatura de 18 a 22 °C, estas condições foram alcançadas com a utilização de uma incubadora de DBO (Figura 32).



Figura 28 Cultivo de *Daphnia magna*, em condições controladas.

A água de cultivo foi renovada três vezes por semana, evitando diferenças de temperatura maiores que 2 °C. Durante a renovação do meio foi utilizada peneira com malha diâmetro adequado para reter os organismos.

Para garantir a disponibilidade contínua dos organismos-teste, considerando o grande número de testes realizados, foram mantidos lotes de diferentes faixas etárias, para tanto, foram iniciados novos lotes de cultivo a cada semana. Os lotes de organismos com idade superior a 60 dias foram descartados.

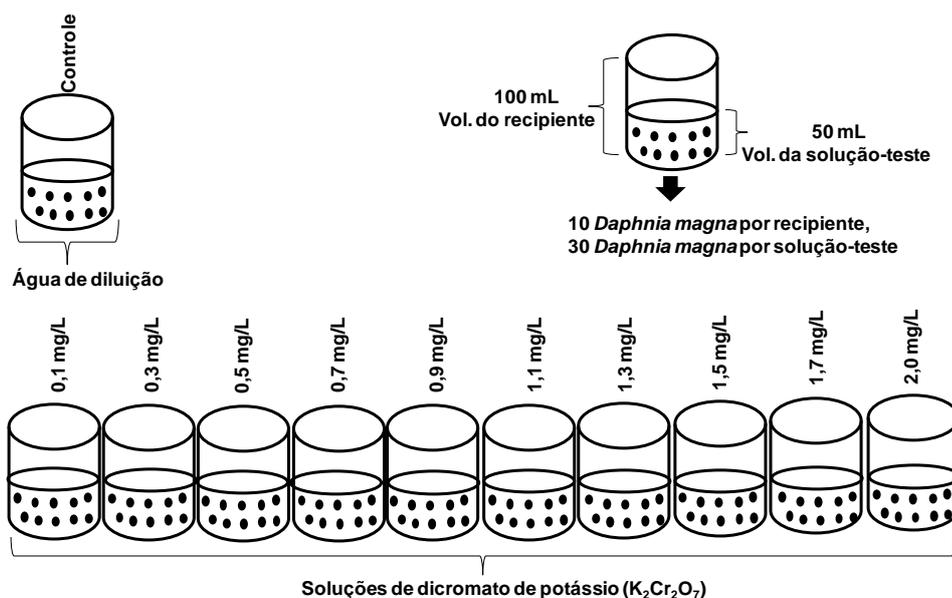
Para a alimentação dos organismos-teste foi utilizada a alga verde *Scenedesmus subspicatus*, fornecida diariamente ou em um intervalo de no máximo dois dias consecutivos, uma quantidade de aproximadamente 10⁶ células/mL por organismo adulto.

2.4.4 Controle de sensibilidade do organismo-teste (*Daphnia magna*)

Primeiramente por meio de testes preliminares definiu-se as concentrações que foram utilizadas (0,1 mg/L, 0,3 mg/L, 0,5 mg/L, 0,7 mg/L, 0,9 mg/L, 1,1 mg/L, 1,3 mg/L, 1,5 mg/L, 1,7 mg/L e 2,0 mg/L). As diluições foram feitas a partir de uma solução estoque de K₂Cr₂O₇ de 100 mg/L.

Definidas as concentrações, a sensibilidade do organismo-teste foi avaliada quinzenalmente por meio de testes com a substância de referência dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Foram considerados aptos a participar dos testes neonatos que apresentaram CE50 (24h) (Concentração efetiva mediana) entre 0,6 e 1,7 mg/L de K₂Cr₂O₇ (ISO 6341, 2012)

Em cada teste de sensibilidade, 30 organismos-teste (neonatos de *Daphnia magna*, com 2 a 26 horas de idade), foram expostos a 50 mL de soluções-teste (diluições e controle, composto por água de diluição), por um período de 24 horas em sistema estático, ou seja, sem troca da solução-teste e sem alimentação, com temperatura de 18 a 22 °C, fotoperíodo de 16 horas de luz, em triplicata (10 organismos por repetição) (Figura 33). O efeito observado foi a imobilidade, e os resultados foram considerados válidos quando a porcentagem de organismos imóveis no controle não excederam 10%. Os resultados foram expressos em CE50 (24 h), concentração real da amostra que causa efeito agudo em 50% dos organismos (ABNT NBR 12713, 2004).



Testes realizados em triplicata

Figura 29 Esquema do teste de sensibilidade com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

2.4.5 Testes preliminares

Testes preliminares foram realizados com as amostras para estabelecer um intervalo de soluções-teste a serem utilizados no teste definitivo. Para tanto, foram preparadas diluições de 5, 10, 25, 50 e 100%. Para cada diluição utilizou-se 15 organismos-teste (neonatos de *Daphnia magna*, com 2 a 26 horas de idade), que ficaram expostos a 50 mL de soluções-teste (diluições e controle), por um período de 24 horas, em sistema estático, ou seja, sem troca da solução-teste e sem alimentação, com temperatura de 18 a 22 °C, fotoperíodo de 16 horas de luz, em triplicata (5 organismos por repetição) (Figura 34). Ao final do ensaio foi determinada a menor concentração que causou imobilidade a 100% dos organismos e a maior concentração na qual não se observou imobilidade.

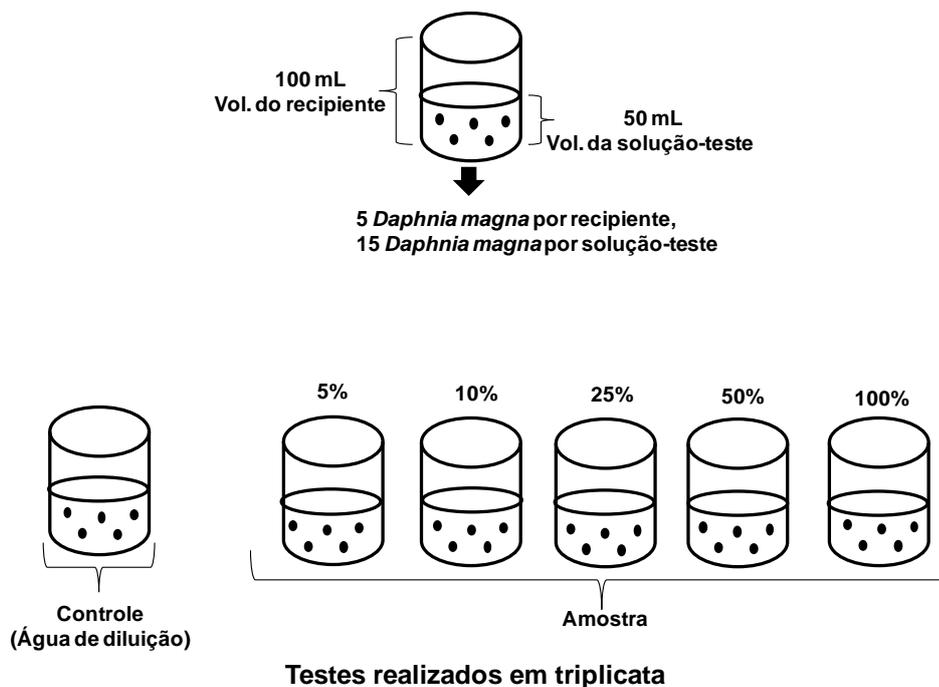


Figura 30 Esquema do teste preliminar.

2.4.6 Teste de toxicidade agudo

Como os testes preliminares realizados com as amostras não apresentaram efeito tóxico sobre os organismos em nenhuma das diluições testadas, optou-se por testes agudos com as amostras sem diluição e o controle composto por água de diluição (ABNT NBR 12713, 2004).

Dessa maneira, 30 organismos-teste (neonatos de *Daphnia magna*, com 2 a 26 horas de idade), foram expostos a 50 mL de soluções-teste (amostras e controle) por um período de 48 horas em um sistema estático, ou seja, sem troca da solução-teste e sem alimentação, com temperatura de 18 a 22 °C, fotoperíodo de 16 horas de luz, em triplicata (10 organismos em cada repetição) (Figura 35). O efeito observado foi a imobilidade, e os resultados foram considerados válidos quando a porcentagem de organismos imóveis no controle não excederam 10%. Para esse caso os resultados foram expressos como tóxicos ou não tóxicos, confirmados por análise estatística.

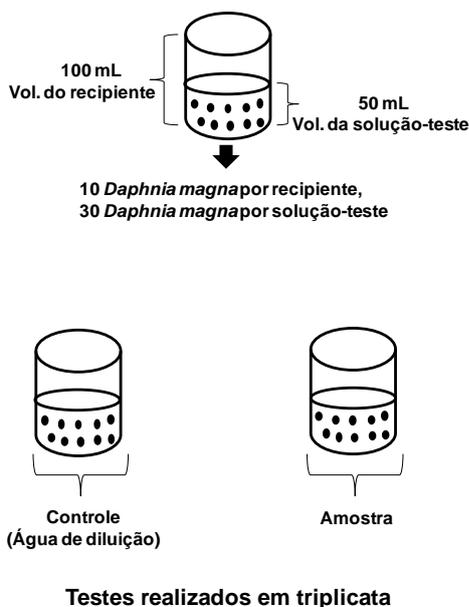


Figura 31 Esquema do teste toxicidade aguda.

2.4.7 Teste de toxicidade crônico

Quando se trata de teste de toxicidade crônico, no Brasil ainda não existem protocolos padronizados. Sendo assim, o presente trabalho baseou-se em métodos normalizados por entidades de padronização internacionais (APHA, 2005; USEPA, 2002a; USEPA, 2002b; OECD, 1984; OECD, 2011).

Para a realização dos testes crônicos, foram utilizados neonatos de *Daphnia magna*, com 2 a 26 horas de idade, expostos as amostras sem diluição e o controle (meio de cultivo M4), por um período de 21 dias.

Para cada amostra analisada foram feitas 10 réplicas, em que os organismos foram dispostos individualmente em 20 mL de soluções-teste (amostras e controle) (Figura 36), a transferência dos organismos foi feita cuidadosamente com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, sempre tomando o cuidado de liberar o organismo próximo à superfície da solução para evitar a entrada de ar em sua carapaça e sua consequente flutuação.

Os testes foram mantidos a temperatura de 18 a 22 °C, fotoperíodo de 16 horas de luz e realizados em sistema semi-estático, ou seja, com duas trocas da solução-teste durante o ensaio, sendo a primeira com 7 dias e a segunda com 14 dias, sempre tomando o cuidado de as soluções-teste estarem na temperatura de 18 a 22 °C no momento da transferência dos organismos e fornecimento de alimento (*Scenedesmus subspicatus*), uma quantidade de aproximadamente 10^6 células/mL, em dias alternados.

Durante a primeira semana, os organismos foram acompanhados com leituras diárias e a partir da segunda semana as leituras foram feitas três vezes por semana em dias

alternados. Em cada leitura foram observadas a longevidade (Sobrevivência) e a fecundidade (Número de neonatos gerados por fêmea).

No decorrer do teste, sempre que observada a presença de neonatos, os mesmos foram separados dos organismos adultos, contados e registrados, com posterior devolução do organismo adulto na solução-teste.

Para esse caso os resultados foram considerados válidos para a longevidade, quando a mortalidade dos organismos adultos no controle não excedeu 20%, ou seja, 80% das *Daphnias magnas* adultas no controle apresentaram sobrevivência de 21 dias e, para a fecundidade, quando a primeira postura aconteceu em até 9 dias e uma média ≥ 60 filhotes por fêmea foi observada no final dos 21 dias de teste.

Para esse caso os resultados foram expressos como não tóxicos quando não houve diferença estatisticamente significativa na longevidade e na fecundidade dos organismos em relação ao controle, e tóxicos quando houve diferença significativa na longevidade em até 48 horas de teste.

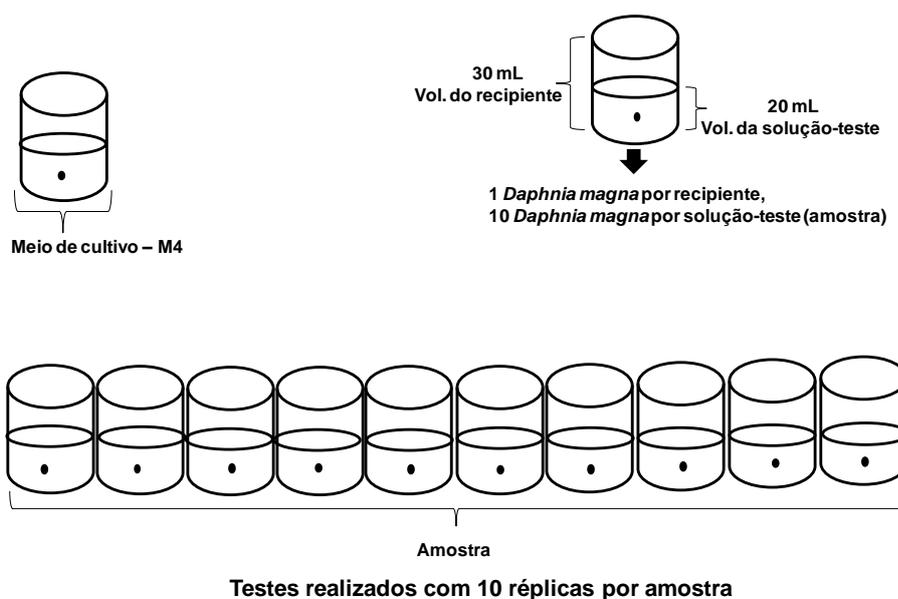


Figura 32 Esquema do teste toxicidade crônica.

2.4.8 Análise das variáveis OD, pH e dureza

Durante a realização dos testes ecotoxicológicos foram monitoradas as variáveis oxigênio dissolvido (Oxímetro ISY, modelo 550A), pH (pHmetro Digimed, modelo DM-2P) e dureza (CARMOUZE, 1994), para água de diluição, meio de cultivo (M4) e amostras coletadas.

2.4.9 Análise estatística

2.4.9.1 Testes de sensibilidade

Para os testes de sensibilidade a CE 50 (24), foi determinada pelo método estatístico de Trimmed Spearman-Kärber, considerado um método adequado para cálculos precisos de CE (50), com intervalo de 95% de confiança (HAMILTON et al., 1977; ABNT NBR 12713, 2004).

2.4.9.2 Testes agudos e crônicos

Para verificar se houve ou não diferença significativa, entre as amostras e o controle, nos testes toxicidade agudos e crônicos, os resultados dos ensaios foram submetidos a uma análise de variância ANOVA (One-Way), onde a homocedasticidade (homogeneidade de variâncias) dos dados foi verificada através do teste de Levene. Quando os pressupostos não foram atingidos, os dados foram transformados (Rank) e a ANOVA foi novamente aplicada. Se os dados transformados atingiram os pressupostos, o teste de Tukey a 5% de confiança foi aplicado, para avaliar qual local diferiu do controle. Os dados que não satisfizeram os requisitos de homogeneidade de variâncias foram analisados pelo método não-paramétrico Kruskal-Wallis (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008).

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.5.1 Análise das variáveis OD, pH e dureza

Durante os testes ecotoxicológicos foram monitorados oxigênio dissolvido (OD), pH e dureza, pois, estas variáveis interferem no resultado do ensaio se não estiverem devidamente aferidas.

Para a água de diluição os valores de OD, variaram de 5,40 a 6,50 mg/L (Figura 37a), pH, de 6,80 a 7,94 (Figura 37b) e dureza, de 175,77 a 207,60 mg CaCO₃/L (Figura 37c).

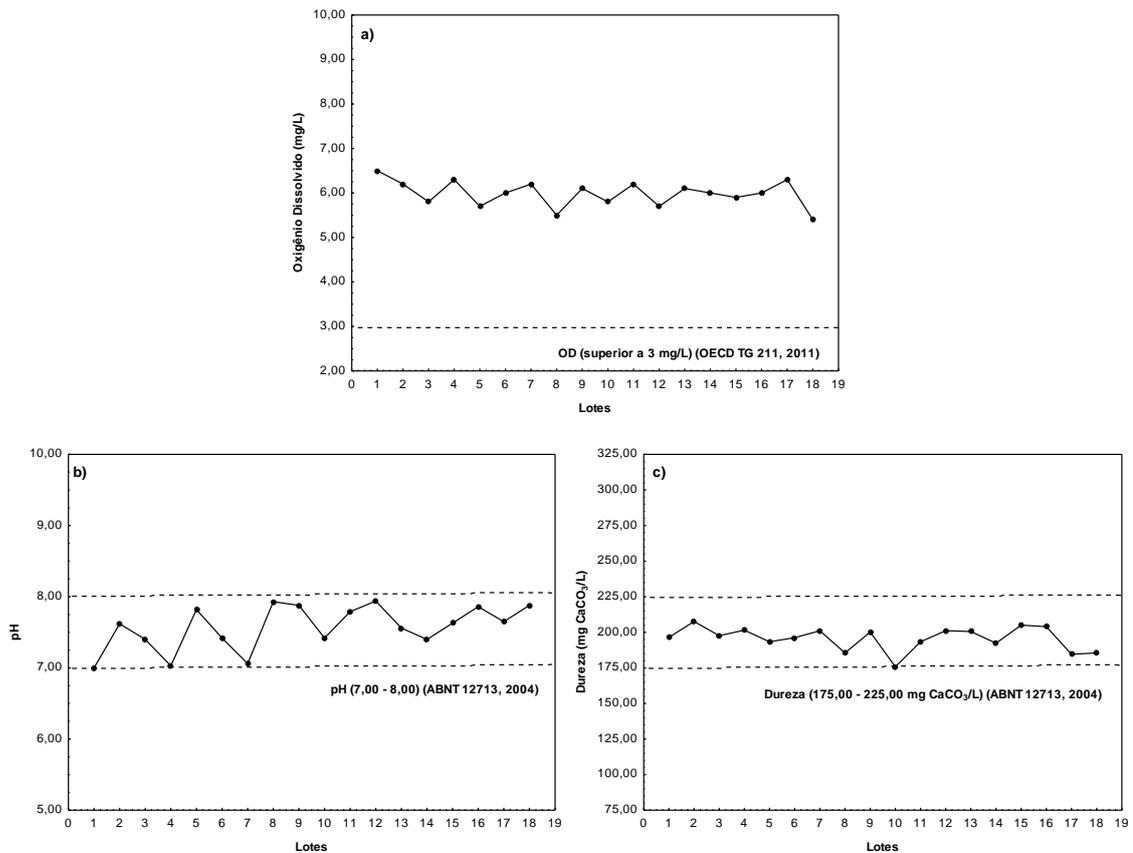


Figura 33 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO₃/L) (c), monitorados para água de diluição durante os testes de toxicidade.

Para o meio de cultivo (M4), os valores de OD, oscilaram entre 5,40 e 6,80 mg/L (Figura 38a), pH, entre 6,83 e 8,00 (Figura 38b) e dureza, entre 193,05 e 225,57 mg CaCO₃/L (Figura 38c).

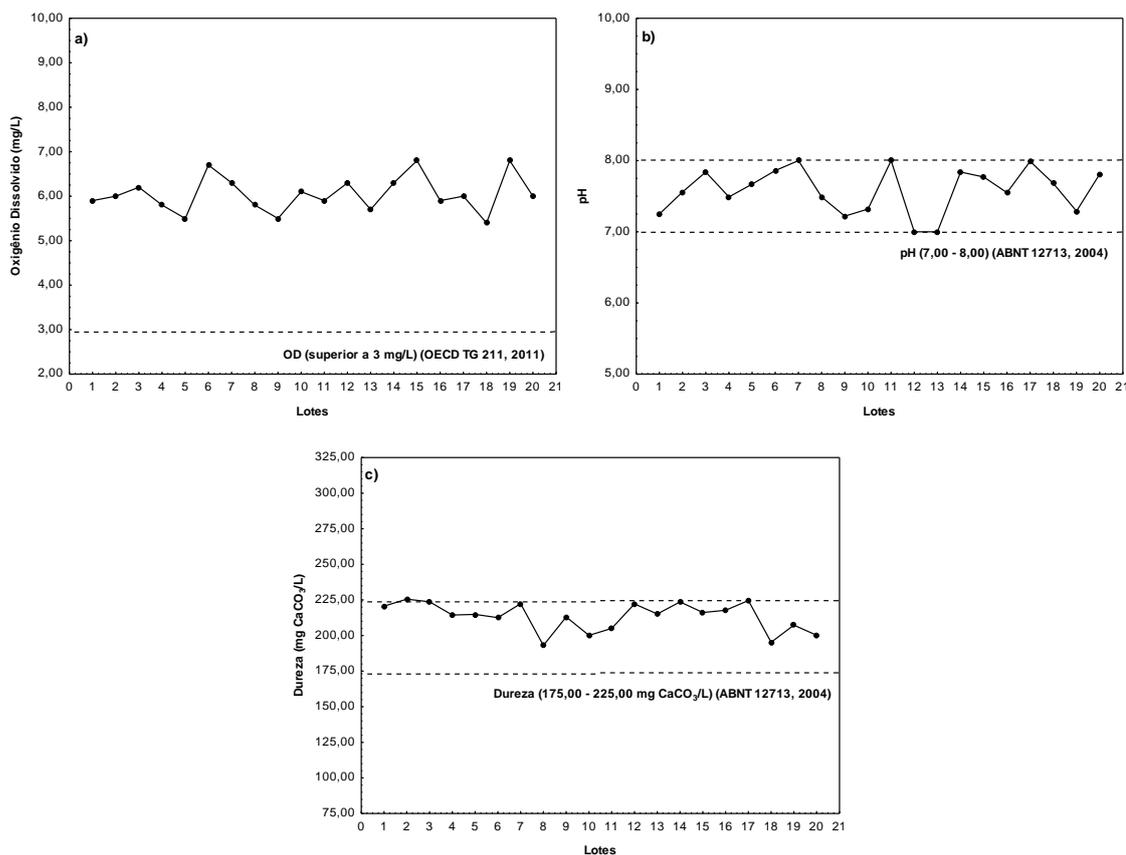


Figura 34 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO₃/L) (c), monitorados para o meio de cultivo (M4) durante os testes de toxicidade.

Para as amostras, os valores de OD, oscilaram de 4,50 e 8,20 mg/L (Figura 39a), pH, de 5,08 e 8,59 (Figura 39b) e dureza, entre 4,79 e 75,95 mg CaCO₃/L (Figura 39c).

Dessa forma, todas as variáveis analisadas se apresentaram dentro dos intervalos estabelecidos pelas normas, para água de diluição e meio de cultivo. Para as amostras de água, foram observados valores abaixo do estabelecido para pH, e em relação à dureza os valores observados foram característicos de águas moles, como é o caso das águas da nossa região. Porém, acredita-se que esta variável não interferiu nos resultados dos testes, pois estudos realizados por Heijerick & Jansen (2000) e Terra & Feiden (2003) constataram que a dureza não interfere nos resultados de sobrevivência e reprodução de *Daphnia magna*.

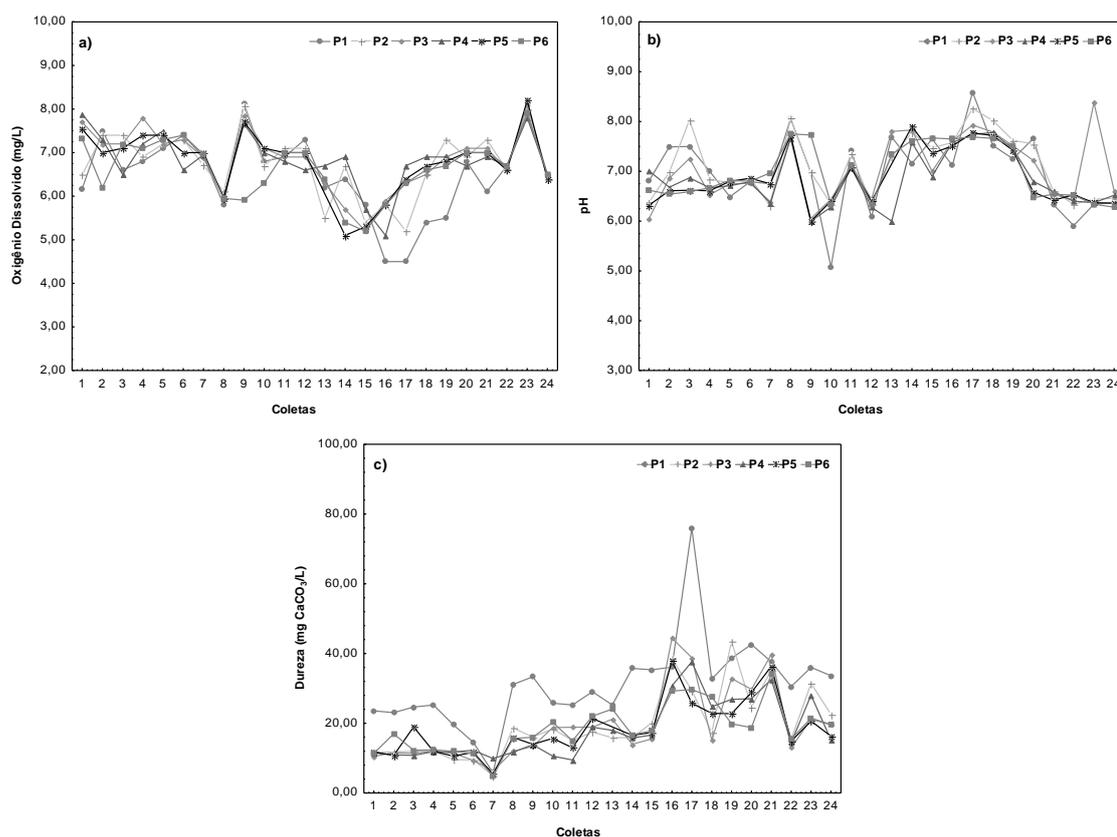


Figura 35 Valores de OD (mg/L) (a), pH (b) e Dureza (mg CaCO₃/L) (c), monitorados para as amostras durante os testes de toxicidade.

2.5.2 Controle de sensibilidade do organismo-teste (*Daphnia magna*)

Durante o período avaliado, os organismos-teste mostraram-se aptos para serem utilizados nos testes ecotoxicológicos. Os lotes de neonatos avaliados apresentaram CE50 (24h), variando entre 0,75 e 0,97 mg/L de K₂Cr₂O₇, ou seja, dentro do intervalo recomendado (0,6 a 1,7 mg/L de K₂Cr₂O₇) (ISO 6341, 2012). A carta controle com os resultados da CE50 (24h) para os testes de sensibilidade realizados pode ser observada na Figura 40.

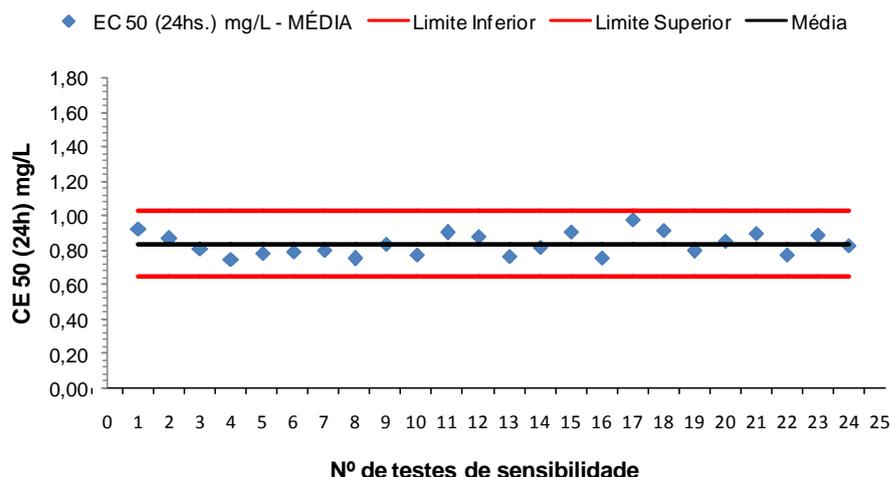


Figura 36 Carta controle para os testes de sensibilidade a substância dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), realizados com neonatos de *Daphnia magna*.

2.5.3 Testes preliminares

Os testes preliminares realizados para todas as coletas e locais amostrados não apresentaram efeito tóxico para nenhuma das concentrações testadas (5, 10, 25, 50 e 100%). As observações registradas durante os testes podem ser observadas nos anexos 7 a 10

2.5.4 Testes de toxicidade agudos

Como os testes preliminares realizados com as amostras em diferentes concentrações não apresentaram efeito tóxico, em nenhum dos locais e coletas realizadas, os testes de toxicidade agudos foram executados com as amostras sem diluição.

Para o período avaliado os testes de toxicidade agudos não apresentaram efeito tóxico, em nenhum dos locais avaliados. Ou seja, não houve diferença significativa entre as amostras e o controle. As observações realizadas durante os testes de toxicidade agudos podem ser observados no anexo 11.

2.5.5 Testes de toxicidade crônicos

No decorrer do período de estudo, foram realizados cinco experimentos de testes crônicos com as amostras, e em paralelo a cada teste com as amostras foi realizado um teste com o controle (Meio M4).

Sendo assim, foram realizados cinco testes com o controle e todos os resultados registrados validaram o teste crônico. Ou seja, todos os testes apresentaram uma

média ≥ 60 filhotes por fêmea e a primeira postura ocorreu em média no sétimo dia para todos os testes (Figura 41).

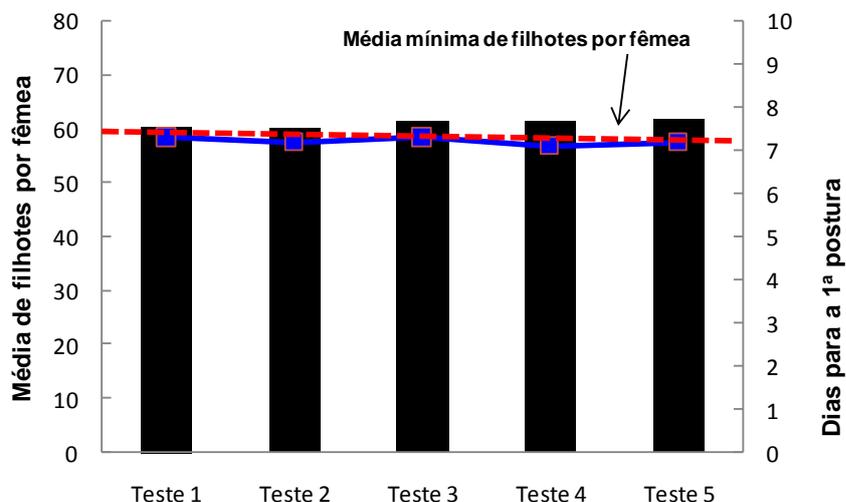


Figura 37 Testes de toxicidade crônicos realizados com o controle (Meio M4), no decorrer do período de análises.

Com relação as 143 amostras analisadas, foi observada toxicidade crônica em 5,59%, com relação à longevidade, constatada pela morte dos organismos *Daphnia magna* no decorrer do período e 97,90%, com relação à fecundidade, constatada pela redução da reprodução, onde as amostras apresentaram um número reduzido de filhotes com relação ao controle (Figuras 42 a 46).

Para a longevidade foi registrado efeito tóxico na coleta 4 (P2, P3, P5, P6), coleta 8 (P1, P2, P4) e coleta 10 (P3), salientando que a coleta 4 foi realizada num período com alteração do regime hidrológico caracterizado por transbordamento, forte vazão, escoamento das matérias orgânicas da bacia no leito de rio, fatores que podem ter colaborado para o resultado. Correlação positiva entre precipitação e efeito tóxico sobre o tempo de vida de *Daphnia magna* também foi observada por Feiden & Terra (2009), ao avaliar as alterações no desenvolvimento desses organismos, expostos a amostras do rio dos Sinos no Rio Grande do Sul, contaminado por efluentes industriais e Terra & Gonçalves (2013), quando avaliaram os efeitos na sobrevivência e na reprodução de *Daphnia magna*, decorrentes da contaminação do sedimento por xenobióticos, também no rio dos Sinos.

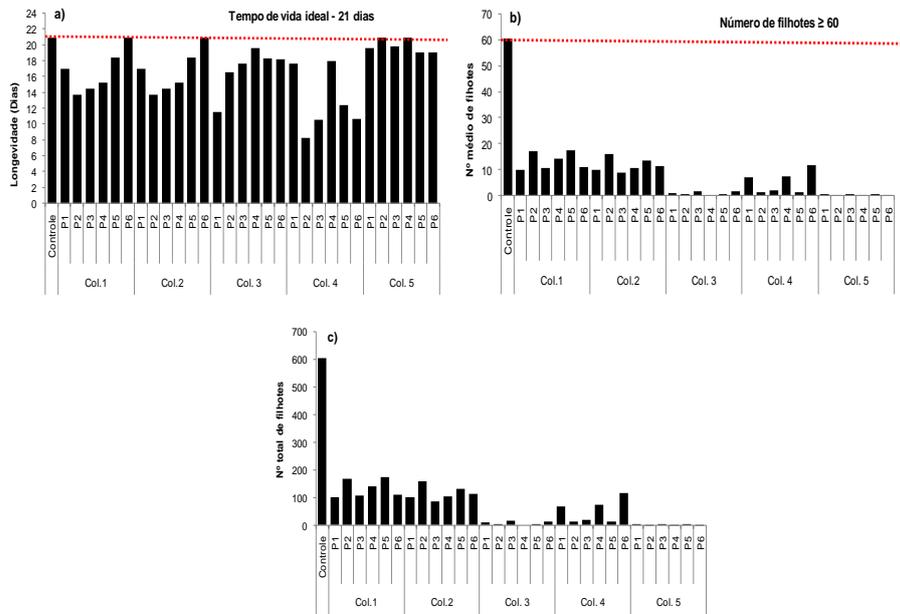


Figura 38 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 1 a 5.

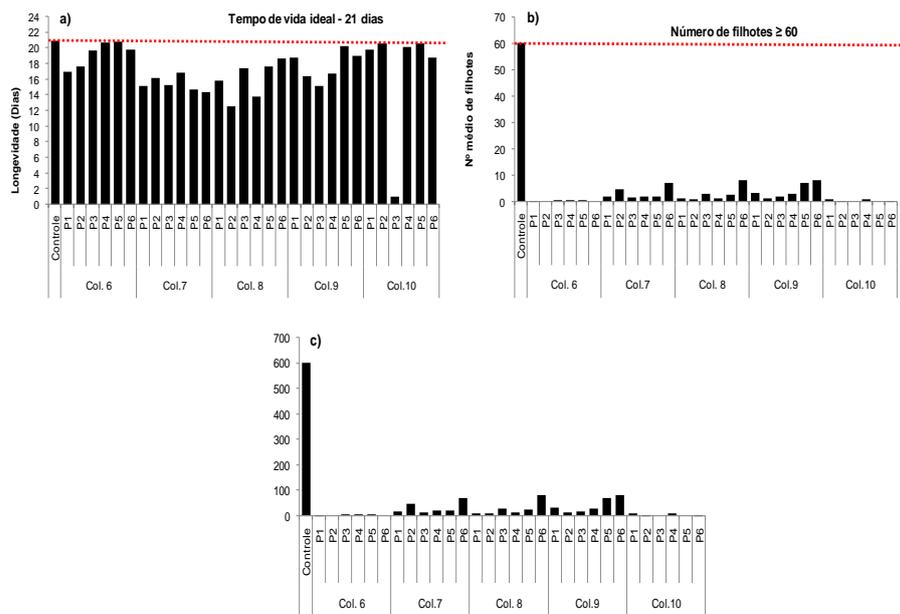


Figura 39 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 6 a 10.

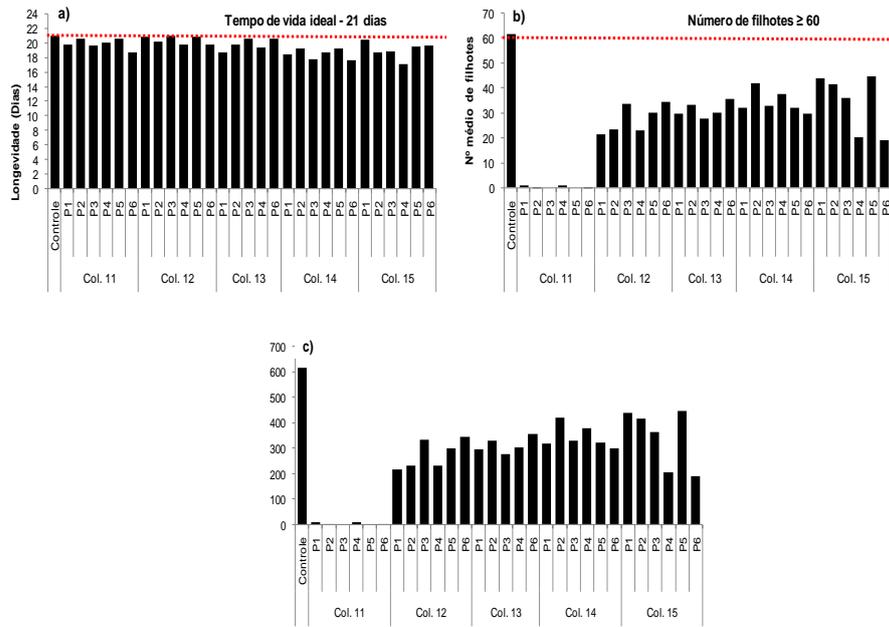


Figura 40 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 11 a 15.

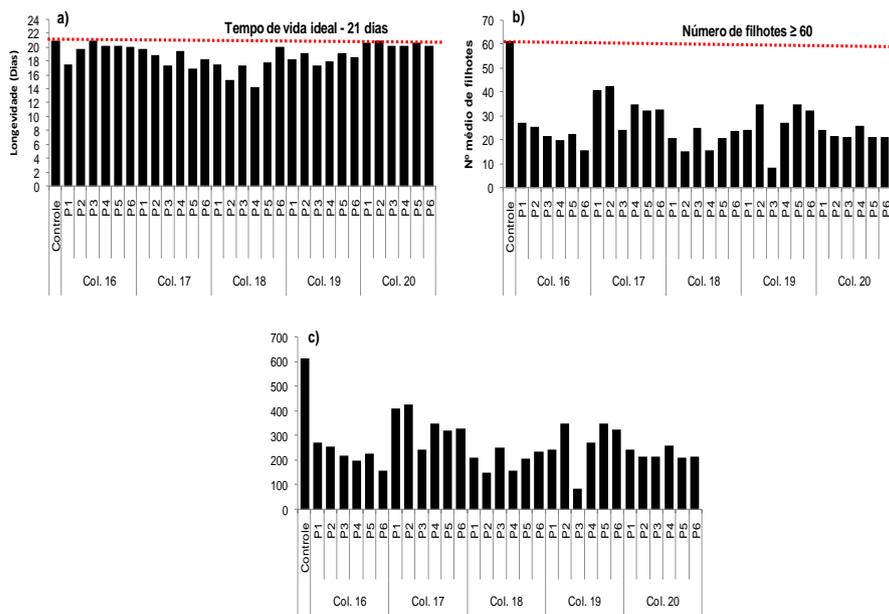


Figura 41 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes/fêmea) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes/fêmea) (c), para as coletas 16 a 20.

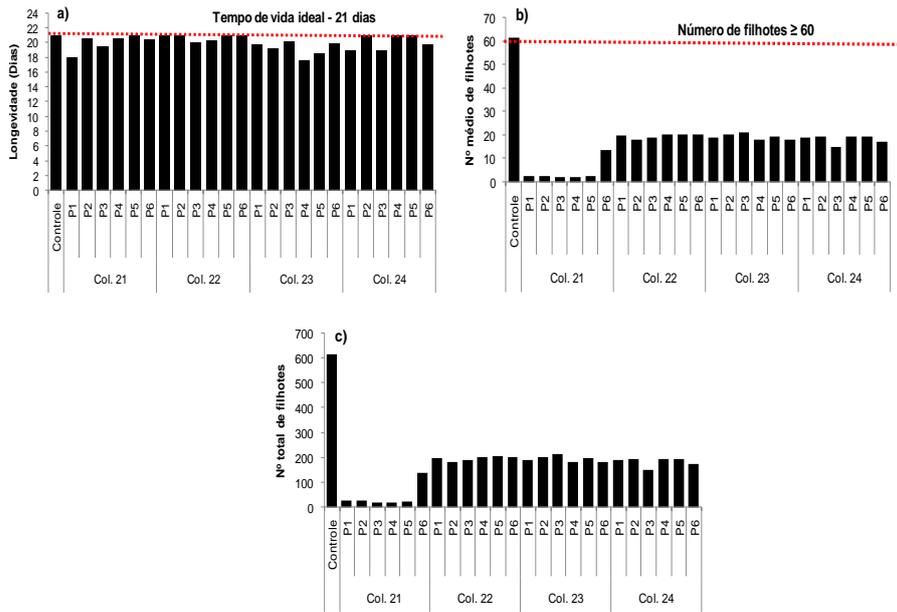


Figura 42 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, para longevidade (a), fecundidade (Nº médio de filhotes) (b) e fecundidade (Nº total de filhotes) (c), para as coletas 21 a 24.

Os gráficos resultantes das análises estatísticas realizadas para verificar se houve diferença significativa entre o controle e as amostras podem ser visualizados nos anexos 12 ao 15. Um resumo dos resultados para os testes crônicos encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7 Resultados dos testes crônicos realizados com *Daphnia magna*, nas amostras de água do rio São Francisco Verdadeiro

Coletas	Locais											
	P1		P2		P3		P4		P5		P6	
	L	F	L	F	L	F	L	F	L	F	L	F
1	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
2	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
3	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
4	NT	T	T	T	T	T	NT	T	T	T	T	T
5	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
6	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
7	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
8	T	T	T	T	NT	T	T	T	NT	T	NT	T
9	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
10	NT	T	NT	T	T	T	NT	T	NT	T	NT	T
11	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
12	NT	T	NT	T	NT	NT	NT	T	NT	T	NT	NT
13	NT	T	Não houve coleta		NT	T	NT	T	NT	T	NT	NT
14	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
15	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
16	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
17	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
18	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
19	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
20	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
21	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
22	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
23	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
24	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T

L: Longevidade, F: Fecundidade, NT: Não tóxico, T: Tóxico

Os resultados registrados para a fecundidade foram comparados com variáveis como: pH, fósforo total, DBO, coliformes fecais (*E-coli*), cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, que apresentaram valores discordantes dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA Nº 357/2005 (BRASIL, 2005), durante o período avaliado. Estas variáveis foram determinadas no capítulo I do presente trabalho.

Com relação à fecundidade, os eventos de efeito crônico foram observados em praticamente todo o período e locais avaliados, com exceção apenas na coleta 12 (P3 e P6) e coleta 13 (P6), que apresentaram efeito não tóxico. Vale salientar, que os eventos de efeito tóxico, quase sempre coincidiram com pelo menos uma variável acima dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005, conforme Tabelas 8 e 9.

Uma das variáveis que apresentou altas concentrações foi o fósforo total, que como componente da dieta alimentar afeta diretamente na reprodução de zooplâncton de água doce (HESSEN, 1992). As *Daphnias* têm um teor de fósforo que varia de 1 a 2% do seu peso seco, fazendo com que sejam mais suscetíveis a limitação de fósforo quando comparadas com outros cladóceros (HESSEN & LYCHE, 1991). Logo, a limitação de fósforo pode restringir a reprodução (FÆRØVIG & HESSEN, 2003)

Em um estudo integrando processos de ingestão, digestão e absorção de fósforo em *Daphnia magna*, He & Wang (2008) observaram que a deficiência de fósforo, provocou mudanças sucessivas durante os processos de pré-absorção e absorção, tais como tempo de passagem prolongada de partículas de alimento pelo intestino e um aumento na deficiência de absorção e crescimento, concluindo que o decréscimo do teor de fósforo em *Daphnia magna*, como resultado da limitação de fósforo, pode influenciar os processos de respiração, crescimento, reprodução, troca de carapaça, nos ambientes de água doce.

Porém, no presente estudo, foi observado o contrário: os eventos de baixa fecundidade coincidiram com altas concentrações de fósforo total. No entanto, este elemento não foi avaliado isoladamente, sempre se apresentou combinado com outros elementos como pH, DBO, coliformes fecais e elementos traço que podem ter sido responsáveis pelo efeito tóxico. Altas concentrações de fósforo e baixas taxas de fecundidade também foram observadas por Terra & Gonçalves (2013).

Tabela 8 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, quanto à longevidade e fecundidade e relação com variáveis acima dos limites CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II, nos locais P1 a P3

Coletas	P1		CONAMA 357/2005		P2		CONAMA 357/2005		P3		CONAMA 357/2005	
	L	F	Classe II		L	F	Classe II		L	F	Classe II	
1	NT	T	↑DBO		NT	T	↑DBO, Cu		NT	T	↑DBO, Cu	
2	NT	T	-		NT	T	↑Cu		NT	T	-	
3	NT	T	↑Pb, Ni, Zn		NT	T	↑Pb, Ni, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Ni, Cu, Zn	
4	NT	T	↑DBO, Ni, Cu		T	T	↑Ni		T	T	↑Ni, Cu, Zn	
5	NT	T	↓pH ↑Ni		NT	T	↓pH ↑Ni		NT	T	↓pH ↑Ni	
6	NT	T	↓pH ↑DBO, Ni, Cu		NT	T	↓pH ↑DBO, Cd, Zn		NT	T	↓pH ↑Ni, Zn	
7	NT	T	↑PT, Cd		NT	T	↑PT, Cd		NT	T	↑PT, Cd, Cu	
8	T	T	↑Cd, Zn		T	T	↑Cd, Zn		NT	T	↑Cd, Zn	
9	NT	T	↑DBO, Cu		NT	T	↑DBO, Cd		NT	T	↑DBO, Cd, Zn	
10	NT	T	-		NT	T	-		T	T	↑PT, DBO	
11	NT	T	↑DBO, Ni		NT	T	↑DBO		NT	T	↑DBO, Ni	
12	NT	T	↑PT, Ni		NT	T	↑PT		NT	NT	↑PT, DBO	
13	NT	T	↑Pb, Cu		-	-	-		NT	T	↑DBO, Pb, Cu	
14	NT	T	↑Pb, Cu		NT	T	↑Pb, Cu		NT	T	↑Pb, Cu	
15	NT	T	↓pH ↑DBO, Pb, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑DBO, Pb, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑PT, Pb, Cu, Zn	
16	NT	T	↑Pb, Cu		NT	T	↑DBO, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Cu, Zn	
17	NT	T	↑Pb, Cu		NT	T	↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Pb, Cu, Zn	
18	NT	NT	↓pH ↑PT, Pb, Cu		NT	T	↓pH ↑PT, Pb, Cu		NT	T	↓pH ↑PT, Pb, Cu, Zn	
19	NT	T	↑PT, DBO, Pb, Cu		NT	T	↑PT, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Pb, Ni, Cu	
20	NT	T	↑PT, Cd, Cu		NT	T	↑PT, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Ni	
21	NT	T	↑DBO, Pb, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑DBO, Pb, Ni, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑Ni, Cd, Cu	
22	NT	T	↑DBO, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Ni, Cu		NT	T	↑Pb, Ni, Cu, Zn	
23	NT	T	↓pH ↑Cd, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑Cd, Zn		NT	T	↓pH ↑CF, Cd, Cu, Zn	
24	NT	T	↑Cu, Zn		NT	T	↑Cd, Cu, Zn		NT	T	↑Cu, Zn	

L: Longevidade, F: Fecundidade, NT: Não tóxico, T: Tóxico, pH: potencial hidrogeniônico, PT: Fósforo total, DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio, CF: Coliformes fecais, Cu: Cobre, Cd: Cádmio, Pb: Chumbo, Ni: Níquel, Zn: Zinco.

Tabela 9 Resultados dos testes de toxicidade crônicos, quanto a longevidade e fecundidade e relação com variáveis acima dos limites CONAMA N° 357/2005, para os locais P4 a P6

Coletas	P4		CONAMA 357/2005		P5		CONAMA 357/2005		P6		CONAMA 357/2005	
	L	F	Classe II		L	F	Classe II		L	F	Classe II	
1	NT	T	↑DBO		NT	T	↑DBO, Pb		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Cu	
2	NT	T	↑DBO		NT	T	-		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Cu	
3	NT	T	↑Pb, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Ni, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Ni, Cd, Cu, Zn	
4	NT	T	↑Ni, Zn		T	T	↓pH ↑Ni, Zn		T	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Ni, Zn	
5	NT	T	↓pH ↑Ni, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑Ni		NT	T	↓pH ↑PT, DBO, CF, Ni	
6	NT	T	↓pH ↑DBO, Cu		NT	T	↓pH ↑DBO, Ni, Zn		NT	T	↓pH ↑DBO, CF, Ni, Cu, Zn	
7	NT	T	↑PT, DBO, Cd		NT	T	↑PT, Cd		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cd	
8	T	T	↑Cd, Zn		NT	T	↑Cd, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cd	
9	NT	T	↓pH ↑DBO, Cd, Zn		NT	T	↓pH ↑DBO, Cd		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cd	
10	NT	T	↑PT, DBO		NT	T	↑PT, DBO, Ni		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cd, Cu	
11	NT	T	↑DBO, Ni		NT	T	↑DBO		NT	T	↑PT, DBO, CF	
12	NT	T	↑PT, Ni		NT	T	↑PT, Cu		NT	NT	↑PT, DBO, CF, Ni	
13	NT	T	↑DBO, Pb, Cu		NT	T	↑Pb, Cu		NT	NT	↑PT, DBO, CF, Cu	
14	NT	T	↑Pb, Cu		NT	T	↓pH ↑PT, DBO, CF, Pb, Cu		NT	T	↓pH ↑PT, DBO, CF, Pb	
15	NT	T	↓pH ↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Cu, Zn	
16	NT	T	↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑PT, DBO, CF, Pb, Cu, Zn	
17	NT	T	↑Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Zn	
18	NT	T	↓pH ↑PT, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Pb, Cu		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Cu	
19	NT	T	↑PT, Pb, Cu, Zn		NT	T	↑PT, Pb, Ni, Cu, Zn		NT	T	↑PT, CF, Pb, Cu, Zn	
20	NT	T	↑PT, Zn		NT	T	↑PT		NT	T	↑PT, DBO, CF	
21	NT	T	↑Ni, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑Pb, Ni, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Pb, Ni, Cd, Cu, Zn	
22	NT	T	↑Pb, Ni, Cu, Zn		NT	T	↑DBO, Ni, Cd, Cu, Zn		NT	T	↑DBO, CF, Pb, Ni, Cd, Cu, Zn	
23	NT	T	↓pH ↑Cd, Cu, Zn		NT	T	↓pH ↑Cd, Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cu, Zn	
24	NT	T	↑Cu, Zn		NT	T	↑Cu, Zn		NT	T	↑PT, DBO, CF, Cu, Zn	

L: Longevidade, F: Fecundidade, NT: Não tóxico, T: Tóxico, pH: potencial hidrogeniônico, PT: Fósforo total, DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio, CF: Coliformes fecais, Cu: Cobre, Cd: Cádmio, Pb: Chumbo, Ni: Níquel, Zn: Zinco.

Alguns metais como cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, também ocorreram em concentrações acima dos limites CONAMA N° 357/2005 para águas de classe II. O que pode ter contribuído para o efeito tóxico observado na fecundidade, considerando que esses elementos são prejudiciais a determinados níveis de exposição, devido ao seu efeito

acumulativo, podendo se tornar tóxicos à biota mesmo quando presentes em baixas concentrações. Os organismos *Daphnia magna* são bastante sensíveis a metais, assim, são comumente utilizados em testes de toxicidade com objetivo de avaliar a presença desses elementos (GOULET et al., 2007; TEODOROVIC et al., 2009).

No caso do cádmio, altas concentrações podem induzir a efeitos tóxicos, Goulet et al., (2007) testaram a bioacumulação de cádmio em *Daphnia magna* por meio de teste crônico e verificaram que o cádmio é um grande contribuinte para o efeito tóxico mesmo em baixas concentrações.

Efeitos deletérios na reprodução, foram observados por Geffard et al. (2008), quando avaliaram a toxicidade crônica da *Daphnia magna* ao cádmio, verificaram que a dieta com alta concentração desse elemento, reduziu em 73% a reprodução em uma amostra com concentração de 0,05 mg/L. Segundo os autores, esta redução possivelmente foi causada pela redução na taxa de alimentação.

Nesse estudo a concentração de 0,05 mg/L, foi observada apenas na coleta 6, no local P6, porém concentrações acima dos limites CONAMA N° 357/2005 ocorreram na coleta 3 (P3, P4, P5, P6), coleta 6 (P4), coletas 7 e 8 (Todos os locais), coleta 9 (P2, P3, P4, P5, P6), coleta 20 (P1, P2), coleta 21 (Todos os locais), coleta 22 (P5, P6), coleta 23 (P1, P3, P5) e coleta 24 (P2), salientando que na coleta 8 foi observado efeito tóxico também para a longevidade nos locais P1, P2 e P4.

O chumbo também pode causar toxicidade a *Daphnia magna*, Offem & Ayotunde (2008), em um estudo avaliando a toxicidade do chumbo nesse organismo, verificaram que o efeito tóxico pode ser causado por ingestão de alimentos contaminados ou contato, os organismos infectados apresentam sintomas como movimento em espiral, seguido de mudança de cor e desintegração rápida do corpo. Os resultados do estudo mostraram que uma concentração de 0,19 mg/L de chumbo pode ser potencialmente nociva para *Daphnia magna*. Concentrações maiores que 0,19 mg/L foram registradas nesse estudo na coleta 3 (P4, P5), coleta 14 (P1, P2, P3, P5), coleta 15 (Todos os locais), e coleta 16 (P4, P5, P6) e todos esses eventos coincidiram com efeito tóxico para a fecundidade.

O chumbo também pode apresentar efeitos agudos ao organismo de *Daphnia magna*, em águas com pH ácidos, Qin et al. (2014), em um estudo avaliando a toxicidade do chumbo em diferentes condições de pH, verificaram que em pH ácido esse elemento se apresentou muito mais tóxico. No presente estudo, pH ácido e altas concentrações de chumbo ocorreram nas coletas 12 e 13 (P6), coletas 14 e 15 (P5), na coleta 15 (P2, P3, P4) e coleta 18 (P1, P2, P4).

O cobre é um elemento com potencial tóxico sobre os organismos de *Daphnia magna*, Koivisto et al. (1992) avaliaram o efeito crônico de exposição do organismo ao cobre e puderam verificar um baixo crescimento dos organismos expostos.

Esse elemento também se mostrou responsável por baixa fecundidade em *Daphnia magna*, De Schamphelaere et al. (2007), ao avaliar a toxicidade crônica do cobre ao organismo *Daphnia magna*, por meio da exposição do organismo a uma dieta com altas concentrações de cobre, observaram uma redução de 38% no crescimento e 50% na fecundidade. Segundo os autores, os efeitos observados sugerem possivelmente o envolvimento de vários mecanismos de toxicidade como o aumento do custo metabólico, energia reduzida, potencialmente através da inibição da atividade das enzimas digestivas e inibição da reprodução.

Efeitos crônicos sobre crescimento e fecundidade foram observados por Rossetto et al., (2014), ao avaliar o efeito de óxido de cobre em organismos de *Daphnia magna*, além de alterações morfológicas, como a falta de desenvolvimento da espinha apical e carapaças malformadas. Efeito tóxico sobre a fecundidade de organismos expostos ao óxido de cobre também foi observado por Adam et al. (2015).

No período avaliado, foram observadas altas concentrações excedendo os limites CONAMA N° 357/2005 na coleta 1 (P2, P3, P6), coleta 2 (P2, P6), coleta 3 (P2, P3, P4, P6), coleta 4 (P1, P3), coleta 5 (P4), coleta 6 (P1, P4, P6), coleta 7 (P3), coleta 9 (P1), coleta 10 (P6), coleta 12 (P5), coleta 13 (P1, P2, P3, P4, P5, P6), coleta 14 (P1, P2, P3, P4, P5), coleta 15 e 16 (Todos os locais), coleta 17 (P1, P2, P3, P4, P5), coleta 18 e 19 (Todos os locais), coleta 20 (P1, P2), coletas 21, 22, 23, 24 (Todos os locais)

O níquel também apresenta potencial tóxico a *Daphnia magna*, Vandenbrouck et al. (2011), verificaram que organismos de *Daphnia magna* expostos a níquel apresentaram redução significativa no número de juvenis produzidos, principalmente após as concentrações de 0,5 mg/L. Efeito sobre o crescimento e reprodução desses organismos também foram observados por Pavlaki et al. (2014).

No presente estudo não foram observadas concentrações acima de 0,5 mg/L; porém, em alguns momentos foram registradas concentrações que excederam os limites CONAMA N° 357/2005, como foi o caso da coleta 3 (P1, P2, P3, P5, P6), coleta 4, 5 e 6 (Todos os locais), coleta 8 (P4), coleta 10 (P5), coleta 11 (P1, P3, P4), coleta 12 (P1, P5, P6), coleta 19 (P3, P5), coleta 20 (P4), coleta 21 e 22 (Todos os locais).

O zinco em quantidades adequadas pode ser importante para o processo reprodutivo; porém, em excesso pode casusar inibição do mesmo. De Schamphelaere et al. (2004), ao estudarem a toxicidade crônica do zinco em *Daphnia magna*, observaram que não houve efeito tóxico sobre a alimentação, crescimento e tempo da primeira ninhada, porém, houve uma redução de 40% do total de reprodução, concluindo que o zinco em altas concentrações na dieta, afeta especificamente a reprodução, devido ao acúmulo que ocorre possivelmente em células ou tecidos onde ocorre a síntese ou processamento da vitelogenina.

No presente estudo, concentrações acima do limite CONAMA Nº 357/2005 foram registradas na coleta 3 (Todos os locais), coleta 4 (P3, P4, P5, P6), coleta 5 (P4), coleta 6 (P2, P3, P5, P6), coleta 8 (P1, P2, P3, P4, P5), coleta 9 (P3, P4), coleta 15 (Todos os locais), coleta 16 e 17 (P2, P3, P4, P5, P6), coleta 20 (P3, P4), coleta 21 (P2, P4, P5, P6), coleta 22 (P3, P4, P5), coleta 23 e 24 (Todos os locais).

Como foi possível observar nos resultados, todos os metais encontrados em altas concentrações durante o período avaliado, podem afetar o organismo *Daphnia magna* de alguma maneira, seja no crescimento, na longevidade, na fecundidade, ou todos esses fatores de uma só vez.

Porém, durante o período avaliado, os metais normalmente ocorreram combinados com outros metais, pH ácido ou altas concentrações de fósforo total, DBO, *E-coli*, corroborando com o que acontece no ambiente aquático, onde os metais normalmente não ocorrem sozinhos, e sim na forma de uma mistura (BRIAN, 2007).

Nesse contexto, vários estudos vêm sendo realizados em função das misturas de metais, que podem interagir uns com os outros, de forma muito variável, indo do antagonismo ao sinergismo, dependendo do metal, resultando na bioacumulação e toxicidade. Para o caso de *Daphnia magna*, o número de estudos investigando o efeito das interações, absorção e toxicidade dos metais são limitados, e os que se tem registro apresentam resultados contraditórios (KOMJAROVA & BLUST, 2009).

Nesse sentido, Komjarova & Blust (2009) avaliaram as interações entre cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco e verificaram que, a taxa de acúmulo de cádmio foi maior que dos outros metais, houve um aumento da absorção de chumbo em altas concentrações de cádmio, enquanto que as absorções de cobre, níquel e zinco foram suprimidas pelo cádmio. O cobre apresentou um forte efeito supressor sobre a absorção de cádmio, níquel e zinco, enquanto a absorção de chumbo não foi afetada por mudanças na concentração de cobre. Os metais níquel, chumbo e zinco, ao contrário de cádmio e cobre, apresentaram pouco ou nenhum efeito sobre as taxas de absorção dos outros elementos. Desta forma, com esse estudo puderam evidenciar que ocorrem interações metal-metal em *Daphnia magna*, em concentrações ambientalmente relevantes.

Já com relação às combinações de metais com fósforo total e DBO, não foram encontrados estudos específicos sobre possíveis interações. No entanto, o efeito tóxico observado pode ter sido decorrente das altas concentrações desses compostos e de partículas não avaliadas trazidas com eles.

Em alguns casos foi observado efeito tóxico na fecundidade, mesmo quando estas variáveis estavam sozinhas, como foi o caso da coleta 11 (P5), coleta 1 (P1, P4), coleta 2 (P4), coleta 10 (P2), que apresentaram somente DBO em concentrações elevadas. Coleta 20 (P5), coleta 11 (P2), que apresentaram altas concentrações somente para fósforo total.

Outra situação observada foi o efeito tóxico, quando nenhuma das variáveis analisadas no estudo apresentaram altas concentrações, como por exemplo a coleta 2 (P1, P3, P5) e coleta 9 (P1, P2).

Dessa maneira, as situações mencionadas acima demonstram que provavelmente o efeito tóxico ocorreu, também, devido à presença de substâncias não avaliadas nesse estudo.

2.6 CONCLUSÕES

Durante todo o período de estudo os organismos-teste *Daphnia magna*, mostraram-se sensíveis a substância dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Portanto, sempre estiveram aptos para a realização dos testes.

Os resultados obtidos nos testes de toxicidade agudos não sugeriram efeito tóxico na maioria das amostras analisadas.

Os testes de toxicidade crônicos causaram efeitos adversos ao organismo *Daphnia magna*, em alguns casos na longevidade e em praticamente todo o período na fecundidade, evidenciando a necessidade de testes crônicos quando o objetivo é avaliar a qualidade do ecossistema.

Os resultados dos testes de toxicidade crônicos realizados com as amostras de água em um trecho do rio São Francisco Verdadeiro indicaram condições inadequadas para a proteção da vida aquática, mesmo nos casos em que a água se enquadrava na classe II.

O efeito tóxico observado no microcrustáceo *Daphnia magna*, principalmente com relação à fecundidade, leva a concluir que as alterações observadas foram desencadeadas por ações antrópicas, realizadas no entorno da bacia.

Sendo assim, os testes de toxicidade podem ser considerados ferramentas eficazes para a avaliação de um corpo de água, servindo como aliados dos métodos tradicionais, pois os efeitos tóxicos detectados principalmente nos testes crônicos não foram quantificados com as análises clássicas.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse estudo pode ser considerado um primeiro passo para a implantação dos testes de toxicidade no rio São Francisco Verdadeiro, como uma rotina de avaliação.

Um estudo mais detalhado, principalmente acerca dos multiresíduos de pesticidas (organoclorados e organofosforados), levando em consideração que se trata de uma área com intensa atividade agrícola, se faz necessário para uma melhor explicação dos resultados.

Testes de toxicidade com organismos de diferentes níveis tróficos, também são importantes para melhor caracterização ecotoxicológica do local.

Considerando que os testes foram realizados em ambientes artificiais, ou seja, em condições laboratoriais, não podemos pensar que os mesmos representam integralmente o ambiente a ser protegido e, assim, os resultados devem ser usados sempre com muita cautela e respeitando o princípio da precaução.

2.8 REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia sp.* Norma ABNT-NBR 12713, 21p, 2004.

ADAM, N.; VAKUROV, A.; KNAPEN, D.; BLUSTA, R. The chronic toxicity of CuO nanoparticles and copper salt to *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**. v.283, p.416–422, 2015.

ANA. Agência Nacional das Águas. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras de água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. 225 p., Brasília, 2012.

APHA – American Public Health Association. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. Washinngton. 21th edition, 2005.

ARENZON, A.; PEREIRA-NETO, T.J.; GERBER, W. **Manual sobre a toxicidade de efluentes industriais**. Porto Alegre, 40 p., 2011.

ARMITAGE, P. D. Behaviour and ecology of adults. In: ARMITAGE, P.D.; CRANSTON, P.S.; PINDER, L.C.V. (Ed.) **The Chironomidae: Biology and Ecology of Non-Biting Midges**. London: Chapman & Hall. 1995. p. 194-224.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos, Editora Rima, 322p., 2006.

BETTINETTI, R.; PONTI, B.; MARZIALI, L.; ROSSARO, B. Biomonitoring of lake sediments using benthic macroinvertebrates. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 36, p. 92-102, 2012.

BORRELY, S. I. **Avaliação de redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade aguda**. Tese de Doutorado: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 2001.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. 2005.

BRIAN, J.V., HARRIS, C.A., SCHOLZE, M., KORTENKAMP, A., BOOY, P., LAMOREE, M., POJANA, G., JONKERS, N., MARCOMINI, A., SUMPTER, J.P., Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 337-344, 2007.

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

CALOW, P; FORBES, V. E. Does ecotoxicology inform ecological risk assesment? **Environmental Science & Technology**, v.1, p. 146-151, 2003.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ambientes aquáticos**. São Paulo, Fapesp, 1994.

CESAR, A.; SILVA, S. L. R.; SANTOS, A. R. **Testes de toxicidade aquática no controle da poluição**. Universidade Santa Cecília – UNISANTA, São Paulo, 37 p., 1997.

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

DE SCHAMPHELAERE, K.A.C.; CANLI, M.; LIERDE, V. V.; FORREZ, I.; VANHAECKE, F.; JANSSEN, C. R. Reproductive toxicity of dietary zinc to *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 70, p. 233–244, 2004.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C.; FORREZ, I.; DIERCKENS, K.; SORGELOOS, P.; JANSSEN, C. R. Chronic toxicity of dietary copper to *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 81, p. 409-418, 2007.

FÆRØVIG, P. J.; D. O. HESSEN. Allocation strategies in crustacean stoichiometry: The potential role of P in the limitation of reproduction. **Freshwater Biology**. v.48, p.1782–1792, 2003.

FEIDEN, I. R.; TERRA, N. R. Ecotoxicological evaluation of sediment from a river contaminated by industrial effluents, Sinos River (Rio Grande do Sul, Brazil) using *Daphnia magna* (Straus, 1820). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 21, n. 4, p. 441-450, 2009.

GEFFARD, O; GEFFARD, A.; CHAUMOT, A.; VOLLAT, B.; ALVAREZ, C.; TUSSEAU-VUILLEMIN, M-H; GARRIC, J. Effects of chronic dietary and waterborne cadmium exposures on the contamination level and reproduction of *Daphnia magna*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 27, No. 5, pp. 1128–1134, 2008.

GILLIS, P. L.; WOOD, C. M.; RANVILLE, J. F.; CHOW-FRASER, P. Bioavailability of sediment-associated Cu and Zn to *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 77, p. 402-411, 2006.

GOULET, R. R.; KRACK, S.; DOYLE, P. J.; HARE, L.; VIGNEAULT, B.; McGEER, J. Dynamic multipathway modeling of Cd bioaccumulation in *Daphnia magna* using waterborne and dietborne exposures. **Aquatic Toxicology**, v. 81, p. 117–125, 2007.

GUTIERREZ, M. F.; GAGNETEN, A. M.; PAGGI, J. C. Copper and Chromium alter life cycle variables and the equiproportional development of the freshwater copepod *Notodiaptomus conifer* (SARS). **Water, Air & Soil Pollution**, vol. 213, p. 275- 286, 2010.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**. vol. 11, n. 7, p. 714-719, 1977.

HE, X.; WANG, W-X. Stoichiometric regulation of carbon and phosphorus in P. deficient *Daphnia magna*. **Limnology and Oceanography**, v. 53, p. 244-254, 2008.

HEIJERICK, D. G.; JANSSEN, C. R. Influence of water quality characteristics on the bioavailability and toxicity of zinc for three freshwater invertebrates. **Comparative Biochemistry and Physiology**, Part A, 126, S1-S163, 2000.

HESSEN, D. O.; LYCHE, A. Inter-and intraspecific variation in zooplankton element composition. **Archiv fur Hydrobiologie**. 121, 343–353, 1991.

HESSEN, D. O. Nutrient element limitation of zooplankton production. **The American Naturalist**. v. 140, p. 799–814, 1992.

ISO - International Standard Organization. **Water quality-Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)- Acute toxicity test**. ISO 6341:USA, 2012.

JARDIM, G. M.; ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R. Ecotoxicological assessment of water and sediment of the Corumbataí River, SP, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.68, n.1, p.51-59, 2008.

JOHNSON, R. K.; WIEDERHOLM, T. & ROSENBERG, D. M. Freshwater biomonitoring using individual organisms, populations, and species assemblages of benthic macroinvertebrates. In: ROSENBERG, D. M.; RESH, V. H (Ed.). **Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates**. New York: Chapman & Hall. 1993. p. 40-158

JONSSON, C. M. **Avaliação da toxicidade aguda, crônica e da bioconcentração em organismos aquáticos**. Palestra proferida no “Curso teórico-prático sobre bioindicadores de qualidade da água – Métodos químicos e biológicos para estudo da contaminação das águas”. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 2000.

KOIVISTO, S.; KETOLA, M.; WALLS, M. Comparison of five cladoceran species in short-and long-term copper exposure. **Hydrobiologia**, v. 248, p.125-136, 1992.

KOMJAROVA, I.; BLUST, R. Application of a stable isotope technique to determine the simultaneous uptake of cadmium, copper, nickel, lead, and zinc by the water flea *Daphnia magna* from water and the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 28, n. 8, p.1739-1748, 2009.

LAITANO, K. S.; MATIAS, W. G. Testes de toxicidade com *Daphnia magna*: Uma ferramenta para avaliação de um reator experimental UASB. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. v. 1, n. 1, p. 43-47, 2006.

LI, L.; ZHENG, B.; LIU, L. Biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: definitions, approaches and trends. **Procedia Environmental Sciences**. China, v.2, p. 1510–1524, 2010.

LOMBARDI, J.V. **Fundamentos de Toxicologia Aquática**. Instituto de Pesca, São Paulo. Fonte: http://www.aquicultura.br/conceitos_fundamentais.htm. Acesso em: 23 out. 2012.

LUCHETA, F.; FEIDEN, I. R.; GONÇALVES, S. P.; GULARTE, J. S.; TERRA, R. Evaluation of the Gravataí River sediment quality (Rio Grande do Sul- Brazil) using *Daphnia magna* (Straus, 1820) as the test-organism for toxicity assays. **Acta Limnologica Brasiliensis**, v. 22, n. 4, p. 367-377, 2010.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO-FILHO A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**. v.12, n.3, p.355-381, Rio de Janeiro, 2008.

MARGALEF, R. **El concepto de polución en limnología y sus indicadores biológicos**. Ed. Instituto de Geología Económica, 25 p., 1969.

METCALFE, J. L. Biological water quality assessment of running waters based on macroinvertebrates communities: history and present status in Europe. **Environmental Pollution**, v.60, p.101-139, 1989.

NIPPER, M.G.; ROPER D. S.; WILLIAMS, E.K.; MARTINS, M.L.; VAN DAN, L.; MILLS, G.N. Sediment toxicity and benthic communities in mildly contaminated mudflats. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, n.3, p. 502-510, 1998.

OECD- Guideline for testing of chemicals. *Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test. 16 p. 1984

- OECD- Guideline for testing of chemicals. ***Daphnia magna* reproduction test**. Proposal for updated guideline 211. TG 211, draft 20th December, 24 p., 2011.
- OERTEL, N.; SALÁNKI, J. Biomonitoring and Bioindicators in Aquatic Ecosystems. In: Ambasht RS, Ambasht NK (Eds.) **Modern trends in applied aquatic ecology**. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 219-246, 2003.
- OFFEM, B. O.; AYOTUNDE, E. O. Toxicity of Lead to Freshwater Invertebrates (Water fleas; *Daphnia magna* and *Cyclop sp.*) in Fish Ponds in a Tropical Floodplain. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 192, p. 39-46, 2008.
- PAVLAKI, M. D.; FERREIRA, A. G.; SOARES, A. M. V. M.; LOUREIRO, S. Changes of chemical chronic toxicity to *Daphnia magna* under different food regimes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 109, p. 48–55, 2014.
- RIBO, J. M. Interlaboratory Comparison Studies of the Luminescent Bacteria Toxicity Bioassay. **Environmental Toxicology and Water Quality**. v. 12, n. 4, p. 283–294, 1997.
- ROSSETTO, A. L. O. F.; MELEGARI, S. P.; OURIQUES, L. C.; MATIAS, W. G. Comparative evaluation of acute and chronic toxicities of CuO nanoparticles and bulk using *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 807–814, 2014.
- RUBINGER, C. F. Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais **Dissertação de mestrado**: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos, 2009.
- SCHMITT-JANSEN, M.; VEIT, U.; DUDEL, G.; ALTENBURGER, R. An ecological perspective in aquatic ecotoxicology: Approaches and challenges. **Basic and Applied Ecology**. v.9, p.337–345, 2008.
- SCHWARENBACH, R., ESCHER, B. J., FENNER, K., HOFFSTETTER, T. B., JOHNSON, C. A., VON GUNTEN, U. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, p. 1072–1077, 2006.
- SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Bacias Hidrográficas do Paraná. **Série Histórica**. 1. ed. 2010.
- SILVA, D. C. V. R.; POMPÊO, M.; PAIVA, T. C. B.; Ecologia de reservatórios e interfaces. **Cap. 22 – Ecotoxicologia**. Instituto de biociências da universidade de São Paulo, São Paulo, p. 340-353, 2015. Disponível em <ecologia.ib.usp.br/reservatórios> Acesso em: 12 jun. 2015.
- SILVEIRA, M. P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios**. Embrapa Meio Ambiente – Documento n.36, Jaguariúna, 68p. 2004.
- TEODOROVIC, I.; PLANOJEVIC, I.; KNEZEVIC, P.; RADAK, S., NEMET, I. Sensitivity of bacterial vs. acute *Daphnia magna* toxicity tests to metals. **Central European Journal of Biology**, v. 4, n. 4, p. 482–492, 2009.
- TERRA, N. R.; FEIDEN, I. R.; MOREIRA, J. S.; NUNES, E. A. Reproduction and survival os *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustacea: Cladocera) under different hardness condicions. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v.15, n. 2, p. 51-55, 2003.

TERRA, N. R.; GONÇALVES, S. P. *Daphnia magna* Straus, 1820 response to sediment samples from a contaminated river (Rio Grande do Sul, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 25, n. 1, p. 19-33, 2013.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. Paris, 1: 151-173, 1977.

USEPA-U.S. Environmental Protection Agency. **Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater Organisms**. Fourth Edition, October, 2002a.

USEPA-U.S. Environmental Protection Agency. **Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organism**. Fifth Edition, October, 2002b.

VALENTIM, C. S.; DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, Vol. 5, Série Escola Piloto de Engenharia Química, 1 Ed., 360 p., 2008.

VAN ANHOLT, R. D.; SPANINGS, F. A. T.; KNOL, A. H.; VAN DER VELDEN, J. A.; WENDELAAR, B.. Effects of iron sulfate dosage on the water flea (*Daphnia magna* Straus) and early development of carp (*Cyprinus carpio* L.). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 42, p. 182-192, 2002.

VANDENBROUCK, T.; DOM, N., NOVAIS, S.; SOETAERT, A.; FERREIRA, A. L. G.; LOUREIRO, S.; SOARES, A. M. V. M. DE COEN, W. Nickel response in function of temperature differences: Effects at different levels of biological organization in *Daphnia magna*. **Comparative biochemistry and physiology**. Part D, Genomics & proteomics, v. 6, p. 271-281, 2011.

WASHINGTON, H. G. Diversity, biotic and similarity indices. A review with special relevance to aquatic ecosystems. **Water Research**, v.18, p.653-694, 1984.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.; GOLDSTEIN, E. G.; SOUZA, H. B. Avaliação da ecotoxicidade em sistemas de tratamento biológico de afluentes líquidos. **Revista da Sabesp**, n. 166, jul/ago, 1992.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E., **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. Ed. RIMA, São Carlos, 2 Ed., 472p., 2008.

9 Observações realizadas nos testes preliminares para as coletas 13 a 18

Conc. das amostras	Coleta 13						Coleta 14						Coleta 15						Coleta 16						Coleta 17						Coleta 18									
	P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3					
	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F				
	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
5%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
10%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
25%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
50%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
100%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
Controle	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0

Controle A.D. Lote 11

Controle A.D. Lote 11

Controle A.D. Lote 12

Controle A.D. Lote 12

Controle A.D. Lote 13

Controle A.D. Lote 13

I: Início do teste, F: Final do teste, N.I.: número de indivíduos (organismos) utilizados no teste, N.I.I.: número de indivíduos imóveis no final do teste, A.D.: água de diluição

10 Observações realizadas nos testes preliminares para as coletas 19 a 24

Conc. das amostras	Coleta 19						Coleta 20						Coleta 21						Coleta 22						Coleta 23						Coleta 24									
	P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3		P1		P2		P3					
	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F				
	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
5%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
10%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
25%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
50%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
100%	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0
Controle	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15	0

Controle A.D. Lote 14

Controle A.D. Lote 14

Controle A.D. Lote 15

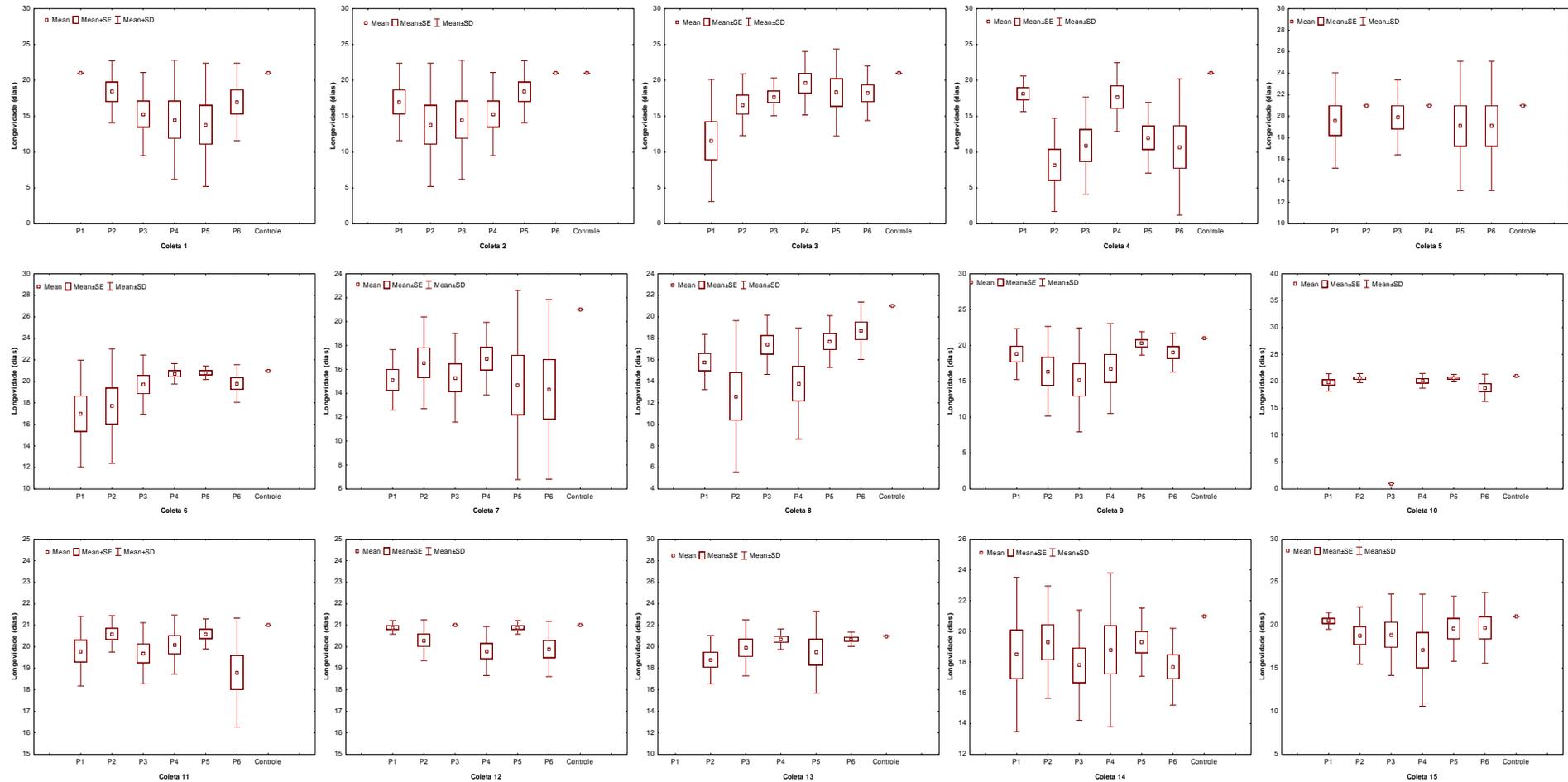
Controle A.D. Lote 15

Controle A.D. Lote 16

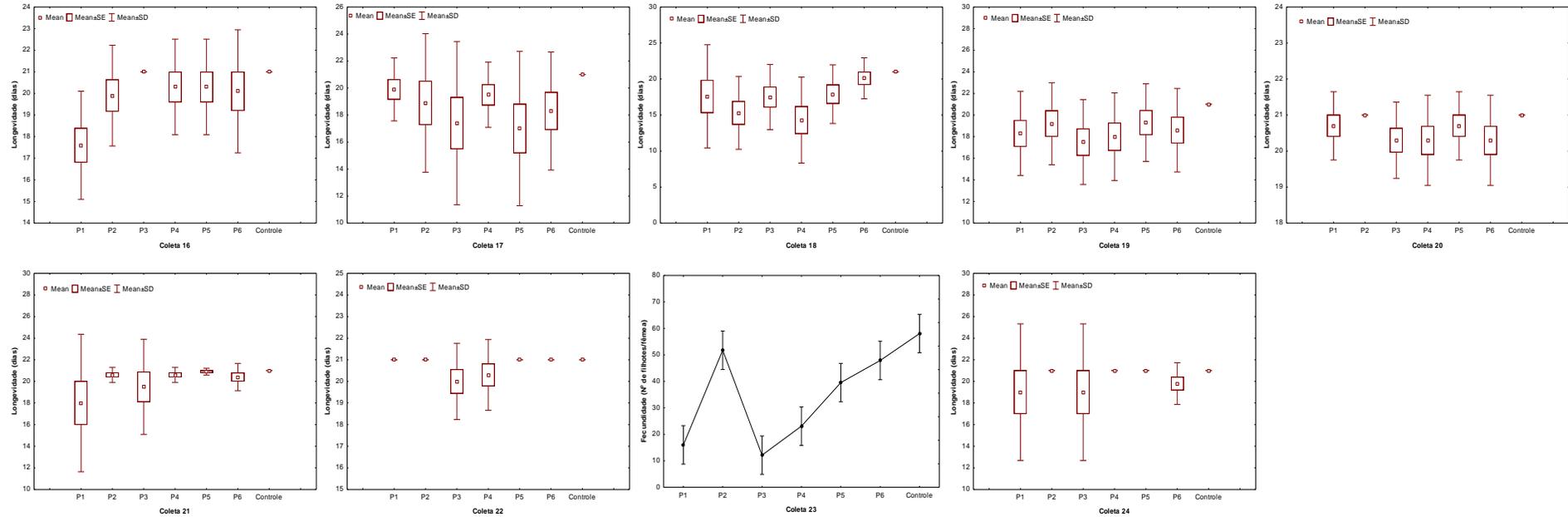
Controle A.D. Lote 16

I: Início do teste, F: Final do teste, N.I.: número de indivíduos (organismos) utilizados no teste, N.I.I.: número de indivíduos imóveis no final do teste, A.D.: água de diluição

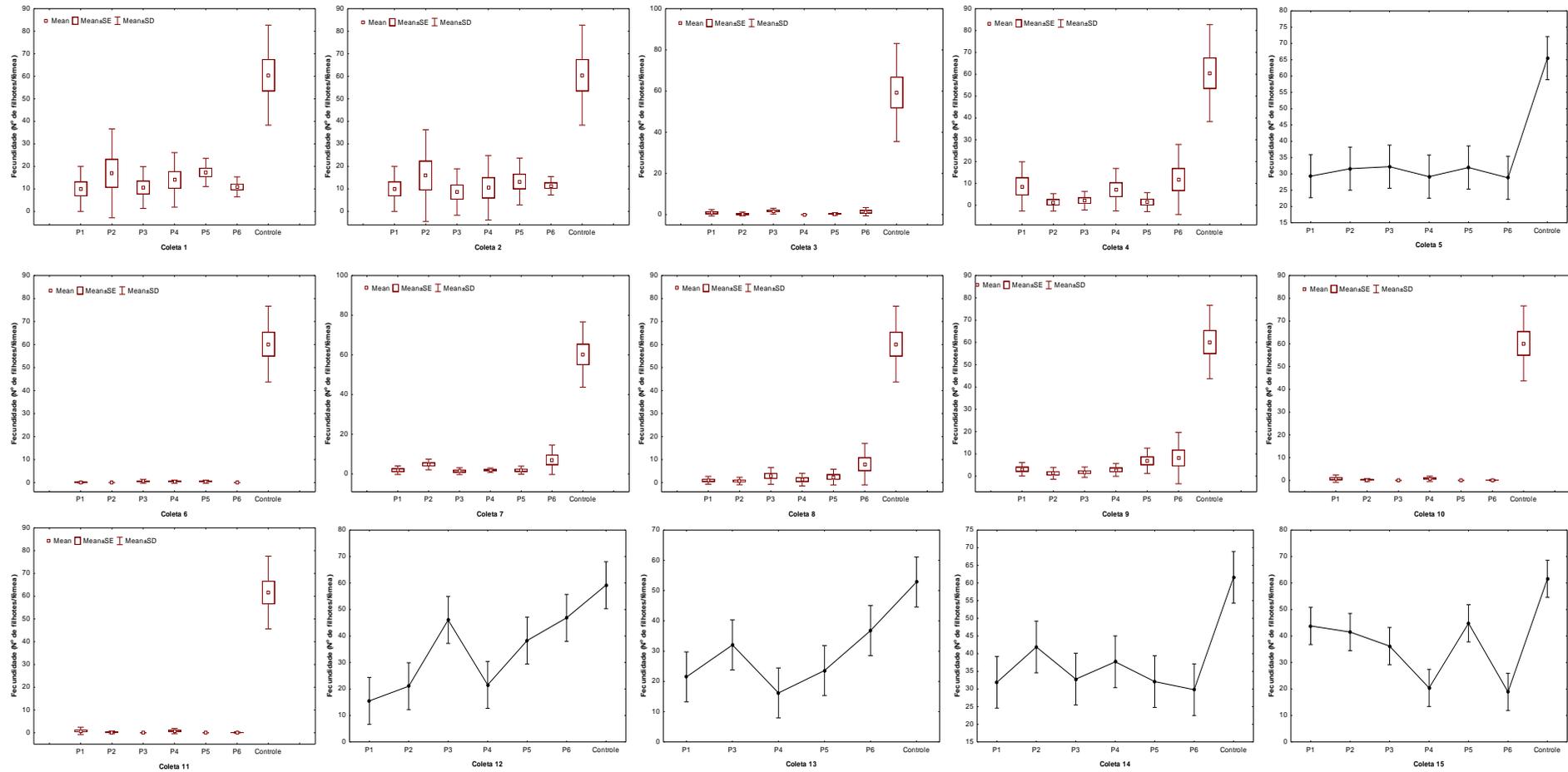
12 Gráficos resultantes das análises estatísticas realizadas para os testes de toxicidade crônicos, considerando o efeito sobre a longevidade do organismo *Daphnia magna*, para as coletas 1 a 15



13 Gráficos resultantes das análises estatísticas realizadas para os testes de toxicidade crônicos, considerando o efeito sobre a longevidade do organismo *Daphnia magna*, para as coletas 16 a 24



14 Gráficos resultantes das análises estatísticas realizadas para os testes de toxicidade crônicos, considerando o efeito sobre a fecundidade do organismo *Daphnia magna*, para as coletas 1 a 15



15 Gráficos resultantes das análises estatísticas realizadas para os testes de toxicidade crônicos, considerando o efeito da sobre a fecundidade do organismo *Daphnia magna*, para as coletas 16 a 24

