

INVESTIGAÇÃO DA POLUIÇÃO POR METAIS TÓXICOS NO CÓRREGO DO CINTRA

IVALDE BELLUTA¹; JOSÉ CARLOS COELHO²; RAMON FELIPE BICUDO SILVA³; LÍDIA RAQUEL DE CARVALHO⁴; ASSUNTA MARIA MARQUES DA SILVA⁵ E JOSÉ PEDRO SERRA VALENTE⁶

¹Doutor em Agronomia, Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, Botucatu SP, ibelluta@ibb.unesp.br

²Agrônomo, Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, Botucatu SP, jccoelho@fca.unesp.br

³Doutorando em Agronomia, UNICAMP, Campinas SP, ramonbicudo@gmail.com.br

⁴Matemática, Profa Dra – Instituto de Biociências IBB – UNESP, Botucatu SP, lidiarc@ibb.unesp.br

⁵Química, Profa Dra, Instituto de Biociências IBB – UNESP, Botucatu SP, ammsilva@ibb.unesp.br

⁶Químico, Prof. Dr, Instituto de Biociências IBB – UNESP, Botucatu SP, jpedro@ibb.unesp.br

1 RESUMO

O córrego do Cintra é o principal receptor do efluente tratado do esgoto sanitário, hospitalar e laboratórios de pesquisa oriundos do Câmpus da UNESP de Botucatu SP, Rubião Júnior, e apresenta indícios de contaminação difusa por metais ao longo do seu percurso. As análises de metais mais tóxicos (Pb, Cu, Fe, Ni e Zn) foram analisados pelo espectrômetro de absorção atômica AA-6.800 – Perkin Elmer, analyst 700 e o estudo estatístico dos resultados foram analisados por ANOVA, seguida por teste de Tukey, no nível de 5% de significância. Este trabalho teve como objetivo principal comparar dados atuais de metais com os dados de outros estudos na mesma área e de mesma natureza realizados antes e após à implementação da gestão de resíduos químicos pela universidade no ano de 2008, além de identificar e quantificar possível contaminação difusa e pontual. Os pontos P₁ e P₂ indicaram contaminação pontual e entre os pontos P₄ e P₇, foram observados fontes difusa. A qualidade da água do córrego do Cintra melhorou após a implantação do programa de gestão de resíduos químicos de laboratório no Câmpus da UNESP.

Palavras-chave: esgoto hospitalar e laboratorial, sub-bacia hidrográfica

BELLUTA, I, COELHO, J. C., SILVA, R. F. B., CARVALHO, L. R., SILVA, A. M. M., VALENTE, J. P. S.

EVALUATION OF TOXIC METAL POLLUTION IN THE CINTRA STREAM

2 ABSTRACT

Cintra stream is the major receiver of treated effluent from sanitary, hospital and research laboratory sewage from the UNESP campus in Botucatu, Rubião Júnior District, São Paulo state; and it has shown evidence of diffuse contamination by metals along it. Analyses of the most toxic metals (Pb, Cu, Fe, Ni and Zn) were carried out by using an atomic absorption

spectrometer AA-6.800 - Perkin Elmer, analyst 700. ANOVA followed by the Tukey test were used for data analyses at 5% significance level. The main objective of this study was to compare current data on metal levels with data from other studies, in the same area, and of the same nature, conducted before and after implementation of chemical residue management by the university in 2008. Also, it aimed at identifying and quantifying possible diffuse and punctual contamination. Sites S1 and S2 showed punctual contamination, while diffuse sources were observed between S4 and S5. The quality of water in the Cintra Stream improved after establishment of the program of laboratory chemical residue management in the Campus of UNESP.

Keywords: hospital and laboratory sewage, sub-watershed.

3 INTRODUÇÃO

O córrego do Cintra é o principal receptor do efluente tratado de origem sanitária (doméstica, comercial, banheiro público etc.), hospitalar e laboratórios de pesquisa da Universidade Estadual Paulista (UNESP) Câmpus de Botucatu, no Distrito de Rubião Júnior. A princípio, todo resíduo laboratorial gerado nas dependências do Câmpus é coletado e destinado para tratamento em uma empresa terceirizada desde 2008. O Câmpus da UNESP de Botucatu implementou um programa de gestão de resíduos químicos, revertendo o quadro de antigos hábitos na destinação de resíduo químico dentro da vida acadêmica a partir desta data. No entanto, é possível que ainda haja despejo de resíduos químicos na rede comum de esgoto causando contaminação no córrego. A presença de contaminação difusa também pode estar ocorrendo e contribuindo para contaminação da água em áreas de agricultura ao longo do córrego do Cintra pelo uso de defensivos e fertilizantes. Estudos preliminares de análise de metais como o chumbo (Pb), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni) e zinco (Zn), realizados por Belluta et al. (2008) no mesmo córrego e no período de junho/2005 a maio/2006, apresentaram muitas concentrações acima dos valores máximos permitidos (VMP) dos metais na água. Esses metais podem também ter origem de áreas agrícolas e podem ter contribuição de contaminantes escoados de águas superficiais provenientes da rodovia Marechal Rondon. Outro estudo localizado próximo das nascentes do córrego do Cintra, na lagoa de estabilização de esgoto (ETE-SABESP), realizado por Souza (2005) também apresentou concentrações de metais que comprometem a qualidade da água.

A contaminação do solo agrícola, de acordo com Fernandes et al. (2007), a elevação das concentrações de metais mais tóxicos na água vem sendo associada à aplicação de corretivos, adubos agrícolas, inseticidas, herbicidas, utilização de água de irrigação contaminada etc. Como exemplos citamos os estudos de Ramalho et al. (2000), sobre os solos da sub-bacia do Caetés, no município de Paty do Alferes RJ. Estes solos receberam aplicação intensiva de defensivos agrícolas e mostraram aumento nos teores de metais mais tóxicos na água do córrego e do açude e na camada superficial do solo de menor declividade, mas não excederam os níveis nas plantas devido a não biodisponibilidade desses metais.

Nos estudos de Leitão et al. (2000), a poluição ambiental causada por rodovias de significativo tráfego aumentou a poluição por metais nas áreas adjacentes através da combustão do combustível, do desgaste dos componentes do veículo (pneus, pastilhas, peças) e dos

acessórios da estrada (barreiras laterais), da degradação da superfície da estrada, da aplicação de compostos químicos em operações de manutenção da estrada e acidentes com transporte de produtos que causam contaminação química no ambiente. No Brasil, de acordo com o Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DENIT, 2005), a contaminação potencial dos corpos d'água se dá através de fatores como instalações ao longo da rodovia com despejo de efluentes sanitários, óleos e graxas, precipitação de resíduos sólidos, hidrocarbonetos, aldeídos assim como outros materiais sólidos como borracha de pneus desgastados e lonas de freios no seu desgaste, e aqueles caídos de cargas transportadas, entre outros; acidentes com cargas potencialmente poluentes como líquidos e sólidos inflamáveis, substâncias oxidantes, tóxicas e infectantes, além de substâncias radioativas.

A partir dessas informações, faz-se valer a natureza interativa dialética confirmada por Musetti (1999), ou seja, quando se polui a água, pode ocorrer que o solo e o ar também sejam poluídos e, quando se polui o ar, pode ocorrer que a água e o solo também sejam poluídos.

Considerando que os efluentes tratados na ETE-SABESP são de origem sanitária, hospitalar, laboratórios de pesquisas, ao serem lançados no córrego do Cintra e afluentes (rio Araquá e rio Tietê), podem comprometer seriamente a qualidade de suas águas. A influência das áreas de agricultura e da Rodovia Marechal Rondon próxima ao córrego, também podem estar veiculando respectivamente metais de origem de defensivos agrícolas e resíduos de desgastes de peças de carros (metálicos: Fe, Cu; galvanizados: Zn, Ni, Sn-estanho, Cr-crômio; PVC: Pb e tintas: Pb, Cd-cádmio e Zn) que são arrastados pelo vento e chuva para o córrego. Os dados obtidos das análises de metais mais tóxicos Pb, Cu, Fe, Ni e Zn na água córrego do Cintra foram comparados aos VMP estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, nº 357 e classe II (BRASIL, 2005), aos padrões de lançamento de efluentes tratados analisados na lagoa facultativa secundária ou de maturação da ETE-SABESP, através da resolução nº 397 (BRASIL, 2008) e ao uso dessas águas contendo metais na irrigação através de padrões internacionais (METCALF & EDDY, 1991 apud TSUTIYA, 2001). Assim, o objetivo principal foi comparar os dados atuais com os dados de outros estudos na mesma área e de mesma natureza realizados antes e após a implementação da gestão de resíduos químicos pela universidade no ano de 2008, além de identificar e avaliar origens da contaminação difusa e pontual.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado no município de Botucatu, localizado na região central do Estado de São Paulo, distante 234 km da capital está situada na zona 22S entre as coordenadas e pelo Sistema de Projeção UTM (Universal Transversal de Mercator) 762290 L e 7468350 S.

A sub-bacia do córrego do Cintra está localizada na região noroeste da cidade de Botucatu e é parte integrante da sub-bacia do rio Araquá. O córrego do Cintra nasce dentro do Câmpus da UNESP de Rubião Junior, Jardim Botânico (JB-IBB), e segue seu fluxo ao norte até a Bacia Hidrográfica do Tietê (GRALHÓZ & NOGUEIRA, 2006) e está situada na zona 22S entre as coordenadas planas e pelo Sistema de Projeção UTM (X)754000 a 758000 e (Y) 7466000 a 7471000, com uma área total de 1.136,8ha.

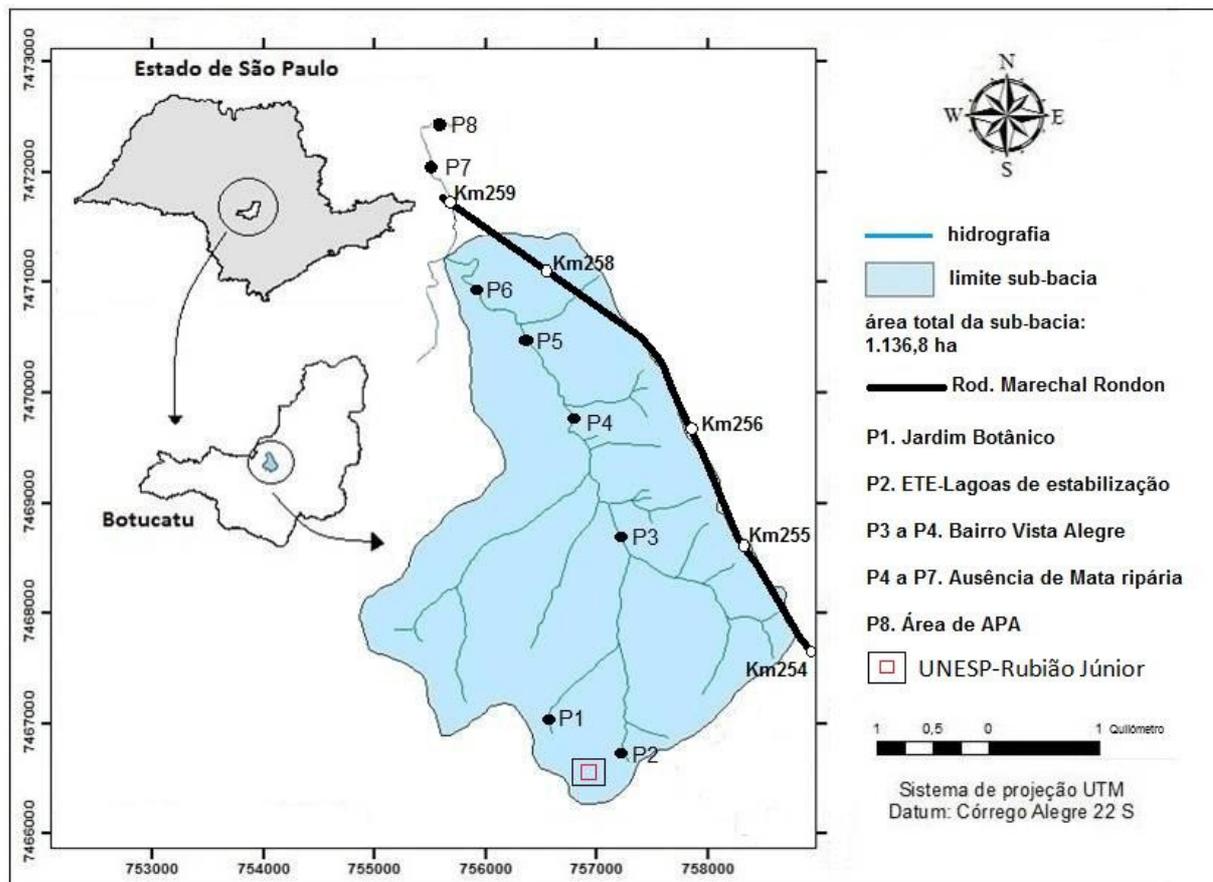


Figura 1. Localização da área da sub-bacia do córrego do Cintra, sua rede de drenagem, bem como dos 8 pontos de amostragem de água

Fonte: Adaptado de Belluta (2012)

Para a análise de metais mais tóxicos totais na água do córrego do Cintra foram coletados dados de oito pontos, demarcados em locais diferentes no mapa e escolhidos para serem representativos do curso d'água. Os pontos de amostragem P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ e P₆ estão dentro desta sub-bacia do Cintra e P₇ e P₈ estão no rio Araquá, à jusante da foz do córrego do Cintra, que é divisor de águas da sub-bacia do rio Araquá, onde está localizado o complexo de cachoeiras do Parque Ecológico Pavuna.

A (Tabela 1) mostra as características atualmente encontradas no entorno de cada ponto de amostragem.

Tabela 1. Descrição dos pontos de coletas na região estudada.

Locais	Localização	Distância da nascente (m)	Altitude (m)	Área natural	Área de plantio	Conservação do solo
P ₁	A jusante da nascente	225	851	Ausente	Jardinagem e reflorestamento	Ausente
P ₂	A jusante da lagoa de estabilização	616	832	Ausente	Reflorestamento	Presente
P ₃	A montante do bairro Vista Alegre	2.061	785	Presente	Agricultura e pomares	Presente
P ₄	A jusante do Bairro Vista Alegre	3.305	763	Ausente	Agricultura e Pastagem	Presente
P ₅	Loteamento Boa Esperança	4327	757	Ausente	Agricultura e Pastagem	Presente
P ₆	Próximo a Rod. Mar. Rondon Km 258	5102	741	Ausente	Agricultura e Pastagem	Presente
P ₇	Próximo a Rod. Mar. Rondon Km 259	6098	734	Ausente	Agricultura e Pastagem	Presente
P ₈	Área de Proteção Ambiental (APA)	7.280	616	Presente	Ausente	Presente

Fonte: Adaptado de Belluta et al. (2010)

A Figura 2 mostra a distribuição da ocupação do solo em toda área da sub-bacia e a percentagem de ocupação de cada classe.

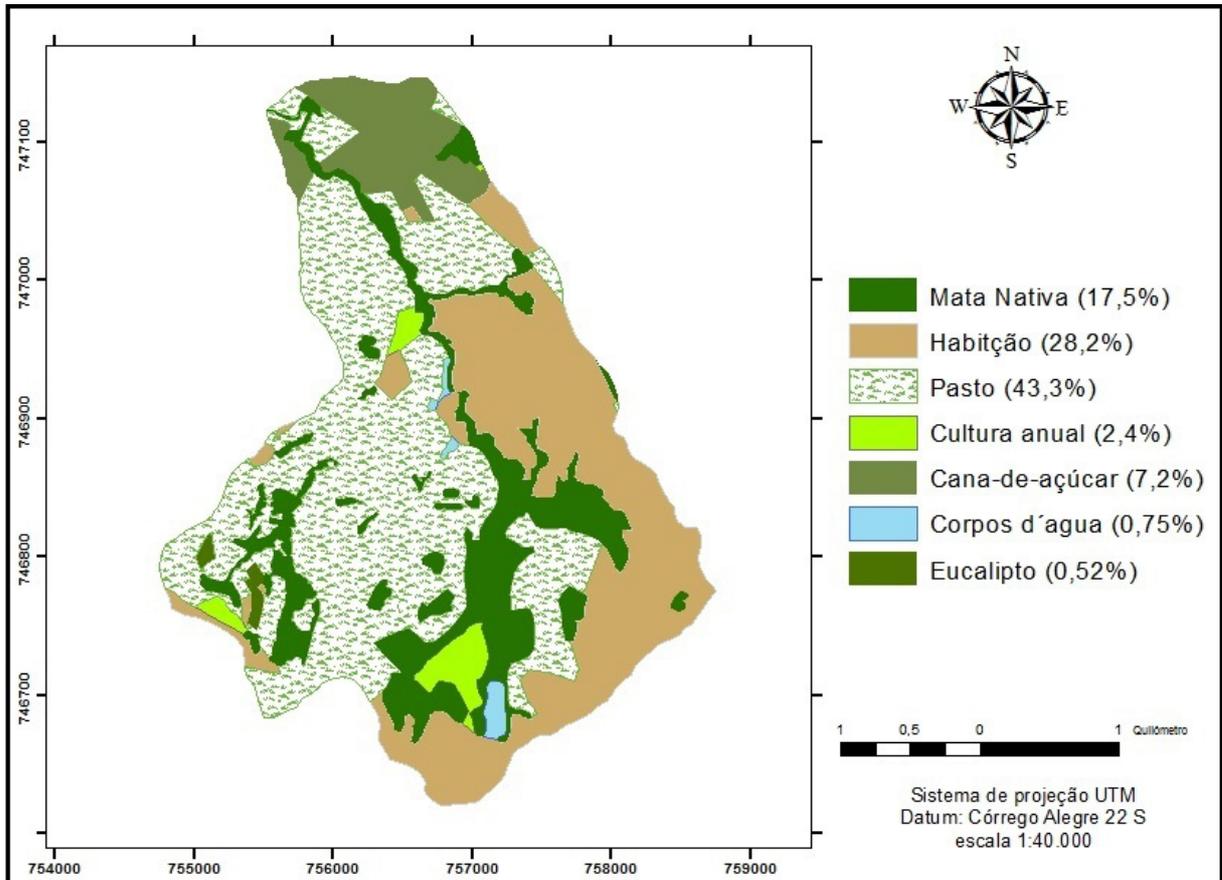


Figura 2. Carta de uso e ocupação do solo da sub-bacia do córrego do Cintra

Fonte: Belluta (2012)

Através de estudos sobre a identificação de solos em nível detalhado da sub-bacia do córrego do Cintra, Silva (2011) encontrou os seguintes solos: Gleissolo Melânico distrófico (GMd), Gleissolo Háptico distrófico (GXd), Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) e Neosolo Quartizarênico ótico distrófico (RQod) e Neossolo Flúvico (RYbd) (Figura 3).

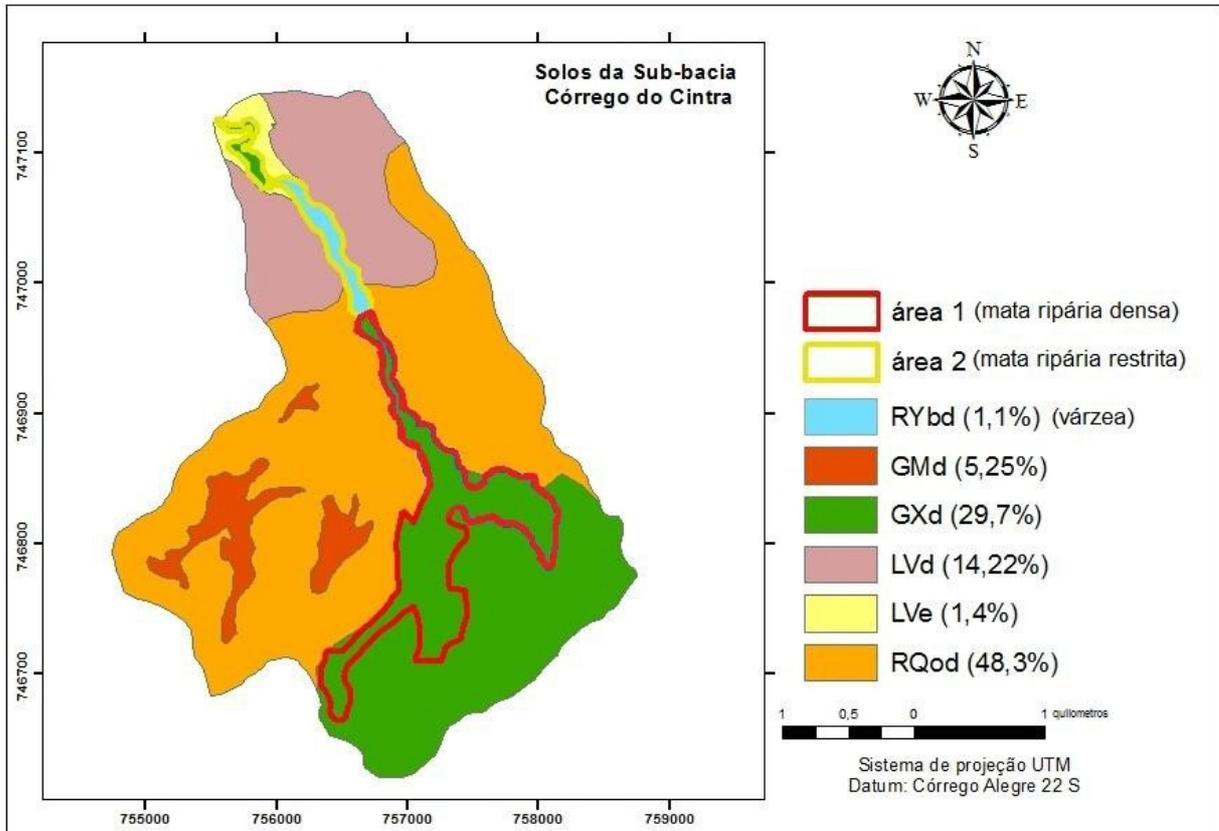


Figura 3. Carta de solos da sub-bacia do córrego do Cintra

Fonte: Adaptado de Belluta (2012)

Na área de domínio da sub-bacia do córrego do Cintra ocorre o predomínio do RQod, seguido de GXd e LVd, o que confirma as informações de Souza et al. (2003) em seus estudos de solos na região de Botucatu. Desta maneira, o estudo dos solos na sub-bacia do córrego do Cintra será relevante, pois, dependendo do tipo, poderá apontar e justificar o adensamento de espécies nativas ou a falta delas nas áreas de mata ripária e também a influência dessas áreas na qualidade da água.

As análises dos metais foram realizadas no Departamento de Recursos Naturais, área de Ciência do Solo, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, UNESP Câmpus de Botucatu. As amostragens foram realizadas no período de Janeiro/2007 a Dezembro/2009, sendo que em 2007 foram realizadas bimestralmente e em 2008 e 2009, trimestralmente. Os Totais pluviométricos mensais nos três períodos foram obtidos no departamento de Recursos Naturais/Ciências Ambientais – FCA/Lageado – UNESP – Botucatu. Cada amostragem foi realizada após, pelo menos, cinco dias de estiagem para não comprometer a condição natural do ambiente pela diluição das águas das chuvas. O processamento das amostragens de água para a análise foi realizada de acordo com Odier (1978) e os teores dos metais Cu, Fe, Zn foram analisados em espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin Elmer, modelo analyst 700. O Ni e o Pb foi analisado no mesmo espectrômetro equipado com

forno de grafite (GFAAS), marca Shimadzu. As metodologias foram as recomendadas por Krug (2003), L'vov (1970) e Greenberg et al. (2005).

Os resultados de 2007 a 2009 foram comparados com os valores médios obtidos em 2005 e 2006 por Belluta et al. (2008), onde os autores avaliaram os mesmos metais na água e em sedimentos na mesma sub-bacia, e bem como comparado também aos estudos de Souza (2005), que também analisou metais na lagoa facultativa secundária ou de maturação da ETE-SABESP à montante do P₂.

Foi realizada a análise de variância no delineamento inteiramente ao acaso com dois fatores, sendo que para comparações múltiplas entre as médias foi utilizado ANOVA, seguido por teste de Tukey (Tukey's Studentized Range – HSD), e o nível de significância utilizado foi de 5%. Como não havia repetições em todos os períodos e pontos, não foi possível estudar a interação período x ponto (SOKAL & ROHLF, 1995).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais fontes de metais encontradas no meio ambiente, de acordo com Pinto (2005), são os fertilizantes (Cu, Ni, Pb, Zn) e pesticidas (Cu, Pb e Zn) empregados na agricultura. Estes metais também são lixiviados dos resíduos sólidos urbanos (Pb, Zn, Ni), pigmentos e tintas (Pb, Zn) e uso médico (Cu e Zn). Tendo em vista que a UNESP Câmpus de Botucatu desenvolve atividades de ensino, pesquisa e extensão em várias áreas, é fundamental um eficiente gerenciamento dos resíduos químicos de laboratório para reduzi-los na ETE-SABESP e no corpo receptor de água.

Os padrões internacionais para uso de efluentes tratados com metais para uso na irrigação, os VMP para o Pb é de $5,0\text{mgL}^{-1}$, Cu ($0,2\text{mgL}^{-1}$), Ni ($0,2\text{mgL}^{-1}$) e Zn ($2,0\text{mgL}^{-1}$) (METCALF & EDDY, 1991 apud TSUTIYA, 2001), cujas águas do córrego do Cintra com o efluente tratado e dissolvidos, poderão ser utilizados nas áreas de agricultura apontados na Figura 2. Já a Resolução do Conama n. 397 de 2008 (BRASIL, 2008), estabelece que, para efluentes de qualquer fonte poluidora, os VMP para o Pb é de $0,5\text{mgL}^{-1}$, Cu ($1,0\text{mg L}^{-1}$), Fe (15mg L^{-1}), Ni ($2,0\text{mg L}^{-1}$) e Zn ($5,0\text{mg L}^{-1}$).

Os resultados das concentrações dos metais na água determinados no período de 2007 a 2009 estão dispostos na Tabela 2. Para o estudo estatístico foram consideradas todas as concentrações detectadas mesmo àquelas que não atingiram o VMP.

O íon chumbo (Pb) foi encontrado em todos os pontos no ano de 2007, mas não em todas as amostragens, cujo valor mínimo variou de $0,011\text{mg.L}^{-1}$ ao máximo de $0,018\text{mg.L}^{-1}$, sendo que todas as concentrações foram consideradas acima do valor máximo permitido (VMP) que é de $0,010\text{mg.L}^{-1}$. Em 2008 este elemento foi encontrado na água somente no ponto P₁ (primeira amostragem), com concentração de $0,165\text{mg.L}^{-1}$ e nos outros pontos nada foi detectado. Na amostragem de 2009 foram detectadas concentrações abaixo do VMP (Tabela 2).

Tabela 2. Concentrações máximas e mínimas dos metais Pb, Cu, Fe, Ni e Zn na água nos anos de 2007, 2008 e 2009 na sub-bacia do córrego do Cintra

Metais	VMP Conama	P ₁ (mgL ⁻¹)	P ₂ (mgL ⁻¹)	P ₃ (mgL ⁻¹)	P ₄ (mgL ⁻¹)	P ₅ (mgL ⁻¹)	P ₆ (mgL ⁻¹)	P ₇ (mgL ⁻¹)	P ₈ (mgL ⁻¹)
(2007) Pb	0,010	0,018	0,016	0,015-0,016	0,014	0,01-0,02	0,012-0,014	0,011-0,013	0,011
(2007) Cu	0,009	<VMP	0,010	<VMP	<VMP	<VMP	<VMP	<VMP	<VMP
(2007) Fe	0,300	1,14-11,0	1,13-1,84	0,40-1,20	0,56-1,26	1,03-1,74	0,74-1,64	1,01-2,25	0,37-1,67
(2007) Ni	0,025	<VMP							
(2007) Zn	0,180	<VMP							
(2008) Pb	0,010	0,165	<VMP						
(2008) Cu	0,009	<VMP							
(2008) Fe	0,300	5,25-9,42	1,51-0,97	0,558-2,55	1,16-1,30	1,48-2,45	1,07-1,65	1,23-2,16	0,75-1,72
(2008) Ni	0,025	<VMP	<VMP	0,026	<VMP	<VMP	<VMP	<VMP	<VMP
(2008) Zn	0,18	<VMP							
(2009) Pb	0,010	<VMP							
(2009) Cu	0,009	0,041	0,14-0,17	0,098-0,592	0,07-1,95	0,165	0,015-1,25	0,012-1,038	1,12-1,32
(2009) Fe	0,300	2,25-15,1	0,61-1,93	0,41-6,39	0,71-3,95	0,83-1,77	1,07-4,11	1,04-5,04	0,72-5,89
(2009) Ni	0,025	<VMP							
(2009) Zn	0,180	<VMP							

As Tabelas 3A e 3B estão representadas pelas concentrações médias obtidas nos três períodos juntos (2007, 2008 e 2009), bem como todos os pontos (P₁ a P₈). A Tabela 3A apresenta o quadro de análise de variância referente ao Pb, mostrando que houve diferença estatisticamente significativa somente para período ($p < 0,001$).

Tabela 3A. Análise de variância referente ao Pb segundo período e ponto no córrego do Cintra

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F	P
Período	2	0,000404	0,000202	28,667	<0,001
Ponto	7	0,0000648	0,00000926	1,315	0,286
Resíduo	24	0,000169	0,00000705		
Total	33	0,000631			

A Tabela 3B apresenta as concentrações médias referentes aos períodos e pontos e também o resultado do teste de Tukey para comparação das médias de período, sendo que o nível de significância utilizado foi de 5%.

O período 2007 apresentou média maior que o período de 2008, sendo que em 2009 não foi detectado este metal.

O coeficiente de variação de 65,4% mostrou a variabilidade alta levando-se em conta todos os pontos e períodos.

Tabela 3B. Média de desvio-padrão referentes ao Pb segundo período e ponto no córrego do Cintra

Ponto	Períodos			Média geral de ponto
	2007	2008	2009	
P ₁	0,014	0,011	-	0,013
	0,006	0,008	-	0,007
P ₂	0,016	0,007	-	0,012
	-	0,001	-	0,001
P ₃	0,016	0,006	-	0,011
	0,007	0,001	-	0,004
P ₄	0,014	0,006	-	0,010
	0,000	0,007	-	0,004
P ₅	0,014	0,006	-	0,010
	0,003	0,002	-	0,003
P ₆	0,013	-	-	0,013
	0,014	-	-	0,014
P ₇	0,012	-	-	0,012
	0,001	-	-	0,001
P ₈	0,009	0,005	-	0,007
	0,003	-	-	0,003
Média geral de período	0,009 ^a	0,005 ^b	-	
	0,002	0,003	-	

P<0,001 para efeito de Período. Letras minúsculas comparam médias de Período
Coeficiente de variação (CV) =65,4%

Nos estudos de Belluta et al. (2008), no período de junho/2005 a maio/2006, este metal apresentou concentrações médias acima do VMP na água entre 0,033 (P₄) a 0,044 mg.L⁻¹ (P₁) e nos sedimentos foram concentrações altas em relação aos encontrados na água que variaram de 3250,0 (P₄) a 5225 mg.Kg⁻¹ (P₂). Os resultados do Pb dissolvido na água obtidos por Souza (2005) em dois pontos da lagoa de maturação da ETE-SABESP, à montante do ponto P₂, apresentou concentrações altas (0,108 a 0,166 mg.L⁻¹) em relação aos três períodos do presente estudo.

A pluviosidade (Figura 4) foi alta nos meses referentes às 3^a e 4^a amostragens (setembro e dezembro/2009) que variou de 150,5 e 327,1 mm. Os resultados das análises dos metais não foram significativos em função da pluviosidade, possivelmente devido às amostragens terem sido realizadas com pelo menos cinco dias de estiagem para não comprometer a condição natural da água do córrego.

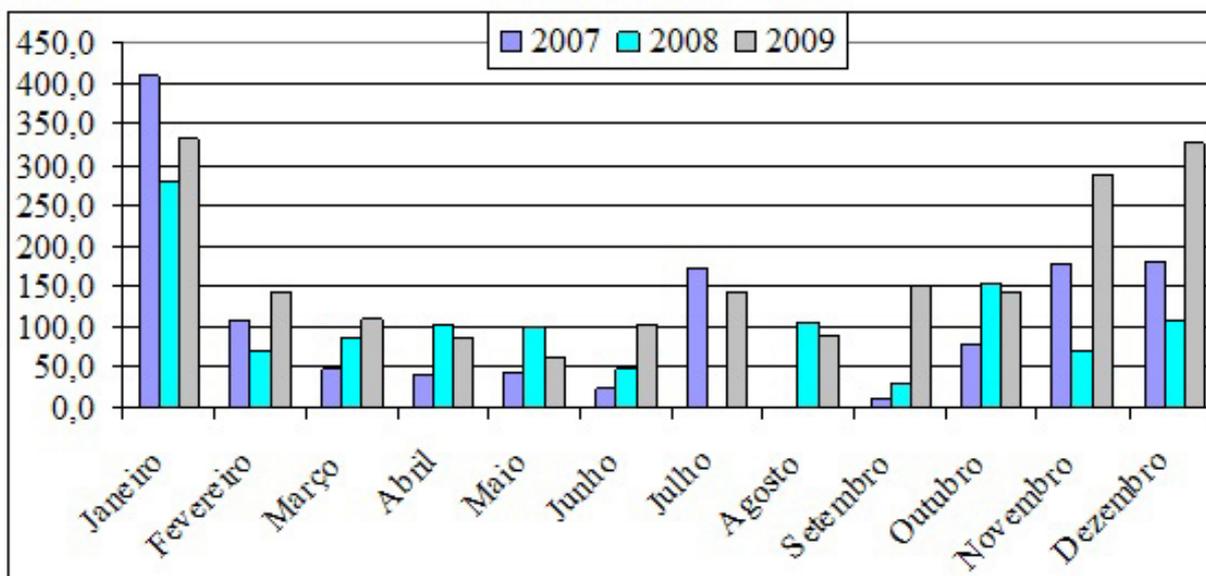


Figura 4. Totais pluviométricos mensais nos anos 2007, 2008 e 2009. Dados obtidos no Depto de Recursos Naturais/Ciências Ambientais – FCA/Lageado – UNESP – Botucatu

O íon Cu foi detectado somente no ponto P₂ (0,010 mg.L⁻¹) em 2007 e em 2008 as concentrações foram inferiores ao VMP. Já em 2009 as concentrações foram superiores ao VMP em todos os pontos, sendo que nos pontos P₄, P₆, P₇ e P₈, apresentaram concentrações mais altas entre 1,124 a 1,95 mg.L⁻¹ (Tabela 2). Os pontos P₄ a P₇ estão em área rural, desprovida de mata ripária, com pastagem, cana-de-açúcar etc, suscetíveis de contaminação por defensivos agrícolas. Nos estudos de Belluta et al. (2008), o Cu na água apresentou também concentrações médias altas de 0,031 (P₁) a 1,026 mg.L⁻¹ (P₈), mas em comparação com os resultados da Tabela 2, podemos inferir que houve uma redução deste metal oriundo do Câmpus da UNESP, e os resultados elevados foram encontrados a partir do ponto P₄, considerados de outras fontes, principalmente por defensivos agrícolas. Para os sedimentos nos estudos de Belluta et al. (2008), variou de 17,5 (P₁) a 770,0 mg.Kg⁻¹(P₃). Souza (2005), não encontrou concentrações deste metal acima do VMP na lagoa de maturação.

O ponto P₈ (cachoeira) está localizado em área de proteção ambiental (APA) mas, devido à proximidade e a condição dos pontos localizados à montante (P₄ e P₇), possivelmente está sendo comprometido com concentrações que chegaram a cerca de 8 vezes superior ao do ponto P₂.

A Tabela 4A apresenta o quadro de análise de variância referente ao Cu, mostrando que houve diferença estatisticamente significativa somente para período (p=0,017).

Tabela 4A. Análise de variância referente ao Cu no córrego do Cintra

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F	P
Período	2	0,587	0,293	1,877	0,017
Ponto	7	1,383	0,198	1,264	0,190
Resíduo	36	5,624	0,156		
Total	45	8,505			

A Tabela 4B apresenta as concentrações médias referentes aos períodos e pontos e também o resultado do teste de Tukey para comparação das médias de período com nível de significância de 5%.

O período 2009 apresentou média maior que os demais e a variabilidade deste metal foi menor que a do Pb.

Tabela 4B. Média de desvio-padrão referentes ao Cu segundo período e ponto no córrego do Cintra

Ponto	Períodos			Média geral de ponto
	2007	2008	2009	
P ₁	0,004	0,004	0,02	0,009
	-	0,003	0,02	0,012
P ₂	0,008	0,004	0,009	0,007
	0,003	0,009	0,007	0,006
P ₃	0,005	0,005	0,35	0,120
	-	0,003	0,35	0,177
P ₄	0,003	0,004	0,77	0,259
	-	0,008	1,02	0,511
P ₅	0,003	0,004	0,09	0,032
	-	0,001	0,11	0,056
P ₆	-	0,002	0,42	0,211
	-	0,007	0,72	0,364
P ₇	-	-	0,52	0,520-
	-	-	0,72	0,720-
P ₈	-	-	0,82	0,820
	-	-	0,71	0,710
Média geral de período	0,004 ^b	0,005 ^b	0,416 ^a	
	0,002	0,002	0,346	

Houve efeito de Período ($p=0,017$), mas não houve efeito de ponto ($p=0,19$)

Letras minúsculas comparam médias de período. CV =49,5%

Foram encontradas as concentrações acima do VMP para o íon Fe em todos os pontos e amostragens nos três períodos. No ponto P₁ as concentrações foram maiores e variaram entre o mínimo de 1,14 e máximo de 15 mg.L⁻¹ (Tabela 2).

A Tabela 5A apresenta o quadro de análise de variância para o Fe, mostrando que houve diferença estatisticamente significativa entre períodos e entre pontos.

Tabela 5A. Análise de variância referente ao Fe no córrego do Cintra

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F	P
Período	2	56,540	28,270	7,85	<0,001
Ponto	7	358,263	51,180	14,22	<0,001
Resíduo	77	277,147	3,599		
Total	86				

A Tabela 5B apresenta as concentrações médias e os resultados do teste de Tukey para comparações entre as médias de período e também de ponto.

O período de 2009 apresentou média superior aos demais períodos e o ponto P₁ apresentou média superior aos demais pontos.

O coeficiente de variação também mostrou que a variabilidade foi alta, semelhante ao Pb.

Tabela 5B. Comparação entre médias do metal Fe por ponto e período no córrego do Cintra

Ponto	Períodos			Média geral de ponto
	2007	2008	2009	
P ₁	5,46	6,82	8,73	7,00A
	3,41	1,81	5,22	3,48
P ₂	1,45	0,71	1,23	1,13B
	0,24	0,65	0,55	0,48
P ₃	0,69	0,82	2,26	1,26B
	0,30	1,17	2,85	1,44
P ₄	0,90	0,71	1,88	1,16B
	0,31	0,60	1,46	0,79
P ₅	1,32	1,56	3,18	2,02B
	0,34	0,98	2,90	1,41
P ₆	1,06	1,11	2,48	1,55B
	0,60	0,72	1,29	0,87
P ₇	1,46	1,71	2,72	1,96B
	0,45	0,46	1,70	0,87
P ₈	0,96	1,34	3,60	1,97B
	0,48	0,52	2,44	1,15
Média geral de período	1,21 b	1,36 b	2,78 a	
	1,37	1,52	1,93	

P<0,001 para efeito de ponto e P<0,001 para efeito de Período. CV=62,9%

Letras minúsculas comparam médias de épocas. Letras maiúsculas comparam médias de pontos

De acordo com Gralhóz & Nogueira (2006), todo efluente do Câmpus da UNESP de Rubião Júnior até o ano de 2000 era despejado *in natura* à montante do ponto P₁ (JB-IBB). Esta é uma área de várzea, relativamente plana onde possivelmente acumulou contaminantes no solo por muitos anos e provavelmente vem sendo liberados lentamente até os nossos dias, o que pode justificar a maior concentração nesse ponto (P₁) em relação aos demais localizados à jusante. Além das altas concentrações dos metais Pb e Cu em sedimentos, citadas anteriormente por

Belluta et al. (2008), a concentração do Fe também foi alto ao longo do córrego, cujos valores variaram de 2858,0 (P₁) a 17525,0 mg.Kg⁻¹ (P₇). Segundo o mesmo autor, a concentração média do Fe na água também foi alta no ponto P₁ com 10,4 mgL⁻¹ e nos demais pontos variou de 1,8 a 3,4 mgL⁻¹. Na lagoa de maturação, em dois pontos localizados à montante do P₂, o Fe variou de 0,104 a 1,267 mg.L⁻¹, considerado relativamente baixo. Entre as hipóteses prováveis do alto teor do Fe encontrado no córrego (Tabela 2), poderia inferir sobre o sistema de rede de água potável (SABESP) do Câmpus da UNESP. A rede de água vem apresentando intenso processo de corrosão e, atualmente, está sendo substituído porque são antigos, estão corroídos e vem causando grandes perdas de água por vazamento e com excesso de Fe (amarela), prejudicando atividades dos laboratórios. Como o sistema ETE-SABESP (P₂) recebe todo o esgoto gerado no Câmpus, os metais presentes podem ou não estarem sendo retidos nos sedimentos. De acordo com Wiesniewski & Costa (2013), a relação dos sedimentos de lagoas de maturação e a retenção de alguns metais tem afinidade com a capacidade de troca catiônica (CTC) que são diretamente relacionadas ao teor de argila e matéria orgânica (MO), bem como o pH, o grau de humificação, a relação carbono/nitrogênio, a areia, o silte, informações estas que não foram objetos de estudo do presente trabalho.

Outra hipótese a ser considerado, apesar de não haver nenhum evento importante de intemperismo que justifique o aumento das concentrações de metais através de rochas ou tipo de solo, é a presença do basalto na calha do córrego que justifica a importância do estudo do solo no entorno do córrego. Os metais na água e solo podem ter origem natural através do intemperismo da rocha, pode estar acrescida pela contaminação de origem antropogênica. Na região da Cuesta de Botucatu, de acordo com Figueiroa (2008), os solos vermelhos denominados Latossolo e Nitossolo vermelho (terra roxa) são originados da decomposição do basalto, considerados importantes na história de Botucatu, por estarem associados ao plantio do café. Nos estudos de Santos-Filho & Rocha (1982) apud Fadigas et al. (2002), esses solos apresentam altas concentrações de óxidos de Fe, Mn (manganês) e o Cu. Fadigas et al. (2006) propõe valores de referência para a concentração natural de metais em solos brasileiros para serem defrontados com os solos poluídos. Além disso, a existência de um incinerador no Câmpus da UNESP, próximo do ponto P₁, pode contaminar e liberar material particulado com metais que se deposita rapidamente na superfície do solo e atingir o leito do córrego no período de chuva.

O metal Ni foi detectado somente no ponto P₃ em 2008, com a concentração não significativa de 0,026 mg.L⁻¹ na terceira amostragem. Nas demais amostragens e pontos, tanto para o Ni como para o Zn as concentrações estavam inferiores ao VMP (Tabela 2).

A Tabela 6A apresenta o quadro de análise de variância referente ao Ni, mostrando que houve diferença estatisticamente significativa somente para período (p=0,009).

Tabela 6A. Análise de variância referente ao Ni no córrego do Cintra

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F	P
Período	2	0,000179	0,0000895	5,128	0,009
Ponto	7	0,000113	0,0000162	0,926	0,494
Resíduo	57	0,000995	0,0000175		
Total	66	0,00128			

A Tabela 6B apresenta os valores médios do Ni referentes aos períodos e pontos e também o resultado do teste de Tukey para comparação das médias de período. O período de 2007 apresentou valor maior que 2009, e 2008 ficou com média intermediária entre as duas. O coeficiente de variação foi semelhante ao Pb e ao Fe.

Tabela 6B. Comparação entre médias do metal Ni por ponto e período no córrego do Cintra

Ponto	Períodos			Média geral de ponto
	2007	2008	2009	
P ₁	0,008	0,006	0,002	0,008
	0,004	0,005	0,0006	0,004
P ₂	0,007	0,003	0,004	0,007
	0,005	0,006	0,007	0,005
P ₃	0,008	0,012	0,003	0,008
	0,005	0,012	0,001	0,005
P ₄	0,006	0,002	0,003	0,006
	0,003	0,000	0,001	0,003
P ₅	0,006	-	0,004	0,006
	0,003	-	-	0,003
P ₆	0,006	0,002	0,004	0,006
	0,008	-	0,003	0,008
P ₇	0,009	-	0,002	0,009
	0,003	-	0,007	0,003
P ₈	0,005	-	0,002	0,005
	0,002	-	-	0,002
Média geral de período	0,006 ^a	0,005 ^{ab}	0,003 ^b	
	0,002	0,004	0,002	

P<0,001 para efeito de período. Letras minúsculas comparam médias de período. CV=62,4%

No estudo de Belluta et al. (2008) o Ni apresentou concentrações médias também maiores entre 0,020 (P₁) a 0,15 mg.L⁻¹ (P₇) para o metal na água, e nos sedimentos tais concentrações variaram de 525,0 (P₆) a 2475,0 mg.Kg⁻¹ (P₂). No mesmo período, o metal Zn na água, variou de 0,02 (P₈) a 0,192 mg.L⁻¹ (P₄) e para os sedimentos, de 72,5 (P₈), 282,5 (P₂) a 305,0 mg.kg⁻¹ (P₆). Já nos estudos de Souza (2005), as concentrações dos metais Ni e Zn encontradas em dois pontos na lagoa de maturação estavam inferiores ao VMP.

Assim, os resultados obtidos para todos os metais analisados no presente estudo, encontram-se dentro dos limites e padrões de lançamento de efluentes (METCALF & EDDY, 1991 apud TSUTIYA, 2001; BRASIL, 2008). As concentrações dos metais encontrados em sedimentos por Belluta et al. (2008), indicam que estão acumulados na calha do córrego entre os pontos P₁ e P₈ e podem estar contribuindo como uma das causas dos altos níveis de contaminação da água do córrego.

Nos estudos de Belluta et al. (2008), as concentrações dos metais Pb, Ni e o Zn no ponto P₂ foram maiores e os metais Fe e Cu estavam com concentrações mais baixas. A partir de 2008 todo resíduo químico gerado no Câmpus da UNESP de Botucatu, no Distrito de Rubião Júnior, foi destinado ao tratamento adequado por empresa terceirizada justificando assim a diminuição das concentrações dos metais Pb, Ni e o Zn no ponto P₂ (Tabela 2).

O Cu apresentou altas concentrações a partir do ponto P₃ com cerca de 100 vezes maior que o VMP e no P₈ foi maior ainda, com 150 vezes, mesmo considerando o efeito de diluição provocado pela entrada dos tributários mostra a diminuição da concentração desses elementos ao longo do curso do córrego. Essas áreas são de cultura anual (cana-de-açúcar), habitação rural e pastagem e entre os pontos P₄ e P₇ (Figura 2 e Tabela 1) podem ter contribuído para a contaminação difusa das águas do córrego do Cintra por metal Cu, e detectado mais à jusante no ponto P₈ na última amostragem (2009). Corbi et al. (2006) estudaram a contaminação do metal Cu e Zn por agrotóxicos em áreas de plantação de cana-de-açúcar e desprovidas de matas ripárias em sedimentos de vários córregos integrados à sub-bacia do Rio Jacaré-Guaçu. De acordo com Ramalho & Sobrinho (2001), a vinhaça comumente adicionada nos solos do Estado de São Paulo, entre outros elementos, é rica em Zn e Cu chamados de micronutrientes e utilizados na adubação da cana-de-açúcar. Além disso, é possível que essas áreas possam estar sofrendo influência da Rodovia Marechal Rondon, havendo a necessidade de futura investigação das águas de escoamento superficial nos períodos de chuvas. Nos estudos de Belluta et al. (2008), o Cu dissolvido em água também apresentou alta concentração média neste ponto, chegando a cerca de 100 vezes o VMP. A contaminação por insumos agrícolas, através do desgaste e corrosão de material metálico, são os mais prováveis contaminantes. Na zona rural, no entanto, não devemos descartar a possível influência dos resíduos oriundos do desgaste dos pneus, freios etc., que são transportados das rodovias através do ar e escoamento da água de chuva para os cursos d'água próximos. Vários estudos mostram que as rodovias são importantes fontes de contaminação do solo e águas subterrâneas. Segundo Leitão et al. (2000), os estudos em áreas adjacentes de rodovias, o tipo de solo e a hidrogeologia do local influenciam significativamente a migração de contaminantes. De acordo com Hillenbrand et al. (2005), os resíduos dos descartes das pastilhas de freios e pneus de carro são considerados a principal fonte de contaminação da água subterrânea por Pb e Zn na Alemanha. Assim, as áreas (P₄ ao P₇) podem ter sofrido influência de resíduos oriundos dos carros que deslocam na rodovia Marechal Rondon (Km 256 a Km 259) (Figura 1) e do arraste pelas águas pluviais conforme foi também discutido por Belluta et al. (2008).

Os pontos P₇ e P₈ estão localizados à jusante da sub-bacia do córrego do Cintra, ou seja, em outra sub-bacia inserida no Araquá, cujas águas têm o mesmo destino, o rio Tietê. O entorno do ponto P₇, além da presença dominante da cana-de-açúcar (Figura 2 e Tabela 1), apresenta ainda restrita mata ripária, com medida inferior a 30 m (Figura 3). Segundo a legislação atual em vigor, os rios com largura de até 10m, devem ser recompostos pelos produtores (BRASIL, 2012). O ponto P₈ está localizado no Front da Cuesta, em área considerada APA (Tabela 1), onde é proibido a presença e a contaminação pelas culturas anuais. A contaminação neste trecho do córrego pode ser atribuída à restrita e fragmentada mata ripária, à estrutura, à textura do solo e ao afloramento do lençol freático (Figura 3). Segundo dados de Silva (2011) apud Belluta (2012), o solo predominante no entorno dos pontos P₄ e P₅ é o Neossolo Flúvico (GXd) e está sob área de várzea e afloramento do lençol freático, além de poucas espécies nativas e predomínio de espécies herbáceas (Figura 3). Assim, nesta área próxima do córrego possivelmente deixou de cumprir sua função na filtragem e retenção dessas substâncias e pode ter ocorrido o mesmo com o Cu encontrado nos estudo de Belluta et al. (2008) no mesmo trecho do córrego. Nas áreas adjacentes à Rodovia Marechal Rondon (Km 257 a 259), limite do divisor de águas da sub-bacia (Figura 1) e o córrego do Cintra, Silva (2011) identificou nessa área da sub-bacia o predomínio

do Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Neosolo Quartizarênico ótico distrófico (RQod) onde se encontra maior parte das culturas anuais e cana-de-açúcar (Figura 3).

Devido à presença e a identificação de fontes pontuais de metais no presente estudo (P_1 e P_2), serão necessários estudos futuros para avaliar e monitorar a presença destes e de outros metais que possam estar interferindo na biota aquática e na qualidade da água do córrego do Cintra. Um estudo no solo que margeia a Rodovia Marechal Rondon deveria ser feito para avaliar as concentrações desses metais e as possíveis contaminações do lençol freático e córrego. O reflorestamento nas áreas vulneráveis do córrego (P_4 a P_5) terão efeito na diminuição do arraste dos resíduos gerados nas áreas próximas da Rodovia Marechal Rondon e nas áreas de uso de defensivos agrícolas, minimizar os riscos de contaminação da água do córrego onde os animais domésticos fazem uso da água para sua dessedentação e à saúde humana através da recreação nas cachoeiras do Parque Ecológico Pavuna (P_8).

6 CONCLUSÕES

- Existem duas fontes de contaminação pontual, uma no P_1 e outra no P_2 . No P_1 ocorre contaminação “in natura” constante e no P_2 ocorre contaminação por remanescentes do tratamento da ETE-SABESP;
- Existe fonte difusa localizada à jusante do P_4 e à montante do P_7 ;
- As concentrações dos metais no córrego do Cintra caíram significativamente com valores inferiores ao VMP após a segregação dos resíduos de laboratórios através da implantação do programa de gestão de resíduos químicos de laboratórios do Câmpus da UNESP;
- As concentrações de Zn nunca foram superiores ao VMP para águas de Classe II;
- Em 2009 houve uma redução significativa de Cu oriundo do Câmpus da UNESP e a contaminação na zona rural por defensivos agrícolas tornou-se maior, cujas concentrações estão acima do VMP;
- A contaminação por Fe é elevada, mas não é possível afirmar que seja através dos resíduos de laboratório, pois o metal pode estar sendo retido no sistema ETE-SABESP. Os principais suspeitos são a rede de água potável com canos de ferro sucateados, alta concentração nos sedimentos ao longo do córrego e o tipo de solo na área de estudo;
- O incinerador da UNESP e a Rodovia Marechal Rondon são outras possíveis fontes de contaminação por metais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELLUTA, I. et al. Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no Córrego do Cinta – Botucatu SP. **Revista Salusvita**, Bauru, v. 27, n. 2, p. 99-118, 2008.

BELLUTA, I. **Caracterização fitossociológica da vegetação ripária e qualidade da água do córrego do Cintra (BOTUCATU SP) em função da ação antrópica**. 2012. 159 f. Tese – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio 2012. Dispõe sobre a vegetação nativa. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2012/Lei/L12651.htm>. Acesso em: 20 de março 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n.357, de 17 março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de afluentes e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. 15 fevereiro de 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 397/2008 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 7 abr. 2008.

CORBI, J. J. et al. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo – Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

FADIGAS, F. S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Rev. Bras. Eng. Agr. e Ambiental**. v.10, n. 3, p. 699-705, 2006.

FADIGAS, F. S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas SP, v. 61, n. 2, 151-159, 2002.

FERNANDES, R. B. A. et al. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. Campina Grande PB, Rev. **Brasil. Eng. Agr. Amb.** V. 11, n. 1, p. 81-93, 2007.

FIGUEIROA, J. C. **Botucatu**: cidade dos bons ares e das boas escolas. São Paulo: Nova América, 2008. 200 p.

SANTOS-FILHO, A.; ROCHA, H.O. O cobre em solos do Estado do Paraná. **Revista do Setor de Ciências Agrárias**, Curitiba, v.4, n.1-2, p.23-26, 1982.

GRALHÓZ, G.; NOGUEIRA, M. G. **Eutrofização e contaminação crônica de um riacho de Cuesta (Córrego do Cintra) e avaliação do sistema de tratamento de esgotos**. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental; Academia Brasileira de Ciências; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, p. 119-140, 2006.

GREENBERG, A. E. et al. (Ed.). Standard methods for examination of water and wastewater. **21st. ed. Washington, DC: American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 2005. 1368 p.**

HILLENBRAND, T. et al. **Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen.** Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, D-14193 Berlin, 2005, 279 p.

KRUG, F. J. **Espectrometria atômica e abertura de amostras.** São Paulo: CENA-USP, 2003. 43 p. Curso.

LEITÃO, T. E et al. A poluição ambiental causada por estradas. O projeto Polmit. In: CONGRESSO RODOVIÁRIO PORTUGUES. 1., 2000, Portugal. Comunicação. Portugal, 2000

L'VOV, B. V. **Atomic absorption spectrochemical analysis.** London: Adam Hilger, 1970.

METCALFL; EDDY, H. P. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse.** McGraw-Hill., New York., 1991, 1820 p.

MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES. DNIT – Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes. Manual rodoviário de conservação monitoramento e controle ambiental. Publicação Irr – 711. Brasília: Diretoria de planejamento e pesquisa, Instituto de Pesquisas Rodoviárias. 2005.

MUSETTI, R. A. Bacias hidrográficas no Brasil: aspectos jurídico-ambientais. **Rev. Jus Navigandi**, Teresina, ano 4, n. 35, v. 1, 1999 . Disponível em: <<http://jus.com.br/revista/texto/1700>>. Acesso em: 14 dez. 2012.

ODIER, J. **L'analyse de l' eau, eaux naturelles, eaux résiduaries, eau de mer.** 6. ed. Paris: Bardas, p. 461-482, 1978.

PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** 2005. 229 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RAMALHO, J. F. G. P. et al. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Rev. Pesq. Agrop. Bras.**, Brasília DF, v. 35, n.7, p. 1289-1303, 2000.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, 2001.

SILVA, R. F. B. **Planejamento do uso do solo em uma bacia hidrográfica para conservação dos recursos hídricos.** 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia / Irrigação e Drenagem)-Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. **Biometry: the principles and practice of statistics in biological research.** 3rd. ed. New York: W. H. Freeman, 1995. 887 p.

SOUZA, A. J. et al. Aspectos físicos do município de Botucatu-SP. **Revista Ciência Geográfica**, Bauru, v. 9, n. 1, p. 54-75, 2003

SOUZA, K. F. **Caracterização da qualidade de efluentes e a possível utilização da biomassa como fonte energética**. 2005. 221 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)–Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

TSUTIYA, M. T. **Uso agrícola dos efluentes das lagoas de estabilização do Estado de São Paulo**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. Anais eletrônicos do 21º Congresso da ABES. João Pessoa PB: ABES, 2001.

WIESINIESK, J. A.; COSTA, W. Características dos sedimentos das lagoas de estabilização do aterro controlado do Botuquara, Ponta Grossa, PR, que levam a retenção de metais. **Rev. Gaia Scientia**, Paraíba PB, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2013.