

Patrícia Ferreira Silvério

BASES TÉCNICO – CIENTÍFICAS PARA A DERIVAÇÃO DE
VALORES-GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS PARA METAIS:
EXPERIMENTOS DE CAMPO E LABORATÓRIO

Tese apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade
de São Paulo, como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de
Doutor em Ciências da Engenharia
Ambiental.

Orientador: Prof. Doutor Antonio A. Mozeto

São Carlos
2003

Ao Gerê;

Pela paciência, apoio emocional e técnico,
amor e compreensão.

E a todos os que acreditaram em mim

Agradecimentos:

Ao meu orientador, A.A.Mozeto, que me guiou nos primeiros passos da Biogeoquímica Ambiental, pela orientação durante os últimos anos...

Ao pessoal do laboratório; Raul, Marcos, Lói, Júlio, Marcelo, Lurdinha e os que passaram por aqui deixando saudades,

Ao pessoal do Projeto QualiSed, com quem aprendi muito: Rosalina, Gisela, Marta, Mônica, Fer, Clarice, Paulo, etc.

Aos super técnicos Luizinho e Airton,

Ao Professor Trefor B. Reynoldson, pela orientação e por todo o apoio no Canadá.

Aos meus pais, pelo amor e confiança,

Aos meus amigos, por toda a paciência, carinho e torcida, mesmo que bem longe; Ellen, Sí, Chile, Rachel, Mana, Dê, Erika, Elaine, Karina, ...

E a todos os que me ajudaram passo a passo, desde a graduação; Corine, Karla, Fernando, Arlete, Evanilde, vovó Ana...

Este trabalho jamais teria sido realizado sem a cooperação de tantas pessoas, cada qual a sua maneira, sempre com a mesma importância.

A todos que de alguma forma me ajudaram.

FAPESP Proc. No 99/08738-0 (bolsa)

FAPESP Proc. No 98/12177-0 (Projeto QualiSed)

RESUMO

SILVÉRIO, P. F. (2003). Bases técnico – científicas para a derivação de valores – guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

Este trabalho fez parte de um projeto FAPESP (*Projeto QualiSed*), onde foram envolvidas três instituições paulistas (UFSCar, UNICAMP, CETESB) e que teve como intuito levantar dados para a futura derivação Valores – Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) para metais e compostos orgânicos xenobióticos. O objetivo específico deste trabalho é o de gerar dados para a derivação de VGQS para metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) em cinco represas do Rio Tietê, represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão. Os estudos foram direcionados à caracterização biogeoquímica dos sedimentos desses ambientes através das determinações das concentrações dos nutrientes totais e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), do estudo da partição de metais entre os sedimentos totais as águas intersticiais, e da determinação da fração de metais associada aos SVA nos sedimentos totais, denominada metais extraídos simultaneamente ou MES. Os dados levantados foram interpretados em associação aos resultados da estrutura da comunidade bentônica e testes de toxicidade. Foi realizada também, uma avaliação e identificação da toxicidade (AIT) (do inglês, TIE: *Toxicity Identification Evaluation*) com sedimentos da Represa de Rasgão. Este procedimento se baseia na toxicidade causada após um esquema de fracionamento e manipulações químicas da matriz para caracterizar (Fase I), identificar (Fase II) e confirmar (Fase III) os compostos específicos ou classes destes, responsáveis pela toxicidade da amostra. Em uma série de experimentos de laboratório foram realizados também bioensaios com os organismos *Hyalella azteca* e *Tubifex tubifex*, em sedimentos com adição de metais (do inglês, *spiking*), utilizando-se sedimentos da Represa de Promissão. Os resultados deste trabalho mostraram que, os níveis de concentração de nutrientes nas represas estudadas são altos (C total: 3 – 6%; N total: 0,3 – 1,3%; P total e 0,2 – 0,5%), o que é uma indicação de que esses ambientes encontram-se eutrofizados. As concentrações dos MES apresentaram a tendência de um gradiente de concentração, diminuindo a concentração de metais nos sedimentos das represas da capital para o interior (ora ocorrendo uma inversão entre Barra Bonita e Bariri). Atribuiu-se esta inversão à descarga de esgotos provenientes da entrada dos rios Jaú e Bauru na represa de Bariri. Para o SVA o mesmo gradiente foi observado, ocorrendo também uma inversão entre Barra Bonita e Bariri. A

aplicação do VGQS da fase sólida ou do SVA, preconizado pela USEPA, mostrou que os metais são controlados pela fase sulfídrica nos sedimentos das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita ou pelo carbono orgânico total (COT) nas represas de Bariri e Promissão. O Valor Guia de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI), também preconizado pela USEPA, aplicado aos sedimentos das diferentes represas foi violado por todas elas. Neste caso, esses valores devem ser comparados com os testes de toxicidade, pois mesmo em casos onde o VGUTAI é violado, a toxicidade pode não ser devido aos metais dos sedimentos. Da mesma forma que no VGQS do SVA, pode estar havendo um controle por fases ligantes na água intersticial (ligantes dissolvidos) que agem atenuando a biodisponibilidade e conseqüentemente a toxicidade. Avaliando-se os resultados dos estudos de adição de metais em sedimento, apenas as represas Rasgão e Billings atingiram a faixa de concentração onde houve manifestação de efeitos nos experimentos de fortificação de metais. Tais resultados estão também em concordância com o VGQS do Canadá. No entanto, esses ambientes possuem um estoque de sulfetos que estariam bioindisponibilizando os metais e portanto, estes contaminantes não estariam causando efeitos deletérios à biota local. Os resultados de AIT com os sedimentos da Represa de Rasgão são uma surpresa somente no que diz respeito a substâncias ou grupo deles que causa a toxicidade (amônia) dado que foi detectada a presença de concentrações significativas de metais e compostos orgânicos neste ambiente. Os dados são um alerta aos órgãos públicos responsáveis pela gestão de recursos hídricos do Estado de São Paulo e devem servir de base para o estabelecimento de medidas ou ações eficazes na contenção do avanço da degradação da qualidade em cascata das represas do Rio Tietê. O conjunto de dados levantados por este estudo em associação aos demais levantados pelo *Projeto QualiSed* (UFSCar-UNICAMP-CETESB) formaram a base para a proposição de um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQS), onde os VGQS em uso no Canadá e EUA são usados como valores orientadores de determinadas ações (análises físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas) tomadas nas diferentes etapas do programa (árvore de decisão).

Palavras-chave: sedimentos, metais, organismos bentônicos, bioensaios, represas do Rio Tietê.

SUMMARY

SILVÉRIO, P. F. (2003). Technical - scientific basis for the derivation of values - guides of quality of sediments for metals: field and laboratory experiments. Thesis of Doctorate - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2003.

This work was part of a project FAPESP (QualiSed Project), where three institutions from São Paulo were involved (UFSCar, UNICAMP, CETESB) and that had as intention to lift data for the future derivation of Sediment Quality Values Guidelines (SQVG) for metals and xenobiotic organic compounds. The specific objective of this work is to generate data for the derivation of SQVG for metals (Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) in five dams of Tietê River, Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri and Promissão. The studies were addressed to the biogeochemical characterization of the sediments of those environments through the determinations of the concentrations of the total nutrients and acid volatile sulfide (AVS), the study of the partition of metals among the total sediments and interstitial waters, the determination of the fraction of metals associated with AVS in the total sediments. The lifted up data were interpreted in association to the results of the structure of the benthic community and toxicity tests. It was also accomplished, an Toxicity Identification Evaluation (TIE) with sediments from Rasgão Dam. These procedures use toxicity-based fractionation schemes to characterize (Fase I), to identify (Fase II) and to confirm (Fase III) the compounds responsible for the toxicity of the sample. In a series of laboratory experiments *Hyalella azteca* and *Tubifex tubifex* were also used in bioassays with spiked sediments, being used sediments from Promissão Dam. The results of this work showed that, the levels of concentration of nutrients in the studied dams are high (total C: 3 - 6%; total N: 0,3 - 1,3%; total P and 0,2 - 0,5%), what is an indication that those environments are eutrophicated. The concentrations of the SEM presented the tendency of a concentration gradient, decreasing the concentration of metals in the sediments of the dams of the capital to the interior (however happening an inversion between Barra Bonita and Bariri). This inversion was attributed to the discharge of coming sewers of the entrance of the rivers Jaú and Bauru in the Bariri Dam. For AVS the same gradient was observed, also happening an inversion between Barra Bonita and Bariri.

According to the solid phase SQVG, praised for USEPA, metals are controlled by sulfidric phase (Billings, Rasgão, Barra Bonita) or by total organic carbon (TOC) (Bariri and Promissão). The interstitial water value guide toxic Units (IWVG TU), applied to the different dams was violated by

all studied environments. In this case, those values should be compared with the toxicity tests, because even in cases where the IWVGTU is violated, the toxicity cannot be due to the metals of the sediments. In the same way that in AVS SQVG, it can be having a control for binding phases in the pore water (ligands dissolved) that act attenuating the bioavailability and consequently the toxicity. Evaluating the results of the studies of metal spiking in sediment, only the dams of Rasgão and Billings had reached the concentration strip where there was manifestation of effects in the experiments of metal spiking. Such results are also in agreement with SQVG of Canada. However, those environments possess a sulfides stock that would be unbioavailablising the metals and therefore, these pollutants would not be causing deleterious effects to the local aquatic organisms. The results from TIE with the sediments from Rasgão Dam are a surprise only in respect to the substances or group of them that cause the toxicity (ammonia) given that the presence of significant concentrations of metals and organic compounds was detected and found in this environment. The data are an alert to the responsible public agencies for the administration of hydric resources of the State of São Paulo and they should serve as base for the establishment of measures or effective actions in the contention of the progress of the degradation of the quality in cascade of Tietê River's dams. The data from this study in association to others data from the QualiSed Project (UFSCar-UNICAMP-CETESB) formed the base for the proposition of a program of sediment quality hierarchical and integrated evaluation (SQHIE), where SQVG in use in Canada and USA are used as guidelines values to some actions (physical analyses, chemistries, biological and ecotoxicological) in the different stages of the program (decision tree).

Keywords: sediments, metals, benthic organisms, bioessays, Tietê River Dams.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização das represas Billings e Rasgão	27
Figura 2 – Mapa de localização das represas do Rio Tietê, SP, a partir de Barra Bonita	27
Figura 3 – Amostradores de sedimentos do tipo draga Birge-Ekman e testemunhador Ambuhl & Buhner	33
Figura 4 - Foto do arranjo experimental do sistema de evolução e coleta de SVA/MES empregado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do DQ – UFSCar.....	36
Figura 5 – Perfis de Fósforo Total nos sedimentos dos represas Billings, Rasgão, B. Bonita, Bariri e Promissão (campanha 3)	40
Figura 6 – Variação sazonal da concentração de SVA em $\mu\text{mol g}^{-1}$ versus a temperatura da água de interface sedimento – água	53
Figura 7 – Manipulações químicas para identificação da toxicidade, $\text{pH}_i = 7,2$ (água intersticial) e $\text{pH}_i = 7,0$ (solubilizado).....	65
Figura 8 – Dendograma com os dados da fauna bentônica profunda das represas do Rio Tietê.....	82
Figura 9 – Escalonamento multidimensional com os dados da fauna bentônica das represas.....	82
Figura 10 – Análise dos componentes principais (PCA) com os dados da fauna bentônica e os dados físicos e químicos da água e sedimento das represas	85
Figura 11 – Teste de toxicidade com adição de metais para <i>H. azteca</i> + <i>T. tubifex</i> , realizados no laboratório “Animal Care”, no Departamento de Biologia da Acadia University, Wolfville, Canada	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados	38
Tabela 2 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 3, out/00).....	39
Tabela 3 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 4, out/01).....	39
Tabela 4 – Resultados da diferença Σ [MES] - [SVA] para as represas amostradas na campanha 2 (junho/00)	45
Tabela 5 – Resultados da diferença Σ [MES] - [SVA] para as represas amostradas na campanha 3 (outubro/00)	45
Tabela 6 – Resultados da diferença Σ [MES] - [SVA] para as represas amostradas na campanha 4 (outubro/01)	45
Tabela 7 – Resultados da normatização com Carbono Orgânico particulado ou total.....	48
Tabela 8 – Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI) para as represas amostradas na campanha 3 (out/00)	50
Tabela 9 – Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI) para as represas amostradas na campanha 4 (out/01)	50
Tabela 10 – Guias de qualidade de sedimento canadense(Environment Canadá, 1999) e baseadas num consenso (Mac Donald et al., 2000)	51
Tabela 11 – Concentração de metais nos sedimentos (0 – 10 cm) das represas estudadas nas campanhas 3 (out/00) e 4 (out/01)	51
Tabela 12 – Valores de temperatura (°C) da água de interface sedimento – água, SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$) e Σ MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nos sedimentos e aplicação do VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita	54
Tabela 13 – Resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de sedimento da campanha 3 (out/00)	56
Tabela 14 – Resultados dos testes de toxicidade* realizados com amostras de sedimento da campanha 4 (out/01)	56
Tabela 15 - Resultados dos testes de toxicidade realizados com <i>C. dubia</i> , após as manipulações químicas com amostras de água intersticial, apresentados em termos do efeito em relação a amostra inicial ou teste base (redução pequena, considerável e total; aumento ou sem efeito na toxicidade) e os possíveis compostos tóxicos suspeitos	69
Tabela 16 - Resultado das análises de sulfetos voláteis por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MES) realizados nas amostras de sedimento da represa de Rasgão ..	70

Tabela 17 – Relações Σ MES - SVA, expresso em miliMol (mM) para as amostras de sedimento na represa de Rasgão.....	70
Tabela 18 – Resultados das análises químicas realizadas nas amostras de água intersticial e solubilizado do sedimento da represa de Rasgão.....	71
Tabela – 19 Dados de literatura da CL50 (48h) para a <i>Ceriodaphnia</i> de alguns compostos presentes na amostra de água intersticial e solubilizado do sedimento da represa de Rasgão, segundo vários autores.....	71
Tabela 20 - Resultado das análises de amônia antes e após o tratamento com a zeólita.....	72
Tabela 21 - Resultados dos testes de toxicidade com <i>Ceriodaphnia dubia</i> com as amostras de água intersticial antes e após o tratamento com a zeólita.....	73
Tabela 22 - Resultados dos testes de toxicidade com <i>Ceriodaphnia dubia</i> com as amostras de solubilizado antes e após o tratamento com a zeólita.....	73
Tabela 23 – Resultados da análise estatística da comunidade de invertebrados (dados levantados pela CETESB, (Mozeto et al., 2003).....	81
Tabela 24 – Resultados da análise de componentes principais para os primeiros dois componentes principais (PC1 e PC2) com vistas as variáveis medidas nas represas estudadas.....	83
Tabela 25 - Correlação (r^2) entre escores do componente principal (PC) 'represa' e com eixo MDS para a fauna invertebrada profunda dos sedimentos das represas do Rio Tietê (n=16).....	84
Tabela 26 – Resumo dos métodos de cultura dos organismos utilizados nos testes.....	89
Tabela 27 – Resumo das condições de testes de toxicidade com dois organismos.....	90
Tabela 28 – Resumo das condições dos testes preliminares.....	93
Tabela 29 – Média de sobrevivência, crescimento e reprodução e desvio padrão (DP) para <i>H. azteca</i> e <i>T. Tubifex</i> nos sedimentos da represa de Promissão após as manipulações com as diferentes misturas de concentrações de metais. Estão incluídos os critérios para determinar a toxicidade de sedimentos dos Grandes Lagos (Reynoldson e Day, 1998) e os valores de TEL e PEL para os metais em questão (concentrações em negrito estão acima de PEL).....	96
Tabela 30 – Média de sobrevivência, crescimento e reprodução e desvio padrão (DP) para <i>H. azteca</i> e <i>T. Tubifex</i> nos sedimentos da represa de Promissão após as manipulações com as diferentes misturas de concentrações de metais. Estão incluídos os critérios para determinar a toxicidade de sedimentos dos Grandes Lagos (Reynoldson e Day, 1998) e valores de CL50 para testes de toxicidade de 10 dias (Phipps et al., 1995) e 1 semana (Borgman et al., 1998).....	99

SUMÁRIO

Resumo	iv
Lista de figuras	viii
Lista de tabelas.....	ix
Capítulo I – Introdução	12
1 – O papel dos sedimentos nos ambientes aquáticos	12
1.1 – Partição de metais nos ambientes aquáticos	13
2 – Valores-guias de qualidade de sedimentos para a proteção da vida aquática	14
2.1 – Valores-guias baseados na teoria do equilíbrio de partição.....	15
2.1.1 – Teoria do equilíbrio de partição para MES, SVA e COT	15
2.1.2 – Valor Guia das águas intersticiais: Guia de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI)	18
2.2 – Outros exemplos de guias de qualidade de sedimento.....	18
2.2.1 – VGQS canadense.....	19
2.2.2 – VGQS baseados em um intervalo de concentração.....	20
2.2.3 – VGQS baseados em um consenso	21
2.3 – Valores-guias de qualidade de sedimento no Brasil: Proposição de programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos	22
Capítulo II – Objetivos	24
Capítulo III – Áreas de estudo	25
1 – Introdução.....	25
1.1 – Represa Billings.....	25
1.2 – Represa de Rasgão	26
1.3 – Represa da UHE de Barra Bonita.....	28
1.4 – Represa da UHE Álvaro de Souza Lima (Bariri).....	29
1.5 – Represa da UHE Mário Lopes Leão (Promissão)	29
Capítulo IV – Materiais e métodos (campo e laboratório)	31
1 – Campo	31
1.1 – Amostragem	31
1.2 – Pontos amostrais	31
1.3 – Coleta de amostras.....	32
1.4 – Tratamento das amostras.....	34
1.5 – Variáveis físico – químicas	34
2 – Laboratório.....	34
2.1 – Análise granulométrica	34
2.2 – Determinação de nutrientes (C, N, P) totais.....	34
2.2.1 – Carbono e nitrogênio	34
2.2.2 – Fósforo.....	35
2.3 – Determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos	

Simultaneamente (MES)	35
2.4 – Extração de água intersticial de sedimentos	36
2.5 – Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para metais nos sedimentos e águas intersticiais	36
2.6 – Bioensaios e estudos biológicos <i>in situ</i> (realizados pelo grupo da CETESB)	37
Capítulo V – Resultados e discussão	38
1 – Variáveis físico-químicas	38
2 – Análise granulométrica	38
3 – Determinação de nutrientes (C, N, P) totais	38
3.1 – Carbono e nitrogênio	38
3.2 – Fósforo	40
3.3 – Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para metais nos sedimentos e águas intersticiais	41
3.4 – Determinação sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES)	41
3.4.1 – Preâmbulo	41
3.4.2 – Testes de recuperação de SVA	42
3.4.3 – Análises estatísticas	43
3.4.4 – Resultados das análise de SVA & MES	44
3.4.4.1 – Aplicação do CQS do SVA ou da fase sólida (equilíbrio de partição)	44
3.4.4.2 – Normalização pela fração de carbono orgânico (f _{cot}) de sedimento	46
3.5 – Metais na água intersticial dos sedimentos	48
3.5.1 – VGQS das águas intersticiais: Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI)... ..	49
3.6 – Comparação dos resultados de metais nos sedimentos com as Guias Canadenses (TEL e PEL) e as guias baseadas em um consenso (TEC e PEC)	51
3.7 – Estudo da variação sazonal de SVA na Represa de Barra Bonita	53
3.8 – Bioensaios e estudos biológicos <i>in situ</i> (realizados pelo grupo da CETESB)	55
3.8.1 – Testes de Toxicidade realizados pelo grupo da CETESB	56
3.8.2 – Estudos da estrutura da comunidade bentônica realizados pelo grupo da CETESB	57
4 – Conclusões	51
Capítulo VI – Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT)	61
1 – Introdução	61
2 – Materiais e métodos	62
2.1 – Obtenção das amostras: água intersticial e solubilizado	63
2.2 – Testes de Toxicidade iniciais	63
2.3 – Manipulações	64
2.4 – Análises Químicas	66
2.4.1 – Amostras de sedimento	66
2.4.1.1 – Determinação sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES)	66

2.4.2 – Amostras de água intersticial e solubilizado	66
2.4.2.1 – Determinação de metais	66
2.4.2.2 – Determinação de amônia, surfactantes e sulfeto dissolvido	66
2.4.2.3 – Compostos Orgânicos (HAP, BPC, pesticidas clorados) e cianeto	67
2.4.2.4 – Carbono Orgânico Dissolvido	67
2.4.3 – Tratamento com a zeólita clinoptilolita	67
3 – Resultados	67
3.1 – Fase I	68
3.2 – Fase II	69
3.3 – Fase III	72
4 – Conclusões	74
Capítulo VII – Análises Estatísticas	78
1 – Métodos utilizados	78
2 – Resultados e discussão	79
2.1 – Análise multivariada	79
2.2 – Exame da comunidade profunda de invertebrados bentônicos	80
2.2.1 – Análise dos componentes principais	83
Capítulo VIII – Fortificação dos sedimentos com metais (represa de Promissão)	87
1 – Introdução	87
2 - Métodos	88
2.1 – Cultura dos organismos	88
2.2 – Testes de toxicidade	89
2.3 – Manipulação e estocagem das amostras de sedimento	91
2.4 – Fortificação dos sedimentos com metais	92
2.5 – Concentrações de metais adicionadas nos sedimentos para os testes de toxicidade	92
2.6 – Análises químicas	92
3 – Resultados e discussões	93
3.1 – Testes preliminares	93
3.2 – Testes de toxicidade nos sedimentos manipulados com adição de metais	93
3.2.1 – Avaliação da sensibilidade dos pontos finais dos testes	100
4 – Conclusões	101
Capítulo IX – Conclusões Finais	103
Capítulo X – Referências Bibliográficas	107
Apêndices	117

CAPÍTULO I – Introdução

1 – O papel do sedimento nos ambientes aquáticos

Os sedimentos têm valores agregados, ecológico, social e econômico. Esse compartimento é um dos principais componentes de um ecossistema aquático, ele suporta a vida, formando uma variedade de habitats e ambientes. Além disso, são uma importante fonte de nutrientes para esses organismos, e indiretamente para organismos de níveis tróficos mais elevados na cadeia alimentar.

Além disso, os sedimentos são também um benefício sócio-econômico, pois são um recurso natural. Há séculos o homem tem se beneficiado, na agricultura, com o enriquecimento dos solos com a deposição de sedimentos enriquecidos com nutrientes em áreas alagáveis marginais a rios e como fonte de minerais e outros materiais (Sednet, 2003). O desenvolvimento acelerado e descontrolado, a industrialização e o crescimento da urbanização não planejada, exercem significativa influência na degradação da qualidade dos rios, córregos e represas. Nos dias de hoje, a demanda por água tratada é muito alta, e em contradição a isso, o que se devolve aos mananciais é uma grande carga de esgoto sem prévio tratamento. Segundo os dados do IBGE (2000) (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 60% dos 5 milhões de toneladas diárias de esgotos coletados em todo o Estado de São Paulo, são despejados nos rios sem tratamento.

Os sedimentos têm um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes. A carga poluidora despejada nos mananciais, através de esgotos domésticos e industriais irá se concentrar principalmente nos sedimentos desses ambientes aquáticos.

Atualmente, já se reconhece que os sedimentos desempenham um papel fundamental na biodisponibilidade de vários compostos químicos devido a sua importância nos ecossistemas aquáticos. Este compartimento é um substrato para que uma variedade de organismos vivam no seu interior ou na interface (sedimento-água) e, portanto, a proteção da qualidade dos sedimentos já é vista como uma extensão necessária para a proteção da qualidade aquática (Adams et al., 1992).

O monitoramento dos sedimentos em sistemas aquáticos era realizado principalmente no sentido de controlar a quantidade dos sedimentos, através de dragagens. Desde o início da revolução industrial, emissões antropogênicas de poluentes na água têm causado uma rápida

deterioração da qualidade dos sedimentos. Isto introduziu a necessidade de um novo tipo de monitoramento, o gerenciamento da qualidade dos sedimentos (Sednet, 2003).

O presente trabalho fez parte do **Projeto QualiSed**, que teve como objetivo o levantamento das bases técnico-científicas para a derivação de **Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS)** para metais e compostos orgânicos de represas do sistema Rio Tietê, envolvendo as instituições: UFSCar, UNICAMP e CETESB (São Paulo, SP). Nele, foram estudadas as Represas Billings e as Usinas Hidrelétricas de Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão, representando o alto, médio e baixo Tietê, respectivamente. O programa de amostragem empregado, bem como as análises físico-químicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas realizadas, garantiram a base para a integração quantitativa dos dados de campo e de laboratório e uma boa representatividade de diferentes estados tróficos, características biogeoquímicas e diferentes naturezas das fontes de contaminantes (efluentes industriais, esgotos urbanos e efluentes agrícolas e agro-industriais), ao longo da bacia hidrográfica do Rio Tietê.

1.1 – Partição de metais nos ambientes aquáticos.

Os metais associados aos materiais das diversas fontes naturais (lixiviação de solos e intemperização de rochas) e antropogênicas (efluentes e resíduos domésticos e industriais) ao serem descarregados nos ambientes aquáticos, sofrem uma partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino final os sedimentos de fundo desses ambientes. O processo da partição é também ativo no compartimento sedimento entre a fase sólida (partículas orgânicas e inorgânicas) e a fase solúvel (água intersticial), onde encontram-se íons metálicos, nutrientes e outras substâncias dissolvidas. Por esta razão, a água intersticial é reconhecida como a fase que contém os metais e outras substâncias verdadeiramente biodisponíveis e portanto, potencialmente tóxicas, sendo considerada como uma das principais rotas de exposição para a biota.

Gargioni (1991), classifica a concentração de metais presentes na água intersticial como a concentração resultante do equilíbrio entre as fases do sedimento, frente a processos físicos, químicos e biológicos que ali se desenvolveram. Na maioria das vezes, a concentração de metais na água intersticial é baixa em relação ao sedimento total, principalmente em se

tratando de sedimentos anóxidos e sulfídricos, onde a formação de sulfetos metálicos de baixa solubilidade retém os metais na fase sólida.

No entanto, mesmo sendo baixa a concentração de metais na água intersticial, os organismos bentônicos ingerem (filtram) essa fase solúvel onde encontram-se os metais dissolvidos, portanto esses contaminantes dissolvidos vão sendo depurados do sedimento, um novo equilíbrio é estabelecido e mais metais passam para a água intersticial repondo aqueles que foram consumidos pelos organismos. Assim, mesmo que em níveis baixos de concentração de metais, a água intersticial pode ser um vetor de acumulação desses elementos para a biota. Outro fator que deve ser salientado, é que dependendo do hábito alimentar e trato digestivo dos organismos aquáticos (que têm características ácidas e reduzidas), a bioacumulação de metais pode ser viabilizada mesmo a partir da fase sólida uma vez que muitos organismos ingerem os particulados e promovem uma verdadeira extração desses elementos ligados (por processos de adsorção/complexação) às partículas do sedimento.

2 – Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos para a proteção da vida aquática

Pelo fato dos sedimentos agirem como um reservatório de contaminantes para o ambiente e para os organismos que vivem sob ou estão em contato direto com este compartimento, os sedimentos contaminados representam um grande risco para a biota. Uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre concentrações de contaminantes nos sedimentos e a ocorrência de efeitos adversos à biota. E, com este intento, valores-guias de qualidade de sedimento têm sido usados para avaliar o risco de contaminação de sedimentos.

Valores-guias de qualidade de sedimentos são ferramentas científicas que deveriam sintetizar informações a respeito dessas relações entre concentrações de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes.

Há, na literatura, várias críticas em relação ao nome adotado para tais variáveis. De acordo com Chapman et al. (1999), pode-se adotar nomes como “objetivos”, “guias” ou mesmo “critérios”, mas o nome adequado deveria ser mesmo “valores”, uma vez que “critérios” têm implicações de regulamentação ou de lei. Neste trabalho, em concordância com os autores acima citados, adotaremos “valores-guias de qualidade de sedimento” ou simplesmente VGQS.

Esses VGQS têm sido derivados por várias agências federais, estaduais e provinciais na América do Norte para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos. Os seguintes VGQS, derivados a partir de diferentes abordagens mecanísticas (VGQS 1) e empíricas (VGQS 2 ao 7),

podem ser encontrados na literatura para metais em sedimentos: (1) equilíbrio de partição (VGQS do SVA e das águas intersticiais, VGUTAI (Ankley, 1996); (2) concentração em níveis basais (SEL do inglês, “severe effect level” e LEL do inglês, “lowest effect level” (Persaud et al., 1993); (3) intervalos de efeitos baixos e médios (ERL do inglês, “effect range-low” e ERM do inglês, “effect range-median” (Long e Morgan, 1991); (4) níveis limiar e provável de efeitos (TEL do inglês “threshold effect level” e PEL do inglês, “probable effect level” (Smith et al., 1996), (5) limiar de efeitos aparentes (AET do inglês, “apparent effect threshold”, Alden & Rule, 1992); (6) concentração limiar e provável de efeitos (TEC do inglês, “threshold effect concentration” e PEC do inglês, “probable effect concentration” (MacDonald, 2000); e (7) modelo de regressão logística (LRM do inglês “linear regression model”, Field et al., 1999).

2.1 – Valores-guias baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) adota a Teoria do Equilíbrio de Partição como base para a derivação de seus valores-guias de qualidade de sedimentos.

Os princípios gerais adotados para a aplicação de VGQS para metais baseados na TEP são: (a) o equilíbrio é estabelecido entre a partição de metais entre o sedimento e os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) (ou qualquer outra fase controladora da biodisponibilidade) e a água intersticial; (b) a sensibilidade de organismos bentônicos e pelágicos (coluna d’água) para compostos orgânicos e metais é similar (USEPA, 2000 a); então os valores estabelecidos para o CQA (critério de qualidade de água) e valores crônicos finais ou FCV (do inglês, *final chronic value*) estabelecidos pela USEPA (USEPA, 1985) podem ser usados para definir as concentrações de efeito dos metais dissolvidos nas águas intersticiais; (c) a partição dos metais divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) entre a fase sólida e a água intersticial pode ser prevista baseando-se nas concentrações de SVA e metais extraídos simultaneamente (MES); e (d) a toxicidade dos metais dissolvidos na água intersticial é apenas aditiva.

2.1.1 – Teoria do equilíbrio de partição para MES, SVA e Carbono Orgânico

O modelo de equilíbrio de partição é baseado no desenvolvimento de concentrações causais que têm a função de prever a toxicidade ou a ausência desta nos sedimentos (Di Toro et al., 1991). A concentração de metal no sedimento C_s que corresponde a um CL 50 medido em testes de toxicidade realizados somente com água é:

$$C_s = K_p \cdot CL_{50} \quad (1)$$

onde:

C_s = concentração de CL₅₀ no sedimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$ peso seco)

K_p = coeficiente de partição entre a água intersticial e a fase sólida (L kg^{-1})

CL_{50} = concentração que causa 50% de mortalidade ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Muitos estudos desenvolvidos mostram que o SVA é uma fase controladora na partição de alguns cátions metálicos divalentes nos sedimentos. Experimentos de laboratório com sedimentos de campo (sedimentos naturais) ou com adição desses metais, têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos tipicamente não é manifestada quando a concentração de SVA no sedimento excede a soma molar da concentração desses metais, (Di Toro et al., 1990; Ankley et al., 1991; Pesch et al., 1995).

Para aplicação com metais que reagem com SVA para formar sulfetos metálicos insolúveis, a equação (1) se torna:

$$C_s = SVA + K_p \cdot CL_{50} \quad (2)$$

onde :

SVA = concentração de sulfeto volatilizável por acidificação no sedimento.

Segundo o modelo do equilíbrio de partição, como o SVA pode ligar-se aos metais formando sulfetos significativamente insolúveis, a concentração de metal em um sedimento que pode causar toxicidade será tão menor quanto maior for a concentração de SVA presente. Levando em consideração que a solução de HCl 1,0 N dissolveria a fração fracamente ligada e potencialmente biodisponível (ou seja o que não for dissolvido nesta extração é considerado não disponível), então a concentração de metais que é relevante no sedimento é a dos MES e a equação (2) se torna:

$$\text{MES} = \text{SVA} + K_p \cdot \text{CL}_{50} \quad (3)$$

O método do SVA é baseado na observação de que se o segundo termo da equação (3) é negligenciado (partição dos contaminantes favorece a fase sólida), então a concentração crítica é $\text{MES} = \text{SVA}$, e o critério ou o valor-guia para a toxicidade ou para a ausência de toxicidade é:

$$\text{MES} - \text{SVA} \leq 0 \text{ (}\mu\text{mol g}^{-1} \text{ peso seco)} \quad (4)$$

A ineficiência desta equação em prever a toxicidade quando há um excesso de MES é devido ao negligenciamento do termo de partição $K_p \cdot \text{CL}_{50}$. Ignorando este termo, não há problemas com a previsão da ausência de toxicidade em condições conservativas (i.e., concentrações menores de MES estabelecerão o limite entre a toxicidade e a não toxicidade dos sedimentos). A chave para melhorar a previsão da toxicidade é aproximar o termo de partição em vez de ignorá-lo.

A fração de carbono orgânico total (geralmente designado por COT ou ainda talvez mais apropriadamente por COP, carbono orgânico particulado) nos sedimentos é uma importante fase de partição de contaminantes em sedimentos. Isto sugere que o coeficiente de partição K_p na equação (3) pode ser expresso utilizando o coeficiente de partição água – carbono orgânico K_{cop} , junto com a fração de carbono orgânico no sedimento f_{cop} .

$$K_p = f_{\text{cop}} \cdot K_{\text{cop}} \quad (5)$$

Se esta relação é substituída na equação (3), e rearranjando os termos conhecidos tem-se que:

$$(\text{MES} - \text{SVA})/f_{\text{cop}} = K_{\text{cop}} \cdot \text{CL}_{50} \quad (6)$$

onde o parâmetro da esquerda é o parâmetro de previsão da toxicidade que pode ser determinado se valores de K_{co} e CL_{50} forem conhecidos. Esta é a equação fundamental do modelo discutido que se baseia em valores observados (em experimentos de campo e laboratório) para MES, SVA, f_{cop} e a toxicidade.

Para múltiplos metais usa-se o MES total, ou seja o somatório dos cinco metais, e a equação final torna-se:

$$\sum (\text{MES} - \text{SVA}) / f_{\text{cop}}, \quad (7)$$

e para $\text{MES} > \text{SVA}$ esta equação representa o excesso de MES normatizado pelo carbono orgânico total dos sedimentos (COP).

2.1.2 – Valores-Guia das Águas Intersticiais: Guia de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI)

O VGQS baseado no SVA (de não efeitos biológicos), deve ser considerado em conjunto com o VGUTAI (Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais) (USEPA, 2000). O VGUTAI para um dado metal i é calculado da seguinte forma:

$$\text{VGUTAI}_i = [M_{id}] / [\text{FCV}_{id}] \quad (8)$$

onde o VGUTAI para um determinado metal i é igual a concentração do metal i dissolvido na água intersticial dividido pelo seu correspondente FCV (do inglês, *final chronic value*), concentração de metal que provoca mortalidade de 50% dos organismos testes em bioensaios (CL 50), definido em bioensaios para a derivação dos CQA (USEPA, 1985).

Este cálculo deve ser feito para cada um dos cinco metais em questão, e depois faz-se o somatório dos valores de VGUTAI dos cinco metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) e esse valor deve ser menor ou igual a 1 para que o VGUTAI não seja violada.

Se o VGQS do SVA e/ou o da água intersticial (VGUTAI) não forem excedidos, a manifestação de efeitos tóxicos devido à exposição aos metais no sedimento não é esperada. No entanto, o contrário não é necessariamente verdade, pois esses são VGQS de “não efeitos”. No caso da violação desses VGQS, novas e mais avançadas investigações devem ser realizadas para checar a relação dos efeitos manifestados com os metais em questão.

2.2 – Outros exemplos de Guias de Qualidade de Sedimento

Como antes mencionado, existe na literatura uma série de valores-guias de qualidade de sedimento, derivados dentro da abordagem empírica. Estes VGQS podem ser gerados a partir de concentrações basais no sedimento (do inglês “*sediment background*”), testes de toxicidade com adição de poluentes no sedimento (do inglês “*spiking tests*”), critérios de qualidade para outras matrizes (água, tecido e solo) e avaliação da estrutura da comunidade

bentônica (Environment Canada, 1999). Via de regra, são baseados em extensos bancos de dados, de campo e laboratório.

A seleção do VGQS mais apropriado para uma aplicação específica pode ser uma tarefa difícil para os gestores de sedimento, pois há uma falta de informações a respeito dos usos dos vários VGQS publicados. Além disso, os VGQS numéricos podem variar muito (ordens de magnitude) para a mesma substância, dependendo do banco de dados e abordagens utilizadas na sua derivação. Outros fatores que complicam a escolha do VGQS são as incertezas em relação a biodisponibilidade dos contaminantes no sedimento, os efeitos das misturas de poluentes, e a relevância ecológica dos valores-guias de orientação (MacDonald et al., 2000).

Portanto, os VGQS devem ser usados como ferramentas de auxílio na interpretação das concentrações de contaminantes nos sedimentos, pois não são definitivos nem apropriados se aplicados sozinhos para fins de regulamentação pois, dentre outras razões, não há definição de VGQS para todas as substâncias, o uso de diferentes VGQS pode gerar resultados diversos, os VGQS não consideram fatores que afetam a biodisponibilidade (SVA, COT, etc).

Deve-se também considerar que os VGQS devem ser, sempre que possível, comparados a valores-referência ou de “background”. Se um VGQS é menor que a concentração do valor-referência, este valor deve substituir o dado VGQS.

2.2.1 – VGQS Canadense

Os valores-guias canadenses foram geradas a partir de informações (químicas e toxicológicas) disponíveis na América do Norte, de acordo com o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1995).

Os dados químicos e biológicos coletados foram analisados, através de vários estudos individuais para o estabelecimento de relações entre a concentração de cada composto medido no sedimento e algum efeito adverso à biota. Esses dados de co-ocorrência foram então compilados em um banco de dados denominado Banco de Dados de Efeitos Biológicos para Sedimento (BEDS) com o objetivo de se calcular dois valores de gerenciamento.

O método utilizado para gerar os valores-guias foi baseado nos bancos de dados de efeitos e não efeitos. Dois valores limites foram derivados para definir três faixas de concentração química, aquelas que são raramente, ocasionalmente e freqüentemente associadas com efeitos biológicos adversos. Os dois valores-guias canadenses (Federais) são TEL (do inglês “*Threshold Effect Level*”) e PEL (do inglês “*Probable Effect Level*”).

Os valores de TEL foram calculados como a média geométrica da fração inferior a 15% da concentração dos dados de efeito e da fração de 50 % da concentração dos dados de não efeito. Os valores de PEL foram calculados como a média geométrica de 50% da concentração dos dados de efeito e 85% da concentração dos dados de não efeito.

Os valores de TEL representam o limite superior da faixa de concentrações de contaminantes no sedimento que é dominado por entradas de não efeito. Contaminantes associados ao sedimento que estiverem dentro desta faixa de concentração não são considerados para representar efeito significativo para os organismos aquáticos.

Os valores de PEL representam o limite inferior da faixa de concentração de poluentes químicos que é usualmente ou sempre associado com efeitos adversos à biota. A média geométrica é usada para minimizar a incerteza na distribuição dos conjuntos de dados (Sokal e Rohlf, 1981).

Outros dois valores-guias canadenses são LEL (do inglês "*lowest effect level*") e SEL (do inglês "*severe effect level*"), desenvolvidos pela Província de Ontário, Canadá. Estes VGQS são baseados em níveis de basais de concentração.

O conceito de LEL é que os sedimentos são considerados de limpos a marginalmente poluídos, e não é esperado efeito adverso para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos que possuem concentração abaixo de LEL.

O conceito de SEL é que os sedimentos são considerados fortemente poluídos, é esperado efeito adverso para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos que possuem concentração acima de SEL.

2.2.2 – VGQS baseados em um intervalo de concentração

Estes critérios foram derivados para ecossistemas marinhos, pelo “National Oceanic and Atmospheric Administration” (NOAA), dos EUA.

Os VGQS ERL (do inglês “effect range-low”) e ERM (do inglês “*effect range-median*”) têm como base o fenômeno da co-ocorrência entre concentração de contaminantes individuais e efeitos adversos à biota, onde apenas se separam os sedimentos segundo suas toxicidades, em tóxicos e não tóxicos para contaminantes individuais.

No trabalho apresentado por Long et al. (1995), que gerou o ERL/ERM, os dados foram também adicionados a um banco de dados e rearranjados em ordem crescente de concentração em forma de tabelas. As distribuições dos dados de efeitos foram determinadas usando percentis e dois valores foram derivados para cada substância química ou grupo químico: o 10º percentil dos dados de efeitos para cada composto químico era identificado e referido como o intervalo de menor efeito (ERL), a média, ou o percentil 50º dos dados de efeito era identificado e referido como o intervalo de efeito médio (ERM).

O limite inferior (ERL) e o superior (ERM) estabelecem os níveis em termos de porcentagem onde, as concentrações desses contaminantes estão abaixo dos valores em que os efeitos adversos raramente ocorreriam (ERL) e acima da qual efeitos ocorreriam freqüentemente (ERM).

2.2.3 – VGQS baseados em um consenso

MacDonald et al. (2000) derivaram os VGQS baseado num consenso. Esses VGQS foram derivados para 28 contaminantes de água doce, através dos VGQS publicados com o intuito de analisar a concordância entre as diferentes abordagens existentes na literatura. Os dados foram coletados e avaliados, e apenas eram utilizados se: (a) os métodos utilizados para a sua derivação eram bem definidos; (b) os VGQS eram baseados em dados empíricos que relacionavam concentração de contaminantes com efeito biológico adverso (i.e. não apenas indicadores de contaminação de “background”); e (c) o VGQS tivesse sido derivado através de uma base de dado consagrada.

Ao contrário da abordagem canadense, os valores de TEC, ou consenso de efeitos limiares (do inglês, “*threshold effect concentration*”) e PEC, ou consenso de efeitos prováveis (do inglês, “*probable effect concentration*”) foram baseados unicamente nos resultados e efeitos. Os dados dos VGQS que se enquadravam no critério de seleção foram então agrupados em

duas categorias. Os valores de TEC e PEC foram determinados através da média geométrica dos VGQS utilizados no banco de dados, e dois limites foram estabelecidos:

(a) um limite inferior – TEC, abaixo do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados não apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a estes sedimentos. Os valores de TEC incluem: o TEL (Smith et al. 1996; USEPA 1996a), ERL (Long e Morgan 1991), LEL (Persaud et al. 1993), MET, (do inglês, “*minimal effect threshold*”, EC e Menviq, 1992) e SQAL (do inglês, “*sediment quality advisory levels*”, USEPA 1997a, apud MacDonald, 2000).

(b) um limite superior – PEC, acima do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a estes sedimentos. Os valores de PEC incluem: o PEL (Smith et al. 1996; USEPA 1996a), ERM (Long and Morgan 1991), SEL (Persaud et al. 1993), TET (EC e Menviq, 1992).

A média geométrica em vez da aritmética foi escolhida porque esta média provê uma tendência de estimativa central que não é afetada por valores extremos e porque a distribuição dos VGQS não era conhecida (MacDonald et al., 2000).

É importante que se frise que os valores de TEC e PEC foram calculados apenas se os dados para uma substância ou grupo de substâncias eram disponíveis em três ou mais dos VGQS publicados.

2.3 – Valores-Guias de Qualidade de Sedimento no Brasil: Proposição de Avaliação Integrada e Hierárquica da Qualidade dos Sedimentos

No Brasil não existem VGQS regulamentados e validados por órgãos ambientais oficiais. Até o momento os estudos eram baseados apenas nas concentrações de contaminantes no sedimento, e alguns comparavam os resultados das concentrações químicas com valores de referência (“*background*”) e testes de toxicidade. O *Projeto QualiSed* (UFSCar, UNICAMP e CETESB) foi pioneiro no país no desenvolvimento de um estudo para a geração de bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos. No entanto, o banco de dados disponível no país, mesmo com os dados gerados por este projeto, é ainda muito pequeno e a derivação de VGQS segundo as abordagens anteriormente citadas seria inviável.

A abordagem empregada no *Projeto QualiSed* sempre foi a de que estes VGQS, devem ser usados apenas como valores orientadores em uma avaliação integrada da qualidade do sedimento e não como um número regulamentador, ou critério de corte. Postulou-se sempre também que as abordagens mecanísticas (baseadas na TEP) e empíricas (TEL/PEL; LEL/SEL;

ERL/ERM; TEC/PEC) de derivação de VGQS encontradas na literatura são adequadas para caracterizar o potencial tóxico da concentração de um contaminante nos sedimentos, mas que, com apenas o emprego desses VGQS, não é possível avaliar (inequivocamente) a qualidade do sedimento de um determinado ambiente.

Nos últimos anos têm sido propostos programas para avaliação da qualidade de sedimentos que adotam abordagens integradas e hierárquicas que combinam dados químicos, toxicológicos e ecológicos (Calmano, 2001; 2002; Ahlf et al., 2002). A proposição desses programas de avaliação através de abordagens integradas (árvores de decisão), teve início com o trabalho de Chapman et al. (1999), que esboçou, àquela época, as bases de uma árvore de decisão para a valiação da qualidade de sedimentos. Essas abordagens ou modelos são, na realidade, fruto de iniciativas bastante recentes de uma rede criada na Europa, no ano de 2002, denominada *European Sediment Research Network* ou o SedNet. A aplicação da abordagem de avaliação integrada, torna o processo de avaliação da qualidade de sedimento mais simples e barato, uma vez que, em diversos casos, não é necessário a execução das etapas finais (Sednet, 2003).

O principal produto do *Projeto QualiSed* foi a proposição de um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQS). Essas abordagens de avaliação integrada têm se preocupado em sistematizar o programa de avaliação de sedimentos numa seqüência de etapas hierarquicamente dispostas, onde a etapa final e, evidentemente, mais complexa (e completa), culmina com a classificação dos sedimentos em estudo em classes da qualidade, propondo também, ações para a remediação do problema.

O programa de AIHQS proposto pelo *Projeto QualiSed* tem as bases conceituais muito similares aos modelos propostos por Chapman et al. (1999), Ahlf et al. (2002) e Calmano (2001; 2002), mas os resultados deste projeto permitiram a proposição de um conjunto de etapas mais simplificadas e específicas às características dos sedimentos e contaminações das represas do Rio Tietê. Por conseguinte, tal proposta, além de permitir a classificação dos sedimentos de nossas represas de forma mais realística, é de mais fácil aplicação e, muito provavelmente, de custo menor aos cofres públicos.

CAPÍTULO II – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o levantamento das bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais para a cascata de represas da bacia hidrográfica do Rio Tietê, através da caracterização biogeoquímica dos sedimentos obtida por determinações de variáveis físico-químicas, dos estoques de nutrientes e metais e sulfetos volatilizáveis por acidificação.

Decorrente do objetivo central acima descrito, é também objetivo deste trabalho (a) aplicar os modelos de avaliação da qualidade de sedimentos, mecanísticos (equilíbrio de partição) e empíricos (baseados em grandes bancos de dados químicos e ecotoxicológicos), existentes na literatura aos dados aqui levantados; e (b) associar dos dados levantados por este trabalho com os dados (químicos, biológicos, ecotoxicológicos) gerados pelos outros grupos de trabalho do *Projeto QualiSed* (CETESB e UNICAMP), com o intuito de propor um Programa de Avaliação da Qualidade de Sedimentos das represas do Rio Tietê.

CAPÍTULO III – Descrição das áreas de estudos

1 - Introdução

O Rio Tietê apresenta onze represas a partir da cidade de São Paulo até a sua foz no Rio Paraná (divisa entre os estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul); destas, quatro estão localizadas na região da grande São Paulo, uma, próxima de Sorocaba e as demais, formando uma cascata de seis represas, entre o município de Barra Bonita e sua foz, no município de Pereira Barreto, SP.

As represas estudadas neste trabalho estão localizadas ao longo da bacia do Rio Tietê. Foram selecionadas represas do Alto, Médio e Baixo Tietê: Billings e Rasgão (Alto Tietê), Barra Bonita e Bariri (Médio Tietê) e Promissão (Baixo Tietê). A Figura 1, mostra a localização das represas do Alto Tietê no mapa do estado de São Paulo e na Figura 2 está ilustrado o mapa do estado de São Paulo com a localização das represas do Médio e Baixo Tietê.

1.1 – Represa Billings

O complexo Billings, está localizado na região sudeste da capital do estado, e retém o maior volume de água armazenado da região metropolitana de São Paulo (RMSP); foi construído na década de 20, com o objetivo principal de gerar energia na Usina Elétrica Henry Borden, em Cubatão. A partir de 1960 passou a receber esgotos domésticos e efluentes industriais através da reversão do afluente Rio Pinheiros (CETESB, 1994). Em 1993, o bombeamento foi definitivamente limitado aos casos de ameaças de enchentes (Billings, 2000). Atualmente seus recursos hídricos são utilizados para geração de energia elétrica, saneamento, controle de cheias, lazer e abastecimento público.

Devido a seu formato peculiar, a represa está subdividida em oito unidades, denominadas braços, os quais correspondem às sub-regiões da bacia hidrográfica: Braço do Rio Grande, ou Jurubatuba, separado do corpo central pela barragem da rodovia Anchieta; Braço do Rio Pequeno; Braço do Rio Capivari; Braço do Rio Pedra Branca; Braço do Rio Taquacetuba; Braço do Rio Borboré; Braço do Cocaia; e Braço do Alvarenga (Billings, 2000).

A bacia do Complexo Billings abrange os municípios de Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Diadema, Santo André, São Bernardo do Campo e São Paulo. A ocupação ao redor da represa é intensa, na região metropolitana de São Paulo. A área urbanizada se estende até as margens da represa.

A retirada da água para abastecimento dá-se através do braço do Rio Grande, isolado do corpo da represa desde dezembro 1981 (por uma barragem sobre a qual passa a Rodovia Anchieta), onde está localizada a Estação de Tratamento de Água Rio Grande da SABESP.

Segundo os dados de 1999, a bacia hidrográfica de Billings apresentava 14,6% de seu território ocupados por usos urbanos. As áreas de ocupação dispersa (chácaras, condomínios de baixa densidade e outros usos residenciais não urbanos) correspondiam a 5,6% da bacia. A cobertura vegetal ocupava em torno de 53% da área. O avanço da urbanização e de outras atividades antropogênicas entretanto, têm levado ao desmatamento acelerado. A categoria campo antrópico/várzea, correspondendo a 6,1%, resultou do agrupamento de pastagens, agricultura, campo e várzeas (ISA, 2002). O número e a diversidade de indústrias no local caracteriza Billings como o represa mais urbanizado dentre os estudados.

1.2 – Represa de Rasgão

A Represa de Rasgão foi construída em Pirapora do Bom Jesus, para reforçar a Usina de Parnahyba, após esta atingir a sua capacidade máxima. Está localizada na Bacia Sorocaba/Médio Tietê (UGRHI 10), sub-bacia do rio Tietê Médio-superior, abrangendo a porção da bacia do Tietê que vai da barragem de Pirapora, até a represa de Bariri. Possui uma área de 0,805 km² (EMAE, 2002).

Em 6 de setembro de 1925, entrou em operação a sua primeira unidade geradora. Funcionou até 1961, quando a infiltração de água pelo canal provocou a sua desativação. Em 1989, as suas estruturas foram recuperadas e a usina voltou ao sistema gerador da EMAE, contribuindo com sua capacidade instalada de 22 MW. Sua finalidade, atualmente, é geração de energia elétrica, controle de cheias e saneamento (EMAE, 2002).

O uso do solo nesta região se divide entre os típicos de áreas urbanas e as atividades rurais (encontram-se plantações de cana de açúcar, café, cítricos, hortaliças e frutas, pastagens cultivadas e naturais, matas, capoeiras, reflorestamento e atividades granjeiras). As atividades industriais mais poluentes são: têxteis, alimentícias, papel e papelão, abatedouros, engenhos e usina de açúcar e álcool (CETESB, 2001 a).

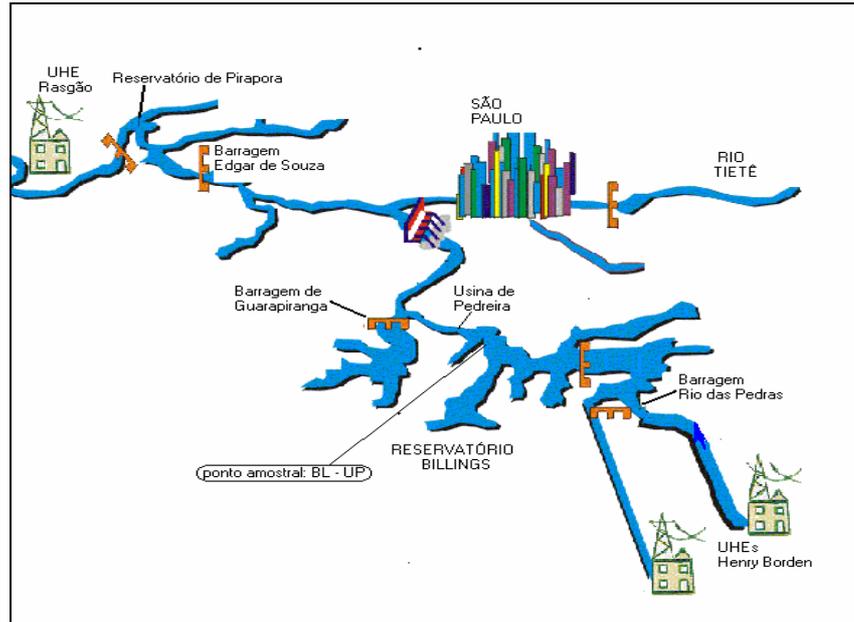


Figura 1 – Localização das represas Billings e Rasgão.



Figura 2 – Mapa de localização das represas do Rio Tietê, a partir de Barra Bonita

1.3 – Represa da UHE Barra Bonita

Barra Bonita é a maior represa de usinas hidrelétricas de São Paulo. Está localizada no Rio Tietê, bacia do Rio Paraná, entre as cidades de Barra Bonita e Igarçu do Tietê, distante 4 km da cidade de Barra Bonita-SP, no extremo jusante da sub-bacia Sorocaba/Médio Tietê, tendo o seu braço direito inserido na sub-bacia Piracicaba, Capivari e Jundiá, com grande influência na qualidade da água na represa. O início de sua construção se deu em 1957. O início da operação se deu em 20/05/1963.

Sua bacia de drenagem total é de 32330 km². Sua área é de 310 km² e seu comprimento de 150 km. A principal finalidade desta represa é a geração de energia, embora seja também utilizado para outros fins, incluindo a irrigação, piscicultura, abastecimento e recreação.

Os usos do solo para a sub-bacia do Rio Tietê Médio-Superior se dividem entre os típicos de áreas urbanas e as atividades rurais (plantações de cana de açúcar, café, cítricos, hortaliças e frutas, pastagens cultivadas e pastagens naturais; matas, capoeiras, reflorestamento e atividades granjeiras). Insere-se na sub-bacia a Área de Proteção Ambiental de Corumbataí - Perímetro Corumbataí, Tietê, Jundiá e Cabreúva. As atividades industriais poluentes são: têxteis, alimentícias, de papel e papelão, abatedouros, engenhos e usina de açúcar e álcool. A água dos rios é utilizada para abastecimento público, afastamento de efluentes domésticos, abastecimento industrial e lançamentos de efluentes industriais. (CETESB, 2001a).

Os principais tipos de uso na sub-bacia do Rio Sorocaba são: mata natural (25%), cerrados e cerradões (4,5%), reflorestamento (7,5%), pastagens (32,5%) e policultura, com destaque para o milho e a cana-de-açúcar e extração mineral, além do uso urbano e industrial. As atividades industriais polidoras são têxteis, alimentícias, metalúrgicas, mecânicas, químicas, engenhos e curtumes.

Para as bacias do Piracicaba, Capivari e Jundiá os principais usos do solo rural são as pastagens (57% da área da bacia), agricultura (cana-de-açúcar, café, cítricos e milho), além de hortifruticultura; ocorrem áreas urbanas densamente ocupadas, com importante parque industrial. Esta bacia abrange a Área de Proteção Ambiental de Piracicaba. São desenvolvidas na área as atividades industriais: produção de papel e celulose, alimentícias, do ramo sucro-alcooleiro, têxteis, curtumes, metalúrgicas, químicas e refinaria de petróleo (CETESB, 2001a).

1.4 – Represa da UHE Álvaro de Souza Lima (Bariri)

A Represa Álvaro S. Lima (Bariri) situa-se na região do médio Tietê, faz parte do complexo de barragens construídas em série (sistema de cascatas), no centro-oeste do Estado

de São Paulo. Está localizada na bacia Tietê-Jacaré (UGRHI 13), abrangendo a porção da bacia do Tietê que vai da Represa de Barra Bonita, até a Represa de Bariri. A área de drenagem total é de 35.430 km². Os cursos d'água principais são os rios Tietê, Jaú, Lençóis, Bauru (CETESB, 2001b). Os municípios com áreas drenadas para este represa são: Agudos, Areiópolis, Bariri, Barra Bonita, Bauru, Bocaina, Boracéia, Borebi, Dois Córregos, Igarapu do Tietê, Itapuí, Jaú, Lençóis Paulista, Macatuba, Mineiros do Tietê, Pederneiras, São Manuel, Tabatinga, Torrinha, Trabiju.

Os usos do solo predominantes são atividades urbanas, industriais e agropecuária, com grandes áreas de pastagens e de culturas (cana-de-açúcar, café, milho e citrus). As atividades Industriais principais são as usinas de açúcar e álcool, engenhos, curtumes, indústrias alimentícias (CETESB, 2001b; Mozeto et al., 2003).

1.5– Represa da UHE Mário Lopes Leão (Promissão; ambiente-referência)

A Represa de Promissão foi considerada como ambiente – referência neste projeto. Esta represa está localizada na bacia Tietê Batalha (UGRHI 16), delimitando-a a jusante. Abrange o trecho da bacia do Rio Tietê, desde a Represa de Ibitinga até a Represa de Promissão (Usina Mário L. Leão), em uma área de drenagem de 12.930,54 km². Os principais cursos d'água são os rios Tietê, Dourado, São Lourenço, Batalha e Ribeirão dos Porcos (CETEC, 2000b). A água destes rios é utilizada para abastecimento público e industrial, recepção de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações (CETESB, 2001b).

Os principais usos do solo da bacia são as áreas destinadas às atividades urbanas, industriais e agropecuárias (CETESB, 2001b). Os centros urbanos caracterizam-se por serem de pequeno e médio portes.

As agroindústrias sucocitricola e sucroalcooleira são o centro da economia da região de Araraquara; encontram-se nesta área, importantes centros de produção e exportação de suco de laranja e sucroalcooleiro, que fomentam as indústrias mecânicas e de implementos agrícolas. Na região de Lins predominam as indústrias de produtos alimentícios, frigoríficos, couros/peles, laticínios e álcool. A região de Catanduva tem atividade industrial pouco significativa (CETEC, 2000b). As atividades industriais poluidoras são principalmente usinas de açúcar e álcool, engenhos, curtumes e indústrias alimentícias (CETESB, 2001b).

A cobertura vegetal pode ser dividida em natural (mata, capoeira, cerrado cerradão e várzea), reflorestamentos, agropecuária (horticultura, pastagens e culturas, como café, cana-de-açúcar, milho e cítricos) (CETESB, 2001b).

CAPÍTULO IV – Materiais e métodos (campo e laboratório)

1 – Campo

1.1 - Amostragem

Realizaram-se duas campanhas de conhecimento inicial ou varredura (genericamente denominadas de “*screenings*”, em inglês), com o objetivo de levantar o estado da qualidade geral desses ecossistemas com respeito a seus sedimentos e duas campanhas completas (sistemáticas), com coletas para determinações específicas visando já o alcance dos objetivos do *Projeto QualiSed*.

- Campanha 1 (janeiro/2000) – Barra Bonita e Promissão ⁽¹⁾
- Campanha 2 (julho/2000) – Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão
- Campanha 3 (outubro/2000) – ídem campanha 2,
- Campanha 4 (outubro/2001) – Billings, Barra Bonita, Bariri e Promissão.
- Campanhas para a Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT) (setembro e dezembro/2002).
- Campanhas mensais na represa de Barra Bonita para estudo da sazonalidade de Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA)

Serão discutidos nesta tese os dados das campanhas 2, 3, 4, sazonalidade de SVA e AIT. Os dados da campanha 1 não são apresentados nesta tese porque eram dados da primeira coleta e em apenas duas represas, levantados apenas para testes de métodos de coletas e de análises de laboratório.

1.2- Pontos amostrais

As coordenadas geográficas dos pontos amostrais e outras informações como a distância da margem e/ou da comporta das represas ou outras características encontram-se no Apêndice A.

1 - nesta campanha, estava previsto coleta de amostras na Represa Três Irmãos, localizada na parte mais jusante do Tietê. Por ser uma represa muito recente (1/02/1990) continha uma camada muito pouco espessa de sedimentos e não foi possível coletar-se testemunho sob risco de se coletar apenas solo e detritos de vegetação terrestre pré-existente no local.

1.3- Coleta de amostras

a) Campanha 2

Nesta campanha, foram coletadas amostras para análises químicas, bioensaios (testes de toxicidade com *Hyaella azteca*, realizados pelo grupo da CETESB, coordenação: MSc Rosalina P. de A. Araújo, testes de toxicidade com *Vibrio fischeri*, realizados pelo grupo da CETESB, coordenação: Dr. Gisela de A. Umbuzeiro) e estudos biológicos *in situ* (identificação da fauna bentônica; realizados pelo grupo da CETESB, coordenação: Bióloga Mônica L. Kulmann).

Para as análises químicas e os testes com a bactéria *Vibrio fischeri*, utilizou-se a draga de Ekman-Birge. Esta draga é apropriada para a coleta de sedimentos não muito consolidados e é recomendada para ambientes com pequena correnteza (ASMT-APHA, 1989; Mudrock E Macknight, 1991). Trata-se de uma draga construída em aço inox-316 com um peso de aproximadamente 3,2 kg e uma área de amostragem de 15x15 cm (área da base) e 20 cm de altura.

Para o estudo da estrutura da comunidade bentônica utilizou-se essa mesma draga na região profunda e a draga do tipo Petersen – modificado na região sub-litoral.

Em cada ponto amostral a draga foi lançada 3 vezes para gerar uma amostra composta que antes do quarteamento, era homogeneizada em travessa grande de plástico.

b) Campanha 3

Foram coletadas amostras para análises químicas, bioensaios e estudos biológicos *in situ*.

Para as análises químicas, os sedimentos foram coletados na forma de testemunhos em coletor cilíndrico do tipo gravidade (Ambuhl & Buhner, 1975).

Coletaram-se quatro testemunhos em cada ponto amostral (Apêndice A) gerando amostras compostas, a cada intervalo de 5 cm de profundidade.

A amostragem para os bioensaios e estudo da estrutura da comunidade bentônica seguiu o mesmo procedimento descrito acima (Campanha 2).



(A)



(B)

Figura 3 – Amostradores de sedimentos do tipo draga Ekman-Birge (A) e testemunhador Ambuhl & Buhler (B).

c) Campanha 4

Foram coletadas amostras para análises químicas, bioensaios e estudos biológicos *in situ*.

As amostras de sedimentos foram coletadas com a draga de Birge-Ekman. Para cada ponto foram retiradas 3 réplicas (cada qual representada por uma pegada completa) de sedimento. Para gerar uma amostra composta, antes do quarteamento, a amostra era homogeneizada em travessa grande de plástico.

d) Estudo da variação sazonal de SVA na Represa de Barra Bonita.

Realizaram-se coletas mensais (sempre entre os cinco primeiros dias do mês) na Represa de Barra Bonita, de julho de 2001 a julho de 2002. As amostras de sedimento foram coletadas com a draga de Ekman-Birke. Em cada ponto amostral a draga foi lançada 3 vezes. Para gerar uma amostra composta, antes do quarteamento, a amostra era homogeneizada em travessa grande de plástico.

1.4 - Tratamento das amostras

Os testemunhos de sedimento foram fatiados no campo sob atmosfera de nitrogênio. As fatias foram armazenadas em sacos plásticos do tipo “zip-lock”, purgados com este gás antes de serem vedados para minimizar a oxidação dos sedimentos. As amostras foram mantidas em isopor com gelo ($\approx 4^{\circ}\text{C}$) desde o momento da coleta até o seu processamento em laboratório.

As amostras coletadas com a draga de Ekman-Birge foram acondicionadas em sacos plásticos reforçados, o mesmo tratamento, descrito acima, foi dado a estas amostras.

1.5 – Variáveis Físico-Químicas

A concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH e potencial redox (E_H), foram determinadas *in situ*, utilizando-se um medidor multi paramétrico Quanta (Hidrolab).

2 - Laboratório

2.1 – Análise granulométrica

As análises granulométricas foram feitas seguindo a norma ABNT (ABNT, 1945). A análise granulométrica descrita neste método é uma combinação de análise por sedimentação e por peneiramento e foram realizadas no Laboratório de Mecânica dos Solos Departamento de Engenharia Civil da UFSCar.

2.2 – Determinação de nutrientes (C, N, P) totais

2.2.1 – Carbono e nitrogênio totais

As amostras de sedimento total foram inicialmente secas em estufa na temperatura de 50°C , trituradas e homogeneizadas em almofariz. Uma fração desta amostra homogeneizada foi retirada para análise de nitrogênio, enquanto uma segunda fração foi tratada com HCl 1,0 M para eliminação do carbono inorgânico. Esta fração também foi enviada ao analisador de CHN e novas leituras foram realizadas. Todas as amostras foram lidas em duplicatas ou triplicatas. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, num analisador elementar da marca PERKIN-ELMER modelo 2400 CHN. Os resultados são expressos em porcentagem em peso.

2.2.2 – Fósforo total

A digestão de fósforo total foi realizada segundo método descrito por Andersen (1976). Pesaram-se cerca de 200 mg de sedimento seco, adicionou-se 0,5 g de CaCO_3 e deixou-se na mufla a 550°C por 2 horas. Em seguida adicionou-se 25,0 mL de HCl 1,0 M e aqueceu-se em placa de aquecimento a 100°C , por 15 min. Completou-se o volume em balões de 100,0 mL com água Milli-Q.

As quantificações foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular, através da reação com íons molibdato, utilizando-se, para isso, um sistema FIA (Zagato et al., 1981). As curvas analíticas foram levantadas no instante da análise e na faixa de concentração analítica requerida pelos níveis de concentração de ortofosfato nas amostras (de $0,5\ \mu\text{g mL}^{-1}$ a $50,0\ \mu\text{g mL}^{-1}$). Os resultados são expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco.

2.3 – Extração e determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

O procedimento usado na extração de SVA e MES é o proposto por Allen et al. (1993).

Em resumo, o arranjo experimental deste método consiste de um balão de reação, seguido por dois tubos receptores conectados seqüencialmente para eliminar perdas de SVA (Figura 4).

A amostra de sedimento total (úmido) é pesada (2 - 8 g) e introduzida no balão de reação juntamente com 100 mL de água Milli-Q. Fecha-se o balão e a suspensão é agitada (agitação magnética) durante dez minutos sob fluxo de nitrogênio (ultrapuro). Em seguida, introduzem-se 20 mL de HCl 6M, previamente desaerado com N_2 através de uma seringa hipodérmica conectada a um tubo de silicone. O sulfeto volatilizável por acidificação é então arrastado pelo gás de arraste (N_2), através dos tubos de vidro que se encontram mergulhados dentro dos frascos receptores (cada frasco receptor contém 80,0 mL de NaOH 0,5 M), por um tempo de 30 minutos. A suspensão, restante no balão, foi filtrada para a determinação da concentração dos metais (Cu, Cd, Pb, Ni e Zn) por espectrofotometria de absorção atômica por chama. Utilizou-se para tanto um equipamento INTRALAB AA 12/1475 (Gemini), com correção de fundo por lâmpada de deutério. Os resultados foram expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco.

As quantificações de SVA, foram realizadas por espectrofotometria (método do azul de metileno descrito em Standard Methods (1985)), utilizando-se um espectrofotômetro portátil HACH modelo DR/2010. Os resultados são expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco (calcula-se a porcentagem de umidade e desconta-se do peso total do sedimento).

Ensaio em brancos foram realizados, sendo os valores desprezíveis quando comparados com os resultados das amostras.

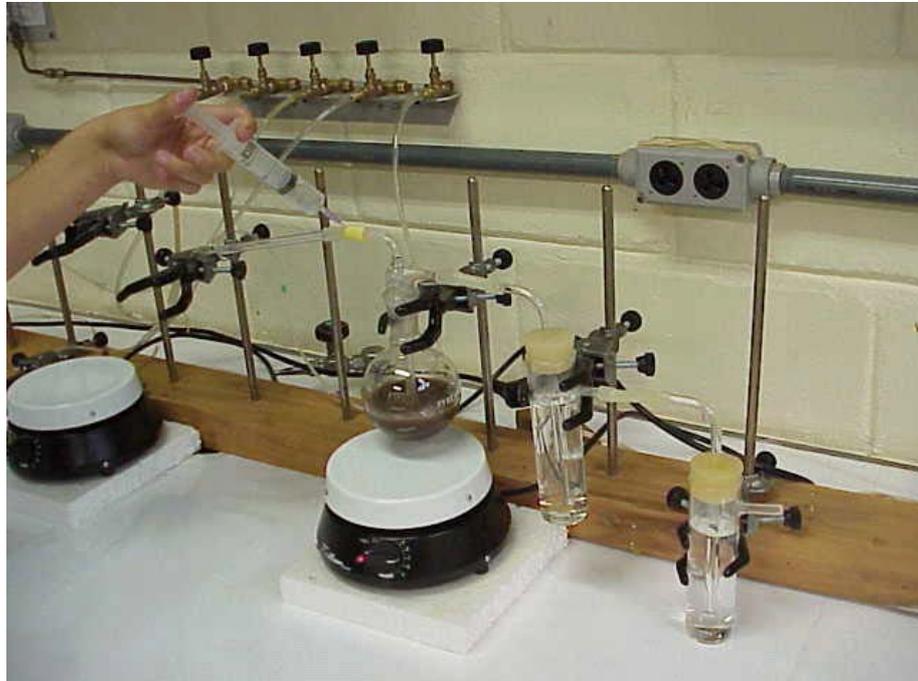


Figura 4 - Foto do arranjo experimental do sistema de evolução e coleta de SVA/MES, empregado no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental do DQ-UFSCar.

2.4 – Extração de água intersticial dos sedimentos

A extração da água intersticial dos sedimentos foi realizada através da centrifugação dos sedimentos em 3000 g por 15 minutos em centrífuga refrigerada a 4 °C. As amostras foram então filtradas (sob atmosfera de nitrogênio gasoso) a vácuo em membranas de acetato de celulose de 0,45 μm e preservadas com HNO_3 concentrado, segundo Rosa & Azcue (1997) e Mozeto et al. (2001). As determinações de concentrações de metais foram feitas em um espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite da marca Varian.

2.5 – Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para metais nos sedimentos e águas intersticiais

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados segundo Miller & Miller (1993). Segundo esses autores, leu-se o branco analítico (10 replicatas) das amostras no espectrofotômetro de absorção atômica chama (amostras de sedimentos) e forno (amostras de água), e utilizou-se o desvio padrão das absorbâncias.

$$LD = \frac{3 \times SD \text{ branco}}{b}$$

$$LQ = \frac{10 \times SD \text{ branco}}{b}$$

onde:

SD branco = desvio padrão dez leituras do branco

b= coeficiente angular da reta (obtido pela curva analítica)

2.6 – Bioensaios e Estudos Biológicos *in situ* (realizados pelo grupo da CETESB)

Os testes de toxicidade foram realizados nas amostras de sedimento total nos cinco ambientes estudados, utilizando-se o organismo *Hyaella azteca* (grupo da CETESB, coordenação: MSc Rosalina P. de A. Araújo), e em extratos de sedimentos utilizando-se a bactéria *Vibrio fischeri* (Sistema Microtox; coordenação: Dra. Gisela de A. Umbuzeiro). A triagem, identificação e contagem dos organismos bentônicos (estudo da estrutura da comunidade bentônica) também foi realizada pelo grupo da CETESB, sob coordenação da bióloga Mônica L. Kulmann.

Os procedimentos utilizados nos bioensaios e estudos biológicos *in situ*, estão descritos no relatório final à FAPESP do *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003).

CAPÍTULO V – Resultados e discussão

1 – Variáveis Físico – Químicas

As tabelas com os valores das variáveis físico-químicas, determinadas em todas as campanhas encontram-se no Apêndice B.

2 – Análise granulométrica

Os resultados das determinações granulométricas nos sedimentos dos ambientes em estudo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados.

Represas	Argila (%)	Silte (%)	Areia fina (%)	Classificação
Billings	38	60	2	argilo siltoso
Rasgão	48	49	3	argilo siltoso
Barra Bonita	42	44	14	argilo silto-arenoso
Bariri	82	18	0	argilo silto-arenoso
Promissão	68	26	6	argilo silto-arenoso

Segundo a norma da ABNT (1945) apud De Paula (2001), não há diferenças na classificação granulométrica dos sedimentos em questão. A soma das frações argila e silte resultam em porcentagens semelhantes para os cinco ambientes estudados. Estudos como o de Förstner e Salomons, (1980) já mostraram que os metais associam-se preferencialmente às frações finas dos sedimentos lacustres (silte e argila). Portanto, granulometricamente, os ambientes em estudo possuem, pelo menos teoricamente, capacidades similares de agregar esses metais através de processos como adsorção e complexação.

3 – Determinação de nutrientes (C, N, P totais)

3.1 – Carbono e nitrogênio

Os resultados das análises de carbono (total e orgânico) e nitrogênio total nos sedimentos das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanhas 3 e 4) encontram-se nas Tabelas 2 e 3. Nestas tabelas, estão mostrados os dados de superfície (0 – 10 cm) dos testemunhos de sedimento coletados na campanha 3 (outubro de 2000) e os dados dos sedimentos coletados com draga na campanha 4 (outubro de 2001; média dos dois pontos), utilizou-se a média dos pontos 1 e 2 da campanha 4, porque os resultados nesses 2 pontos foram similares. Os dados brutos encontram-se no Apêndice C.

Tabela 2 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 3, out/00).

Represas	CT (%)	COT (%)	NT (%)
Billings	6,0	5,0	0,7
Rasgão	6,1	5,4	0,6
Barra Bonita	3,7	2,8	1,2
Bariri	3,3	2,8	0,9
Promissão	4,7	3,5	1,0

Tabela 3 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 4, out/01).

Represas	CT (%)	COT (%)	NT (%)
Billings	5,8	4,2	1,3
Barra Bonita	3,1	2,2	1,1
Bariri	3,0	2,7	0,8
Promissão	6,2	4,9	1,2

Comparando-se os dados das campanhas 3 e 4 pode-se ver que houve variações para valores maiores ou menores tanto para as concentrações de C como para N total. Os valores de C total variaram entre 3 – 16% na concentração de C total nos sedimentos das represas de Billings, Barra Bonita e Bariri e de 31% na Represa de Promissão. Com relação aos valores para N total houve de 85% nos sedimentos da Represa Billings, de 9% em Barra Bonita e 12% em

Bariri e de 20% nos sedimentos da Represa de Promissão. A média de concentração de nitrogênio total nos sedimentos da represa Billings em janeiro e julho de 1998, relatadas em (Silvério, 1999) na profundidade de 0 – 10 cm, é da ordem de 1,4%, o que corrobora com os valores determinados na campanha 4 deste trabalho.

Os níveis de concentração de nutrientes nessas represas são altos, o que é uma indicação de que esses ambientes encontram-se eutrofizados. As diferenças observadas devem-se muito mais à heterogeneidade típica de sedimentos lacustres, quer longitudinal ou vertical do qualquer outro fenômeno (e.g. sazonalidade), ainda mais considerando-se serem estes mananciais extremamente impactados por ações antropogênicas. No entanto, a variação encontrada de 85% na concentração de NT nos sedimentos da Represa Billings entre as duas campanhas é muito alta para ser justificada pela heterogeneidade dos sedimentos e pode, portanto, ter sido causado por um erro analítico.

3.2 – Fósforo

Os perfis de concentração de fósforo total apresentam uma tendência de diminuição da concentração com o aumento da profundidade para as represas Billings, Rasgão, Barra Bonita e Promissão (valores entre 0,2 a cerca de 0,5%). Esta tendência pode ser atribuída ao aumento da descarga de esgoto doméstico nessas represas (crescimento populacional), juntamente com uma intensificação da agricultura (aumento do uso de fertilizantes), ocorridos nas últimas décadas.

A Represa de Bariri, apresenta valores aproximadamente constantes com a profundidade, valores médios da ordem de 0,3%.

A título de comparação, no caso de Barra Bonita, há cerca de 20 anos atrás esta represa tinha valores de fósforo total da ordem 0,07% (Esteves e Camargo, 1982; Mozeto et al., 2003a), o que dá uma idéia da escalada de contaminação dos sedimentos por esgotos urbanos não tratados. As tabelas com os valores brutos de P total encontram-se no Apêndice C.

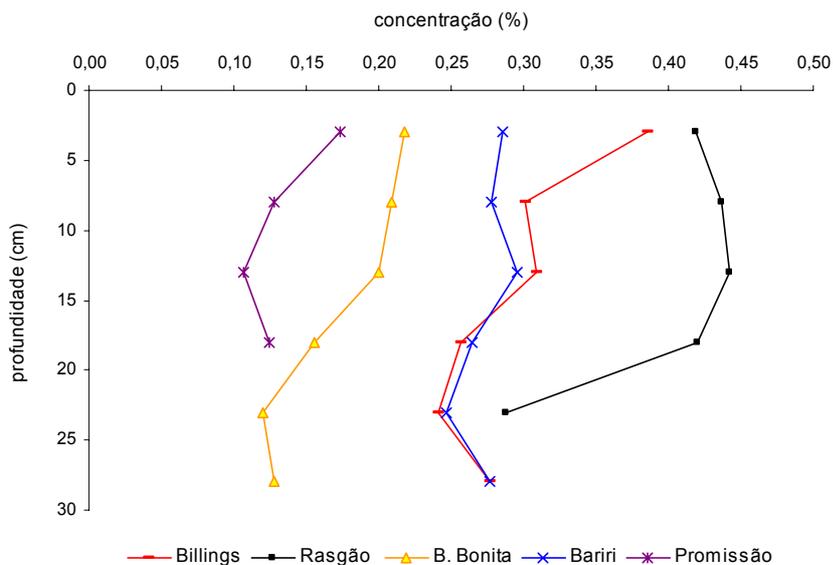


Figura 5 – Perfis de fósforo total nos sedimentos das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 3 – out/00).

Todas as represas estudadas neste trabalho possuem um nível de eutrofização elevado. Segundo diversos autores (e.g. Tundisi, 2003), a eutrofização é um fenômeno mundial que afeta rios, lagos, represas e tanques de abastecimento, na superfície, águas subterrâneas e águas costeiras. A eutrofização tem provocado a deterioração dos ecossistemas aquáticos e produzido impactos ecológicos, econômicos, sociais e na saúde pública. Sua diminuição implica grandes gastos para a recuperação de rios, lagos e represas, e seu controle depende de ações que iniciam nas bacias hidrográficas e nas fontes pontuais e não pontuais de descargas de nutrientes. O desenvolvimento da eutrofização aumenta os custos de obtenção e água adequada para o consumo humano.

Pode-se afirmar que, atualmente, as represas do Rio Tietê encontram-se já eutrofizadas e algumas delas, mesmo hipereutrofizadas. O nível de concentração de amônia (conseqüência tanto de processos naturais como da introdução direta de esgotos domésticos) na água intersticial da represa de Rasgão de $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ (ver Capítulo VI) atesta esta afirmação. Estes são alguns dos resultados deste trabalho que devem servir de alerta aos órgãos de gestão ambiental e à sociedade como um todo, para que ações sejam tomadas, no sentido de evitar a degradação da cascata de represas do Rio Tietê.

3.3 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

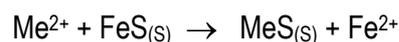
Segundo Miller e Miller (1993), o limite de detecção (LD) é definido como a concentração mínima à qual se consegue obter uma resposta analítica significativamente diferente do ruído de fundo, ou de um branco. E o limite de quantificação (LQ) é a concentração mínima à qual se consegue obter uma resposta analítica significativa.

Neste trabalho, adotou-se o limite de quantificação (LQ) como limite de corte das respostas analíticas. Os valores determinados para os limites de detecção e quantificação para os metais das amostras de sedimento e água encontram-se no Apêndice D.

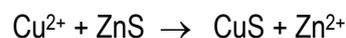
3.4 – Determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) & Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

3.4.1 – Preâmbulo

O SVA é uma fase controladora na partição de alguns cátions metálicos divalentes nos sedimentos. Em ambientes não contaminados, o SVA é compreendido principalmente de monossulfetos amorfos de ferro que são liberados através do tratamento do sedimento com HCl 1,0 N, (Di Toro et al., 1990). Alguns cátions metálicos divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) formam sulfetos menos solúveis que o sulfeto de ferro. Esses metais dissolvidos são removidos da água intersticial ou da coluna d'água por precipitação dos sulfetos metálicos e substituem o ferro no FeS, de acordo com a reação:



Da mesma forma, um íon mais solúvel, e.g, Zn^{2+} é preferencialmente substituído por um íon que forme um sulfeto metálico menos solúvel, e.g, Cu^{2+} (Christensen, 1998):



Como antes discutido, experimentos de laboratório com sedimentos de campo (sedimentos naturais) ou com adição desses metais, têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos tipicamente não é manifestada quando a concentração de SVA no sedimento excede a soma molar da concentração desses metais (Di Toro et al., 1990; Ankley et al., 1991; Pesch et al., 1995).

Baseado nesses estudos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1994), propôs uma abordagem para o desenvolvimento de VGQS para esses cinco cátions metálicos através da comparação direta entre a soma da concentração ($\mu\text{mol g}^{-1}$) dos cinco metais e a concentração de SVA ($\mu\text{mol S g}^{-1}$). Quando há um excesso de SVA presente no sedimento, este não deveria exibir toxicidade devido aos metais, e o VGQS não seria violado. No entanto, o contrário não é necessariamente verdade, ou seja, quando há um excesso de metais em relação ao SVA, o sedimento pode não ser tóxico devido a outras fases controladoras de metais (Ankley et al., 1993).

3.4.2 – Teste de recuperação de SVA

O sistema de extração simultânea utilizado neste trabalho foi avaliado através de um teste de recuperação em triplicatas. Foi utilizado para este teste de recuperação uma solução de $31,25 \mu\text{mol S}^{2-} \text{ mL}^{-1}$; os resultados de tais testes encontram-se no Apêndice D. Comparando-se os resultados destes testes com aqueles apresentados por ASTM – APHA (1989), que sugere que a recuperação para sulfeto em águas é de 80 a 120%, com uma precisão de 10% para duplicatas, pode-se considerar que o sistema proposto nesta tese oferece uma condição de recuperação significativamente satisfatória, uma vez que os resultados das recuperações variaram entre 91 a 101%. Este teste de recuperação foi repetido algumas vezes durante a realização deste trabalho e o sistema continuou respondendo satisfatoriamente.

3.4.3 – Análises Estatísticas

Todas as determinações foram realizadas em triplicatas, foi aplicada a análise do coeficiente e variação (CV) nos resultados obtidos: $CV = S/X$; onde S = Desvio padrão entre as triplicatas e X = média das triplicatas. Garcia (1989), utiliza a relação entre a média e o desvio padrão de diversos experimentos e estabelece as seguintes relações:

CV baixo $\rightarrow (CV [X - S)$

CV médio $\rightarrow (X - S < CV [X + S)$

CV relativamente alto $\rightarrow (X + S < CV [X + 2S)$

CV muito alto $\rightarrow (CV > X + 2S)$

No Apêndice E estão mostrados apenas os resultados das análises estatísticas das amostras da campanha 4 (outubro/2001), em função do grande número de resultados. Os resultados das triplicatas de análises de MES e SVA apresentaram CV baixos, com exceção de Ni em Promissão (ponto 1) e Bariri (ponto 2), que tiveram CV relativamente alto, o que se deve provavelmente a grande heterogeneidade do sedimento. Os resultados das extrações de SVA também foram bastante satisfatórios, apresentando um CV baixo em todos os pontos, com exceção também em Promissão (ponto 1), que apresentou um CV médio (aceitável) para as triplicatas.

O CV nas replicatas de análise de MES variaram de 1 a 30% para (Cu, Ni, Pb e Zn), Não foi determinado o CV para Cd, uma vez que as concentrações deste metal eram abaixo do LQ do equipamento.

O CV entre as replicatas de análise de SVA variaram de 14 – 33%. Leonard et al. (1993) reportaram CV variando entre 5 – 60% para replicatas de análise de SVA em amostras de sedimentos lacustres de Minnesota, EUA. Postula-se que essas variações são aceitáveis devido à grande heterogeneidade (vertical e longitudinal) dos sedimentos num ambiente aquático.

3.4.4 – Resultados das análises de SVA/MES

Os resultados das análises de SVA/MES, nos sedimentos das represas estudados nas campanhas 2 (julho/00), 3 (outubro/00) e 4 (outubro/01) estão no Apêndice E.

Para os MES (em todas as amostragens), encontrou-se um gradiente de diminuição da concentração de metais nos sedimentos das represas no sentido capital – interior, havendo uma inversão entre Barra Bonita e Bariri. Postula-se que essa inversão seja devido a entrada de dois rios significativamente poluídos (rios Jaú e Bauru) na represa de Bariri.

Para o SVA o mesmo gradiente foi observado, ocorrendo também uma inversão entre Barra Bonita e Bariri.

3.4.4.1 – Aplicação da VGQS do SVA ou da fase sólida (equilíbrio da partição)

Com os valores das concentrações de sulfetos volatilizável por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), aplicou-se a abordagem da VGQS do SVA ou da fase sólida.

Calculou-se a diferença entre $\Sigma[\text{MES}]$ e $[\text{SVA}]$, onde $\Sigma[\text{MES}]$ é igual ao somatório da concentração dos cinco metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) e $[\text{SVA}]$ é igual a concentração de SVA nos sedimentos. Se o resultado desta diferença for \leq a zero, a concentração da mistura de metais presente nos sedimentos é aceitável para a proteção da fauna bentônica, uma vez que há um controle da fase sulfídrica sobre esses metais. Esta abordagem prevê a não toxicidade dos sedimentos, ou seja quando o resultado da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ for > 0 , os sedimentos não necessariamente, apresentam toxicidade, podendo haver um controle por outra fase que não o sulfeto, como por exemplo COT.

As Tabelas 4 – 6 mostram os resultados da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ nos sedimentos das represas estudadas.

Tabela 4 – Resultados da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ para as represas amostradas na campanha 2 (junho/00).

Represas	$\Sigma[\text{MES}] \mu\text{mol g}^{-1}$	$[\text{SVA}] \mu\text{mol g}^{-1}$	$\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$
Billings	17,9	64,9	-47,0
Rasgão	11,5	36,2	-24,7
Barra Bonita	1,7	4,2	-2,5
Bariri	1,4	6,3	-4,9
Promissão	0,8	0,6	0,2

Tabela 5 – Resultados da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ para as represas amostradas na campanha 3 (outubro/00).

Profundidade (cm)	Billings	Rasgão	Barra Bonita	Bariri	Promissão
0 – 5	-16,6	-6,7	-5,9	1,2	-0,1
5 – 10	-21,7	-14,2	-5,3	-10,1	0,5
10 – 15	-2,4	-3,2	-9,1	-8,5	-0,2
15 – 20	-18,7	-8,3	-8,9	1,4	0,1
20 – 25	-192,0	-184,3	-9,5	-2,6	-
25 – 30	-103,0	-	-4,0	-0,6	-

Tabela 6 – Resultados da diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ para as represas amostradas na campanha 4 (outubro/01).

Represas	$\Sigma[\text{MES}] \mu\text{mol g}^{-1}$	$[\text{SVA}] \mu\text{mol g}^{-1}$	$\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$
Billings I	14,1	46,9	-32,8
Billings II	10,5	76,8	-66,3
Barra Bonita I	1,6	19,3	-17,7
Barra Bonita II	1,9	4,9	-2,9
Bariri I	2,1	3,0	-0,9
Bariri II	1,9	2,2	-0,3
Promissão I	1,3	1,3	0,0
Promissão II	1,3	1,6	-0,4

Na campanha 2 (jun/00) (Tabela 4), apenas os sedimentos da Represa de Promissão apresentaram excesso de MÊS em relação ao SVA.

Na campanha 3 (out/00) (Tabela 5), os sedimentos das represas Billings, Rasgão e Barra Bonita apresentaram valores de $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}] < 0$, para praticamente todo o perfil (0 - 30 cm de profundidade); baseado nisto, postula-se que os metais são controlados pelos sulfetos nos sedimentos destas represas. Nos sedimentos da represa de Promissão, ocorreu o contrário, $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}] > 0$, devido a existência de concentrações de SVA significativamente mais baixas; potencialmente, a toxicidade a metais pode se manifestar nesses sedimentos.

Os resultados da campanha 4 (out/01) (Tabela 6), mostram que os sedimentos de todas as represas apresentaram excesso de SVA em relação aos MES.

Nos pontos onde houve excesso de MES deve ser enfatizado que a toxicidade (devido aos metais) pode não ser manifestada, pois pode haver uma outra fase controlando a biodisponibilidade desses metais nos sedimentos. Neste caso, o resultado deve ser normatizado pelo COT, que pode ser a fase controladora nestes ambientes (Di Toro et al., 2000 apud USEPA, 2000a).

3.4.4.2 – Normatização pela fração de Carbono Orgânico (fcop) do sedimento.

A USEPA (2000a) compilou um grande número de dados da literatura de experimentos com sedimentos de campo (naturais) e fortificados em laboratório. Os dados de mortalidade dos organismos testes foram então comparados com a diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ e esta diferença dividida pela fração de carbono orgânico dos sedimentos (fcop) ou seja, $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}] / \text{fcop}$.

Para cada comparação, dois limites de incertezas foram definidos:

- (a) um limite inferior de concentração que é equivalente a 95 % de chance de que a mortalidade observada nos experimentos seria menor que 24 % (este é o % de mortalidade considerada como tóxica por Berry et al. (1996)).
- (b) um limite superior de concentração equivalente a 95 % de chance de que a mortalidade seria maior que 24 %, segundo Berry et al. (1996).

O limite inferior foi computado avaliando-se a fração da classificação correta dos sedimentos (segundo a toxicidade determinada pelos testes de toxicidade), começando-se a partir do valor mais baixo do eixo x; quando esta fração caía abaixo de 95 %, a 95ª fração porcentual era interpolada. Procedimento idêntico foi adotado para definir-se o limite superior. O campo entre esses limites de incertezas, inferior e superior, definem o campo onde a toxicidade é incerta.

Os dados de $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ e % de mortalidade foram lançados em um gráfico e pôde-se ver que os limites inferior e superior de incertezas são iguais a 1,7 e 120 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, o que corresponde a um fator de variação de 70. A partir disto, postula-se que a toxicidade nos sedimentos: (a) se manifeste quando a diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ seja maior que 120 $\mu\text{mol g}^{-1}$, (b) seja incerta em sedimentos onde esta diferença está entre 1,7 e 120 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, e (c) não se manifeste quando $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ é menor que 1,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (USEPA, 2000).

Quando se lança em um gráfico, a partir do mesmo grupo de dados, a % de mortalidade contra a diferença $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ normatizada pelo COT ($\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}] / f_{\text{cop}}$) – aqui denominada de excesso de MES normatizado pelo COT, os seguintes limites de incerteza são obtidos: (a) $> 3000 \mu\text{mol g}^{-1}$: toxicidade provável; (b) entre $130 - 3000 \mu\text{mol g}^{-1}$: toxicidade incerta; (c) $< 130 \mu\text{mol g}^{-1}$: toxicidade não provável. A variação das incertezas neste caso é de um fator de apenas 23, bem menor que aquele obtido quando os dados não foram normatizados pelo COT (USEPA, 2000a).

Ainda segundo os dados da USEPA (2000a), a aplicação da correção da influência do carbono orgânico na partição de metais nos sedimentos promove uma melhoria significativa na estimativa % da classificação dos sedimentos estudados que se encaixam numa ou noutra categoria segundo sua toxicidade.

Na Tabela 7, têm-se os valores de $\Sigma(\text{MES} - \text{SVA})/f_{\text{co}}$ para os pontos onde houve excesso de MES, ou o valor da diferença foi muito próximo de 1.

Tabela 7 – Resultados da normatização com carbono orgânico particulado ou total.

Represas	$\Sigma(\text{MES} - \text{SVA}) / f_{\text{COP}}$
Promissão (camp. 2)	21,1 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Bariri (0 – 5 cm; camp.3)	42,1 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Bariri (15 – 20 cm; camp.3)	52,8 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Promissão (0 – 5 cm; camp.3)	2,6 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Promissão (5 – 10 cm; camp.3)	15,4 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Promissão (15 – 20 cm; camp.3)	10,5 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Bariri I (camp. 4)	36,0 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Bariri II (camp. 4)	7,1 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Promissão I (camp.4)	1,9 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP
Promissão II (camp.4)	8,9 μmol de excesso de MES g^{-1} de COP

COP = carbono orgânico particulado ou total

Observando a Tabela 7, conclui-se que todos os pontos se classificam como toxicidade não provável: ($< 130 \mu\text{mol}$ de MES g^{-1} de COP). Portanto, segundo a VGQS do SVA ou da fase sólida preconizado pela USEPA (2000a), os metais presentes nos sedimentos não estariam disponibilizados para a biota nas represas do Rio Tietê; os complexados e/ou precipitados

formados com os sulfetos voláteis e/ou o carbono orgânico destes sedimentos são os responsáveis por este fenômeno.

3.5 – Metais na água intersticial dos sedimentos

As águas intersticiais dos sedimentos constituem-se na fase solúvel do compartimento em que os metais, nutrientes e outras substâncias se encontram dissolvidas. Este compartimento, é considerado um reservatório de elementos verdadeiramente biodisponíveis, segundo muitos estudos da literatura. Portanto, o estudo da partição de metais entre a fase sólida dos sedimentos e as águas intersticiais é de extrema importância na avaliação dos sedimentos, e por conseguinte, da ecotoxicologia de um ambiente aquático.

A concentração de metais presentes na água intersticial é resultante do equilíbrio químico entre as superfícies das partículas dos sedimentos, seus organismos e água propriamente dita. Na maioria das vezes, a concentração de metais na água intersticial é baixa em relação aquela do sedimento total, principalmente em se tratando de sedimentos anóxicos e sulfídricos. No entanto, mesmo sendo baixa a concentração individual de cada metal, pode haver um efeito aditivo que pode resultar em toxicidade a fauna bentônica.

Portanto, com o intuito de considerar esta atividade potencial, as concentrações de metais nas águas intersticiais (AI), são convertidas em Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI) (USEPA, 2000a).

3.5.1 – VGQS das Águas Intersticiais (Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais)

Com os valores das concentrações de metais dissolvidos nas águas intersticiais dos sedimentos das represas estudadas, aplicou-se o VGQS da água intersticial.

O VGUTAI para um dado metal i é calculada da seguinte forma:

$$VGUTAI_i = [M_{id}]/[FCV_{id}]$$

onde a VGUTAI para o metal i é igual a concentração do metal i dissolvido na água intersticial dividido pelo seu correspondente FCV, do inglês "*final chronic value*" (concentração de metal que provoca mortalidade de 50% dos organismos testes em bioensaios (CL 50), que é definido em bioensaios para definição dos CQA) (USEPA, 1985). Fez-se este cálculo para cada um dos cinco metais em questão, e depois fez-se o somatório dos valores de VGUTAI dos cinco metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn); se este somatório for menor que 1, o sedimento não excede o VGQS para

estes metais baseado na guia das águas intersticiais. Dada a inexistência destes FCV dos CQA no Brasil, empregou-se para tanto, os valores de FCV para dureza de 50 mg L⁻¹, estipulados pela USEPA (USEPA, 2000a).

As concentrações de metais na água intersticial dos sedimentos das represas estudadas, e os valores de FCV utilizados neste trabalho, encontram-se no Apêndice F.

As Tabelas 8 e 9 mostram o Σ VGUTAI dos cinco metais para as represas estudadas nas campanhas 3 e 4 .

Tabela 8 – Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI) para as represas amostradas na campanha 3 (out/00).

Represa	VGUTAI Pb	VGUTAI Cu	VGUTAI Cd	VGUTAI Ni	VGUTAI Zn*	Σ VGUTAI
Billings (0 – 5 cm)	22,0	1,1	1,6	0,1	0,0	24,9
Billings (5 – 10 cm)	7,0	0,8	0,0	0,2	0,0	8,0
Rasgão (0 – 5 cm)	0,0	0,9	0,0	0,7	0,0	1,7
Rasgão (5 – 10 cm)	5,0	2,1	0,0	1,2	0,0	8,3
Barra Bonita (0-5 cm)	0,0	1,1	0,0	0,1	0,0	1,2
Barra Bonita (5-10 cm)	0,0	1,4	0,0	0,2	0,0	1,6
Bariri (0 – 5 cm)	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,8
Bariri (5 – 10 cm)	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	1,2
Promissão (0 – 5 cm)	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	1,4
Promissão (5 – 10 cm)	5,0	1,6	0,0	0,0	0,0	6,6

*As concentrações de Zn não foram determinadas nesta campanha.

Tabela 9 – Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI) para as represas amostradas na campanha 4 (out/01).

Represa	VGUTAI Pb	VGUTAI Cu	VGUTAI Cd	VGUTAI Ni	VGUTAI Zn	Σ VGUTAI
Billings 1	5,0	0,6	0,3	0,2	19,0	25,0
Billings 2	5,0	1,4	1,9	0,1	31,0	39,4
B. Bonita 1	0,0	0,4	0,3	0,1	27,6	28,4
B. Bonita 2	0,0	0,6	0,3	0,1	27,6	28,5
Bariri 1	7,0	1,7	0,5	0,0	43,1	52,2
Bariri 2	0,0	0,5	0,2	0,0	27,6	28,4
Promissão 1	0,0	0,6	0,4	0,1	25,9	27,0
Promissão 2	0,0	0,5	0,6	0,0	24,1	25,3

O VGUTAI é excedido (Σ VGUTAI >1) em todos os pontos. No entanto, mais uma vez deve ser salientado que da mesma forma que para a diferença Σ [MES] – [SVA], quando a VGUTAI resulta em valores > 1, esse resultado não pode ser usado para descrever a manifestação de toxicidade devido à fases ligantes na água intersticial (ligantes dissolvidos) que podem estar agindo como atenuadores da biodisponibilidade e toxicidade dos metais (Leonard, 1996).

3.6 – Comparação dos resultados de metais nos sedimentos com os Valores-Guias Canadenses (TEL e PEL) e os de consenso (TEC e PEC).

A Tabela 10 mostra os valores numéricos dos Valores-Guias Canadenses e os baseadas em um consenso, referente a metais.

Os resultados das concentrações de metais no sedimento (0 – 10 cm) das represas estudadas nas campanhas 3 (out/00) e 4 (out/01), foram comparados com os VGQS do órgão ambiental canadense e do trabalho de Mac Donald et al. (2000) (Tabela 11).

Tabela 10 – Valores-guias de qualidade de sedimento canadenses (Environment Canadá, 1999) e baseadas num consenso (MacDonald et al., 2000)

Metais	TEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	PEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	TEC ($\mu\text{g g}^{-1}$)	PEC ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	0,6	3,5	0,99	4,98
Cu	35,7	197	31,6	149
Ni	18	36	22,7	48,6
Pb	35	91,3	35,8	128
Zn	123	315	121	459

TEL = Threshold Effect Level; PEL = Probable Effect Level;

TEC = Threshold Effect Concentration; PEC = Probable Effect Concentration

Tabela 11 – Concentração de metais nos sedimentos (0 – 10 cm) das represas estudadas nas campanhas 3 (out/00) e 4 (out/01).

Represa	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Billings (out/00)	2,1*	88*	46*	71*	301*
Billings (out/01)	< LQ	141*	49*	99*	691*
Rasgão (out/00)	2,3*	125*	44*	104*	838*
Rasgão (out/01)	2,4*	179*	50*	92*	982*
Barra Bonita (out/00)	< LQ	20	28*	26	30
Barra Bonita (out/01)	< LQ	23	21	31	47
Bariri (out/00)	< LQ	26	21	27	42
Bariri (out/01)	< LQ	39	21	41	58
Promissão (out/00)	< LQ	19	16	18	24
Promissão (out/01)	< LQ	29	7	25	37

Negrito => TEL ; **Asterístico*** => TEC; **Vermelho** => PEL; **borda azul** => PEC

Observando-se os dados da Tabela 11, os sedimentos das represas Billings e Rasgão mostraram concentrações de metais (para todos os metais estudados) acima dos valores de TEL e TEC.

A concentração de níquel nos sedimentos da Represa de Barra Bonita, ultrapassou o valor de TEL e TEC na campanha 3 (out/00), e apenas TEL na campanha 4 (out/01).

Em Bariri, as concentrações de níquel nos sedimentos estavam acima de TEL nas duas campanhas (campanha 3 (out/00) e campanha 4 (out/01)).

Com relação aos limites superiores (de toxicidade provável) destes valores-guias de qualidade de sedimento (PEL e PEC), apenas os sedimentos das represas Billings e Rasgão apresentaram concentrações de metais que ultrapassaram estes VGQS, o que se constitui num fato preocupante.

Vale destacar que todos esses VGQS acima citados (empiricamente derivados) são baseados na concentração total de metais (peso seco), que (importante) a metodologia das extrações empregadas não são explicitamente descritas para cada VGQS, não havendo também grandes variações entre elas. Lamentavelmente, escassa e não muito clara informação há na literatura sobre este importante aspecto. No entanto, as comparações realizadas dão conta que diferentes meios de extração resultam em pequenas flutuações nas concentrações de metais, como são dos casos do trabalho de Lynch (1990) (extração total com mistura de ácidos fluorídrico, perclórico e nítrico; água régia e a mistura HNO_3 4,0 M – HCl 1,0 M) e de Davenport et al. (1993) (extrações totais com ácidos diluídos). No entanto, dada a grande variabilidade na qualidade geoquímica dos sedimentos (i.e., especiação química dos metais; granulometria; teor de matéria orgânica; etc), os estudos de comparação já realizados, infelizmente, não permite que faça uma ampla generalização.

É de fundamental importância salientar neste ponto, que estes VGQS servem como ferramentas iniciais para nortear os estudos (do inglês “*screening*”), mas que não se deve usá-los como critério de corte de qualidade dos sedimentos estudados.

Painter (1992) em um estudo onde foram comparados os valores de concentrações de referência (ou do inglês, “*background*”) de metais em 20.000 lagos canadenses sem interferência antropogênica, com os valores-guias de qualidade de sedimento para a Província de Ontário (SEL e LEL, antes discutidos), relatou que mais de 90% dos lagos excediam os níveis LEL (do inglês, “*lowest effect level*”) para Cu e aproximadamente 50 – 60% para Cd, Cr e Ni. Mesmo, os níveis de SEL (do inglês “*severe effect level*”) foram excedidos naturalmente em mais de 200 lagos para Ni e aproximadamente 600 lagos para Cu, o que é um fato extremamente preocupante.

Em um dos trabalhos que também fez parte do *Projeto QualiSed*, Nascimento (2003) definiu concentrações de referência para As, Pb, Hg, Ni, Cr e Cu maiores que os valores de TEL em sedimentos das regiões alto, médio e baixo Tietê; os níveis de TEL foram excedidos para Cr e Ni para as regiões médio – baixo e baixo Tietê. Estes valores de concentrações de referência foram determinados em sedimentos coletados em nascentes (cabeceras das bacias de

drenagens), córregos e ribeirões tributários do Rio Tietê, em locais supostamente ainda não afetados por contaminação antropogênica.

Portanto, quando os valores desses VGQS são ultrapassados para certos sedimentos, novas avaliações devem ser feitas, para checar se realmente há um risco potencial para a biota local, ou se simplesmente os valores de referência ou basais das concentrações desses elementos são naturalmente maiores que tais VGQS. Neste caso, os valores de referência devem (obviamente) substituir o dado VGQS (Chapman et al., 1999).

3.7 – Estudo da variação sazonal de SVA na Represa de Barra Bonita.

Com o objetivo de estudar a variação sazonal da concentração de SVA e o seu efeito em relação à biodisponibilização de metais, realizaram-se coletas mensais na represa de Barra Bonita, de julho de 2001 à julho de 2002.

A Figura 6, mostra a variação sazonal da concentração de SVA em $\mu\text{mol/g}$ versus a temperatura da água de interface durante os treze meses de observação.

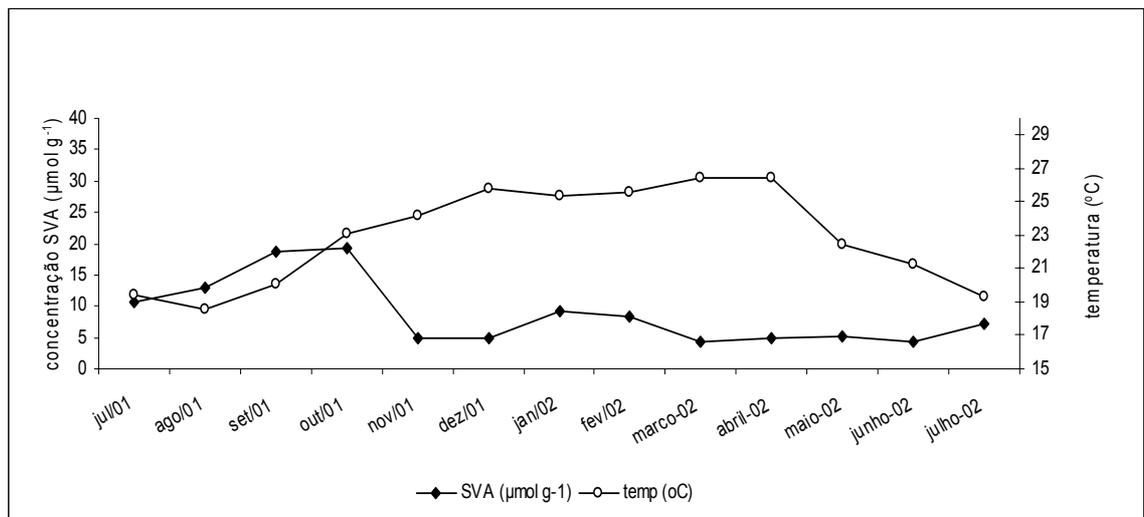


Figura 6 – Variação sazonal da concentração de SVA em $\mu\text{mol g}^{-1}$ versus a temperatura da água de interface sedimento – água.

A concentração de SVA variou de um mínimo de 4,22 a um máximo de 19,34 $\mu\text{mol S g}^{-1}$ sedimento seco. Tal variação não foi diretamente proporcional à variação da temperatura da água de interface sedimento – água, apresentando uma correlação negativa de - 0,44 entre esses dois parâmetros (temperatura e SVA).

O potencial redox (EH) da água de interface, seguiu a mesma tendência do oxigênio dissolvido, alcançando maior valor no período de estiagem (293 mV) e diminuindo com o aumento das chuvas (58 mV).

A Tabela 12 mostra os valores de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da água de interface sedimento – água, SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$) e Σ MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nos sedimentos e o VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita.

Tabela 12 – Valores de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da água de interface sedimento – água, SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$) e Σ MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nos sedimentos e aplicação do VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita.

meses	temp ($^{\circ}\text{C}$)	SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Σ MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$
Jul/01	19,4	10,6	1,9	-8,7
Ago/01	18,6	13,0	1,8	-11,3
Set/01	20,1	18,8	2,4	-16,3
Out/01	23,1	19,3	1,6	-17,7
Nov/01	24,1	4,8	3,0	-1,8
Dez/01	25,8	5,0	2,7	-2,3
Jan/02	25,3	9,2	3,2	-6,0
Fev/02	25,6	8,5	3,3	-5,1
Mar/02	26,5	4,2	2,9	-1,3
Abr/02	26,4	5,0	2,8	-2,2
Mai/02	22,4	5,1	2,7	-2,4
Jun/02	21,3	4,2	3,8	-0,4
Jul/02	19,3	7,2	2,7	-4,5

Leonard et al. (1993) relataram exatamente o oposto em amostras de sedimentos de Lagos de Minnesota, EUA. Esses autores encontraram correlações diretamente proporcionais entre a temperatura sazonal da água de interface e a concentração de SVA nos sedimentos de 3 lagos de Minnesota, EUA. Deve-se considerar no entanto que naquele caso as concentrações de SVA nos sedimentos começavam a decrescer quando a superfície dos lagos ficavam cobertos de gelo e a temperatura da água de interface era abaixo 3°C , e as concentrações de SVA permaneciam baixas até o final desse período. Esses autores concluíram que é necessário o conhecimento dessa variação sazonal de SVA, para ser levado em consideração na normalização dos cátions metálicos no período do inverno, pois isso sugere que os cátions metálicos ligados pelo SVA podem estar mais biodisponíveis nos meses de inverno. Porém, outros estudos são necessários para avaliar outras fases ligantes como o COT, por exemplo.

No presente caso da represa de Barra Bonita a variação da temperatura anual da água de interface sedimento-coluna d'água foi de $18,6$ a $26,5^{\circ}\text{C}$, o que é uma variação muito menor àquela encontrada em ambientes de clima temperado e, pode neste caso, não ter sido suficiente para determinar a sazonalidade do SVA. No presente caso, outros processos poderiam ter

contribuído para definir uma sazonalidade, como por exemplo, a troca de fonte de carbono orgânico entre o período de seca e de chuvas: no primeiro período ter-se-ia o suprimento de um carbono muito mais lábil (algas, predominantemente) e no segundo, de um carbono mais refratário (detritos de plantas superiores da bacia hidrográfica), o que afetaria diretamente a taxa de consumo desses substratos pelas bactérias redutoras de sulfato. Segundo este modelo, na seca haveria um maior estoque de SVA que nas chuvas o que foi detectado no presente estudo. Provavelmente as mesmas observações se aplicam às outras quatro represas estudadas nesse projeto, porém é necessário um estudo mais sistemático e detalhado sobre as variações sazonais de SVA, bem como de COT nesses ambientes. Estudos de composição isotópica do ^{13}C dos sedimentos superficiais (0-1 cm) trariam importantes subsídios para responder-se esta questão como tem sido demonstrado anteriormente (Albuquerque e Mozeto, 1997).

Aplicou-se o VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita (Tabela 12), esses valores corroboram o que foi afirmado acima, pois houve excesso de SVA em todas as amostras de sedimento coletadas ao longo de um ano, independente do período sazonal.

3.8 – Bioensaios e Estudos Biológicos *in situ* (realizados pelo grupo da CETESB)

Será apresentado apenas um resumo geral dos resultados, uma vez que estes dados foram gerados pelo grupo da CETESB e estão discutidos no Relatório Final do *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003), bem como estão sendo objeto de publicações em elaboração por diversos autores.

3.8.1 – Testes de toxicidade (grupo da CETESB: Rosalina P. A. Araújo e Dra. Gisela Umbuzeiro e por Caio A. de Almeida, UFSCar)

A toxicologia aquática é o estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos adversos ou tóxicos de produtos químicos e outros materiais antropogênicos (usualmente xenobióticos) a organismos aquáticos.

Nas amostragens do *Projeto QualiSed*, foram realizados testes de toxicidade com os organismos *Chironomus xanthus* (insecta, diptera, bentônico, detritívoro), *Hyalella azteca* (crustácea, anfípoda, epibêntica, filtradora) e a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*.

As Tabelas 13 e 14, mostram os resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de sedimento das campanhas 3 (out/00) e 4 (out/01)

Tabela 13 – Resultados dos testes de toxicidade realizados com amostras de sedimento da campanha 3 (out/00).

Represa	<i>H. azteca</i>	<i>C. xanthus</i>	<i>V. fischeri</i>
Billings	TA	TA	TA
Rasgão	TA	TA	TA
Barra Bonita	TA	NT	TA
Bariri	NT	NR	TA
Promissão ^R	NT	NR	NR

R= ambiente – referência;

TA= Toxicidade aguda; NT = não tóxico; NR = teste não realizado

Tabela 14 – Resultados dos testes de toxicidade* realizados com amostras de sedimento da campanha 4 (out/01).

Represa	<i>H. azteca</i>	<i>C. xanthus</i>
Billings	TA	TA
Barra Bonita	TA	TA
Bariri	NT	TA
Promissão ^R	NT	NT

R= ambiente – referência

TA= Toxicidade aguda, NT = não tóxico

*Os testes com *Vibrio fischeri* não foram repetidos na campanha 4 (out/01).

Nas represas em que foi observada toxicidade aguda para *H. azteca* e/ou *C. xanthus* (Billings, Rasgão, Barra Bonita e Bariri), os contaminantes presentes no sedimento podem estar acarretando efeitos deletérios para os organismos bentônicos. E, nas represas onde houve manifestação de efeitos para a bactéria *Vibrio fischeri*, os contaminantes presentes na água intersticial podem estar acarretando efeitos deletérios para a fauna bentônica. No entanto, comparando-se as respostas dos testes de toxicidade aos resultados da aplicação do VGQS do SVA ou da fase sólida, conclui-se que outros contaminantes (ou sinergismo entre dois ou mais contaminantes), e não os metais, devem ser responsáveis pela manifestação de toxicidade nesses represas.

Em casos como este, é recomendável o desenvolvimento de uma AIT (avaliação e identificação da toxicidade) (ou TIE do inglês "*Toxicity Identification Evaluation*") para o ambiente em estudo. Como parte integrante do *Projeto QualiSed*, foi realizado uma AIT com amostra de sedimentos da Represa de Rasgão, uma vez que este corpo d'água apresentava alto índice de degradação e contaminação; os resultados desse experimento serão apresentados no Capítulo VI.

3.8.2 – Estudos da estrutura da comunidade bentônica realizados pelo grupo da CETESB (coordenação: Mônica L. Kuhlmann e Helena Watanabe)

Os organismos bentônicos têm sido amplamente utilizados como indicadores biológicos no diagnóstico ecológico da qualidade de água e de sedimentos, não somente em termos práticos, pela facilidade em se trabalhar com um conjunto de espécies maiores, mas também por diversos fatores como a) responder satisfatoriamente às questões ambientais; b) são bons representantes das comunidades englobando organismos de vários níveis tróficos, de consumidores primários a predadores de topo; c) integram a ação de vários poluentes presentes no ecossistema aquático, podendo exibir efeitos sinérgicos; d) são sensíveis a contaminantes muitas vezes não detectáveis pelas metodologias químicas; e) em ambientes lênticos (lagos, represas) fornecem informações, tanto sobre a qualidade das águas do sistema como um todo, quanto sobre o grau de degradação dos sedimentos depositados.

As amostras de sedimento para análise da comunidade bentônica foram coletadas nas regiões profunda e sub-litoral nos pontos estudados nas três amostragens (campanha, 2 jun/00; campanha 3, out/00 e campanha 4, out/01). Os resultados levantados em todas as campanhas concordam entre si; a represa de Promissão apresentou as melhores condições de habitat, tanto para o bentos profunda quanto sub-litoral. A comunidade bentônica da região profunda não distinguiu diferença de qualidade (de regular a ruim) entre Bariri e Barra Bonita. Já a comunidade da sub-litoral indicou melhor qualidade em Bariri em comparação com Barra Bonita. A represa de Rasgão não apresentou macrofauna bentônica nas regiões sub-litoral e profunda, tendo, portanto, obtido o pior diagnóstico de qualidade (péssima). A represa Billings exibiu baixa riqueza e forte dominância de organismos bentônicos resistentes a poluição para ambas regiões amostradas, conferindo-lhe qualidade ruim (ver Mozeto et al., 2003).

Na campanha 4 (out/01), na qual coletaram-se em dois pontos amostrais, tanto para o bentos sub-litoral quanto para o profunda, (P1 e P2) foram muito similares, não indicando gradiente de qualidade dentro das represas.

Apesar de não necessariamente haver uma correlação entre comunidade bentônica e concentração de xenobióticos nos sedimentos, os resultados obtidos pelo grupo da CETESB mostraram uma tendência de correlação entre os resultados obtidos por este grupo e a concentração de metais (esta tese) e compostos orgânicos (Almeida, 2003), quando os sedimentos da Represa de Rasgão (amostragens anteriores) não apresentam nenhuma espécie de organismo, enquanto que os de Promissão, é o que apresenta maior diversidade de organismos bentônicos. Esta diversidade é ainda maior com as amostras sub – litorais de Promissão, onde quase nenhum composto orgânico foi encontrado (Almeida, 2003) e a concentração de metais também é relativamente muito mais baixa (valores próximos do limite de detecção) da técnica de análise (esta tese).

4 – Conclusões

Os níveis de concentração de nutrientes nas represas estudadas são altos (C total: 3 – 6%; N total: 0,3 – 1,3%; P total e 0,2 – 0,5%), pelos quais se postula que os ambientes em estudo são bastante eutróficos.

As concentrações dos MES nos sedimentos apresentaram a tendência de um gradiente de concentração, diminuindo a concentração das represas no sentido da capital para o interior (havendo a inversão entre as represas de Barra Bonita e Bariri). Atribui-se esta inversão à descarga de esgotos provenientes da entrada dos rios Jaú e Bauru na Represa de Bariri. Para o SVA o mesmo gradiente foi observado, ocorrendo também uma inversão entre as represas de Barra Bonita e Bariri.

Segundo o VGQS da fase sólida ou do SVA, os metais são controlados pela fase sulfídrica nas represas Billings, Rasgão e Barra Bonita onde $\sum[MSE] - [SVA] \leq 0$. Como essa diferença foi muito próxima ou igual a zero nas represas de Bariri e Promissão, foi feita a normalização pela fração de carbono orgânico (*fcop*). A normalização pelo fator *fcop* classifica todos os pontos como toxicidade não provável ($< 130 \mu\text{mol}$ de MSE g^{-1} de COP), portanto, segundo o VGQS do SVA, os metais não estariam disponibilizados, estando ligados aos sulfetos voláteis e/ou ao carbono orgânico particulado ou total destes sedimentos.

As concentrações de metais nos sedimentos das represas de Barra Bonita e Bariri, ultrapassaram os valores-guias TEL e TEC, sendo que as concentrações de metais das represas Billings e Rasgão ultrapassaram mesmo os valores de PEL e PEC que são níveis mais altos de previsão de toxicidade, o que constitui num fator de preocupação. Porém, deve ser enfatizado

que estes VGQS servem como ferramentas iniciais para nortear os estudos, e não devem ser usadas como critério de corte na avaliação da qualidade dos sedimentos.

O estudo da sazonalidade de SVA nos sedimentos da Represa de Barra Bonita mostrou que a concentração anual de SVA (mínimo de 4,22 a um máximo de 19,34 $\mu\text{molS g}^{-1}$ sedimento seco) não foi diretamente proporcional à variação da temperatura (18,6 a 26,5° C). Porém, dado o possível efeito sazonal sobre o SVA e a associação entre este e a toxicidade de metais, faz-se necessária realização de um estudo mais sistemático sobre a variação sazonal de SVA, bem como de COT nos sedimentos dessas represas. A aplicação do VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita, sugere que os metais estão quelados pelos sulfetos durante todo o ano, pois houve excesso de SVA em todas as amostras independente do período sazonal. No entanto, a vulnerabilidade dos organismos do sedimento é bem maior no período das chuvas quando o SVA é bem mais baixo e seu excesso em relação aos metais também.

Os valores-guias de unidades tóxicas de águas intersticiais (VGUTAI), aplicado às diferentes represas, foi violado por todos os ambientes estudados. Neste caso, esses VGQS devem ser comparados com os testes de toxicidade, pois mesmo o VGUTAI sendo violado pode não estar havendo manifestação de toxicidade a metais, uma vez que da mesma forma que no VGQS do SVA, pode estar havendo um controle de fases ligantes na água intersticial (agora, por ligantes dissolvidos), que agem atenuando a biodisponibilidade e conseqüente toxicidade.

Nas represas em que foi observada toxicidade aguda para *H. azteca* e/ou *C. xanthus* (Bilings, Barra Bonita e Bariri), os contaminantes presentes no sedimento podem estar acarretando efeitos deletérios para os organismos bentônicos.

Os estudos da estrutura da comunidade bentônica, desenvolvidos pelo grupo da CETESB classificaram a Represa de Promissão como a que possuía melhores condições de habitat tanto para as comunidades bentônicas profundal e sub-litoral. Não houve diferença de qualidade (de regular a ruim) entre o bentos profundal de Bariri e Barra Bonita. Já a comunidade da sub-litoral indicou melhor qualidade em Bariri em comparação com Barra Bonita.

Houve uma correlação entre comunidade bentônica e concentração de xenobióticos nos sedimentos. Os resultados obtidos pelo grupo da CETESB mostraram uma correlação positiva entre os resultados obtidos por este grupo e a concentração de metais (esta tese) e compostos orgânicos xenobióticos dos sedimentos (Almeida, 2003). Conclui-se, portanto, que as concentrações de compostos orgânicos xenobióticos mostram uma estreita relação com as

concentrações de metais e de qualidade de ambiente para a manutenção da vida de organismos bentônicos.

CAPÍTULO VI – Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT)*

1 – Introdução

Os procedimentos de avaliação e identificação da toxicidade AIT (do inglês TIE, “*Toxicity Identification Evaluation*”) desenvolvidos pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), baseiam-se em testes de toxicidade após fracionamento e manipulações da amostra com o objetivo de caracterizar (Fase I), identificar (Fase II) e confirmar (Fase III) os compostos responsáveis pela toxicidade.

Inicialmente, este procedimento de AIT foi utilizado para a avaliação da toxicidade de efluentes industriais (Amato et al., 1992; Ankley & Burkhard, 1992). Porém, estudos mais recentes demonstraram que esses procedimentos podem ser utilizados também com sucesso para a identificação de compostos causadores de toxicidade aguda em águas superficiais (Norberg-King *et al.*, 1991), solubilizados de resíduos perigosos (Kuehl et al., 1990) e frações aquosas de sedimentos (Ankley et al., 1990, 1991; Schubauer et al., 1990)

A Fase I visa caracterizar as propriedades físico-químicas dos compostos que causam a toxicidade através de manipulações da amostra que alteram ou eliminam a biodisponibilidade de substâncias com características similares. Nessa fase, os testes de toxicidade em conjunto com as manipulações químicas da amostra, fornecem informações sobre a classe química dos compostos tóxicos.

Ao final dos testes da Fase I os compostos causadores da toxicidade podem ser categorizados como tendo as características químicas de cátions de metais, compostos orgânicos não polares, compostos voláteis, compostos oxidantes, substâncias que causam toxicidade de acordo com a variação de pH ou substâncias cuja toxicidade não é influenciada pelos procedimentos realizados nessa fase (ex: orgânicos polares e/ou ânions inorgânicos).

*Esta etapa do trabalho (AIT) foi desenvolvida em conjunto, com a seguinte equipe:

- Testes de toxicidade com *Hyalella azteca* e *Ceriodaphnia dubia*: Rosalina P. A. Araújo e Clarice M. R. Botta-Paschoal – CETESB e USP.
- Testes de toxicidade com *Vibrio fischeri*: Paulo Rodrigues e Gisela A. Umbuzeiro – CETESB.
- Análises de orgânicos e cianeto: Fernanda V. Almeida e Wilson F. Jardim – UNICAMP
- Análises de metais, nutrientes, e tratamento com a zeólita: Patrícia F. Silvério e Antonio A. Mozeto

As informações obtidas na Fase I fornecem indicações para que na Fase II a amostra possa ser fracionada adequadamente, permitindo a identificação dos compostos suspeitos de causar a toxicidade. As técnicas analíticas que podem ser utilizadas nesta fase são bastante variadas e dependem não só da concentração mas também do tipo e número de compostos presentes.

A Fase III é uma etapa que confirma o(s) composto(s) responsável(eis) pela toxicidade e é considerada uma etapa crítica, uma vez as manipulações químicas da Fase I podem introduzir artefatos que levem a conclusões errôneas sobre os quais são os compostos responsáveis pela toxicidade. Nesta etapa, deve-se portanto realizar testes para confirmar os verdadeiros compostos ou classe de compostos suspeitos, que incluem a avaliação da sensibilidade das substâncias suspeitas para o organismos teste, estudo de correlação (substância suspeita e amostra), observação das respostas dos organismos, realização de testes com contaminação do sedimento dentre outros procedimentos.

Neste estudo de AIT, utilizou-se como objeto de estudo os sedimentos da Represa de Rasgão, pois esta represa apresentou toxicidade para todos os organismos testados (*Hyalella azteca*, *Ceriodaphnia dubia*, *Chironomus xanthus* e *Vibrio fisheri*), nas campanhas 2 (jun/00) e 3 (out/00), e nenhuma fauna bentônica (ambiente azóico), exibindo degradação em nível agudo para toda a biota, segundo os estudos realizados pelas biólogas Mônica Kuhlmann e Helena Watanabe da CETESB (*Projeto QualiSed*) (ver Mozeto et al. 2003).

2 – Materiais e métodos

Os métodos utilizados baseiam-se nos procedimentos da USEPA (1991 a e b).

As amostras de sedimento foram coletadas a cerca de 200 metros da barragem, na represa de Rasgão em dezembro de 2001.

Os sedimentos foram coletados com a draga de Ekman-Birge. A draga foi lançada cerca de 15 a 20 vezes para a obtenção de aproximadamente 15 kg de sedimento.

Imediatamente após a coleta dos sedimentos, as amostras foram homogeneizadas em um recipiente de plástico (60 L), acondicionadas em sacos plásticos reforçados e mantidas em isopor com gelo ($\approx 4^{\circ}$ C) desde o momento da coleta até o seu processamento em laboratório.

O procedimento de avaliação e identificação da toxicidade de sedimento foi estabelecido para a fração aquosa do sedimento. Com isso, é necessário inicialmente extrair-se a água intersticial e preparar-se o solubilizado.

2.1 - Obtenção das amostras de água intersticial e solubilizado

a) Água intersticial

Alíquotas de 200 g de sedimento, previamente homogeneizado, foram centrifugadas a 4°C por 30 minutos a 3000 g em caçapas de Teflon®. Após a centrifugação o sobrenadante foi transferido para recipientes de vidro. Estes frascos foram mantidos sob refrigeração, no escuro, até o momento da realização dos testes.

b) Solubilizado

Amostras de sedimento foram deixadas sob agitação por 12 a 16 h, na proporção de 4:1 (água – sedimento). Esta mistura foi centrifugada por 30 min a cerca de 4 °C a 3000 g em caçapas de Teflon®. Após a centrifugação o sobrenadante foi acondicionando em frascos de vidro âmbar. Estes frascos foram mantidos sob refrigeração, no escuro, até o momento da realização dos testes (24 hrs).

2.2 - Testes de toxicidade iniciais

Os testes de toxicidade aguda da amostra de sedimento foram realizados pelo grupo da CETESB com *Hyalella azteca*, segundo o procedimento descrito em ASTM (2000) modificado. Neste teste, indivíduos jovens foram expostos às amostras de sedimento durante 48 h, em sistema estático. Ao final deste período, registrou-se a mortalidade dos organismos-teste.

O grupo da CETESB também realizou os testes de toxicidade aguda com *Ceriodaphnia dubia* e *Vibrio fischeri* nas amostras de água intersticial e solubilizado. As condições do teste com *Ceriodaphnia dubia*, descritas em CETESB (1990), utilizaram três réplicas com três organismos em cada teste na temperatura de 25±1 °C.

Os ensaios com foram realizados de acordo com a norma da CETESB L5.227 (CETESB, 2001c). Para sua realização, diferentes diluições das amostras foram adicionadas à uma suspensão bacteriana. A quantidade de luz emitida pela bactéria luminescente foi medida, antes e após o contato com a amostra e em intervalos de tempo de 5 e 15 minutos.

Estes ensaios, denominados de iniciais, permitem identificar as concentrações adequadas para as manipulações a serem realizadas nas amostras. Como as duas amostras apresentaram toxicidade aguda, isto é, mortalidade acima de 50 % para *Ceriodaphnia dubia* e uma inibição da luminosidade maior que 20 % para *Vibrio fischeri*, foi dado início a Fase 1 da AIT.

2.3 – Manipulações químicas

Os testes com a amostra inicial, receberam a denominação de teste base, e, foram realizados sempre no dia da realização de cada manipulação. Estes ensaios permitiram verificar se a manipulação e/ou o tempo de estocagem acarretou modificação na toxicidade da amostra.

A preparação das amostras envolveu as seguintes etapas: aeração, filtração, graduação de pH, adição de EDTA e tiosulfato de sódio, passagem por coluna C₁₈. Na Figura 7 é apresentado o fluxograma das manipulações realizadas com as amostras de água intersticial e solubilizado, sendo que em muitas destas manipulações (aeração, filtração e coluna C₁₈) foram realizados ajustes de pH para 3 e 11. O valor de pHi se refere ao pH inicial da amostra sem adição de ácido ou base. Este valor é de 7,2 para AI e 7,0 para o solubilizado.

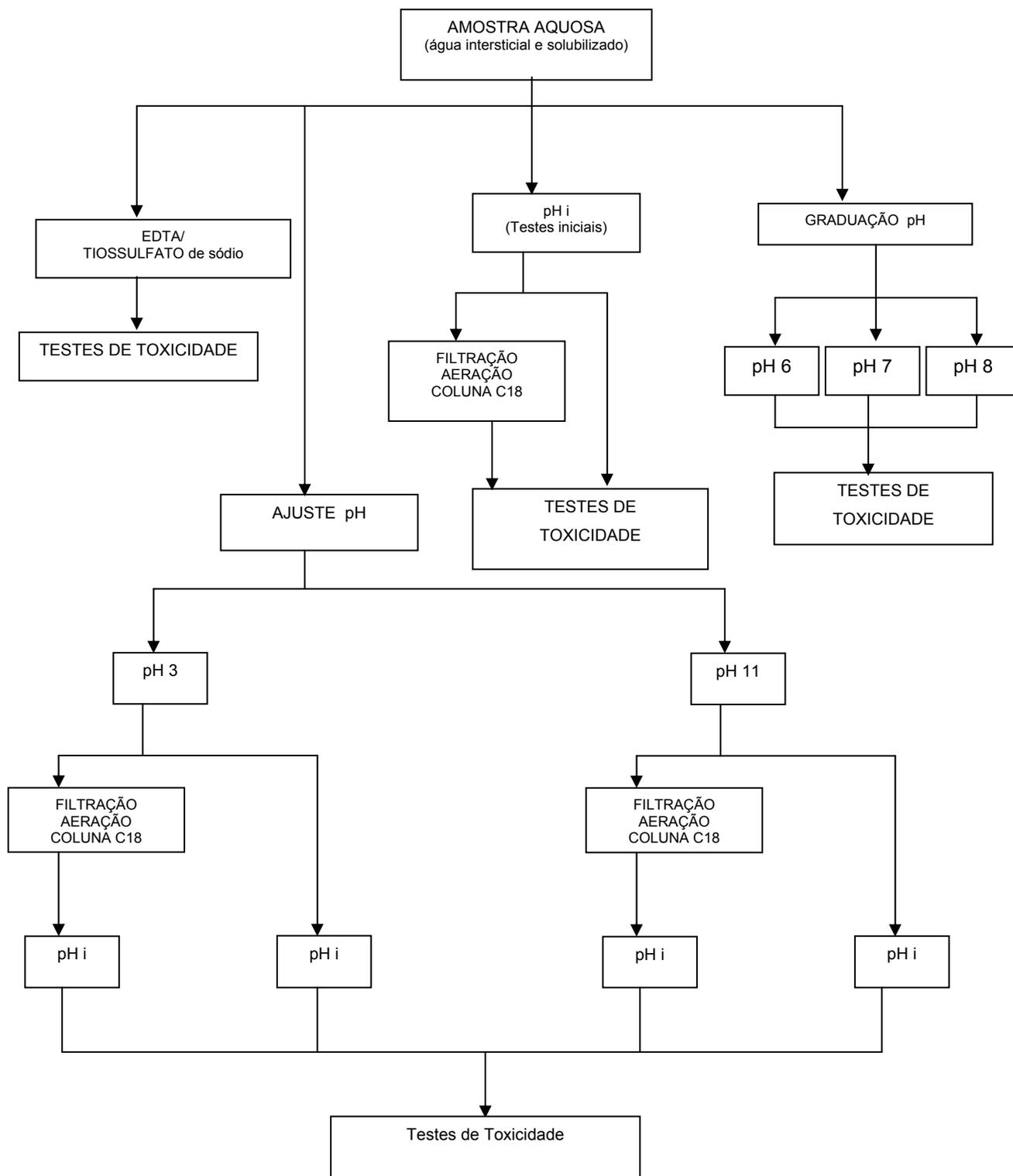


Figura 7 – Manipulações químicas para a identificação da toxicidade, $pH_i = 7,2$ (água intersticial) e $pH_i = 7,0$ (solubilizado)

As manipulações químicas foram realizadas pelo grupo de trabalho nos laboratórios da CETESB em São Paulo: (a) ajuste de pH – CETESB, (b) filtração com ajuste de pH – CETESB, (c) aeração com ajuste de pH – CETESB, (d) extração em coluna de C₁₈ com ajuste de pH – UNICAMP, (e) tratamento com EDTA (ácido etilendiaminotetracético) e tiosulfato de sódio – CETESB, (f) graduação de pH – CETESB, (g) controles – CETESB.

Neste capítulo serão discutidas detalhadamente apenas as manipulações realizadas no Laboratório de Biogeoquímica da UFSCar. Detalhes dos demais procedimentos podem ser encontrados no relatório final do *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003).

2.4 - Análises químicas

2.4.1 – Amostras de sedimento

2.4.1.1 – Determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos (MES)

O procedimento usado na extração de SVA e MES foi o mesmo discutido no Capítulo IV, proposto por Allen et al. (1993).

2.4.2 – Amostras de água intersticial e solubilizado

2.4.2.1 – Determinação de metais

As amostras do solubilizado e água intersticial foram filtradas a vácuo em filtros de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, preservadas com HNO₃ concentrado na proporção 100 µL:100 mL (ácido:amostra) (Rosa & Azcue, 1997), armazenadas em frascos de vidro e mantidas à 4° C até a leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.

2.4.2.2 – Determinação de amônia, surfactantes aniônicos e sulfeto dissolvido

As leituras desses analitos foram realizadas no espectrofotômetro HACH, DR/2010. Os métodos utilizados neste equipamento seguem o Standard Methods e um resumo destes procedimentos está apresentado abaixo:

a) Amônia: A amônia combina-se com cloro para formar monocloramina. Monocloramina reage com salicilato para formar 5-aminosalicilato. O 5-aminosalicilato é oxidado na presença do catalisador nitroprussiato de sódio para formar um composto azulado. A cor azul é mascarada pela amarela do excesso de reagente para dar uma solução final esverdeada.

b) Surfactantes: Detergentes, ABS (alquil benzeno sulfonato) ou LAS (sulfonato alquilato linear) são determinados pela associação com corante de cristal violeta e extração do complexo par-iônico pelo benzeno.

c) Sulfeto: Sulfeto de hidrogênio e sulfetos metálicos solubilizados por acidificação reagem com oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina para formar o azul de metileno. A intensidade da cor azul é proporcional a concentração de sulfeto.

2.4.2.3 – Compostos Orgânicos (HAP, BPC e pesticidas clorados) e cianeto - UNICAMP

2.4.2.4 – Carbono Orgânico Dissolvido

As amostras de água intersticial e solubilizado foram preservadas com a adição de H_3PO_4 10% (v/v) na proporção 5:100 mL (ácido:amostra). As determinações das concentrações foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC-5000.

Os resultados foram expressos em $\mu g L^{-1}$ de sedimento seco.

2.4.3 – Tratamento com a Zeólita clinoptilolita

Com o intuito de confirmar a amônia como o principal responsável pela toxicidade do sedimento da represa de Rasgão, na Fase III foi realizado um tratamento da amostra (água intersticial e solubilizado) com a zeólita clinoptilolita.

Pesaram-se 20 g de zeólita e adicionou-se a um béquer; adicionou-se em seguida, 200 mL da amostra de água intersticial. Para o solubilizado, pesaram-se 10 g de zeólita para 200 mL de amostra de solubilizado. Foram feitas duplicatas para as duas matrizes (água intersticial e solubilizado), e deixou-se uma alíquota de amostra com a zeólita sob agitação mecânica por 2 horas, e a outra apenas em repouso (sem agitação) pelo mesmo tempo. Repetiu-se o mesmo procedimento, fazendo um segundo tratamento com a zeólita e com agitação das amostras, com o intuito de retirar a maior concentração de amônia possível.

3 – Resultados e Discussão

Os resultados de testes de toxicidade com *V. fischeri*, que se relacionaram com a presença de compostos orgânicos, não serão discutidos com detalhes neste capítulo. Estas discussões podem ser encontradas em Almeida (2003) e no relatório final do *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003).

3.1 – Fase I

(a) Testes de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Os resultados dos testes de toxicidade com *V. fischeri* com a amostras de água intersticial e solubilizado indicaram compostos orgânicos e ácido sulfídrico como possíveis responsáveis pela toxicidade. A toxicidade foi totalmente removida após a passagem da amostra em coluna de C18, em todos os valores de pH. Houve aumento da toxicidade nos testes de graduação, com a amostra em pH 6. As demais manipulações não produziram alterações na toxicidade da amostra.

A toxicidade da amostra de água intersticial diminuiu ao longo do tempo. O mesmo comportamento foi observado para o solubilizado. A perda da toxicidade por volatilização pode ser descartada uma vez que a toxicidade não é perdida após as amostras sofrerem aeração. Isto significa, que parte dos compostos responsáveis pela toxicidade, estão provavelmente sofrendo degradação ao longo do tempo, mesmo com as amostras armazenadas na geladeira (Mozeto et al., 2003).

(b) Testes de toxicidade com *Ceriodaphnia dubia*

A amostra de sedimento coletada na represa de Rasgão apresentou 100 % de mortalidade para *Hyalella azteca*, após 48 h de exposição. Da mesma forma, as amostras de água intersticial e solubilizado apresentaram toxicidade aguda para *Ceriodaphnia dubia*, com 100 % de mortalidade nas concentrações de 100, 50 e 25 % da água intersticial e 100 % do solubilizado.

Os resultados dos testes de toxicidade com *C.dúbia* com a amostra de água intersticial após as diferentes manipulações químicas (Tabela 15) mostraram redução da toxicidade em pH 6 e aumento em pH 9, nos testes de graduação; aumento da toxicidade em pH 11, nos testes pós-ajuste e aeração; e redução total da toxicidade em pH 3 nos testes pós-ajuste, ajuste/aeração e coluna de C18. A adição de EDTA e tiosulfato de sódio não alterou a toxicidade da amostra de água intersticial. Esses resultados indicam a presença de amônia, compostos ácidos oxidáveis e voláteis (sulfídrico e/ou cianídrico) e compostos orgânicos ácidos como responsáveis pela toxicidade.

Os resultados dos testes de toxicidade com *C.dúbia* com solubilizado após as diferentes manipulações (Tabela 15) mostraram redução da toxicidade em pH 6, nos testes de graduação; aumento da toxicidade pós-ajuste em pH 11; redução da toxicidade em pH 3 nos testes pós-ajuste/aeração e pós-coluna de C18; e redução da toxicidade no teste após adição de

tiosulfato de sódio. Esses resultados indicam a presença de amônia, compostos ácidos voláteis, compostos orgânicos ácidos, metais catiônicos e/ou compostos oxidantes.

Tabela 15 - Resultados dos testes de toxicidade realizados com *C. dubia*, após as manipulações químicas com amostras de água intersticial, apresentados em termos do efeito em relação a amostra inicial ou teste base (redução pequena, considerável e total; aumento ou sem efeito na toxicidade) e os possíveis compostos tóxicos suspeitos.

AIT / Etapas	pH	Água Intersticial		Solubilizado	
		Variações no efeito	Tóxico Suspeito	Variações no efeito	Tóxico Suspeito
Graduação	6	RPT	Amônia	RPT	Amônia
	9	SE		SE	
Ajuste	3	SE	Amônia	SE	Amônia
	i	AT		SE	
	11	AT		AT	
Aeração	3	RT	Ácidos voláteis e Amônia	RTT	Ácidos voláteis e Amônia
	i	AT		SE	
	11	AT		SE	
Aeração/Nitrogênio	3	RT	Ácidos voláteis e Amônia	RTT	Ácidos voláteis e Amônia
	i	SE		RT	
	11	RPT		SE	
Coluna C18	3	RT	Orgânicos	RT	Orgânicos
	i	AT		SE	
	9	AT		SE	
EDTA	i	SE		SE	
Tiosulfato de sódio	i	SE		RT	Metais / Oxidantes

RPT: redução pequena da toxicidade

RT: redução da toxicidade

AT: aumento da toxicidade

: não existe tóxico suspeito

SE: sem efeito

RTT: redução total da toxicidade

I: inicial

3.2 – Fase II: Testes de toxicidade com *Ceriodaphnia dubia*

A partir das indicações dos possíveis agentes tóxicos (avaliados na Fase I), procurou-se caracterizar as amostras através de análises químicas na Fase II. Um importante componente da Fase II é o uso concomitante de testes de toxicidade com espécies que apresentaram toxicidade na Fase I para trilhar a toxicidade através do fracionamento da amostra. Foram realizadas análises químicas dos principais grupos de substâncias que poderiam ser

responsáveis pela toxicidade observada nos testes com *C. dubia* na água intersticial e solubilizado. Na amostra de sedimento total foram avaliados sulfetos voláteis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), com objetivo de confirmar a possibilidade de disponibilidade destes compostos para os organismos aquáticos. Estes resultados e das relações entre SVA e MES constam das Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Verifica-se nas Tabelas 18 e 19 que, dentre estes compostos tóxicos suspeitos, a amônia, zinco, chumbo, cobre e cianeto foram as espécies químicas que apresentaram concentrações acima dos valores de CL50 para *C. dubia* na água intersticial e solubilizado.

Os resultados da análise de extração simultânea metais e sulfetos volatilizáveis por acidificação confirmaram que os metais, apesar de apresentarem, relativamente, altas concentrações no sedimento, não foram os compostos responsáveis pela toxicidade dos sedimentos para os organismos aquáticos, segundo o VGQS do SVA ou da fase sólida (Ankley & Burkhard, 1992). De acordo com esse VGQS, se a diferença entre a concentração de metais extraídos simultaneamente (Σ MES) e a concentração de sulfetos volatilizáveis por ácido (SVA) for menor ou igual a zero ou, se a relação [MES] /SVA for menor ou igual a 1, não se espera que os metais estejam biodisponíveis em concentrações suficientes para causar efeito tóxico uma vez que o número de sítios de ligação seria maior que a quantidade de metal presente e todo metal estaria ligado, estando, portanto, não disponível.

Tabela 16 - Resultado das análises de sulfetos voláteis por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MES) realizados nas amostras de sedimento da represa de Rasgão.

Metais ($\mu\text{g g}^{-1}$)					SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cádmio	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco	
3	179	50	92	982	3203

Tabela 17 – Relações Σ MES - SVA, expresso em miliMol (mM) para as amostras de sedimento no represa de Rasgão.

Σ MES (μmol)	SVA (μmol)	Σ MES - SVA	Previsão da toxicidade
19,2	100,1	-81	Não tóxico

Σ MES - SVA >0: presença de toxicidade Σ MES - SVA <0: ausência de toxicidade

Tabela 18 – Resultados das análises químicas realizadas nas amostras de água intersticial e solubilizado do sedimento da represa de Rasgão.

Parâmetro	Matriz	
	Água Intersticial ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Solubilizado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Amônia	411	82
Sulfeto	0,110	0,08
Surfactantes	0,180	0,280
Cobre	0,034	0,048
Níquel	0,082	0,057
Chumbo	0,085	0,083
Zinco	5,96	1,88
Cádmio	< LQ	< LQ
Cianeto	0,013	-

*<LQ= menor que o limite de quantificação; _ = não realizado

Tabela – 19 Dados de literatura da CL50 (48h) para a *Ceriodaphnia* de alguns compostos presentes na amostra de água intersticial e solubilizado do sedimento da represa de Rasgão, segundo vários autores.

Analito	CL50 (48h) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Dureza ($\mu\text{g mL}^{-1}$) CaCO ₃	Referência
Amônia	0,78	Não é citado	USEPA (1991b)
	1,73 e 1,04*	Não é citado	Ankley et al., (1990)
Cobre	0,014; 0,030; 0,031	98	Belanger & Cherry, 1990
	0,007	70-90	Diamond et al., 1997
	0,011-0,025	40-48	Mazutti, 2001
	0,018	40-48	Oliveira-Neto et al., 2001
Níquel	0,14**	280 -300	Shubauer-Berigan et al., 1993
Chumbo	0,0720	70-90	Diamond et al., 1997
	0,05; 0,24	40-48	Oliveira-Neto, 2000
Zinco	0,1990	70-90	Diamond et al., 1997
	0,07; 0,1010; 0,1090	98	Belanger et al., 1990
Cádmio	0,062	40-48	Oliveira-Neto, 2000
	0,09; 0,11; 0,13; 0,15	40-48	CETESB, 1990
Cianeto	2,52	Moderadamente dura	Lee et al., 1997

dependendo do pH; ** pH 7,0 a 7,5

3.3 – Fase III: Testes com *Ceriodaphnia dubia*

Na Fase III, buscou-se a confirmação do principal suposto agente tóxico.

Após a realização das Fases I e II dos procedimentos de AIT, a amônia foi apontada como o agente causador de toxicidade nas amostras de sedimentos da Represa de Rasgão. A confirmação disto foi realizada tratando a água intersticial e o solubilizado com a resina zeólita.

As zeólitas minerais ocorrem na natureza em fendas e cavidades de basaltos ou em rochas sedimentares. Elas comumente se apresentam como pequenos cristais brancos ou incolores. Suas composições e purezas variam muito de acordo com o depósito de origem. Estas zeólitas têm sido comercializadas para diversos tipos de aplicação tais como purificação de gás natural e troca iônica (remoção de resíduos radioativos ou amônia de efluentes). A clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante (Ackley & Yang, 1991 *apud* Barros, 1998). Sua estrutura é

bidimensional e possui uma razão Si/Al próxima a 5 além de uma CTC (capacidade de troca catiônica) de 2,3 meq g⁻¹. No entanto, estes valores podem variar bastante já que, por ser natural, apresenta impurezas (Barros, et al., 1998).

Os resultados das análises químicas realizadas com as amostras antes e após o tratamento com a resina estão apresentados na Tabela 20.

Foram realizados testes de toxicidade com as amostras antes e após o tratamento com a zeólita. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 20 - Resultado das análises de amônia antes e após o tratamento com a zeólita.

Tratamento	Amônia (µg mL ⁻¹) Pré tratamento	Amônia (µg mL ⁻¹) 1º tratamento	Amônia (µg mL ⁻¹) 2º tratamento
Solubilizado (sem agitação)	82	21	-
Solubilizado (com agitação)	82	5	2
Água Intersticial (sem agitação)	411	158	-
Água Intersticial (com agitação)	411	90	12

- = tratamento/análise não realizada

Tabela 21 - Resultados dos testes de toxicidade com *Ceriodaphnia dubia* com as amostras de água intersticial antes e após o tratamento com a zeólita.

Tratamento		Concentração / % de imobilidade						Varição na toxicidade
		50	20	10	5	2,5	CE 50	
Teste inicial	pH i (7,35)	100	100	100	0	0	8,5	-----
Pós – zeólita	pH i (8,0)	0	0	0	0	0	NT	RT

NT : Não apresentou toxicidade

- : não se aplica

RT : redução da toxicidade

Tabela 22 - Resultados dos testes de toxicidade com *Ceriodaphnia dubia* com as amostras de solubilizado antes e após o tratamento com a zeólita.

Tratamento		Concentração / % de imobilidade						Varição na toxicidade
Teste inicial	pH i (7,7)	50	50	25	12,5	6,25	CE 50	-----
		100	0	0	0	0	42,5	
Pós – zeólita	pH i (8,0)	0	0	0	0	0	NT	RT

NT : Não apresentou toxicidade - : não se aplica
RT : redução da toxicidade

Verificou-se que o tratamento com zeólita acarretou um redução de cerca de 97 % da concentração de amônia presente na água intersticial e solubilizado (Tabela 20) e que as amostras pós tratamento (Tabela 21 e 22), não apresentaram toxicidade para *C. dubia*. Portanto, pode-se concluir que houve redução total da toxicidade.

4 – Conclusões

Os resultados da fase 1 do AIT realizado com *V. fisheri* apontam o ácido sulfídrico (aumento da toxicidade no teste pós-graduação em pH 6) e compostos orgânicos (redução da toxicidade nas amostras pós-coluna com recuperação nos extratos eluídos) como os responsáveis pela toxicidade.

Embora o aumento da toxicidade no teste de graduação em pH 6 tenha indicado possível ação do ácido sulfídrico na toxicidade, a análise química mostrou que a concentração detectada na amostra de 0,164 mg L⁻¹, em setembro de 2001, está muito abaixo do valor de CE50 (15 min) para o organismo-teste *V. fisheri*, que é de 86 mg L⁻¹.

Com relação aos testes realizados com *C. dubia*, e considerando a presença de metais, dentre os metais analisados, cobre, chumbo e zinco poderiam ser responsáveis pela toxicidade, uma vez que seus valores estão acima ou muito próximos dos valores de CL50 para *Ceriodaphnia dubia*. No entanto, nos testes realizados após o tratamento com EDTA a toxicidade permaneceu inalterada, mostrando que os metais não são os compostos responsáveis pela toxicidade. As relações $\Sigma[MES] - [SVA]$ mostraram que a fase sulfídrica atua imobilizando os

metais na forma de sulfetos metálicos. Ankley & Burkhard (1992) consideram que a relação $\Sigma[\text{MES}] - [\text{SVA}]$ pode ser utilizada para prever a toxicidade das amostras de sedimento.

Em relação aos testes com a coluna de C18, os resultados obtidos com a amostra de solubilizado e água intersticial mostraram redução da toxicidade em pH 3. A não recuperação da toxicidade no eluato, sugere três possibilidades: 1) a coluna funcionou apenas com um filtro, retendo os compostos tóxicos pelo mecanismo de adsorção e não pela troca iônica; 2) redução devida apenas ao ajuste de pH, uma vez que os resultados dos testes pós-ajuste foram semelhantes; 3) a *Ceriodaphnia dubia* não apresenta sensibilidade aos possíveis compostos orgânicos presentes na amostra ou seja compostos orgânicos colestanol, coprolactama, ftalatos, dentre outros detectados pelas análises cromatográficas.

Em relação aos testes com *C. dubia*, a comparação dos resultados de toxicidade com os resultados da análise de amônia confirma a hipótese da amônia como um dos compostos responsáveis pela toxicidade. A concentração de amônia total encontrada nas amostra ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$ na água intersticial e $82 \mu\text{g mL}^{-1}$ no solubilizado) está muito acima dos valores de CE50,48 h encontrados em literatura. De acordo com a USEPA (1991b) e Ankley et al. (1990), os valores de CE50 (48 h) de NH_3 para *C. dubia* estão entre $0,78 \mu\text{g mL}^{-1}$; $1,73$ e $2,88 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo uma função do pH. Mesmo considerando as diferentes diluições da amostra e as diferenças na dissociação entre as formas NH_4^+ (menos tóxica) e NH_3 (mais tóxica) em função do pH, esses valores permanecem bem acima dos valores de CE50 (48 h) citados na literatura.

As manipulações químicas com a zeólita natural clinoptilolita mostraram que o tratamento mais eficaz foi o que utilizou agitação mecânica por um período de duas horas.

A utilização da zeólita confirmou a amônia como o principal composto responsável pela toxicidade encontrada nas amostras de água intersticial e solubilizado. Após o contato das amostras com a resina, a concentração de amônia nas amostras diminuiu em cerca de 97 % para as duas frações analisadas e a toxicidade foi totalmente eliminada. Esses resultados mostram que a amônia é o principal responsável pela toxicidade dos sedimentos da represa de Rasgão para a *Ceriodaphnia dubia*.

Vários estudos de AIT com sedimentos têm encontrado resultados semelhantes, onde a amônia é o único ou um dos compostos responsáveis pela toxicidade. Ankley & Schubauer-Berigan (1995) realizaram uma revisão sobre os procedimentos de AIT com sedimentos e, de dezesseis trabalhos relacionados, seis identificaram a amônia como composto tóxico.

Os resultados tanto com água intersticial como solubilizado forneceram diagnóstico semelhante, no entanto, verificaram-se na água intersticial concentrações muito mais elevadas de amônia e zinco. Estes dados mostraram que o procedimento de centrifugação, para obtenção da água intersticial, pode acarretar modificações maiores na amostra que a agitação para obtenção do solubilizado.

Outro contaminante que tem sido apontado como responsável pela toxicidade principalmente em ambientes anóxicos, como o dos sedimentos da represa de Rasgão, é o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Apesar dos sulfetos volatilizáveis em ácido terem sido intensivamente estudados e incorporado em modelos para avaliação da contaminação de sedimentos, o seu significado biológico é pouco conhecido. Os poucos dados de literatura sobre a toxicidade do H_2S para organismos bentônicos mostram que se trata de um composto bastante tóxico. No entanto, os dados existentes precisam ser analisados com cuidado, pois o H_2S é uma substância volátil e se oxida facilmente, sendo difícil, portanto, manter a concentração constante durante a realização do teste de toxicidade (Wang & Chapman, 1999).

Nos procedimentos para identificação da toxicidade é mais difícil diferenciar a toxicidade do H_2S que da amônia, uma vez que muitas das manipulações podem provocar a remoção do sulfeto e desta forma modificar a especiação do metal e a toxicidade (Wang & Chapman, 1999).

Portanto existem grandes indícios de que, além da amônia, o sulfeto de hidrogênio deve estar presente também nos sedimentos da Represa de Rasgão em concentrações capazes de acarretar efeito tóxico para a comunidade bentônica.

O Rio Tietê desde a sua cabeceira até a represa de Rasgão, passa pela cidade de São Paulo que é o mais amplo e dinâmico complexo urbano-industrial do país. A represa de Rasgão recebe, portanto, uma carga muito grande de poluentes (esgoto, metais e compostos orgânicos xenobióticos). Como já foi observada em outros locais, a presença de grandes quantidades de amônia nesta represa deve estar sendo gerada tanto pela introdução direta de esgotos domésticos como por processos naturais, podendo assim se acumular em elevadas concentrações em condições anaeróbicas. A falta de oxigênio e a presença de concentrações elevadas de amônia seguida pelos ácidos voláteis (cianeto e sulfídrico) devem estar acarretando a ausência total de organismos da comunidade bentônica, com foi constatado no estudo realizado nesta represa (Capítulo V).

Os resultados obtidos neste estudo devem servir de alerta para se evitar que níveis de desequilíbrio tais como este ocorram em outros ambientes e, para mostrar que providências ou

ações devem ser tomadas para promover a recuperação deste ambiente, evitando-se assim, que venha ocorrer a degradação da cascata de represas do Rio Tietê.

Segundo Ankley et al. (1990), a presença de amônia pode complicar amplamente a interpretação de resultados de testes de toxicidade em sedimentos. Altas concentrações de amônia em sedimentos pode mascarar os efeitos de outros contaminantes, e mesmo baixas concentrações podem interagir com outros contaminantes gerando sinergismo e/ou antagonismo. Devido a esses fatores, fica clara a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia consistente para trabalhar com esse fenômeno da amônia em amostras de sedimento para testes de toxicidade.

Esses autores sugerem que se faça análise de amônia em qualquer sedimento antes de ser realizado teste de toxicidade, e se a amônia estiver presente nesses sedimentos, a próxima etapa seria um pré – tratamento da amostra com o intuito de remover a amônia antes de se iniciar os testes de toxicidade, para que desta forma, outros compostos possam ser detectados. Estes tratamentos incluem: a) manipulação de teste de pH para minimizar a concentração de amônia na forma não ionizada; b) remoção de amônia via resinas de troca catiônica, como por exemplo a zeólita; c) remoção de amônia através de aeração em pH elevado; ou d) permitir dissipação da amônia através de processos de nitrificação, aerando as amostras de sedimento por um determinado período antes dos testes de toxicidade.

No entanto, deve-se salientar há possibilidades de alterações das amostras devido a essas manipulações, ou seja, outros compostos podem ser removidos ou alterados (em termos de sua especiação química e/ou degradação) da amostra juntamente com a amônia. Se esses procedimentos forem usados em conjunto, eles representam uma aproximação razoável para eliminar os efeitos da toxicidade da amônia em amostras de sedimento.

CAPÍTULO VII – Análises Estatísticas

1 – Métodos utilizados

Aplicaram-se, neste trabalho, análises estatísticas multivariadas aos dados físicos, químicos, biológicos e ecotoxicológicos dos sedimentos das represas estudadas. Através do uso deste tipo de análise é possível correlacionar as respostas dos testes de toxicidade, com as inúmeras variáveis ambientais, e examiná-las simultaneamente. Técnicas multivariadas permitem a integração dos dados, tornando-os mais fáceis de se entender e de se correlacionar com outros dados (Gauch, 1989 apud Milani, 2000).

Análise de agrupamento (do inglês “*cluster*”) foi utilizada para identificar grupos de conjuntos similares nos dados, e ordenação foram utilizadas para reduzir o número de variáveis (dimensões) nos dados. O objetivo da análise de agrupamento é o de agrupar os dados com atributos semelhantes. Os resultados são apresentados na forma de dendrogramas onde podem ser visualizadas as correlações entre as amostras ou variáveis.

A análise de agrupamento foi realizada através do método de fusão hierárquica aglomerativa com a média dos grupos. O número de grupos de ambientes foram identificados através do exame do dendrograma, e do exame da localização espacial dos ambientes na ordenação espacial.

A ordenação foi realizada através do escalonamento multidimensional MDS (do inglês, ‘*multidimensional scaling*’). MDS é uma técnica de análise multivariada que permite a representação espacial das percepções de relações entre objetos. Quanto menor a similaridade entre os objetos, maior o afastamento no mapeamento (Anderson, 1974).

Uma técnica de regressão linear múltipla (análise dos componentes principais) foi utilizada como uma tentativa de discriminação entre os contaminantes e fatores físicos com agentes causativos.

A análise de componentes principais PCA (do inglês: “*principal component analysis*”) é um método estatístico eficiente para transformar dados complexos para que as informações mais importantes se tornem mais evidentes. O novo conjunto de dados é uma combinação linear dos dados originais. Esses dados originais são normalizados para remover os efeitos das diferentes escalas e unidades das medidas e transformados em concordância com as suposições do sistema PCA (Anderson, 1974).

2 – Resultados e Discussão

Primeiramente foi realizada uma análise estatística multivariada utilizando-se os seguintes dados: MES (Cu, Pb, Ni e Zn), SVA, % de C e N e granulometria dos sedimentos das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão, de todas as campanhas realizadas nesta tese. O método utilizado foi a análise de agrupamento e ordenação MDS.

Esta análise, agrupou as represas da seguinte forma:

- Grupo 1: Billings e Rasgão (campanhas: julho/00, out/00, out/01)
- Grupo 2: Bariri (campanhas: julho/00, out/00, out/01)
- Grupo 3: Promissão e Barra Bonita (campanhas: julho/00, out/00, out/01)

A graduação de contaminação decresce do grupo 1 para o grupo 3: Grupo 1 > Grupo 2 > Grupo 3.

Foi realizada também a análise de cada variável para as diferentes represas e campanhas, observando-se as correlações significativas:

- Represa de Bariri com % de silte
- Represa de Promissão com % de argila
- Represa de Barra Bonita com % de areia
- Represas de Rasgão e Billings % AVS (Rasgão maior que Billings)
- Grupo de metais (Cu, Pb Ni e Zn) com as represas Billings e Rasgão. Os sedimentos dessas represas apresentaram (em geral) maior mortalidade dos organismos nos testes de toxicidade e as piores condições para a estrutura da comunidade bentônica, pelo que, pode-se postular que esse grupo de metais pode ser um dos responsáveis pelas respostas tóxicas nesses ambientes.
- Represa Billings com % de Nitrogênio
- Carbono foi relacionado com a Represa de Barra Bonita, seguido de Billings, Rasgão e Promissão.

2.1 – Análise multivariada de dados físicos, químicos e biológicos *in situ*

Após a realização das análises estatísticas apenas com os dados químicos e físicos do sedimento, aplicou-se a análise multivariada a uma matriz mais ampla, adicionando-se os dados biológicos, com os seguintes resultados apresentados abaixo:

2.2 – Exame da comunidade profunda de invertebrados bentônicos

Os dados de estrutura da comunidade bentônica foram gerados pelo grupo da CETESB, sob coordenação Bióloga Mônica L. Kulman (Mozeto et al., 2003).

Os dados foram examinados usando-se o método da análise de agrupamento e ordenação MDS. Os dados foram transformados pela raiz 4ª para diminuir a influência das taxas comuns ou abundantes. A análise não mostrou significativas variações sazonais ($r = -0,085$; $P > 0,75$) ou anuais ($r = -0,117$; $P > 0,9$). No entanto, mostrou significativas diferenças entre as represas, tais como:

- (a) as represas de Rasgão (RA) e Billings (BL) tiveram um fauna bentônica invertebrada depauperada (azóica em Rasgão);
- (b) as represas de Barra Bonita (BB) e Bariri (BA) apresentaram diversidade similar de organismos, embora a abundância tenha sido maior em Barra Bonita (BB), particularmente para oligoquetos tubificídeos;
- (c) finalmente, a represa de Promissão (PR), apresentou a maiores densidades, diversidade e riqueza, e menor abundância relativa de tubificídeos, particularmente por *Limnodrilus hoffmesiteri*, considerado um bom indicador de enriquecimento orgânico nos sedimentos devido a sua tolerância à anoxia.

A Tabela 23 mostra valores médios para alguns indicadores de estrutura da comunidade bentônica profunda, assim como o resultado da similaridade entre os três grupos formados na análise de agrupamentos dos sedimentos das represas do Rio Tietê.

Tabela 23 – Resultados da análise estatística da comunidade de invertebrados (dados levantados pela CETESB (Mozeto et al., 2003).

Represa	Abundância Total	No. de taxa	Tubificidae	Naididae	Chironomidae
RA	0,00	0,0	0	0	0
BL	122	1,5	105	17	0
BB	2570	5,5	1538	17	555
BA	809	5,8	606	85	35
PR	2574	10,2	114	74	795

	Similaridade média dos ambientes	Dissimilaridade do Grupo 1	Dissimilaridade do Grupo 2	Dissimilaridade do Grupo 3
Grupo 1	24,1			
(RA, BL)		-	93,1	98,8
Grupo 2	30,4			
(BB, BA)		-	-	90,6
Grupo 3	43,1			
(PR)		-	-	-

RA=Rasgão; BL=Billings; BB=Barra Bonita; PR=Promissão

A análise multivariada confirmou essas tendências (Figuras 8 – 10). A partir do dendrograma (Figura 8), postula-se haver três grupos de ambientes: (a) Grupo 1 constituído pelas represas Billings e Rasgão; (b) Grupo 2 consistindo das represas de Barra Bonita e Bariri e (c) Grupo 3 somente pela represa de Promissão.

O resultado acima foi confirmado pela análise de similaridades (Tabela 26) que distinguiu esses três grupos. No Grupo 1 o organismo dominante foi o *L. hoffmeisteri*, resistente a contaminação. As represas do Grupo 2 (Barra Bonita e Bariri) foram caracterizadas por duas espécies de oligoquetas, *L. hoffmeisteri* e *Branchiura sowerbyi*, enquanto que Grupo 3 (Promissão) é caracterizado pela presença da tricládida, *Dugesia tigrina* e pelo quironomídeo *Coelotanytus* (Mozeto et al., 2003), possuindo duas vezes mais taxa do que as represas do grupo 2 (Tabela 23).

Enquanto as similaridades das represas dentro dos grupos não foi alta (24 – 43 %), o que indica variabilidade considerável, existiram grandes diferenças, em mais de 90 %, entre os grupos (ver Tabela 23). O resultado da ordenação sugeriu que há mais de uma tendência de

respostas, havendo um gradiente principal ao longo do qual os três grupos se distribuem e um segundo que discrimina os componentes do Grupo 2.

Em resumo, as represas representam um contínuo de ambientes desde aqueles que mostram extrema perturbação (sem organismo algum), plotados no lado esquerdo na Figura 9, até aqueles que representam sítios com razoável diversidade das comunidades profundal, plotados à direita da mesma figura; sítios situados numa região intermediária mostram evidências de enriquecimento e anoxia.

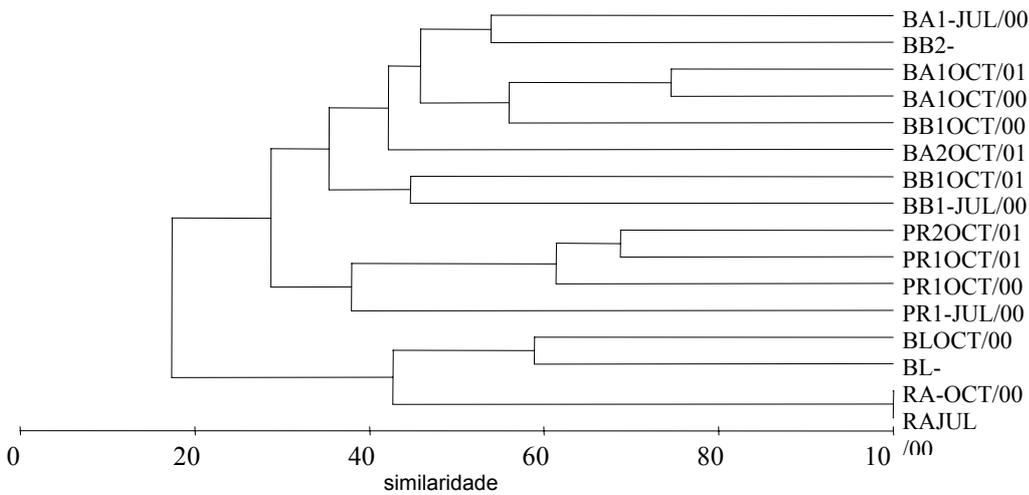


Figura 8 – Dendrograma com os dados da fauna bentônica profunda das represas do Rio Tietê.

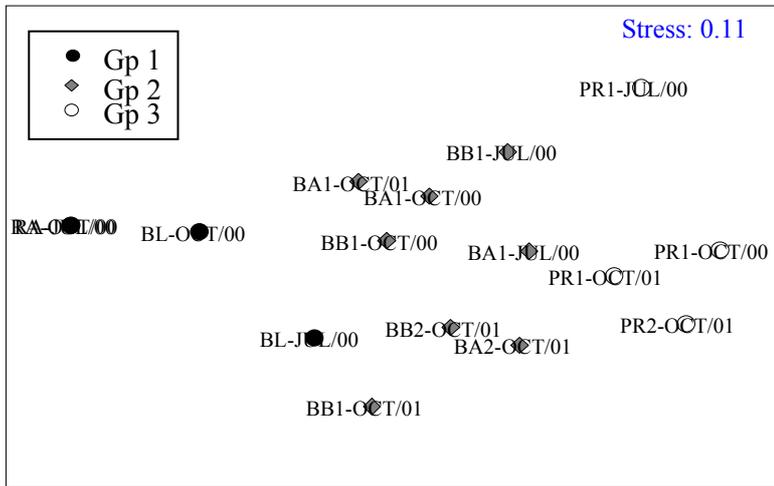


Figura 9 – Escalonamento multidimensional com os dados da fauna bentônica das represas.

2.2.1 – Análise de componentes principais

Com os dados disponíveis sobre os ambientes em estudo, foi feita uma tentativa de discriminação entre os contaminantes e fatores físicos com agentes causativos. Usou-se um universo de quinze variáveis como metais (Zn, Pb, Cu e Ni), granulometria, SVA, COT, oxigênio dissolvido, temperatura, pH, potencial redox, teor de nitrogênio e profundidade da represa. O comportamento geral dos ambientes foi examinado usando-se a análise de componentes principais sobre os dados que foram normalizados para remover os efeitos das diferentes escalas e unidades das medidas e transformados em concordância com os pressupostos do sistema PCA. Os resultados desta análise estão na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados da análise de componentes principais para os primeiros dois componentes principais (PC1 e PC2) com vistas as variáveis medidas nas represas estudadas.

Variável	PC1	Variável	PC2
Zn mg kg ⁻¹	0,399	% silte	0,545
Pb mg kg ⁻¹	0,375	SVA mg kg ⁻¹	0,042
Cu mg kg ⁻¹	0,364	Prof. (m)	-0,016
SVA mg kg ⁻¹	0,355	Cu mg kg ⁻¹	-0,019
Ni mg kg ⁻¹	0,338	pH	-0,034
C %	0,214	Ni mg kg ⁻¹	-0,043
% silte	0,072	Zn mg kg ⁻¹	-0,053
% argila	0,037	Pb mg kg ⁻¹	-0,06
% areia	0,006	E _H	-0,077
N %	-0,058	N %	-0,084
PH	-0,079	Temperatura da água	-0,124
DO	-0,213	DO	-0,173
Temperatura da água	-0,225	C %	-0,293
E _H	-0,265	% areia	-0,491
Profundidade (m)	-0,316	% argila	-0,553

A Figura 10 mostra que os três grupos anteriormente formados na análise de agrupamento podem ser claramente distinguidos pelo PCA. Os três grupos foram fortemente discriminados pelo primeiro componente que explica 40,6 % da variância; e é representado pelo

aumento da concentração de metais, plotando à direita do gráfico, e o aumento da profundidade da coluna d'água, à esquerda. O segundo componente explica 20,6 % da variância, foi determinado pela granulometria e sugere que as diferenças na biota dentro do Grupo 2 (Barra Bonita e Bariri), são determinadas pela natureza física dos sedimentos.

Para avaliar esta questão, fizeram-se novas análises PCA com metais e sem metais, rodando-se as correlações dos escores dos PCA para a represa e os escores MDS para a biota. O resultado é mostrado na Tabela 25.

Tabela 25 - Correlação (r^2) entre escores do componente principal (PC) 'represa' e com eixo MDS para a fauna invertebrada profunda dos sedimentos das represas do Rio Tietê (n=16).

PC Represa Eixo 2	Invertebrado Eixo 1	Invertebrado Eixo 2
Todas as variáveis	0,800	0,025
Metais	0,696	0,036
Não metais	0,674	0,005

Os resultados da Tabela 25 mostram a combinação dos metais e outras variáveis para explicar melhor as variações nos dados da fauna bentônica profunda dos ambientes em estudo. Essas correlações sugerem que de fato, uma combinação de estresse causado pelos metais e outros fatores foram os responsáveis pela variação na fauna. Vale também ressaltar que o segundo eixo dos invertebrados não foi explicado por nenhuma das medidas levantadas para os ambientes estudados, portanto, pode estar relacionado a variáveis não quantificadas ou outras interações biológicas.

Deve-se também enfatizar que os dados de toxicidade corroboram o fato de que a comunidade bentônica está respondendo a uma combinação de contaminantes e outros agentes estressores físicos.

Cabe, no entanto, registrar que a associação causa e efeito entre metais e impactos biológicos, mesmo que baseada em correlações positivas entre esses dois fatores, não prova que os metais são os responsáveis por esses efeitos (Borgman, 2000). No citado trabalho, o autor demonstra com base em uma análise de muitos dados de campo e laboratório, que esta associação não pode ser inferida a partir das concentrações de contaminantes determinadas em sedimentos uma vez que a biodisponibilidade dos mesmos varia muito de ambiente para

ambiente e que, por conseguinte, induz a grandes diferenças na bioacumulação desses contaminantes e nos efeitos biológicos. O autor defende que a concentração do contaminante do tecido de animais (bioacumulação) é a ferramenta mais poderosa para a previsão de efeitos de metais, especialmente, daqueles não-essenciais e não-regulados pela biota.

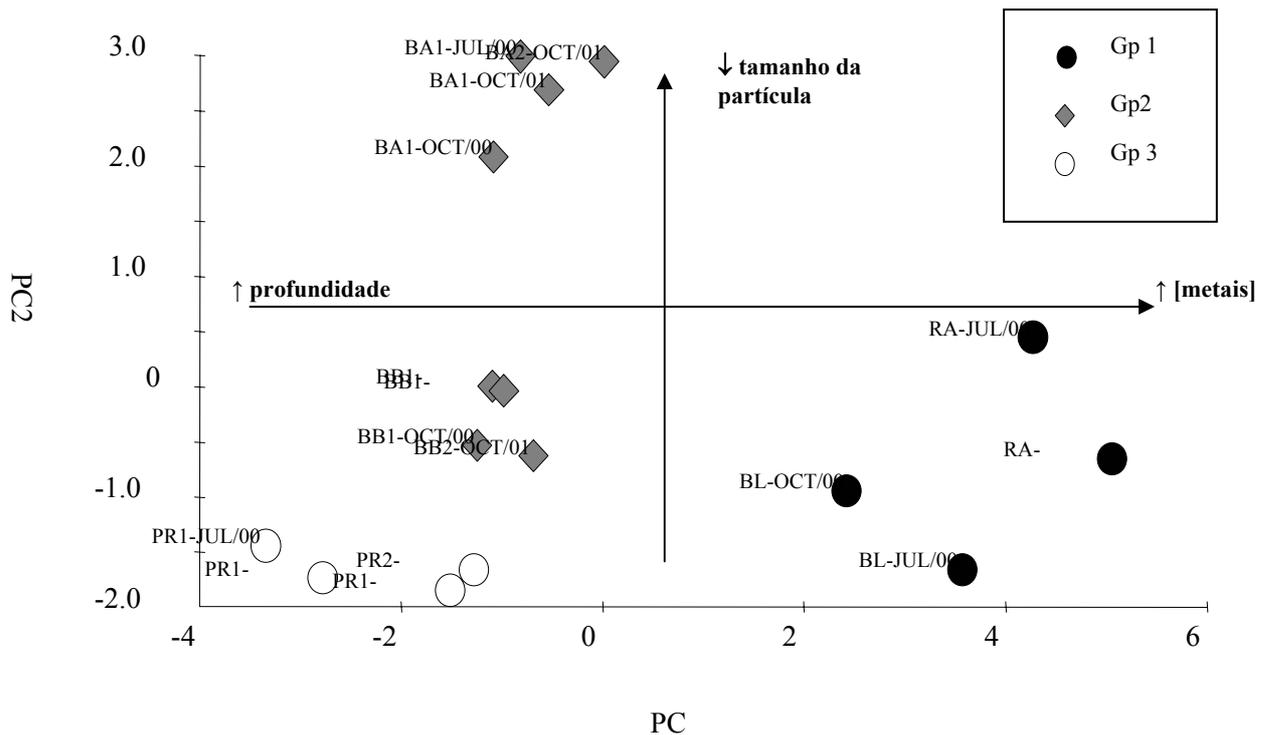


Figura 10 – Análise dos componentes principais (PCA) com os dados da fauna bentônica e os dados físicos e químicos da água e sedimento das represas.

A diferença entre as análises estatísticas realizadas apenas com os dados físicos e químicos e àquela realizada com os dados físico-químicos mais os biológicos foi no agrupamento das represas. Na análise estatística utilizando apenas os dados físicos e químicos das cinco represas nas três campanhas, as represas foram agrupadas da seguinte forma:

- Grupo 1 → Billings e Rasgão (contaminação alta)
- Grupo 2 → Bariri (contaminação intermediária)
- Grupo 3 → Barra Bonita e Promissão (contaminação baixa)

E adicionando-se os dados biológicos, as represas foram agrupadas da seguinte forma:

- Grupo 1 → Billings e Rasgão (contaminação alta)
- Grupo 2 → Barra Bonita e Bariri, (contaminação intermediária)
- Grupo 3 → Promissão (contaminação baixa)

Nas análises químicas de metais (esta tese) e também de compostos orgânicos (Almeida, 2003), os sedimentos da Represa de Bariri apresentam uma maior concentração desses poluentes em relação à Represa de Barra Bonita e por esse motivo, na análise estatística apenas com os dados físicos e químicos da Represa de Bariri foi caracterizado como uma represa de poluição intermediária e a Represa de Barra Bonita foi agrupada com a Represa de Promissão.

Observando-se o resultado obtido com a inclusão dos dados biológicos, essas duas represas, Barra Bonita e Bariri são agrupadas e classificadas como poluição intermediária, embora os sedimentos de Barra Bonita tenham apresentado uma maior abundância de organismos.

Com base nos resultados da interpretação estatística realizada, pode-se concluir que o melhor agrupamento das represas é aquele obtido com os dados físicos, químicos e biológicos e ecotoxicológicos, uma vez que esta análise foi a mais completa.

CAPÍTULO VIII – Experimentos de fortificação dos sedimentos com metais

1 – Introdução

A análise estatística dos dados químicos e biológicos, antes apresentada, relacionou fortemente as concentrações de um grupo de metais (Cu, Pb Ni e Zn) com as represas Billings e Rasgão. Os sedimentos dessas represas apresentaram (em geral) maior mortalidade de organismos-teste nos ensaios de toxicidade e as piores condições para a estrutura da comunidade bentônica, sendo assim, segundo as análises estatísticas, esse grupo de metais pode ser um dos responsáveis pelas respostas tóxicas nesses ambientes.

Porém, essa afirmação contradiz o VGQS da fase sólida, baseado no equilíbrio de partição, utilizado neste trabalho, pois segundo esse VGQS, a biodisponibilidade e toxicidade dos metais presentes nos sedimentos dos ambientes estudados estariam controlados pelo SVA ou pela f_{cop} . Além disso, como citado anteriormente, correlações positivas entre concentração de metais e efeitos biológicos não provam que os metais são os responsáveis por esses efeitos.

O que se buscou com esses experimentos de fortificação de metais em sedimentos, foi iniciar a composição de um banco de dados de concentração de contaminantes e respostas tóxicas em sedimentos brasileiros e comparar esses resultados com os valores-guias canadenses. Esperava-se também, avaliar se devemos continuar utilizando os valores-guias canadenses como ferramentas iniciais nas primeiras investigações de um programa de avaliação da qualidade do sedimento, ou deve-se iniciar o levantamento de nosso próprio banco de dados.

Outro objetivo desses experimentos foi o de avaliar o uso de dois organismos-teste num único teste de toxicidade. Normalmente os testes de toxicidade são realizados separadamente para cada espécie, o que significa maior tempo e volume de trabalho, e necessidade de maior quantidade de amostra, dentre outros fatores.

O processo chamado fortificação (do inglês “*spiking*”) envolve adição de um ou mais compostos químicos a uma amostra de sedimento com o propósito de testar diferentes concentrações de contaminantes. Após essa manipulação, os sedimentos são utilizados em testes de toxicidade para determinar os efeitos do composto(s) adicionado(s), nos organismos-teste. Esses testes podem também fornecer informações sobre danos causados por interações de contaminantes.

Sempre deve ser considerado, no planejamento e na interpretação dos resultados do experimento de fortificação, a capacidade do sedimento de “sequestrar” contaminantes,

reconhecendo que esse processo é controlado por um grande número de processos químicos e biológicos (O'Donnel et al., 1985; Stemer et al., 1990a,b; ASTM 2000a; Northcott e Jones 2000).

Além disso, deve se considerar que os metais nesses experimentos de fortificação em sedimentos encontram-se em formas muito mais reativas do que os metais nos sedimentos dos ambientes naturais, pois segundo os protocolos de fortificação, os sedimentos manipulados com adição de metais devem ser deixados em equilíbrio com a água do teste por um período entre 1 – 2 semanas. Este intervalo de tempo, embora pareça longo, não é suficiente para garantir uma mimetização realística do equilíbrio natural entre contaminantes e as partículas dos sedimento que ocorrem na natureza.

Neste trabalho os testes de toxicidade nos sedimentos manipulados com adição de metais foram realizados com os seguintes organismos: (1) *Hyalella azteca*: pequena anfípoda de água doce, sensível indicador à presença de contaminantes em sedimentos. Detritívoro epibêntico e herbívoro essa espécie se enterra na superfície do sedimento na busca de alimento. (2) *Tubifex tubifex*: oligoqueta de água doce, indicador de presença de poluentes em sedimentos, porém geralmente menos sensível que a *H. azteca*. Detritívoro bentônico, essa espécie se enterra no sedimento, formando túneis e se alimenta de bactérias presentes no sedimento.

Os sedimentos utilizados neste experimento de fortificação foram os da Represa de Promissão, pois este era o ambiente-referência do *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003).

Estes experimentos foram desenvolvidos no Canadá sob supervisão do Prof. Dr. Trefor B. Reynoldson, na ACER (Acadia Centre of Estuarine Research), Departamento de Biologia da Acadia University, Wolfville, NS.

2 – Métodos

2.1 – Cultura dos organismos

Os organismos foram mantidos no laboratório “Animal Care”, no Departamento de Biologia da Acadia University, Wolfville, NS, Canada.

O método de cultura para *H. azteca* foi baseado na metodologia descrita em Borgmann et al. (1989), e Reynoldson et al. (1989) e o método utilizado para a cultura de *T. tubifex*, está descrito em Reynoldson et al. (1992) e Reynoldson et al. (1998).

As culturas dos organismos foram mantidas a $23 \pm 1^\circ \text{C}$, com aeração. A cultura de *H. azteca* foi mantida com fotoperíodo de 16 horas de iluminação e 8 horas de escuro, e a cultura de *T. tubifex*, foi mantida no escuro. A água utilizada nas culturas foi a água reconstituída (água

destilada com adição de cinco sais: CaCl_2 , NaHCO_3 , NaBr , KCl , MgSO_4). O sedimento utilizado como substrato para a cultura de *T. Tubifex* foi coletado em um lago oligotrófico e sem interferências antropogênicas “Sheffield Mills Pond”, em Wolfville, NS, Canadá. Um resumo desses métodos é ilustrado na Tabela 26.

Tabela 26 – Resumo dos métodos de cultura dos organismos utilizados nos testes

Condições de Cultura	<i>H. azteca</i>	<i>T. tubifex</i>
Frasco	Potes de vidro de 1 L	Aquário de 5L
Substrato	Gaze medicinal	Sedimento (controle)
Nº inicial de animais/ frasco	15 adultos	200 casuloss cheios
Iluminação	500 – 1000 lux	Nenhuma
Fotoperíodo	16:8	Nenhuma
Período de cultura	Separação semanal dos adultos e jovens	8 semanas, ou até se tornarem sexualmente maduros
Alimentação	2,5 mg de Tetramin (2X/semana)	Nenhuma (o sedimento deve ter no mínimo 8% de M.O.)

2.2 – Testes de toxicidade

A metodologia utilizada nos testes de toxicidade foi baseada nos procedimentos descritos em Borgmann et al. (1989) e Reynoldson et al. (1991), com modificações, comentadas abaixo. A Tabela 27 ilustra um resumo das condições dos testes de toxicidade com os dois organismos juntos.

Tabela 27 – Resumo das condições de testes de toxicidade com dois organismos.

Condições de teste	<i>H. azteca</i>	<i>T. tubifex</i>
Duração do teste	28 dias	28 dias
Alimentação	8 mg de Tetramin 2 X/ semana	8 mg de Tetramin 2 X/ semana
Idade / tamanho dos organismos	2 – 10 dias	sexualmente maduros
Nº de organismos por pote	15	4
Fotoperíodo	16:8	16:8
Nº de replicatas por concentração de metal no sedimento	5	5
Ponto final do teste	% sobrevivência; crescimento (peso seco mg ⁻¹)	% sobrevivência de adultos; Nº de jovens/adulto; Nº casuloss/adulto; % de casuloss eclodidos.

A água utilizada nos testes foi a água de cultura. Realizaram-se medidas de pH, oxigênio dissolvido, condutividade, temperatura e amônia total em cada teste para cada replicata no dia 0 (início do teste) e no dia 28 (final do teste).

Os testes foram mantidos em condições estáticas, em incubadora a $23 \pm 1^\circ\text{C}$, sob um fotoperíodo de 16 horas de luz e 8 horas de escuro e uma iluminação de 500 – 1000 lux.

A duração do teste foi de 28 dias e durante esse período, os frascos foram fracamente aerados para manter a saturação de oxigênio entre 50 – 100%. A aeração foi feita através de capilares conectados à bombas de aquário, e a perda de água por evaporação foi repostada com água destilada. Para prevenir a evaporação, os frascos foram cobertos com uma placa de Petri com um furo no meio para a aeração (Figura 11).

Como os testes foram realizados com os dois organismos juntos, utilizou-se frascos (para conserva de alimentos) de vidro de 500 mL, em vez de bequeres de 250 mL, aos quais foram adicionados 150 mL de sedimento, e 350 mL de água de cultivo. Os testes foram conduzidos em quintuplicatas com 15 organismos por replicata.

Para cada teste realizado com adição de metal, foi conduzido um teste com o sedimento sem adição de metais (controle).



Figura 11 – Teste de toxicidade com adição de metais para *H. azteca* + *T. tubifex*, realizados no laboratório “Animal Care”, no Departamento de Biologia da Acadia University, Wolfville, Canada.

2.3 – Manipulação e estocagem das amostras de sedimento

Os sedimentos utilizados nesses testes de toxicidade com adição de metais, foram provenientes da represa de Promissão, que foi utilizada como controle no *Projeto QualiSed* (Mozeto et al. 2003). Optou-se pelo uso de sedimento de uma represa brasileira, em vez de um sedimento canadense ou sintético, com o intuito de poder-se extrapolar, futuramente à realidade dos sedimentos brasileiros.

Logo após o recebimento das amostras, o sedimento foi peneirado a umido, em malha de 250 μm , e estocado a 4 °C.

O peneiramento de amostras de sedimento geralmente não é recomendado, porque este procedimento pode mudar substancialmente as características físico-químicas das amostras de sedimento. No entanto, no caso de testes de toxicidade, essa manipulação é necessária para remover organismos pré-existentes no sedimento que podem interferir nos testes de toxicidade e confundir a interpretação dos resultados analíticos (USEPA 1994; 2000d; ASTM). Esses organismos podem ser problemáticos em testes de toxicidade porque eles podem ser similares ou competir com os organismos-teste.

2.4 – Fortificação do sedimento com metais

A fortificação de contaminantes em sedimentos utilizando metodologias a úmido ou a seco são comuns, mas o método recomendado é a úmido, porque a secagem pode reduzir a representatividade das amostras, modificando suas características físico-químicas (ASTM 2000a). O método utilizado nesse trabalho foi o de fortificação em uma suspensão de sedimento (Environment Canada, 1995).

Adicionou-se o sedimento e a água de diluição à um bequer de 1 – 2 L, dependendo da quantidade de sedimento a ser manipulada. A quantidade apropriada de cada metal, dissolvido na água de diluição foi adicionada ao bequer. Essa mistura foi homogeneizada com um agitador magnético por um período de 4 horas. A mistura foi deixada em repouso para decantar e descartou-se o excesso de água, o sedimento foi distribuído nos bequeres do teste. Os bequeres foram deixados 2 semanas em contato com a água utilizada no teste para que ocorresse um equilíbrio, sendo que na última semana os bequeres foram aerados.

2.5 – Concentrações de metais adicionadas nos sedimentos para os testes de toxicidade

As concentrações de metais adicionadas no sedimento para a realização dos testes de toxicidade, foram estipuladas baseando-se nas concentrações médias encontradas nas campanhas realizadas no *Projeto QualiSed* (Mozeto et al., 2003) nas cinco represas estudadas. As Tabelas 65 – 68 do Apêndice G, mostram as concentrações utilizadas nos testes.

Foram realizados dois conjuntos de testes, o primeiro constituído de quatro diferentes concentrações de misturas de metais (todas em quintuplicatas), e o segundo com seis diferentes concentrações de misturas de metais. Os resultados serão apresentados como um somatório dos testes 1 e 2 (10 diferentes concentrações de misturas de metais).

2.6 – Análises químicas

Ao final dos testes de toxicidade, os sedimentos de cada replicata foram secados e macerados, e os metais (Cu, Ni, Pb e Zn) solubilizados do sedimento através de extração total (mistura de ácidos fortes/aquecimento) e quantificados em EAA com chama. A água da coluna dos testes foi preservada com HNO₃ e analisada em ICP-AES e/ou EAA com forno de grafite.

3 – Resultados e Discussões

3.1 – Testes Preliminares

Inicialmente realizou-se uma série de testes preliminares para confirmar a viabilidade da execução dos testes com os dois organismos juntos.

Foram comparados os resultados de três testes diferentes (Tabela 28)

Tabela 28 – Resumo das condições dos testes preliminares.

Teste	Sedimento:água (mL)	Organismo-teste	Duração do teste	Ponto Final	
				<i>H.azteca</i>	<i>T. Tubifex</i>
1	150:500	<i>H.azteca</i> + <i>T.tubifex</i>	28 dias	crescimento e mortalidade	mortalidade e reprodução
2	50:200	<i>H.azteca</i>	10 dias	mortalidade	_____
3	100: 100	<i>T. tubifex</i>	28 dias	_____	mortalidade e reprodução

Os resultados dos testes preliminares (Apêndice H) mostraram que seria viável a execução dos testes com os dois organismos juntos, pois as respostas foram semelhantes nos testes realizados com os organismos juntos e separadamente.

Comparando-se os testes de toxicidade com o organismo *H. azteca*, constatou-se que o teste de 28 dias é realmente mais sensível, uma vez que a concentração de metais adicionada no sedimento (C_1) foi a mesma nos dois testes, e no teste de curto período de exposição (10 dias), não foi possível detectar nenhum efeito tóxico, o que foi detectado no teste de longo período de exposição.

A razão de se realizar os testes com os dois organismos juntos, era a obtenção de respostas diferentes, sendo um organismo bentônico e o outro epibêntico, além do intuito de verificar a aplicabilidade desse procedimento com os dois organismos testados, e através desses resultados, estudar a possibilidade do uso de outros organismos (não competidores entre si) em um mesmo teste de toxicidade.

3.2 – Testes de toxicidade nos sedimentos manipulados com adição de metais.

Os resultados dos testes de toxicidade com os dois organismos nas dez diferentes concentrações de misturas de metais encontram-se dispostos na Tabela 29.

Para o organismo *H. azteca*, a manifestação de respostas tóxicas teve início na concentração C₇, ou seja, Cu: 136 µg g⁻¹; Ni: 125 µg g⁻¹; Pb: 116 µg g⁻¹; Zn: 148 µg g⁻¹. Vale ressaltar que como se tratava de um teste com adição de uma mistura de metais ao sedimento, e devido aos fatores interferentes neste procedimento de manipulação (heterogeneidade do sedimento, problemas na homogeneização dos metais, tempo de equilíbrio, etc), as concentrações reais (após análise em EAA) não seguiram uma ordem crescente para todos os metais individualmente, o que se obteve foi uma tendência geral de aumento (C₁ – C₁₀) da mistura dos quatro metais, por exemplo, a concentração C₆ ou seja, Cu: 188 µg g⁻¹; Ni: 123 µg g⁻¹; Pb: 100 µg g⁻¹; Zn: 187 µg g⁻¹, apresentou níveis mais altos de Cu e Zn no sedimento em relação a C₇. No entanto, a toxicidade estaria sendo manifestada por sinergismo entre os metais.

Para o organismo *T. tubifex*, as respostas tóxicas iniciaram na concentração C₉ (% de sobrevivência e N^o casulos/adulto), C₅ (% de eclodidos) e C₂ (N^o de jovens/adulto).

Comparando-se as concentrações de metais no sedimento onde houve manifestação de algum efeito tóxico para um dos organismos com os valores de TEL e PEL, as seguintes inferências podem ser feitas:

- a) todas as concentrações testadas, inclusive o controle, apresentaram níveis acima de TEL para Cu, Ni e Pb
- b) Zn apresentou concentrações abaixo de TEL para o controle, C₁, C₂, C₃
- c) C₇ (início de manifestação de efeitos para *H. azteca*) apresentou valores de concentração acima de PEL para Ni e Pb
- d) em C₈, o PEL foi ultrapassado para Cu, Ni, e Pb, e a toxicidade é manifestada apenas para *H. azteca*.
- e) C₉ (início de manifestação de efeitos para *T. tubifex*) apresentou valores de concentração acima de PEL para todos os metais.

Baseando-se nas comparações acima, postula-se que os valores de TEL são, como antes salientado, realmente superestimados, uma vez que nesses experimentos de fortificação, como dito anteriormente, os metais encontram-se em formas mais reativas que nos ambientes naturais, ou seja, estariam mais biodisponíveis, e conseqüentemente, mais tóxicos. No entanto os valores de TEL foram ultrapassados para todas as concentrações (exceção Zn em C₁ – C₃) e

os efeitos tóxicos não foram manifestados em todas as concentrações de metais no sedimento ultrapassaram TEL.

Em relação a PEL (nível mais alto de previsão de toxicidade), as concentrações de Ni e Pb ultrapassaram este critério na concentração C₇ (manifestação de efeitos para *H. azteca*) e todos os metais ultrapassaram PEL em C₉ (manifestação de efeitos para *T. tubifex*).

Se correlações diretas pudessem ser feitas entre PEL e toxicidade, poder-se-ia inferir que a toxicidade na concentração C₇ estaria relacionada com Ni e Pb, e em C₉, a toxicidade estaria relacionada com a mistura dos quatro metais.

No entanto, é reconhecido que a concentração total de metais no sedimento não é um indicador confiável de potenciais efeitos tóxicos, pois a concentração de metais biodisponíveis não é diretamente proporcional a concentrações de metais totais em água ou sedimento, e não pode ser utilizada para inferir efeitos (e.g., Borgman, 2000). Além disso, correlações entre concentração de metais e efeitos tóxicos não é uma prova de que os efeitos são causados pelos metais.

Vale também ressaltar que isto foi relatado claramente em um relatório sobre a derivação de valores para a avaliação da qualidade de sedimentos pelo órgão de proteção ambiental canadense (Environment Canada). A recomendação é de que esses valores-guias não podem ser usadas para inferir causa e efeito (Smith et al., 1996).

Tabela 29 – Média de sobrevivência, crescimento e reprodução e desvio padrão (DP) para *H. azteca* e *T. Tubifex* nos sedimentos da represa de Promissão após as manipulações com as diferentes misturas de concentrações de metais. Estão incluídos os critérios para determinar a toxicidade de sedimentos dos Grandes Lagos (Reynoldson e Day, 1998) e os valores de TEL e PEL para os metais em questão (concentrações em negrito estão acima de PEL).

sedimento					<i>H. azteca</i>		<i>T. tubifex</i>			
Conc.	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	sobrevivência	Crescimento	sobrevivência	No casulos/adulto	% eclodido	No jovens/adulto
C0	79	68	57	67	96 (5)	0,391 (0,099)	100 (0,0)	11,1 (1,2)	44,2 (3,6)	11,1(1,0)
C1	120	85	69	97	92 (4)	0,361 (0,030)	100 (0,0)	11,2 (2,4)	43,7 (6,0)	6,9 (5,1)
C2	138	95	81	114	92 (11)	0,410 (0,265)	100 (0,0)	11,6 (1,1)	48,6 (6,5)	9,1 (4,4)
C3	110	100	89	117	72 (24)	0,186 (0,078)	100 (0,0)	11,1 (1,2)	40,0 (4,7)	5,1 (1,7)
C4	138	104	98	130	86 (13)	0,315 (0,101)	100 (0,0)	11,5 (0,4)	46,2 (9,7)	9,4 (3,3)
C5	131	105	96	134	76 (9)	0,287 (0,096)	100 (0,0)	11,9 (0,7)	25,9 (13,0)	3,6 (3,0)
C6	188	123	100	187	79 (22)	0,293 (0,163)	100 (0,0)	8,9 (1,4)	37,7 (11,2)	11,9 (3,6)
C7	136	125	116	148	22 (19)	0,100 (0,071)	100 (0,0)	11,4 (0,7)	28,0 (8,0)	8,9 (3,1)
C8	216	150	135	216	25 (13)	0,066 (0,038)	100 (0,0)	8,2 (0,5)	39,6 (16,6)	9,1 (5,0)
C9	324	68	747	431	0 (0)	0,000 (0,000)	20 (44,7)	1,8 (4,0)	9,4 (21,0)	2,6 (5,8)
C10	496	355	532	1152	0 (0)	0,000 (0,000)	0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
TEL	35,7	18	35	123						
PEL	197	35,9	91,3	315						
NT					$\geq 67,0$	0,75 – 0,23	$> 88,9$	12,4 – 7,2	78,1 – 38,1	46,3 – 9,9
PT					67,0 – 57,1	0,22 – 0,10	88,9 – 84,2	7,1 – 5,9	38,0 – 28,1	9,8 – 0,8
T					$< 57,1$	$< 0,10$	$< 84,2$	$< 5,9$	$< 28,1$	$< 0,8$

NT= não tóxico; PT = possível toxicidade; T= toxicidade

Uma alternativa seria a comparação dos efeitos tóxicos com a concentração de metais na água. Segundo Borgman (2000), a concentração de metais na coluna d'água no final do teste de toxicidade é a melhor representação dos metais fracamente ligados às partículas do sedimento (i.e. extraíveis com a água do bioensaio) e presume-se que seja a fração mais biodisponível dos metais.

Porém, o autor se refere a testes de toxicidade com amostras naturais, pois em amostras manipuladas com adição de metais em sedimentos os metais encontram-se em formas muito mais lábeis. Mesmo consciente disto, tentar-se-á uma comparação entre os dados da coluna d'água dos testes de toxicidade e a manifestação de efeitos (Tabela 30).

Diferenças nas condições dos testes de toxicidade (dureza da água, pH, temperatura, alimentação, duração do teste), assim como a idade e condições dos organismos – teste, têm resultado em uma larga variação nos valores de CL50 reportados para as mesmas espécies de invertebrados bentônicos (Apêndice K)

O organismo que provavelmente seria afetado pelos metais dissolvidos na coluna d'água seria *H. azteca*, pois embora este organismo se alimente no fundo do frasco do teste (partículas de alimento sob o sedimento), ele permanece na superfície do sedimento e não enterrado e muitas vezes, é visto nadando na coluna d'água durante o período do teste (espécie epibêntico).

A manifestação de respostas tóxicas para *H. azteca* teve início na concentração C_7 que continha as seguintes concentrações de metais dissolvidos na coluna d'água: Cu= 52 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ni= 95 $\mu\text{g L}^{-1}$; Pb= 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$; Zn= 125 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como uma base de comparação, usar-se-ão os valores de CL50 (Apêndice K) de testes de 10 dias e 1 semana de exposição, uma vez que os testes de toxicidade deste estudo tiveram um período de exposição de 28 dias, esses foram os dados que melhor se adequaram.

Os valores de CL50 para Cu são de 31 – 140 $\mu\text{g L}^{-1}$ (10 d) e 139 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 sem); Ni: 780 $\mu\text{g L}^{-1}$ (10 d) e 79 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 sem); Pb: < 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ (8 d) e 116 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 sem) e para Zn: 73 $\mu\text{g L}^{-1}$ (10 d) e 406 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1 sem) (Apêndice K).

Comparando-se os dados das análises de metais na água (Tabela 30), com os dados de CL50 (acima citados) e a concentração C_7 , onde ocorre manifestação de efeitos para *Hyalella* nota-se que as concentrações dos metais Cu, Ni e Pb estão dentro da faixa de valores de concentração letal para este organismo, enquanto as concentrações de Zn encontram-se abaixo do valor de CL50 (até a concentração C_8 dos testes de fortificação), sugerindo que os metais Cu, Ni e Pb estariam, sinergicamente, causando a toxicidade a este organismo em C_7 .

É importante destacar que esses valores de CL50 da literatura foram determinados através da adição de cada metal separadamente em testes com apenas água. Neste trabalho, uma mistura dos quatro metais foi adicionada ao sedimento, ou seja, há de se considerar o sinergismo entre os quatro metais, que certamente alteraria os valores de CL50.

Finalmente, comparando-se os resultados das médias das concentrações de metais totais nos sedimentos superficiais (0 – 10 cm) das represas Rasgão, Billings, Barra Bonita e Promissão (campanhas 3 e 4 (out/00) e (out/01)) com os valores de concentrações no sedimento onde ocorreu algum efeito aos organismos nos testes de fortificação, apenas Rasgão e Billings atingem a faixa de concentração onde houve manifestação de efeitos (sobrevivência e crescimento para *Hyalella* e sobrevivência e N° casulos/adulto para *Tubifex*) no experimento de fortificação. As concentrações de metais das outras represas encontram-se muito abaixo de C_7 , concentração na qual os efeitos tóxicos começam a aparecer nos ensaios de manipulação de sedimento.

Com esses resultados pode-se inferir que, dos cinco ambientes estudados, apenas as represas Billings e Rasgão seriam ambientes de risco de ocorrência de efeitos deletérios à biota devido aos metais.

No entanto, há que se ressaltar o fato de que em experimentos de fortificação, as condições experimentais não mimetizam de uma forma realística o ambiente natural, onde uma série de outros poluentes atuam reforçando ou atenuando a manifestação de efeitos à biota.

Além disso, segundo os modelos utilizados neste trabalho, os sedimentos das represas Billings e Rasgão possuem um estoque de sulfetos que estariam indisponibilizando os metais e portanto, estes poluentes não estariam ou não deveriam estar causando efeitos deletérios à biota local.

Tabela 30 – Média de sobrevivência, crescimento e reprodução e desvio padrão (DP) para *H. azteca* e *T. Tubifex* nos sedimentos da represa de Promissão após as manipulações com as diferentes misturas de concentrações de metais. Estão incluídos os critérios para determinar a toxicidade de sedimentos dos Grandes Lagos (Reynoldson e Day, 1998) e valores de CL50 para testes de toxicidade de 10 dias (Phipps et al., 1995) e 1 semana (Borgman et al., 1998).

água da coluna					<i>H. azteca</i>		<i>T. tubifex</i>			
Conc.	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	sobrevivência	crescimento	sobrevivência	No casulos/adulto	% eclodido	No jovens/adulto
C0	41	5	1,4	26	96 (5)	0,391 (0,099)	100 (0,0)	11,1 (1,2)	44,2 (3,6)	11,1(1,0)
C1	53	13	1,6	37	92 (4)	0,361 (0,030)	100 (0,0)	11,2 (2,4)	43,7 (6,0)	6,9 (5,1)
C2	40	28	1,3	45	92 (11)	0,410 (0,265)	100 (0,0)	11,6 (1,1)	48,6 (6,5)	9,1 (4,4)
C3	35	23	1,5	37	72 (24)	0,186 (0,078)	100 (0,0)	11,1 (1,2)	40,0 (4,7)	5,1 (1,7)
C4	36	28	1,3	50	86 (13)	0,315 (0,101)	100 (0,0)	11,5 (0,4)	46,2 (9,7)	9,4 (3,3)
C5	40	44	1,9	76	76 (9)	0,287 (0,096)	100 (0,0)	11,9 (0,7)	25,9 (13,0)	3,6 (3,0)
C6	12	376	104,0	94	79 (22)	0,293 (0,163)	100 (0,0)	8,9 (1,4)	37,7 (11,2)	11,9 (3,6)
C7	52	95	1,3	125	22 (19)	0,100 (0,071)	100 (0,0)	11,4 (0,7)	28,0 (8,0)	8,9 (3,1)
C8	51	531	68,0	205	25 (13)	0,066 (0,038)	100 (0,0)	8,2 (0,5)	39,6 (16,6)	9,1 (5,0)
C9	32	369	102,0	535	0 (0)	0,000 (0,000)	20 (44,7)	1,8 (4,0)	9,4 (21,0)	2,6 (5,8)
C10	181	2358	155,0	5190	0 (0)	0,000 (0,000)	0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
CL50	31 – 140 (10 d) 139 (1 sem)	780 (10 d)	< 16 (8 d) 116 (1 sem)	73 (10 d) 406 (1 sem)						
CL50		79 (1 sem)								
NT					≥ 67,0	0,75 – 0,23	> 88,9	12,4 – 7,2	78,1 – 38,1	46,3 – 9,9
PT					67,0 – 57,1	0,22 – 0,10	88,9 – 84,2	7,1 – 5,9	38,0 – 28,1	9,8 – 0,8
T					< 57,1	< 0,10	< 84,2	< 5,9	< 28,1	< 0,8

NT= não tóxico; PT = possível toxicidade; T= toxicidade

3.2.1 – Avaliação da sensibilidade das respostas dos testes

Milani (2000) em um estudo de adição de metais em sedimento de ambiente não contaminado, comparou valores de CL25 e CE25 para *H. azteca*. Os resultados mostraram que a % de sobrevivência e crescimento para este organismo eram indicadores similares de toxicidade crônica para Cd, Ni e Cu. A autora conclui que a % de sobrevivência é suficiente para inferir a toxicidade de Cu, Cd e Ni. Resultados similares foram encontrados em Borgmann et al. (1989).

Com base nisto, podem ser postuladas as mesmas observações para o presente estudo, pois os efeitos tóxicos observados, sobrevivência e crescimento, foram manifestados a partir da mesma concentração (C_7) para *H. azteca*, mostrando-se similares indicadores de toxicidade.

Para o organismo *T. tubifex* a reprodução (número de jovens gerados por adulto) é uma resposta mais sensível que sobrevivência. Uma outra questão importante é que a reprodução de jovens apresenta maior variação de respostas. A produção de casulos, embora não seja tão sensível como a geração de jovens, é menos variável e, portanto pode ser um melhor ponto final para discriminar entre ambientes limpos e contaminados (Reynoldson, 1994).

Comparando-se a resposta sobrevivência para as duas espécies utilizadas neste experimento de fortificação, *T. tubifex* foi bastante tolerante às concentrações de metais adicionadas no sedimento. Isso possivelmente ocorreu, devido ao fato de que sedimentos manipulados com adição de metais, fornecem a forma mais biodisponível de um metal (i.e. formas dissolvidas) para os organismos. Portanto, organismos que assimilam preferencialmente a forma dissolvida de metal (*H. azteca*), serão mais afetados que organismos que adquirem metais pela ingestão de partículas de sedimento (*T. tubifex*).

Devido a este fato, a reprodução de *T. tubifex* é reportada como sendo uma resposta mais sensível do que sobrevivência, e um indicador sensível de toxicidade crônica (Wiederholm et al., 1987; Reynoldson et al., 1991). Embora o agente causativo de toxicidade não tenha sido especificamente identificado, outros autores (Reynoldson e Day 1994; Reynoldson e Day 1998a) têm reportado casos onde *T. tubifex* foi o organismo mais sensível entre quatro espécies testadas (*H. azteca*, *C. riparius*, *H. spp*, *T. tubifex*) em sedimentos contaminados. O fato de o *T. tubifex* ser um organismo que assimila metais a partir da fase sólida (incluindo água intersticial), enfatiza a importância do uso deste organismo na avaliação da toxicidade de sedimento.

4 – Conclusões

Apesar das limitações (não mimetização realística dos ambientes naturais, avaliação dos poluentes em particular não levando em conta o sinergismo e/ou antagonismo, superestimação da biodisponibilidade dos contaminantes, devido à falta de equilíbrio entre a fase sólida e a líquida), os experimentos de adição de metais em sedimentos continuam sendo uma importante ferramenta para se estudar a toxicidade de um contaminante em sedimentos.

O uso dos dois organismos juntos no mesmo frasco de teste apresentou vantagens, principalmente na redução do tempo de execução dos testes, e na diminuição do número de amostras.

Em relação às respostas dos organismos frente aos testes de toxicidade, não houve diferença entre as respostas sobrevivência e crescimento para *H. azteca*, mostrando-se similares indicadores de toxicidade neste estudo. Para o organismo *T. tubifex* a reprodução é uma resposta mais sensível que sobrevivência. Comparando-se a resposta sobrevivência para as duas espécies utilizadas neste experimento de fortificação, *T. tubifex* foi bastante tolerante às concentrações de metais adicionadas no sedimento. Isso possivelmente ocorreu, devido ao fato de que sedimentos manipulados com adição de metais, fornecem a forma mais biodisponível de um metal (i.e. formas dissolvidas e/ou fracamente ligada) para os organismos. Portanto, organismos que assimilam preferencialmente a forma dissolvida de metal (como o é a *H. azteca*), serão mais afetados que organismos que adquirem metais pela ingestão de partículas de sedimento (como o é o *T. tubifex*).

Conclui-se também que, é pertinente o uso dos valores-guias canadenses como uma ferramenta inicial de uma série de avaliações da qualidade do sedimento de um determinado ambiente. Esses critérios são realmente superestimados, mas não seria necessário a derivação de novos valores – guias com dados brasileiros, pois esses valores provavelmente seriam igualmente superestimados, se baseados em experimentos de fortificação, devido as limitações acima citadas.

Apenas os sedimentos das represas de Rasgão e Billings atingiram a faixa de concentração onde houve manifestação de efeitos nos experimentos de fortificação, assumindo-se que as características dos sedimentos dessas represas sejam similares aos sedimentos das represas de Promissão. No entanto, esses ambientes possuem um estoque de sulfetos que estariam indisponibilizando os metais e portanto, estes contaminantes não estariam causando efeitos deletérios à biota local.

Estudos de avaliação e identificação da toxicidade (AIT), são uma opção para avaliar a toxicidade dos sedimentos de um dado ambiente e identificar o(s) possível(s) compostos ou grupos destes que são causadores da toxicidade.

CAPÍTULO IX – Conclusões Gerais

Segundo o VGQS do SVA ou da fase sólida, os metais nos sedimentos das represas estudadas não estão disponíveis para a biota, pelo que se postula que estejam ligados aos sulfetos voláteis e/ou ao carbono orgânico total ou particulado destes sedimentos.

O estudo da sazonalidade de SVA nos sedimentos da Represa de Barra Bonita mostrou que a concentração anual de SVA (mínima de 4,22 a um máxima de 19,34 $\mu\text{molS g}^{-1}$ sedimento seco) não foi diretamente proporcional à variação da temperatura (18,6 a 26,5° C). Porém, dado ao possível efeito sazonal sobre o SVA e a associação entre este e a toxicidade de metais, é necessário um estudo mais sistemático sobre a variação sazonal de SVA, bem como de COT nos sedimentos dessas represas. A aplicação do VGQS da fase sólida aos dados de concentração sazonal de SVA nos sedimentos de Barra Bonita, sugere que os metais estão quelados pelos sulfetos durante todo o ano, pois houve excesso de SVA em todas as amostras independente do período sazonal. No entanto, a vulnerabilidade dos organismos do sedimento é bem maior no período das chuvas quando o SVA é bem mais baixo e seu excesso em relação aos metais também.

As concentrações de metais nos sedimentos da represa de Barra Bonita, ultrapassaram os valores-guias TEL e TEC, sendo que as concentrações de metais das represas Billings e Rasgão ultrapassaram mesmo os valores de PEL e PEC que são os níveis mais altos de previsão da toxicidade. Porém, deve ser enfatizado que estes VGQS servem como ferramentas iniciais para nortear os estudos, e não devem ser usadas como critério de corte na avaliação da qualidade dos sedimentos.

Os valores-guias de unidades tóxicas de águas intersticiais (VGUTAI), aplicado aos diferentes represas foi violado por todos os ambientes estudados. Neste caso, esses VGQS devem ser comparados com os testes de toxicidade, pois mesmo o VGUTAI sendo violado, pode não estar havendo manifestação de toxicidade a metais, uma vez que da mesma forma que no VGQS do SVA, pode estar havendo um controle de fases ligantes na água intersticial (ligantes dissolvidos) que agem atenuando a biodisponibilidade e conseqüente toxicidade.

Nas represas em que foi observada toxicidade aguda para *H. azteca* e/ou *C. xanthus* (Billings, Barra Bonita e Bariri), os contaminantes presentes no sedimento podem estar acarretando efeitos deletérios para os organismos bentônicos.

As concentrações de compostos orgânicos nos sedimentos das represas estudadas, determinadas por Almeida (2003), mostraram estreita relação com as concentrações de metais e de qualidade de ambiente para a manutenção da vida de organismos bentônicos.

Os estudos de AIT na água intersticial e solubilizado dos sedimentos da Represa de Rasgão geraram respostas distintas para os dois testes de toxicidade realizados. O teste com *C. dubia* apontou amônia como o principal responsável pela toxicidade, enquanto os resultados com o Microtox apontaram compostos orgânicos como os responsáveis pela toxicidade ao *V. fisheri*.

Os experimentos de fortificação de metais em sedimento, mostraram que o uso dos dois organismos juntos no mesmo frasco de teste apresentou vantagens, principalmente na redução do tempo de execução dos testes, e na diminuição do número de amostras.

Em relação às respostas dos organismos frente aos testes de toxicidade, não houve diferença entre as respostas sobrevivência e crescimento para *H. azteca*, mostrando-se similares indicadores de toxicidade neste estudo. Para o organismo *T. tubifex* a reprodução é uma resposta mais sensível que sobrevivência. Comparando-se a resposta sobrevivência para as duas espécies utilizadas neste experimento de fortificação, *T. tubifex* foi bastante tolerante às concentrações de metais adicionadas no sedimento. Isso possivelmente ocorreu, devido ao fato de que sedimentos manipulados com adição de metais, fornecem a forma mais biodisponível de um metal (i.e. formas dissolvidas) para os organismos. Portanto, organismos que assimilam preferencialmente a forma dissolvida de metal (*H. azteca*), serão mais afetados que organismos que adquirem metais pela ingestão de partículas de sedimento (*T. tubifex*).

Conclui-se também que é pertinente o uso dos valores-guias canadenses como uma ferramenta inicial de uma série de avaliações da qualidade do sedimento de um determinado ambiente. Esses critérios são realmente superestimados, mas não seria necessário a derivação de novos valores – guias com dados brasileiros, pois esses valores provavelmente seriam igualmente superestimados, se baseados em experimentos de fortificação, devido as limitações acima citadas.

Várias abordagens utilizadas neste trabalho, são também produto do *Projeto QualiSed*. A proposta apresentada por este projeto (Mozeto et al., 2003) para a avaliação da qualidade de sedimentos das represas do Rio Tietê foi um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos, que é composta por cinco etapas onde, os resultados de cada uma, servem como base para a avaliação total da qualidade do sedimento; evidentemente, se esta análise resultar em danos desprezíveis, a(s) etapa(s) seguinte(s) é(são) cancelada(s), mas se os resultados provarem o contrário, deve(m) então ser executada(s).

Etapa I: Inventário de dados - Esta etapa compreende o levantamento de dados pretéritos do manancial investigado e de sua bacia hidrográfica, ou seja, a realização de um *inventário multidisciplinar* que contém *dados físicos, hidrológicos, químicos, biológicos e toxicológicos históricos*, e que procura, identificar as fontes de emissões de contaminação do

ambiente, dos usos e ocupação dos solos, atuais e pretendidos etc. Esta etapa inclui também observações sobre aspectos gerais dos sedimentos como cor, odor e aparência. Deve-se também levar em consideração a época em que os dados e informações foram levantados, tendo, evidentemente, maior relevância aqueles mais recentes e que se disponha de informações metodológicas empregadas no seu levantamento.

Etapa II: Levantamento (inicial) de dados (varredura ou do inglês 'screening') - Esta etapa compreende atividades de coleta e análises físicas (granulometria), químicas (metais/metaloídes, como Cd, Cr, Cu, Pb, Hg e As; nutrientes totais, como C, N e P totais; e compostos orgânicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e bifenilas policloradas totais), biológicas (estrutura de bentos) e ecotoxicológicas (bioensaios com um organismo bentônico), visando à elaboração de um diagnóstico ecológico do ambiente em estudo.

Etapa III: Investigação detalhada - Esta etapa compreende atividades de investigação mais detalhada onde devem ser priorizadas a definição da abrangência da contaminação ou área de influência da contaminação do ambiente em estudo e suas possíveis causas. Análises químicas adicionais do sedimento, da água da interface sedimento coluna d'água e intersticial dos sedimentos, testes toxicológicos com maior número de organismos-teste e avaliação de deformidades em invertebrados bentônicos e/ou peixes devem ser realizados.

As atividades desta etapa de estudos da dinâmica do ambiente devem contribuir para o esclarecimento da rota de contaminação dessas espécies químicas e seu potencial de biodisponibilidade e de toxicidade.

Aqui, sugere-se o uso dos valores de PEL (do inglês 'probable effect level') (Smith et al., 1996; CEGQ, 1999) como critérios de corte, dando-se ênfase aos compostos organoclorados como chlordane, dieldrin, DDD, DDE, DDT, endrin, heptacloro epóxido e lindane.

Além do uso dos valores de PEL como critério de corte para metais e metaloídes, há também a possibilidade de se usar as relações $\Sigma ([MES] - [SVA])$ e $\Sigma ([MES] - [SVA])/f_{COP}$ (critério do SVA) bem como $VGUTAI_i = [M_{id}]/[FCV_{id}]$ (critério de unidades tóxicas das águas intersticiais) como um critérios extras para a definição da toxicidade de metais.

Com a aplicação das Etapas I, II e III, emergem três *Classes de Qualidade de Sedimentos*, *Classes B, C e D*, denominados '*Sedimento Potencialmente Degradado*', sendo que:

- (a) *Classe B*: são sedimentos de mananciais caracterizados especialmente por degradação da qualidade da água e dos sedimentos devido ao processo da eutrofização;
- (b) *Classe C*: são sedimentos de mananciais caracterizados especialmente por degradação da qualidade da água e dos sedimentos devido ao processo da eutrofização, mas, que

apresentando concentrações de xenobióticos orgânicos não desprezíveis, ainda não apresentam bioconcentração dos mesmos.

(c) *Classe D*: sedimentos de mananciais similares aos da Classe C, mas que apresentam além de concentrações não desprezíveis de xenobióticos orgânicos, concentrações não desprezíveis em tecidos biológicos (fauna bentônica e íctica).

As represas estudadas no *Projeto QualiSed* seriam classificadas, segundo este programa de AIHQS, da seguinte forma:

Represa de Promissão como Classe A – Não degradado. Os sedimentos das represas de Barra Bonita e Bariri, similarmente, classificar-se-iam como Classe B-Potencialmente degradado, enquanto que os da represa Billings podem ser classificados como Classe C ou D (Potencialmente degradado), uma vez que em certas regiões desta represa, como mostram dados da CETESB (1996), pode apresentar bioconcentração de xenobióticos orgânicos (Classe D) e em outras não (Classe C). Os sedimentos da represa de Rasgão, como é amplamente demonstrado pelos dados do *Projeto QualiSed*, podem ser enquadrados na Classe E-Altamente degradado.

Para poder ser usada na avaliação da qualidade de sedimentos, é necessário que esta proposta de árvore de decisão proposta no *Projeto QualiSed* seja validada através da aplicação da mesma em um número bem maior ambientes, para que possa, no futuro, ser consolidada como uma importante ferramenta de gestão de recursos hídricos como foi originalmente planejada.

CAPÍTULO X – Referências Bibliográficas

- ADAMS, W.J., Kimerle, R.A., Barnett, J.W. (1992), Sediment quality and aquatic life assessment, *Environ. Sci. Technol.*, 26: (10), 1864-1875.
- AHLF, W.; et al. (2002). A guidance for the assessment and evaluation of sediment quality. A German approach based on ecotoxicological and chemical measurements. *J. Soils & Sediments*. 6 pp.
- ALBUQUERQUE, A. L. S. & MOZETO, A. A. (1997). C:N:P ratios and stable carbon compositions as indicators of organic matter sources in a river floodplain system (Mojí-Guaçu River, São Paulo-Brazil). *Wetlands*. 17(1): 1-9.
- ALDEN, R.W. & RULE, J.H. (1992). Uncertainty and sediment quality assessments: II. Effects of correlations between contaminants on the interpretation of apparent effects threshold data. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:645 – 651.
- ALLEN, H.E.; FU, G. & DENG, B. (1993). Analysis of acid – volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12: 1441 – 1453.
- ALMEIDA, F. V. (2003). Bases técnico – científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. Tese de doutorado. IQ – UNICAMP, Campinas, SP, 114 pp.
- AMATO, J.R., et al. (1992). An example of the identification of diazinon as a primary toxicant in an effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 11(2), pp209-216.
- AMBUHL, H. & BUHRER, H., (1975). Zur Technik der Entnahme ungestörter großer Proben von Sedimenten. ein verbessertes Bohrlot. *Schweiz.z. Hydrol.* 37: 175-186.
- ANDERSEN, J. M. (1976). "An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments". *Wat. Res.*, v.10, p. 329-331, 1976.
- ANDERSEN, J. M. (1996). An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Wat. Res.*, 10: 329-331.
- ANDERSON, T.W. (1974) An introduction to multivariate statistical analysis. John Wiley & Sons, Inc. New York, 374 pp.
- ANKLEY et al., (1996) Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environm. Toxicol. Chem.* 15 : 2056 – 2066.

- ANKLEY G.T. & L.P. BURKHARD. (1992). Identification of surfactants as toxicants in a primary effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 11(9), pp. 1235-1248.
- ANKLEY, G.T., A. KATKO, AND J.W. ARTHUR. (1990). Identification of ammonia as important sediment-associated toxicant in the lower Fox River and Green Bay, Wisconsin. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:313-322.
- ANKLEY, G.T., et al. (1991). Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1299 – 1307.
- ANKLEY, G.T., et al. (1991). Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1299 – 1307.
- ANKLEY, G.T., et al. (1993). Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 315 – 320.
- ASTM. (2000). Standard guide for collection, storage, characterization, and manipulation of sediments for toxicological testing, p.768-788, *In* :2000 ASTM Standards on Environmental Sampling, Vol.11.05 Conshohocken, PA, 1391 –94.
- ASTM. Standard practice for preparation of sediment samples for chemical analysis, p.163-165, *In* :2000 ASTM Standards on Environmental Sampling, Conshohocken, PA, 2000b.D3976-92.
- ASTM-APHA. (1989). “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, M.A.H.Fransoon et al.; Eds, 17 ed.; Washington; DC.
- BARROS, M.A.S.D., et al. (1998). Remoção de Cr⁺³ de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Clinoptilolita de Ocorrência Natural, *In*: Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, Ed. BLANCO J. , CYTED, 219-224.
- BELANGER, S.E. & CHERRY, D.S., (1990). Interacting effects of pH acclimatization, pH and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera). *Journal of Crustacean Biology.* 10(2):225-235.
- BENLAHCEN, K.T. et al. (1997). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin.* 34(5): 298-305.
- BERRY, W.J., et al. (1996). Predicting the toxicity of metals spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalization. *Toxicol. Chem.* 15: 2067 – 2079.
- BORGMAN, U. V. et al. (1998). Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact. *Environ. Poll.* 99: 105 – 114.
- BORGMANN, U. and NORWOOD, W.P. (1999). Sediment toxicity testing using large water-sediment ratios: an alternative to water renewal, *Environmental Pollution* 106, 333-339.

- BORGMANN, U., RALPH, K.M. e NORWOOD, W.P. (1989). Toxicity Test Procedures for *Hyalella azteca*, and Chronic Toxicity of Cadmium and Pentachlorophenol to *H. azteca*, *Gammarus fasciatus*, and *Daphnia magna*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 18: 756 – 764.
- BURTON, G. A. & MACPHERSON, C. (1994). Sediment toxicity issues and methods” In. Handbook of Ecotoxicology. Boca Raton, Fl. Lewis Publishers, p. 2-71.
- CALMANO W., AHLF W., AND FÖRSTNER U. (1989). Exchange of heavy metals between sediment components and water. In *Metal Speciation in the Environment*, NATO ASI Series G (*Ecological Sciences*) 23 (Edited by Brockaert J. A. C., Guçer S. and Adams F.), pp. 503-522.
- CALMANO, W. (Ed.), 2001. Investigation and assessment of sediments: ecotoxicological and chemical tests methods. Springer Verlag Heidelberg. 551 pp.
- CALMANO, W., 2002. Risk assessment of aquatic sediments – recommendations and proposals for an integrated approach. *SedNet Workshop: Chemical analysis and risk assessment of emerging contaminants in sediments and dredged material*. Barcelona, Spain. 28-30 November 2002. pp 102-106.
- CALMANO, W.; FÖRSTNER, U.; HONG, J. (1994), In Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation; Alpers, C. N., Blowes, D.W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, pp 298 – 321.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), (1995). Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC – 98 E. Prepared by Environment Canada, Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on water quality guidelines, Ottawa.
- CETEC, (2000) (Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação). Situação dos recursos hídricos do Tietê-Batalha. Minuta preliminar do relatório técnico final. Comitê da Bacia hidrográfica do Tietê-Batalha.
- CETESB (1994). Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, Série Relatórios.
- CETESB, (1990). Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Implantação de testes de toxicidade com organismos aquáticos. Relatório final, 23p.
- CETESB, (2001a). Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2000 – CETESB, São Paulo, Séries Relatórios.
- CETESB, (2001b). Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2000/CETESB. São Paulo: CETESB, 2001.

CETESB, (2001c). Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (método de ensaio). Norma CETESB L5 227, 11p.

CHAPMAN et al. (1999) Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Sc. Tech.* Vol. 33 Nº 22. pp. 3937 – 3941.

CHRISTENSEN, E.R. (1998) Metals, Acid – Volatile Sulfides, Organics, and Particle Distributions of Contaminated Sediments. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 37 Nº. 6-7. pp. 149 – 156.

COOPER, D. C. e MORSE, J. W. (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acid solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1076 – 1078.

DAVENPORT, P. H. et al. (1993). Geochemical mapping in Newfoundland and Labrador: its role in establishing geochemical baselines for the measurements of environmental change. *J. Geochem. Explor.*, 49: 177 – 200.

DE PAULA, F. C. F. (2001). Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl. Geoch.* 16: 1139 – 1151. DI TORO et al. (1990). Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid – volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9 : 1487 – 1502.

DEAVER, e RODGERS, J. H. (1996). Measuring bioavailable copper using anodic stripping voltammetry. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(11): 1925 – 1930.

DI TORO et al. (1990). Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid – volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9 : 1487 – 1502.

DIAMOND, J.M.; et al. (1997). Evaluation of the water-effect ratio procedure for metals in a riverine system. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 16(3):509-520.

EC, MENVIQ (1992). - Environment Canada and Ministère de l'Environnement du Québec. Interim criteria for quality assessment of St. Lawrence River sediment. Environment Canada, Ottawa.

EMAE, 2002. Informações fornecidas pela EMAE comunicacao@emae.sp.gov.br

ENVIRONMENT CANADA. (1995). Guidance Document on Measurement of Toxicity Test Precision Using Control Sediments Spiked with a Reference Toxicant. Report EPS 1/RM/30.

ENVIRONMENT CANADA. (1999). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary tables. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acessado em janeiro de 2003.

ESTEVES, F. de A., CAMARGO, A. F. M. (1982). Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do Estado de São Paulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico. *Ci. Cult.* 34, 669 – 974.

- FIELD, L.J. et al. (1990). Evaluating sediment chemistry and toxicity data using logistic regression modeling. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 1311 – 1322.
- FÖRSTNER U. (1987). Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In *Metals Speciation, Separation and Recovery* (Edited by Patterson J. W. and Pasino R.), pp, 3-26. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- FÖRSTNER U., et al. (1989). Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. In *Metal Speciation in the Environment*, NATO ASI Series G (Ecological Sciences) 23 (Edited by Brockaert J. A. C., Guçer S. and Adams F.), pp. 2-41.
- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. (1980). Trace Metals Analysis on Polluted Sediments. Part. I: Assessements of sources and intensities. *Environm. Tech. Lett.*, 1: 495-505.
- FÖRSTNER, Ü. (1977). Interactions between sediments and freshwater. Ed. Göltermen, H.L. The Hague.
- GARCIA, C.H. (1989). Tabelas para classificação do coeficiente de variação. Piracicaba: IPEF, 12pp. (circular técnica).
- GARGIONI, V. (1991). *Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas.
- IBGE (2000) – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em www.ibge.gov.br Acessada em setembro de 2003.
- ISA, (2002). (INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL) Billings 2000. Ameaças e Perspectivas para a maior represa de água da região metropolitana de São Paulo. CAPOBIANCO, J.P.; WHATELY, M. coordenadores.
- JONASSON, IR. (1977), In *The Fluvial Transport of Sediment – Associated Nutrients and Contaminants*; Shear, H.; Watson, A.E.P., Eds.; IJC/PLUARG: Windsor, Ont., 255pp.
- KORNICKER, W.K.; Morse, J.W. (1991), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2159 – 2171.
- KUEHL, D.W., et al. (1990). Bioassay directed characterization of the acute toxicity of a cresoste leachate. *Hazardous Waste Hazardous Mater.* 7:283-291.
- LEE, S. et al. (1997). Short-term toxicity test based on algal uptake by *Ceriodaphnia dubia*. *Water Environmental Research*. 69(7):1207-1210.
- LEONARD, E.N. (1993). Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota Lakes. *Hidrobiologia*, 271 : 87 – 95.
- LEONARD, E.N., ANKLEY, G.T., HOKE, R.A. (1996). Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from Environmental Monitoring and Assessment Program relative to proposed sediment quality criteria for metals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2221 – 2232.

- LONG, E.R., et al. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19 (81): 81 – 97.
- LONG, E.R., MORGAN, L.G. (1991). The potential for biological effects of sediment – sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical memorandum
- LYNCH, J. (1990). Provisional elemental values for eight new geochemical lake and stream sediment reference materials LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD – 3, and STSD-4. *Geostand. Newal.*, 14:153 – 167.
- MACDONALD, D.D., INGERSOLL, C.G., BERGER, T.A. (2000). Development and evaluation of consensus – based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 39, 20 – 31.
- MANAHAN, S.E. (1993). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, 844p.
- MAZUTTI, M., (2001). Análise da distribuição de metais-traço (Cr e Cu) em ecossistema aquático: um experimento em mesocosmo. Relatório FAPESP. (Processo nº 00/ 04464-1).
- MILANI, D. (2000). The relative sensitivity of four benthic invertebrates to selected metals in spiked sediments exposures and application to contaminated field sediment. Master Degree thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario.
- MILLER, J.C., MILLER, J. N. (1993). *Statistics for analytical chemistry*, 3rd edition, Printed in Great Britain, 101 – 120.
- MOZETO et al. (2003). Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de *critérios de qualidade de sedimentos* (cqs): experimentos de campo e laboratório. Relatório Final do *Projeto QualiSed* – Proc. No. 98/12177-0
- Mozeto et al. (2003a). Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some reservoirs in São Paulo State, SE Brazil. In *Sediment Quality Assessment and management: Insight and progress*. M. Munawar (ed.) 221 – 239.
- MOZETO, A. A.; PISTOLATO, M. L.; NÓBREGA, J. A. & KRUSHE, A. V. (1989). Determinação espectrofotométrica de sulfetos totais em águas naturais empregando injeção em fluxo. V *Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)*, Salvador, BA.
- MOZETO, A.A.; SILVÉRIO, P.F. & SOARES, A. (2001). Estimates of benthic fluxes of nutrients across sediment and water interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil). *Sci. Tot. Environ.* 266: 135-142.
- MUDROCK, A. & MACKNIGHT. (1991). In *Handbook of techniques for aquatic sediments sampling*. CRC Press, Boca Raton, USA.

- NASCIMENTO, M. R. L. (2003). Definição de valores de referência para metais e metalóides em Sedimentos Límnicos e Lóticos na Bacia do Rio Tietê-SP. Tese de doutorado. DQ. UFSCar, São Carlos, SP. 140pp.
- NORBERG-KING, T.J., et al. (1991). Application of toxicity identification evaluation procedures to the ambient waters of the Colusa Basin Drain. *Environ. Toxicol. Chem.* 10:891-901.
- NORTHCOTT, G. L. & JONES, K. C. (2000). Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment: a review and critique of adopted procedures. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19:2418-2430.
- NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Wa, 175 pp.
- O'DONNELL, J. R., KAPLAN, B. M. e ALLEN, H.E. (1985). Bioavailability of trace metals in natural waters. *Aquatic Toxicol. and Hazard Assessment: Seventh symposium*. ASTM STP 854,ASTM, Philadelphia, PA.pp.485-501.
- OLIVEIRA-NETO, A. L., (2000). Toxicidade de alguns metais pesados (Cd, Cr, Pb) em organismos planctônicos lacustres de região subtropical. 91p + anexos. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.
- PAINTER, S.; et al. (1994). Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *Journal of Geochemical Exploration*, 51: 213-246.
- PERSAUD, D. JAAGUMAGI, R. HAYTON, A. (1993). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 27 pp.
- PESCH, C.E.,et al. (1995). The role of acid volatile sulfide and interstitial water metal concentration in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenacedontata*. *Environ. Toxicol. Chem.* 14: 129 – 141.
- PHIPPS, G. L., MATTSON, V.R., ANKLEY, G.T. (1995) Relative sensitivity of three freshwater benthic macroinvertebrates to ten contaminants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 28: 281 – 286.
- REYNOLDSON, T.B, et al. (1998). In *Methods Manual IV: Sediment toxicity testing, field and laboratory methods and data management*. NWRI Contribution No. 99 - 212.
- REYNOLDSON, T.B, THOMPSON, S.P., BAMSEY, J. L. (1991). A sediment bioassay using the tubificid oligochaete worm *Tubifex tubifex*. *Environ. Toxicol. Chem.* 10: 1061 – 1072.
- REYNOLDSON, T.B. e DAY., E. K. (1998). Biological guidelines for the assessment of sediment quality in the Laurentian Great Lakes. NWRI Report No. 98 – 232.
- REYNOLDSON, T.B., D.W. SCHLOESSER, B.A. MANNY. (1989). Development of a benthic invertebrate objective for mesotrophic Great Lakes waters. *J. Great Lakes Res.* 15: 669 – 686.

- REYNOLDSON, T.B.; ZARULL, M.A. (1992). A management strategy for contaminated sediment: assessment and remediation. *Water Poll. Res. J. Canada*, 27(4):871-882.
- ROCHA, A.A. (1984). *A ecologia, os aspectos sanitários e de saúde pública da represa Billings, na Região Metropolitana de São Paulo: Uma contribuição a sua recuperação*". Tese (Livre Docência), Fac. Saúde Pública, Universidade de São Paulo.
- ROSA, F. & AZCUE, J.M. (1997). Peeper Methodology – A detailed procedure from field experience". NWRI, Burlington, Canada, 45 p.
- SALOMONS, W. et al. (1987). Sediments as a source of contaminants? *Hydrobiologia* 149, 13-30.
- SANDES, M.A.L. (1990). *Flutuações de fatores ecológicos, composição e biomassa do fitoplâncton em curto período de tempo no reservatório Álvaro de Souza Lima (Bariri, SP)*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, EESC/ USP, 111 pp.
- SCHUBAUER-BERIGAN, M.K. et al. (1993). pH dependent toxicity of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn to *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*, *Hyalella azteca* and *Lumbriculus variegatus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 12(7):1261-1266.
- SCHUBAUER-BERIGAN, M.K.; DIERKES, J.R. & ANKLEY, G.T. (1990). *Toxicity identification evaluation of contaminated sediments in Buffalo River, NY and Saginaw River, MI*. National Effluent Toxicity Assessment Center Technical Report 20-90. 107 pp.
- SEDNET (2003b) – European Sediment Research Network, Disponível em www.sednet.org. Acessada em maio de 2003.
- SEDNET(2003a) – European Sediment Research Network, The SedNet strategy paper. Disponível em www.sednet.org. Acessada em maio de 2003.
- SIBLEY, P.K. et al. (1996). Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: an evaluation of the acid-volatile sulfide models using a life cycle test with the midge *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.15, n.12, p.2102 – 2112.
- SILVÉRIO, P.F.; MOZETO, A.A.; SOARES, A.; SILVA, V.T; PASCHOAL, C.M.R.B. & FONSECA, A.L. (1999). Bioavailability and Toxicity of Heavy Metals of Lacustrine Sediments from Water Reservoirs and Lakes in SE Brazil. 14th International Symposia on Environmental Biogeochemistry (ISEB), Ontário, Canadá.
- SMITH et al. (1996). A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J. Great Lakes Res.* 22:624 – 638.
- SPACIE, A.; McCARTY, L.S., RAND, G.M. (1995). In *Fundamentals of Aquatic Toxicology - Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment* Second Edition (Edited by Gary M. Rand, Ph.D.), Cap. 16 pp.493 – 521.

- Stemmer, B. L., G. A. Burton, Jr., and S. Leibfritz-Frederick. (1990)b. Effect of sediment spatial variance and collection method on Cladoceran toxicity and indigenous microbial activity determinations *Environmental Toxicology and Chemistry* 9:1035-1044.
- Stemmer, B.L., G. A. Burton, Jr., and S. Leibfritz-Frederick. (1990)a. Effect of sediment spatial variance and collection method on Cladoceran toxicity and indigenous microbial activity determinations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9:1035-1044.
- TUNDISI, J. G. (2003). Água no século XXI: Enfrentando a escassez. São Carlos, RIMA (Ed)., 248 pp.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency (2000a). Equilibrium partitioning sediments guidelines (ESGs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc) Office of Science and Technology. Office of Research and Development. Washington, D.C. 20460. EPA – 822 – R 00 – 005.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (1985) Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. In Stephan, C. E. , Mount, D. I., Hansen, D. J., Gentile, J. H., Chapman, G. A. e Brungs, W. A. (eds). Office of research and development. Environmental research laboratories, Duluth, MN.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (1991)a. *Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I Toxicity characterization procedures*. 2ed. Washington, DC, USEPA, (EPA/600/6-91/003)
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (1991)b. Sediment toxicity identification evaluation: phase I (characterization), phase II (identification) and phase III (confirmation) modifications of effluent procedures. Duluth, USEPA, (EPA/600/6-91/007)
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (1994). Methods for measuring the toxicity of sediment - associated contaminants with estuarine and marine amphipods. EPA-600/R-94/025, Narragansett, RI.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (2000). Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. Second Edition. EPA/600/R-99/064, Duluth, MN.
- WANG, F. & CHAPMAN, P.M. (1999). Biological implications of sulfide in sediment – a review focusing on sediment toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(11):2526-2532.
- ZAGATTO, E. A., et al. (1981). Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. CENA / Seção de Química Analítica. Piracicaba, SP. 45 pp.
- ZHUANG Y., ALLEN H. E. and GONGMIN F. (1994). Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 717-724.

ZOBELL, C. E. (1996). Studies on redox potencial of marine sediments. *Bulletin of American Association Petrology and Geology* . 30:477-513.

APÊNDICES

Apêndice A – Coordenadas Geográficas

Tabela 31 – Pontos amostrais Campanha 2 (Junho/2000)

Represa	Ponto de Coleta	Coordenadas geográficas	Identificação
Billings	1	23°44,65' S e 46°38, 95' WO	1 a 3 km da barragem de Pedreira
Rasgão	1	não disponível	1 a 3 km da barragem
Barra Bonita	1	22° 31,45' S e 48°31,86' WO	1 a 3 km da barragem
Bariri	1	22°09,84' S e 48°44,37' WO	1 a 3 km da barragem
Promissão	1	21°19,51' S e 49°44,61' WO	1 a 3 km da barragem

Tabela 32 – Pontos amostrais Campanha 3 (Outubro/2000)

Represa	Ponto de Coleta	Coordenadas geográficas	Identificação
Billings	1	23°43,34' S e 46°39, 61' WO	1 a 3 km da barragem de Pedreira
Rasgão	1	23°23,12' S e 47°01, 51' WO	1 a 3 km da barragem
Barra Bonita	1	22° 31,49' S e 48°31,89' WO	1 a 3 km da barragem
Bariri	1	22°09,84' S e 48°44,37' WO	1 a 3 km da barragem
Promissão	1	21°19,51' S e 49°44,61' WO	1 a 3 km da barragem

Tabela 33 – Pontos amostrais Campanha 4 (Outubro/2001)

Represa	Ponto de Coleta	Coordenadas geográficas	Identificação
Billings	1	23°43,49' S e 46°39, 54' W	1 a 3 km da barragem de Pedreira
	2	23°49,34' S e 46°35, 57' W	Braço do Taquacetuba
Barra Bonita	1	22° 31,52' S e 48°31,89' W	1 a 3 km da barragem
	2	22° 34,66' S e 48°23,99' W	entrada do Rio Piracicaba
Bariri	1	22°09,58' S e 48°44,85' W	1 a 3 km da barragem
	2	22°10,85" S e 48°42,58' W	entre Rios Jaú e Bauru
Promissão	1	21°19,07' S e 49°45,10' W	1 a 3 km da barragem
	2	21°19,71' S e 49°43,40' W	~ 5 km acima da barragem

Tabela 34– Pontos amostrais Campanha AIT (setembro e novembro/2001)

Represa	Ponto de Coleta	Coordenadas geográficas	Identificação
Rasgão	1	23°23,09' S e 47°01, 48' WO	1 a 3 km da barragem

Apêndice B – Parâmetros Físico – Químicos

Tabela 35 – Parâmetros físico-químicos das represas amostradas na campanha 2

Represa	Prof.	pH	O ₂ (mg.L ⁻¹)	E _H (mV)	Condutividade (mS)	Prof. do ponto (m)
Billings	fundo	6,82	6,8	160	0,159	22
Rasgão	fundo	7,04	0,0	-350	0,423	9.5
Barra Bonita	fundo	6,82	6,8	160	0,300	22.5
Bariri	fundo	6,98	1,5	153	0,258	21
Promissão	fundo	7,76	6,7	346	0,169	22

Tabela 36 – Parâmetros físico-químicos das represas amostradas na campanha 3

Represa	Prof.	pH	O ₂ (mg.L ⁻¹)	E _H (mV)	Condutividade (mS)
Billings	Superfície meio fundo	8,70	9,8	376	0,161
		7,49	5,7	318	0,168
		7,18	1,2	348	0,176
Rasgão	Superfície meio fundo	7,16	0,3	350	0,413
		7,22	0,4	35	0,428
		7,18	0,3	5	0,438
Barra Bonita	Superfície meio fundo	9,08	13,3	278	0,308
		7,58	8,9	265	0,296
		7,04	1,5	120	0,316
Bariri	Superfície meio fundo	7,28	4,6	340	0,276
		7,17	2,2	323	0,291
		7,10	1,4	312	0,293
Promissão	Superfície meio fundo	8,15	7,2	395	0,171
		7,95	4,0	360	0,167
		7,44	2,2	376	0,154

Tabela 37 – Parâmetros físico-químicos das represas amostradas na campanha 4

Represa	Prof.	pH	O ₂ (mg.L ⁻¹)	E _H (mV)	Condutividade (mS)
Billings I	Superfície meio fundo	7,03	3,05	358	0,213
		7,32	3,47	295	0,205
		6,92	1,22	282	0,200
Billings II	fundo	8,31	6,93	265	0,196
Barra Bonita I	Superfície meio fundo	7,23	7,39	354	0,307
		7,02	4,99	283	0,307
		6,89	2,30	247	0,305
Barra Bonita II	fundo	6,84	3,60	272	0,306
Bariri I	Superfície meio fundo	7,38	7,63	316	0,268
		7,32	6,59	257	0,268
		7,05	0,77	214	0,277
Bariri II	fundo	7,09	0,25	39	0,486
Promissão I	Superfície meio fundo	7,97	8,93	369	0,149
		8,00	8,25	289	0,150
		6,76	1,40	206	0,144
Promissão II	fundo	6,77	0,62	189	0,150

Apêndice C – Resultados de C, N e P

Tabela 38 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 3).

	CT (%)	Corg. (%)	NT (%)
Billings (0 - 5 cm)	7,30	5,93	0,92
Billings (5 - 10 cm)	4,77	4,01	0,53
Rasgão (0 - 5 cm)	6,14	5,54	0,63
Rasgão (5 - 10 cm)	5,98	5,20	0,66
B. Bonita (0 - 5 cm)	4,35	3,15	1,33
B. Bonita (5 - 10 cm)	3,12	2,53	1,11
Bariri (0 - 5 cm)	3,53	2,85	1,42
Bariri (5 - 10 cm)	3,12	2,65	0,39
Promissão (0 - 5 cm)	5,09	3,85	1,09
Promissão (5 - 10 cm)	4,29	3,24	0,81

Tabela 39 – Concentração de C e N no sedimento das represas Billings, Barra Bonita, Bariri e Promissão (campanha 4).

	CT (%)	Corg. (%)	NT (%)
Billings (ponto 1)	4,7	3,3	1,3
Billings (ponto 2)	6,9	5,1	1,2
B. Bonita (ponto 1)	2,8	1,9	0,8
B. Bonita (ponto 2)	3,3	2,5	1,3
Bariri (ponto 1)	3,0	2,5	1,0
Bariri (ponto 2)	3,0	2,8	0,5
Promissão (ponto 1)	5,8	5,3	1,3
Promissão (ponto 2)	6,5	4,5	1,4

Tabela 40 – Concentração de fósforo total no sedimento do Represa Billings (campanha 3)

Profundidade (cm)	concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	concentração (%)
0 - 5	3860	0,39
5 - 10	3015	0,30
10 - 15	3091	0,31
15 - 20	2570	0,26
20 - 25	2410	0,24
25 - 30	2768	0,28

Tabela 41 – Concentração de fósforo total no sedimento do Represa de Rasgão (campanha 3)

Profundidade (cm)	concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	concentração (%)
0 - 5	4194	0,42
5 - 10	4363	0,44
10 - 15	4423	0,44
15 - 20	4204	0,42
20 - 25	2876	0,29

Tabela 42 – Concentração de fósforo total no sedimento do Represa de Barra Bonita (campanha 3)

Profundidade (cm)	concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	concentração (%)
0 - 5	2181	0,22
5 - 10	2083	0,21
10 - 15	2001	0,20
15 - 20	1551	0,16
20 - 25	1201	0,12
25 - 30	1275	0,13

Tabela 43 – Concentração de fósforo total no sedimento do Represa de Bariri (campanha 3)

Profundidade (cm)	concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	concentração (%)
0 – 5	2859	0,29
5 – 10	2777	0,28
10 – 15	2956	0,30
15 – 20	2642	0,26
20 – 25	2463	0,25
25 – 30	2771	0,28

Tabela 44 – Concentração de fósforo total no sedimento do Represa de Promissão (campanha 3)

Profundidade (cm)	concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	concentração (%)
0 – 5	1732	0,17
5 – 10	1274	0,13
10 – 15	1062	0,11
15 – 20	1245	0,12

Apêndice D – Limites de detecção e quantificação para metais e testes de recuperação para SVA

Tabela 45 – Limites de detecção e quantificação, calculados para o EAA (chama) do DQ/UFSCar para 2g de sedimento em 100 mL.

	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	0,6	2
Cu	1,4	10
Pb	1,5	8
Ni	1,5	5
Zn	0,5	1,5

Tabela 46 – Limites de detecção e quantificação, calculados para o EAA (forno) do DQ/UFSCar.

	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	0,5	1,0
Cu	0,6	3,0
Pb	0,8	2,8
Ni	1,0	2,4
Zn	*	*

* determinado em EAA (chama)

Tabela 47 – Estudo de recuperação de SVA no sistema de extração simultânea.

Concentração inicial	Leitura sem arraste (1)	Leitura com arraste (2)	Recuperação (%) (2:1)
31,25 $\mu\text{mol S}^{2-} \cdot \text{mL}^{-1}$ (A)	0,541 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,494 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	91
31,25 $\mu\text{mol S}^{2-} \cdot \text{mL}^{-1}$ (B)	0,541 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,550 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	101
31,25 $\mu\text{mol S}^{2-} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)	0,541 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,533 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	98

Apêndice E – Resultados de SVA/MES (Estatística)

Tabela 48 – Resultados das extrações de MES (Cu) e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

Cu					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	38	5	1.9	39	37
Bariri - I - 2	41	Baixo			
Bariri - I - 3	37				
Promissão - I - 1	31	5	1.5	29	28
Promissão - I - 2	28	Baixo			
Promissão - I - 3	29				
Promissão - II - 1	32	4	1.4	31	30
Promissão - II - 2	29	Baixo			
Promissão - II - 3	32				
Bariri - II - 1	45	3	1.6	47	45
Bariri - II - 2	47	Baixo			
Bariri - II - 3	47				
B. Bonita - I - 1	23	4	0.9	23	22
B. Bonita - I - 2	22	Baixo			
B. Bonita - I - 3	23				
B. Bonita - II - 1	22	2	0.5	22	21
B. Bonita - II - 2	21	Baixo			
B. Bonita - II - 3	22				
Billings - I - 1	132	5	7.0	141	134
Billings - I - 2	145	Baixo			
Billings - I - 3	144				
Billings - II - 1	108	2	2.5	109	106
Billings - II - 2	107	Baixo			
Billings - II - 3	112				

Tabela 49 – Resultados das extrações de MES (Ni) e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

Ni					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	23	11	2.4	21	19
Bariri - I - 2	21	Baixo			
Bariri - I - 3	19				
Promissão - I - 1	9	30 relativamente alto	2.0	7	5
Promissão - I - 2	5				
Promissão - I - 3	6				
Promissão - II - 1	9	9	0.8	9	8
Promissão - II - 2	8	Baixo			
Promissão - II - 3	9				
Bariri - II - 1	14	26 relativamente alto	3.0	12	9
Bariri - II - 2	8				
Bariri - II - 3	13				
B. Bonita - I - 1	19	11	2.4	21	19
B. Bonita - I - 2	23	Baixo			
B. Bonita - I - 3	21				
B. Bonita - II - 1	24	4	1.1	25	24
B. Bonita - II - 2	26	Baixo			
B. Bonita - II - 3	26				
Billings - I - 1	48	9	4.6	48	44
Billings - I - 2	44	Baixo			
Billings - I - 3	53				
Billings - II - 1	79	9	6.6	75	69
Billings - II - 2	79	Baixo			
Billings - II - 3	68				

Tabela 50 – Resultados das extrações de MES (Zn) e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

Zn					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	59	4	2.4	58	56
Bariri - I - 2	60	Baixo			
Bariri - I - 3	56				
Promissão - I - 1	48	27	10.1	37	27
Promissão - I - 2	28	Baixo			
Promissão - I - 3	35				
Promissão - II - 1	31	3	0.9	31	30
Promissão - II - 2	32	Baixo			
Promissão - II - 3	30				
Bariri - II - 1	56	1	0.6	55	54
Bariri - II - 2	54	Baixo			
Bariri - II - 3	55				
B. Bonita - I - 1	53	13	6.1	47	41
B. Bonita - I - 2	42	Baixo			
B. Bonita - I - 3	45				
B. Bonita - II - 1	82	16	11.0	69	58
B. Bonita - II - 2	62	Baixo			
B. Bonita - II - 3	64				
Billings - I - 1	717	4	25.0	691	666
Billings - I - 2	687	Baixo			
Billings - I - 3	668				
Billings - II - 1	480	2	8.6	470	462
Billings - II - 2	466	Baixo			
Billings - II - 3	465				

Tabela 51 – Resultados das extrações de MES (Pb) e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

Pb					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	44	6	2.3	41	39
Bariri - I - 2	40	baixo			
Bariri - I - 3	40				
Promissão - I - 1	25	7	1.7	25	23
Promissão - I - 2	23	baixo			
Promissão - I - 3	27				
Promissão - II - 1	27	6	1.8	29	27
Promissão - II - 2	30	baixo			
Promissão - II - 3	30				
Bariri - II - 1	32	13	4.4	33	29
Bariri - II - 2	38	baixo			
Bariri - II - 3	29				
B. Bonita - I - 1	35	19	7.6	39	32
B. Bonita - I - 2	34	baixo			
B. Bonita - I - 3	48				
B. Bonita - II - 1	59	6	3.2	56	53
B. Bonita - II - 2	53	baixo			
B. Bonita - II - 3	58				
Billings - I - 1	103	5	5.4	99	94
Billings - I - 2	93	baixo			
Billings - I - 3	102				
Billings - II - 1	69	5	3.3	66	63
Billings - II - 2	65	baixo			
Billings - II - 3	63				

Tabela 52 – Resultados das extrações de MES (Cd) e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

Cd					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	< LQ				
Bariri - I - 2	< LQ				
Bariri - I - 3	< LQ				
Promissão - I - 1	< LQ				
Promissão - I - 2	< LQ				
Promissão - I - 3	< LQ				
Promissão - II - 1	< LQ				
Promissão - II - 2	< LQ				
Promissão - II - 3	< LQ				
Bariri - II - 1	< LQ				
Bariri - II - 2	< LQ				
Bariri - II - 3	< LQ				
B. Bonita - I - 1	< LQ				
B. Bonita - I - 2	< LQ				
B. Bonita - I - 3	< LQ				
B. Bonita - II - 1	< LQ				
B. Bonita - II - 2	< LQ				
B. Bonita - II - 3	< LQ				
Billings - I - 1	< LQ				
Billings - I - 2	< LQ				
Billings - I - 3	< LQ				
Billings - II - 1	< LQ				
Billings - II - 2	< LQ				
Billings - II - 3	< LQ				

Tabela 53 – Resultados das extrações de SVA e análises estatísticas nos sedimentos dos Represas amostradas na coleta 4 (outubro/2001).

SVA					
represas	conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	CV	SD	X	X - SD
Bariri - I - 1	72	36	34.7	96	61
Bariri - I - 2	136	baixo			
Bariri - I - 3	80				
Promissão - I - 1	30	33	13.2	41	27
Promissão - I - 2	56	médio			
Promissão - I - 3	36				
Promissão - II - 1	57	14	7.3	52	45
Promissão - II - 2	44	baixo			
Promissão - II - 3	56				
Bariri - II - 1	66	25	17.7	70	52
Bariri - II - 2	89	baixo			
Bariri - II - 3	55				
B. Bonita - I - 1	582	28	170.9	618	447
B. Bonita - I - 2	805	baixo			
B. Bonita - I - 3	469				
B. Bonita - II - 1	97	34	52.2	156	104
B. Bonita - II - 2	196	baixo			
B. Bonita - II - 3	175				
Billings - I - 1	1355	16	235.3	1500	1264
Billings - I - 2	1771	baixo			
Billings - I - 3	1372				
Billings - II - 1	2234	29	702.8	2457	1754
Billings - II - 2	3244	baixo			
Billings - II - 3	1892				

Apêndice F – Resultados de SVA/MES

Tabela 54 – Resultados das análises de SVA/MES nos sedimentos das represas amostradas na campanha de junho/2000 (campanha 2).

Represas	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Billings	< LQ	146	191	166	751	2077
Rasgão	2,8	55	38	76	629	1158
B.Bonita	< LQ	22	31	27	44	135
Bariri	< LQ	30	17	27	33	203
Promissão	< LQ	21	6.0	18	19	20

Tabela 55 – Resultados das análises de SVA/MES no sedimento da represa Billings, na campanha de outubro/2000 (campanha 3).

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0-5	2,0	97	42	64	216	719
5-10	2,3	78	50	78	386	962
10-15	2,1	88	40	63	210	257
15-20	3,2	85	57	85	238	802
20-25	4,5	34	113	98	357	6413
25-30	4,5	31	114	115	372	3591

Tabela 56 – Resultados das extrações e análises de SVA/MES no sedimento da represa de Rasgão, na campanha de outubro/2000 (campanha 3).

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0-5	2,3	96	43	63	867	4346
5-10	2,2	154	45	64	810	3098
10-15	< LQ	11	23	42	267	1274
15-20	3,1	< LQ	65	108	989	4276
20-25	5,2	30	181	153	767	4012

Tabela 57 – Resultados das extrações e análises de SVA/MES no sedimento da represa de Barra Bonita, na campanha de outubro/2000 (campanha 3).

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0-5	< LQ	17	26	27	29	229
5-10	< LQ	22	29	26	32	216
10-15	< LQ	19	89	30	28	367
15-20	< LQ	15	22	24	24	319
20-25	< LQ	20	16	29	29	342
25-30	< LQ	19	13	27	28	161

Tabela 58 – Resultados das extrações e análises de SVA/MES no sedimento da represa de Bariri, na campanha de outubro/2000 (campanha 3).

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0-5	< LQ	22	24	28	40	8
5-10	< LQ	30	18	26	43	373
10-15	< LQ	35	14	22	41	320
15-20	< LQ	29	26	26	48	12
20-25	< LQ	29	25	29	46	139
25-30	< LQ	32	21	27	45	74

Tabela 59 – Resultados das extrações e análises de SVA/MES no sedimento da represa de Promissão, na campanha de outubro/2000 (campanha 3).

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0-5	< LQ	19	12	22	30	38
5-10	< LQ	19	20	14	18	15
10-15	< LQ	15	< LQ	11	13	24
15-20	< LQ	14	< LQ	10	8	14

Tabela 60 – Resultados das extrações e análises de SVA/MES nos sedimentos das represas amostradas na campanha de outubro/2001 (campanha 4).

Represas	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	SVA ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Billings (ponto1)	< LQ	141	49	99	691	1500
Billings (ponto2)	< LQ	109	75	66	470	2457
Barra Bonita (ponto1)	< LQ	23	21	31	47	618
Barra Bonita (ponto2)	< LQ	22	25	23	69	156
Bariri (ponto1)	< LQ	39	21	41	58	96
Bariri (ponto2)	< LQ	22	25	56	69	156
Promissão (ponto1)	< LQ	29	7	25	37	41
Promissão (ponto2)	< LQ	31	9	29	31	52

Apêndice G – Metais nas águas intersticiais e valores de FCV

Tabela 61 – Resultados das análises de metais nas águas intersticiais dos sedimentos da represa Billings (campanha 3, out/00)

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0-5	1	7	11	22	_____
5-10	0	5	14	7	_____
10-15	1	6	11	15	_____
15-20	1	7	34	7	_____

Tabela 62 – Resultados das análises de metais nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Rasgão (campanha 3, out/00)

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0-5	< LQ	6	62	< LQ	_____
5-10	< LQ	13	108	5	_____
10-15	< LQ	18	131	7	_____
15-20	< LQ	6	125	< LQ	_____

Tabela 63 – Resultados das análises de metais nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Barra Bonita (camp. 3)

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0-5	< LQ	7	8	< LQ	_____
5-10	< LQ	9	14	< LQ	_____
10-15	< LQ	7	2,5	< LQ	_____
15-20	1	7	4	11	_____

Tabela 64 – Resultados das análises de metais nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Bariri (campanha 3, out/00)

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0-5	< LQ	5	2,5	< LQ	_____
5-10	< LQ	7	4	< LQ	_____
10-15	< LQ	5	18	< LQ	_____
15-20	< LQ	7	14	< LQ	_____

Tabela 65 – Resultados das análises de metais nas águas intersticiais dos sedimentos da represa de Promissão (campanha 3, out/00)

Profundidade (cm)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0-5	< LQ	9	< LQ	< LQ	_____
5-10	< LQ	10	< LQ	< LQ	_____
10-15	< LQ	18	2,5	7	_____

Tabela 66 – Resultados das análises de metais na água intersticial dos sedimentos das represas amostradas na campanha 4 (outubro/2001).

Represa	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Billings P1	< LQ	3,5	20,0	5,0	1100
Billings P2	< LQ	8,8	8,0	5,0	1800
B. Bonita P1	< LQ	3,0	8,0	< LQ	1600
B. Bonita P2	< LQ	3,7	8,0	< LQ	1600
Bariri P1	< LQ	10,6	< LQ	7,0	2500
Bariri P2	< LQ	3,4	< LQ	< LQ	1600
Promissão P1	< LQ	3,7	11,0	< LQ	1500
Promissão P2	< LQ	3,0	< LQ	< LQ	1400

Tabela 67 – Valores de FCV (Final Chronic Value) para dureza de 50 mg. L⁻¹ (USEPA, 2000).

metais	FCV
Cd	0,6
Cu	6,3
Pb	1,0
Ni	87,0
Zn	58,0

Apêndice H – Resultados analíticos de metais adicionados nos sedimentos

Tabela 68 – Concentrações nominais e reais (analíticas) de Cu adicionado no sedimento.

	conc. Nominal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Verificação do Spiking %	média conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DP
C0 R1	83	83		79	3
C0 R2	80	80			
C0 R3	79	79			
C0 R4	78	78			
C0 R5	76	76			
C1 R1	104	133	128	120	9
C1 R2	104	119	114		
C1 R3	104	120	115		
C1 R4	104	107	103		
C1 R5	104	121	116		
C2 R1	114	136	119	138	6
C2 R2	114	148	130		
C2 R3	114	133	117		
C2 R4	114	137	120		
C2 R5	114	135	118		
C3 R1	119	102	86	110	7
C3 R2	119	105	88		
C3 R3	119	113	95		
C3 R4	119	114	96		
C3 R5	119	117	99		
C4 R1	124	135	109	138	10
C4 R2	124	150	121		
C4 R3	124	129	104		
C4 R4	124	130	105		
C4 R5	124	146	118		
C5 R1	129	136	106	131	5
C5 R2	129	136	105		
C5 R3	129	126	97		
C5 R4	129	128	99		
C5 R5	129	130	101		
C6 R1	146	207	142	188	26
C6 R2	146	223	153		
C6 R3	146	164	112		
C6 R4	146	166	114		
C6 R5	146	178	122		
C7 R1	159	134	84	136	4
C7 R2	159	138	87		
C7 R3	159	142	89		
C7 R4	159	131	82		
C7 R5	159	135	85		
C8 R1	181	180	99	216	26
C8 R2	181	207	114		
C8 R3	181	213	118		
C8 R4	181	250	138		
C8 R5	181	228	126		
C9 R1	241	320	133	323	11
C9 R2	241	325	135		
C9 R3	241	308	128		
C9 R4	241	339	141		
C9 R5	241	326	135		
C10 R1	411	534	130	496	23
C10 R2	411	492	120		
C10 R3	411	495	120		
C10 R4	411	475	116		
C10 R5	411	482	117		

Tabela 69 – Concentrações nominais e reais (analíticas) de Ni adicionado no sedimento

	conc. Nominal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Verificação do Spiking %	média conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DP
C0 R1	66	66		68	2
C0 R2	65	65			
C0 R3	69	69			
C0 R4	71	71			
C0 R5	68	68			
C1 R1	93	85	92	85	4
C1 R2	93	87	94		
C1 R3	93	88	95		
C1 R4	93	86	93		
C1 R5	93	79	85		
C2 R1	103	92	89	93	6
C2 R2	103	94	92		
C2 R3	103	90	87		
C2 R4	103	87	84		
C2 R5	103	104	101		
C3 R1	108	101	94	100	1
C3 R2	108	100	93		
C3 R3	108	100	93		
C3 R4	108	99	92		
C3 R5	108	101	93		
C4 R1	113	95	84	100	3
C4 R2	113	99	88		
C4 R3	113	101	89		
C4 R4	113	102	90		
C4 R5	113	100	89		
C5 R1	118	106	90	105	4
C5 R2	118	104	88		
C5 R3	118	108	92		
C5 R4	118	107	91		
C5 R5	118	99	84		
C6 R1	108	129	119	123	5
C6 R2	108	127	118		
C6 R3	108	123	114		
C6 R4	108	117	109		
C6 R5	108	120	111		
C7 R1	148	125	84	125	3
C7 R2	148	127	86		
C7 R3	148	128	86		
C7 R4	148	125	85		
C7 R5	148	120	81		
C8 R1	143	154	108	151	6
C8 R2	143	157	110		
C8 R3	143	155	109		
C8 R4	143	145	101		
C8 R5	143	144	101		
C9 R1	203	67	33	68	1
C9 R2	203	67	33		
C9 R3	203	68	33		
C9 R4	203	69	34		
C9 R5	203	68	33		
C10 R1	373	321	86	355	21
C10 R2	373	357	96		
C10 R3	373	368	99		
C10 R4	373	353	95		
C10 R5	373	377	101		

Tabela 69 – Concentrações nominais e reais (analíticas) de Pb adicionado no sedimento

	conc. Nominal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Verificação do Spiking %	média conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DP
C0 R1	60	60		57	2
C0 R2	58	58			
C0 R3	57	57			
C0 R4	57	57			
C0 R5	54	54			
C1 R1	82	75	92	69	8
C1 R2	82	73	89		
C1 R3	82	72	88		
C1 R4	82	55	67		
C1 R5	82	68	84		
C2 R1	92	80	87	80	3
C2 R2	92	78	85		
C2 R3	92	79	86		
C2 R4	92	77	84		
C2 R5	92	84	92		
C3 R1	97	85	88	89	4
C3 R2	97	85	88		
C3 R3	97	93	96		
C3 R4	97	92	95		
C3 R5	97	92	95		
C4 R1	102	88	86	92	3
C4 R2	102	89	88		
C4 R3	102	93	92		
C4 R4	102	91	89		
C4 R5	102	96	94		
C5 R1	107	105	99	98	6
C5 R2	107	97	91		
C5 R3	107	98	92		
C5 R4	107	100	93		
C5 R5	107	90	84		
C6 R1	85	101	119	100	2
C6 R2	85	97	114		
C6 R3	85	102	120		
C6 R4	85	100	118		
C6 R5	85	100	118		
C7 R1	137	117	85	116	2
C7 R2	137	113	83		
C7 R3	137	116	85		
C7 R4	137	114	84		
C7 R5	137	118	86		
C8 R1	120	127	106	135	9
C8 R2	120	123	102		
C8 R3	120	143	119		
C8 R4	120	141	117		
C8 R5	120	140	117		
C9 R1	180	726	403	747	13
C9 R2	180	755	419		
C9 R3	180	754	419		
C9 R4	180	745	414		
C9 R5	180	755	420		
C10 R1	350	527	151	532	5
C10 R2	350	534	153		
C10 R3	350	538	154		
C10 R4	350	528	151		
C10 R5	350	531	152		

Tabela 70 – Concentrações nominais e reais (analíticas) de Zn adicionado no sedimento

	conc. Nominal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Verificação do Spiking %	média conc. Real ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DP
C0 R1	77	77		67	7
C0 R2	69	69			
C0 R3	67	67			
C0 R4	61	61			
C0 R5	61	61			
C1 R1	107	109	102	97	8
C1 R2	107	94	88		
C1 R3	107	91	85		
C1 R4	107	101	94		
C1 R5	107	92	86		
C2 R1	117	117	100	114	11
C2 R2	117	112	96		
C2 R3	117	102	88		
C2 R4	117	109	93		
C2 R5	117	132	113		
C3 R1	127	112	89	117	5
C3 R2	127	115	91		
C3 R3	127	120	94		
C3 R4	127	114	90		
C3 R5	127	125	98		
C4 R1	147	99	67	121	13
C4 R2	147	131	89		
C4 R3	147	126	85		
C4 R4	147	124	85		
C4 R5	147	127	86		
C5 R1	157	134	85	134	2
C5 R2	157	131	83		
C5 R3	157	137	87		
C5 R4	157	136	86		
C5 R5	157	132	84		
C6 R1	146	186	127	187	5
C6 R2	146	194	133		
C6 R3	146	181	124		
C6 R4	146	186	127		
C6 R5	146	187	128		
C7 R1	177	154	87	153	6
C7 R2	177	162	91		
C7 R3	177	146	83		
C7 R4	177	156	88		
C7 R5	177	148	84		
C8 R1	181	211	116	215	4
C8 R2	181	217	120		
C8 R3	181	221	122		
C8 R4	181	214	118		
C8 R5	181	211	117		
C9 R1	321	437	136	431	12
C9 R2	321	439	137		
C9 R3	321	440	137		
C9 R4	321	429	134		
C9 R5	321	410	128		
C10 R1	991	1087	110	1152	53
C10 R2	991	1165	118		
C10 R3	991	1200	121		
C10 R4	991	1108	112		
C10 R5	991	1201	121		

Apêndice I – Testes Preliminares

Tabela 71 - Resultados do teste preliminar para *H. azteca* + *T. tubifex* (28 dias)

Concentração	Réplica	<i>H. azteca</i> Sobrevivência (%)	<i>H. azteca</i> Crescimento	<i>T. tubifex</i> Sobrevivência (%)	<i>T. tubifex</i> Casulos/adulto	<i>T. tubifex</i> % eclodido	<i>T. tubifex</i> Jovens/adulto
C ₀	—	80,0	0,50	100	9,5	84,2	12,00
C ₁	1	93,3	0,09	100	11,0	88,6	22,25
C ₁	2	76,7	0,10	100	9,25	59,5	23,75
C ₁	3	67,7	0,06	100	9,5	68,4	20,50

NT= não tóxico; PT=Potencialmente tóxico; T= Toxicidade

Tabela 72 – Resultados do teste preliminar para *H. azteca* (10 dias).

<i>H. azteca</i>	% sobrevivência	SD	CV
Controle	100		
R1	93,3	3,87	4,15
R2	100		
R3	100		

NT= não tóxico; PT=Potencialmente tóxico; T= Toxicidade

Tabela 73 – Resultados do teste preliminar para *T. tubifex* (28 dias).

<i>T. tubifex</i>	% sobrevivência	casulo/adulto	% eclodido	Jovens/adulto
Controle	100	12,75	55,0	34,25
R1	100	10,0	41,03	31,75
R2	100	9,5	55,32	36,00
R3	100	11,25	56,82	31,25

NT= não tóxico; PT=Potencialmente tóxico; T= Toxicidade

Apêndice J – Resultados dos testes de toxicidade com fortificação de metais

Tabela 74 – Resultados dos testes de toxicidade com *H. azteca* nas diferentes concentrações de metais

	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	sobrevivência	Média	SD	CV	crescimento	Média	SD	CV
C0 R1	83	66	60	77	100,0	96	5	5,7	0,445	0,391	0,099	25,4
C0 R2	80	65	58	69	100,0				0,460			
C0 R3	79	69	57	67	90,0				0,363			
C0 R4	78	71	57	61	100,0				0,460			
C0 R5	76	68	54	61	90,0				0,229			
C1 R1	133	85	75	109	90,0	92	4	4,9	0,333	0,361	0,030	8,3
C1 R2	119	87	73	94	90,0				0,344			
C1 R3	120	88	72	91	90,0				0,411			
C1 R4	107	86	55	101	100,0				0,360			
C1 R5	121	79	68	92	90,0				0,356			
C2 R1	136	92	80	117	100,0	92	11	11,9	0,320	0,410	0,265	64,5
C2 R2	148	94	78	112	100,0				0,250			
C2 R3	133	90	79	102	80,0				0,387			
C2 R4	137	87	77	109	80,0				0,225			
C2 R5	135	104	84	132	100,0				0,870			
C3 R1	102	101	85	112	60,0	72	24	33,2	0,067	0,186	0,078	41,8
C3 R2	105	100	85	115	40,0				0,200			
C3 R3	113	100	93	120	100,0				0,260			
C3 R4	114	99	92	114	70,0				0,157			
C3 R5	117	101	92	125	90,0				0,244			
C4 R1	135	95	88	99	70,0	86	13	15,6	0,240	0,315	0,101	32,0
C4 R2	150	99	89	131	80,0				0,225			
C4 R3	129	101	93	126	80,0				0,288			
C4 R4	130	102	91	124	100,0				0,350			
C4 R5	146	100	96	127	100,0				0,473			
C5 R1	136	106	105	134	80,0	76	9	11,8	0,238	0,287	0,096	33,3
C5 R2	136	104	97	131	90,0				0,211			
C5 R3	126	108	98	137	70,0				0,443			
C5 R4	128	107	100	136	70,0				0,314			
C5 R5	130	99	90	132	70,0				0,229			
C6 R1	207	129	101	186	80,0	79	22	27,7	0,525	0,293	0,163	55,6
C6 R2	223	127	97	194	100,0				0,400			
C6 R3	164	123	102	181	100,0				0,207			
C6 R4	166	117	100	186	53,3				0,187			
C6 R5	178	120	100	187	60,0				0,144			
C7 R1	134	125	117	154	30,0	22	19	87,4	0,100	0,100	0,071	70,7
C7 R2	138	127	113	162	20,0				0,200			
C7 R3	142	128	116	146	0,0				0,000			
C7 R4	131	125	114	156	10,0				0,100			
C7 R5	135	120	118	148	50,0				0,100			
C8 R1	180	154	127	211	20,0	25	13	50,7	0,033	0,066	0,038	58,0
C8 R2	207	157	123	217	46,7				0,114			
C8 R3	213	155	143	221	13,3				0,050			
C8 R4	250	145	141	214	20,0				0,033			
C8 R5	228	144	140	211	26,7				0,100			
C9 R1	320	67	726	437	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,000	0,000	0,0
C9 R2	325	67	755	439	0,0				0			
C9 R3	308	68	754	440	0,0				0			
C9 R4	339	69	745	429	0,0				0			
C9 R5	326	68	755	410	0,0				0			
C10 R1	534	321	527	1087	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,000	0,000	0,0
C10 R2	492	357	534	1165	0,0				0			
C10 R3	495	368	538	1200	0,0				0			
C10 R4	475	353	528	1108	0,0				0			
C10 R5	482	377	531	1201	0,0				0			

Tabela 75 – Resultados dos testes de toxicidade com *T. tubifex* nas diferentes concentrações de metais

	Cu (µg g ⁻¹)	Ni (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)	Zn (µg g ⁻¹)	sobrevivência	Média	SD	CV	casulo/adulto	Média	SD	CV	% eclodido	Média	SD	CV
C0 R1	83	66	60	77	100	100	0,0	0,0	10,00	11,1	1,2	11,0	45,00	44,2	3,6	8,2
C0 R2	80	65	58	69	100				12,75				39,22			
C0 R3	79	69	57	67	100				11,25				42,22			
C0 R4	78	71	57	61	100				9,75				48,72			
C0 R5	76	68	54	61	100				11,50				45,65			
C1 R1	133	85	75	109	100	100	0,0	0,0	10,25	11,2	2,4	21,4	46,34	43,7	6,0	13,7
C1 R2	119	87	73	94	100				8,00				53,13			
C1 R3	120	88	72	91	100				10,75				39,53			
C1 R4	107	86	55	101	100				12,75				39,22			
C1 R5	121	79	68	92	100				14,25				40,35			
C2 R1	136	92	80	117	100	100	0,0	0,0	12,25	11,6	1,1	9,4	44,90	48,6	6,5	13,4
C2 R2	148	94	78	112	100				10,25				43,90			
C2 R3	133	90	79	102	100				12,25				44,90			
C2 R4	137	87	77	109	100				12,50				50,00			
C2 R5	135	104	84	132	100				10,50				59,52			
C3 R1	102	101	85	112	100	100	0,0	0,0	11,00	11,1	1,2	10,6	40,91	40,0	4,7	11,8
C3 R2	105	100	85	115	100				11,25				35,56			
C3 R3	113	100	93	120	100				10,25				43,90			
C3 R4	114	99	92	114	100				10,00				45,00			
C3 R5	117	101	92	125	100				13,00				34,62			
C4 R1	135	95	88	99	100	100	0,0	0,0	12,00	11,5	0,4	3,4	33,33	46,2	9,7	21,0
C4 R2	150	99	89	131	100				11,25				42,22			
C4 R3	129	101	93	126	100				11,50				58,70			
C4 R4	130	102	91	124	100				11,00				52,27			
C4 R5	146	100	96	127	100				11,75				44,68			
C5 R1	136	106	105	134	100	100	0,0	0,0	12,00	11,9	0,7	6,1	45,83	25,9	13,0	50,3
C5 R2	136	104	97	131	100				13,00				13,46			
C5 R3	126	108	98	137	100				11,25				22,22			
C5 R4	128	107	100	136	100				12,00				16,67			
C5 R5	130	99	90	132	100				11,25				31,11			
C6 R1	207	129	101	186	100	100	0,0	0,0	8,25	8,9	1,4	15,8	36,36	37,7	11,2	29,6
C6 R2	223	127	97	194	100				8,25				21,21			
C6 R3	164	123	102	181	100				10,50				42,86			
C6 R4	166	117	100	186	100				7,25				51,72			
C6 R5	178	120	100	187	100				10,25				36,59			
C7 R1	134	125	117	154	100	100	0,0	0,0	12,00	11,0	0,7	6,6	25,00	28,00	8,0	28,4
C7 R2	138	127	113	162	100				11,50				41,30			
C7 R3	142	128	116	146	100				10,75				23,26			
C7 R4	131	125	114	156	100				10,25				29,27			
C7 R5	135	120	118	148	100				10,50				21,43			
C8 R1	180	154	127	211	100	100	0,0	0,0	8,50	8,2	0,5	6,6	29,00	39,6	16,6	41,9
C8 R2	207	157	123	217	100				7,75				61,00			
C8 R3	213	155	143	221	100				8,00				50,00			
C8 R4	250	145	141	214	100				7,75				39,00			
C8 R5	228	144	140	211	100				9,00				19,00			
C9 R1	320	67	726	437	0	20	44,7	223,6	0,00	1,8	4,0	223,6	0,00	9,4	21,0	223,6
C9 R2	325	67	755	439	0				0,00				0,00			
C9 R3	308	68	754	440	100				9,00				47,00			
C9 R4	339	69	745	429	0				0,00				0,00			
C9 R5	326	68	755	410	0				0,00				0,00			
C10 R1	534	321	527	1087	0	0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0
C10 R2	492	357	534	1165	0				0,00				0,00			
C10 R3	495	368	538	1200	0				0,00				0,00			
C10 R4	475	353	528	1108	0				0,00				0,00			
C10 R5	482	377	531	1201	0				0,00				0,00			

Apêndice K – Resultados analíticos de metais na água dos testes de toxicidade

Tabela 76 – Concentrações de metais nas águas dos testes de toxicidade

	Cu (µg L ⁻¹)	média (µg L ⁻¹)	DP	Ni (µg L ⁻¹)	média (µg L ⁻¹)	DP	Pb (µg L ⁻¹)	média (µg L ⁻¹)	DP	Zn (µg L ⁻¹)	média (µg L ⁻¹)	DP
C0 R1	44,2	41,4	3,7	5,0	4,5	1,0	1,8	1,4	0,5	29	26	3
C0 R2	39,3			2,9			0,9			21		
C0 R3	37,3			4,2			1,8			26		
C0 R4	46,3			5,2			0,9			25		
C0 R5	40,0			5,4			1,8			28		
C1 R1	36,3	53,4	30,0	17,9	13,3	3,9	1,8	1,6	0,4	43	37	4
C1 R2	51,0			9,9			1,8			35		
C1 R3	105,8			9,1			1,8			38		
C1 R4	35,4			13,1			1,8			32		
C1 R5	38,4			16,4			0,9			35		
C2 R1	*	39,9	7,3	*	28,3	4,4	*	1,3	0,5	*	45	6
C2 R2	46,2			22,1			1,8			41		
C2 R3	45,8			32,0			0,9			53		
C2 R4	35,6			31,0			1,8			41		
C2 R5	31,8			28,0			0,9			45		
C3 R1	24,9	34,7	6,7	18,3	23,4	8,5	0,9	1,5	0,8	33	37	6
C3 R2	36,3			34,4			0,9			45		
C3 R3	39,1			25,6			2,6			37		
C3 R4	*			*			*			*		
C3 R5	38,7			15,2			1,8			31		
C4 R1	36,3	36,3	3,7	27,6	28,1	2,0	1,8	1,3	0,5	47	50	3
C4 R2	33,6			25,6			0,9			49		
C4 R3	33,9			28,5			0,9			51		
C4 R4	*			*			*			*		
C4 R5	41,6			30,5			1,8			53		
C5 R1	40,7	40,2	2,3	48,8	43,6	4,7	1,8	1,9	0,4	83	76	11
C5 R2	42,3			36,6			1,8			61		
C5 R3	36,5			45,1			2,6			89		
C5 R4	39,6			45,9			1,8			78		
C5 R5	41,7			41,7			1,8			71		
C6 R1	< 10,0	12,2	2,3	246,0	375,8	108,9	134	104	35	44	94	30
C6 R2	15,0			538,0			< 50			98		
C6 R3	< 10,0			314,0			66			109		
C6 R4	14,0			387,0			< 50			99		
C6 R5	12,0			394,0			111			121		
C7 R1	37,2	51,7	22,4	95,5	95,0	6,8	1,8	1,3	0,5	110	125	11
C7 R2	*			*			*			*		
C7 R3	45,0			97,9			0,9			130		
C7 R4	39,7			85,4			0,9			136		
C7 R5	85,0			101,1			1,8			124		
C8 R1	19,0	51,2	46,1	453,0	530,8	91,0	< 50	68	7	148	205	42
C8 R2	15,0			423,0			75,8			177		
C8 R3	19,0			644,0			66			222		
C8 R4	106,0			562,0			62			254		
C8 R5	97,0			572,0			< 50			225		
C9 R1	38,0	32,0	8,2	351,0	369,2	78,3	72	102	25	287	535	145
C9 R2	29,0			308,0			135			541		
C9 R3	39,0			506,0			121			658		
C9 R4	19,0			335,0			92			607		
C9 R5	35,0			346,0			91			584		
C10 R1	224,0	181,2	48,0	2220,0	2358,0	292,2	113	155	39	4970	5190	909
C10 R2	184,0			2010,0			175			3920		
C10 R3	185,0			2610,0			206			5910		
C10 R4	101,0			2240,0			161			4930		
C10 R5	212,0			2710,0			119			6220		

Apêndice L – Valores de CL50 de metais para *H. azteca* e *T. Tubifex*

Tabela 77 –Valores de CL50 ($\mu\text{g L}^{-1}$) para Cu, Ni, Pb, Zn, dados de vários autores.

Espécie	Período de exposição	Cu – CL50	Ni – CL50	Pb – CL50	Zn – CL50	Referência
<i>H. azteca</i>	96/horas	34 – 52	ND	ND	ND	Collyard et al. (1994), apud Milani (2000)
<i>H. azteca</i>	10/dias	31	780	< 16*	73	Phipps et al. (1995)
<i>H. azteca</i>	96/horas	66	ND	ND	ND	Suedel et al. (1996), apud Milani (2000)
<i>H. azteca</i>	96/horas	176	ND	ND	ND	Milani et al. (1996)
<i>H. azteca</i>	10/dias	42 – 140	ND	ND	ND	Deaver e Rodgers (1996)
<i>H. azteca</i>	1/semana	139	79	116	406	Borgman et al. (1998)
<i>H. azteca</i>	96/horas	210	3620	ND	ND	Milani (2001)
<i>T. tubifex</i>	48/horas	890	61400	ND	ND	Brkovic – Popovic e Popovic (1977), apud Milani (2000)
<i>T. tubifex</i>	96/horas	ND	ND	ND	ND	Chapman et al. (1982), apud Milani (2000)
<i>T. tubifex</i>	96/horas	158	66750	ND	ND	Khargarot (1991), apud Milani (2000)
<i>T. tubifex</i>	96/horas	ND	ND	ND	ND	Fargasova (1994), apud Milani (2000)
<i>T. tubifex</i>	96/horas	90	ND	ND	ND	Reynoldson et al. (1996), apud Milani (2000)
<i>T. tubifex</i>	96/horas	160	17640	ND	ND	Milani (2000)

ND = dados não disponíveis; * = teste de 8 dias