

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL UTILIZANDO PARÂMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICOS NO RIO CANOAS/SC

ANABELLE BARROSO DE PAIVA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
OUTUBRO DE 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, ENS

ANABELLE BARROSO DE PAIVA

**AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL UTILIZANDO PARÂMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICOS NO RIO CANOAS/SC**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Tecnologias de Saneamento (Linha de Pesquisa: Toxicologia Ambiental)

Orientador: Carlos H. L. Soares, Dr.

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
OUTUBRO DE 2004

	<p>Dedico este trabalho:</p> <p>Á minha mãe, grande exemplo de mulher, pelo amor e dedicação constantes, tão importantes e essenciais do decorrer da minha vida.</p> <p>Ao Rodrigo Takeya, pela paciência, companheirismo e sobretudo seu amor.</p> <p>E a meus queridos tia e irmão, que estão sempre presentes em todos os momentos da minha vida</p>
--	---

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Carlos Henrique Lemos Soares pela paciência e orientação.

À profª. Roselane Laudares, pela disponibilidade, ajuda e orientação, essenciais na realização final deste trabalho.

À Indústria Klabin, por ceder os efluentes, objetos de estudo e realização deste trabalho.

À bióloga e Mestre Ivana Eunice Baptista pela amizade, ajuda e orientação, essenciais para a realização deste trabalho.

Ao Sr. Júlio Diniz, secretário da Agricultura do Município de Correia Pinto, SC, pelo auxílio na identificação dos locais de coleta e aos Srs. Elmar Bastos e Ondina Bastos, pela ajuda com os contatos realizados com os moradores, pelo carinho e atenção durante a minha estadia no município.

Aos grandes amigos Patrícia de L. Lima, Jean Benassi, Fabiana G. e Gabriela Trindade pelo apoio, incentivo e ajuda.

Aos amigos Luiz Monteiro, Vera, Eva, Eunice Baptista, Rangel Medeiros e, principalmente, a Denise Mattos pelo carinho, incentivo e ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Avaliação de Toxicologia Ambiental/CCB Sabrina Villela, Paulo Zunino, Alexandre Brumm, pelo agradável convívio.

Aos colegas Péricles, Lúcia Helena, Camila, Jean e Erasmo Tiepo pela alegria e incentivo.

Aos professores do curso de Pós-Graduação, dos quais tive a oportunidade de ser aluna e que muito contribuíram à minha formação.

À Coordenadoria de Pós-Graduação pelo auxílio.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. ÁREA DE ESTUDO (Sub-bacia do Rio Canoas).....	3
2. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivo geral.....	6
2.2. Objetivos específicos.....	6
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. A indústria de Papel e Celulose.....	7
3.2. Processos de obtenção de celulose e fabricação de papel.....	8
3.2.1. Fontes de Celulose - Tipos de Fibra.....	8
3.2.2. Etapas do processo.....	9
3.3. Efluente de Indústria de Papel e Celulose.....	10
3.3.1. Composição Química.....	11
3.3.2. Efeitos Ambientais	11
3.3.2. Tratamento de efluentes.....	13
3.4. Ecotoxicologia.....	16
3.4.1. Conceitos gerais.....	16
3.4.2. Testes de toxicidade aguda e crônica	18
3.4.3. Bioindicadores e Biomarcadores.....	19
3.4.3.1. Fitoplâncton.....	20
3.4.3.2. Bactérias (<i>Vibrio fischeri</i>).....	22
3.4.3.3. Microcrustáceos (<i>Daphnia magna</i>).....	23
3.5. Bioacumulação e Biotransformação.....	25
3.6. Parâmetros físico-químicos da água e sua importância limnológica.....	27
3.6.1. Temperatura.....	27
3.6.2. pH.....	28
3.6.3. Condutividade.....	38
3.6.4. Nitrogênio.....	29

3.6.5. Fósforo.....	30
3.6.6. Fenóis.....	31
3.7. Efeitos dos Poluentes Ambientais na Saúde Humana.....	32
4. METODOLOGIA.....	33
4.1. Sítios em estudo.....	33
4.2. Efluente.....	35
4.3. Análises físico-químicas da Água do Rio Canoas.....	35
4.4. Testes de Toxicidade Aguda com Bioindicadores.....	37
4.4.1. LUMISTOX (<i>Vibrio fischeri</i>).....	37
4.4.2. Bioensaios com <i>Daphnia magna</i> Straus, 1820.....	37
4.4.2.1. Cultivo dos daphnídeos.....	37
4.4.2.2. Testes de Sensibilidade.....	38
4.4.2.3. Testes de Toxicidade Aguda com as amostras de água.....	39
4.4.3. Cálculos para a EC ₅₀ (<i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i>).....	39
4.5. Fitoplâncton como Bioindicadores.....	40
4.5.1. Caracterização da ocorrência e distribuição de Fitoplâncton.....	40
4.5.2. Avaliação da Taxa de Crescimento Algal.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1. Levantamento de dados da Área em Estudo.....	43
5.1.1. Dados Populacionais do município de Correia Pinto.....	43
5.1.2. Levantamento das Atividades Agrícolas na Região.....	45
5.2. Condições meteorológicas no período de estudo.....	47
5.3. Variáveis do Efluente da Indústria de Papel e Celulose.....	47
5.4. Análises Físico-químicas da água do Rio Canoas.....	49
5.4.1. Fenóis.....	50
5.4.2. Condutividade.....	52
5.4.3. Fósforo.....	53
5.4.4. Sulfeto.....	54
5.4.5. Óleos e Graxas.....	55
5.4.6. Nitrato.....	56
5.4.7. Amônia.....	57
5.4.8. Nitrito.....	58
5.4.9. Sódio (Na ⁺).....	59

5.5. Proporcionalidade entre os fatores físico-químicos.....	60
5.6. Testes de Toxicidade Aguda	64
5.6.1. Testes de sensibilidade de <i>Daphnia magna</i> ao dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇).....	65
5.6.2. Testes de toxicidade aguda com as amostras dos pontos de coleta e efluentes, utilizando <i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i> :.....	66
5.7. Fitoplâncton como Bioindicadores.....	67
5.7.1. Caracterização da ocorrência e distribuição de Fitoplâncton.....	67
5.7.2. Avaliação da Taxa de Crescimento Algal.....	72
6. CONCLUSÕES.....	76
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
ANEXO 1.....	89
ANEXO 2.....	92
ANEXO 3.....	93
ANEXO 4.....	94
ANEXO 5.....	95

*Isso nós sabemos.
Todas as coisas são conectadas
como o sangue
que une uma família...*

*O que acontecer com a terra
Acontecerá com os filhos e filhas da terra.
O homem não teceu a teia da vida,
ele é dela apenas um fio.
O que fizer para a teia
estará fazendo a si mesmo.*

Ted Perry
(Inspirado pelo Chefe Seattle)

LISTA DE FIGURAS

1. Localização do Rio Canoas na Bacia do Rio Uruguai.....	4
2. Indústria de Papel Klabin e Ponto de despejo da Indústria Klabin.....	4
3. Município de Correia Pinto/SC.....	5
4. Biorreatores para o crescimento das algas.....	41
5. Mapa do município de Correia Pinto/SC, com seus respectivos distritos.....	43
6. Dosagem de fenol 4-AAP, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	50
7. Dosagem de fenol Folin, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	51
8. Medidas de condutividade, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	52
9. Dosagem de fósforo, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	53
10. Dosagem de sulfeto, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	54
11. Medidas de óleos e graxas, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	55
12. Dosagem do elemento nitrato, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	56
13. Dosagem de amônia, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	57
14. Dosagem de nitrito, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	58
15. Dosagem de sódio, em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente, o curso natural do rio.....	59
16. Variação da concentração dos parâmetros físico-químicos no sítio de despejo ao longo do período de estudo.....	62
17. Variação da concentração dos diversos parâmetros físico-químicos no sítio B ao longo do período de estudo.....	62
18. Gráfico da precipitação pluvial nos meses de janeiro, maio e outubro do ano de 2003. Fonte: Epagri-Lages/SC.....	63

19. Distribuição da quantidade de microcrustáceos imóveis nas concentrações dos 3 testes de sensibilidade e controles (concentração = 0) (24horas).....	65
20. <i>Melosira varians</i>	72
21. Taxa de crescimento da alga <i>Scenedesmus subspicatus</i> em amostras de água, em condições de laboratório.....	72
22. Concentração dos parâmetros físico-químicos nos seguintes sítios de amostragem: IB: controle IBAMA; CT: Canoas antes do Tributo; DP: despejo; PB: Sítio B.....	73
23. <i>Scenedesmus subspicatus</i> (alga).....	74

LISTA DE TABELAS

1. Nomenclatura dos sítios intermediários de amostragem.....	34
2. Análise dos parâmetros físico-químicos da água.....	35
3. Quantidade de Soluções utilizadas no preparo das diluições.....	42
4. Distribuição populacional do município de Correia Pinto.....	44
5. Características observadas durante o período de estudo.....	44
6. Levantamento estimado de área plantada nas comunidades (safra 2002/2003)	45
7. Principais defensivos agrícolas utilizados nas lavouras.....	46
8. Dados meteorológicos.....	47
9. Valores físico-químicos do efluente da Indústria de papel e celulose.....	48
10. Síntese dos valores de referências para os parâmetros previstos pela Resolução 20/86 do CONAMA	49
11. Proporcionalidade de diluição para os valores físico-químicos ao longo do trecho em estudo.....	61
12. Relação entre os valores de parâmetros físico-químicos: Rio Canoas/valores do CONAMA.....	64
13. Concentrações Efetivas Iniciais Médias (CE(I)50), em mg/L, das soluções empregadas nos testes de sensibilidade (24h) com <i>Daphnia magna</i>	66
14. Caracterização preliminar de espécies de fitoplâncton presentes no rio Canoas.....	68
15. Principais grupos de microalgas analisados em três sítios de amostragem no rio .Canoas com seus respectivos cálculos de densidade.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOX	Halogenados Orgânicos Adsorvíveis
APHA	American Public Health Association
ATP	Adenosina Tri-fosfato
CASAN	Companhia de Águas do Estado de Santa Catarina
CCB	Centro de Ciências Biológicas
CE50	Concentração Efetiva Mediana
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CL50	Concentração Letal Mediana
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIN	Deutsches Institut fur Normung
DP	Ponto de Despejo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Elemental Chlorine-Free
FBC	Fator de Bioconcentração
GTP	Glutathione Transferase
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ISO	International Organization for Standardization
KFPC	Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A
LC	Limite Inferior do Intervalo a 95% de Confiança
MATC	maximum acceptable toxicant concentration
MM	Massa Molecular
NOEC	no observed effect concentration
OD	Oxigênio Dissolvido
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PCB	bifenilas policloradas
PCC	Papel e Celulose Catarinense S.A.
TCDD	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin
TCF	Totally Chlorine-Free
USEPA	U.S.Environmental Protection Agency
UTA	Unidade de Toxicidade Aguda

RESUMO

Este trabalho teve a finalidade de avaliar a qualidade do efluente da Indústria Klabin, Correia Pinto, SC e a água do Rio Canoas, local de despejo do efluente, utilizando parâmetros físico-químicos e biológicos. Foram definidos três sítios principais a serem monitorados; montante, despejo e sítio B, além destes, outros pontos de coleta de amostras foram definidos. A coleta das amostras de água foi realizada em diferentes períodos entre janeiro de 2003 e março de 2004. Os objetivos específicos das análises foram: 1) avaliar, através de métodos de exposição *in vivo*, a indução de toxicidade aguda e crônica das diferentes amostras de água, usando três bioindicadores de diferentes níveis tróficos (*Vibrio fischeri* - bactéria bioluminescente; *Daphnia magna* - microcrustáceo; *Scenedesmus subspicatus* - alga); 2) verificar a ocorrência das comunidades fitoplanctônicas presentes no rio Canoas. Os parâmetros sulfeto, fósforo e principalmente o fenol mostraram-se todos acima dos valores estabelecidos pela Resolução 20/86 do CONAMA. A variação nas concentrações do fenol-AAP e fenol-folin ao longo dos sítios no rio Canoas evidenciou que sua origem é a emissão do efluente no corpo d'água. A concentração de sódio teve o mesmo perfil de variação com os valores medidos de condutividade. A qualidade da água no sítio B é determinada pelo lançamento do efluente. Quanto à análise de toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna* os resultados não demonstraram toxicidade para as amostras de água do rio. Pôde-se observar a falta de diversidade de espécies de microalgas encontradas no ponto de despejo do efluente e um número reduzido de indivíduos. As microalgas mais abundantes foram as cianobactérias filamentosas, as quais apresentaram cerca de 22200 indivíduos no sítio B. A *Melosira varians* foi a espécie que apresentou maior densidade dentro do grupo das diatomáceas. Neste estudo, ela mostrou-se presente nos três principais sítios estudados, com menor densidade no sítio de despejo do efluente. Nenhum fator físico-químico correlacionou isoladamente com a taxa de crescimento algal, embora a concentração de fenóis totais medidos pelo método Folin apresente uma correlação negativa com esta. Os pontos que apresentaram maior concentração apresentaram também a menor taxa de crescimento. O ponto de despejo do efluente é o que demonstrou estar sob maior impacto da atividade industrial, evidenciado pela concentração elevada da maioria dos parâmetros físico-químicos, pelo menor número e diversidade de espécies planctônicas e a menor taxa de crescimento algal para *Scenedesmus subspicatus*.

ABSTRACT

This work had the purpose to evaluate the effluent quality from the Klabin Pulp and Paper Mill, Correia Pinto, SC and the water quality from Canoas River, place of pouring out of the effluent, using biological, physical and chemical parameters. Three main sites had been defined to be monitored; upstream, discharge point and site B, beyond these, other points of collection of samples had been defined. The collection of the water samples was made in different periods from January of 2003 to march of 2004. The specific objectives of the analyses had been: 1) to evaluate, through methods of exposition *in vivo*, the induction of acute and chronic toxicity from different water samples, using three bioindicators of different trofic levels (*Vibrio fischeri* – bioluminescent bacterium; *Daphnia Magna* - microcrustacean; *Scenedesmus subspicatus* - microalgae); 2) to verify the occurrence and to identify the phytoplanktonic communities on the Canoas River. The parameters sulphide, phosphorus and mainly phenol are all above of the values established for Resolution 20/86 of the CONAMA. The variation in the concentrations of phenol-AAP and phenol-Folin to long of the sites in the Canoas River evidenced that its beginning is the emission of effluent on the water. The sodium concentration had the same profile of variation with the values measured of conductivity. The quality of the water in site B is determined by discharge point of the effluent. In relation to the analysis of high toxicity for *Vibrio fischeri* and *Daphnia Magna* the results hadn't demonstrated toxicity for the water samples of the river. The absence of diversity of microalgae species could be observed in the discharge point of the effluent and a reduced number of individuals. The microalgae most abundant had been the filament cyanbacterium, which had presented about 22200 individuals in site B. The *Melosira varians* was the species that presented higher density in the diatoms group. In this study, it was present in the three main studied sites, with minor density in the site of discharge point of the effluent. None physic-chemist factor was correlated separately with the tax of algal growth, although the total phenol concentration measured by the Folin method presents a negative correlation with this. The points that had presented higher concentration had also presented the minor tax of growth. The discharge point of the effluent had demonstrated to be under bigger impact of the industrial activity, evidenced for the high concentration of the majority of physical and chemical parameters, for the minor number and minor diversity of planktonic species and the lower tax of algal growth for *Scenedesmus subspicatus*.

1 - INTRODUÇÃO

1.1. Indicadores de qualidade de água

Durante várias décadas os processos industriais foram responsáveis por grandes lançamentos de despejos de compostos tóxicos no ambiente, sem que estes sofressem algum tipo de tratamento. Por sua vez, estes compostos tóxicos começaram a fazer parte do meio afetando o equilíbrio biológico, causando danos diretos e indiretos. Mortandade em massa de peixes e outros animais são alguns exemplos diretos dessa poluição, mas talvez os efeitos mais devastadores são aqueles que vêm associados a exposições contínuas de alguns compostos, mesmo em pequenas quantidades. Esta exposição acontece através de alimentos, água e ar contaminados, aos quais nem se percebe e que podem futuramente ocasionar graves doenças e síndromes.

Pesquisas na área de Toxicologia mostram que nossas águas sofrem contaminações com metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos, como fenóis, pesticidas, corantes e tanto outros compostos orgânicos (Neto, 2002).

Atividades industriais, como a indústria têxtil e de papel e celulose, que consomem muita água no seu processo industrial geram grande quantidade de efluentes. No Estado de Santa Catarina, o setor de papel e celulose tem grande atividade e é o quarto gerador de divisas. Nestes processos, há grande geração de resíduos de elevada DQO, compostos organoclorados, resíduos de madeira e cor (Neto, 2002).

Parâmetros físico-químicos, tais como: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e potencial hidrogeniônico (pH), são importantes ferramentas para o monitoramento do efluente, mas não são suficientes para descrever o impacto causado por este no ambiente. A utilização de parâmetros biológicos (bioindicadores e biomarcadores) associados aos parâmetros físico-químicos torna-se importante ferramenta na qualificação dos efluentes e na predição dos efeitos deletérios que estes poderiam causar ao meio ambiente.

Os resultados medidos para as diversas variáveis de qualidade da água são necessariamente comparados com valores limites recomendados para os múltiplos usos, em geral estabelecidos na forma de padrões nacionais ou internacionais. No Brasil, a Resolução CONAMA 20/86 fixa ao redor de 70 padrões de parâmetros físico-químicos para águas doces, salobras e salinas.

As variáveis biológicas correspondem aos organismos indicadores da qualidade das águas, sejam eles componentes do plâncton (fito e zoo), do necton, do benton e, mesmo, das bactérias. Além disso, as análises biológicas, quando aplicadas no diagnóstico da qualidade ambiental, têm nos índices numéricos de qualidade das águas uma função importante na interpretação. No entanto, o fato de cada índice ter seu significado próprio torna conveniente não descartar as variáveis ou indicadores que lhe servem de base.

A aplicação de métodos biológicos, em geral, consiste na exposição de uma população de organismos a uma amostra de água ou a várias diluições desta. Como resultado, a qualidade da água pode ser caracterizada em função da intensidade do efeito adverso produzido na sobrevivência, crescimento e reprodução dos organismos, bem como a sua bioquímica e fisiologia. Exemplos destes métodos são os testes de toxicidade com microcrustáceos, peixes e algas. Como respostas desses testes, podem-se considerar tanto a biodisponibilidade dos poluentes como também o efeito tóxico resultante de interações de vários agentes químicos presentes em um determinado ambiente.

A Indústria de Papel e Celulose é a sexta maior poluidora, descarregando no meio ambiente uma série de compostos tóxicos. Alguns destes poluentes, como dibenzodioxinas policlorados e dibenzofuranos (dioxinas e furanos), são recalcitrantes para degradação e tendem a persistir na natureza. Estes poluentes são conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) e têm sido classificados como “poluentes prioritários” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA e pela Ação de Proteção Ambiental do Canadá - CEPA (Sreekrishnan, 2001).

A exposição a efluentes de papel e celulose pode causar várias desordens em peixes, incluindo respostas crônicas e subletais e tolerância reduzida para fatores ambientais (Dube and Culp, 1997; Demirbas *et al.*, 1999). Trabalhos relativos ao impacto do efluente de papel e celulose sobre organismos planctônicos enfocam a toxicidade através de bioensaios, onde, em geral, se analisa o crescimento e alterações celulares. Cabe ressaltar que a maior parte das publicações reporta-se a ambientes continentais de regiões temperadas. Estes organismos apresentam mecanismos para otimizar suas respostas fisiológicas às variações ambientais, respostas estas que se refletem na população (Tenenbaum, 1995).

Sabendo que a indústria de papel e celulose é considerada uma das mais poluidoras do meio ambiente, surgiu o interesse de montar um banco de dados sobre a qualidade das águas do Rio Canoas. Levando-se em consideração a importância deste ecossistema para o município, a conservação da biodiversidade das espécies que ali habitam e o possível efeito

que os poluentes analisados podem ter sobre a saúde das pessoas que vivem ao redor deste rio, utilizando-o como fonte de subsistência, estes dados mostram-se de grande relevância e bastante oportunos.

O banco de dados obtido com os estudos preliminares, realizados até o momento, já foi disponibilizado para a comunidade, através de palestras do nosso grupo de pesquisa e de alguns eventos promovidos pela prefeitura do município, com o objetivo de alertá-los e conscientizá-los sobre o perigo da poluição à que estão expostos.

Na primeira fase do desenvolvimento do projeto foi realizado um levantamento mais detalhado da região em estudo, caracterizando a distribuição populacional, registro de ocorrências de anormalidades, como por exemplo, mortalidade de peixes, presença de odor forte e as atividades econômicas envolvidas, além das características físico-químicas das águas do Rio.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do efluente da Indústria de Papel e Celulose - Klabin, no município de Correia Pinto/SC e a água do Rio Canoas, ponto de despejo do efluente, associando os parâmetros físico-químicos analisados com testes de toxicidade aguda e crônica realizados em organismos aquáticos.

1.2. ÁREA DE ESTUDO (Sub-bacia do Rio Canoas)

O Rio Canoas, tributário do Rio Uruguai, representa uma das mais importantes sub-bacias do Estado de Santa Catarina (Figura 1). O Rio nasce no município de Urubici e banha 12 municípios até a sua confluência com o Rio Pelotas, onde, juntos, formam o rio Uruguai, percorrendo uma extensa região diretamente envolvida com indústrias de papel e celulose e também com plantações agrícolas. Esta região hidrográfica abriga 2 das maiores indústrias papeleiras do país, pertencentes ao grupo Klabin. Estas indústrias lançam seus efluentes diretamente no rio Canoas (Figura 2), com uma vazão de 1500 m³/h e 1200 m³/h, respectivamente, e uma distância em torno de 40 Km, entre os dois respectivos sítios de vazão. Suas águas recebem, portanto, quantidades consideráveis de efluentes contendo agentes químicos altamente poluentes. Não existe por parte das instituições governamentais um monitoramento sistemático de tal bacia, despertando assim o interesse em realizar estudos sistemáticos nesta região hidrográfica. A água do rio Canoas é usada para fins domésticos e industriais, irrigação e dessedentação de animais. Ele é considerado rio de classe 2, segundo dados da FATMA e de acordo com a resolução nº 20/86 do CONAMA, o que torna esta situação potencialmente perigosa.

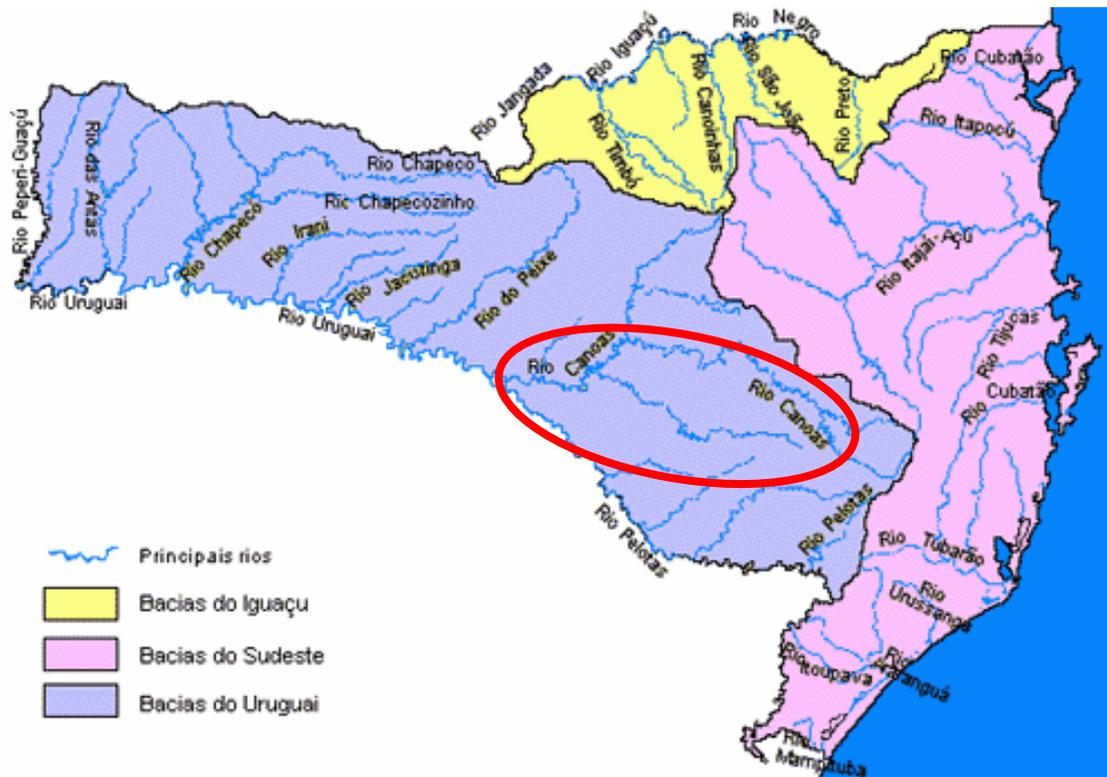


FIGURA 1. Localização do Rio Canoas na Bacia do Rio Uruguai



FIGURA 2. - Indústria de Papel e Celulose KLABIN e Ponto de despejo do efluente no Rio Canoas.

A área em estudo localiza-se no município de Correia Pinto (Figura 3), às margens da BR-116, a 25km de Lages e a 225km de Florianópolis, via BR-282. Tem como principal fonte de riqueza a madeira, com extensa área reflorestada e é onde está localizada a Klabin (Figura 2), uma das maiores fábricas de papel e celulose do estado e a principal empresa da

região. Correia Pinto possui uma população de 17.026 habitantes, aproximadamente. Está em uma região de clima mesotérmico úmido, com verão fresco e temperatura média de 16°C, e cuja altitude é de 850m acima do nível do mar. (www.sc.gov.br)



FIGURA 3. Vista aérea do município de Correia Pinto/SC

2 - OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

➤ Avaliar a qualidade do efluente da Indústria Klabin, Correia Pinto, SC e a água do Rio Canoas, em diversos sítios em torno do ponto de despejo do efluente, através de parâmetros físico-químicos e biológicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar análises físico-químicas: pH, temperatura, condutividade, fenóis, sulfeto, fósforo, nitrato, nitrito, amônia, óleos e graxas e sódio, em amostras de efluentes e águas do Rio Canoas, trecho em estudo;
- Avaliar, através de métodos de exposição *in vivo*, a indução de toxicidade aguda e crônica das diferentes amostras de água, usando três bioindicadores de diferentes níveis tróficos (*Vibrio fischeri* (bactérias), *Daphnia magna* (microcrustáceo) e *Scenedesmus subspicatus* (algas));
- Caracterizar as comunidades fitoplanctônicas presentes no rio Canoas, mediante a sua distribuição espacial em relação ao local de despejo industrial;
- Comparar os dados obtidos das análises físico-químicas da água com os dados estabelecidos pela Resolução nº20 do CONAMA para água doce de Classes 2;
- Avaliar a diluição do efluente ao longo do rio Canoas.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A indústria de Papel e Celulose

A produção mundial de celulose está concentrada em seis países: EUA, Canadá, China, Finlândia, Japão e Suécia, que corresponde a cerca de 75% da produção mundial. O Brasil estava em sétimo lugar no ranking em 1998, embora sua produção seja 10 vezes menor que a dos EUA.

A produção e o consumo mundial de papel vêm crescendo na última década a uma taxa média anual de 3,0%. As empresas que atuam no mercado internacional estão cada vez mais preocupadas com o processo produtivo e com o meio ambiente, que são exigências cada vez maiores do mercado.

No Brasil, as indústrias de papel existem há cerca de setenta anos. A fabricação de celulose, por sua vez, é mais recente, datando da década de cinquenta a instalação de uma empresa produtora de celulose. A produção de papel está bastante concentrada nos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, que respondem por cerca de 83% do volume de papel fabricado no país.

O setor emprega exclusivamente madeira extraída de florestas plantadas, conforme critérios de manejo sustentável. As áreas empregadas pela indústria para a plantação de *Pinus* e eucaliptos são geralmente, áreas já degradadas pelo uso da agricultura e pecuária intensiva.

Santa Catarina ocupa uma posição privilegiada na produção de quase todos os tipos de papel e na produção de celulose. A Olinkraft Celulose e Papel iniciou suas atividades na Vila Igaras, do município de Otacílio Costa, hoje com o nome de Klabin/Igaras Papéis e Embalagens. Para ROTTA (2000), já na década de 60, foi a preocupação com a produção florestal que levou o Grupo Klabin a instalar uma fábrica em Santa Catarina, próxima a áreas de propriedades do Grupo, nas quais já praticavam reflorestamento. A fábrica na época foi denominada Papel e Celulose Catarinense S.A. (PCC) e iniciou suas atividades produtivas em 1969. Com o decorrer dos anos sua denominação foi alterada para Celucat S.A e atualmente para Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A (KFPC), localizada no município de Correia Pinto. (Leão, 2001)

3.2. Processos de obtenção de celulose e fabricação de papel

3.2.1. Fontes de Celulose - Tipos de Fibra

A madeira usada para a fabricação de papel é a mais importante matéria-prima de toda a cadeia produtiva. Ela vem de florestas bem planejadas, onde muitas árvores são plantadas, para garantir o desenvolvimento sustentado. Estudos feitos por técnicos e cientistas, ao longo de vários anos, demonstraram que a produção de celulose e papel é inviável a partir da madeira de florestas nativas, e que papéis fabricados a partir de florestas plantadas de eucaliptos e *Pinus*, resultam em produtos com alta qualidade e produtividade. (Cherubin, 1999)

Celulose é uma substância natural existente nos vegetais, de onde é extraída, podendo ser encontrada nas raízes, troncos, folhas, frutos e sementes.

É um dos principais componentes das células vegetais que, por ter forma alongada e de pequeno diâmetro (fina), é freqüentemente chamada “fibra”. Os outros componentes encontrados, entre os principais, são a lignina e hemicelulose.

A preparação da pasta celulósica para papéis ou outros fins (pasta solúvel para a produção de celofane, *rayon* etc.) consiste na separação da lignina das fibras dos demais componentes a qual atua como um cimento, ligando as células entre si e que proporciona rigidez à madeira (Cherubin, 1999).

A quase totalidade das pastas de celulose é obtida a partir da madeira, sendo uma pequena parte derivada de outras fontes como sisal, linho, algodão, bambu, bagaço da cana etc. Existem, portanto, muitas fontes diferentes e processos distintos de preparação de pastas celulósicas produzindo, conseqüentemente, pastas com características diversas.

Alguns tipos de madeira como pinho, araucária, abeto, entre outros, possuem fibras longas (3 a 5 mm), enquanto que as do eucalipto, álamo, carvalho, gmelina etc., possuem fibras mais curtas e finas (0,8 a 1,2 mm). As madeiras integrantes do primeiro grupo são denominadas coníferas ou *softwood* (madeira macia), enquanto que as do segundo, são conhecidas por folhosas ou *hardwood* (madeira dura) (Cherubin, 1999).

O terceiro grupo de celulose cujas fibras não são obtidas da madeira, como no caso já citados do algodão (semente), linho, juta, *kenaf*, cânhamo, rami, crotalária (caule), sisal, fôrmio, pita. As fibras extraídas são muito longas e por isso mesmo denominadas “fibras têxteis”, amplamente utilizadas na indústria de tecelagem. Ainda dentro deste grupo, porém com fibras de menor comprimento, tem-se o bambu e o bagaço de cana.

<i>Fibras Longas – Coníferas</i>	
Pinus	
Araucária	Cipreste
Abeto	<i>Spruce</i>

<i>Fibras Curtas – Folhosas</i>	
Eucalipto	
Álamo	gmelina
Carvalho	bétula

<i>Fibras Muito Longas – Têxteis</i>	
Algodão	
Linho	rami
Juta	crotalária
Kenaf	sisal
Cânhamo	fórmio

3.2.2. Etapas do processo

A fabricação do papel envolve cinco passos básicos (Sreekrishnan, 2001), e cada passo pode variar de acordo com a indústria e tipo de processo adotado. Então, o efluente final aerado é uma combinação dos efluentes das várias etapas envolvidas dos seus processos unitários:

1. Picagem: convertem as árvores em pequenas peças chamadas cavacos e remove a casca da planta. Neste passo, os materiais usados são todos naturais. Estes materiais resultam na transferência de poluentes como taninos e resinas ácidas, por exemplo. Madeiras mais macias possuem uma quantidade maior de resinas ácidas que madeiras duras.

2. Polpação: transforma os cavacos em polpa de celulose. Este processo remove a maioria da lignina e hemicelulose presentes no material bruto, resultando em uma polpa rica em celulose. A polpação pode ser efetuada por diversos métodos, como polpação mecânica, semiquímica, Kraft, polpação por sulfito, etc. O material bruto e a natureza final do papel ou celulose requeridos é que indicam o melhor método a ser empregado. Nesta

etapa acontece a transferência de ácidos graxos de cadeia longa e resinas para a água (licor de polpação), além de carboidratos e da própria lignina, ou na verdade, seus produtos de oxidação.

3. Branqueamento: é necessário para retirar a cor amarelada da polpa de celulose. Diversos agentes são utilizados para o branqueamento da polpa, incluindo o cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio, etc.. Estes podem ser utilizados sozinhos ou em conjunto para um branqueamento mais eficiente. O cloro empregado no branqueamento acaba reagindo com as ligninas e outros, propiciando a formação de compostos clorados de alta toxicidade (Neto, 2002).

Todas as metodologias alternativas de branqueamento estão inseridas em uma das duas linhas tecnológicas que consolidam a “filosofia” atual de produção de polpas com menor impacto ambiental, sendo elas genericamente denominadas ECF, “Elemental Chlorine-Free”, ou seja, a produção de polpas branqueadas sem a utilização de cloro molecular e TCF, “Totally Chlorine-Free”, produção de polpas sem o uso de qualquer forma de cloro. Polpas ECF já são efetivamente produzidas ao passo que a produção de polpas TCF ainda é minoritária, sendo que a produção mundial, de ECF e TCF combinadas, é estimada em 28 milhões de tonelada, das quais aproximadamente 85% são tipo ECF (Soares, 1998).

4. Lavagem: Remove os reagentes de branqueamento da polpa. Geralmente um alcali (soda cáustica) é usado para extrair a cor e agentes de branqueamento da polpa. Este processo é conhecido como estágio de extração alcalina.

5. Papel e produtos de papel: é a fase final de produção pela mistura da polpa lavada com cargas apropriadas (argila, dióxido de titânio, carbonato de cálcio) e agentes para melhorar a qualidade e resistência do papel (amido, rosin) (Neto, 2002).

3.3. Efluente de Indústria de Papel e Celulose

A quantidade e a composição química dos efluentes varia em função das condições do branqueamento, do tipo de madeira utilizada, sequência e concentração de agentes químicos empregados, entre outros fatores. A complexidade e diversidade de estruturas químicas presentes nestes efluentes ficam evidentes pelas reações do branqueamento, o qual consome consideráveis quantidades de cloro e produz uma enorme variedade e quantidade de substâncias organocloradas. (Soares, 2004)

3.3.1. Composição Química

Dentre as centenas de substâncias químicas diferentes, identificadas em efluentes da fase de branqueamento, lignina de baixa massa molecular e seus produtos de degradação parcial, tais como clorolignina, clorofenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, clorados e não clorados, constituem, quantitativamente, os principais componentes. Além destes também resinas ácidas, clorofórmio, metanol, açúcares, açúcares ácidos, ácidos carboxílicos não aromáticos e derivados clorados, dentre outros, estão presentes.

A distribuição de massas moleculares (MM) também é bastante heterogênea. As frações de alta-MM detêm o maior percentual do cloro total (organoclorados) presente nestes efluentes, além de serem as grandes responsáveis pela coloração escura dos mesmos.

Com relação aos efluentes de processos de branqueamento tipo ECF e TCF, o número de estudos sobre as características destes efluentes é bem reduzido, particularmente com relação a sua composição química. Os dados disponíveis indicam que o processo de produção de polpas tipo ECF produz não apenas uma menor quantidade de clorofenóis totais, mas, particularmente, também menor quantidade de policlorofenóis, ou seja, fenóis com três ou mais átomos de cloro.

Do ponto de vista ambiental, este fato é bastante relevante, desde que a toxicidade de clorofenóis parece aumentar com o número de átomos de cloro substituintes. Adicionalmente, os halogenados orgânicos medidos como AOX, gerados em processos tipo ECF são mais facilmente eliminados durante tratamento biológico do que os gerados em processos convencionais. A coloração escura do efluente é bem menos intensa que a de processos convencionais (Soares, 1998).

3.3.2. Efeitos Ambientais.

Após 3 décadas, um grande volume da literatura científica tem documentado o impacto do efluente de papel e celulose na biota aquática. Um dos principais conceitos é o impacto potencial na fisiologia reprodutiva da biota, particularmente em peixes expostos a este tipo de efluente. (Van den Heuvel, 2002)

Impactos sobre a reprodução têm sido observados em peixes incluindo a redução no tamanho das gônadas (Adams *et al.*, 1992; Munkittrick *et al.*, 1992^a, b, c; Gagnon *et al.*, 1994, 1995; Janz *et al.*, 1997), alteração nas características sexuais, diminuição na

biossíntese dos hormônios esteróides (McMaster *et al.*, 1996^a; Borton *et al.*, 1997), e aumento da apoptose ovariana.

Os organoclorados presentes em efluentes de indústrias tipo Kraft, empregando cloro ou dióxido de cloro no processo de branqueamento tornou-se uma questão preocupante devido a sua baixa degradação biológica, a sua toxicidade para espécies aquáticas, genotoxicidade, e potencial para acumular uma variedade de orgânicos (Sponza, 2003).

Reconhecendo o risco potencial, a WHO, a USEPA, e o Ministério de Saúde e Bem Estar do Japão, Jis (1989) iniciaram o controle sobre os níveis de organoclorados, como tem sido adotado por outros países. Foi percebido que a toxicidade não é restrita apenas aos ecossistemas aquáticos; na verdade, algumas substâncias tóxicas presentes nos efluentes de papel e celulose também fizeram ultimamente uma aparição em produtos de papel, tais como filtros de café, copos e pratos de papel e tecidos faciais. (Srekrishnan, 2001)

O mais recente desenvolvimento no processo tecnológico, particularmente a introdução do branqueamento “elemental chlorine free” (ECF) e o tratamento do efluente da indústria de papel e celulose finlandesa, tem significativamente diminuído os impactos ambientais nos ecossistemas receptores de água. Também no sul do Lago Saimaa, Finlândia, afetado pela indústria de papel e celulose desde 1897, a quantidade de nutrientes e compostos químicos descarregados pelo efluente da indústria diminuiu significativamente durante o ano de 1990. Os resultados daquela pesquisa foram relacionados com as análises bioquímicas e fisiológicas realizadas em comunidade de peixes expostos ao efluente antes da introdução do branqueamento tipo ECF na indústria. Além de uma baixa toxicidade, houve uma redução na eutrofização do lago (Karels, 2002).

Um estudo realizado no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica da UFSC, avaliou o potencial da alga *Scenedesmus subspicatus* como bioindicador da toxicidade de efluentes de papel e celulose. Os resultados obtidos demonstraram que o efluente potencializou o crescimento da alga quando presentes em concentrações até 25%. Acima deste valor, o efeito foi reduzido proporcionalmente ao aumento da concentração de efluente.

3.3.3. Tratamento de efluentes

Uma abordagem alternativa é tratar os efluentes a tal ponto que a água residuária gerada pode ser reutilizada dentro da indústria. De fato, o conceito de efluente líquido zero tem sido sugerido por indústrias fazendo certos tipos de papel.

O processo de tratamento principal utilizado na indústria de papel e celulose é a clarificação primária, e em alguns casos, este processo é sucedido pelo tratamento secundário, geralmente de natureza biológica. Processos de tratamento terciários posteriores ou de remoção de cor são raros no momento, mas podem se tornar comuns no futuro se a legislação se tornar mais restrigente.

Clarificação primária

Clarificação primária pode ser conseguida por sedimentação ou flotação. Dentro das indústrias de papel do Reino Unido, a sedimentação foi a opção preferida. Esta unidade remove uma alta quantidade de sólidos suspensos, numa média maior que 80%.

Flotação por ar dissolvido é um processo para a remoção de sólidos suspensos e tem sido utilizado em muitos processos de tratamento de efluentes, como um pré-tratamento, anterior ao tratamento biológico aeróbio.

Tratamento secundário

Tratamento aeróbio

Lagoa de aeração é sem dúvida o método mais utilizado. Este processo requer uma grande área, um tempo de retenção ou permanência em torno de 7 dias e um custo de implantação relativamente alto, especialmente em função da energia gasta pelos aeradores mecânicos.

Como um processo aeróbio, o seu principal objetivo é a redução de DBO, exibindo taxas de 55-80%, além de estabilizar ou minimizar as variações das características dos efluentes, decorrentes do uso alternativo de diferentes tipos de madeira. Promove a remoção de substâncias organocloradas totais em 25%, sendo que, particularmente alguns organoclorados, como tri e dicloroacético e alguns clorofenóis são reduzidos em até 90%. Como estas substâncias são eliminadas por volatilização, a eficiência do processo depende

do clima do local, sendo que em épocas ou regiões de baixas temperaturas, esta é reduzida consideravelmente. Por outro lado, as concentrações de substâncias de altas massas moleculares e a core do efluente não são reduzidas.

Correntemente, aproximadamente 40 de 100 indústrias no Reino Unido usam tratamento biológico secundário. São numerosos os sistemas de tratamento, o mais comum é o processo de lodo ativado, onde pode ocorrer uma remoção eficiente das concentrações de DBO e DQO do efluente (de 0,07 a 0,21 Kg DBO/KG). Valores estes, similares a valores reportados por Saunamaki (1997) para indústria de papel na Finlândia.

Argumenta-se que o principal fator responsável pela remoção de substâncias cloradas é a adsorção destas substâncias pela elevada quantidade de biomassa produzida por este processo, que ao ser retirada do sistema, arrasta-as consigo. Evidentemente, este processo de lodo ativado gera um volume muito alto de resíduos sólidos, os quais devem ser tratados adequadamente para se evitar que os organoclorados adsorvidos não sejam novamente disseminados no ambiente. Este processo também é ineficiente para remover as substâncias de alta massa molecular.

Tratamento anaeróbio

Digestão anaeróbia é um processo freqüentemente empregado para o tratamento secundário de efluentes industriais, apesar do investimento nesta tecnologia está aumentado, ela não é utilizada tão largamente quanto o processo de lodo ativado pela indústria de papel e celulose (Thompson, 2001).

Este processo tem muitas vantagens em comparação ao tratamento aeróbio, tais como baixa produção de lodo, baixo consumo químico, pouco requerimento de terra devido a poucos reatores e produção de energia em forma de metano. Dados de remoção de DQO para o tratamento de efluentes de indústrias mostram que a remoção de 80% pode ser alcançada e que o efluente tratado tem uma concentração de DQO de aproximadamente 800 mg/L. Esta concentração significa que alguma forma adicional de tratamento é requerida.

O alto teor de enxofre de efluente de papel e celulose indica que o tratamento anaeróbio não poderia constituir uma opção de tratamento devido a potencial produção de sulfeto de hidrogênio (Thompson, 2001).

Processos alternativos

Apesar da utilização do processo de lodo ativado ser o mais comum processo de tratamento, há várias desvantagens com este processo. A produção de lodo, com propriedades de sedimentação variáveis, é sensível para toxicidade e a capacidade de remover substâncias tóxicas biodegradáveis é limitada.

Estudos foram conduzidos na Finlândia com o uso de pré-ozonização para prever falhas no processo, melhorar a eficiência de purificação e reduzir a poluição que os cursos de água recebem. Os resultados fornecidos por Tuhkanen *et al.* (1997) mostraram um aumento na eficiência de tratamento de 91% da remoção de DBO e 85% na remoção de DQO, em comparação a 22-60% de DBO e 47-62% de DQO sem a pré-ozonização.

Tratamento terciário

Tratamento terciário, tem sido empregado até o momento em poucos efluentes industriais, especialmente os processos de ultrafiltração e o uso de membranas. Este processo é realizado com separação sob pressão, baseada na permeabilidade seletiva da membrana, o qual pode servir como uma clarificação secundária como o passo de separação final de líquidos e sólidos.

Vários processos físico-químicos têm sido desenvolvidos para remover uma variedade de materiais tóxicos de efluente de papel e celulose e para reduzir parâmetros como cor e DQO. As indústrias incluem ozonização e adsorção, freqüentemente em combinação com a coagulação, a qual é usada como um estágio de pré-tratamento.

A indústria de Papel e Celulose Braviken, na Suécia, utilizou a opção de tratamento terciário, que mostrou uma concentração final de DQO menor que 100mg/L (Thoren *et al.*, 1997).

Com base nos dados e considerações realizadas acima, pode-se dizer que, em que pese o grande esforço que tem sido feito a nível mundial, no sentido de otimizar as tecnologias existentes para a produção de polpas, visando eliminar ou minimizar a utilização de cloro e a conseqüente produção de compostos poluentes, ainda hoje, os efeitos de poluição decorrentes da produção de polpas celulósicas, embora atenuados, continuam sendo um problema a ser estudado e debatido, inclusive em nível de legislação. Por outro lado, é oportuno dizer ainda que a despeito da tendência observada a nível mundial, a utilização de cloro, especialmente Cl₂, continua sendo preponderante no Brasil.

3.4. Ecotoxicologia

3.4.1. Conceitos gerais

Os três modos de ação tóxica de agentes químicos compreendem a exposição, a toxicocinética e a toxicodinâmica. A primeira está associada com o período de tempo em que o organismo está no meio que contém o agente tóxico e a disponibilidade deste último para o organismo. A fase toxicocinética é a que compreende o ingresso do xenobiótico, a sua distribuição, metabolismo e excreção. É nesta fase que ocorre o acúmulo do agente nos tecidos. A fase toxicodinâmica envolve a resposta biológica resultante da chegada do agente aos sítios de ação e sua interação para produzir efeito (Rand & Petrocelli, 1985).

Estas respostas que se manifestam nos organismos podem ser de caráter letal, ou subletais. Estas últimas não levam à morte, mas acarretam alterações no comportamento (locomoção, alimentação, predação), na fisiologia (crescimento, reprodução), na bioquímica (atividade enzimática, hormonal, níveis de íons) e na estrutura (alterações histopatológicas). Deve-se observar que alguns destes efeitos subletais podem levar indiretamente à letalidade. Assim por exemplo, determinados efeitos comportamentais, como a perda de equilíbrio, podem diminuir a capacidade de procura de alimento, o que pode levar a sua mortalidade.

A medida das respostas biológicas pode ser realizada por meio de testes de toxicidade. Estes se baseiam em avaliações das concentrações de um agente químico, e na duração de exposição requerida para a produção de um determinado efeito. São utilizados, portanto, para detectar e avaliar o potencial de efeito de agentes químicos para organismos aquáticos.

Os testes toxicológicos representam procedimentos padronizados baseados no estudo da relação dose-resposta de organismos aquáticos a um agente tóxico, ou a uma mistura destes. Esses protocolos têm sido designados para a geração e interpretação de dados na avaliação de risco, impacto e monitoramento de contaminantes nos corpos de água. Isto, desde que esses dados reúnam propriedades toxicológicas e estatísticas que lhe confirmem validade (Murty, 1986).

Uma variedade de protocolos de testes tem sido desenvolvida pela American Public Health Association (APHA), U.S.Environmental Protection Agency (USEPA, 1991), American Society Testing and Material (ASTM) e Organization for the Economic Cooperation and Development (OECD). No Brasil, o protocolo do IBAMA (SEMA, 1988)

e as normas técnicas L5.018, L.019, L5.020, L.022 da CETESB (CETESB, 1986) têm sido desenvolvidas para o registro de agentes químicos e monitoramento de efluentes. Estes protocolos têm sido elaborados com base em protocolos internacionais, sendo que alguns detalhes nos procedimentos foram adaptados às condições do país.

As características que os testes de avaliação da toxicidade em organismos aquáticos devem reunir são:

- Aceitação pela comunidade científica.
- Possuir base estatística.
- Promover efeitos dentro de uma faixa de concentrações e períodos de exposição que representem a realidade.
- Predição para organismos similares.
- Uso na avaliação de risco.
- Ser econômico e de fácil condução.
- Sensibilidade.

Normalmente, são realizados testes com três organismos pertencentes à diferentes níveis tróficos do ambiente aquático. Assim, por exemplo, os produtores primários são representados por espécies de algas como *Chlorella vulgaris* e *Selenastrum capricornutum*. A *Daphnia sp.* e *Ceriodaphnia sp.* são microcrustáceos que são utilizados para avaliar efeitos de poluentes sobre consumidores primários. Como consumidores secundários, utilizam-se de peixes. A CETESB propõe o uso das espécies *Cheirodon notomelas*, *Hemigramus marginatus* e *Poecilia reticulata*. Peixes da família Characidae são recomendados, conforme o Manual de Testes de Avaliação de Agentes Químicos do IBAMA (SEMA, 1988).

Os testes em laboratório seguem normalmente uma série de etapas que progridem de um simples teste em curto prazo, para testes em longo prazo, mais sofisticados. Embora os detalhes metodológicos descritos nos protocolos difiram para cada teste, o delineamento experimental é similar e requer controle de condições ambientais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e fotoperíodo. O delineamento experimental exige que os organismos sejam expostos em recipientes-teste de material que não absorva o agente tóxico a várias concentrações em solução aquosa. A caracterização do efeito (por exemplo: mortalidade, crescimento, reprodução) o qual foi definido antes da realização do ensaio, é feita comparando-se com um grupo de organismos não tratados (grupo controle). Assim sendo,

todos os testes devem incluir paralelamente um grupo controle, de modo a garantir que os efeitos observados sejam atribuíveis à exposição ao material-teste. O controle negativo com água não tratada consiste em um grupo de organismos na mesma água de diluição (sem o material a ser testado), nas mesmas condições e sob os mesmos procedimentos que os tratamentos.

Em alguns testes, em que se deseja avaliar a toxicidade de agentes químicos pouco solúveis, um agente solubilizante é utilizado para preparar as soluções-estoque do composto a ser testado. Nesta situação um controle contendo um adjuvante de solubilidade (por exemplo: acetona, dimetilformamida, Tween 80) deve ser preparado com o volume máximo de adjuvante usado nos tratamentos.

3.4.2. Testes de toxicidade aguda e crônica

As duas respostas mensuráveis associadas aos efeitos que os agentes químicos promovem nos organismos aquáticos são; as de natureza aguda e as de natureza crônica. Efeitos agudos são os que ocorrem rapidamente como resultado de uma exposição em curto prazo (24 a 96 h).

Geralmente, os efeitos agudos são severos, sendo que um dos mais comumente medidos é a mortalidade, perda de motilidade em invertebrados e inibição de crescimento em algas. Tem sido sugerido que estes efeitos sejam denominados de “efeitos em curto prazo”, o qual é definido pela duração da exposição menos que 10% do tempo de vida do organismo. Estes testes devem ser conduzidos por um período de tempo predeterminado para estimar a CL50 (concentração letal) ou a CE50 (concentração efetiva média). A CL50 é a concentração estimada para produzir mortalidade a 50% da população-teste por um período predeterminado. A duração da exposição é normalmente de 24 a 96 horas, dependendo do organismo-teste. Quando outros efeitos são medidos, e não a mortalidade, a expressão usada é a CE50, que é a concentração estimada do agente tóxico que produz um efeito específico (comportamental ou fisiológico) a 50% da população após um período preestabelecido (CETESB, 1992a, CETESB, 1992b).

As respostas de natureza crônica manifestam-se em um tempo de latência relativamente longo e podem ser letais ou subletais. Em um teste de toxicidade crônica completo, o organismo-teste é exposto à várias concentrações do material teste durante seu ciclo reprodutivo completo. Os testes em que estágios de vida iniciais são expostos à várias concentrações do agente químico incluem a exposição de ovos, embriões, larvas ou

alevinos de peixes durante 1-2 meses. Apesar de que estes testes não proporcionam dados sobre o ciclo de vida total de exposição, os resultados têm sido utilizados para predizer, com relativa precisão, os valores de parâmetros de segurança no estabelecimento de concentrações máximas permissíveis em corpos de água.

A partir do teste de toxicidade crônica, a concentração máxima aceitável do agente tóxico é determinada (MATC = Maximum Acceptable Toxicant Concentration). Esta representa o limiar de concentração definido pela maior concentração testada em que não foram observados efeitos adversos (NOEC = no observed effect concentration) e a menor concentração testada na qual algum efeito adverso significativo foi observado (LOEC= lowest observable effect concentration). A MATC normalmente é calculada pela média geométrica da LOEC e NOEC ($MATC = [LOEC \times NOEC]^{1/2}$) (Petrocelli, 1985).

A utilização de um número reduzido de espécies de organismos pode gerar uma razoável incerteza na aplicação de dados de toxicidade crônica no estabelecimento de padrões de segurança em corpos de água.

Os procedimentos estatísticos mais usuais aplicados para a análise de dados de testes de toxicidade crônica compreendem inicialmente o uso do Teste-t para verificar se existem diferenças significativas entre os controles (caso mais de um tipo de controle seja utilizado). Se diferenças significativas existem, então o controle contendo o adjuvante de solubilidade é usado nas análises subseqüentes. Caso não houver efeito significativo, então, todos os dados dos controles são usados na análise subseqüente. Esta compreende a aplicação de um teste de análise de variância (teste-F) para verificar se os tratamentos diferem significativamente do controle, e caso esta diferença exista, se faz a aplicação subseqüente de um teste de comparação múltipla (exemplo: Dunnet), para determinar qual das diferentes concentrações produziu efeito significativo (Gelber *et al.*, 1985).

3.4.3. Bioindicadores e Biomarcadores

O conceito de bioindicador pode ser definido como qualquer resposta mensurável em níveis mais superiores de organização biológica (indivíduos, populações, ecossistemas) que pode ser associado ao impacto de um contaminante. Quando esta resposta é medida em níveis inferiores de organização biológica, como por exemplo, a alteração da atividade de uma enzima, o termo mais apropriado é “biomarcador” (Stegeman *et al.*, 1992).

Corpos de água podem ser contaminados por agentes químicos por meio do escoamento superficial, processos de descarga, deposição atmosférica e percolação através

do solo. Este potencial de contaminação é afetado pela mobilidade do agente químico, tipo de aplicação e persistência no solo e água.

Durante a exposição a vários tipos de contaminantes, como inseticidas, fungicidas, herbicidas, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), dioxinas e metais pesados, a incorporação destes agentes em organismos aquáticos pode ocorrer tanto pela água e sedimento, como por meio da cadeia alimentar.

O conceito básico que sustenta a utilização de bioindicadores de poluição ambiental se baseia no fato de que os distúrbios causados por xenobióticos no meio ambiente levam inicialmente a uma perturbação comportamental, fisiológica, bioquímica ou estrutural em um determinado organismo. Se estas alterações forem observadas com uma certa antecedência, pode ser possível identificar problemas ambientais antes que o ecossistema aquático seja afetado como um todo (Jimenez & Stegeman, 1990).

3.4.3.1. Fitoplâncton

O meio ambiente aquático compreende cerca de 70% da superfície terrestre, e, nele, as algas são importantes como produtores primários de matéria orgânica elaborada, desempenhando, portanto, um papel primordial na economia dos mares e das águas continentais.

As algas de águas correntes têm recebido menor atenção do que aquelas de outros habitats, pois a medição de variáveis tais como vazão, temperatura, estado dos nutrientes etc. é mais complicada em um habitat que se modifica rapidamente, tanto no tempo como no espaço. Portanto, encontra-se um grande número de habitats, que são em sua maioria colonizados pelas algas, para os quais estudos comparativos são difíceis exceto entre trechos aproximadamente comparáveis. A ausência generalizada de dados sobre algas de rios reflete as dificuldades de amostragem. (Round, 1973)

O fitoplâncton ocorre unicamente no curso inferior de um rio, onde há baixíssima velocidade da água. As comunidades fitoplanctônicas geralmente são alóctones e provém de outros lagos ou rios, sendo, então, transitórias em um determinado rio. Pode-se unicamente falar de comunidades autóctones fitoplanctônicas quando a velocidade da água for menor que a velocidade da reprodução das algas. Nestas condições, se desenvolve uma comunidade própria de um rio, gerada no local, e tendo semelhante papel ao que ocorre em um lago. A deriva é compensada pela reprodução própria, permitindo uma manutenção da biomassa fitoplanctônica apesar da existência de uma movimentação da água.

O desenvolvimento das comunidades fitoplanctônicas depende diretamente das condições do regime do rio e do clima (amplitude anual da temperatura da água). Em rios onde não existe poluição, a curva do desenvolvimento do fitoplancton, no potamal, assemelha-se à observada em lagos estróficos, onde se evidencia a floração ao final do verão, devido à alta temperatura da água e intensidade de radiação solar (Round, 1973). Nas regiões climáticas que apresentam épocas chuvosas e secas, o desenvolvimento das algas encontra-se diretamente relacionada a essas, em função da maior ou menor velocidade da água e do nível do rio.

As comunidades pelágicas, de um modo geral, mostram adaptações às diferentes velocidades de um rio, servindo por este motivo como indicadores das condições hidrológicas ao longo do seu curso.

A produção primária realizada pelas algas diminui no Pelagial devido à redução na transparência provocada pelo transporte de substâncias com granulometria cada vez mais reduzida em função da velocidade da água. Em regiões mais protegidas, onde a velocidade de água é reduzida, e onde há um aumento da transparência devido a sedimentação de partículas pequenas possibilitando assim a reprodução autóctone do fitoplâncton, podem ocorrer florações em condições naturais e também como reação a uma poluição inorgânica ou orgânica que contenha material degradável.

Pode-se dizer que a reação das comunidades no curso inferior de um rio assemelha-se a de um lago; por isto, as considerações feitas sobre as comunidades de um lago servem, com algumas restrições, também para descrever os ecossistemas dos rios de planície. Esta região possui grande importância ecológica pelo fato de que quase todas as influências antropogênicas modificam direta ou indiretamente as condições do curso inferior; i) indiretamente porque todas as substâncias lançadas no curso superior atingem, mais cedo ou mais tarde, o curso inferior, servindo de “lata de lixo” de todo o rio; ii) afeta diretamente, pois a maior infra-estrutura industrial e maiores aglomerados humanos encontram-se na planície, tornando o curso inferior alvo de “depósito líquido” direto. (Schafer, 1984)

A biodisponibilidade é um dos muitos fatores que controlam a toxicidade de substâncias químicas para espécies em um determinado ecossistema. A biodisponibilidade depende das propriedades da própria substância química, tais como a solubilidade destas na água e o peso molecular, tão bem como as características físico-químicas do ambiente ao seu redor.

Segundo Stoermer (1998) os avanços do uso de diatomáceas e outras algas para o monitoramento da qualidade de rios tem sido revisado por Patrick (1973), Stevenson e Lowe (1986), Round (1991), Whitton *et al.* (1991), Coste *et al.* (1991), Whitton e Kelly (1995), Rosen (1995) e Lowe e Pan (1996).

O uso de diatomáceas como indicadoras de condições ambientais é importante por 4 razões: possuem papel fundamental na cadeia alimentar, na oxigenação da superfície da água, nos ciclos biogeoquímicos e por serem importantes elementos de biodiversidade e recurso genético em rios.

Segundo Stoermer (1998) muitos índices ecológicos de diatomáceas para poluição das águas em rios têm sido desenvolvidos e estão sendo bastante difundidos. Estes índices podem inferir as condições ambientais gerais ou específicas. Os índices podem ser baseados na caracterização detalhada ao longo de um conjunto grande com muitas espécies (Prygiel, 1991) ou eles podem ser simplificados para somente gêneros ou poucas espécies para uso de pessoas não especialistas (Whitton e Kelly, 1995).

Os efeitos tóxicos causados por poluentes industriais podem se expressar através de baixa biomassa, baixa diversidade, alta regularidade, resultando em altos valores de índice ecológico de diatomáceas para compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos.

3.4.3.2. Bactérias (*Vibrio fischeri*)

Uma das bactérias mais amplamente estudadas quanto sua luminescência é a *Vibrio fischeri*.

Vibrio fischeri é uma bactéria marinha bioluminescente, anaeróbia facultativa, Gram negativa. Em geral, muitas bactérias marinhas são Gram-negativas, onde a parede celular, com membrana externa, fornece uma estrutura bem mais adaptada a ambientes aquáticos nutricionalmente diluídos. O lipopolissacarídeo (LPS) da membrana externa dessas bactérias protege contra certas moléculas tóxicas, como ácidos graxos e antibióticos, e pode servir para ligar importantes nutrientes provenientes da água. Enzimas hidrolíticas importantes são retidas no espaço periplasmático de bactérias Gram-negativas, em vez de serem excretadas e perdidas no ambiente aquático, que seria no caso das Gram-positivas (Pelczar *et al.*, 1996).

Vibrio fischeri pode ser encontrada em pequenas quantidades em oceanos, ou em grandes quantidades em áreas isoladas, ou associadas à órgãos luminosos de lulas. Quando em pequenas concentrações de células, *Vibrio fischeri* não emite luz, mas em altas

densidades celulares estes organismos emitem luz azul-esverdeada. Este processo de controle da emissão de luz dependente da densidade celular, é ativado por auto-indução genética, que envolve a ligação de uma proteína ativadora transcritora com um sinal molecular autoindutor, o qual é liberado pela bactéria dentro dos arredores de seu ambiente. Nos oceanos, a densidade destes organismos é cerca de 10² células por mL, sendo que esta pouca concentração celular não é suficiente para liberar o sinal autoindutor, que não ativará os genes luminescentes. Mas quando estes organismos encontram-se inseridos dentro de um órgão luminoso, de lulas, por exemplo, a concentração celular é cerca de 10¹⁰ células por mL; esta alta concentração causa a auto-indução, e conseqüentemente, a emissão de luz pelas bactérias (Stevens *et al*, 1997; Schaefer *et al*, 1996).

Ruby & Lee (1998) estudaram a associação de *Vibrio fischeri* com *Euprymna scolopes* (uma espécie de lula), que tem fornecido conhecimento sobre aspectos da ecologia simbiótica. Entre eles o mecanismo pelo qual o hospedeiro serve como uma fonte de entrada da bactéria no meio ambiente, a magnitude desta atividade e seus efeitos sobre a distribuição e abundância das células de *Vibrio fischeri*, bem como a importância desta atividade para a continuação da associação de geração a geração.

3.4.3.3. Microcrustáceos (*Daphnia magna*)

Microcrustáceos são consumidores primários ou secundários, componentes do zooplâncton e do bentos. Constituem-se em importante elo entre os níveis inferiores e superiores da cadeia alimentar de um ecossistema (Zaggato, 1999).

Daphnia magna e *Ceriodaphnia dubia* são microcrustáceos utilizados como indicadores biológicos em estudos e controle da qualidade de água, e usados em ensaios biológicos para a determinação de toxicidade de efluentes (Maltby *et al*, 2000; Moore *et al*, 2000; Baptista *et al*, 2000; Villegas-Navarro *et al*, 1999), metais (Arambasic *et al*, 1995; Choi *et al*, 2000), substâncias genotóxicas (Atienzar *et al*, 1999; Petersen & Preben, 1998) e pesticidas (Frello, 1998; Bailey *et al*, 2000; Werner *et al*, 2000). *Artemia salina* é um microcrustáceo marinho também utilizado em testes de toxicidade ligados a área farmacológica e de efluentes industriais, como antibióticos importantes utilizados na agricultura (Herkimer *et al*, 1998; Baptista & Soares, 1996).

Daphnia magna é uma espécie de microcrustáceo dulciaquícola planctônica, que é natural de regiões temperadas, sendo considerada como um organismo padrão em testes de toxicidade (CETESB, 1988; Zagatto, 1999).

É popularmente conhecida como pulga d'água (water fleas), pertence à classe *Crustacea* e à ordem *Cladocera*.

Segundo *Aquarist's Guide* (Clare, 2000), as daphnias alimentam-se geralmente de partículas encontradas flutuando na água (fitoplâncton e matéria orgânica vegetal em decomposição), mas o alimento predominante é a base de algas de vida livre (*Chlamidomanas* spp, *Volvox* spp, etc), bactérias e fungos.

As daphnias possuem uma carapaça transparente, que circunda a maior parte do corpo; órgãos internos podem ser vistos, como por exemplo, o coração batendo. A cor varia de amarelo pálido, salmão-rosado a avermelhado, mas de acordo com o alimento ingerido a cor pode variar, por exemplo, após alimentar-se de algas verdes, sua aparência é esverdeada. A cabeça estreita-se em uma extremidade alongada, na qual encontram-se um par de olhos compostos e duas antenas ramificadas (frequentemente metade do comprimento do corpo ou mais), e membros em forma de folhas inseridos na carapaça que produz uma corrente de água, o qual carrega alimento e oxigênio para a boca e brânquias. As fêmeas de daphnias possuem entre 3 mm a 5 mm de comprimento.

No verão, frequentemente os daphnideos podem ser vistos como "blooming" em lagos, lagoas ou tanques onde exista um crescimento intenso de algas. Sua grande proliferação é devido a sua habilidade para replicar-se por partenogênese, quando o ambiente apresenta condições adequadas de sobrevivência (alimentação, temperatura, luminosidade, etc).

Partenogênese é a habilidade de se auto-replicar sem fertilização (tipo de reprodução assexuada - células diplóides) - seus descendentes são cópias genéticas de seus pais (clones), e qualquer diferença no estado físico dos clones é devido a condições do meio ambiente.

Na natureza, ao final da primavera, durante o verão e início do outono, as daphnias produzem em média 10 jovens por indivíduo. Os embriões desenvolvidos são frequentemente visíveis no corpo da mãe sem auxílio de microscópio.

Geração após geração de fêmeas é produzida por partenogênese as quais reproduzem-se com apenas cinco a nove dias de vida, geralmente a cada três ou quatro dias, cerca de vinte e cinco vezes durante seu período de existência.

Quando o meio onde vive apresenta-se adverso (poluição, falta de alimento, temperatura inadequada, etc), alguns ovos desenvolvem machos e as fêmeas produzem óvulos haplóides que podem ser fertilizados (reprodução sexuada). Estes ovos fertilizados desenvolvem pequenos embriões, os quais são recobertos por uma carapaça escura (preto-amarronzada) e quitinosa, em forma de sela, denominado efípio.

Os machos distinguem-se das fêmeas por terem tamanho menor (cerca de 2 mm), antenas maiores, pós-abdômen modificados e as primeiras pernas, são em forma de gancho.

Esses indivíduos originados de efípios são mais resistentes as condições desfavoráveis do meio, portanto, em laboratório, as culturas com efípios devem ser descartadas, pois afetariam os testes de toxicidade e sensibilidade.

Dentre as condições de cultivo e/ou sobrevivência para *D. magna*, segundo dados do Aquarist's Guide (Clare, 2000), devem ser destacadas:

- *D. magna* possui uma ampla tolerância à temperatura, mas sua temperatura ótima é entre 18 a 22 °C.

- Amônia é geralmente tóxica para todos os organismos, em quantidades pequenas, mas em condições alcalinas, a toxicidade é radicalmente aumentada e constitui um problema para a reprodução desses organismos.

- Oxigênio: daphnias são geralmente tolerantes a baixas quantidades de oxigênio dissolvido.

3.5. Bioacumulação e Biotransformação

Um conceito associado com o termo bioindicador é o de bioacumulação decorrente do fato de que um organismo acumula um agente tóxico de uma forma que seu nível de concentração orgânica reflita o nível de concentração no meio ambiente, assim como o período em que o organismo foi exposto. Portanto, quando estes organismos são coletados e seus tecidos analisados, é possível estimar as concentrações ambientais do composto de interesse.

Os organismos aquáticos acumulam xenobióticos (principalmente os de baixa solubilidade em água), pela ingestão da água ou alimento. A assimilação pela água ocorre pelo contato íntimo com o meio que contém o agente químico em suspensão ou solução, e no caso de peixes, pela necessidade de extração de oxigênio do meio através das brânquias.

De um modo geral, os organismos acumulam agentes químicos pelas branquias, tegumento, e pela ingestão de alimento contaminado.

O termo bioacumulação é um termo geral que descreve a assimilação total de agentes químicos do ambiente por meio de qualquer via (dérmica, respiratória ou digestiva) e a partir de qualquer tipo de fonte do compartimento aquático, na qual o agente esteja presente, seja na forma dissolvida ou associada a material sedimentar ou a outros organismos.

Bioconcentração é um termo mais específico, que se refere ao processo de acumulação somente a partir da água. Denomina-se biomagnificação ao resultado de um processo de acúmulo de um agente químico cuja concentração aumenta por dois ou mais níveis tróficos.

A assimilação de agentes químicos através da água tem sido demonstrada para vários organismos, incluindo algas, anelídeos, artrópodes, moluscos e peixes. Nestes, os processos de absorção de xenobióticos se dão principalmente por três vias: difusão, transporte especial e adsorção. A maioria das substâncias químicas ingressa nos organismos aquáticos pela difusão, por membranas semipermeáveis como as de brânquias e trato digestivo.

O transporte especial inclui o transporte ativo e o facilitado. O primeiro ocorre contra um gradiente de concentração, enquanto que o segundo não. Em ambos os processos o organismo forma um complexo reversível com uma macromolécula carregadora. O processo de adsorção é a ligação do agente químico a uma superfície por uma ligação covalente, eletrostática ou forças moleculares.

Tanto a toxicidade como o potencial de bioacumulação são grandemente afetados pela taxa de eliminação, sendo que se o composto químico é eliminado de forma relativamente rápida, os seus resíduos tenderiam a se acumular com menor intensidade e o efeito adverso não ocorreria.

Em vertebrados, a eliminação pode ser realizada por várias vias, incluindo transporte pelo tegumento ou superfícies respiratórias e excreção através da bile e rins. A biotransformação de um composto para compostos mais polares é outro meio importante na eliminação de xenobióticos, sendo esta promovida por enzimas, especialmente em tecidos também específicos.

Estando o composto solúvel na água, o seu ingresso que, na maioria das vezes ocorre através de transporte passivo, continua até o estado de equilíbrio ser atingido, que é dependente da concentração do meio e das características físico-químicas do composto.

O acúmulo de um agente químico pode ser medido pelo fator de bioconcentração (FBC) que representa o quociente da concentração no organismo (no estado de equilíbrio) e pela concentração na água. Ou ainda, o quociente da taxa de assimilação e a taxa de eliminação, quando a concentração do agente químico na água se mantém constante (Spacie & Hamelink, 1985).

A forma mais direta de se medir a bioconcentração é expondo um grupo de organismos a uma concentração constante do agente químico na água até que a concentração nos tecidos atinja um estado de equilíbrio aparente.

O teste de bioconcentração normalmente consiste em uma fase de assimilação, seguida de uma fase de eliminação. Durante a primeira, os organismos são expostos a uma ou mais concentrações subletais do agente tóxico em um sistema que proporcione a manutenção da concentração, de modo que não haja depleção significativa dos níveis do composto nos tecidos, assim como da concentração de oxigênio no meio.

3.6. Parâmetros físico-químicos da água e sua importância limnológica.

Em relação a questões e planejamentos pertinentes ao gerenciamento dos recursos hídricos e a proteção da natureza, são imprescindíveis descrições da situação da qualidade das águas. O conhecimento do efeito de substâncias lançadas na água também tem grande importância nos casos de poluições hídricas excepcionais e em situações de acidentes.

Para as análises das águas e para a avaliação correta dos parâmetros descritos no item de resultados e discussão, a determinação dos parâmetros abaixo é fundamental.

3.6.1. Temperatura

A temperatura é um fator que influencia quase todos os processos físicos, químicos e biológicos na água. Todos os organismos que ali vivem são adaptados para uma determinada faixa de temperatura e possuem uma temperatura preferencial. Eles conseguem agüentar oscilações e, especialmente, aumentos da temperatura, somente até determinados limites.

3.6.2. pH

O valor de pH de águas naturais difere do valor neutro 7 pela presença de ácido carbônico, substâncias húmicas ou pela entrada de água subterrânea com características ácidas ou alcalinas. Além disso, o valor de pH é influenciado pela temperatura e por sais minerais. Lançamentos de efluentes, por via direta ou indireta, através da transformação microbiana ou vegetal de matérias contidas nos despejos e poluições atmosféricas (chuva ácida), contribuem para a modificação do pH em águas naturais.

A medição de valores de pH é imprescindível para qualquer análise de água. Valores cronicamente acima dos limites biológicos desses valores bem como mudanças fortes de curto prazo resultam na inibição de processos metabólicos, na redução de espécies de organismos animais e vegetais ou na redução do poder de autodepuração. O efeito nocivo e também a disponibilidade biológica de muitas substâncias dependem do valor de pH.

Com relação ao pH, observa-se estreita interdependência entre as comunidades vegetais e animais e o meio aquático. Este fenômeno ocorre na medida em que os ecossistemas interferem no pH, assim como o pH interfere de diferentes maneiras no metabolismo destas comunidades. Sobre as comunidades, o pH atua diretamente nos processos de permeabilidade da membrana celular, interferindo, portanto, no transporte iônico intra e extra celular e entre os organismos e o meio. (Esteves, 1998)

3.6.3. Condutividade

A água possui potencial de ionização baixo e, portanto, pequenas quantidades de soluções condutoras nela dissolvidas (ácidos inorgânicos, bases e sais) incrementam a sua condutividade. Já soluções pouco ionizáveis como as formadas por compostos orgânicos apresentam baixa condutividade.

Além da temperatura, o pH da amostra pode ter influência sobre os valores de condutividade elétrica. Isto significa que um corpo d'água rico em compostos húmicos e com pH baixo, pode apresentar altos valores de condutividade elétrica da água, sem no entanto apresentar concentrações adequadas de íons limnologicamente importantes.

A condutividade pode ajudar a detectar fontes poluidoras nos ecossistemas aquáticos, assim como fornecer informações a respeito da ocorrência ou estado de

processos importantes nos ecossistemas, como a produção primária (redução dos valores) e decomposição (aumento dos valores).

3.6.4. Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos. Esta importância deve-se principalmente à sua participação na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa. Quando presente em baixas concentrações, pode atuar como fator limitante na produção primária de ecossistemas aquáticos.

Os compostos de nitrogênio são de grande interesse para ambientalistas, devido a sua importância na atmosfera e nos processos de vida das plantas e animais. O nitrogênio está presente no ambiente aquático sob várias formas, por exemplo: nitrato (NO_3), nitrito (NO_2), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purina, aminas, aminoácidos, etc.) nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos), etc (ESTEVEZ, 1998).

Dentre as diferentes formas, o nitrato, juntamente com o íon amônio, assumem grande importância nos ecossistemas aquáticos, uma vez que representam as principais fontes de nitrogênio para os produtos primários. A quantidade de nitrato na água pode aumentar significativamente quando fontes de nitrato são carregadas para os rios e lagos, proveniente de fertilizantes, atividades agrícolas ou água de esgoto. O nitrato não é nocivo para organismos aquáticos, mesmo em concentrações altas.

O nitrito é encontrado em baixas concentrações notadamente em ambientes oxigenados. Compostos de nitrito são bastante solúveis em água. O nitrito é um intermediário natural na oxidação microbiana da amônia para o nitrato. Certos efluentes de indústrias podem ser fontes de cargas de nitrito. Nas saídas de esgotos domésticos ou em águas poluídas o nitrito encontra-se em alta concentração, sendo utilizado como indicador de poluição orgânica. (Dellagiustina, 2000). Para águas poluídas, este parâmetro deve ser especialmente considerado. Apesar do nitrito ter um papel apenas secundário para o balanço do nitrogênio na relação dos nutrientes, sua concentração precisa ser apurada devido a sua alta toxicidade (FATMA, 1999)

A fixação do nitrogênio é a transformação do nitrogênio no seu estado gasoso a amônia ou a nitrato. Em ecossistemas aquáticos continentais, as algas cianofíceas são consideradas como os principais organismos fixadores de nitrogênio.

As plantas obtêm nitrogênio do solo, ou como amônia ou como nitrato, que elas devem então transformar para uma forma orgânica. Deste ponto o primeiro passo no ciclo do nitrogênio é a amonificação, que envolve a decomposição de proteínas em seus componentes aminoácidos. Isto resulta na produção de amônia (NH₃).

A nitrificação e a desnitrificação envolve a oxidação do nitrogênio, primeiro de amônia para nitrito (NO₂), depois de nitrito para nitrato (NO₃). Cada passo é executado somente por bactérias especializadas: NH₃ → NO₂ por *Nitrosomonas* no solo e por *Nitrosococcus* nos sistemas marinhos; NO₂ → NO₃ por *Nitrobacter* no solo e *Nitrococcus* nos oceanos. A via total para a nitrificação é, portanto, NH₃ → NO₂ → NO₃ (Ricklefs, 2003).

A desnitrificação é um processo inverso da nitrificação, ocorrendo em ambiente anaeróbico na qual certas bactérias utilizam o NO₃ como receptor de elétrons em seu metabolismo de respiração, resultando na formação de gás nitrogênio ou amônia. (Dellagiustina, 2000)

3.6.5. Fósforo

O fósforo é um importante constituinte dos ácidos nucléicos, das membranas celulares, dos sistemas de transferência de energia, dos ossos e dos dentes. Os influxos de fósforo, em muitos rios e em lagos, na forma de esgoto e escoamento superficial de terras cultivadas fertilizadas, podem artificialmente estimular a produção em habitats aquáticos, que pode perturbar o equilíbrio dos ecossistemas naturais e alterar a qualidade de habitats aquáticos. (Ricklefs, 2003)

Na maioria das águas, o fósforo é o principal fator limitante de sua produtividade. Além disso, tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas. Toda forma de fósforo presente em águas naturais, quer na forma iônica, quer na forma complexada, encontra-se sob a forma de fosfato. Grande parte desse fosfato que chega aos ecossistemas aquáticos continentais pode ser precipitada no sedimento.

O fosfato é um nutriente indispensável ao crescimento das algas, pois faz parte da composição de importantes compostos celulares diretamente ligados ao armazenamento de energia da célula, como ATP, GTP, etc. A maior parte do fosfato contido na biomassa do fitoplâncton, macrófitas aquáticas, zooplâncton, nécton e bentos, é liberada após a morte destes organismos para a coluna d'água. (Esteves, 1998)

Para síntese de biomassa vegetal, o fósforo, ao lado do nitrogênio, é necessário como nutriente essencial numa relação média, em massa, de 16:1. Em águas não poluídas, o fósforo está presente naturalmente em concentrações muito baixas e, conseqüentemente, representa o fator limitante para o crescimento das plantas. Através de entradas antropogênicas, o fósforo torna-se o maior fator de eutrofização, provocando o crescimento maciço de plantas superiores submersas ou emersas e de algas filamentosas além de proliferações do fitoplâncton. (FATMA, 1999)

3.6.6. Fenóis

Segundo estudos da CETESB (2001), os fenóis são compostos orgânicos oriundos nos corpos d'água, principalmente dos despejos industriais. São compostos tóxicos aos organismos aquáticos, em concentrações bastante baixas, e afetam o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas. Para o homem, o fenol é considerado um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que ele entra em contato através da digestão. Os resultados de intoxicação são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros.

Uma avaliação de risco ecológico foi criada pelo Órgão Ambiental do Canadá para avaliar os efeitos de fenóis na biota aquática. No Canadá, a maior origem destes compostos está nas indústrias de papel e celulose, na planta de tratamento de esgotos municipais, na produção de metais e nas refinarias.

O fenol possui um curto tempo de vida no ambiente aquático, sendo que sua alta exposição ocorre em pontos próximos de despejos industriais contendo este composto. Os fenóis têm a capacidade de penetrar no sedimento. (Breton *et al.*, 2003)

3.7. Efeitos dos Poluentes Ambientais na Saúde Humana

Pesquisas realizadas por cientistas canadenses têm demonstrado que substâncias tóxicas como dioxinas e furanos, encontradas em efluente de indústria de papel e celulose, podem ser consideradas como carcinogênicas para várias espécies expostas cronicamente as mesmas.

Assim sendo, os níveis de alguns poluentes químicos industriais e outros poluentes ambientais podem desempenhar um papel importante no desenvolvimento de câncer de mama em mulheres e diminuir o sucesso reprodutivo de machos, tão bem quanto a deficiência reprodutiva de algumas espécies selvagens. (Safe, 1995)

Muitos estudos de toxicidade de TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) em animais tem envolvido exposição oral, e numerosos efeitos tem sido documentados após curto e longo tempo de exposição incluindo efeitos de letalidade, cardiovascular, gastrointestinal, hematológico, hepático, renal, endócrino, dermatológico, peso corporal, imunológico, reprodutivo e de desenvolvimento. TCDD é um potente carcinogênico em várias espécies e produz tumores em vários campos em roedores de ambos os sexos.

Para TCDD, a maioria dos efeitos tem sido reportada em indivíduos expostos ocupacionalmente, os quais produzem ou utilizam químicos contendo TCDD e entre residentes de comunidades contaminadas diretamente com TCDD. Tem sido encontrado aumento em mortalidade por câncer. Este aumento foi tipicamente encontrado em trabalhadores expostos a altos níveis de dioxina e em trabalhadores com um longo período de exposição. (Pohl *et al.*, 2002)

Sabendo-se do alto índice de câncer no município de Correia Pinto, foi iniciado um levantamento de casos diagnosticados de câncer, dentre eles câncer de mama, útero, ovário, próstata e pulmão. Esses resultados foram analisados juntamente com o estilo de vida das pessoas e seus hábitos alimentares. Segundo os dados obtidos, algumas dessas pessoas utilizam o rio como fonte de alimento e a maioria trabalha na indústria de papel e celulose situada no local.

Com isso, podemos inferir que estas pessoas por estarem expostas a estes tipos de poluentes característicos de indústrias de papel e celulose, podem ter sido cronicamente afetadas ao longo destes anos. Contudo, esta situação requer um estudo mais aprofundado com os moradores do município e a relação que eles têm com o rio Canoas.

4. METODOLOGIA

4.1. Sítios em estudo

Foi realizado um levantamento detalhado da região em estudo, entorno do Rio Canoas-Município de Correia Pinto, procurando caracterizar as atividades econômicas envolvidas, distribuição populacional, registro de ocorrências de anormalidades, como por exemplo, mortalidade de peixes, presença de odor forte e outras características das águas do rio.

Também foram realizados contatos com moradores de pontos ribeirinhos. Com base nas informações obtidas junto aos moradores da região, foram definidos 3 sítios principais a serem monitorados. Além destes sítios principais, Montante, B, C, mais outros pontos de coleta de amostras foram definidos, sendo estes intermediários aos sítios principais ou pertencentes a outros mananciais diretamente relacionados com o Rio Canoas, conforme indicado no esquema abaixo. Além deste esquema de localização dos sítios principais, a Tabela 1 mostra os símbolos adotados para representar os sítios intermediários de amostragem.

Esquema da localização dos sítios em estudo:

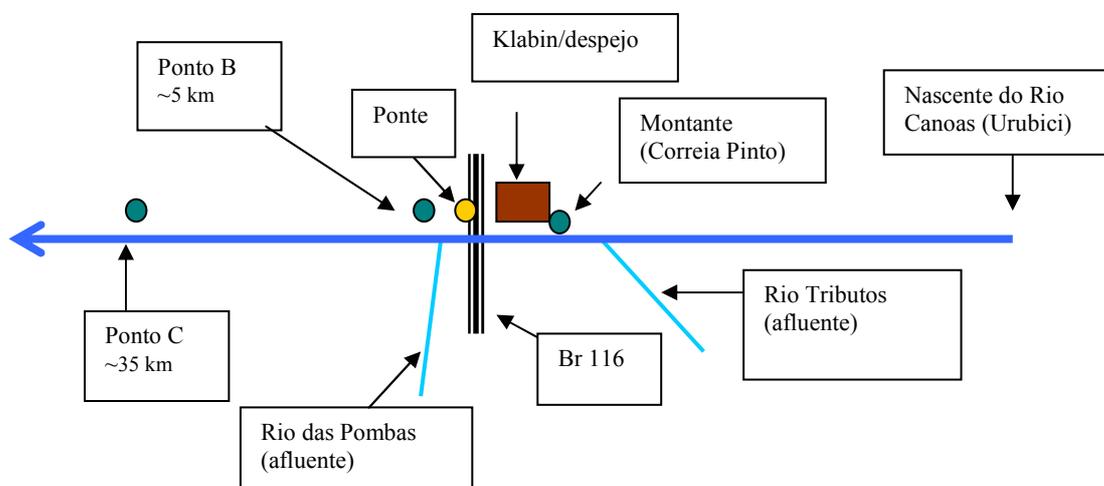


TABELA 1. NOMENCLATURA DOS SÍTIOS INTERMEDIÁRIOS DE AMOSTRAGEM

Sítios de amostragem	Nomenclatura
Nascente	Ponto próximo a nascente do rio Canoas em Urubici/SC
IBAMA	Afluente do rio Canoas, localizado em Lages/SC, na sede do IBAMA (sítio controle)
CT	Rio Canoas antes do rio Tributós
Lanç. De esgoto	Ponto de lançamento de água pluvial da indústria
Ponte (estrada)	Lado direito da ponte, próximo a Br 116
Ponte (mata)	Lado esquerdo da ponte, próximo a mata ciliar.

No cruzamento da rodovia BR 116 com o Rio Canoas, localiza-se uma ponte, distante aproximadamente uns 2 km da Klabin, a qual o texto faz referência como um dos sítios de monitoramento. As distâncias indicadas no esquema são referentes ao ponto de despejo de efluentes da Klabin.

A escolha dos sítios de coleta levou em consideração a proximidade do ponto de despejo, a facilidade de acesso por terra, bem como as análises preliminares da qualidade da água.

O Rio Tributós, um rio de pequeno porte, percorre um longo trecho margeando o Município de Correia, recebe dejetos domésticos da população ribeirinha, e como indicado no esquema, desemboca no Rio Canoas a uma distância de aproximadamente 1500 m, a montante do ponto de despejo da Klabin. O Rio das Pombas, um pequeno riacho, também afluente do Canoas, desembocando a jusante do ponto de despejo, aproximadamente 3 km, e de forma bem menos intensa do que o Rio do Tributós, também recebe dejetos domésticos.

Ao longo de todo o trecho estudado do Rio Canoas, existe apenas um ponto de descarga de esgoto ou na verdade despejos provenientes de galerias pluviais, dentro da propriedade da própria Klabin, sendo que o fluxo de resíduos não é contínuo.

4.2. Efluente

A indústria em estudo produz polpa celulósica e papel utilizando *Pinus/eucalipto* (60/40), sendo que a polpa é branqueada por processo convencional tipo O, C, E, D, E, onde O = deslignificação com O₂, C = tratamento com Cl₂, E = tratamento com NaOH, D = tratamento com ClO₂. O efluente gerado no processo é previamente tratado pela indústria, antes do seu descarte no Rio. O tratamento utilizado é através de lagoa aerada, com injeção de oxigênio puro.

4.3. Análises físico-químicas da Água do Rio Canoas

As amostras de água foram coletadas com garrafas de Van Dorn, colocadas em frascos de plástico, resfriadas e transportadas para o Laboratório, onde foram mantidas sob refrigeração por no máximo 48 h, até serem realizadas as análises. Foram coletadas amostras de água de superfície, 40 cm, com exceção das amostras de ponto de despejo, coletadas na superfície e a 1,5 m de profundidade.

Foram coletadas amostras em diferentes datas ao longo de 2003 e início de 2004, a saber: em janeiro, março, maio, outubro, dezembro de 2003 e março de 2004.

A Tabela 2 mostra as análises físico-químicas realizadas em amostras de água coletadas no trecho em estudo, segundo as normas descritas pelo método-padrão APHA (APHA AWWA, 1998):

TABELA 2. ANÁLISES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

Parâmetros físico-químicos	Metodologia utilizada
pH	Aparelho de bancada portátil: Quimis, modelo 10.400.A
Temperatura (°C)	Medida nos locais de coleta, com o uso de um termômetro.
Condutividade (µS/cm)	Medida com um condutivímetro, modelo Instruterm CD-860
Sulfeto (mg/L)	A coleta para analisar sulfeto foi feita em frasco de vidro, adicionando 2 ml do reagente Acezin em cada 100 ml de amostra para conservá-la. A absorbância foi lida em um espectrofotômetro com o comprimento de onda em 670nm

Fósforo (mg/L)	O método baseia-se na reação do íon fosfato com o molibdato de amônio na presença de ácido sulfúrico formando um complexo de fosfolibdato de amônio. Por ação da hidroxilamina em meio alcalino, o complexo formado é reduzido a azul de molibdênio cuja absorvância, medida em 650nm, é diretamente proporcional à concentração de fósforo na amostra, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Fenol 4-aminoantipirina (mg/L)	o método baseia-se na reação de 4-AAP com estruturas fenólicas oxidadas com ferricianeto de potássio, acompanhada a 505 nm, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Fenol Folin (mg/L)	Ambos lignina e tanino contêm grupos hidroxilas aromáticos que reage com o reagente fenol Folin (ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico) para formar uma coloração azul, acompanhada a 760 nm, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Amônia - NH₃ (mg/L)	Um composto intensamente azul, indofenol, é formado pela reação da amônia, hipoclorito e fenol, catalizado por nitroprussiato de sódio, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Nitrato - NO₃ (mg/L)	Acidificação com 1N HCl é designada para prevenir interferência de concentração de hidróxido ou carbonato a partir de 1000 mg CaCO ₃ /L, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Nitrito - NO₂ (mg/L)	É determinado através da formação da coloração roxo avermelhado produzido com pH de 2.0 a 2.5 pela combinação de sulfanilamida com N-(1-naftil) – etilenodiamina dihidrocloridrato, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Óleos e Graxas (mg/L)	As amostras são hidrolizadas por acidificação. Alguns óleos e graxas, sólida ou viscosa, presentes são separadas de amostras líquidas pela filtração. Após 1 extração com solvente, o resíduo, que permanece depois da evaporação do solvente, é pesado para determinar o conteúdo de óleo e graxa, conforme Standard Methods (APHA, 1998)
Sódio (ppm)	A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – CFM/UFSC, por absorção atômica.

4.4. Testes de Toxicidade Aguda com Bioindicadores

Os testes de toxicidade com a água do Rio Canoas foram realizados com amostras coletadas e armazenadas a 4°C, em frascos de polietileno, preservados com H₂SO₄ a pH<2, durante o período de até 36 horas para os testes preliminares e até 30 dias para os testes seguintes.

Para os testes de toxicidade aguda induzida por amostras de água, utilizaram-se organismos de níveis tróficos diferentes: *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* e *Scenedesmus subspicatus*, como recomendados por Zagatto (1999).

4.4.1. LUMISTOX (*Vibrio fischeri*)

Os testes de toxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri* foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia da Fundação do Meio Ambiente (FATMA), utilizando-se o método da diluição geométrica. Os testes foram realizados de acordo com a norma ISO/DIN 11348(1) (1996) para *Vibrio fischeri*.

Para o ensaio do LUMISTOX utilizaram-se bactérias marinhas, bioluminescentes, anaeróbias facultativas, Gram negativas, da espécie *Vibrio fischeri*, conservadas a -80°C.

Para a realização do ensaio preparou-se uma suspensão teste (suspensão stock + solução de reconstituição) que recebeu diferentes diluições do agente teste (amostras de água do rio Canoas). Foram medidas as quantidades de luz emitida antes e depois da adição da diluição teste (intervalo de 30s) e calculou-se a redução da quantidade de luz emitida nas diferentes diluições; os resultados foram comparados com o controle (organismos-teste + solução nutriente).

4.4.2. Bioensaios com *Daphnia magna* (Straus, 1820)

As gerações de microcrustáceos, *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustácea, Phylopoda), foram cultivadas no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica, CCB/UFSC.

4.4.2.1. Cultivo dos daphnídeos:

Os microcrustáceos foram cultivados seguindo as metodologias da CETESB, 1986 e 1987 (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental/Brasil) e norma DIN, 1989

(Deutsches Institut Für Normung/Alemanha), com as devidas adaptações para as condições locais (Frello, 1998).

Foram utilizados aquários de vidro com capacidade de 2000 ml, com 1500 ml de água de cultivo (meio básico + meio M4) (Anexo 1) e cerca de 10 a 15 organismos por aquário.

Os microcrustáceos foram alimentados diariamente com cultura de algas verdes *Scenedesmus subspicatus*, que foram cultivadas em um fermentador seguindo os procedimentos da Norma DIN (1989) e CETESB (1987).

As culturas dos organismos foram mantidas a temperatura de 20 ± 2 °C, com luminosidade em torno de 2000 lux e fotoperíodo de 16h de luz (DIN, 1989).

A manutenção dos organismos era feita em dias alternados, recolocando-os em um meio de cultivo novo, através de sifonamento com pipetas volumétricas. Diariamente, removia-se dos aquários resíduos como carapaças, organismos mortos e depósitos de algas.

Semanalmente, eram separados os organismos adultos dos jovens, onde estes eram utilizados para os testes de toxicidade. Os organismos não utilizados ou eram sacrificados ou descartados (servindo de alimento para peixes), ou serviam de matriz para compor um novo lote. Quando a cultura apresentava efípios era descartada.

4.4.2.2. Testes de Sensibilidade

Os testes de sensibilidade com *Daphnia magna* foram realizados de acordo com as condições determinadas por FRELLO (1998).

Testes de sensibilidade com Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) foram realizados com o objetivo de avaliar os lotes dos microcrustáceos, qualificando-os ou não, para a realização dos testes de toxicidade aguda com as amostras de águas.

Para cada lote de organismos utilizados nos testes de toxicidade aguda foi feito um teste de sensibilidade (3 testes), com 7 concentrações em mg/L (0.40; 0.50; 0.85; 1.00; 1.30; 1.45; 1.75), com duas repetições cada uma e controles com água de diluição.

Foram realizados os controles dos parâmetros físico-químicos (pH, dureza, OD) das águas de diluição utilizadas nos 3 testes de sensibilidade.

As soluções com dicromato de potássio foram feitas a partir da solução mãe com água de diluição (meio básico) e distribuídas em beakers de 25 ml.

O teste de sensibilidade foi realizado com organismos jovens, de 6 às 24h de vida, que não foram alimentados durante o período dos testes. Nas 24 horas anteriores à

realização do teste, foram separados daphnídeos adultos dos jovens. Para cada concentração utilizaram-se 10 organismos, sendo que em cada becker de 25 ml foram colocados 5 daphnídeos, com 2 repetições para cada concentração testada, para facilitar a visualização dos números de organismos imóveis.

Após o período de 24 horas da duração de cada teste, os valores encontrados nestes foram somados a suas repetições, para obter-se um valor total de 10 organismos expostos.

4.4.2.3. Testes de Toxicidade Aguda com as amostras de água

Para os testes de toxicidade aguda, foram utilizadas 5 concentrações (6%, 12,5%, 25%, 50% e 100%). As diluições foram feitas a partir da amostra (100%). Os testes foram feitos em beckers de 25 ml, com 2 repetições para cada concentração, além dos controles com água de diluição (meio básico). Em cada becker foram colocados dez daphnídeos jovens (6 às 24h de vida), que não foram alimentados durante as 48 horas de duração dos testes de toxicidade aguda. Foram medidos oxigênio dissolvido e pH das diluições preparadas com as águas analisadas, antes e ao final dos testes. Os teste de toxicidade aguda com as amostras de água tiveram duração de 48 horas, sendo que a cada 24h de exposição, observou-se e anotou-se o número de organismos móveis ou imóveis.

4.4.3. Cálculos para a EC_{50} (*Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*)

Os cálculos foram efetuados utilizando-se o software da Burlington Research-INC, Trimmed Spearman-Kärber Method for calculation of EC_{50} (*Daphnia magna*) Values in Bioassay, a partir do número de organismos mortos (CL50) ou imóveis (CE50), em cada concentração após os períodos de observação de 24h (testes de sensibilidade com dicromato de potássio) e 48h (testes de toxicidade aguda com as amostras de água). O software utilizado para o cálculo da CE50, para *Vibrio fischeri*, foi DR LANGE LUMISSOFT III.0.1 (MS DOS).

4.5. Fitoplâncton como Bioindicadores

4.5.1. Caracterização da ocorrência e distribuição de Fitoplâncton

Foram efetuados arrastos horizontais à superfície com rede do tipo cilíndrico-cônica com abertura de malha 50 µm, diâmetro de boca de 50 cm e 120 cm de comprimento.

Amostras de água do rio foram coletadas utilizando-se garrafas hidrológicas do tipo VAN DORN com capacidade de 3 litros. As amostras foram destinadas à contagem e identificação dos organismos fitoplanctônicos.

Um recipiente com 250 ml da amostra foi imediatamente fixado com formol à 2% em campo e dirigido à análise quantitativa de fitoplâncton total.

A identificação das espécies foi baseada na bibliografia especializada Anagnostidis *et Komárek.*, 1988; Desikachary, 1959; Forster, 1969; Komárek, 1983; Patrick *et al.*, 1966.

A análise semi-quantitativa, onde se analisa a contribuição percentual, dos organismos fitoplanctônicos foi efetuada colocando 0,04 mL da amostra sobre uma lâmina coberta com uma lamínula e observada em microscópio com objetiva de 400x. A lâmina foi visualmente dividida em transectos, sendo contados um total de 100 campos por amostragem.

Para a estimativa da biomassa fitoplanctônica, expressa como densidade (nº de indivíduos/ L) o método utilizado para contagem de organismos foi a sedimentação em Câmaras de Utermohl, este método foi desenvolvido por UTERMÖHL (1931) e aperfeiçoado pelo mesmo autor em 1958. Na sua utilização foi necessário o microscópio invertido. A amostra foi colocada em câmaras de sedimentação, cujo volume foi de 5 mL, a contagem foi realizada abrangendo a câmara na sua totalidade. Segundo Torgan (1997) a densidade dos organismos foi calculada utilizando

$$\text{mL contados} = \frac{\text{sc} \times \text{nc} \times \text{h}}{10^9}$$

$$\text{Fator} = \frac{1 \text{ mL}}{\text{mL contados}}$$

Onde: sc = superfície de campo (µm)

nc = número de campos contados

h = altura da câmara (mm)

Ind.mL⁻¹ = Fator x número de indivíduos contados.

4.5.2. Avaliação da Taxa de Crescimento Algal

Como organismo indicador foi utilizada a alga verde de água doce, *Scenedesmus subspicatus*, cultura cedida pela FATMA, SC. O inóculo foi mantido no laboratório resfriado a 4 °C, em meio de cultura CHU (segundo protocolo DIN).

As soluções estoque das amostras de água do rio Canoas (Amostra Canoas da Tabela 2) utilizadas para os ensaios foram preparadas utilizando-se a mesma composição de nutrientes do próprio Meio Chu. Foram adicionados 5 mL das respectivas soluções dos nutrientes I a VI e 0,5 ml dos nutrientes VII a X (Anexo 1) e completado o volume para 500 mL com as amostras de água. A partir desta solução estoque foram preparadas as amostras diluídas.

Os ensaios foram realizados em duplicata para cada amostra, sendo que o volume final da mesma em cada biorreator (Figura 4) (balões volumétricos de 250 mL) foi de 100mL.



Figura 4: Biorreatores para crescimento das algas.

As soluções usadas nos experimentos foram:

- **Meio de Cultivo Chu:** Respectivamente 5 ml de cada solução dos nutrientes I a VI + 0,5 ml das soluções dos nutrientes VII a X, completar para 500ml com água destilada. A composição de cada solução de nutrientes indicadas encontra-se no Anexo 1.
- **Solução de algas com 80% de transmitância:** 20ml inóculo algal (estoque) com 16% de transmitância + 5 mL soluções dos nutrientes I a VI e 0,5 ml soluções VII a X 0,5ml meio Chu, completa-se até 500mL com água destilada.

Preparação dos biorreatores: Em cada bateria de testes, foram analisadas 5 diluições e 1 controle contendo apenas meio de cultivo para cada amostra de água, conforme Tabela 3:

TABELA 3. QUANTIDADE DE SOLUÇÕES UTILIZADAS NO PREPARO DAS DILUIÇÕES

Diluição	Amostra Canoas	Solução de alga	Meio de cultivo
Controle	0 mL	20 mL	80 mL
6,25%	5 mL	20 mL	75 mL
12,5%	10 mL	20 mL	70 mL
25%	20 mL	20 mL	60 mL
50%	40 mL	20 mL	40 mL
100%	80 mL	20 mL	0 mL

Após a incubação da alga nas soluções das amostras de água, os biorreatores foram conectados a um único aerador com duas saídas (uma para cada bateria) de modo que todos os biorreatores receberam o mesmo volume de ar, a temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ e fonte luminosa necessária ao crescimento fornecida constantemente por lâmpadas do tipo branca universal, numa faixa de luz de aproximadamente 2000 lux, a uma distância de 5 cm dos balões, conforme Figura 4.

Os ensaios tiveram duração de 72 horas, sendo que a cada 24 horas foi retirado, com pipeta automática, 1ml de amostra de cada biorreator, agitando para que a amostra fosse o mais homogênea possível, para em seguida ser medida a transmitância segundo o protocolo:

⇒ Medida da transmitância: a amostra de 1,0 ml foi colocada na cubeta de vidro própria para espectrofotômetro digital UV-VIS da Biosystem, em comprimento onda de 720nm para leitura óptica. A medida de transmitância expressa a turbidez da solução em função da concentração de células no meio. Quanto maior a transmitância da solução, menor a concentração de células no meio. A taxa de crescimento das algas foi estimada pela diferença entre a transmitância inicial e a final, após cada intervalo de tempo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Levantamento de dados da Área em Estudo

5.1.1. Dados Populacionais do município de Correia Pinto

O município possui aproximadamente 17000 habitantes, distribuídos em 21 distritos, destes apenas 8 margeiam o Rio Canoas.

O mapa abaixo mostra a localização exata de cada comunidade em relação ao Rio Canoas:

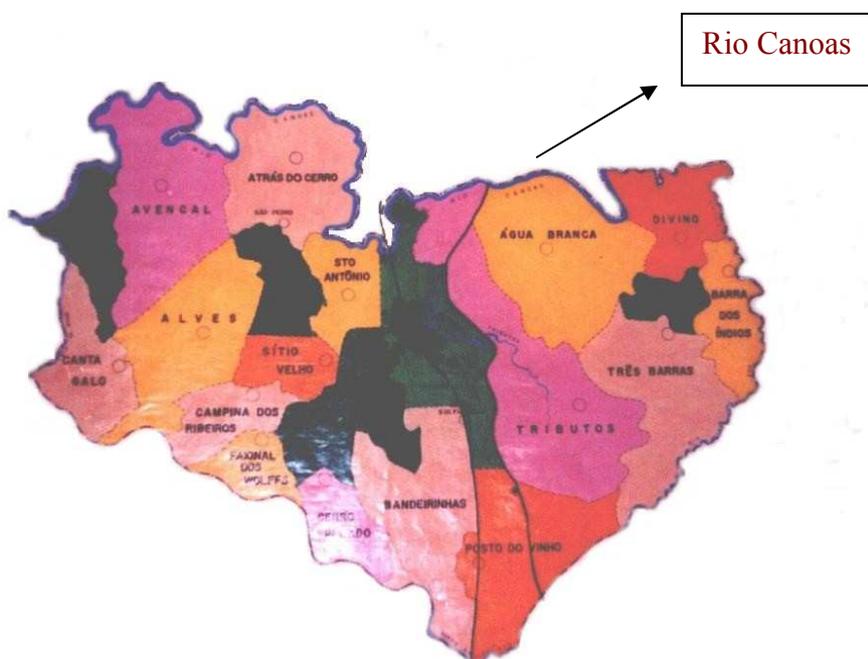


Figura 5. Mapa do município de Correia Pinto/SC, com seus respectivos distritos.

A Indústria de Papel e Celulose Klabin emprega 90% dos moradores do município, tornando-se a principal fonte de renda da região, sendo responsável por 98% dos impostos municipais arrecadados.

Na primeira fase do desenvolvimento do projeto foi realizado um levantamento mais detalhado da região em estudo, caracterizando a distribuição populacional (Tabela 4), registro de ocorrências de anormalidades, como por exemplo, mortalidade de peixes,

presença de odor forte (Tabela 5) e as atividades econômicas envolvidas (Tabela 6), além das características físico-químicas das águas do Rio (Figuras 6 - 15).

TABELA 4. DISTRIBUIÇÃO POPULACIONAL DO MUNICÍPIO DE CORREIA PINTO.

Municípios	População residente, sexo e situação do domicílio (indivíduos)					População residente de 10 anos ou mais de idade (indivíduos)		
	Total	Homens	Mulheres	<i>Urbana</i>	Rural	Total	Alfa-betizada	Taxa de alfabetização (%)
Correia Pinto	17.026	8.678	8.348	12.046	4.980	13.248	12.011	90.7

Fonte: IBGE - 2000

A Tabela 5 mostra as características aparentes observadas quanto a qualidade do ar e de água do rio, durante o período em estudo, nos principais sítios de amostragem.

TABELA 5. CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS DURANTE O PERÍODO DE ESTUDO.

LOCAL DE COLETA (2003)	ODOR FORTE NO AR	ODOR FORTE NA ÁGUA	ESPUMA NA ÁGUA DO RIO	PRESENÇA DE FIBRAS
Nascente	ND	ND	ND	ND
Montante	X	X	X	X
Despejo	XXX	XX	X	XX
Ponte	XX	X	ND	XX
Ponto B	XXX	XX	XX	XX
Ponto C	X	XX	XX	X

x = Teor mínimo; xx = teor médio; xxx = teor máximo ND = não detectado

A maioria da população também reclama de sintomas como: dor de cabeça, náusea, tontura e problemas respiratórios, devido a presença do odor forte no ar, principalmente quando vai chover.

De acordo com as informações obtidas junto aos moradores da região ribeirinha, verificou-se a ocorrência de grande mortalidade de peixes em três períodos, depois que a indústria se instalou no local. Casos esparsos de mortalidade ainda são observados. A população se aproveitava da situação para coletar os peixes que agonizavam na margem do rio para vender no mercado da cidade. Com o passar dos anos, os pescadores começaram a sentir a ausência de algumas espécies de peixes que habitam aquele rio, como por exemplo, a Carpa, bem como começam a observar o tamanho reduzido dos mesmos.

5.1.2. Levantamento das Atividades Agrícolas na Região

O levantamento das atividades agrícolas foi realizado com o objetivo de identificar-se a utilização de agrotóxicos e outras fontes poluidoras que poderiam influenciar na qualidade da água do trecho em estudo.

Foi observado que não existe nenhum tipo de plantação próximo a margem do rio, entre o ponto de lançamento do efluente e o sítio B em estudo, destacando-se aqui, ainda, o fato de que a mata ciliar encontra-se preservada em quase toda a extensão deste trecho. Por outro lado, parte da área envolvida pertence a própria indústria, sendo nesta observada a presença de extenso reflorestamento com *Pinus*.

A Tabela 6 mostra os dados de produção agrícola de cada comunidade, podendo-se notar que milho e feijão são os produtos de maior produtividade.

TABELA 6. LEVANTAMENTO ESTIMADO DA ÁREA (Ha) PLANTADA NAS COMUNIDADES (SAFRA 2002/2003).

Comunidades/ Produtos	Milho (ha)	Feijão (ha)	Maçã (ha)	Alho (ha)	Moranga (ha)	Cebola (ha)	Arroz (ha)	Pimentão (ha)
Capela São Pedro	210	80	-	-	20	-	6	-
Avencal	160	120	-	-	-	-	-	-
Corredeira	150	70	30	-	-	-	5	-
Fazenda dos Alves	180	60	-	-	-	-	5	-
Campina dos Ribeiros	180	-	-	4	-	1	4	5
Faxinal dos Woolf	80	60	-	-	-	-	4	-
Bandeirinhas	130	20	183	-	-	-	5	-
Capela do Divino	80	50	-	-	4	-	7	-
Farinha Seca	80		-	-	-	-	7	-
Sede Correia Pinto	400	120	-	65	12	-	6	3

Fonte: Secretaria de Agricultura de Correia Pinto/SC

É comum nesta região, a utilização de agrotóxicos para o controle de pragas na área agrícola. A Tabela 7 destaca os principais defensivos agrícolas utilizados nas lavouras de milho, feijão, moranga, alho e pimentão.

TABELA 7. PRINCIPAIS DEFENSIVOS AGRÍCOLAS
UTILIZADOS NAS LAVOURAS

PRODUTOS	DEFENSIVOS AGRÍCOLAS
Milho	Herbimix, Primestra Gold, Roundup, Sansan + Primolio
Feijão	Dual, Fusiflex, Post + Assist
Moranga/alho/pimentão/ feijão	Rubigam, Decis, Mertin, Folicur, Tilt, Cercobim, Manzat.D, Tamaron

Fonte: Secretaria de Agricultura de Correia Pinto/SC

Embora a utilização de defensivos agrícolas nas lavouras possa ser potencialmente prejudicial aos corpos d'água, comprometendo estes ecossistemas, dados obtidos por Martins (2004), que utilizou a enzima plasmática colinesterase (enzima cuja atividade é bastante sensível a níveis residuais de agrotóxicos) como biomarcador no sangue dos peixes coletados no Rio Canoas, não mostraram alterações significativas. Este resultado indicou que a utilização dos agrotóxicos não está influenciando de maneira significativa na qualidade da água do Rio Canoas, no trecho em estudo. Porém, segundo o mesmo autor (Martins, 2004), estudos realizados no mesmo rio, trecho próximo à nascente, demonstraram um possível impacto provocado por estes agentes químicos, evidenciado pelos níveis reduzidos de acetilcolinesterase em cérebro de peixes.

5.2. Condições meteorológicas no período de estudo

A Tabela 8 mostra os valores médios mensais.

TABELA 8. DADOS METEOROLÓGICOS.

DATA (2003)	TEMPERATURA DO AR	UMIDADE	ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO
Janeiro	21,2 °C	73.99	115.30
Fevereiro	21,9 °C	77.83	138.20
Março	19,9 °C	77.69	86.50
Abril	16,6 °C	77.91	120.10
Maiο	12.7°C	77.42	46.40
Junho	13.9°C	86.21	114.20
Julho	12.5°C	83.56	68.90
Agosto	10.4°C	70.71	29.50
Setembro	14.3°C	74.22	48.40
Outubro	16.3°C	76.81	118.90
Novembro	17.7°C	7.079	94.40
Dezembro	18.4°C	77.4	226.40

Fonte: Epagri - município de Lages

Os dados meteorológicos foram fornecidos pela Estação Meteorológica da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (Epagri – município de Lages).

5.3. Variáveis do Efluente da Indústria de Papel e Celulose

Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos das amostras dos efluentes fornecidos pela Indústria de Papel e Celulose, com o objetivo de estimar as possíveis alterações no corpo receptor: fenol, por duas metodologias diferentes, 4-AAP e Folin, fósforo, nitrito, nitrato, sulfeto, condutividade e pH.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para as características físico-químicas:

TABELA 9. VALORES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Parâmetros/ Local de coleta	EFLUENTE TRATADO	EFLUENTE NÃO TRATADO
Sódio (ppm)	227,5	337,5
DBO (mg/L)	530	890
DQO (mg/L)	760	1420
Sulfeto (mg/L)	1.03	2.55
Fenol AAP (mg/L)	2,72	11,54
Fenol Folin (mg/L)	4,35	10,20
Fósforo (mg/L)	1,36	1,81
Nitrito (mg/L)	0,13	0,21
Nitrato (mg/L)	2,22	9,13
Condutividade (µS/cm)	0.968	1.225
PH	6.8	8.1

O alto teor de sulfeto apresentado pelo efluente é decorrente do processo Kraft de polpação, cozimento da madeira com sulfato em meio alcalino. O sulfeto é considerado um elemento de potencial toxicidade previsto na Resolução nº 20/86 do CONAMA, como será apresentado na Tabela 10.

A quantidade de soda e outros sais utilizados neste processo e no processo de branqueamento é também bastante elevada, explicando assim a alta condutividade do efluente.

O teor de fenóis também foi alto em função dos derivados de lignina presentes no mesmo. Os polifenóis produzidos por vegetais encontram-se em abundância na madeira. As especificidades dos métodos 4-AAP e Folin serão explicadas mais adiante, nas análises físico-químicas da água do rio Canoas.

Segundo dados do CONAMA (Resolução N.º 020, de 18 de junho de 1986 - Art. 21) e CETESB (Decreto 39.551, de 11 de novembro de 1994 - Art.18), são estabelecidos os seguintes limites para substâncias potencialmente prejudiciais ao meio ambiente para as águas de classe especial, I, II, III e IV (teores máximos permitidos), como mostra a Tabela 10:

TABELA 10. SÍNTESE DOS VALORES DE REFERÊNCIAS PARA OS PARÂMETROS PREVISTOS PELA RESOLUÇÃO 20/86 DO CONAMA.

Parâmetros	Classe	Classe	Classe	Classe	Classe	Padrão de Lançamento
	Especial	1	2	3	4	
OD (mg/L)		6	5	4	2	-
pH		6 a 9	6 a 9	6 a 9	-	5 a 9
Nitrogênio Nitrato (mg/L)		10	10	10	-	-
Nitrogênio Nitrito (mg/L)		1	1	1	-	-
Nitrogênio Amônia (mg/L)		0,02	0,02			5,0
Fósforo Total (mg/L)		0,025	0,025	0,025	-	1,0
Turbidez (UNT)		40	100	100	-	-
Sulfeto (mg/L)		0,002	0,002			1,0
Fenóis (mg/L)		0,001	0,001	0,3	1	0,2
Coliformes Fecais (NMP/100mL)		200	1000	4000	-	-
Coliformes Totais (NMP/100mL)	ausentes (*)	1000	5000	20000	-	-
Resíduo Filtrável (mg/L)		500	500	500	-	-
Surfactantes (mg/L)		0,5	0,5	0,5	-	2,0

(*) Quando para uso de abastecimento sem prévia desinfecção

O efluente eliminado pela Klabin provoca, no ponto de despejo, uma modificação acentuada das características das águas do Rio Canoas com relação a praticamente todos os parâmetros, destacando-se sulfeto, fenóis totais e condutividade e excetuando-se o teor de fósforo, cuja contribuição do efluente não é tão significativa.

5.4. Análises Físico-químicas da água do Rio Canoas

Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos nas amostras de água: fenóis, condutividade, fósforo, sulfeto, óleos e graxas, nitrato, amônia, nitrito e sódio. As figuras abaixo representam os resultados coletados no mês de maio do ano de 2003.

Para os parâmetros DQO e OD, apenas uma série de medidas foi realizada, envolvendo os vários sítios, em apenas uma data de coleta.

As amostras de água do rio Canoas apresentaram valores de oxigênio dissolvido na faixa de 7,2 a 7,6 mg, em todas as amostragens. Os valores de DQO foram baixos na faixa de 4,2 a 5,4 mg/L.

5.4.1. Fenóis

Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de fenol 4- AAP e fenol Folin, respectivamente.

Os sítios de amostragem, nos gráficos, estão distribuídos de acordo com a ordem de localização no rio Canoas, seguindo o curso do mesmo, desde a nascente até o ponto C.

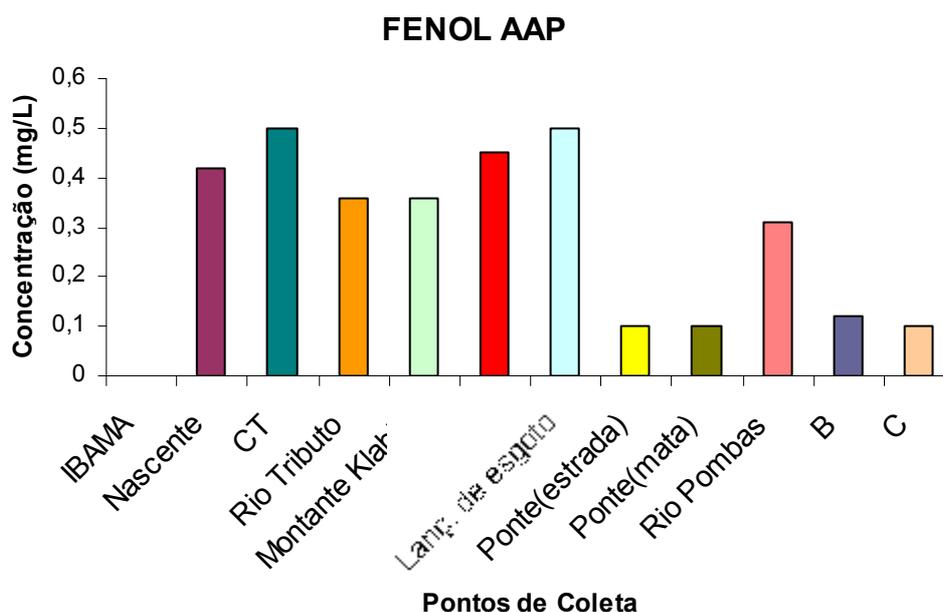


Figura 6: Dosagem de fenol aminoantipirina (AAP), em todos os sítios de amostragem, seguindo respectivamente o curso natural do rio Canoas, com exceção do IBAMA. Desvio Padrão Médio = 0,0003.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 6, observa-se uma alta concentração de fenol (AAP) nos seguintes sítios de amostragem: Canoas antes do rio Tributários, ponto de despejo do efluente, ponto de lançamento de água pluvial da indústria e sítio B.

A variação na concentração do fenol-AAP ao longo dos sítios no rio Canoas evidencia que sua origem é a emissão do efluente no corpo d'água, pois se observa uma concentração mais alta de fenol no ponto de despejo e em seguida esta concentração diminui a medida que o efluente vai se diluindo ao longo do rio. Os fenóis estão presentes no efluente, em altas concentrações, como claramente demonstrado pelos dados da Tabela 8. Assim sendo, são liberados no curso d'água, em concentrações suficientes para provocar efeitos adversos, mesmo depois do tratamento convencional utilizado pela indústria.

A Figura 7 mostra os resultados obtidos para o Fenol-Folin nos respectivos sítios de amostragem.

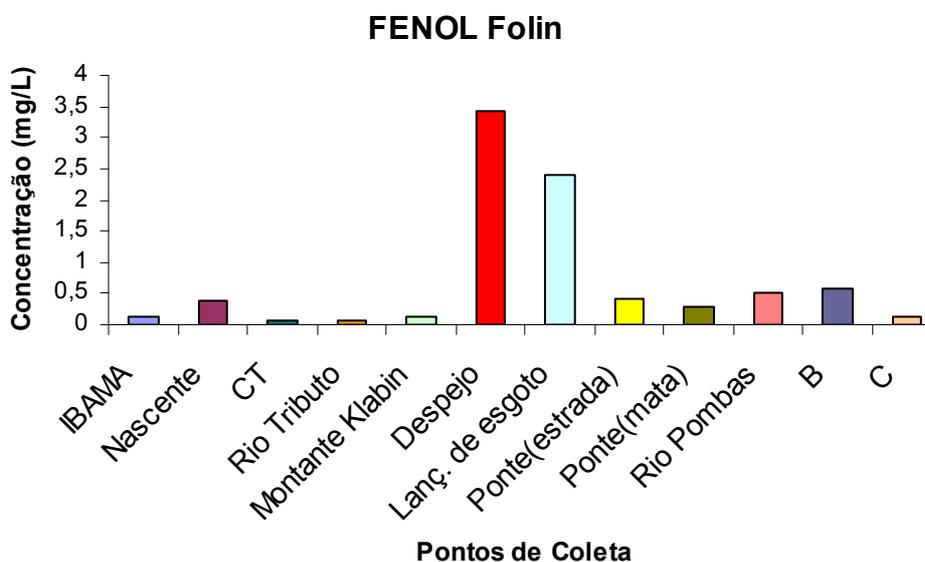


Figura 7: Dosagem de fenol Folin, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão Médio = 0,0265.

As concentrações de fenol obtidas pelo método de Folin para as análises da água do rio foram bem maiores que as do método fenol-AAP.

Este resultado explica-se pelo fato de que o método da 4-AAP determina preferencialmente estruturas fenólicas contendo no máximo um carbono na posição “*para*”. Já o método Folin apresenta uma boa reatividade dentro de uma larga faixa de estruturas fenólicas, inclusive poliméricas, os chamados polifenóis. Sendo assim, este método é capaz de identificar um maior número de estruturas fenólicas presentes no efluente. Aqui deve ser novamente destacado que efluentes do processo de produção de polpas celulósicas contem uma grande variedade de estruturas fenólicas de mais alta massa molecular, as quais são derivadas de lignina.

Assim sendo, observando-se os resultados obtidos, é possível verificar que o método do Folin-Fenol mostrou-se mais adequado para se avaliar a dispersão do efluente nas águas do Rio Canoas, fato este evidenciado pela comparação entre os diversos pontos, particularmente entre os sítios montante, B, Ponte e C. Tal afirmação é consubstanciada pelo fato de que o perfil de fenóis totais, ao longo dos vários sítios, apresentado por este método, correlaciona-se com o perfil de condutividade, fator este que também mostrou-se adequado para monitorar a presença de contaminação pelo efluente.

5.4.2. Condutividade

A água possui potencial de ionização baixo e portanto, pequenas quantidades de soluções condutoras nela dissolvidas (ácidos inorgânicos, bases e sais) incrementam a sua condutividade. Já soluções pouco ionizáveis como as formadas por compostos orgânicos apresentam baixa condutividade.

Na Figura 8, são apresentados os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, com relação á medida de condutividade.

Observou-se um aumento de condutividade nos sítios de despejo e onde é lançada água pluvial da indústria. No restante dos sítios, a condutividade foi relativamente baixa, devido a maior distância destes sítios de amostragem do ponto de lançamento do efluente.

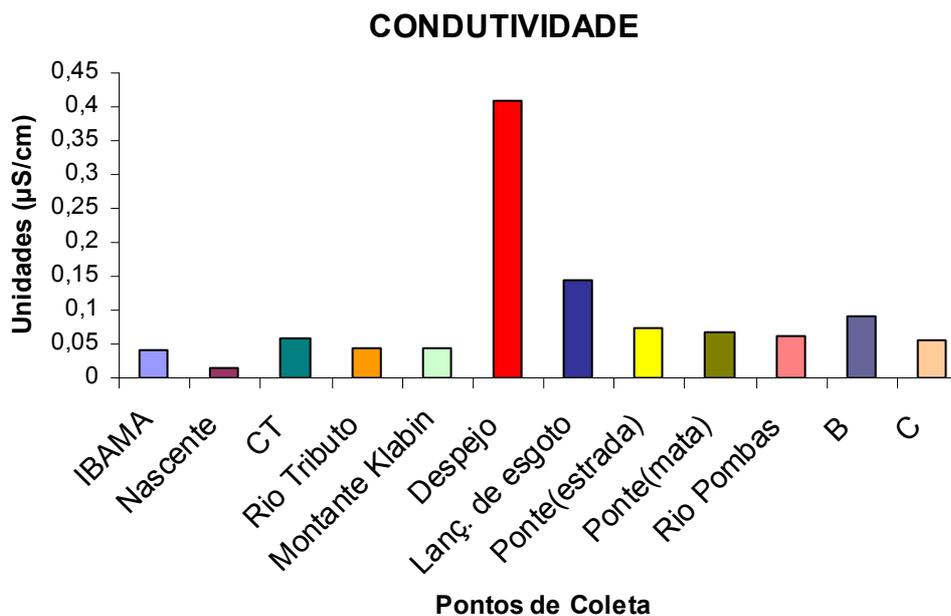


Figura 8: Medidas de condutividade, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas.

5.4.3. Fósforo

Na Figura 9 apresenta-se os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de fósforo.

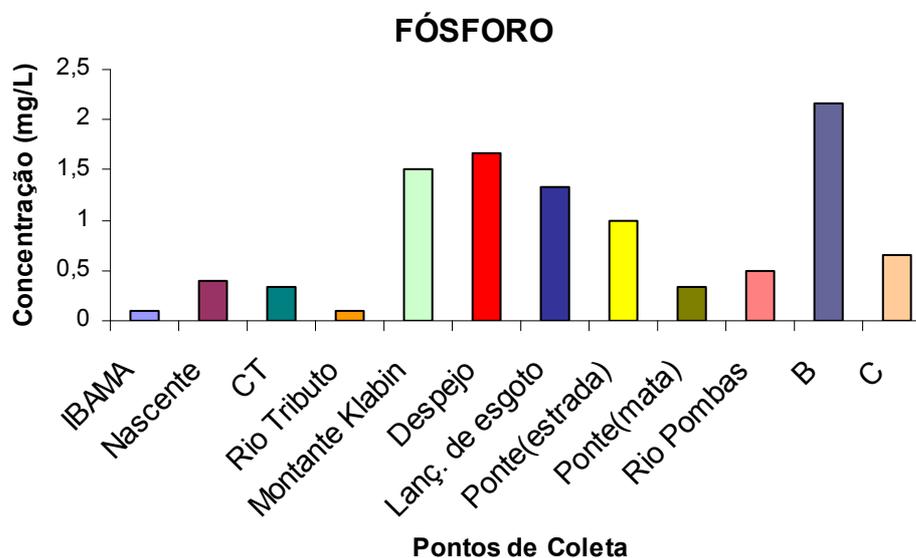


Figura 9: Dosagem de fósforo, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão Médio = 0,1755.

É interessante observar a grande variedade de concentrações de fósforo encontradas nos sítios de coleta ao longo do rio.

O fósforo está em pequena quantidade no efluente de indústria de papel e celulose. Em ambientes naturais, o fósforo é originado naturalmente da dissolução de compostos do solo e da decomposição da matéria orgânica. A componente devida à ação antrópica pode ser atribuída aos despejos domésticos e industriais, detergentes, excrementos de animais e fertilizantes.

De acordo com a Figura 9, pode-se observar que nos sítios de amostragem do rio Tribututos e rio das Pombas, que são afluentes do rio Canoas e que recebem todo o esgoto doméstico do município, as concentrações de fósforo foram extremamente baixas em relação aos outros sítios de amostragem no rio Canoas, particularmente quando se compara os níveis do Rio Tribututos com o ponto de despejo do efluente e o Rio das Pombas e os sítios próximos a ponte. Com isto, pode-se concluir que estes afluentes não contribuem significativamente para o aumento da concentração de fósforo no rio Canoas.

As elevadas concentrações de fósforo, observadas nos sítios de coleta a partir da ponte, podem ser explicadas pelo funcionamento de uma draga, próxima a este sítio, que remove todo o sedimento com a finalidade de extrair a areia do fundo. Tal procedimento pode ter ocasionado o retorno deste elemento para a coluna d'água. A capacidade do sedimento em acumular substâncias é um dos mais importantes parâmetros na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos continentais.

Especificamente no sítio B, para a coleta do dia 17/05/03, a concentração de fósforo foi a mais alta, como mostrado no gráfico, tendo sido observada uma grande quantidade de espuma na água do rio Canoas. Isto só ressalta que a indústria pode mudar seu procedimento e liberar efluente durante a madrugada, provavelmente tensoativos que são detergentes que contém fosfato, normalmente utilizados em lavagens de tanques.

5.4.4. Sulfeto

Na Figura 10, apresenta-se os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de sulfeto:

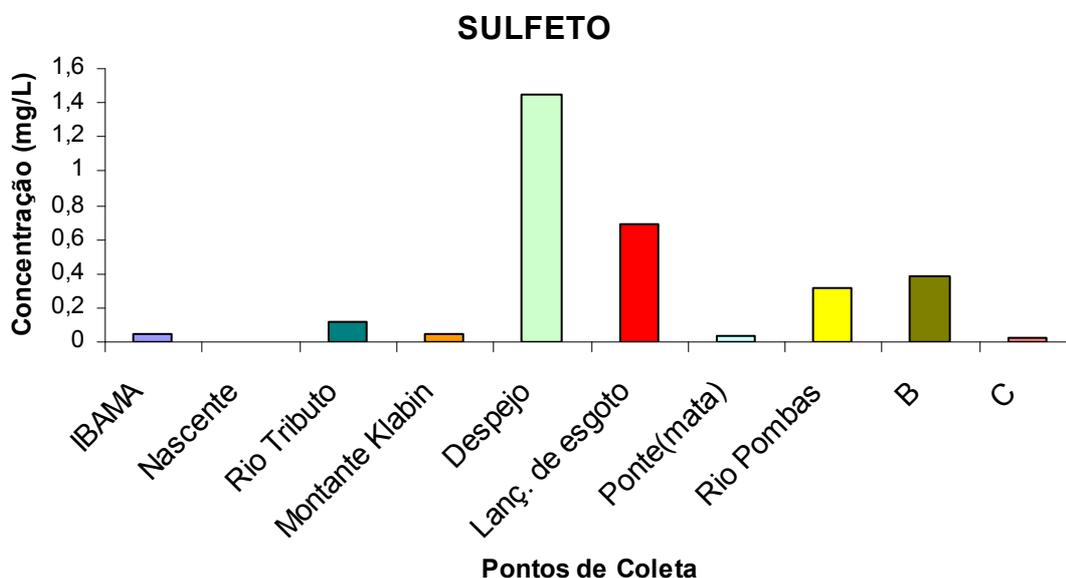


Figura 10: Dosagem de sulfeto, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão Médio = 0,0077.

De acordo com os resultados obtidos, o sulfeto encontra-se em maior concentração no ponto de despejo do efluente e logo em seguida no ponto de lançamento de água pluvial da indústria.

A presença de sulfeto no efluente é devido ao uso do processo químico Kraft., que utiliza digestores com soda cáustica e sulfeto de sódio.

A concentração de sulfeto diminui de acordo com a diluição do efluente ao longo do rio.

5.4.5. Óleos e Graxas

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal.

Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. São encontrados em águas naturais em concentrações residuais, normalmente são provenientes de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas.

A Figura 11 mostra os resultados obtidos da análise de óleos e graxas presentes na água coletada em cada sítio de amostragem.

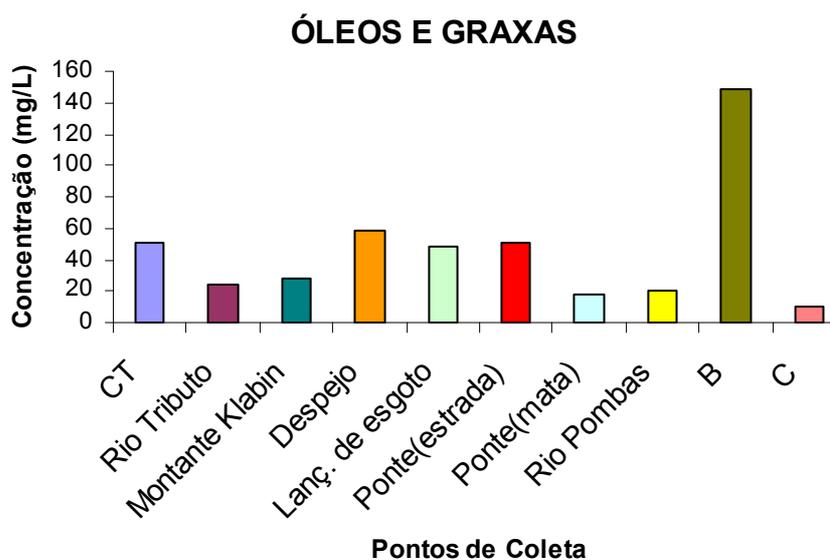


Figura 11: Medidas de Óleos e graxas, em alguns sítios de amostragem seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão = ± 5 .

Os resultados mostraram um valor bastante elevado no ponto B, o que provavelmente foi causado pela ação da draga que funciona neste local.

A presença de óleos e graxas diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo dessa forma, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

Na legislação brasileira não existe limite estabelecido para esse parâmetro, a recomendação é que os óleos e as graxas sejam virtualmente ausentes para mananciais das classes 1, 2 e 3.

5.4.6. Nitrato (NO₃)

Segundo a FATMA (1999), nas águas correntes, o nitrato está geralmente presente em concentrações moderadas como metabólito natural da nitrificação. As principais fontes da poluição por nitrato são, em geral, as lixívias dos adubos de solos de uso agrícola e os efluentes das estações de tratamento. O nitrato chega na água também pela chuva.

A Figura 12 apresenta os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de nitrato.

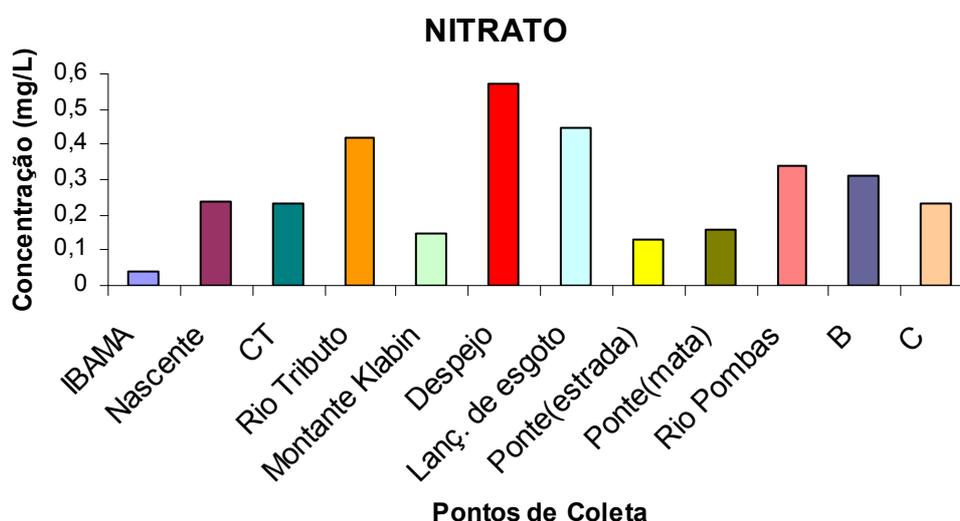


Figura 12: Dosagem do elemento nitrato, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas.

De acordo com os resultados obtidos, a concentração de nitrato observada ao longo do rio permite conferir ao mesmo uma característica mais oxidante. Além do fósforo, o nitrato é um nutriente importante para as plantas aquáticas e, via de regra, presente em quantidades tão altas, que geralmente não atua como fator limitante na eutrofização das águas (florações de algas, desenvolvimento maciço de plantas). O nitrato não é nocivo para os organismos, mesmo em concentrações altas na faixa de 10 mg/L.

O nitrato foi o composto principal entre os nitrogenados, sendo um bom indicador de qualidade de água.

5.4.7. Amônia (NH₃)

A amônia é liberada continuamente através da decomposição bioquímica de substâncias nitrogenadas lançadas, e também através da biomassa produzida naturalmente e, por via de regra, está presente na água em pequenas quantidades. Altas concentrações de amônia são geradas por efluentes residenciais, municipais, industriais e da agricultura.

A Figura 13 apresenta os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de amônia:

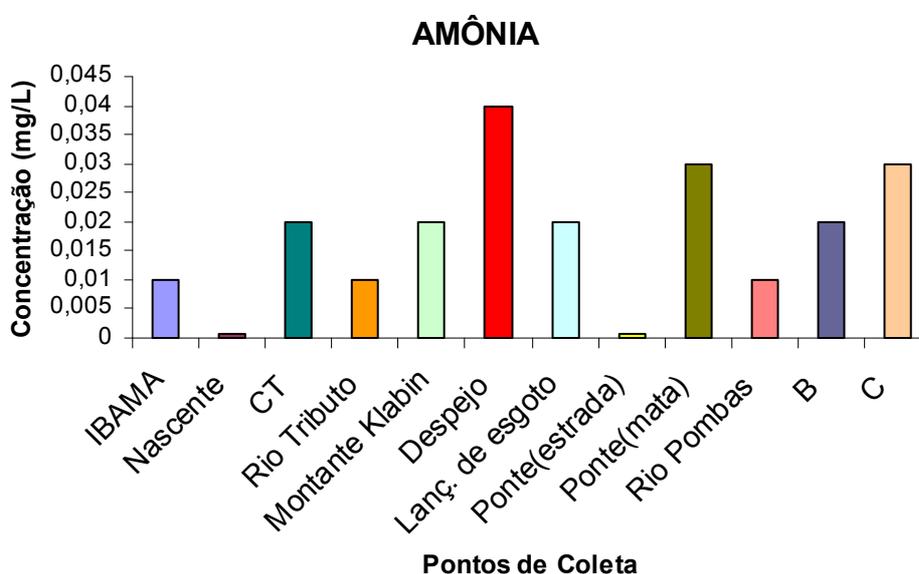


Figura 13: Dosagem de amônia, em todos os sítios de amostragem seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão Médio = 0,0003.

De acordo com os resultados obtidos, as concentrações de amônia foram muito baixas em todo o trecho estudado, sendo que as contribuições dos rios Tributários e Pombas não foram significativas para o teor de amônia observada no Rio Canoas.

Em águas correntes, as oscilações da concentração de amônia podem ser consideráveis, por causa de pico de cargas provenientes de estações de tratamento de efluentes e de retenção de águas pluviais.

No inverno, ao contrário do verão, altas concentrações de amônia muitas vezes são verificadas num trecho muito mais longo do rio, porque a nitrificação microbológica é retardada consideravelmente a temperaturas baixas.

5.4.8. Nitrito (NO₂)

O nitrito é um produto intermediário natural na oxidação microbiana da amônia para o nitrato. Certos efluentes também podem ser fontes de cargas de nitrito. Via de regra, o nitrito, formado no processo da nitrificação, é oxidado imediatamente para nitrato, a não ser que substâncias ou processos interfiram de maneira inibidora.

A Figura 14 apresenta os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas em todos os sítios de amostragem, para dosagem de nitrito:

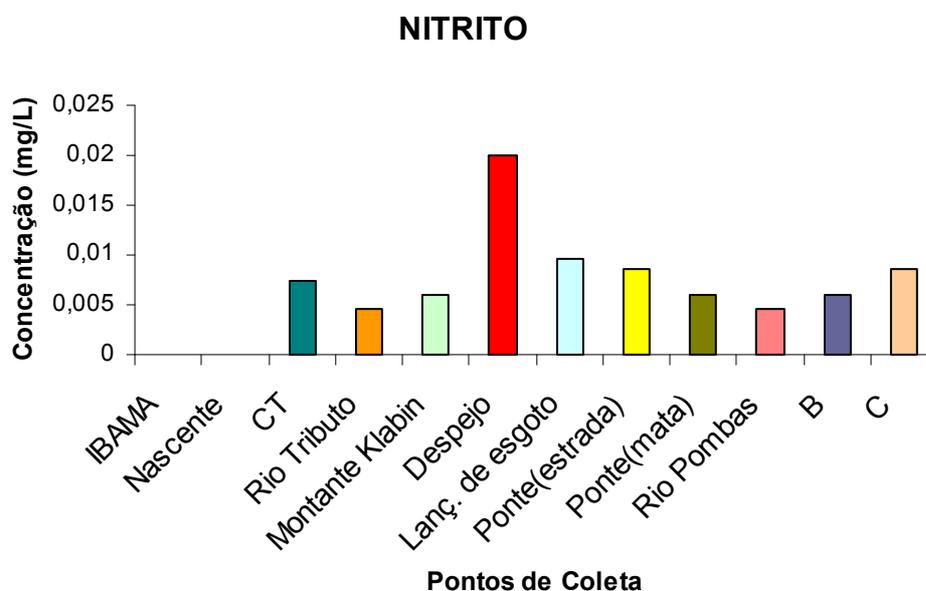


Figura 14: Dosagem de nitrito, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas. Desvio Padrão Médio = 0,0006.

De acordo com os resultados obtidos, foi observada uma mesma faixa de concentração, na maioria dos pontos de coleta, com exceção dos pontos de lançamento do despejo. Valores baixos de nitrito indicam uma característica mais oxidante do rio, por outro lado, quando os valores estão acima do limite pode se considerar como uma indicação da qualidade microbológica inadequada da água.

As concentrações observadas estavam abaixo do limite tolerável pela Resolução 20/86 do CONAMA. O nitrito deve ser analisado em todos os casos, devido a sua alta toxicidade, principalmente para os peixes.

5.4.9. Sódio (Na⁺)

O sódio pode provir, principalmente, de esgotos, fertilizantes e de processos industriais. Neste caso, como já mencionado anteriormente, é um constituinte característico deste tipo de efluente, presente em concentrações elevadas.

A Figura 15 apresenta os resultados das características físico-químicas das amostras de águas analisadas nos sítios de amostragem, para dosagem de sódio (Na⁺).

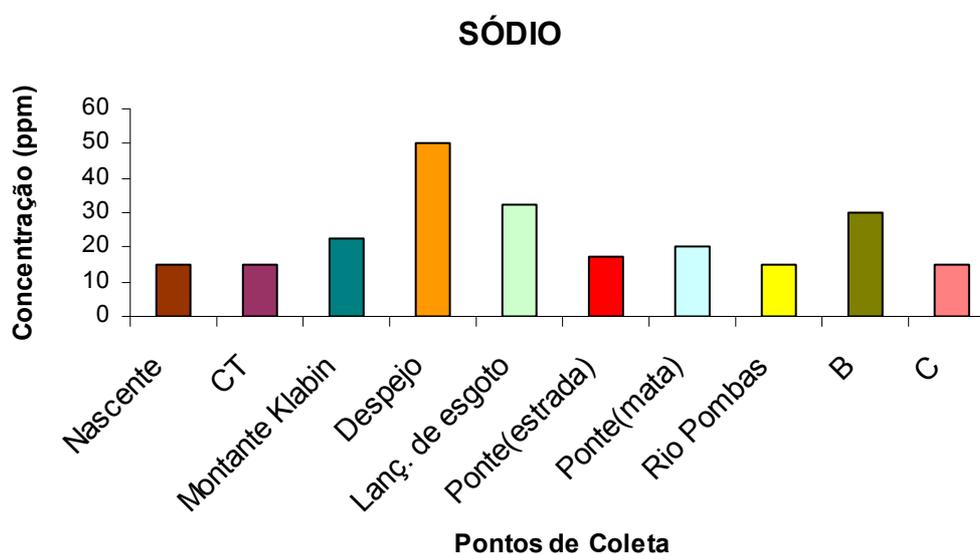


Figura 15: Dosagem de sódio, em todos os sítios de amostragem, seguindo, respectivamente, o curso natural do rio Canoas.

O sódio é bastante solúvel em água e permanece por mais tempo na mesma por não ser um produto que sofre eficiente ação microbiológica, portanto de difícil biodegradação.

A concentração de sódio na água do rio, neste caso, pode ser utilizada como um parâmetro indicativo do fator de diluição do efluente no corpo receptor, quando comparada com a concentração de sódio no efluente puro. Isto é observado na Figura 15, onde as concentrações mais altas de sódio estão basicamente nos pontos de lançamento do despejo da indústria, e logo em seguida, estas concentrações vão diminuindo ao longo do rio.

Este mesmo perfil de variação de concentração também pode ser observado nos valores medidos de condutividade (Figura 8), demonstrando uma relação entre concentração de sódio e condutividade na água do rio.

De acordo com a FATMA (1999), através da determinação da condutividade, existe a possibilidade de se obter muito rapidamente, e com custo baixo, uma informação valiosa sobre o teor total de sais dissolvidos – contanto que eles estejam presentes em forma de íons por causa da dissociação eletrolítica.

Para diversos usos das águas correntes, cargas altas de sais somente têm efeitos negativos, o que vale particularmente em períodos de baixa vazão. Águas correntes com um teor aceitável de sais apresentam uma condutividade abaixo de 0,10 mS/cm.

Com respeito ao tratamento para o abastecimento de água, é importante ressaltar que, quanto mais sais existem na água, mais caro torna-se seu tratamento, por exigir técnicas não convencionais.

5.5. Proporcionalidade entre os fatores físico-químicos

A Tabela 11, mostra a proporcionalidade de diluição para os valores de cada parâmetro físico-químico observados em cada sítio de coleta em relação ao ponto de lançamento do efluente.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 11, pode-se observar que do ponto de despejo até os respectivos sítios de amostragem existe uma diluição nas concentrações de cada parâmetro analisado, indicada pelo aumento dos valores do fator de proporcionalidade, com exceção da amônia que não se encontra presente no efluente. Aqui deve ser destacado novamente que a pequena diferença entre os valores deste parâmetro entre os diversos sítios indica que o lançamento de esgoto neste trecho do Rio não é um fator significativo para a modificação da qualidade da água.

A dispersão do material do efluente envolve uma grande complexidade, pois o rio possui microambientes com diferentes tipos de sedimentos e biota e cada fator se comporta de uma maneira diferenciada devido a ação biológica, particularmente de microrganismos presentes e de fatores físico-químicos, tais como solubilidade e capacidade de adsorção, entre outros.

TABELA 11. PROPORCIONALIDADE DE DILUIÇÃO PARA OS VALORES FÍSICO-QUÍMICOS AO LONGO DO TRECHO EM ESTUDO.

	Fenol Folin	Fenol AAP	Sulfeto	Fósforo	amônia	Nitrato	Nitrito	Óleos e graxas	Condutividade
Despejo	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Despejo/esgoto	1.42	0.90	2.10	1.25	2,0	1.26	2.0	1.21	2.50
Despejo/1Km	9.24	1.28	14.50	1.04	1,3	5.70	4.0	0.65	4.77
Despejo/ponte mata	11.80	4.50	36,25	5.03	1,3	3.56	3.3	3.40	5.19
Despejo/ponte estrada	7.95	4.50	-	1.66	66,6	4.38	2.2	1.15	4.90
Despejo/ponto B	5.80	3.75	3.81	0.70	2,0	1.84	3.3	0.39	3.98
Despejo/ponto C	26,30	4,50	72,50	2,50	1,3	2,50	2,40	5,70	6,30
Despejo/ Rio das Pombas	6.58	1.45	-	3.32	4,0	1.67	4.0	2.84	5.87

Os números indicados na Tabela correspondem aos fatores de proporcionalidade calculados como: Fator = valor do parâmetro no despejo/ valor do parâmetro no sitio.

A variação do fator de proporcionalidade para os parâmetros fósforo e óleos e graxas, particularmente quando se analisa o sítio B, o qual apresentou valores menores do que zero, reforçam a colocação já feita anteriormente de que o impacto da ação da draga no Rio é significativo e deveria ser melhor avaliado pelas autoridades competentes.

De qualquer maneira, os dados obtidos demonstram que o lançamento de efluentes pode ainda ser percebido em pontos consideravelmente distantes como o sitio C, distante aproximadamente 35 Km.

Todos os parâmetros analisados foram monitorados ao longo de 2003 e início de 2004, pela amostragem de água em diferentes datas, particularmente nos meses de janeiro, março, abril, maio, outubro e novamente em março de 2004. Por diversas razões, particularmente por dificuldades de ordem prática, nem todas as datas foi possível amostrar todos os sítios previamente selecionados. Os dados completos estão no Anexo 3. Selecionamos abaixo algumas datas em que os resultados são consideramos bastante elucidativos.

As Figuras 16 e 17 demonstram com mais clareza a variação na concentração de cada parâmetro, ao longo do ano, particularmente no ponto de despejo e no sítio B.

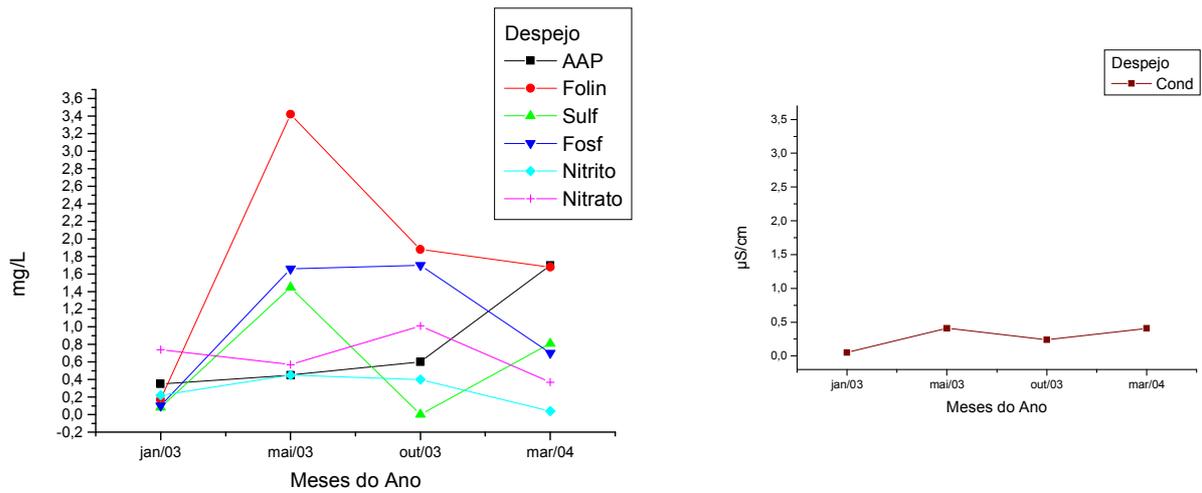


Figura 16: Variação da concentração dos parâmetros físico-químicos no sítio de Despejo ao longo do período de estudo.

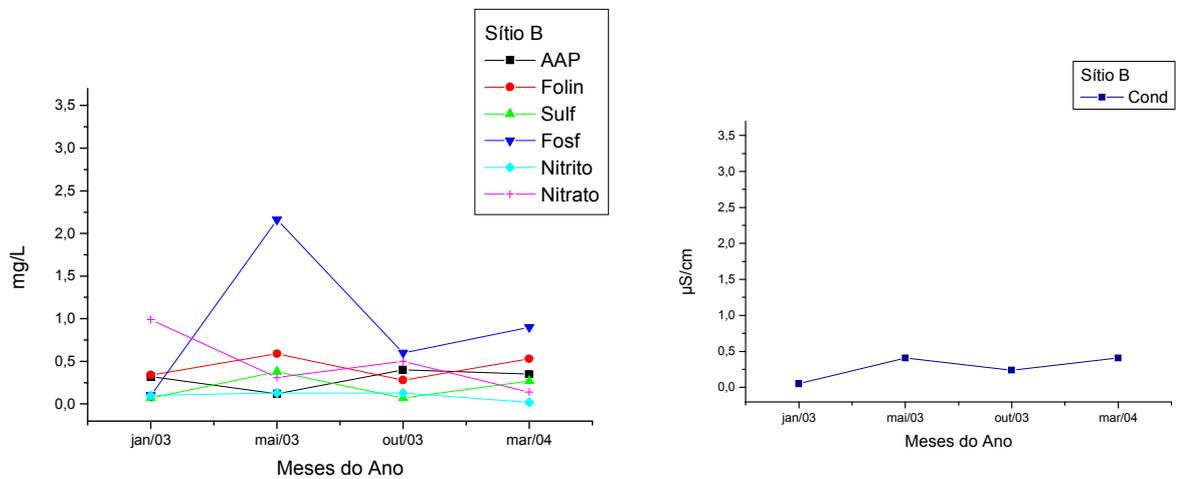


Figura 17: Variação da concentração dos diversos parâmetros físico-químicos no sítio B ao longo do período de estudo.

Comparando as Figuras 16 e 17 com a Figura 18 do Índice Pluviométrico, para o período de janeiro a outubro de 2003, podemos observar que os maiores valores de concentração, particularmente para os parâmetros fenol (método Folin), sulfeto e condutividade, foram encontrados no mês de maio, inversamente ao encontrado para a precipitação pluviométrica. Como tais parâmetros são aqueles diretamente envolvidos com o despejo do efluente pela Klabin, é evidente que houve uma maior diluição do efluente nos meses de maior precipitação pluviométrica e o inverso nos meses de menor precipitação, no trecho em estudo. Por outro lado, comparando-se o perfil de variação destes mesmos parâmetros do sítio B com o do ponto de despejo, observa-se que são semelhantes. Portanto, é evidente, também, que o comportamento do sítio B é determinado ou reflete exatamente o comportamento do ponto de despejo. Em outras palavras, a qualidade da água no sítio B é determinada pelo lançamento do efluente.

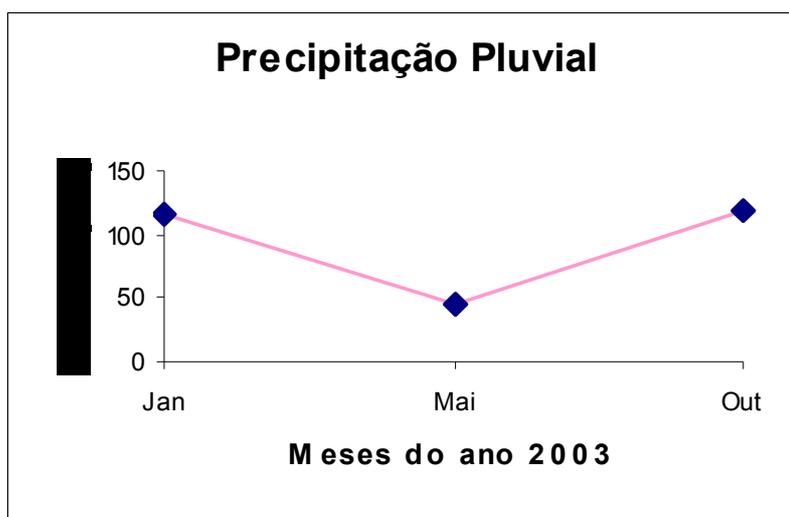


Figura 18: Gráfico da precipitação pluvial nos meses de janeiro, maio e outubro do ano de 2003. Fonte: Epagri-Lages/SC

TABELA 12. RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS: RIO CANOAS/ VALORES DO CONAMA*.

Sítios de amostragem/ Parâmetros FQ	Data de coleta	Fenol 4-AAP (mg/L)	Sulfeto (mg/L)	Fósforo (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Amônia (mg/L)
Nascente	Dez/03	ND	0	16	0.024	0	0.0001
IBAMA	Mar/04	ND	0	4	0.004	0	0.0005
CT	Mai/03	500	-	14	0.023	0.16	0.001
Tributos	Mai/03	360	60	4	0.042	0.10	0.0005
Montante	Mai/03	360	25	60	0.015	0.13	0.001
Despejo	Mai/03	450	725	66	0.057	0.45	0.002
Lanç. de esgoto	Mai/03	500	345	53	0.045	0.21	0.001
Ponte Estrada	Mai/03	100	-	40	0.013	0.19	0.00003
Ponte Mata	Mai/03	100	20	13	0.016	0.13	0.0015
Rio Pombas	Mai/03	310	-	20	0.034	0.10	0.0005
Ponto B	Mai/03	120	190	86	0.031	0.13	0.001
Ponto C	Mai/03	100	10	26	0.023	0.19	0.0015

* O valor de concentração encontrado para cada parâmetro físico-químico foi dividido pelo valor estabelecido na Resolução do CONAMA, para Classes 1 e 2.
ND: valor não detectado.

Os dados apresentados na Tabela 12 mostram como os valores encontrados para os parâmetros físico-químicos estão em relação aos valores estabelecidos pela Resolução nº20 do CONAMA/86.

Os parâmetros sulfeto, fósforo e principalmente o fenol estão todos acima dos valores estabelecidos. Por exemplo, a concentração de fenol no ponto de despejo é 450 vezes mais alta que o valor de 0,001 mg/L estabelecido pelo CONAMA.

5.6. Testes de Toxicidade Aguda

A partir dos resultados do número de organismos imóveis por período de observação de 48 horas, calculou-se, para os respectivos testes, as Concentrações Efetivas Médias (CE50) para as amostras de água coletadas.

5.6.1. Testes de sensibilidade de *Daphnia magna* ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)

Os testes de sensibilidade com dicromato de potássio foram realizados com o objetivo de qualificar o lote de organismos que foram utilizados nos testes de toxicidade aguda.

A Figura 19 mostra a distribuição da quantidade de daphnídeos imóveis nas concentrações (0,40; 0,50; 0,85; 1,00; 1,30; 1,45; 1,75, em mg/l), dos 3 testes de sensibilidade e nos controles (24 horas).

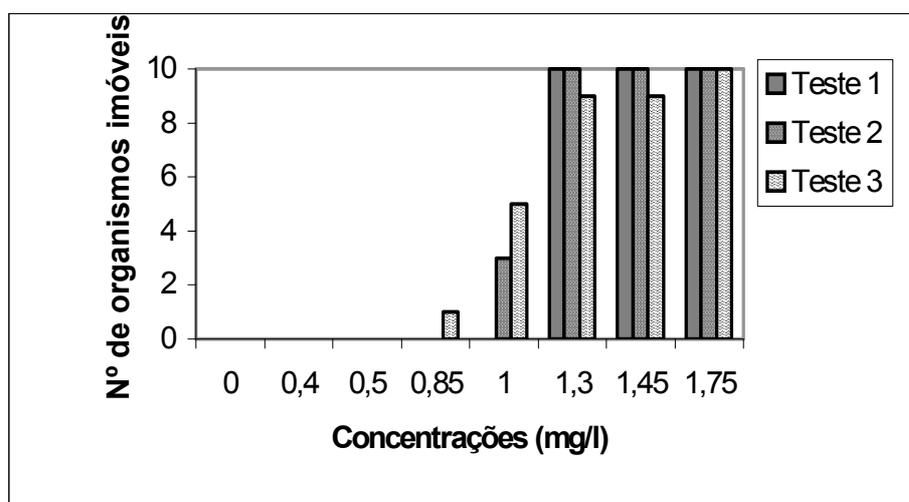


FIGURA 19. Distribuição da quantidade de microcrustáceos imóveis nas concentrações dos 3 testes de sensibilidade e controles (concentração = 0) (24horas)

Baseando-se nos resultados obtidos nos testes de sensibilidade, observa-se que as concentrações de 1,30 até 1,75 mg/l induziram imobilidade/mortalidade muito alta. A concentração de 1,0 mg/l induziu imobilidade/mortalidade baixa e variável entre os testes, sendo que no teste 1, não ocorreu imobilidade/mortalidade dos organismos nessa concentração. Nas concentrações de 0,40 a 0,85 mg/l não ocorreu imobilidade/mortalidade dos organismos, nos testes 1 e 2; no teste 3, na concentração de 0,85 mg/l, uma das repetições apresentou um organismo imóvel.

A Tabela 13 mostra as Concentrações Efetivas Iniciais Médias (CE (I) 50) dos 3 testes de sensibilidade, calculadas a partir dos resultados do número de organismos imóveis, durante o período de 24 horas de duração dos testes.

TABELA 13. Concentrações Efetivas Iniciais Médias (CE (I) 50), em mg/l, das soluções empregadas nos testes de sensibilidade (24 h) com *Daphnia magna*

Testes	CE (I) 50	LC	UC
1	1,14	-	-
2	1,07	1,01	1,14
3	1,04	0,95	1,14

LC = limite inferior do intervalo a 95% de confiança

UC = limite superior do intervalo a 95% de confiança

Segundo FRELLO (1998) a faixa aceitável de CE (I) 50, para o dicromato de potássio, deve estar entre 0,9 a 2,0 mg/l. De acordo com os valores obtidos de CE (I) 50 para os 3 testes de sensibilidade (24 horas) a média encontrada foi de 1,08 mg/l, com um desvio padrão igual a 0,0513 e coeficiente de variação igual a 0,0475, portanto os resultados das CE (I) 50 dos 3 testes de sensibilidade apresentaram-se próximos e dentro da faixa aceitável para o dicromato de potássio. Sendo assim, os organismos foram considerados aptos a serem utilizados nos testes de toxicidade aguda, com amostras de água em estudo.

5.6.2. Testes de toxicidade aguda com as amostras de água dos pontos de coleta, utilizando *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*:

Os testes realizados com estes organismos demonstraram ausência de toxicidade nas diluições avaliadas (6% à 100%). Este resultado já era parcialmente esperado uma vez que estudos anteriores demonstraram que *Daphnias* são resistentes inclusive quando testadas com o efluente da indústria Klabin/Celucat sem diluição (Baptista *et al.*, 2003a). Por outro lado, este resultado confirma a ausência, nas águas do Rio Canoas, de outro fator capaz de provocar toxicidade aguda.

Em estudos anteriores, realizados no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica, CCB, UFSC, os quais avaliaram o efeito tóxico provocado por diversos lotes da alga *Scenedesmus subspicatus*, cultivados em diferentes concentrações de efluente da indústria Klabin, sobre a reprodução de *Daphnia magna* (este organismo utiliza a alga como alimento), os resultados demonstraram que a presença de componentes químicos tóxicos do efluente, bioacumulados pelas algas, potencializou os efeitos de toxicidade crônica

sobre a reprodução das *Daphnias*. (Baptista *et al.*, 2003b). Porém, para *Vibrio fischeri*, os resultados não demonstraram toxicidade do efluente.

5.7. Fitoplâncton como Bioindicadores

5.7.1. Caracterização da ocorrência e distribuição de Fitoplâncton

Vários métodos têm sido adotados para avaliar a qualidade de águas correntes naturais e o grau de enriquecimento com nutrientes utilizando algas como bioindicadores. Algumas dessas metodologias classificam as algas em grupos distintos de acordo com a sensibilidade ou a tolerância de cada espécie a poluentes químicos (doméstico ou industrial). Assim, a qualidade da água de um manancial em estudo é classificada com base no índice de ocorrência destes grupos presentes (ou ausentes) na população planctônica.

Devido ao seu curto ciclo de vida, o fitoplâncton responde rapidamente a mudanças ambientais. Assim por exemplo, algumas espécies presentes em águas eutróficas são muito sensíveis a despejos orgânicos e químicos. Eles influenciam os aspectos físico-químicos da qualidade da água (como pH, cor, odor e gosto). Informações utilizando plânctons como bioindicadores são melhores interpretadas em conjunto com outros dados biológicos e dados físico-químicos (Standard Methods, 1998).

A Tabela 14 mostra as espécies de fitoplâncton, caracterizadas através de análise microscópica semi-quantitativa, em amostras de água coletadas no rio Canoas, indicando o número relativo de indivíduos encontrados em cada sítio de amostragem.

TABELA 14. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE ESPÉCIES DE FITOPLÂNCTON PRESENTES NO RIO CANOAS.

Local de coleta	Data	Tipo de coleta	N.º de campos contados por lâmina	Organismos encontrados	N.º total e relativo de indivíduos encontrados
Despejo	Out/03	Total	120	<i>Melosira varians</i>	7 – 5,83%
Ponte	Out/03	Rede	100	<i>Melosira varians</i> <i>Terpsinoe musica</i> <i>Fragilaria ulna</i>	27 – 27% 2 – 2% 2 – 2%
Ponto B	Out/03	Rede	120	<i>Melosira varians</i> <i>Oscillatoria sp</i> <i>Terpsinoe musica</i> <i>Johannesbaptistia pellucida</i> <i>Achnantes sp</i>	106 - 88,33% 1 - 0,83% 1 - 0,83% 1 - 0,83% 1 - 0,83%
Nascente	Dez/03	Total	100	<i>Melosira varians</i> <i>Fragilaria capucina</i> <i>Fragilaria sp.</i> <i>Surirella sp</i> <i>Achnanthes inflata</i> <i>Phormidium sp</i> <i>Cf. Zygonium</i> <i>Lynbya sp</i> <i>Gomphonema sp</i> <i>Spirogyra sp</i>	1 - 1% 1 - 1%

Segundo os resultados apresentados na Tabela 14, pode-se observar a falta de diversidade de espécies encontradas no ponto de despejo do efluente e um número reduzido de indivíduos contados em 120 campos. Estes resultados, quando comparados aos demais sítios de amostragem, revelam que a diversidade foi aumentando a medida que se distanciou do despejo, provavelmente em função de que o efluente foi diluindo ao longo do curso do rio, atenuando assim, os seus efeitos. Tais resultados podem indicar, portanto, uma inibição do crescimento destes organismos causada por algum agente químico tóxico presente, como por exemplo, os clorofenóis. Este efeito de inibição foi melhor caracterizado nos experimentos de avaliação de crescimento algal como discutido em maiores detalhes na seção 5.7.2.

O sítio da nascente do rio não deve, a rigor, ser comparado aos demais pontos em função da data de coleta ser diferente das outras. Mesmo assim, é um dado importante, pois foi possível verificar uma grande variedade de espécies encontradas em apenas 100 campos contados.

TABELA 15. PRINCIPAIS GRUPOS DE MICROALGAS ANALISADOS EM 3 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM NO RIO CANOAS COM SEUS RESPECTIVOS CÁLCULOS DE DENSIDADE DE ORGANISMOS.

Chlorophyta			
Período de coleta: 21/03/04			
TAXON	Densidade (ind./L)/ Densidade relativa		
	M*	D*	B*
<i>Chlosterium sp.</i>			200 (0.3)
<i>Choricystis sp.</i>	4200 (0.7)		
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> Wood		200 (0.14)	
<i>Monoraphidium mirabile</i> (W.I.G.S.West) Pankow	1000 (0.15)	600 (0.4)	400 (0.6)
<i>Monoraphidium nanum</i> (Ettl) Hind	200 (0.03)	200 (0.14)	
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Bréb.	400 (0.06)		
<i>Scenedesmus sp.</i> (1)	400 (0.06)		
<i>Scenedesmus sp.</i> (2)		200 (0.14)	
<i>Scenedesmus sp.</i> (3)		200 (0.14)	
<i>Tetraédrom minimum</i> (A.Br.) Hansg.	200 (0.03)		
Densidade Total	6400	1400	600
Bacilariophyceae			
TAXON	Densidade (ind./L)/ Densidade relativa		
	M	D	B
<i>Achnantes sp.</i>	200 (0.01)	200 (0.01)	200 (0.008)
<i>Amphipleura lindheimeri</i> Grunow	800 (0.05)	1000 (0.08)	800 (0.04)
<i>Coccooneis sp.</i>			400 (0.02)
<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kutzing	200 (0.01)		
<i>Cyclotella sp.</i>		400 (0.03)	400 (0.02)
<i>Cymbella sp.</i>			200 (0.008)
<i>Eunotia sp.</i>	200 (0.01)		
<i>Eunotia valida</i> Hust.			200 (0.008)
<i>Fragilaria sp.</i>	400 (0.02)	600 (0.05)	
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch) Lange-Bertalot			600 (0.03)
<i>Frustulia saxônica</i>	800 (0.05)	200 (0.01)	600 (0.03)
<i>Gomphonema sp.</i>		400 (0.03)	200 (0.008)
<i>Melosira varians</i> Agardh	8800 (0.5)	5200 (0.4)	10400 (0.4)
<i>Neidium sp.</i>	200 (0.01)		
<i>Nitzschia sp.</i>	600 (0.03)	600 (0.05)	200 (0.008)
<i>Pinnularia sp.</i>			400 (0.02)
<i>Sellaphora pupula</i> (Kutzing) Mereschkowsky	1000 (0.06)		400 (0.02)

<i>Surirela guatimalensis</i> Ehrenberg		200 (0.01)	
<i>Surirela robusta</i> var. <i>splendida</i> (E.) Van Heurk	200 (0.01)	400 (0.03)	400 (0.02)
<i>Surirela</i> sp.	200 (0.01)		
<i>Terpsinoe musica</i> Ehrbg			400 (0.02)
Outras diatomáceas penales	2200 (0.13)	2600 (0.2)	7400 (0.3)
Densidade Total	15800	11800	23200
* <i>Melosira varians</i> (nº de células)	24	27	52
Euglenophyta			
TAXON	Densidade (ind./L)/ Densidade relativa		
	M	D	B
<i>Euglena</i> sp.		200 (0.5)	
<i>Lepocinclis</i> sp.		200 (0.5)	
<i>Trachelomonas</i> sp.	200 (1)		
Densidade Total	200	400	-
Cyanophyta			
TAXON	Densidade (ind./L)/ Densidade relativa		
	M	D	B
<i>Joohannesbaptistia</i> sp.		200 (0.06)	
<i>Phormidium</i> sp.			2000 (0.08)
<i>Planktolyngbya</i> sp.		3000 (0.9)	800 (0.03)
<i>Pseudoanabaena</i> sp.			200 (0.008)
Cianobactérias filamentosas	200 (1)		22200 (0.9)
Densidade Total	200	3200	25200
Dinophyta			
TAXON	Densidade (ind./L)/ Densidade relativa		
	M	D	B
<i>Peridinales</i>	400 (1)	200 (1)	
Densidade Total	400	200	
TAXON	DENSIDADE (5 mL)		
	M	D	B
<i>Choricystis</i> sp.		162	
<i>Cyanotetras crucigeniellooides</i> Komáreck		81	
Cianobactérias filamentosas		1455	
Densidade Total		1698	
Densidade Total Final	23000	18698	49000

- M= montante; D= Sítio de Despejo; B= Sítio B; O valor entre parêntese é o valor da densidade relativa em relação à densidade total de espécies.
- Densidade = número de indivíduos encontrados por volume da amostra - ind./L).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 15, pode-se observar que a divisão das Chlorophytas apresentou um declínio significativo na sua densidade, com 6400 indivíduos na montante, 1400 no despejo e 600 no sítio B, sendo assim, este grupo mostrou-se bastante sensível ao descarte do efluente no Rio.

As microalgas mais abundantes foram as cianobactérias filamentosas, as quais apresentaram cerca de 22200 indivíduos no sítio B, estas microalgas se mostraram bem adaptadas às condições físico-químicas do meio, particularmente ao alto teor dos poluentes já descritos.

O maior grupo de microalgas encontradas foi da Classe Bacillariophyceae, as chamadas diatomáceas. Neste caso, *Melosira varians* foi a espécie que apresentou maior densidade dentro deste grupo.

As diatomáceas são utilizadas como indicadoras para decifrar os efeitos em longo prazo, em ambientes perturbados ecologicamente por fatores tais como mudança climática, acidificação da água e eutrofização. Muitos autores têm colocado as diatomáceas como sendo os bioindicadores ideais também em locais poluídos, por serem organismos bastante sensíveis à variações quanto a composição química da água (Stoermer, 19...; Schoeman, 1979; Kobayasi *et al.*, 1989)

A ocorrência dos gêneros e espécies encontrados foi comparada com pranchas do Standard Methods (APHA, 1998), onde as microalgas são classificadas de acordo com a ocorrência dependente da qualidade da água. Com isto, verificou-se que 77,5% dos indivíduos encontrados são diatomáceas consideradas de água poluída (*Cyclotella sp.*, *Fragilaria ulna*, *Melosira varians* e *Nitzschia*) e apenas 22,5% consideradas de água não poluída (*Achnantes sp.*, *Cocconeis sp.*, *Cymbella sp.*, *Pinnularia sp.*, e *Surirela sp.*). Alguns destes gêneros podem ser visualizados no Anexo 4.

Este procedimento é corroborado pela pesquisa realizada no rio Taiwan, considerado um rio bastante poluído por efluentes domésticos, industriais e da agricultura, que permitiu caracterizar a qualidade da água de acordo com o índice genérico utilizando seis gêneros dominantes. Os gêneros considerados de ambientes não poluídos foram *Achnantes*, *Cocconeis* e *Cymbella* e em ambientes poluídos foram *Cyclotella*, *Melosira* e *Nitzschia*. Os valores foram depois correlacionados com os valores obtidos no estudo com macroinvertebrados (Wu, 1999). No Brasil, poucos são os dados disponíveis sobre a comunidade planctônica relativa aos rios e em função da ocorrência ou não de poluição.

Melosira varians (Figura 20) é uma microalga que pode se adaptar a condições tanto de ambientes poluídos como não poluídos. Neste estudo, ela mostrou-se presente nos 3 sítios estudados, com menor densidade no sítio de despejo do efluente. Resultado semelhante foi verificado pela pesquisa realizada no rio Taiwan (Wu, 1999).

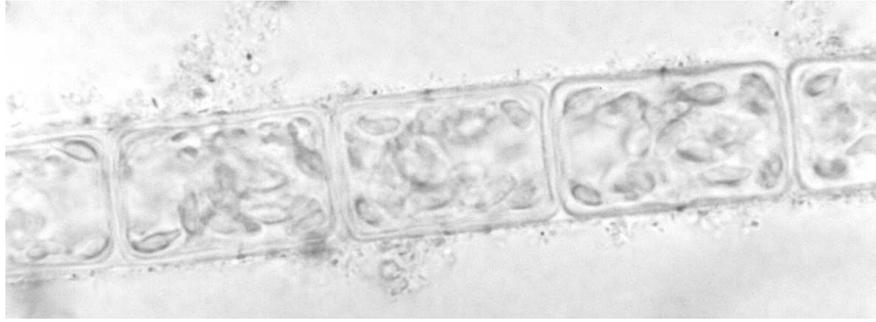


Figura 20: *Melosira varians*

5.7.2. Avaliação da Taxa de Crescimento Algal

Uma vez que a baixa densidade e riqueza de espécies de algas foram observadas no sítio B, o que indicou um possível efeito de inibição de crescimento, verificou-se que é interessante fazer uma avaliação da taxa de crescimento algal.

A Figura 21 mostra a taxa de crescimento algal, com e sem adição de nutrientes, para amostras de água de 4 sítios de amostragem, em experimentos realizados no Laboratório.

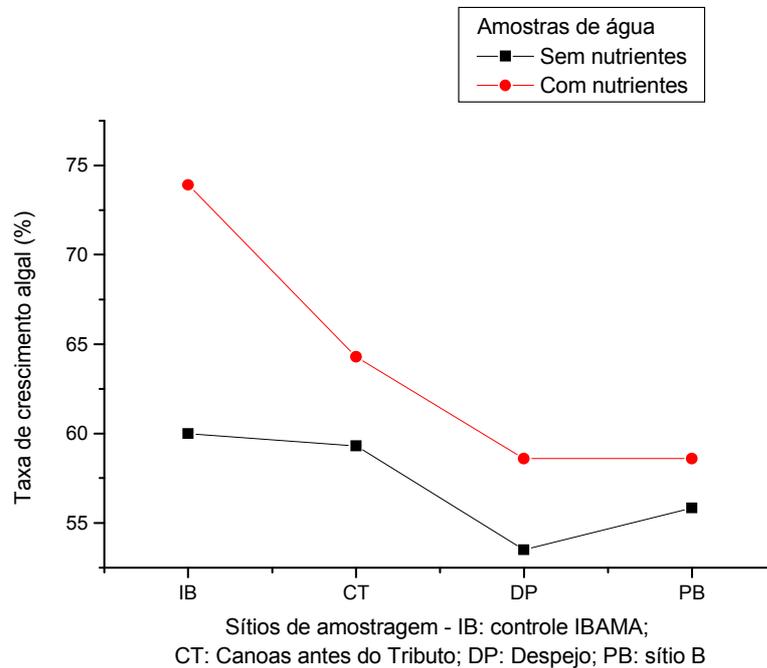


Figura 21. Taxa de crescimento da alga *Scenedesmus subspicatus* em amostras de água, em condições de laboratório.

A Figura 21 mostra as curvas da taxa de crescimento algal (%), sendo que na primeira curva (superior) foram adicionados nutrientes nas amostras de água, enquanto que na segunda curva (curva inferior) não foram adicionados nutrientes. As amostras que contêm nutrientes apresentaram maior taxa de crescimento, em relação às amostras sem nutrientes. Mesmo assim, pode-se observar que as amostras do despejo e sítio B continuaram em ambas as curvas com perfis semelhantes, ou seja, com as menores taxas de crescimento algal em relação ao controle (IBAMA), comportamento também observado para as amostras sem adição de nutrientes. Portanto, a quantidade de nutrientes não foi considerada como um fator limitante ou determinante das diferenças observadas entre os diversos sítios. Desta forma, o efeito tóxico sobre o crescimento fica evidenciado no sítio de despejo (DP) e também no sítio B.

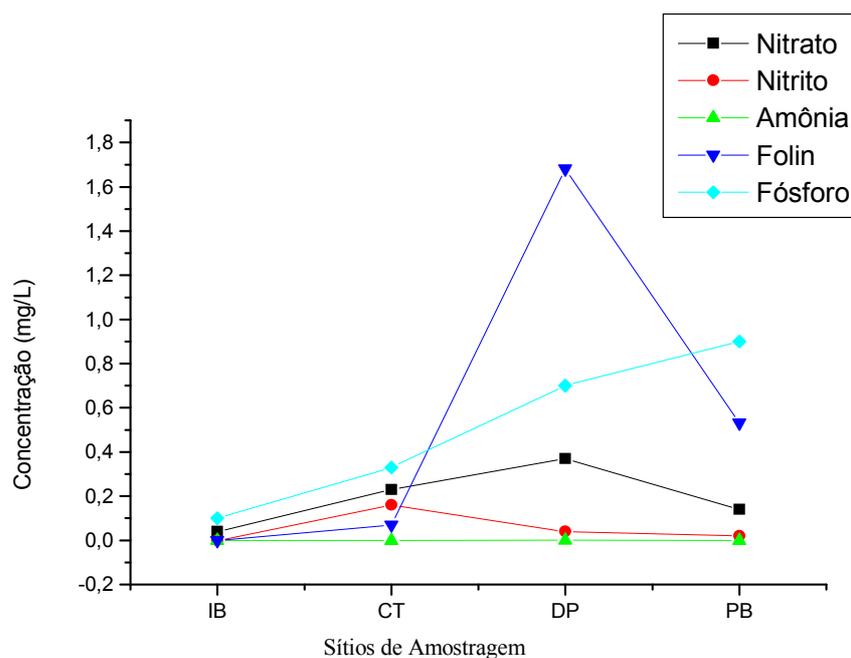


Figura 22. Concentração dos parâmetros físico-químicos nos seguintes sítios de amostragem: IB: controle IBAMA; CT: Canoas antes do Tributário; DP: despejo; PB: Sítio B.

A Figura 22 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos analisados nos mesmos sítios para os quais foram realizados os testes de crescimento da alga. Observa-se que nenhum fator físico-químico correlaciona-se isoladamente com a taxa de crescimento algal, embora a concentração de fenóis totais medidos pelo método Folin apresentou uma correlação, aproximada, negativa ou inversa com esta. Os pontos que apresentaram maior concentração apresentaram também a menor taxa de crescimento, particularmente para as amostras testadas sem a adição de nutrientes. No entanto, em linhas gerais, pode-se dizer que a taxa de crescimento observada é decorrente ou resultante da interação entre os diversos fatores. Em resumo, o ponto de despejo do efluente é o que demonstrou estar sob o maior impacto, evidenciado pelo menor número de indivíduos encontrados, menor diversidade de espécies planctônicas e a menor taxa de crescimento algal para *Scenedesmus subspicatus* (Figura 23).

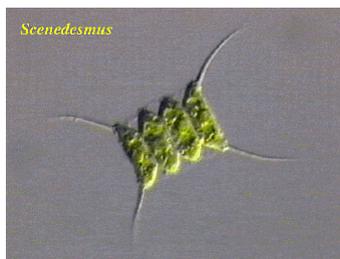


Figura 23: *Scenedesmus subspicatus* (alga).

Várias pesquisas (Léonard *et al.*, 1999; Umamaheswari *et al.*, 2003; Oliver *et al.*, 2003; Graff *et al.*, 2003) indicaram que clorofenóis tais como fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, pentaclorofenol, entre outros, podem inibir o crescimento inicial das algas expostas a uma baixa concentração dessas substâncias. Como já mencionado anteriormente, um dos principais componentes do efluente de papel e celulose são os clorofenóis, que são provenientes da biodegradação da lignina. (Soares, 2001)

Neste sentido, um estudo realizado (Medeiros, 2003) no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica da UFSC, avaliou o potencial da alga *Scenedesmus subspicatus* como bioindicador da toxicidade de efluentes de papel e celulose. Os resultados obtidos demonstraram que o efluente potencializou o crescimento da alga quando presente em concentrações até 25% (v/v), acima deste valor, a taxa de crescimento foi inibida proporcionalmente ao aumento da concentração de efluente.

Outro estudo realizado no mesmo laboratório da UFSC avaliou o efeito tóxico provocado por diferentes lotes da alga *Scenedesmus subspicatus*, cultivados em diferentes concentrações de efluente tratado da indústria Klabin, sobre a reprodução de *Daphnia magna*, que utiliza a alga como alimento. As daphnias que foram alimentadas com as algas que cresceram nos meios com efluente apresentaram menor taxa de natalidade comparando-se com o controle, principalmente as que foram alimentadas com os lotes de alga cultivados meios contendo 70% e 100% de efluente. Foram feitos testes preliminares de toxicidade aguda com as mesmas concentrações do efluente utilizado para a inoculação das algas, sendo que estes não apresentaram efeitos tóxicos agudos (48 horas) para os daphnídeos (neonatos com 16 horas de vida). Os resultados obtidos mostraram que a presença de componentes químicos tóxicos do efluente, bioacumulados pelas algas, potencializou os efeitos de toxicidade crônica sobre a reprodução das daphnias. (Baptista *et al*, 2003b)

Nos estudos realizados por Martins (2004), foram colocadas gaiolas contendo peixes, trazidos da UFSC, no Rio Canoas em dois sítios de amostragem, sítios A (a montante do despejo) e B (a jusante do despejo), durante 60 dias. As análises histológicas das brânquias e fígado dos peixes mostraram alterações significativas tanto no sítio A quanto no sítio B. Também foram constatadas alterações bioquímicas no sangue, particularmente com relação ao nível de enzimas plasmáticas tais como transaminases e fosfatase, bem como alteração dos níveis de colesterol, glicose e triacilgliceróis, além de hemoglobina e do hematócrito.

6. CONCLUSÕES

- ⇒ Em vista de que o efluente final tratado bem como as amostras de água do Rio Canoas analisadas, apresentaram para alguns dos parâmetros físico-químicos (fenóis, sulfeto, fósforo, sódio) valores acima do limite estabelecido pela Resolução 20/86 do CONAMA, conclui-se que o tratamento empregado pela indústria não está sendo suficiente para a redução dos mesmos.
- ⇒ As análises físico-químicas das amostras de água indicaram que o Rio Canoas sofre um impacto considerável em função da emissão de efluentes pela empresa Klabin, inclusive sítios razoavelmente distantes do ponto de despejo.
- ⇒ Ensaaios de toxicidade aguda utilizando como bioindicadores *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* não indicaram toxicidade para as amostras de água avaliadas.
- ⇒ O levantamento da ocorrência de gêneros e espécies de microalgas, nos principais sítios de amostragem, revelou-se como uma eficiente ferramenta de análise, embora ainda preliminar, como bioindicadores, para a avaliação da qualidade de água do Rio Canoas.
- ⇒ *Melosira varians* foi a espécie predominante em todas as amostras de água analisadas, principalmente nos sítios considerados os mais impactados pela ação da atividade industrial, sendo que algumas algas deste gênero são consideradas bioindicadoras de locais impactados em estudos descritos em âmbito internacional.
- ⇒ O experimento de toxicidade aguda avaliado através da taxa de crescimento algal de *Scenedesmus subspicatus*, acompanhou o quadro geral dos parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água, ou seja, as menores taxas de crescimento foram observadas nos sítios mais impactados.
- ⇒ O ponto de despejo do efluente demonstrou estar sob o maior impacto, evidenciado pelo menor número de indivíduos encontrados, menor diversidade de espécies planctônicas e a menor taxa de crescimento algal para *Scenedesmus subspicatus*.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sub-bacia do Rio Canoas é um afloramento do Aquífero Guarani, sendo de grande importância para o município de Correia Pinto, já que o mesmo é fonte de subsistência para a comunidade ribeirinha.

A indústria Klabin que gera cerca de 90% do ICMS arrecadado pelo município, encontra-se justamente a margem do Rio Canoas (Correia Pinto), lançando seus efluentes neste importante ecossistema.

Os efeitos do impacto gerado pela atividade industrial há algum tempo já têm sido percebidos pelos moradores da região, como nos foi relatado durante todo o processo deste estudo. Por exemplo, com o passar dos anos, os pescadores começaram a perceber a ausência de algumas espécies de peixes que habitavam o rio e que atualmente não existem mais, bem como a redução do número de indivíduos das espécies ainda existentes.

A metodologia utilizada neste trabalho mostrou-se uma eficiente ferramenta para o estudo da qualidade das águas. O estudo da comunidade planctônica como bioindicador da qualidade e os ensaios biológicos com diferentes níveis tróficos, mostraram-se bastante elucidativos quando associados com as análises dos parâmetros físico-químicos.

A comunidade planctônica estando alterada pode afetar o equilíbrio de outros organismos através da cadeia alimentar. Alguns estudos preliminares realizados pela nossa equipe, no Rio Canoas, com algumas espécies de peixes da região demonstraram que este equilíbrio trófico está sendo cronicamente prejudicado.

Já está sendo realizado o levantamento da ictiofauna na região, com o propósito de se complementar os estudos sobre o impacto na cadeia trófica, consubstanciando o banco de dados já iniciado.

Existem poucos dados sobre ecossistemas de rios, portanto, a continuidade deste trabalho pode ser considerada de extrema importância no monitoramento da qualidade da água do rio Canoas, devendo expandir os estudos sobre o mesmo, no sentido de incluir o estudo do efeito da sazonalidade, vazão do corpo hídrico e a presença de poluentes nos sedimentos.

Os dados obtidos e os que estão sendo gerados serão compilados em um livro sobre a sub-bacia do Rio Canoas, objetivando contribuir para a conscientização da comunidade sobre a problemática local, visando a preservação deste ecossistema através de seu desenvolvimento sustentável.

Alguns setores públicos têm se mostrado preocupados com a situação do Rio Canoas, sendo que estes estão começando a cobrar uma posição das autoridades competentes, para que estas tomem providências urgentes quanto a fiscalização adequada das atividades industriais da região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, S. M., CRUMBY, W. D., GREELEY, M. S., SHUGART, L. R. AND SAYLOR, C. F. **Responses of fish populations and communities to pulp mill effluents: a holistic assessment.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.* v. 24, p. 347–360, 1992.

ANAGNOSTIDIS, K E KOMÁREK, J. **Modern approach to the classification system of cyanophytes - 3. Oscillatoriales.** *Arch. Hydrobiol. Stuttgart. Suppl. (Algological Studies)* v. 80, n° 1-4, p. 327-472, 1988.

APHA AWWA **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 20th Ed. American Public Health Association, Washington, USA, 1998.

ARAMBASIC, M. B.; BJELIC, S.; SUBAKOV, G. **Acute Toxicity of Heavy Metals (Cooper, Lead, Zinc), Phenol and Sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna*.** *Comparative Investigations and the Practical Applications*, v. 29, n°2, p. 497-503, Great Britain, 1995.

ATIENZAR, F. A.; CONRADI, M.; EVENDEN, A. J.; JHA, A. N.; DEPLEDGE, M. H. **Qualitative Assessment of Genotoxicity Using Random Amplified Polymorphic DNA: Comparison of Genomic Template Stability With Key Fitness Parameters in *Daphnia magna* Exposed to Benzo[a]Pyrene.** *Environ.Toxicol. Chem.*, v. 18, n° 10, p. 2275-2282, 1999.

BAILEY, H. C.; KRASSOL, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, A M.; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A. **Whole effluent toxicity of sewage treatment plants in the Hawkesbury-Nepean watershed, New South Wales, Austrália, to *Ceriodaphnia dubia* and *Selenastrum capricornutum*.** *Environmental Toxicology Chemistry*. v. 19, p. 72-81, 2000.

BAPTISTA, I. E.; MATIAS, W. G.; SOARES, C. H. L., LOPES, E. B. **Avaliação da Toxicidade Aguda de Efluentes de uma Indústria Têxtil Utilizando *Daphnia magna*, *Poecilia reticulata* e *Vibrio fischeri* como Bioindicadores.** *VI Encontro de Ecotoxicologia: "Ecologia e Desenvolvimento Sustentável: Perspectivas para o Século XXI" e 3ª Reunião da SETAC Latino Americana - 3 a 6 de Setembro; São Carlos, SP.* Caderno de Resumos, p.112, 2000.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L. **Avaliação de Toxicidade de Efluentes de Indústria de Papel e Celulose e Compostos Fenólicos Utilizando-se *Artemia salina*. IV Semana da Pesquisa, 27 a 30 de Novembro.** UFSC; Caderno de Resumos. Florianópolis, p. 106, 1996.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L. **Avaliação do efeito de efluentes de indústrias de papel e celulose sobre a reprodução de *Daphnia magna*. VI Congresso SETAC Latinoamérica, 20-23 de outubro.** Buenos Aires; Caderno de Resumos. Florianópolis, p. 53, 2003.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L. **Avaliação do efeito de algas *Scenedesmus subspicatus* cultivadas em diferentes concentrações de efluentes de papel e celulose sobre a reprodução de *Daphnia magna*. VI Congresso SETAC Latinoamérica, 20-23 de outubro.** Buenos Aires; Caderno de Resumos. Florianópolis, p. 54, 2003.

BORTON, D. L., STREBLOW, W. R., VAN VELD, P. T., HALL, J. AND BOUSQUET, T. **Comparison of bioindicators to reproduction during fathead minnow (*Pimephales promelas*) life-cycle tests with kraft mill effluents.** *Conference Preprints of the 3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*, p. 277–286, 1997.

BRETON, R. L.; TEED, R. S.; MOORE D. R. J. **An Ecological Risk Assessment of Phenol in the Aquatic Environment.** *Human and Ecological Risk Assessment* v. 9, p. 549-568, 2003.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Água: Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia similis* Claus, 1976 (Cladocera, Crustácea).** Norma CETESB L5.018: São Paulo, 28p., 1986.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Treinamento Prático especializado: Testes de toxicidade com organismos aquáticos de águas continentais.** São Paulo, 1988

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Levantamentos Técnicos.** São Paulo, 2001.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos.** São Paulo, 1992.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. 1ª Edição. *Coordenação: Edmundo Garcia Agudo (et al)*, São Paulo. 150 p., 1987.

CHERUBIN, M. **Introdução ao processo de extração de celulose e fabricação de papel**. São Paulo: ABTCP, 21 p. 1999.

CHOI, K.; ZONG, M.; MEIER, P. G. **Application of a Fish DNA Damage Assay as a Biological Toxicity Screening Tool For Metal Plating Wastewater**. *Environ.Toxicol. Chem.* v. 19, n°1, p. 242-247, 2000.

CLARE, J. **Aquarist's Guide**. 2000. Disponível em: <<http://homepage.tinet.ie/~axolotl/>>. Acesso em: 17 jan. 2004.

CONAMA - Resolução 020/86 (1986) *Diário Oficial da União* - Seção I: 1134-1135. 30 de julho de 1986.

DELLAGIUSTINA, A. **Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais do rio Itajaí-Áçu**. Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Florianópolis, dezembro, 2000.

DEMIRBAS, G., GÖKÇAY, C.F. and DILEK, F.B. **Treatment of organic chlorine in pulping effluents by activated sludge**. *Water Sci. Technol.* v. 40, p. 275–279, 1999.

DESIKACHARY, T.V. **Cyanophyta**. **Bombay**, Council of Agricultural Research, 686p., 1959.

DIN - Deutsches Institut für Normung. **Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Fishen über Verdünnungsstufen**. Norma DIN 38412 Teil 31. Berlin: DIN (L31), 1989.

DUBE, M.G. and CULP, J.M. **Growth responses of periphyton and chironomids exposed to biologically treated kraft pulp mill effluent**. *Water Sci. Technol.* v. 35, p. 339–345, 1997.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2º ed., Ed. Interciência, 1998.

FORSTER, K. V. **Amazonische desmidieen**. Amazoniana. Pt. 1. Areal Santarém. Kiel, v. 2, n° 1-2, p. 5-116, 1969.

FRELLO, C. P. **Avaliação da Toxicidade Aguda do Agrotóxico Carbofuran utilizando Reativos Biológicos: *Poecilia reticulata* e *Daphnia magna***. Dissertação apresentada à UFSC para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. Setembro. Florianópolis, 1998.

Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes. Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 1999.

GAGNON, M. M. DODSON, J. J. AND HODSON, P. V. **Ability of BKME (bleached kraft mill effluent) exposed white suckers (*Catostomus commersoni*) to synthesize steroid hormones**. *Comp. Biochem. Physiol.* v. 107, p. 265–273, 1994.

GAGNON, M. M., BUSSIERES, D., DODSON, J. J. AND HODSON, P. V. **White sucker (*Catostomus commersoni*) growth and sexual maturation in pulp mill-contaminated and reference rivers**. *Environ. Toxicol. Chem.* v. 14, p. 317–327, 1995.

GELBER, R.D.; LAVIN, P.T.; METHA, C.R.; SCHOENFELD, D. A. Statistical analysis. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1985.

GOVERNO FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis. Disponível em: <<http://www.sc.gov.br/municipios/frametsetmunicipios.htm>> Acesso em: 30 maio 2003.

GRAFF L.; ISNARD P.; CELLIER P.; BASTIDE J.; CAMBON J. P.; NARBONNE J. F.; BUDZINSKI H.; VASSEUR P. **Toxicity of chemicals to microalgae in river and in Standard Waters**. *Environmental Toxicology and Chemistry* v. 22, n° 6, p. 1368-1379, 2003.

HERKIMER, M.; KINNEAR, D.; KRAUTH, P.; LOADER, K.; OKEY, R.; RAWLINGS, L.; REYNOLDS, F. (1998) **Biomonitoring**. *Water. Environ. Res.*, v. 70, n° 4, p. 954-959.

JANZ, D. M. MCMASTER, M. E. MUNKITTRICK, K. R. AND VAN DER KRAAK, G., **Elevated ovarian follicular apoptosis and heat shock protein-70 expression in white**

sucker exposed to bleached kraft pulp mill effluent. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* v. 147, p. 391–398, 1997.

JIMENEZ, B.D.; STEGEMAN, J.J. Detoxication enzymes as indicators of environmental stress on fish. **American Fisheries Society Symposium**, v.8, p.67-79, 1990.

KARELS A E.; NIEMI A . **Fish community responses to pulp and paper mill effluents at the southern Lake Saimaa, Finland.** *Environmental Pollution* v.116, p. 309-317, 2002.

KOBAYASI H.; MAYAMA S. **Evaluation of River Water Quality by Diatoms.** *The Korean Journal of Phycology* v. 4 n° 2, p. 121-133. 1989.

KOMÁREK, J. & FOTT, B. **Chlorophyceae - Chlorococcales.** In: HUBER-PESTALOZZI, G. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. (Die Binnengewasser, v. 16) Pt. 7, 1044p., 1983.

LAUDARES-SILVA, R. **Aspectos limnológicos, variabilidade espacial e temporal na estrutura da comunidade fitoplanctônica da Lagoa do Peri, SC, Br.** Tese de doutorado apresentada a Universidade de São Carlos - UFSCar, 216 p., 1999.

LEÃO, F.C. **Estrutura reprodutiva e organizacional do setor de papel e celulose do Estado de Santa Catarina.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Economia da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 124 p. 2001.

LEONARD, D.; LINDLEY N. D. **Growth of *Ralstonia eutropha* on inhibitory concentrations of phenol: diminished growth can be attributed to hydrophobic perturbation of phenol hydroxylase activity.** *Enzyme and Microbial Technology* v. 25, p. 271-277, 1999.

MALTBY, L.; CLAYTON, S. A.; YU, H.; McLOGHLIN, N.; WOOD, R. M.; YIN, D. **Using Single-Species Toxicity Identification Evaluations to Investigate Effluent Impacts.** *Annual Review . Environ.Toxicol. Chem.* v. 19 n° 1, p. 14-24, 2000.

MARTINS, L. H. B. **Utilização do impacto ambiental causado pelo efluente da indústria de polpa e celulose tipo kraft, *in situ*, utilizando o bioindicador *Oreochromis niloticus*.** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MCMASTER, M. E., MUNKITTRICK, K. R., VAN DER KRAAK, G. J., FLETT, P. A. AND SERVOS, M. R. **Detection of steroid hormone disruptions associated with pulp mill effluent using artificial exposure of goldfish.** In: SERVOS, M. R, MUNKITTRICK, K. R., CAREY J. H., and VAN DER KRAAK, G. J., Editors, *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Fate and Effects of Bleached Kraft Mill Effluents*, St. Lucie, Delray Beach, p. 425–437, 1996a.

MEDEIROS, S. M. **Padronização do ensaio de toxicidade aguda para efluente de indústria de papel e celulose utilizando a alga *Scenedesmus subspicatus* como bioindicador.** Monografia para conclusão de curso apresentada a Universidade de Rio Grande, 40p., 2003.

MOORE, D. R. J.; WARREN-HICKS, W.; PARKHURST, B. R.; TEED, R. S.; BAIRD, R. B.; BERGER, B.B.; DENTON, D. L.; PLETL, J. J. **Intra- and Intertreatment Variability in Reference Toxicant Tests: Implications for Whole Effluent Toxicity Testing Programs.** *Environ. Toxicol. Chem.* v.19, n° 1, p. 105-112, 2000.

MUNKITTRICK, K. R., MCMASTER, M. E., PORTT, C. B., VAN DER KRAAK, G. J., SMITH, I. R. AND DIXON, D. G., **Changes in maturity, plasma sex steroid levels, hepatic mixed function oxygenase activity, and the presence of external lesions in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*) exposed to bleached kraft mill effluent.** *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* v. 49 p. 1560–1569, 1992a.

MUNKITTRICK, K. R., MCMASTER, M. E., PORTT, C. B., VAN DER KRAAK, G. J. **Reproductive dysfunction and MFO activity in three species of fish exposed to bleached kraft mill effluent at Jackfish Bay, Lake Superior.** *Water Pollut. Res. J. Can.* v. 27. p. 439–446, 1992b.

MUNKITTRICK, K. R., MCMASTER, M. E., PORTT, C. B., VAN DER KRAAK, G. J. **Response of hepatic MFO activity and plasma sex steroids to secondary treatment of bleached kraft pulp mill effluent and mill shutdown.** *Environ. Toxicol. Chem.* v. 11. p. 1427–1439, 1992c.

MURTY, A.S. **Toxicity of pesticides to fish.** Boca Raton: CRC Press, 1986. v.1.

NETO, G. C. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênia.** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

OLIVER, S.; SCRAGG A. H.; MORRISON J. **The effect of chlorophenols on the growth of Chlorella VT-1.** *Enzyme and Microbial Technology* v. 32, p. 837-842, 2003.

PATRICK, R. & REIMER, C.W. **The diatoms of the United States exclusive Alaska and Hawaii.** Philadelphia, Academy of Natural Science. (Monographs, 13) v. 1, 668p., 1996.

PELCZAR JR.,M. J.; Chan, E. C. S.; Krieg, N. R. **Microbiologia : Conceitos e Aplicações.** Makron Books do Brasil Editora Ltda., São Paulo. 2.ed. v. 2.5, p. 17, 1996.

PETERSEN, G. I. & PREBEN, K. **Bioaccumulation of Lipophilic Substances in Fish Early Life Stages.** *Environ. Toxicol. Chem.* v. 17, n°7, p. 1385-1395, 1998.

POHL, H. R., HICKS, H. E., JONES, D. E., HANSEN, H. AND ROSA, C. T. de. **Public Health Perspectives on Dioxin Risks: Two Decades of Evaluations.** *Human and Ecological Risk Assessment.* v. 8, n° 2, p. 233-250, 2002.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology.** New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1985.

RICKLEFS, R. E. **A Economia da Natureza.** 5° ed., Ed. Guanabara, 2003.

ROTTA, D. N. H. **Uma análise das perspectivas de desintegração vertical da produção florestal de uma empresa de papel e celulose: O caso da Klabin.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Economia da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 154 p. 2000.

ROUND, F. E. **Biologia das Algas.** 2° ed., Ed. Guanabara, 1973.

RUBY, E. G.; LEE, K. **The Vibrio fischeri-Euprymna scolopes Light Organ Association: Current Ecological Paradigms.** *Applied and Environ. Microbiol.*, v. 64, n° 3, p. 805-812, 1998.

SAFE, S. H. **Environmental and dietary estrogens and human health: is there a problem?** *Environmental Health Perspectives.* v. 103, n° 4, p. 346-351, 1995.

SAUNAMAKI, R. **Activated sludge plants in Finland.** Water Sci. Technol. v. 35, p. 235-242, 1997.

SCHAEFER *et al.* **Quorum Sensing in *Vibrio fischeri*: Probing Autoinducer-LuxR Interactions with Autoinducer Analogs.** *Journal of Bacteriology*, v. 178, p. 2897-2901, 1996.

SCHAFFER, A. **Fundamentos de Ecologia e Biogeografia das águas continentais.** Ed. da universidade: Porto Alegre, 1984.

SCHOEMAN F.R. **Diatoms as indicators of water quality in the upper hennops river.** *Limnological Societty of Southern Africa* v. 5 n° 2, p. 73-78, 1979.

SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente) **“Manual de Testes para a Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos”** Editado pelo Ministério do Interior- Coord. Marília Marreco Cerqueira 1ª ed. , Brasília, DF, 1988.

SOARES, C H L , “ **Papel e celulose: Biotecnologia e Meio Ambiente**” , Edições SeloVerde, Florianópolis, SC, no prelo, 2004.

SOARES, C. H. L. **Estudos mecanísticos da degradação de indústria de papel e celulose por fungos basidiomicetos degradadores de madeira.** Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 122 p. 1998.

SOARES, C.H.L.; DURÁN, N. **Biodegradation of chlorolignin and lignin-like compounds contained into E1-pulp bleaching effluent by fungal treatment.** *Applied Biochemistry and Biotechnology* v. 95, p. 135-149, 2001.

SPACIE, A.; HAMELINK, J.L. Bioaccumulation. In: RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology.** New York: Hemisphere Publishing Corporation, p.495-525, 1985.

SPONZA, D.T. **Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 54, p. 74-86, 2003.

SREEKRISHNAN, M. A. M. **Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents: a review.** *Advances in Environmental Research.* v. 5, p. 175-196, 2001.

STEGEMAN, J.J.; BROUWER, M.; DI GIULIO, R.T.; FORLIN, L.; FOWLER, B.A.; SANDERS, B.M.; VAN VELD, P.A. **Molecular responses to environmental contamination: enzyme and protein systems as indicators of chemical exposure and effects.** In: HUGGETT, R.J.; KIMERLE, R.A.; MEHRLE, J.; BERGMAN, H.L. (Ed.). *Biomarkers: biochemical, physiological and histological markers of anthropogenic stress.* Boulder: Lewis Publishers, 1992. 235p.

STEVENS *et al.* **Quorum Sensing in *Vibrio fischeri*: Essential Elements for Activation of the Luminescence Genes.** *Journal of Bacteriology*, v. 179, p. 557-562, 1997

STOERMER, E. F.; SMOL, J. P. **The diatoms: applications for the environmental and Earth Sciences, 1998.**

TENENBAUM, D. R. **O fitoplâncton numa região tropical costeira impactada pelo efluente de uma fábrica de celulose (Espírito Santo, Brasil).** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

THOMPSON G.; SWAIN J.; KAY M.; FORSTER C.F. **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review.** *Bioresource Technology* v. 77, 275-286, 2001.

THOREN, P.O., WASENIUS, C. O., SOINTIO, J. **Environmental development with increased production.** In: Use of tertiary treatment (DAF) in the latest stage of the wastewater treatment system at Braviken paper mill, Sweden, proceedings of the 1997 Environmental Conference, v. 1, p. 327-330, 1997.

TORGAN, L. C. **Estrutura e dinâmica da comunidade fitoplanctônica na Laguna dos Patos, RS, Br, em um ciclo anual.** Tese de doutorado apresentada a Universidade de São Carlos - UFSCar, 284 p., 1997.

UMAMAHESWARI, A; VENKATESWARLU K. **Effect of three nitrophenol on carbon metabolism in *Nostoc muscorum* and *Chlorella vulgaris*.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 55, p. 184-186, 2003.

USEPA. *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms.* 4.ed. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1991.

VAN DEN HEUVEL M. R.; ELLIS R. J.; TREMBLAY L. A.; STUTHRIDGE T.R.

Exposure of Reproductively Maturing Rainbow Trout to a New Zealand Pulp and Paper Mill Effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 51, p. 65-75, 2002.

VILLEGAS-NAVARRO, A.; GONZÁLEZ, M. C. R.; LÓPEZ, E. R.; AGULAR, R. D.; MARÇAL, W. S. **Evaluation of *Daphnia magna* as na Indicator of Toxicity and Treatment Efficacy of textile Wastewaters.** *Environmental International*, v. 25, n°5, p. 619-624, 1999.

WERNER, I.; DEANOVIC, L. A.; CONNOR, V.; VLAMING, V.; BAYLEY, H. C.; HINTON, D. E. **Insecticide-caused toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera) in the Sacramento-San Joaquin River Delta, California, USA.** *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 19, n° 1, p. 215-227, 2000.

WU, J.T. **A generic index of diatom assemblages as bioindicator of pollution in the Keelung River of Taiwan.** *Hydrobiologia* v. 397, p. 79-87, 1999.

ZAGATTO, P. A. **Ecotoxicologia Aquática.** In: *VII Congresso Brasileiro de Limnologia.* Apostila do Minicurso de ecotoxicologia aquática. UFSC, 19 a 22 de julho. Florianópolis, 1999.

ANEXO 1
CULTIVO DE *Scenedesmus subspicatus*

Soluções do MEIO CHU

Solução estoque	Substância	Peso	Água
I	NaNO ₃	25 g	1000 ml
II	CaCl ₂ .2H ₂ O	2,5 g	1000 ml
III	MgSO ₄ .7H ₂ O	7,5 g	1000 ml
IV	K ₂ HPO ₄	7,5 g	1000 ml
V	KH ₂ PO ₄	17,5 g	1000 ml
VI	NaCl	2,5 g	1000 ml
VII	Triples KOH	31 g	1000 ml
VIII	FeSO ₄ .2H ₂ O	2,49 g	500 ml*
IX	H ₃ BO ₃	5,71 g	500 ml
X	ZnSO ₄ .7H ₂ O MnCl ₂ .4H ₂ O MoO ₃ CuSO ₄ .5H ₂ O Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	8,82 g 1,44 g 0,71 g 1,57 g 0,49 g	1000 ml

Obs.:* Acidificar a solução VIII com 1 ml de HCl 1 N

As soluções preparadas (soluções-estoque) foram mantidas em refrigerador a 4⁰C.

Para o meio de cultivo CHU, adicionou-se 10 ml/l das soluções I a VI, e 1 ml das soluções VII a X, uma a uma, no próprio frasco do fermentador, misturando-as bem.

Depois se fechou o frasco, com papel pardo e fita adesiva (os tubos de borracha de silicone devem ser fechados com pinça, embrulhados em papel pardo). Um tubo de plástico com rosca (especial para autoclave) utilizado posteriormente para guardar inóculo foi rosqueado levemente e embrulhado em papel pardo. Depois se levou todos os acessórios e o meio de cultivo para serem autoclavados durante 20 minutos a uma temperatura de 120⁰C.

Depois do meio de cultivo esfriar, adicionou-se o inóculo ao fermentador (Figura 24), utilizando-se técnicas assépticas (deve-se manusear o inóculo sempre perto de uma chama).

Após a inoculação, o fermentador foi conectado ao suprimento de ar (Filtro de ar coalescente Schrader Bellows-Parker), incubando a uma temperatura de $24 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, com iluminação constante de aproximadamente 2000 lux.

Obs.: O meio de cultivo deve manter as culturas estoque e culturas em fase exponencial de crescimento das algas, que servem de alimento diário para *Daphnia magna*.

MEIO DE CULTIVO DE *Daphnia magna*

Meio Básico

Solução	Substância	Composição	Quantidade p/ 20l
A	Ca Cl ₂	73,52 g Ca Cl ₂ .2H ₂ O	80 ml
B	MgSO ₄	123,3 g MgSO ₄ .7H ₂ O	20 ml
C	KCl	5,8 g KCl	20 ml
D *	NaHCO ₃	64,8 g NaHCO ₃	20 ml

Obs: Todas as substâncias foram dissolvidas em 1 litro de água destilada

Solução D* : necessário efetuar filtração estéril.

Meio M4 (M4 - Medium)

Solução	Composição	Quantidade p/ 20l
Solução Catiônica	3065 mg MnCl ₂ .4H ₂ O 3060 mg liCl 710 mg RbCl 1520 mg SrCl ₂ .6H ₂ O 167,5 mg CuCl ₂ .2H ₂ O 130 mg ZnCl ₂ 100 mg CoCl ₂ .6H ₂ O	2 ml
Solução Aniônica	548 mg NaNO ₃ 5719 mg H ₃ BO ₃ 32 mg NaBr 126 mg Na ₂ Mo O ₄ .2H ₂ O 6,5 mg KI 4,38 mg Na Se ₂ O ₃ 1,15 mg NH ₄ VO ₃	10 ml
Solução de Silicato*	21,465 mg - Na ₂ SiO ₃	4 ml

Solução de Fe/EDTA	500 mg Na ₂ EDTA.2H ₂ O 199,1 mg FeSO ₄ .7H ₂ O	100 ml
Solução de Fosfato	286 mg KH ₂ PO ₄ 386 mg K ₂ HPO ₄	10 ml
Solução Vitamínica	750 mg Hidroclorato de Tiamina 10 mg Cianocabalina 7,5 mg Biotina	2 ml

Obs.: - Todas as soluções foram feitas com água bidestilada.

- A solução de silicato foi deixada em agitação até o clareamento da solução, e em seguida efetuou-se filtração estéril.

- As soluções de Fe/EDTA foram preparadas separadamente (cada uma com 500 ml de água bidestilada), depois de misturadas levou-se para autoclave a 121⁰C/15 minutos.

- A solução vitamínica foi completada com 1 litro de água bidestilada, sendo estocada em pequenas quantidades, em recipientes fechados (tubos de ensaio lacrados com filme plástico), no freezer.

Após misturar as soluções (uma a uma e na ordem acima) do Meio básico mais as do Meio M4, completou-se para 20 litros com água deionizada, destilada ou bidestilada. Deixando aerar durante 24 horas antes da utilização.

Obs.: O pH deve ser corrigido com soluções de NaOH e HCl 1N.

ÁGUA DE DILUIÇÃO PARA OS TESTES COM *Daphnia magna*

Foram utilizadas apenas as soluções do Meio Básica completando para 20 litros de água deionizada ou destilada ou bidestilada, e deixando aerar até a saturação do oxigênio.

ANEXO 2

DADOS METEOROLÓGICOS

ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
2003	14	10,8	10,6	3,4	0	5,3	-4,3	-1,7	-1,6	8,6	5,9	5,5	
DAT A	6/jan	18/fev	22/mar	13/abr	26/mai	21/jun	12/jul	26/ago	11/set	11/out	3/nov	10/dez	
TEMPERATURA MÉDIA °C:													
ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA ANUAL
2003	21,1	21,9	19,7	16,4	12,7	13,9	12,5	10,4	14,3	16,3	17,7	18,4	16,3
UMIDADE RELATIVA MÉDIA DO AR (%):													
ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
2003	73,99	77,83	77,69	77,91	77,42	86,21	83,56	70,71	74,22	76,81	70,79	77,4	
PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA (mm):													
ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	
2003	115.30	138.20	86.50	120.10	46.40	114.20	68.90	29.50	48.40	118.90	94.40	226.40	

ANEXO 3

TABELA GERAL DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

LOCAL DE COLETA (KLABIN - Rio Canoas) Correia Pinto/SC	DATA DE COLETA	FENOL AAP (mg/L)	FENOL FOLIN (mg/L)	SULFETO (mg/L)	FÓSFORO (mg/L)	ÓLEOS E GRAXAS (ppm)	NITRITO (µM)	NITRATO (mg/L)	AMÔNIA (mg/L)	CONDUTI- VIDADE (µS/cm)	pH
PONTO C	01/03/03	0.33	0.38	0.04	0.4		0.02	0.38		0.040	6.4
PONTO C	17/05	0.10	0.13	0.02	0.66	10,3	0.19	0.23	0,03	0,057	5.5
B (20/01)	20/01	0.32	0.34	0.07	0.1		0.10	0.99		0.059	6.4
B (03/03)	03/03	0.33	0.57	0.07	0.3		0.16	0.99		0.052	6.0
B (08/04)	08/04	0.45	0.49	0.11	0.8		0.06	1.01		0.053	7.0
B (17/05 - com espuma)	17/05	0.12	0.59	0.38	2,16	148,1	0.13	0.31	0,02	0,090	6.6
B (03/10)	03/10	0.40	0.28	0.07	0.6		0.13	0.50	0,006	0,049	6.8
RIO DAS POMBAS	08/04	0.38	0.36	0.13	0.9		0.16	0.58		0.052	7.0
RIO DAS POMBAS	16/05	0.31	0.52	-	0.5	20,6	0.10	0.34	0,01	0,061	5.3
RIO DAS POMBAS	03/10	0.35	0.13	0.32	0.6		0.13	1.02	0,006	0,076	7.1
150M ABAIXO DA PONTE	16/05	0.10	0.41	0.07	1,16	41,7	0.16	0.17	0,03	0,073	4.9
PONTE CANOAS	20/01	0.45	1.03	0.05	0.1		0.24	0.17		0.107	5.5
B PONTE CANOAS	08/04	0.46	0.51	0.11	1.2		0.19	0.25		0.054	7.2
PONTE /ESTRADA	16/05	0.10	0.43	-	1.0	50,7	0.19	0.13	0,0006	0,073	6.2
PONTE/ESTRADA	03/10	0.41	0.27		0.6		0.15	0.41	0,0006	0,053	6.7
PONTE/MATA	16/05	0.10	0.29	0.04	0.33	17,2	0.13	0.16	0,03	0,069	6.5
PONTE/MATA	03/10	0.44	0.28		0.7		0.15	0.38	0,01	0,050	6.8
600M ACIMA DA PONTE	16/05	0.33	0.48	0.06	0.16	23,5	0.12	0.42	0,006	0,073	6.0
1KM ACIMA DA PONTE	16/05	0.35	0.37	0.10	0.16	90,0	0.12	0.10	0,03	0,075	6.4
1 KM ACIMA DA PONTE	03/10	0.41	0.35	0.26	1,21		0.17	0.40	0,006	0,054	6.9
PONTO DE ESGOTO KLABIN	16/05	0.50	2.41	0.69	1,33	48,1	0.21	0.45	0,02	0,143	5.3
PONTO DE ESGOTO KLABIN	03/10	0.55	0.67	0.23	1,21		0.21	0.80	0,02	0,071	6.5
DESPEJO KLABIN (fábrica parada)	20/01	0.35	0.17	0.08	0.1		0.22	0.74		0.052	5.7
DESPEJO KLABIN (fábrica funcionando)	16/05	0.45	3.42	1.45	1,66	58,5	0.45	0.57	0,04	0,322-0,358-0,410	5.5
DESPEJO (1,5M profundidade)	16/05	0.59	4.01	-	0.33	48,1	0.86	0.65	0,04	0.272	6.4
DESPEJO	03/10	0.60	1.88		1.7		0.40	1.01	0,02	0.240	6.3
MONTANTE (300M)	16/05	0.36	0.13	0.05	1,5	27,4	0.13	0.15	0,02	0,044	6.8
PONTO A (antigo)	20/01	0.31	0.24	0.04	0.2		0.09	0.79		0.049	6.8
CANOAS ANTES DO TRIB.	17/05	0.50	0.07	0.03	0.33	51,1	0.16	0.23	0,02	0,060	5.8
TRIBUTO (desembocadura)	17/05	0.36	0.06	0.12	0.09	23,7	0.10	0.42	0,01	0,044	4.3
IBAMA	21/03/04	ND	0.13	0.05	0.1		ND	0.04	0,01	0,042	6.9
NASCENTE	10/12	ND	0.37	ND	0.4		ND	0.24	0,006	0,016	6.4
CAPTAÇÃO DA CASAN	08/04	0.39	0.28	0.16	0.8		0.02	1.23		0.043	6.9
CASAN	03/03	ND	0.14	0.01	0.1	-	-	-	-	0.099	7.2
EFLUENTE TRATADO	26/09	2.72	4.35		1.36		2.92	2.22		0.968	6.8
EFLUENTE NÃO TRATADO	26/09	11.54	10.20		1.81		4.58	9.13		1.225	8.1
LOCAL DE COLETA (fábrica Cor e Papel – Rio Trib.)	DATA DE COLETA	FENOL AAP (mg/L)	FENOL FOLIN (mg/L)	SULFETO (mg/L)	FÓSFORO (mg/L)	ÓLEOS E GRAXAS (ppm)	NITRITO	NITRATO	AMÔNIA (mg/L)	CONDUTI- VIDADE	pH
RIO TRIBUTO (ANTES)	08/04	0.36	0.002	0.18	0.8		0	0.47		0.032	7.0
RIO TRIBUTO (DESPEJO)	08/04	0.35	0.21	0.20	0.6		0.04	0.95		0.033	6.8
RIO TRIBUTO (APÓS)	08/04	0.33	0.19	0.30	0.9		0.12	1.27		0.039	7.0

ND = abaixo do limite de detecção do método

ANEXO 4

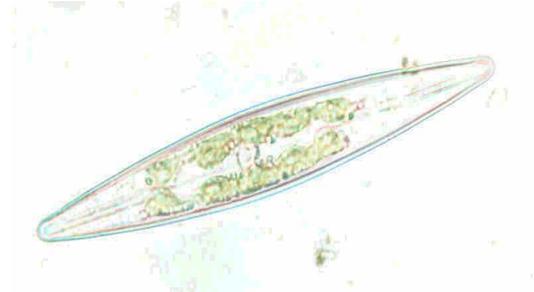
FIGURA DAS MICROALGAS



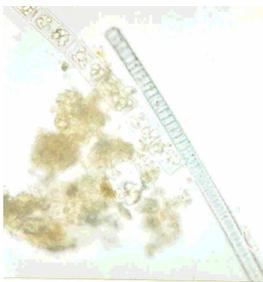
Pinularia viridis
(x400)



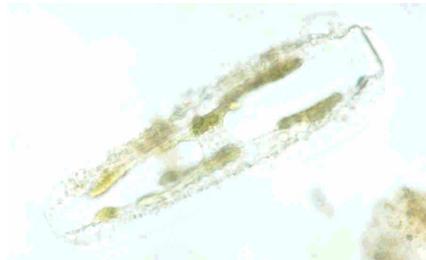
Desmidium sp.
(x400)



Amphipleura lindheimeri
(x400)



Oscillatoria sp.
(x400)



Surirela sp.
(x400)



Pleurotaenium sp.
(x200)



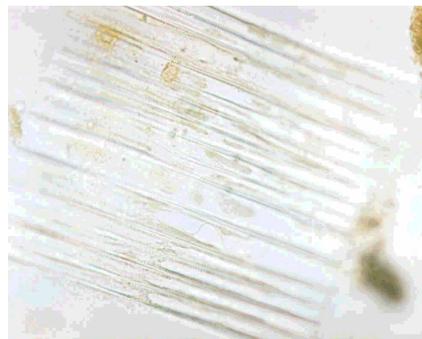
Closterium sp.
(x400)



Aulacoseira sp.
(x400)

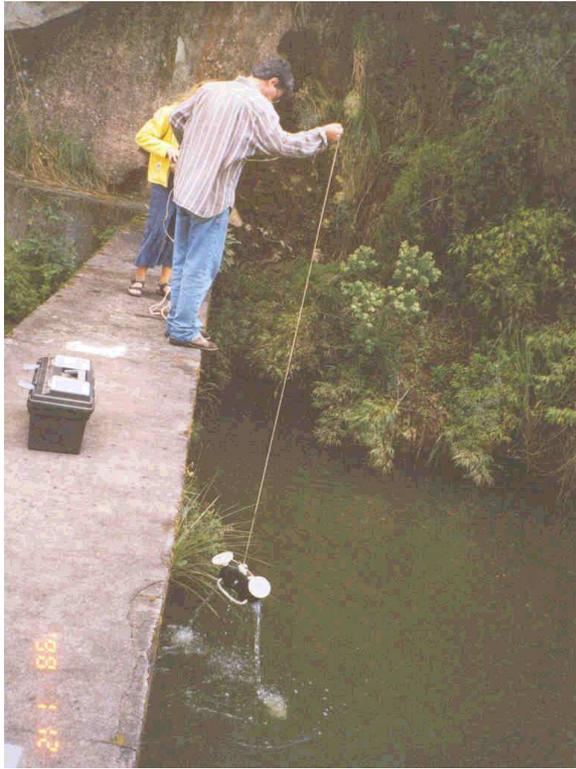


Closterium sp.
(x200)



Fragillaria sp.
(x400)

ANEXO 5
FIGURAS DOS SÍTIOS DE ESTUDO



IBAMA (SÍTIO CONTROLE)



SÍTIO C



SÍTIO B