

# USP

## Campus de São Carlos

"AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO SEDIMENTO  
DA REPRESA DO LOBO (SP), EM MESOCOSMOS  
SUBMETIDOS AOS METAIS COBRE E CROMO."

**Ricardo Wagner Reis Filho**

Orientadora: Profa. Dra. Arnola Cecília Rietzler

### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



### ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**“AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO SEDIMENTO DA  
REPRESA DO LOBO (SP), EM MESOCOSMOS  
SUBMETIDOS AOS METAIS COBRE E CROMO.”**

**Ricardo Wagner Reis Filho**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP  
**EXEMPLAR REVISADO**  
Data de entrada no Serviço: 26.10.2004  
Ass.: Leonardo Corradi

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental.

**Orientadora: Profa. Dra. Arnola Cecília Rietzler**



**São Carlos  
2004**

DEDALUS - Acervo - EESC



31100047260

Class.	TESE - EESC
Cutt.	4733
Tombo	T105/04
Sysno	1369911

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da  
Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

R375a

Reis Filho, Ricardo Wagner

Avaliação ecotoxicológica do sedimento da Represa do Lobo (SP), em mesocosmos submetidos aos metais cobre e cromo / Ricardo Wagner Reis Filho. -- São Carlos, 2004.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2004

Área : Ciências da Engenharia Ambiental.

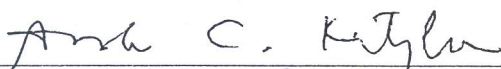
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Arnola Cecília Rietzler.

1. Mesocosmos. 2. Sedimentos. 3. Ecotoxicologia.
4. Triáde de qualidade de sedimentos. I. Título.

**FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidato: Oceanógrafo **RICARDO WAGNER REIS FILHO**

Dissertação defendida e julgada em 12-03-2004 perante a Comissão Julgadora:



Profª. Dra. **ARNOLA CECÍLIA RIETZLER** (Orientadora)  
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

APROVADO



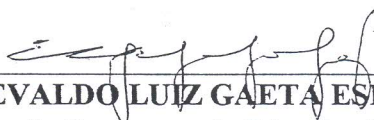
Prof. Assoc. **IVALDO LUIZ GAETA ESPINDOLA**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

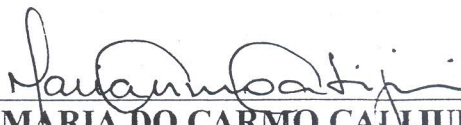


Profª. Dra. **ANA LÚCIA FONSECA**  
(Escola Federal de Engenharia de Itajubá/EFEI)

APROVADO



Prof. Associado **IVALDO LUIZ GAETA ESPINDOLA**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
em Ciências da Engenharia Ambiental



Profª. Assoc. **MARIA DO CARMO CADIJURI**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

“...Por que você está fazendo milhões de vasos sem nenhuma flor ?...”

**Nando Reis**

Cultivo uma rosa branca  
para o amigo sincero  
que me estende sua mão franca  
para aquele que me quer mal e cansa  
este coração com o qual vivo,  
nem cardos nem urtigas cultivo  
Cultivo uma rosa branca.

**(Cantiga peruana)**

## **AGRADECIMENTOS**

**Gratidão.** S.f. **1.** Qualidade de quem é grato **2.** Reconhecimento de uma pessoa por alguém que lhe prestou um benefício; agradecimento, reconhecimento.

Muitos são os nomes. O auxílio sincero vem do coração, e não há tinta que baste como resposta ao imponderável.

À TODOS,  
AOS QUE ME FIZERAM CHORAR,  
AOS QUE ME FIZERAM SORRIR.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Mesocosmos	1
1.2 Sedimentos	3
1.2.1 Sedimentos como Ecossistemas	5
1.2.2 sedimentos e a Abordagem Ecotoxicológica	7
1.3 Metais	8
1.3.1 Terminologias	8
1.3.2 Contextualização	9
1.3.3 Metais e Sedimentos	11
1.4 Testes de Toxicidade Aquática	12
1.4.1 Testes de Toxicidade com Sedimentos	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
<b>3. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>16</b>
<b>4. ESTUDO DA BIOGEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS NO EXPERIMENTO MESOCOSMOS</b>	<b>19</b>
4.1 Introdução	19
4.2 Material e Métodos	20
4.2.1 Desenho Experimental e Instalação dos Mesocosmos	20
4.2.2 Procedimentos para Coleta e Análises dos Sedimentos	24
4.2.3 Metais	24
4.2.4 Métodos para Verificação de Contaminação	25
4.2.4.1 Abordagem Físico-Química na Avaliação de Toxicidade	25
4.2.4.2 Índices de Enriquecimento ou Fatores De Contaminação por Metais	25
4.2.5 Parâmetros Biogeoquímicos	26
4.3 Resultados e Discussão	28
4.3.1 Granulometria	28
4.3.2 Matéria Orgânica	31

4.3.3 Nutrientes Totais (C,N,P)	32
4.3.4 Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA)	34
4.3.5 Metais	37
4.3.5.1 Metais Totais e Potencialmente Biodisponíveis	38
4.3.5.2 Metais na Águas Intersticiais	46
4.3.6 Abordagem Físico-Química na Avaliação da Toxicidade	53
4.3.6.1 Índice de Toxicidade Aparente	53
4.3.6.2 Razão [ $\Sigma$ Metais ] / [Sulfetos Voláteis por Acidificação]	56
4.3.6.3 Potencial de Toxicidade das Águas Intersticiais	57
4.3.7 Índices de Enriquecimento ou Fatores de Contaminação por Metais	59
4.3.7.1 Fator de Contaminação (FC)	59
4.3.7.2 Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ )	60
<b>5. AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DO SEDIMENTO DOS MESOCOSMOS</b>	62
5.1 Introdução	62
5.2 Material e Métodos	64
5.2.1 Testes de Toxicidade com as Fases Sedimentares	64
5.2.2 Índices Ecológicos	66
5.2.3 Tratamento Estatístico	67
5.3 Resultados e Discussão	67
5.3.1 Testes de Toxicidade	67
5.3.2 Índices Ecológicos	75
<b>6. AVALIAÇÃO INTEGRADA DOS MESOSCOMOS UTILIZANDO A TRÍADE DE QUALIDADE SEDIMENTAR</b>	79
6.1 Introdução	79
6.2 Material e Métodos	79
6.3 Resultados e Discussão	82
<b>7. CONCLUSÕES</b>	91
<b>8. PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	93
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	94
<b>ANEXOS</b>	107



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Espectro de abordagem de estudos em mesocosmos em relação a outras abordagens para sistemas lênticos (Adaptado de KITCHELL <i>et al.</i> , 1988).....	2
FIGURA 2 - Esboço do ciclo dos macronutrientes carbono, nitrogênio e fósforo entre o sedimento e a água (Adaptado de FORSBERG, 1989).....	5
FIGURA 3 - Pólos da Ecotoxicologia, resultando na visão holística da interação entre os contaminantes e o ecossistema.....	7
FIGURA 4 - Integração de abordagens quando do emprego da metodologia da tríade de qualidade do sedimento. (Adaptado de BURTON <i>et al.</i> , 1995).....	8
FIGURA 5 - Representação esquemática da ciclagem de elementos traço dentro de um ambiente lêntico. (Adaptado de STUMM, 1992).....	9
FIGURA 6 - Biota aquática exposta à substâncias tóxicas, devido ao intercâmbio entre os compartimentos aquáticos.....	13
FIGURA 7 - Mapa morfométrico da represa do Broa (SP), com local de execução do experimento (área indicada por seta próxima à barragem).....	16
FIGURA 8 - Representação esquemática da distribuição dos mesocosmos à margem direita, próxima a barragem do reservatório do Lobo (Broa) (Modificada de GUSMÃO, 2004 em preparação).....	20
FIGURA 9 - Forma e medidas dos mesocosmos (GUSMÃO, 2004, em preparação.).....	21
FIGURA 10 - Montagem final (A) e instalação dos mesocosmos (B) no reservatório do Lobo (Broa).....	22
FIGURA 11 - Instalação dos mesocosmos (A) e fixação das estacas (B).....	23
FIGURA 12 - Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos controle, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.....	28
FIGURA 13 - Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos com adição de cobre, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.....	29
FIGURA 14 - Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos com adição de cromo, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.....	29
FIGURA 15 - Matéria orgânica no sedimento dos mesocosmos durante o período estudado, (valores expressos como porcentagem média dos três mesocosmos).....	31

FIGURA 16 - Representação do ciclo do enxofre em sedimentos (Adaptado de HOLMER & STORKHOLM, 2001).....	35
FIGURA 17 - Variação da concentração total de cobre nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	42
FIGURA 18 - Variação da concentração total de cromo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	42
FIGURA 19 - Variação da concentração total de ferro nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	43
FIGURA 20 - Variação da concentração total de manganês nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	43
FIGURA 21 - Variação da concentração biodisponível de cobre nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	44
FIGURA 22 - Variação da concentração biodisponível de cromo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	44
FIGURA 23 - Variação da concentração biodisponível de chumbo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	45
FIGURA 24 - Variação da concentração biodisponível de zinco nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	45
FIGURA 25 - Variação da concentração de cobre na água intersticial dos mesocosmos contaminados com este metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	48
FIGURA 26 - Variação da concentração de cromo na água intersticial dos mesocosmos contaminados com este metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	48
FIGURA 27 - Variação da concentração de ferro na água intersticial dos tanques mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos tanques controle ao longo das quatro coletas.....	49
FIGURA 28 - Variação da concentração de manganês na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	49
FIGURA 29 - Variação da concentração de magnésio na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	50

FIGURA 30 - Variação da concentração de chumbo na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	50
FIGURA 31 - Variação da concentração de cádmio na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	51
FIGURA 32 - Variação da concentração de cobalto na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	51
FIGURA 33- Variação da concentração de níquel na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	52
FIGURA 34 - Variação da concentração de zinco na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.....	52
FIGURA 35 - Aplicação do índice de toxicidade aparente para os mesocosmos contaminados com cobre.....	54
FIGURA 36 - Aplicação do índice de toxicidade aparente para os mesocosmos contaminados com cromo.....	55
FIGURA 37 - Aplicação do índice de toxicidade aparente para outros metais analisados nos tanques mesocosmos.....	55
FIGURA 38 - Crescimento populacional de <i>Selenastrum capricornutum</i> nos testes com elutriatos dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	68
FIGURA 39 - Porcentagem de mortalidade de neonatos de <i>Daphnia similis</i> nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	69
FIGURA 40 - Porcentagem de mortalidade de neonatos de <i>Ceriodaphnia dubia</i> nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	70
FIGURA 41 - Porcentagem de mortalidade de neonatos de <i>Ceriodaphnia silvestrii</i> nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	70
FIGURA 42- Porcentagem de mortalidade de larvas (3 <sup>o</sup> instar) de <i>C. xanthus</i> nos testes com sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	72

FIGURA 43 - Porcentagem de mortalidade de larvas (3 <sup>o</sup> instar) de <i>C. xanthus</i> nos testes com elutriados dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	72
FIGURA 44 - Porcentagem de emergência de <i>C. xanthus</i> nos testes com elutriados dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).....	73
FIGURA 45 - Abundância total dos grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final do experimento ( 30 dias).....	75
FIGURA 46 - Índice de diversidade de Shannon calculado para os grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final e final do experimento ( 30 dias).....	76
FIGURA 47 - Índice de equitatividade de Pielou calculado para os grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final e final do experimento ( 30 dias).....	76
FIGURA 48 - Área triangular gerada pela integração dos valores de RTR dos índices da comunidade bentônica, análises químicas e testes de toxicidade.....	81
FIGURA 49 - Locagem dos índices de toxicidade (Ic), químico (Iq) e de comunidade (Ic), com as respectivas áreas triangulares originadas para os mesocosmos controle, e com adição de cobre e cromo.....	85
FIGURA 50 - Diagrama simplificado mostrando vias de interação e efeitos dos metais sobre os organismos presentes nos mesocosmos.....	87
FIGURA 51 - Locagem dos índices de toxicidade (Ic), químico (Iq) e de comunidade (Ic), com as respectivas áreas triangulares originadas para os mesocosmos contendo cobre e cromo em sobreposição a área controle.....	88

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Classificação das partículas sedimentares em classes de tamanho (ABNT, 1968).....	4
TABELA 2 -	Características desejáveis para um ensaio de toxicidade com sedimentos. (Adaptado de GIESY & HOKE, 1990 ; BURTON Jr. & MacPHERSON, 1995).....	14
TABELA 3 -	Critérios para selecionar espécies teste. (GREENBERG <i>et al.</i> , 1992; RODRIGUEZ & REYNOLDSON, 1999).....	14
TABELA 4 -	Principais frações granulométricas dos sedimentos estudados.....	30
TABELA 5 -	Concentrações (%) de nutrientes e relação C/N nos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + cobre) e cromo (M + cromo), nas quatro etapas de coleta.....	33
TABELA 6 -	Concentrações de SVA e valores de Eh obtidos nos sedimentos dos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + Cobre) e cromo (M + Cromo), nas quatro etapas de coleta.....	36
TABELA 7 -	Valores e porcentagens de recuperação de sedimento certificado (IAEA- SL1).....	38
TABELA 8 -	Valores médios ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) para os metais totais cobre e cromo obtidos nos sedimentos dos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + Cobre) e cromo (M + Cromo), nas quatro etapas de coleta.....	39
TABELA 9 -	Valores determinados para os metais totais(Cu e Cr) nos mesocosmos, e valores de referência para sedimentos não impactados.....	40

TABELA 10 -	Valores máximos dos metais biodisponíveis nos sedimentos dos mesocosmos e encontrados previamente na área de instalação dos experimentos na represa do Broa, ambos expressos em $\text{mg.Kg}^{-1}$ .....	41
TABELA 11 -	Valores do teor de água (TA), pH e condutividade elétrica para os socosmos ao longo das quatro coletas.....	46
TABELA 12 -	Concentração total dos metais <b>Cu e Cr</b> encontrados nos experimentos, valores de tolerância estipulados pelo Washington State Department of Ecology, ambos expressos em $\text{mg.Kg}^{-1}$ , e respostas da aplicação do índice de toxicidade aparente (I).....	54
TABELA 13 -	Somatório das concentrações de metais biodisponíveis, valores de sulfetos voláteis e aplicação da razão para estimar a toxicidade nos mesocosmos.....	56
TABELA 14 -	Valores médios dos metais cobre e cromo nas águas intersticiais dos mesocosmos nas quatro etapas de coletas, o valor máximo permitido pelo CONAMA (Resolução no 020/86) para águas classe 2, e a razão entre estes valores. ....	58
TABELA 15 -	Fator de contaminação (FC) dos metais cobre e cromo nos sedimentos da última coleta realizada.....	60
TABELA 16 -	Listagem dos componentes utilizados na elaboração da Tríade (TQS) para comparação entre os tanques controle, contaminados com cobre e contaminados com cromo.....	80
TABELA 17 -	RTRs obtidas através dos valores médios dos metais, dos sulfetos voláteis por acidificação e do conteúdo de carbono orgânico, e o respectivo índice químico gerado para cada mesocosmo.....	83

TABELA 18 - RTRs obtidas a partir das respostas dos organismos nos testes de toxicidade com as fases sedimentares, e o respectivo índice de toxicidade gerado para cada mesocosmo.....	84
TABELA 19 - RTRs obtidos a partir de descritores da comunidade bentônica, e o respectivo índice de comunidade gerado para cada mesocosmo.....	85

## RESUMO

REIS F<sup>o</sup>, R.W. (2004). AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO SEDIMENTO DA REPRESA DO LOBO (SP) EM MESOCOSMOS SUBMETIDOS AOS METAIS COBRE E CROMO.

Experimentos em mesocosmos, por se tratarem de estudos *in-situ*, possibilitam extrapolar para o campo, investigações realizadas em menor escala, com maior segurança. Em fevereiro de 2002, foram instalados às margens da represa do Lobo (22°15'S e 47°49'W) nove mesocosmos, construídos com plástico (PVC) em forma de hexágono com 2 metros de altura, com fundo aberto em contato com o sedimento e volume variando entre 4,5 e 5,1 m<sup>3</sup>, em função da declividade do terreno. De acordo com a resolução 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, as concentrações máximas permitidas para os metais cobre (0,02 mg.L<sup>-1</sup>) e cromo (0,5 mg.L<sup>-1</sup>) em corpos d'água Classe 2 foram adicionadas aos mesocosmos, originando-se triplicatas, adotando-se outros três mesocosmos como controles. O objetivo principal deste trabalho foi verificar as possíveis alterações no ambiente sedimento, particularmente o enriquecimento e a indução de toxicidade, em função da adição dos metais mencionados. Para tanto, amostras foram coletadas através de dragas e testemunhos nos tempos 0 dia (antes da contaminação), 10 dias, 20 dias e 30 dias após a contaminação (final do experimento). Em seguida, as amostras foram preparadas e submetidas às análises físicas e químicas, caracterização da macrofauna bentônica e diversos ensaios toxicológicos. A partir dos dados gerados, efetuou-se o estudo integrativo da tríade de qualidade de sedimentos. Os resultados obtidos mostraram um discreto aumento na concentração total dos metais cobre e cromo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados em comparação aos controles, sendo verificada diminuição na abundância de organismos bentônicos e efeitos tóxicos sobre os organismos-teste submetidos a estes sedimentos. As respostas da tríade foram essenciais para a caracterização da qualidade dos sedimentos dos mesocosmos controle em relação aos dos mesocosmos contaminados.

Palavras-chave: mesocosmos; sedimentos; ecotoxicologia; tríade de qualidade de sedimentos.



## SUMMARY

REIS F<sup>o</sup>, R.W. (2004). ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF LOBO RESERVOIR SEDIMENT IN MESOCOSMS WITH ADDITION OF COPPER AND CHROMIUM

*In-situ* mesocosms experiments allow the extrapolation of laboratory data to the field with high reliability. In the present study, nine hexagonal PVC mesocosms with 2 m height and 4.5 to 5.1 m<sup>3</sup> volume were installed in contact with the sediment near the Lobo reservoir dam (22°15'S e 47°49'W) in february of 2002. In accordance with the National Environmental Council (CONAMA) 20/86 resolution for Class 2 water bodies, the maximum allowed concentrations of copper (0,02 mg.L<sup>-1</sup>) and chromium (0,5 mg.L<sup>-1</sup>) were added to the mesocosms (triplicate), and three other ones were used as controls. The main purpose of this study was to evaluate the possible changes in the sediment environment, particularly the enrichment and induction of toxicity, by the contamination of these metals. The sediment was sampled by means of Eckman-Birge and core samplers on the 0 (before the contamination), 10<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup> and 30<sup>th</sup> days (end of the experiment). Afterwards, physical and chemical analyses, benthic macrofauna characterization and several toxicity assays were conducted with the samples. In order to better evaluate these results, the sediments quality triad was considered. A discrete increase in the total concentration of copper and chromium was observed in the sediments of the contaminated mesocosms when compared to the controls, as well as a reduction in the abundance of benthic organisms and toxic effects over the organisms tested with these sediments. The triad responses were essential for quality characterization of the control mesocosms sediments in comparison with the contaminated ones.

Key words: mesocosms; sediments; ecotoxicology; sediments quality triad

## 1 – INTRODUÇÃO

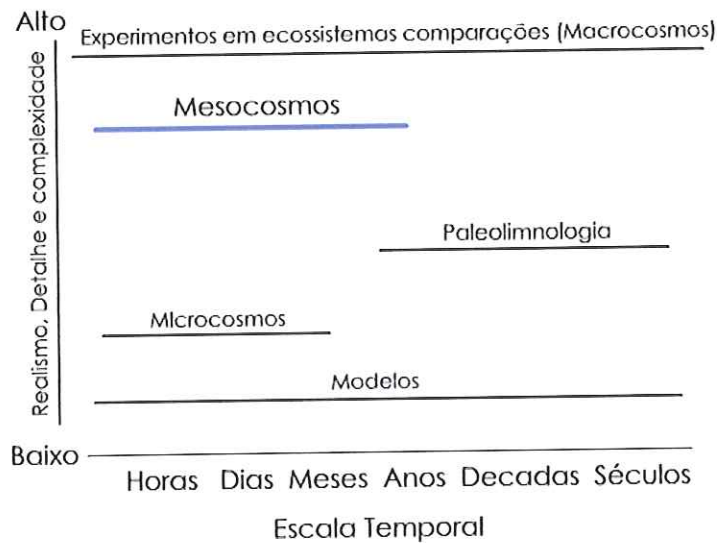
### 1.1 – Mesocosmos

Segundo ODUM (1984), mesocosmos são estruturas situadas entre os microcosmos laboratoriais e o amplo, complexo e real macrocosmo, sendo que tais estruturas proporcionam oportunidades para a análise das alterações ambientais, como a introdução de poluentes.

Desde este clássico conceito, vários pesquisadores lançaram novas concepções para o termo. É importante frisar, que as novas definições propostas apenas expressam a ótica de seus autores sobre o assunto, não tendo o intuito de substituição, sendo inclusive complementares. Entre estas definições destaca-se a de LALLI (1990), em que o mesocosmo é considerado um sistema multitrófico confinado que possui tamanho suficiente para ser amostrado e mensurado sem que ocorram sérias influências em sua estrutura e dinâmica.

KANGAS & ADEY (1996), também apresentam outra interessante visão sobre os mesocosmos. Segundo estes autores, mesocosmos são ecossistemas construídos de tamanho médio, usados como ferramenta para a investigação ecológica aplicada, podendo ser comparados a uma janela especial por onde se observa o ecossistema por inteiro. A Figura 1 indica a posição dos mesocosmos entre as abordagens consideradas para sistemas lênticos.

→ Quanto a questão de tamanho, a escala média é relativa, variando de litros a milhares de litros. Neste ponto existem divergências e procurando definir um padrão de tamanho, a SETAC – Europa (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) propôs que o termo mesocosmos fosse aplicado somente a experimentos maiores que 15 m<sup>3</sup>. Entretanto, diversos pesquisadores discordam desta padronização em relação ao tamanho e consideram que eles podem ser melhor caracterizados em função da complexidade, estabilidade e auto-sustentabilidade que o experimento apresenta (CAQUET, *et al.* 1996).



**Figura 1** – Espectro de abordagem de estudos em mesocosmos em relação a outras abordagens para sistemas lênticos (Adaptado de KITCHELL *et al.*, 1988).

O mesocosmo utilizado no presente trabalho é do tipo denominado na língua inglesa de “littoral enclosure”, o qual é instalado às margens de lagos, lagoas ou reservatórios, isolando partes destas regiões litorâneas e nunca excedendo a profundidade de quatro metros, lembrando que, na realidade, a construção dos mesocosmos deve ser feita de acordo com os objetivos experimentais a serem desenvolvidos.

GIDDINGS (1994) cita as investigações que podem ser executadas neste tipo de estudo: a) rotas e taxas de degradação da substância sob observação; b) partição química entre água e sedimento e entre as fases dissolvidas e particuladas; c) efeito da substância testada sobre os organismos e suas interações bióticas.

→ Como os mesocosmos se aproximam das reais condições do meio, possuindo grande representatividade ecológica (vários níveis tróficos), são ideais para investigações que abarquem a ecotoxicologia. Uma tendência que tem sido verificada nos estudos de mesocosmos está relacionada a sua aplicação em análises de risco ecológico (GRANEY *et al.*, 1994; BOYLE & FAIRCHILD, 1997), principalmente devido a capacidade de se refinar as estimativas de CENO (máxima concentração de uma determinada substância sem que haja efeitos observáveis sobre os organismos), pela exposição

simultânea de muitas espécies pertencentes à vários taxa (CROSSLAND et al., 1992; FAIRCHILD et al., 1993; TAYLOR et al., 1994).

Assim, dentro dos mesocosmos o ambiente sedimento é fundamental em estudos de partição, efeitos sobre a biota residente e/ou visitante e também devido a chamada poluição secundária para a coluna d'água (processos de desmobilização). Neste contexto, no presente estudo, os mesocosmos utilizados tiveram intenção de verificar possíveis incongruências na validade dos parâmetros ambientais de avaliação dos metais cobre e cromo apresentada na resolução CONAMA vigente (Resolução 20/1986) para corpos d'água classe 2, a qual desconsidera o compartimento sedimento.

## **1.2 – Sedimentos**

Sedimentos existem em rios, lagos e oceanos, constituindo os ambientes de fundo destes sistemas. Uma das melhores definições aplicadas a sedimento, pode ser encontrada em BURTON & MacPHERSON (1995), segundo a qual sedimentos são um meio semi-sólido que compreende minerais, matéria orgânica, água intersticial e uma miríade de componentes físicos, químicos e biológicos, muitos dos quais estão interligados.

Pode-se dizer que o sedimento é composto por duas frações ou fases: a fração formada por partículas e a fração que compreende a água intersticial. A água intersticial pode chegar a representar 32% do volume dos sedimentos (BATLEY & GILES, 1979) e em qualquer estudo que aborde sedimentos, especial atenção deve ser dada a esta fração, pois na maioria dos sistemas este é o curso dominante para metais, nutrientes e substâncias poluentes (HONG, 1995). Deste modo, a água intersticial representa uma importante via no transporte de elementos do sedimento para a camada suprajacente de água e vice-versa.

Mineralogicamente, os sedimentos são compostos de argilas, quartzo, feldspatos, silicatos, e outros minerais (ASWATHANARAYANA, 1995). Quanto ao tamanho, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1968) classifica as partículas em oito tipos, conforme apresentado na TABELA 1.

**Tabela 1-** Classificação das partículas sedimentares em classes de tamanho (ABNT, 1968)

<b>Tipos de sedimento</b>	<b>Diâmetro das partículas (mm)</b>
Argila	< 0,002 (2 $\mu$ m)
Silte	0,002 - 0,006
Areia	0,006 – 2
Cascalho	2 – 200
Seixo	60 – 200
Pedras/pedregulho, matacão	> 200

De acordo com a origem, os sedimentos podem ser classificados em litogênicos, biogênicos, autigênicos e cosmogênicos. Uma quinta classificação, que seria tanto uma fonte quanto um potencializador ou agravante, é a antropogênica. O aumento da população humana e a conseqüente necessidade de maiores e mais diversificadas quantidades de matérias-primas tem levado a um uso mais intensivo da Terra e seus recursos (DUARTE & OLIVEIRA, 1994).

Desta forma, as atividades humanas aceleram drasticamente as taxas de introdução de material particulado para os sistemas aquáticos. Esse material, procedente da erosão dos solos (desmatamento e agricultura), construção de barragens, lançamento de esgotos, atividades industriais e outras atividades, tem intensificado os processos de troca e disposição de metais, nutrientes, substâncias orgânicas e químicos entre o sedimento e a coluna d'água. Sendo o sedimento tanto depósito (altas concentrações) quanto uma fonte potencial de contaminantes do ambiente aquático, ele pode afetar, além deste, a qualidade do lençol freático e produtos agrícolas quando disposto no solo (CALMANO & FÖRSTNER, 1996).

Os processos de troca entre os sedimentos e a coluna d'água tendem a alcançar um estado de equilíbrio dinâmico, porém isto não ocorre, uma vez que vários fenômenos interferem no estabelecimento deste equilíbrio, deslocando as taxas de entrada e saída de elementos entre os dois sistemas.

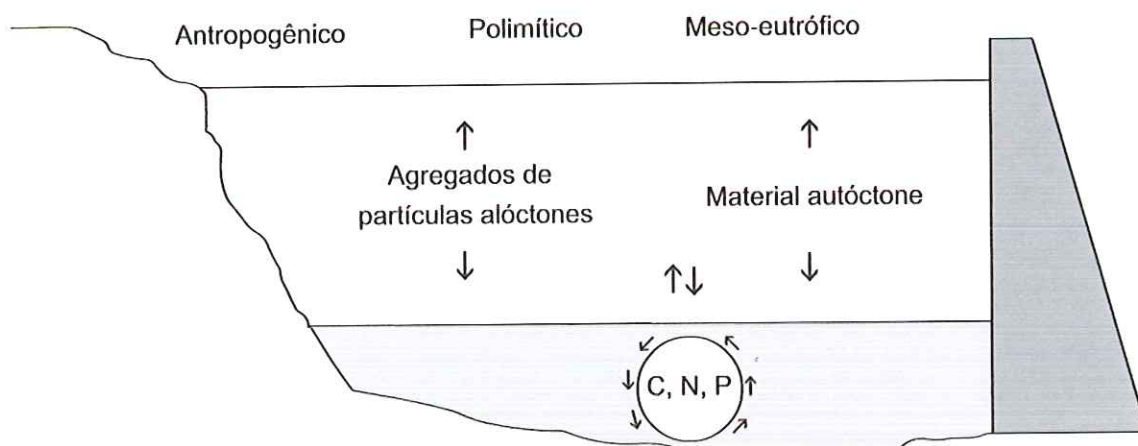
A coluna d'água pode ser exposta a contaminantes contidos nos sedimentos por meio de três vias:

a) Exposição direta devido a resuspensão do fundo associada a ambientes rasos sujeitos a fortes chuvas; eventos de dragagem; flutuações dos níveis de água em diferentes estações do ano (seca/chuva); correntes internas e regime de funcionamento de reservatórios; e tensão iniciada pelo vento.

b) Exposição indireta devido a movimentação dos contaminantes através da cadeia alimentar, havendo contato dos organismos bentônicos com os sedimentos contaminados e tendência a se equilibrar (osmose, trocas iônicas), com posterior predação por outros organismos límnicos.

c) Exposição direta devido a liberação de contaminantes a partir de sedimentos estáveis incluindo vários processos naturais (convecção, advecção, difusão) resultando na migração de contaminantes para a água.

Os nutrientes quando dispostos para a coluna d'água a partir dos sedimentos (principalmente em situações de baixa concentração de oxigênio), influenciam o estado trófico do ambiente. Segundo KURATA & KIRA (1995), em lagos onde há a predominância de granulação fina, mais nutrientes são supridos para a coluna de água, que pode tornar-se eutrófica e mais produtiva; resultando num processo cíclico onde o sedimento é novamente enriquecido. A Figura 2 representa a ciclagem dos nutrientes em ambientes lânticos com as características semelhantes às da área de estudo.



**Figura 2** – Representação esquemática do ciclo dos macronutrientes carbono, nitrogênio e fósforo entre o sedimento e a água (Adaptado de FORSBERG, 1989).

### 1.2.1 – Sedimentos como Ecossistemas

Para que uma área seja caracterizada como ecossistema, deve possuir uma delimitação definida através da qual a entrada e saída de energia possam ser medidas, contendo três componentes principais (produtores, consumidores e decompositores) e mecanismos de auto-regulação (MILLER (1975) apud FOLONI, 1997). É, assim, um espaço físico onde interagem fatores bióticos e abióticos, caracterizando determinadas estruturas e funções. Neste raciocínio, o “espaço” sedimento se enquadra perfeitamente, pois preenche os requisitos considerados.

A comunidade bentônica caracteriza-se por habitar o sedimento aquático ou a superfície deste, podendo ter papel central na dinâmica de nutrientes e no fluxo de energia (ESTEVES, 1998). Organismos bentônicos incluem diversos grupos, mas principalmente algas, macrófitas, invertebrados e bactérias. Os organismos podem ser encontrados associados com todo tipo de sedimento, sendo que a maior diversidade de espécies ocorre em sedimentos com variedade de composição química e tamanho de grãos, embora uma maior densidade possa ser encontrada em sedimentos homogêneos. Estes organismos utilizam os sedimentos para alimentação (alimentadores de depósito, alimentadores de material em suspensão), proteção, estabilidade (sustentação, fixação) e reprodução.

Os organismos associados aos sedimentos variam em tamanho desde bactérias até mega-fauna. Bactérias possuem grande diversidade enzimática, e são capazes de digerir compostos orgânicos que não estão disponíveis para outros organismos, tornando estes compostos disponíveis na forma de biomassa bacteriana (RAO & MELNICK, 1987). As bactérias quimiotróficas, as quais obtêm energia através da oxidação de espécies inorgânicas reduzidas (e.g.  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ ), podem ter também um significativo efeito sobre o comportamento dos elementos nos lagos (TAYLOR & DAVISON, 1995).

A estrutura trófica e composição de espécies são condicionadas, pela estrutura e dinâmica dos sedimentos. Entretanto, esses organismos não estão totalmente sujeitos às condições ambientais, pois podem modificar e exercer influência sobre os depósitos sedimentares. Dentre os processos mediados biologicamente, os mais importantes são a bioturbação, biodeposição e biosecreção (SOARES, 2000).

Na bioturbação, os organismos bentônicos promovem a mobilização de partículas, podendo selecionar diferentes tamanhos de grãos para a construção

de tubos e escavações usadas como abrigo. A remobilização também ocorre pela ação de organismos que se alimentam de sedimentos.

A biosecreção está relacionada à liberação de compostos orgânicos como produtos de excreção ou como secreções funcionais. Este material orgânico representa uma fonte de alimento para os microrganismos. Os mucopolissacarídeos expelidos por uma grande variedade de bactérias e organismos unicelulares, causam a adesão de partículas e aumentam sua estabilidade. Já a biodeposição, resulta das atividades de organismos alimentadores de materiais em suspensão, que removem partículas da coluna d'água e expelem pelotas fecais nas camadas superficiais do sedimento.

### 1.2.2 – Sedimentos e a Abordagem Ecotoxicológica

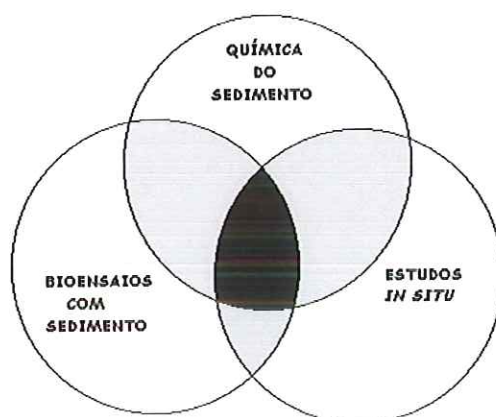
O principal objetivo da ecotoxicologia é estudar distúrbios funcionais e estruturais (em período de tempo curto, médio ou longo) induzidos por contaminantes sobre os sistemas ecológicos. Deste modo a ecotoxicologia trata dos efeitos de agentes físicos e químicos sobre os organismos, especialmente sobre populações e comunidades dentro de ecossistemas definidos (BOUDOU & RIBEYRE, 1997). Isto inclui a distribuição, transporte, transferência e destino destes agentes e suas interações com o meio (Figura 3).



**Figura 3** – Pólos da Ecotoxicologia, resultando na visão holística da interação entre os contaminantes e o ecossistema.



É consenso, entre pesquisadores da área de toxicologia ambiental (CAIRNS, 1995; BASSFELD & SHOOK, 1997; BURTON Jr, 1999; ADMIRAAL et al, 2000), a dificuldade em se extrapolar dados gerados em experimentos de laboratório para as reais condições de campo sem que incertezas venham a surgir. Dentre as técnicas que vem sendo desenvolvidas para amenizar este problema, a tríade de qualidade sedimentar apresentada por CHAPMAN (1987) permite uma abordagem integrativa. Ela envolve a combinação de dados laboratoriais e de campo em comparações com análises químicas, compensando as limitações destes métodos quando aplicados individualmente (Figura 4).



**Figura 4** – Integração de abordagens quando do emprego da metodologia da tríade de qualidade do sedimento. (Adaptado de BURTON et al., 1995).

### 1.3– Metais

#### 1.3.1 – Terminologia

Um metal é tipicamente distinguido de um não metal pelo seu brilho, maleabilidade, condutividade e capacidade de formar íons positivos. A seguir, com base em HARE (1992), serão apresentadas algumas definições, para se evitar sobreposições de conceitos.

**Metais Pesados:** metais com número atômico entre 21 (Escândio) e 92 (Urânio), sendo, em geral, tóxicos.

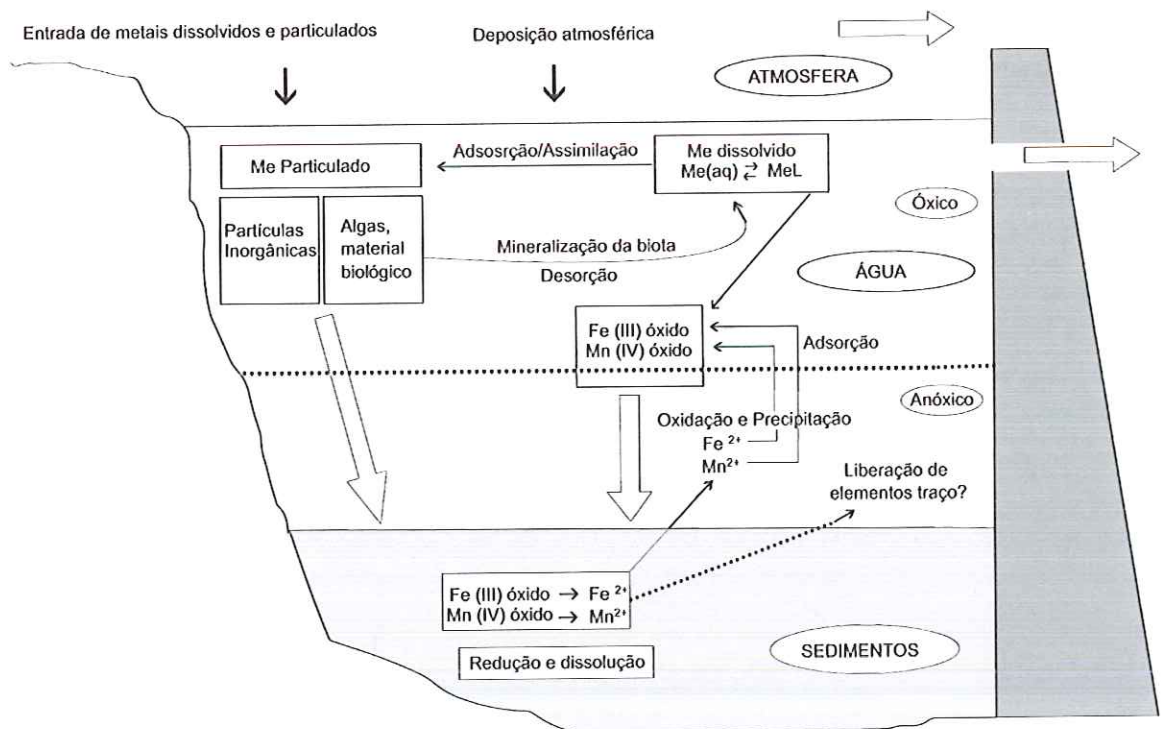
**Especiação metálica:** A distribuição de formas nas quais um metal pode ocorrer. O cobre, por exemplo, pode ocorrer nas seguintes formas  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCO}_3$ , etc.

**Metalóide:** um elemento meio-termo entre os metais e os não metais, em relação às suas propriedades físico-químicas (e.g. arsênio).

**Metais traço:** Elementos presentes no meio em baixas concentrações quando comparados com outros elementos mais abundantes tais como Ca, Mg e Na. Os Metais traço essenciais são aqueles requeridos pelos organismos em quantidades ínfimas para o seu crescimento e desenvolvimento normal (e.g. cobre e zinco), enquanto os metais traço não essenciais são aqueles não necessários aos processos metabólicos (e.g. cádmio e mercúrio).

### 1.3.2 – Contextualização

A Figura 5 ilustra as relações e os processos ocorrentes com os elementos traço dentro de um lago.



**Figura 5** – Representação esquemática da ciclagem de elementos traço dentro de um ambiente lêntico (Adaptado de STUMM, 1992).

A contaminação por metais no meio aquático é resultado do desenvolvimento dos processos industriais (mineração, metalurgia, laminação, produção de tintas, etc.) e de despejos não tratados. Importantes considerações sobre o efeito de vários metais pesados e descargas ácidas em rios, provenientes de atividades mineradoras podem ser encontrados em KELLY (1988).

A toxicidade dos metais varia de acordo com as condições do meio. No ambiente aquático os metais que causam maior preocupação são o cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo. Outros elementos preocupantes incluem o alumínio, cromo, selênio, arsênio e antimônio.

Os metais podem provocar efeitos letais e/ou crônicos sobre a biota aquática desencadeando disfunções metabólico-fisiológicas, ontogenéticas e comportamentais. Atuam também reprimindo o sistema imunológico, aumentando a susceptibilidade para doenças. Estes efeitos tóxicos ocorrem quando a excreção ou os mecanismos metabólicos de resistência e detoxificação não são suficientemente capazes de se igualarem às taxas de assimilação (CAMPBELL et al., 1988). Muitos metais induzem a mutagenicidade, podendo então ser classificados como carcinogênicos (PEAKALL apud MANSON, 1996).

No presente estudo, os metais cobre e cromo foram selecionados para inoculação nos mesocosmos. Ambos são amplamente utilizados em processos industriais. O cobre ocorre naturalmente em um variedade de formas minerais (cuprita, malaquita, e minérios, e.g. sulfetos, óxidos, e carbonatos), sendo associado a descargas aquosas de minerações, processos de laminação, geração de energia, e manufatura de equipamentos eletrônicos (KOSALWAT & KNIGHT (1987) apud GIRLING et al, 2000). É ainda utilizado como defensivo agrícola e pigmento para tintas. Apesar de atender aos critérios de essencialidade (micronutriente) para os organismos, a partir de certos limites apresenta toxidez principalmente estando na forma iônica Cu (II).

O cromo existe na natureza primariamente como o mineral cromita, que submetida à calcinação alcalina origina os cromatos. Os cromatos e dicromatos possuem diversas aplicações na litografia, estamperia têxtil, indústria metalúrgica, curtumes, corantes, fotografia e na manufatura de pigmentos, colas, adesivos, dispositivos eletrônicos, explosivos, fósforos e produtos de borracha (SAX & LEWIS (1987) apud VITALE et al, 1997). Os seus estados de

valência mais comuns são Cr (III) e Cr (VI), sendo a forma hexavalente significativamente mais tóxica que a trivalente. A forma hexavalente é corrosiva e provoca ulcerações e reações de hipersensibilidade cutânea (LU, 1996).

Como conseqüência de suas diversas aplicações e da habilidade humana de disponibilizar de forma errônea seus resíduos, estes metais se encontram contaminando vários ambientes aquáticos e terrestres.

### 1.3.3 – Metais e Sedimentos

Os metais interagem com as partículas sedimentares por meio de propriedades físico-químicas de sorção, em função das cargas elétricas presentes na superfície das partículas e nas espécies dissolvidas do metal. Os processos químicos de sorção incluem: troca de íons, precipitação, coprecipitação, difusão para estado sólido e substituição isomórfica.

A granulometria sedimentar tem grande importância nos processos de sorção de metais (SALOMONS & FORSTNER, 1984). Isto implica na não homogeneidade da concentração de metais através das frações de tamanhos diferentes de grão, podendo ocorrer discrepâncias em relação ao conteúdo de metais em sedimentos amostrados de uma mesma localidade. Um grão menor possui uma área superficial por volume muito maior que grãos grosseiros, e logicamente terá uma capacidade adsortiva também bem maior.

Os fatores que controlam os metais na interface sedimento-água não são completamente conhecidos (RAND *et al*, 1995). Entretanto, acredita-se que quatro processos químicos são responsáveis por deslocar os metais do sedimento: elevação da salinidade que pode ser ocasionada por certos efluentes industriais; mudanças no estado de oxidação/redução; redução do pH e presença de agentes complexantes. Os três primeiros processos liberam metais livres, enquanto o quarto disponibiliza metais que estavam complexados à compostos orgânicos. Em sedimentos anóxicos, os metais também se tornam mais disponíveis quando suas concentrações excedem a capacidade de aprisionamento dos AVS (ácidos sulfeto-voláteis) (WOLLAST, 1982).

A biodisponibilidade representa a fração disponível das substâncias do sedimento que pode ser capturada pelos organismos, sendo de grande importância se considerada a significativa comunidade que interage neste

meio. Um metal é considerado no estado disponível quando é absorvido pelos organismos e afeta suas atividades metabólicas.

A maior classe de químicos que modifica a biodisponibilidade são os ligantes, os quais são ânions ou moléculas que formam compostos coordenados ou complexos com metais.

LUOMA apud NEWMAN et al. (1994), discorre sobre a escassez de informações conceituais e métodos críticos para avaliar com segurança a biodisponibilidade dos metais em sedimentos. Já os estudos de LANDRUM & ROBBINS (1990) e CAMPBELL & TESSIER (1994), trazem contribuição importante ao estudo da disponibilidade dos metais, enfatizando a compartimentalização e processos de influência.

Ao se estudar a biodisponibilidade, deve-se sempre levar em consideração que em sedimentos óxicos, o ferro e o manganês oxidam sendo muito importantes na coprecipitação de elementos traço lábeis, e freqüentemente a matéria orgânica faz com que a biodisponibilidade dos metais abaixe. Os metais mais facilmente extraídos são geralmente mais biodisponíveis que as frações mais resistentes. Em sedimentos anóxicos, o íon enxofre  $S^{2-}$  tem papel principal na determinação da biodisponibilidade. A predominância de metais sulfetos nestes sedimentos reduz grandemente as concentrações de metais na água intersticial e assim diminui sua disponibilidade.

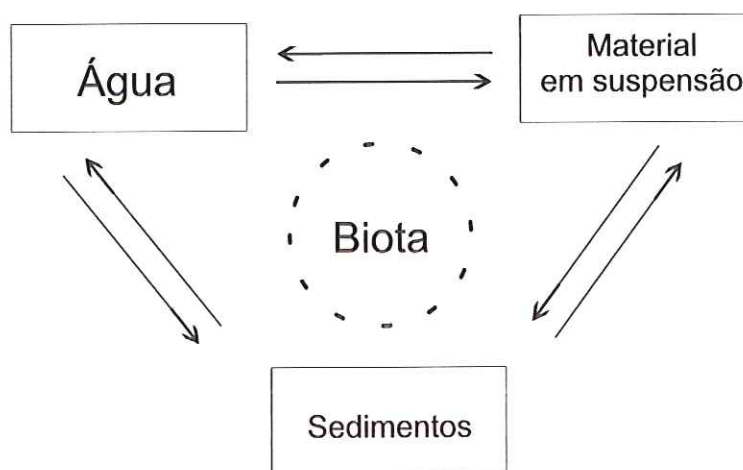
#### **1.4 – Testes de Toxicidade Aquática**

Os testes de toxicidade aquática são uma ferramenta eficaz para avaliar o grau de contaminação ambiental, bem como o teor nocivo de substâncias complexas que são lançadas nos ambientes. São necessários em avaliações de poluição aquática, uma vez que somente os testes físicos e químicos não são suficientemente refinados para verificar efeitos potenciais sobre a biota aquática (Figura 6), principalmente em relação a efeitos aditivos, sinérgicos e antagônicos. Assim, para que os efeitos observados tenham aplicação prática, devem incluir funções biológicas fundamentais como reprodução, crescimento e sobrevivência.

Os testes de toxicidade têm um amplo espectro de aplicações. Podem ser utilizados em estudos de avaliação das condições ambientais para a vida

aquática, em medidas da ação de um novo produto químico, bem como no monitoramento da existência de descargas em um ambiente, na determinação de componentes tóxicos de uma descarga, identificando os limites aceitáveis de uma descarga segura de um tóxico que pode auxiliar no estabelecimento de critérios de qualidade da água e sedimento.

A elaboração dos testes deve ser meticulosa e criteriosa a fim de se evitar ao máximo a variabilidade e resultados falsos positivos ou falsos negativos. Assim, cuidados especiais devem ser tomados com as condições de execução, incluindo-se o monitoramento e controle de algumas variáveis como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, luminosidade, dureza e salinidade.



**Figura 6** – Biota aquática exposta à substâncias tóxicas, devido ao intercâmbio entre os compartimentos aquáticos.

#### 1.4.1 – Testes de Toxicidade com Sedimentos

Testes de toxicidade com sedimentos são aplicados para se medir vários parâmetros de avaliação, incluindo sobrevivência, crescimento e capacidade reprodutiva.

Além dos organismos propriamente bentônicos, grande parte das espécies aquáticas, passam ao menos parte de seu ciclo de vida sobre ou entre os sedimentos (merobentos) sendo, então, potencialmente sujeitas aos efeitos de substâncias presentes neste ambiente. Logo, avaliações de um sistema aquático que visem determinar sua sanidade, serão deficientes se não incluírem em seu escopo testes de toxicidade com as fases sedimentares.

Sempre ao se planejar bioensaios com amostras de sedimentos deve-se procurar desenvolver um experimento que alcance ao máximo características selecionadas como ideais (Tabela 2), e escolher organismos que preencham certos requisitos (Tabela 3).

**Tabela 2** - Características desejáveis para um ensaio de toxicidade com sedimentos (Adaptado de GIESY & HOKE, 1990 ; BURTON Jr. & MacPHERSON, 1995).

1 Sensível	7 Confirmatório
2 Simples	8 Rápido
3 Significativo	9 Compreensível
4 Relevância ecológica	10 Custo razoável
5 Discriminatório	11 Padronizado
6 Replicável	12 Extrapolações seguras

**Tabela 3** - Critérios para selecionar espécies teste (GREENBERG *et al.*, 1992; RODRIGUEZ & REYNOLDSON, 1999).

1 Adaptabilidade a condições laboratoriais
2 Banco de dados sobre a biologia da espécie
3 Tolerância a variações de diferentes matrizes sedimentares
4 Disponibilidade ao longo do ano
5 Respostas (endpoints) adequadas: relevantes e consistentes
6 Faixa de sensibilidade que possa ser relacionada a outras espécies

Portanto, quanto mais um teste adequar-se às características supracitadas, mais confiáveis e úteis serão as respostas obtidas.

## **2– OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivo Geral**

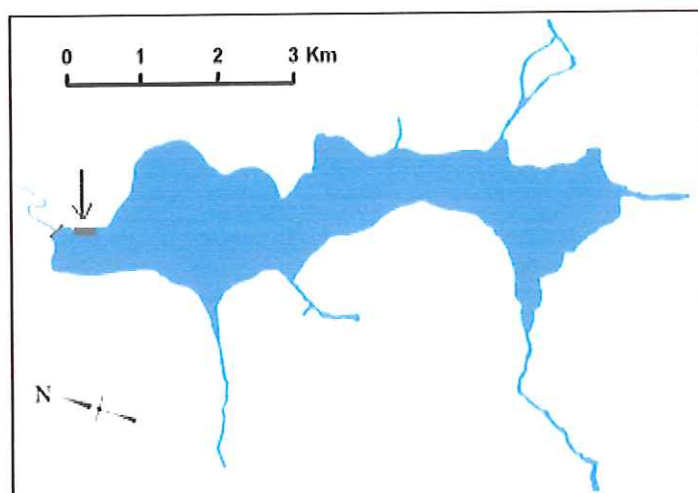
Avaliar os efeitos da adição dos metais cobre e cromo em sedimentos da represa do Lobo, em experimentos de mesocosmos, considerando os limites de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA 20/86.

### **2.2 – Objetivos Específicos**

- 1) Detectar, no sedimento, as frações totais e potencialmente biodisponíveis dos metais adicionados aos mesocosmos;
- 2) Analisar algumas variáveis biogeoquímicas dos sedimentos, incluindo-se a granulometria, matéria orgânica, potencial hidrogeniônico, potencial redox, condutividade, oxigênio dissolvido, nutrientes, sulfetos voláteis e outros metais (Pb, Cd, Mn, Mg, Co, Fe, Zn e Ni);
- 3) Realizar testes de toxicidade com amostras de sedimento total, água intersticial e elutriatos, utilizando algas, quironomídeos e cladóceros como organismos-teste;
- 4) Avaliar o efeito da adição dos metais cobre e cromo sobre a comunidade bentônica;
- 5) Avaliar de forma integrada a qualidade do sedimento através da aplicação da Tríade.



### 3 - DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



**Figura 7** - Mapa morfométrico da represa do Broa (SP), com a localização da área de execução do experimento (indicada por seta próxima à barragem).

O reservatório do Broa (Lobo) (Figura 7) foi construído para suprir o déficit elétrico existente na região. Abrange os municípios de Itirapina e Brotas na região Central do Estado de São Paulo, nas coordenadas 22°15'S e 47°49'W (ANGELINI & PETRERE Jr., 2000), a uma altitude de 705 metros. Na área da represa e adjacências, os sedimentos holocênicos (cascalhos, areias, siltes, argilas), abrangem uma superfície de aproximadamente 9 Km<sup>2</sup> (MARINS, 1975 apud TRINDADE, 1980). Segundo TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI (1995), o solo da bacia do Lobo-Broa pode ser classificado em oito tipos diferentes: hidromórfico, orgânico, latossolo, regossolo, lítico, solo derivado de basalto (terra roxa), podzólico e arenoso. O clima é determinado por massas de ar tropicais e equatoriais, com períodos característicos de seca e chuva, sendo influenciado regularmente por frentes frias oriundas da região Sul. A direção dos ventos é predominantemente de Sul para Norte, provocando turbulências no reservatório durante todo ano (TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, *op. cit.*)

De acordo com CALIJURI (1988), o reservatório é raso, turbulento e polimítico. TUNDISI (1986), apresenta as seguintes características morfométricas, batimétricas e geomorfológicas do reservatório:

- Área de superfície: 6,8 Km<sup>2</sup>;
- Profundidade máxima: 12,0 metros;
- Profundidade média: 3,0 metros;
- Volume: 22 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>;
- Largura máxima: 2,0 km
- Largura mínima: 0,9 km
- Tempo médio de residência: 20,0 dias.

# **CAPÍTULO 1: ESTUDO DA BIOGEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS NOS MESOCOSMOS**

## 4 – ESTUDO DA BIOGEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS NO EXPERIMENTO MESOCOSMOS

### 4.1–Introdução

A hidroeletricidade é responsável por aproximadamente 91% da eletricidade consumida no Brasil (ANEEL / ANA, 2001). Assim, vários lagos artificiais ou reservatórios, comumente denominados represas, foram construídos. O tamanho destes reservatórios abrange uma ampla faixa, indo deste os de pequeno porte (locais ou regionais) até grandes áreas alagadas (e.g. Itaipu, Tucuruí).

As pressões a que estes corpos d'água estão sujeitos é também bastante variada, envolvendo todas as atividades da bacia de drenagem em que estão inseridos. Sendo constantemente submetidos a fontes poluidoras pontuais e difusas, e atendendo a usos múltiplos, como recreação (e.g. pesca, banhos), atividades econômicas (e.g. agricultura), navegação, produção de energia e abastecimento público.

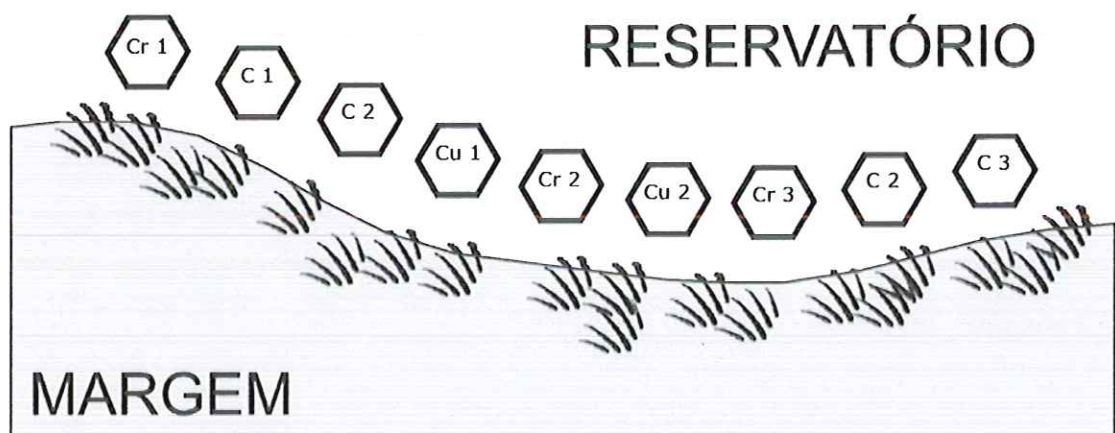
Várias destas atividades implicam na entrada de metais para estes corpos d'água, os quais, invariavelmente, serão depositados no sedimento. De acordo com BURTON (1992) mesmo com a camada superficial do sedimento sendo ativa, ela é significativamente mais estável que a coluna d'água e, portanto, permite um melhor registro das atividades (distúrbios) ocorrentes na bacia hidrográfica.

Embora a deposição de poluentes atue como um mecanismo pelo qual a água pode tornar-se mais limpa, o material recentemente depositado pode voltar a coluna d'água desde que os processos de desorção e adsorção estabeleçam um equilíbrio (BAIRD, 1997) e/ou alterações físico-químicas ocorram nos estratos sedimentares. Logo, a sondagem geoquímica dos sedimentos juntamente com a aplicação de índices que quantifiquem o impacto e enriquecimento dos poluentes, são fundamentais na avaliação do comportamento dos metais em sistemas aquáticos. Ademais, CHAPMAN et al. (1999) qualificaram sedimentos como locais diferenciados ("hot spots") que, sendo contaminados, podem resultar em sérios problemas ambientais.

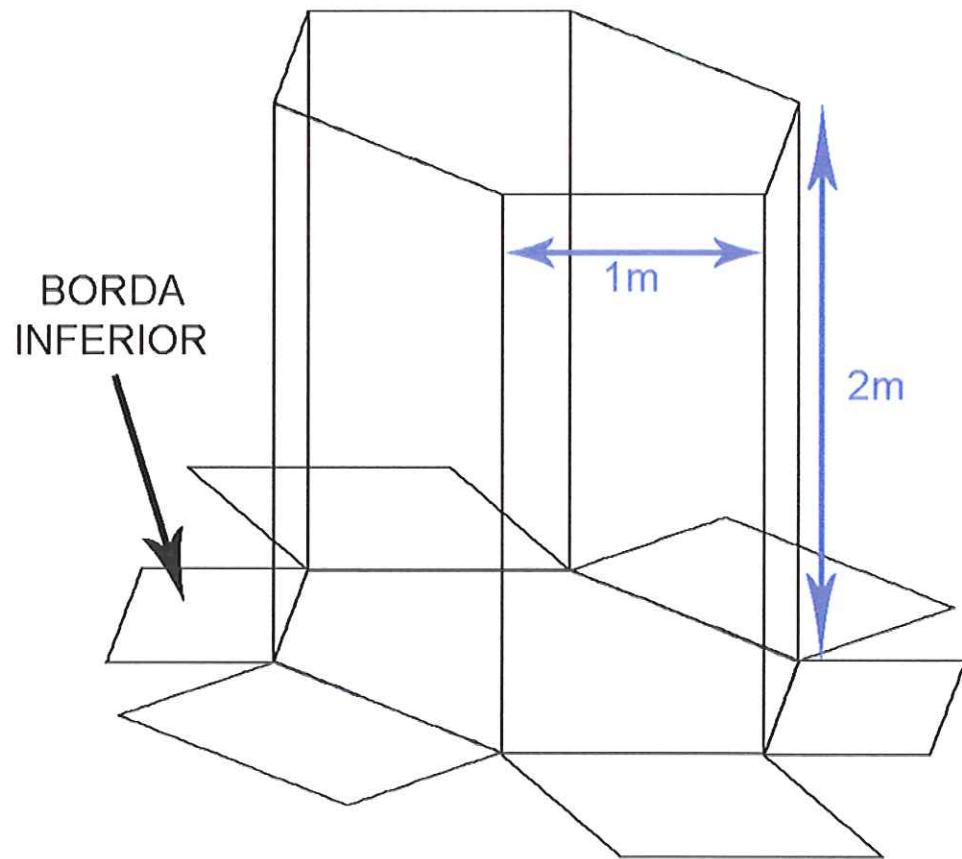
## 4.2– Material e Métodos

### 4.2.1– Desenho Experimental e Instalação dos Mesocosmos

Na represa do Lobo (Broa) foram instalados na margem próxima a barragem (Figura 8), nove mesocosmos, considerando-se três réplicas tanto para o controle, quanto para adição de cobre e de cromo. Os tanques foram confeccionados com PVC plástico de 30 mm de espessura, na forma de um hexágono, tendo 2 m de altura e 1 m de diâmetro (Figura 9). Em suas arestas, foram construídas bolsas para abrigar canos de PVC destinados a receber estacas de fixação. Os tanques possuíam fundo aberto e saias que se projetavam a partir da estrutura principal. Em cima destas saias foram colocados monoblocos de concreto de 12 Kg para ajudar na estabilização. As Figuras 10a a 11b ilustram as etapas da instalação dos tanques.



**Figura 8** – Representação esquemática da distribuição dos mesocosmos à margem direita, próxima a barragem do reservatório do Lobo (Broa) (Modificada de GUSMÃO, 2004 em preparação).



**Figura 9** – Forma e medidas dos mesocosmos (GUSMÃO, 2004, em preparação.)



A



B

**Figuras 10** – Montagem final (A) e instalação dos mesocosmos (B) no reservatório do Lobo (Broa).



A



B

**Figuras 11** – Instalação dos mesocosmos (A) e fixação das estacas (B).



O volume dos tanques variaram entre 4500 e 5100 litros em função das irregularidades do terreno. Como a represa está enquadrada na classe 2 (CETESB, 1998), segundo o padrão de qualidade das águas (resolução CONAMA nº 20/86), foram aplicados aos tanques soluções de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1 mg/L) e dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 mg/L) a fim de se obter uma concentração final de 0,02 mg/L e 0,5 mg/L respectivamente. No momento das aplicações, as soluções foram fracionadas e adicionadas por toda área do tanque, evitando-se, desta forma, plumas de contaminação.

#### **4.2.2– Procedimentos para Coleta e Análise dos Sedimentos**

O experimento ocorreu no período de 28/03/2002 à 30/04/2002, sendo coletadas amostras nos tempos 0, 10, 20 e 30 dias após a contaminação. As amostras foram coletadas em triplicata através de um testemunhador de gravidade, peneiradas em malha (nylon) de 63  $\mu\text{m}$ , sendo preservadas e congeladas até a análise, em frascos de polietileno, previamente lavados com  $\text{HNO}_3$  10 %.

#### **4.2.3– Metais**

Para a análise de metais, dois procedimentos foram adotados. Uma alíquota foi destinada à extração fraca com HCl 0,1 M, representando a fração potencialmente biodisponível. Outra, foi destinada à digestão total (ácido forte, HF), que libera todos os metais associados ao sedimento. Para se confirmar a acurácia analítica, o material de referência certificado (IAEA – SL1) foi utilizado.

A água intersticial foi obtida através de centrifugação do sedimento (3600x g) em atmosfera inerte para impedir oxidação e evaporação e filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo imediatamente levada ao pH 1 e estocada em frascos plásticos (MUDROCH & MacKNIGHT, 1994).

O instrumento de medida empregado foi o espectrofotômetro de absorção atômica em chama (FAAS), pois concentrações suficientes foram alcançadas e permitiram determinações precisas e acuradas com este equipamento.

#### 4.2.4– Métodos para Análise da Contaminação

##### 4.2.4.1– Abordagem Físico-Química na Avaliação da Toxicidade

Foram aplicados três métodos para avaliar a toxicidade dos sedimentos contendo os metais utilizados, em relação aos tanques controle:

- Índice de Toxicidade Aparente: desenvolvido pelo Washington State Department of Ecology, e aplicado conforme TEIXEIRA & FYFE (1994);
- Razão [  $\sum$  Metais ] / [SVA]: segundo Di TORO (1992); e
- Potencial de Toxicidade da Águas Intersticiais: baseado em GIESY & HOKE (1990).

##### 4.2.4.2– Índices de Enriquecimento ou Fatores de Contaminação por Metais

Foram aplicadas duas técnicas na avaliação do enriquecimento dos sedimentos para os metais cobre e cromo em relação aos tanques controle:

- Fator de Contaminação( proposto por TOMLINSON, 1980)

Este índice computa o incremento dos metais em relação a uma área de referência (background), a qual foi representada no presente estudo pelos mesocosmos controle.

O FC é um índice de simples aplicação e consiste no quociente entre a concentração do metal no sedimento sob análise e sua concentração na região de referência, ou seja:

$$FC = C_m / C_o , \text{ onde}$$

$C_m$  → concentração do metal na área estudo

$C_o$  → concentração do metal na área referência

- Índice de Geoacumulação (proposto por MÜLLER, 1979)

Este índice também quantifica a poluição por metais nos sedimentos aquáticos. A equação para o cálculo é a seguinte:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 [C_n / (1,5 \times B_n)], \text{ onde}$$

$C_n$  é a concentração medida do elemento  $n$  na fração sedimentar ( $< 63 \mu\text{m}$  neste estudo).

$B_n$  é o valor de referência geoquímico do elemento no folhelho padrão ( neste estudo também utilizou-se os tanques controle como áreas padrão).

1,5 é o múltiplo utilizado para minimizar variações em razão de diferenças litológicas.

O  $I_{geo}$  é expresso em sete categorias ou classes de poluição:

$I_{geo}$ Classes	0	1	2	3	4	5	6
	1	$1,5 \times 2$	$1,5 \times 2^2$	$1,5 \times 2^3$	$1,5 \times 2^4$	$1,5 \times 2^5$	$1,5 \times 2^6$
	1	3	6	12	24	48	96
Acumulação	$<0$	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	$>5$

Começando com o nível de referência ( $I_{geo}$  classe 0), e aumentando em cada  $I_{geo}$  classe, a maior classe irá refletir um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes sobre os valores padrão (LIU *et al.*, 1995).

#### 4.2.5– Parâmetros Biogeoquímicos

A granulometria foi avaliada de acordo com o método de peneiramento e pipetagem descrito em SUGUIO (1973), sendo as frações classificadas em cascalho, areia, silte e argila.

O teor de matéria orgânica foi determinado utilizando-se o método empregado por TRINDADE (1980). Este método, denominado perda de massa por ignição, consiste em secar uma alíquota de sedimento em estufa, pesá-la e depois levá-la à mufla mantida a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 6 horas. O resultado, expresso em porcentagem, é dado pela diferença de peso após a ignição.

As determinações do potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), condutividade e oxigênio dissolvido (OD), foram realizados em laboratório através do uso de sensores e eletrodos específicos.

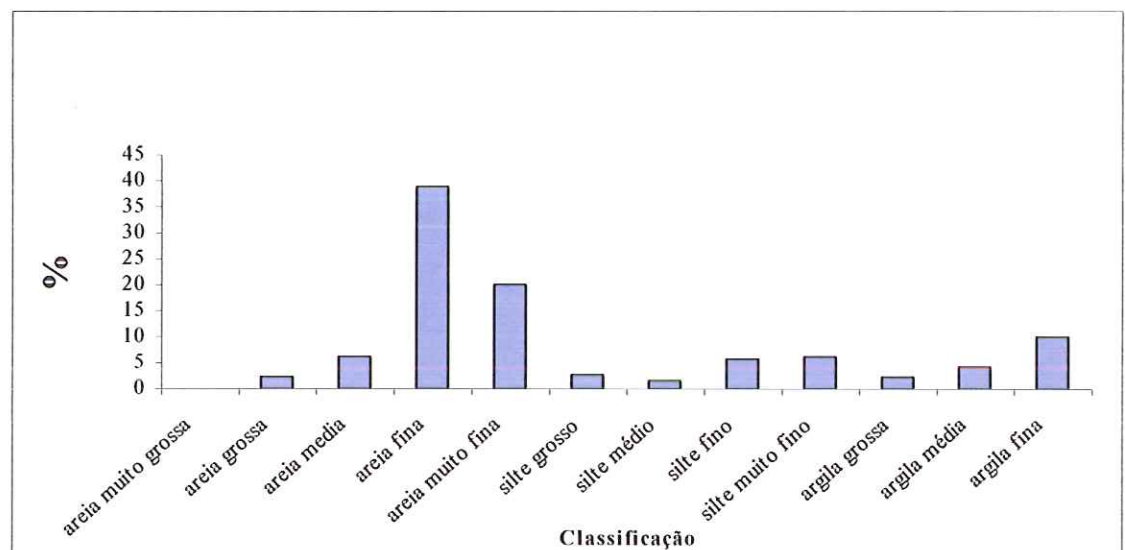
Os nutrientes totais (C, N, P) foram determinados através de métodos específicos. Para o nitrogênio foi usado o método de Kjeldahl, conforme os procedimentos descritos em MUDROCH *et al.* (1997). A determinação do fósforo total (inorgânico e orgânico) foi executada por combustão a 550 °C por 2 horas, seguida de digestão em HCl 1N e leitura colorimétrica (MUDROCH, *et al., op. cit.*). As concentrações de carbono orgânico total no sedimento foram obtidas através de um analisador elementar (detector infravermelho) da marca PERKIN-ELMER, cuja análise foi realizada nos laboratórios do Instituto Internacional de Ecologia. Os sulfetos voláteis por acidificação (SVA) foram determinados com base na metodologia desenvolvida no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal de São Carlos, de acordo com os procedimentos adotados por SILVÉRIO (1999), seguindo-se o método desenvolvido por HERBERT *et al.* (1993).

## 4.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 – Granulometria

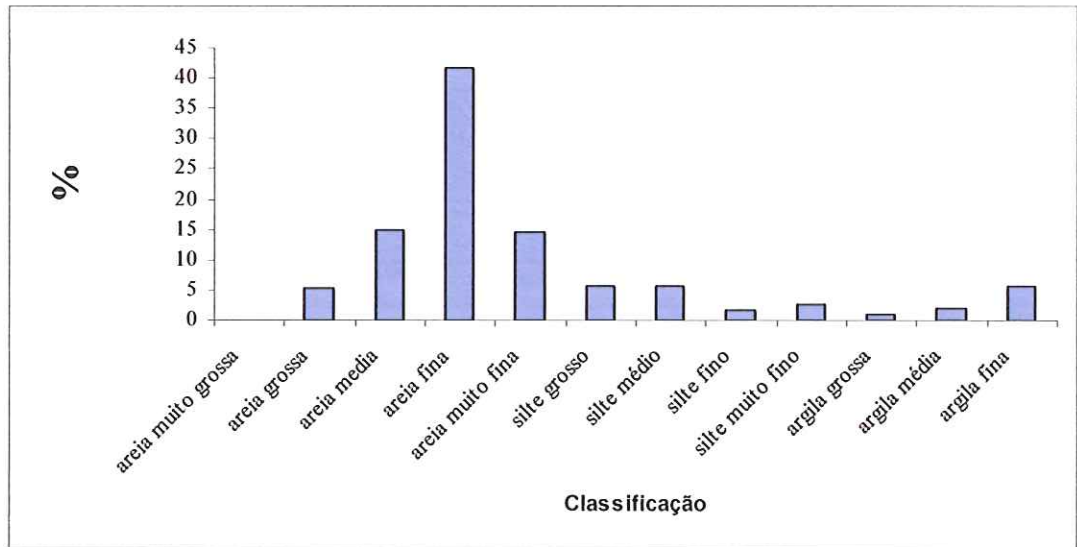
Na busca da compreensão das interações dos metais no ambiente geoquímico sedimentar, é prudente começar as investigações com a chamada determinação da composição física dos sedimentos. Portanto os estudos se iniciaram através do fracionamento dos sedimentos coletados nos mesocosmos<sup>1</sup>.

As Figuras de 12 a 14 representam a distribuição da granulometria encontrada para os tanques controle, tanques com adição de cobre e tanques com adição de cromo respectivamente.

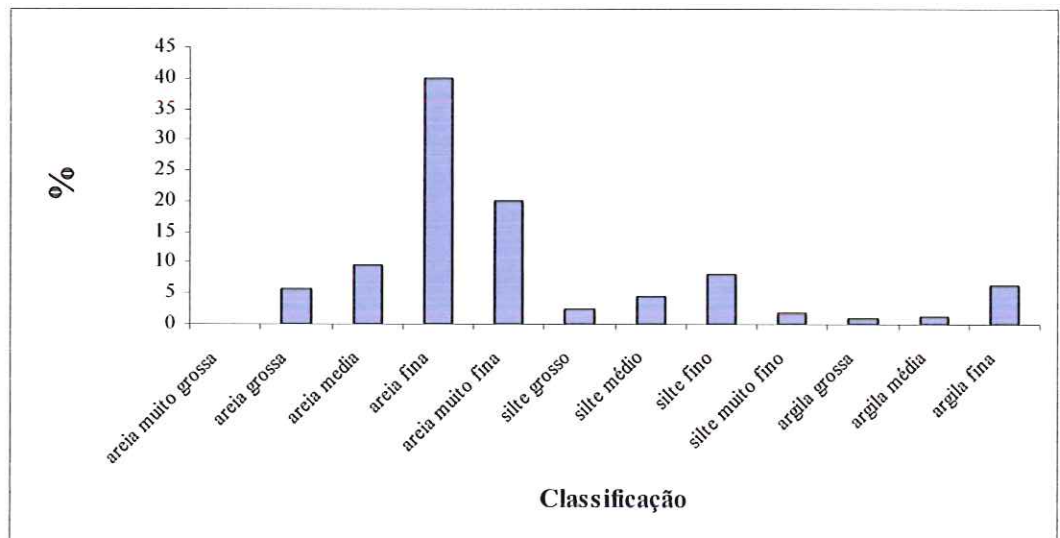


**Figura 12** – Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos controle, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.

<sup>1</sup> As palavras mesocosmos e tanques foram usadas como sinônimos para permitir uma melhor fluência do texto.



**Figura 13** – Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos com adição de cobre, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.



**Figura 14** – Composição granulométrica dos sedimentos coletados nos mesocosmos com adição de cromo, expressa como porcentagem média dos três mesocosmos.

Como pode ser observado, todos os mesocosmos apresentaram um perfil bastante semelhante em relação aos tamanhos de grãos (Anexo 7). Das frações dominantes encontradas (Tabela 4), estes sedimentos foram classificados fisicamente como fino areno silto-argilosos, pois estas frações correspondem ao maior percentual. Porém, para aplicar um critério padronizado de acordo com o diagrama triangular de classificação textural do solo (ACIESP, 1997), os sedimentos recebem o nome de fino arenoso barrento.

**Tabela 4** – Principais frações granulométricas dos sedimentos coletados nos mesocosmos, localizados no reservatório do Lobo.

% Granulométrica	Mesocosmos Controle	Mesocosmos Cobre	Mesocosmos Cromo
Areia fina + Areia muito fina	59	56	60
Silte + Argila	32	24	25
$\Sigma$	91	80	85

Como os tanques foram instalados na região litorânea do reservatório, é natural a dominância arenosa (no caso areia fina/muito fina) em função da entrada de material proveniente das margens. A percentagem de finos, apesar de não ser a principal, foi também considerável (média de 28%). Sua importância no comportamento dos metais já foi amplamente comprovada desde o clássico estudo de SALOMONS & FÖRSTNER (1984), em que os autores se referem aos efeitos do tamanho das partículas. Um grão menor possui uma área superficial por volume muito maior que grãos grosseiros, e por conseguinte uma capacidade adsorviva para metais bem maior. As partículas menores também podem ser adsorvidas por ferro e manganês, proporcionando regiões de trocas iônicas que atraem fortemente os elementos metálicos (FAO, 1996).

Em excelente trabalho executado por SINGH *et al.* (1999), os autores encontraram maiores concentrações de metais em partículas grosseiras do que em finas, porém tal fato estava relacionado a condições especiais do meio.

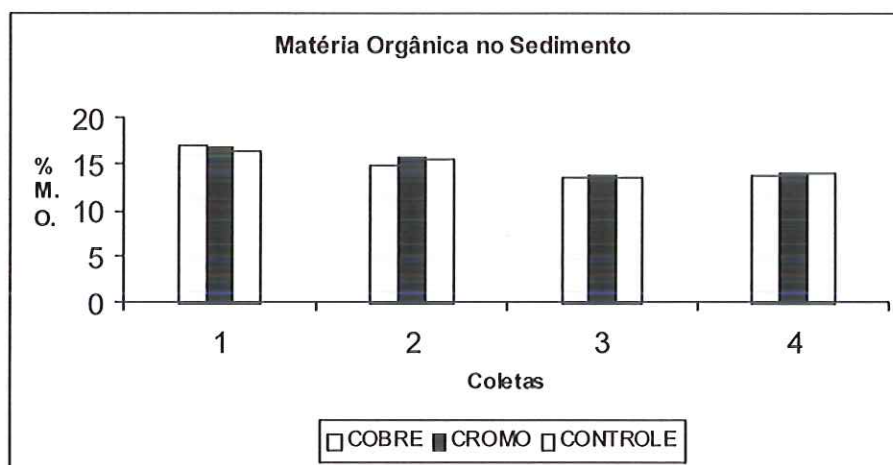
Este exemplo serve de alerta quanto a generalizações em estudos envolvendo ambientes complexos como são os sedimentos.

Portanto, em razão das semelhanças granulométricas encontradas, pode-se afirmar que os sedimentos dos nove mesocosmos estudados apresentaram capacidades similares de agregarem metais presentes ou adicionados ao ambiente. Além disso, ROSENBERG *et al.* (1997) argumenta que a composição granulométrica é um dos fatores que influenciam a estrutura das comunidades de invertebrados bentônicos. Logo os sedimentos dos mesocosmos também oferecem condições iguais, ao menos texturais, à comunidade bentônica.

#### 4.3.2– Matéria Orgânica

Os valores de matéria orgânica encontrados nos sedimentos foram em média de 15% para todos os tanques, com uma pequena variação percentual entre as amostragens. Os resultados das variações em porcentagem de matéria orgânica para os mesocosmos durante as quatro coletas podem ser verificados na Figura 15.

Sabe-se que a matéria orgânica afeta a mobilidade dos contaminantes principalmente por sua alta capacidade de sorção, podendo também afetar as propriedades mecânicas dos sedimentos, aumentando, p.ex., a coesão entre os grãos e interferindo na resuspensão das partículas. Além disso, sua decomposição provoca mudanças nas concentrações de oxigênio e no potencial redox, influenciando diretamente a disponibilidade de metais para a coluna d'água (SHUMAN, 1988).



**Figura 15** – Matéria orgânica no sedimento dos mesocosmos durante o período estudado (valores expressos como porcentagem média dos três mesocosmos).



Em estudos anteriores desenvolvidos por TRINDADE (1980) e DORNFELD *et al.* (2002), com os sedimentos deste mesmo reservatório, os valores de matéria orgânica determinados em diversas estações de coleta se aproximaram das médias encontradas no presente estudo.

De acordo com ESTEVES (1998), os sedimentos com concentração de matéria orgânica acima de 10 % são chamados de sedimentos orgânicos, fato sempre observado para os sedimentos dos mesocosmos durante o presente estudo, cujos valores mínimos e máximos foram de 13,5 % (mesocosmo controle na coleta 3) e 16,9 % (mesocosmo cobre na coleta 1), respectivamente. O elevado teor de matéria orgânica indica que o ambiente possui uma taxa de sedimentação considerável, em função de características como baixa turbulência, maior tempo de residência e fluxo de água tridimensional.

Os sedimentos coletados nos mesocosmos apresentaram coloração bastante escura, o que, segundo MITSCH & GOSELINK (1993), é forte indicativo de decomposição de matéria orgânica, a qual leva a situações de acentuada anoxia. As medidas de oxigênio efetuadas nestes sedimentos, das quais apenas os valores obtidos na primeira coleta não foram nulos, porém ainda muito baixos, com médias de 1,20 mg / L, 1,16 mg / L e 1,10 mg / L para os mesocosmos controle com adição de cobre e cromo, respectivamente, associadas a determinação de sulfetos (item 4.3.4) confirmaram o exposto.

#### **4.3.3 – Nutrientes Totais (C, N, P)**

Carbono, nitrogênio e fósforo são os mais significativos macronutrientes estudados nos ecossistemas aquáticos, sendo componentes essenciais dos organismos (KEETON, 1980). Em sedimentos, os estudos envolvendo nutrientes são principalmente executados para avaliação de efeitos em razão do aumento de suas concentrações por diferentes fontes (AGEMIAN, 1997). Os estudos considerando nutrientes também são importantes devido ao fato de que vários elementos traço (Cu, Ni, Zn, Se) se comportarem geoquímicamente de maneira semelhante a eles (FURNAS, 1984).

No presente estudo, visou-se verificar um possível aumento das concentrações de nutrientes nos sedimentos, oriundos da introdução dos metais nos tanques com efeitos deletérios sobre as espécies aquáticas. A

matéria orgânica produzida pelo fitoplâncton em áreas rasas sedimenta e é decomposta por processos aeróbios e anaeróbios, durante os quais diferentes compostos de carbono, nitrogênio e fósforo são produzidos (ANDERSON & JENSEN, 1992).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das concentrações percentuais de C, N, P, e a razão C/N encontradas nos mesocosmos. Esta razão foi calculada para os mesocosmos pois pode fornecer importantes indicações sobre a origem da matéria orgânica no sedimento (ESTEVES & CAMARGO, 1982).

**Tabela 5** – Concentrações (%) de nutrientes e relação C/N nos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + cobre) e cromo (M + cromo), nas quatro etapas de coleta.

Mesocosmos e Coletas	Carbono	Nitrogênio	Fósforo	C/N
M Controle (C 1)	2,61	0,12	0,44	21,75
M + Cobre (C1)	2,49	0,13	0,44	19,15
M + Cromo (C1)	3,98	0,10	0,37	39,80
M Controle (C2)	3,34	0,12	0,47	27,83
M + Cobre (C2)	2,89	0,14	0,30	20,64
M + Cromo (C2)	3,60	0,13	0,34	27,69
M Controle (C3)	2,09	0,14	0,59	14,93
M + Cobre (C3)	3,43	0,12	0,50	28,58
M + Cromo (C3)	2,91	0,10	0,63	29,10
M Controle (C4)	2,85	0,13	0,65	21,92
M + Cobre (C4)	3,71	0,13	0,59	28,54
M + Cromo (C4)	2,79	0,13	0,62	21,46

Analisando-se a razão C/N verificou-se, a princípio, uma certa incoerência nos resultados, pois segundo GUILIZZONI *et al.* (1982), uma razão superior a 10 indica que os componentes orgânicos possuem origem alóctone e não autóctone, como seria de se esperar para os tanques. Porém, STEVENSON (1982) argumenta que elevadas razões C/N obtidas para sedimentos anóxicos (situação nos tanques), caracterizam alto grau de decomposição da matéria orgânica devido a processos de humificação. Tal

consideração parece se adequar ao ambiente de fundo dos tanques, a qual poderá ser melhor avaliada em futuros experimentos, em estudos envolvendo substâncias húmicas.

Quanto aos valores obtidos para o fósforo, estes foram relativamente próximos entre si durante os experimentos. Considerando-se a abundância natural dos nutrientes, o fósforo existe em menor quantidade, sendo um nutriente limitante dentro dos ciclos ecológicos. Seu aumento pode acelerar os ciclos e contribuir para a eutrofização e conseqüente deterioração dos ambientes.

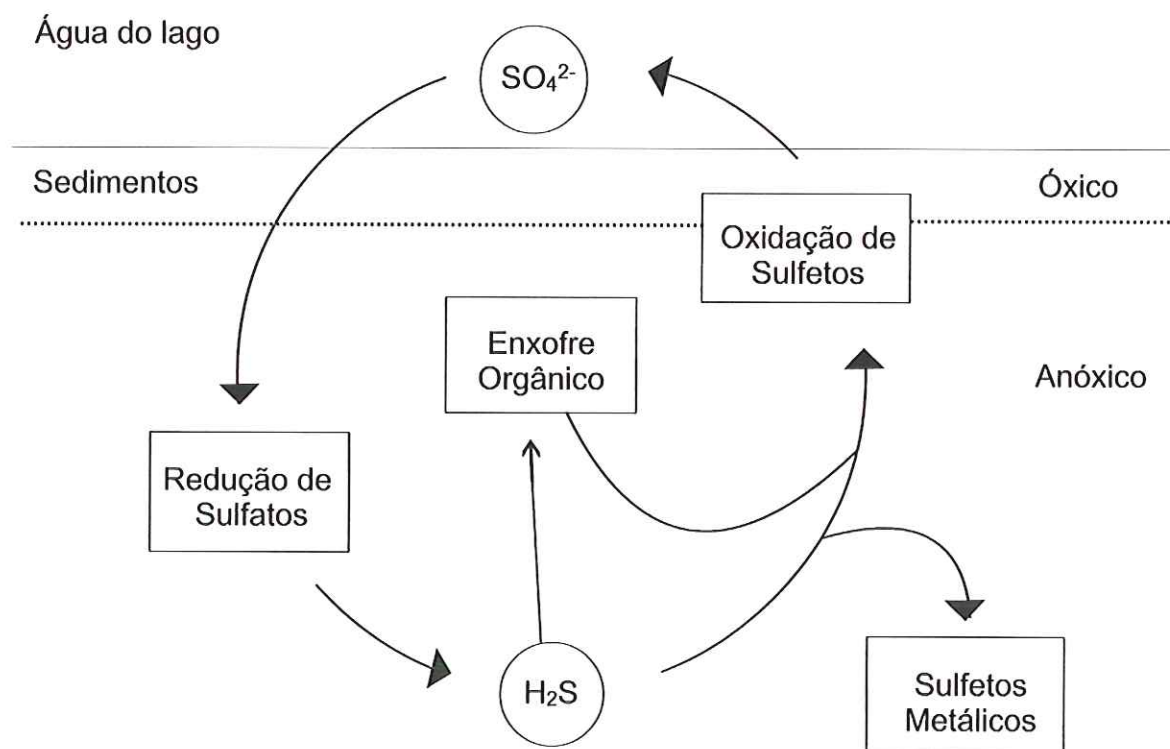
A relativa constância e baixas concentrações deste nutriente nos tanques, pode ter sido, novamente, reflexo do estado anóxico dos sedimentos de todos os tanques. Tais condições nos sedimentos superficiais implicam na liberação de grandes quantidades deste nutriente para o hipolímnio, podendo acelerar processos de eutrofização (MEYER *et al.*, 1990; SUNDBY, 1994). Neste contexto, uma avaliação da comunidade fitoplanctônica presente nos tanques poderá corroborar esta hipótese.

De maneira geral, os tanques se apresentaram homogêneos em relação aos nutrientes, tanto entre as réplicas como entre os períodos de coletas, evidenciando-se que os experimentos não afetaram o comportamento destes parâmetros.

#### **4.3.4 – Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA)**

ANDERSON & WILSON (2000) definem sulfetos voláteis por acidificação como um reservatório de sulfetos na fase sólida que podem estar presentes nos sedimentos e que são liberados sob tratamento com ácido hidrocloreídrico.

A Figura 16 é uma adaptação de HOLMER & STORKHOLM (2001) e demonstra a formação de sulfetos metálicos em ambientes sedimentares de características iguais aos mesocosmos. Este é um processo que ocorre naturalmente dentro do ciclo do enxofre, sendo fortemente vinculado ao estado redox, ou potencial de oxi-redução (Eh) dos sedimentos. A presença de SVA em sedimentos contaminados com metais pesados é de grande significância na redução ou eliminação da toxicidade destes elementos, pois controla sua biodisponibilidade.



**Figura 16** – Representação do ciclo do enxofre em sedimentos (Adaptado de HOLMER & STORKHOLM, 2001).

Na Tabela 6 estão sumarizados os resultados encontrados para as concentrações de SVA e o Eh nos sedimentos dos mesocosmos.

**Tabela 6** – Concentrações de SVA e valores de Eh obtidos nos sedimentos dos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + Cobre) e cromo (M + Cromo), nas quatro etapas de coleta.

Mesocosmos e Coletas	SVA (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Eh (mV)
M Controle (C 1)	168	-145
M + Cobre (C1)	136	-145
M + Cromo (C1)	236	-133
M Controle (C2)	100	-152
M + Cobre (C2)	80	-151
M + Cromo (C2)	96	-149
M Controle (C3)	48	-192
M + Cobre (C3)	44	-177
M + Cromo (C3)	48	-183
M Controle (C4)	68	-192
M + Cobre (C4)	48	-189
M + Cromo (C4)	64	-177

De acordo com as classes de potencial redox adotadas pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana - USEPA (BOULDING, 1994), o sedimento de todos os tanques apresentou um marcante estado de anoxia, mantendo-se abaixo de -100 mV.

Através da aplicação da equação de correlação de Pearson (Anexo 1), foi encontrada uma correlação significativa ( $r = 0,83$ ) entre estes parâmetros, indicando que a redução do sulfato pode ter sido o processo redox dominante nos sedimentos dos mesocosmos.

A importância dos sulfetos no controle de espécies metálicas é fato. Tarefa árdua, entretanto, é a avaliação destes processos, pois requer considerável conhecimento de geoquímica e microbiologia aplicada.

Dentro do escopo mencionado, alguns pontos devem ser descritos. Partindo das reações que regulam a oxidação da matéria orgânica, quando a concentração de oxigênio se encontra em níveis inferiores à demanda bioquímica os microorganismos utilizam seqüencialmente íons nitrato,

hidróxidos de manganês, hidróxidos de ferro, íons sulfato e dióxido de carbono como receptores de elétrons para obtenção de energia.

Nesta seqüência, a redução biológica não assimiladora do sulfato é responsável pela formação dos sulfetos metálicos (GARCIA Jr., 1997). As bactérias redutoras responsáveis por desencadear as reações que originam os sulfetos são principalmente as *Desulfovibrio sp* e *Desulfotomaculum sp*, as quais utilizam os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e liberam para o meio sulfetos de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Os sulfetos de hidrogênio liberados podem reagir com metais que se encontrem no meio e então originar os sulfetos metálicos. A reação que origina os sulfetos pode ser representada pela formação da pirita (ZEHNDER & ZINDER, 1980):  $2\text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}$ .

Como as concentrações de ferro encontradas nos sedimentos dos mesocosmos foram bastante elevadas (vide Figura 19), os sulfetos provavelmente se encontravam formando monossulfetos de ferro. Porém, se outros metais com menores produtos de solubilidade adentrassem ao sistema, estes metais poderiam substituir o ferro e precipitarem como sulfetos (Di TORO *et al.*, 1990; MEYER *et al.*, 1994).

A equação de substituição é representada por:  $\text{Me}^{2+} + \text{FeS(s)} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{MeS(s)}$ . Entre os demais íons metálicos, esta substituição também ocorre de acordo com os produtos de solubilidade. A substituição apresentada por CHRISTENSEN (1998), é de particular interesse no presente estudo, onde  $\text{Cu}^{2+}$  substitui um sulfeto de zinco ( $\text{Cu}^{2+} + \text{ZnS} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{CuS}$ ) e portanto deixa de estar disponível. Segundo o estudo de Di Toro (*op cit.*), o cobre é um dos metais com menores produtos de solubilidade para formação de sulfetos metálicos. Isto implica que o cobre pode ser rapidamente precipitado e retirado da águas intersticiais em condições sulfídrico anóxicas.

#### 4.3.5 – Metais

Quando um elemento químico metálico adentra em um corpo hídrico, este não se mantém estático. Ele é transportado, modificado e disperso em função das condições vigentes no meio. Este processo acarreta uma separação, um fracionamento do elemento (partição) entre os componentes do sistema. Logo, a princípio, o efeito potencial deste elemento pode ser “diluído”,

porém possivelmente manifestar-se-a mais adiante em razão da saturação de acumulação e/ou transferências entre os compartimentos.

No cenário biogeoquímico dos sedimentos é importante quantificar as espécies metálicas na forma total, potencialmente biodisponível e também na água intersticial para se alcançar uma melhor avaliação da distribuição destes elementos (MOZETO, 2001).

#### 4.3.5.1 – Metais Totais e Potencialmente Biodisponíveis

Como o “alvo” principal do experimento era avaliar o comportamento dos metais cobre e cromo adicionados, foram realizadas análises com um sedimento de referência padrão certificado (IAEA - SL1), oriundo de lagos canadenses, para assegurar a qualidade do método analítico empregado. Para ambos os metais, a técnica de análise mostrou-se adequada com os valores de recuperação encontrados listados na Tabela 7.

**Tabela 7**– Valores e porcentagens de recuperação de sedimento certificado (IAEA- SL1).

Metais	Sedimento Padrão Certificado (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Sedimento Padrão Analisado (mg.Kg <sup>-1</sup> )	% de Recuperação
Cobre	29,4 (± 5,6)	30,70	100
Cromo	104 (± 9,0)	115,9	103

Nas Figuras 17 a 24 são apresentados os valores médios dos metais totais e potencialmente biodisponíveis obtidos para as quatro etapas de coletas nos mesocosmos.

Em relação aos metais totais nos sedimentos superficiais, as concentrações elevadas de ferro e manganês já eram esperadas em função da abundância destes elementos em solos e rochas que são lixiviadas e transportadas para dentro do corpo hídrico. Os metais cobre e cromo, “alvos” do estudo, mostraram um sensível acréscimo a partir da terceira coleta em

relação aos tanques controles, podendo caracterizar uma migração da fase dissolvida adicionada para os sedimentos Tabela 8.

**Tabela 8** – Valores médios ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) para os metais totais cobre e cromo obtidos nos sedimentos dos mesocosmos controle (M Controle), com adição de cobre (M + Cobre) e cromo (M + Cromo), nas quatro etapas de coleta.

<b>Coletas</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
M Controle (Cu)	58,66	63,46	34,96	27,20
M + Cobre	56,96	42,90	55,33	54,53
M Controle (Cr)	30,13	37,23	12,30	20,10
M + Cromo	24,93	34,96	25,66	39,43

A Tabela 9 apresenta uma comparação dos valores de cobre e cromo determinados nos sedimentos dos mesocosmos controle com sedimentos de referência considerados não impactados.

Deve-se ressaltar também que o ataque ácido a que foram sujeitos os sedimentos (HF) é bem mais forte do que os empregados nas décadas de 60 e 70 quando foram estipulados estes padrões de referência. Conforme enfatizam TAYLOR & DAVISON (1995), um dos grandes problemas em estudos com elementos traço é a grande variabilidade de métodos utilizados.

Comparando-se os valores dos metais totais obtidos com os estipulados mais recentemente por agências reguladoras do Canadá, Holanda e Alemanha (Anexo 2) para a proteção da vida aquática, todos os valores encontrados apresentaram-se em concentrações aceitáveis.



**TABELA 9** – Valores determinados para os metais totais (Cu e Cr) nos mesocosmos, e valores de referência para sedimentos não impactados

<b>Metais (mg.Kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>
Mesocosmos Controle*	63,5	37,2
Folhelho Médio TUREKIAN (1961)	45	90
Valores Pré-Industriais BOWEN (1966)	50	90
Média para Sedimentos de Águas Rasas WEDEPHOL (1969-1978)	56	60

\*Máximo valor encontrado entre as amostras das quatro coletas.

Em relação aos metais potencialmente biodisponíveis, os dados gerados para o cobre não apresentaram variações significativas ao longo do período amostrado, sugerindo que não houve modificação desta fração após a adição do metal. Já o cromo, apresentou grandes oscilações, sendo detectado na primeira e terceira coletas ( inicialmente e após 20 dias, respectivamente) e ficando abaixo do limite de detecção na segunda e quarta coletas (após 10 e 30 dias, respectivamente), apresentando comportamento inverso entre os tanques contaminados e os tanques controles.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados referentes às concentrações de metais potencialmente biodisponíveis encontrados nos mesocosmos e apresenta uma comparação com um estudo prévio realizado na área em que o experimento foi executado

**Tabela 10** – Valores máximos dos metais biodisponíveis nos sedimentos dos mesocosmos e encontrados previamente na área de instalação dos experimentos na represa do Broa, ambos expressos em  $\text{mg.Kg}^{-1}$ .

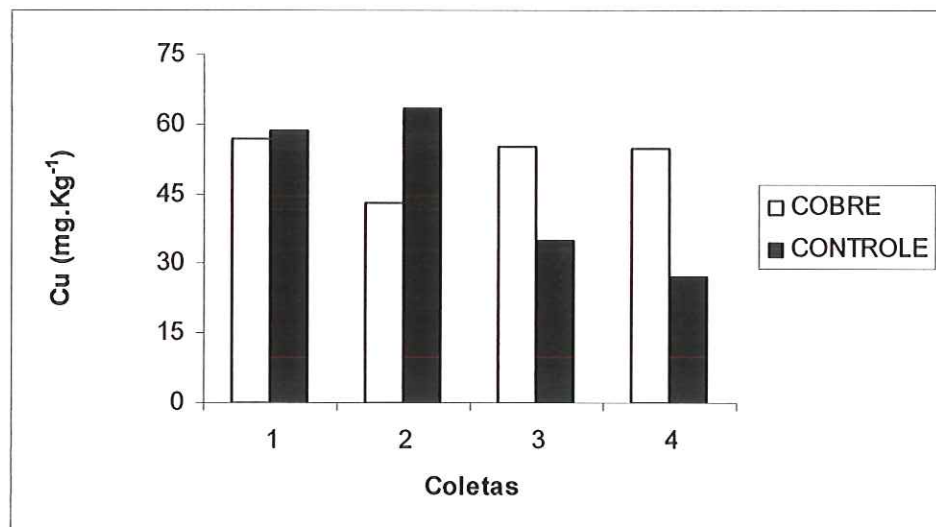
<b>Metais (<math>\text{mg.Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
M Controle	14,56	1,50	24,03	6,76
M + Cobre	12,80	1,30	29,43	6,83
M + Cromo	11,70	1,30	28,13	7,06
Sedimento- Barragem (DORNFELD <i>et al.</i> , 2002)	10,20	1,25	60,72	0,54

Analisando-se os dados tabelados acima, evidencia-se que as máximas concentrações obtidas para os metais cobre e cromo adicionados não se distanciaram dos valores encontrados nos tanques controle e no ambiente, confirmando a não incorporação destes metais à fração potencialmente disponível.

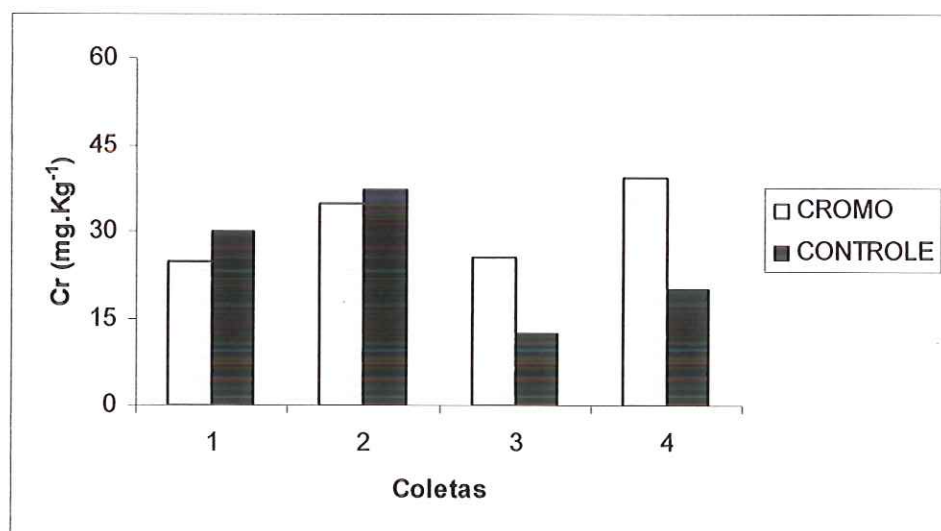
Com relação aos dois outros metais analisados, chumbo e zinco, estes se encontraram em concentrações consideráveis nos sedimentos dos mesocosmos. O chumbo, embora tenha se apresentado em concentrações menores às determinadas anteriormente (DORNFELD, *et al.*, *op. cit.*), esteve na mesma ordem de grandeza.

A maior discrepância verificada ocorreu em relação ao zinco, onde as concentrações encontradas nos tanques excedeu em uma ordem de grandeza os valores determinados no estudo anterior. Vale aqui reforçar a ação dos SVA, discutida anteriormente, onde o cobre pode ter se complexado, tornando-se indisponível, e liberando o zinco que, por conseguinte, pode ter aumentado sua concentração na forma disponível. Tal fato poderia explicar a maior concentração de zinco nos mesocosmos contaminados com cobre, porém,

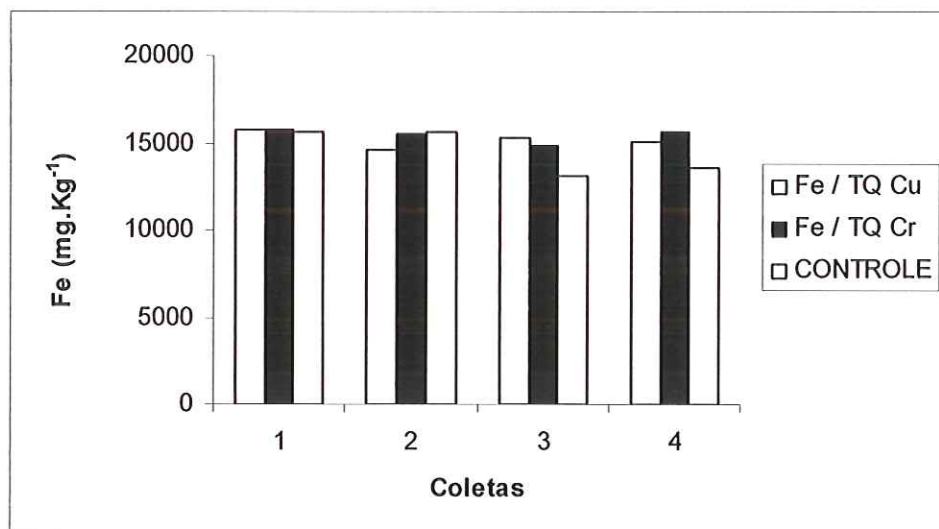
como correu em todos os mesocosmos, impossibilitou a discussão nestes termos.



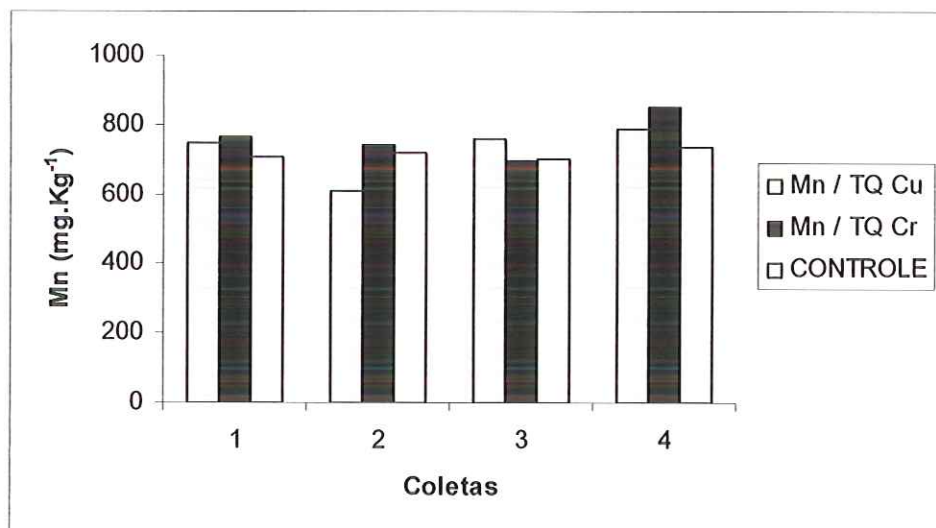
**Figura 17** – Variação média da concentração total de cobre nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



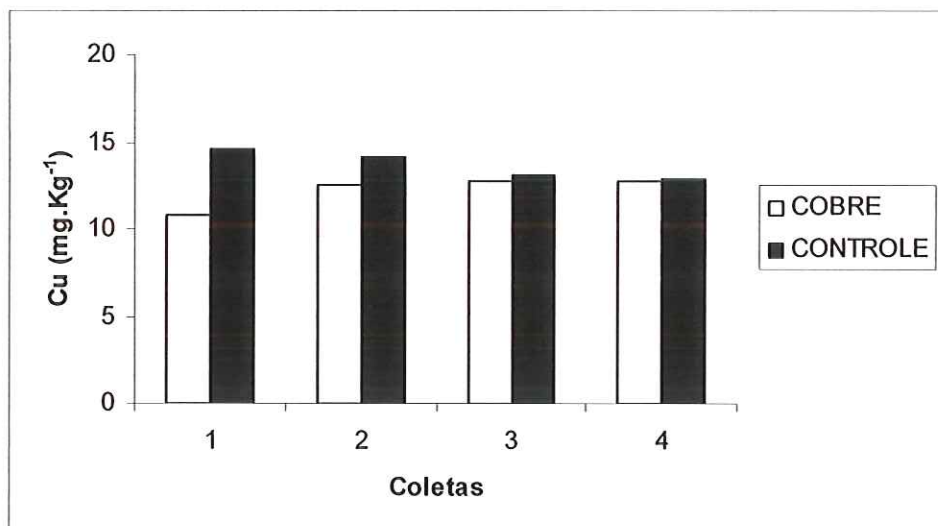
**Figura 18** – Variação média da concentração total de cromo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



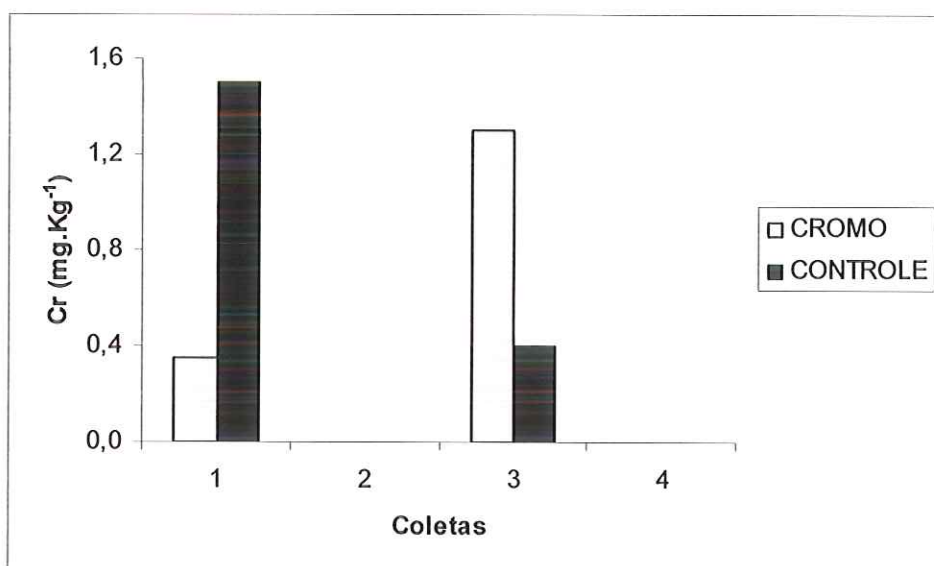
**Figura 19** – Variação média da concentração total de ferro nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



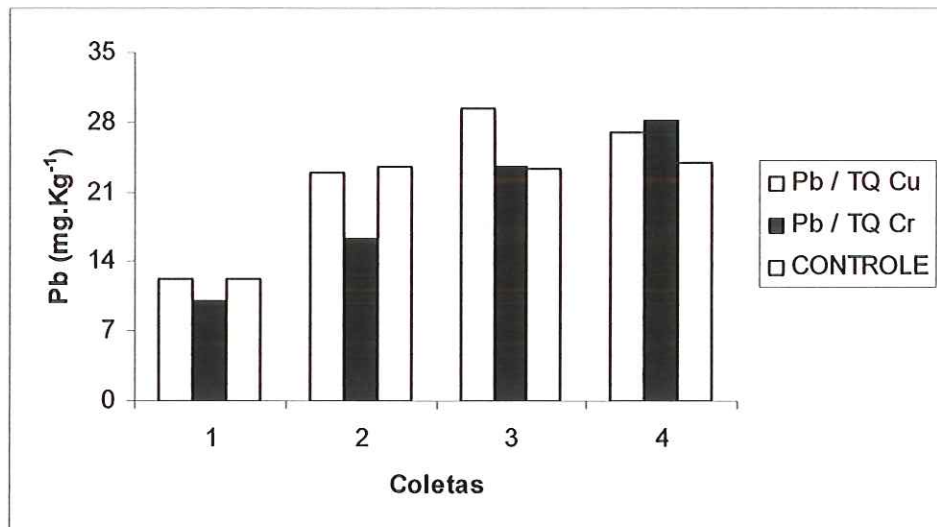
**Figura 20** – Variação média da concentração total de manganês nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



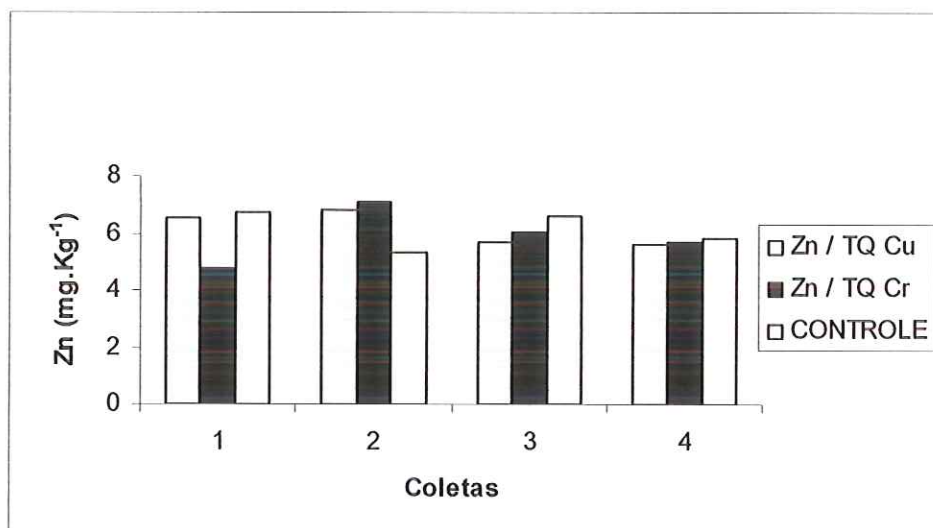
**Figura 21** – Variação média da concentração biodisponível de cobre nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 22** – Variação média da concentração biodisponível de cromo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com o metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 23** – Variação média da concentração biodisponível de chumbo nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 24** – Variação média da concentração biodisponível de zinco nos sedimentos dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.

#### 4.3.5.2 – Metais nas Águas Intersticiais

A fração ou fase denominada água intersticial é de grande importância dentro da investigação em sedimentos. Ela representa a fase que contém os metais solúveis dentro do “pacote” sedimentar, sendo assim fundamental nas trocas (fluxos) com as frações particuladas e com a coluna d’água. Expressa também os metais que estão diretamente biodisponíveis para os organismos através do modo alimentar de filtração e/ou através da absorção por contato, ambos levando a efeitos diretos ou bioacumulativos.

Segundo DA SILVA & SILVA (1999), para se buscar uma melhor interpretação dos dados obtidos nas determinações das concentrações dos metais nas águas intersticiais, é importante caracterizar os sedimentos quanto ao teor de água, potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica. A Tabela 11 mostra os valores obtidos para as variáveis durante as quatro coletas realizadas.

**Tabela 11** – Valores do teor de água (TA), pH e condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) para os mesocosmos ao longo das quatro coletas.

	Coleta 1			Coleta 2			Coleta 3			Coleta 4		
	TA(%)	pH	Cond	TA(%)	pH	Cond	TA(%)	pH	Cond	TA(%)	pH	Cond
M Controle	34,07	6,06	0,00	27,46	6,20	0,02	33,04	6,08	0,01	35,09	6,53	46,82
M + Cobre	29,20	6,45	0,02	31,94	6,32	0,01	29,91	6,35	0,03	27,53	6,79	25,97
M + Cromo	29,71	6,10	0,02	30,11	6,61	0,05	29,06	6,13	0,03	30,64	6,73	32,93

Quanto às medidas do teor de água (TA), as quais podem demonstrar a capacidade do sedimento para reter materiais orgânicos e inorgânicos (DA SILVA & SILVA, *op. cit.*), os resultados mostraram que os sedimentos de todos os tanques possuem uma porosidade relativamente alta, pois os valores encontrados ficaram entre 27,46% e 35,04% do volume das amostras.

Conforme apontado por CAMPBELL *et al.* (1988), a concentração de íons hidrogênio afeta a solubilidade e a especiação dos metais e,

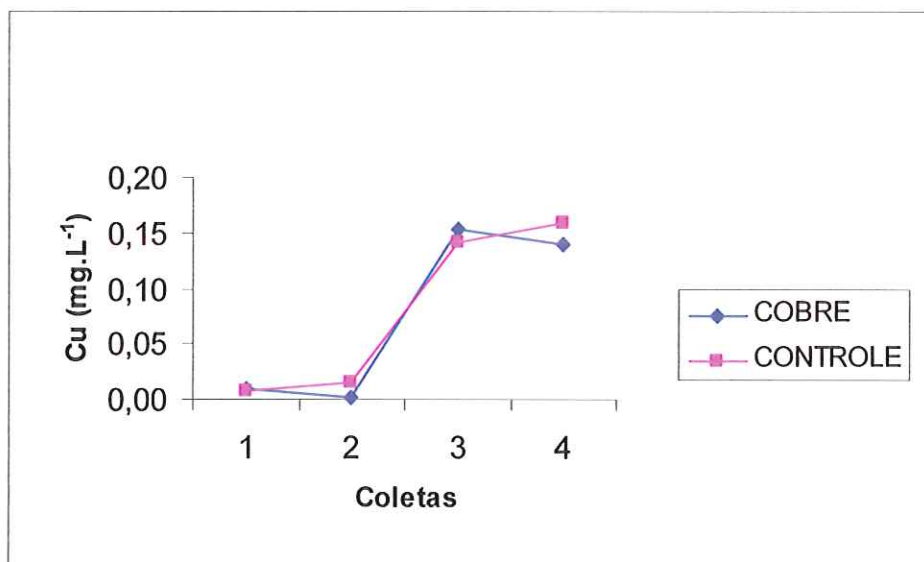
conseqüentemente, a concentração das espécies biologicamente disponíveis. De acordo com o critério de classificação de solos e sedimentos apresentado pela Soil Survey Staff (1993) (Anexo 3), as medidas efetuadas nas amostras sedimentares indicaram que o ambiente esteve principalmente dentro da classe designada como fracamente ácida (SA), com pH entre 6,1 – 6,5, e na quarta coleta, particularmente, na classe neutra (NA), com valores de pH entre 6,6 – 7,3.

Baixos valores de pH, ou a diminuição deste em um determinado local, pode estar associado à presença de espécies químicas que aumentam a acidez das águas. A ausência de adsorção proporciona logicamente níveis muito mais altos de metais em solução; logo, o grau de adsorção diminui com o pH. Como as medidas efetuadas mostraram exatamente o contrário (pH estável em uma faixa tendendo a neutralidade) e o ambiente foi caracterizado como sulfídrico anóxico, os metais provavelmente acham-se adsorvidos ou complexados a matrizes (sulfetos, matéria orgânica, colóides) e não disponíveis (em quantidades apreciáveis) na forma solúvel.

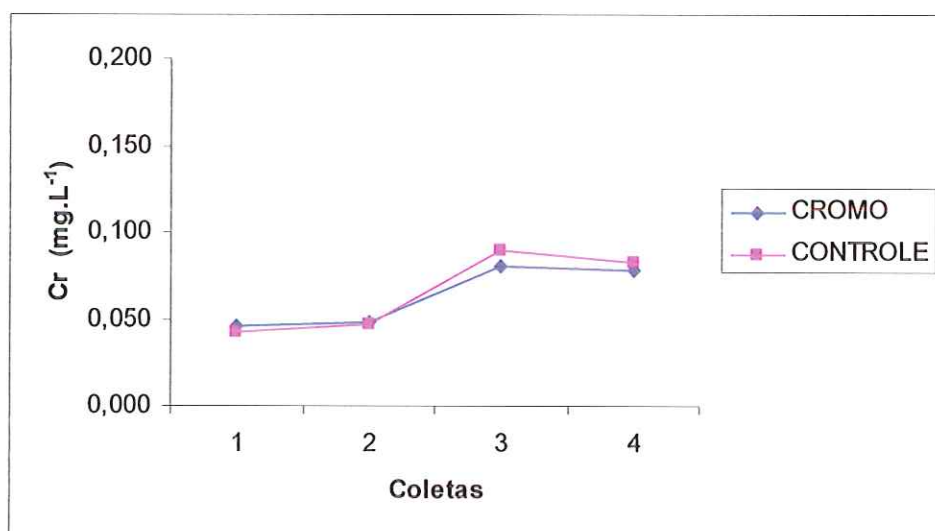
As medidas de condutividade reforçam o exposto, pois de acordo com ESTEVES (1998), elevada condutividade em águas intersticiais indica grande presença de íons em solução (proporção direta). Os valores médios determinados em todos os mesocosmos foram inexpressivos nas primeiras coletas (praticamente nulos), apresentando um aumento relativo na quarta coleta, correspondendo a  $46,82 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,  $25,97 \mu\text{S cm}^{-1}$  e  $32,93 \mu\text{S cm}^{-1}$  para os tanques controle, cobre e cromo, respectivamente. Este aumento, entretanto, deve ser interpretado com cautela, devendo ser denominado somente em relação às medidas das coletas anteriores, já que uma alta condutividade para águas intersticiais é em média cinco vezes maior que as determinadas. Por outro lado, este aumento de condutividade pode estar traduzindo o também aumento (ainda que pequeno) na concentração de metais nas águas intersticiais ao longo do período de coletas.

Nas Figuras 25 a 34 são apresentados os resultados das determinações dos metais nas águas intersticiais. Além dos metais “alvo”, vários outros foram determinados em função da importância da fração em relação a biodisponibilidade.

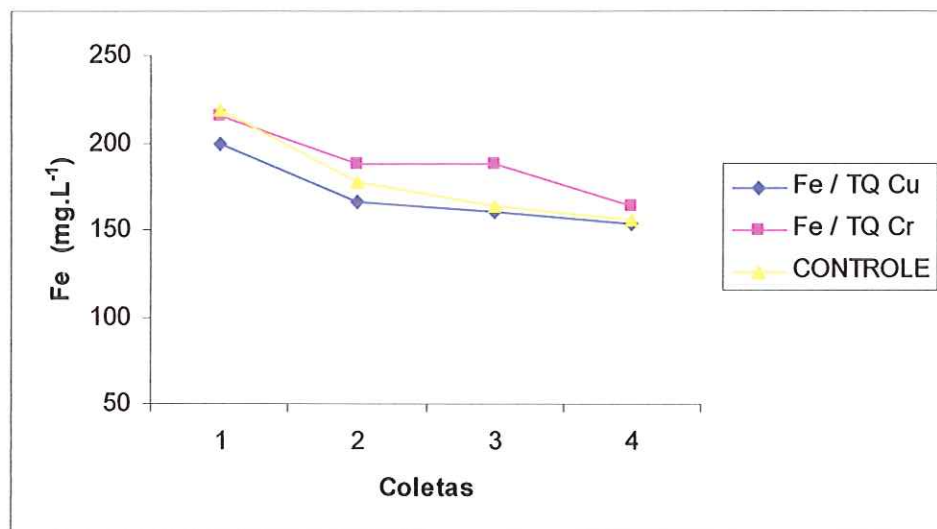




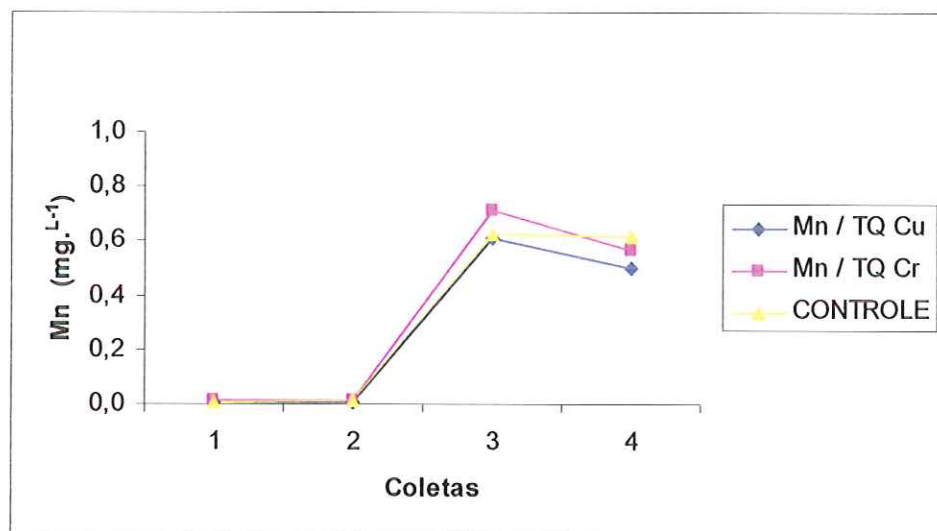
**Figura 25** – Variação média da concentração de cobre na água intersticial dos mesocosmos contaminados com este metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas



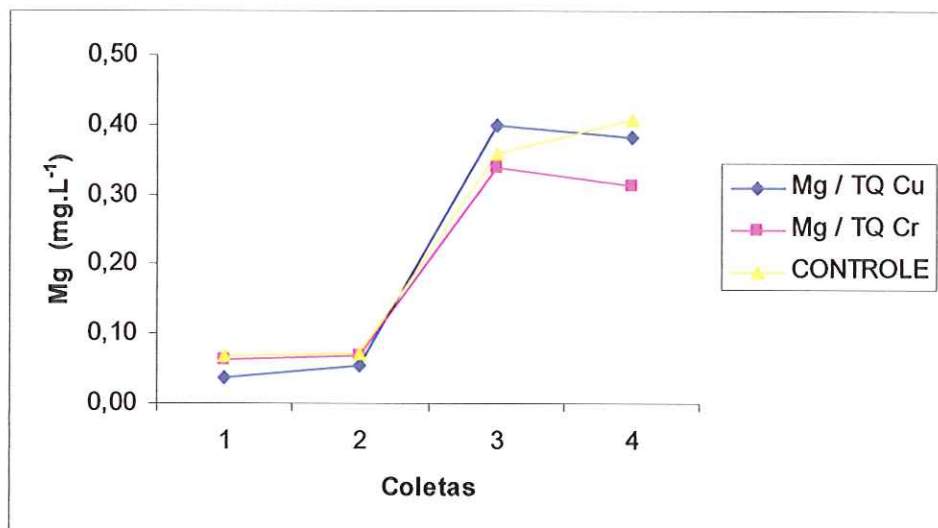
**Figura 26** – Variação média da concentração de cromo na água intersticial dos mesocosmos contaminados com este metal e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas



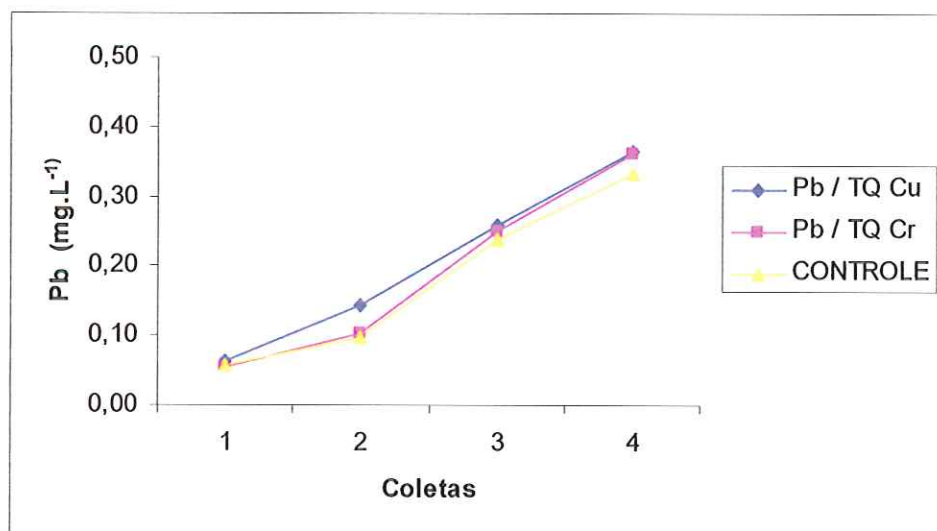
**Figura 27** – Variação média da concentração de ferro na água intersticial dos tanques mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos tanques controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 28** – Variação média da concentração de manganês na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.

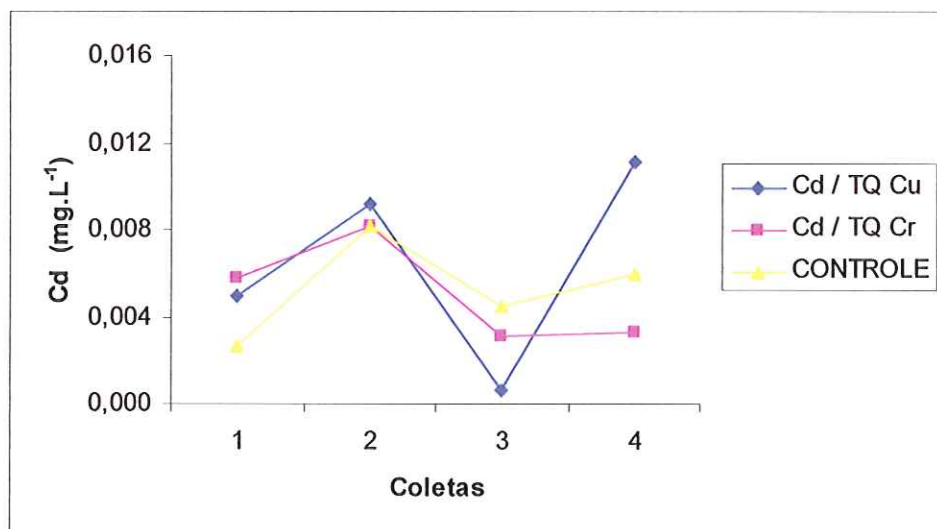


**Figura 29** – Variação média da concentração de magnésio na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.

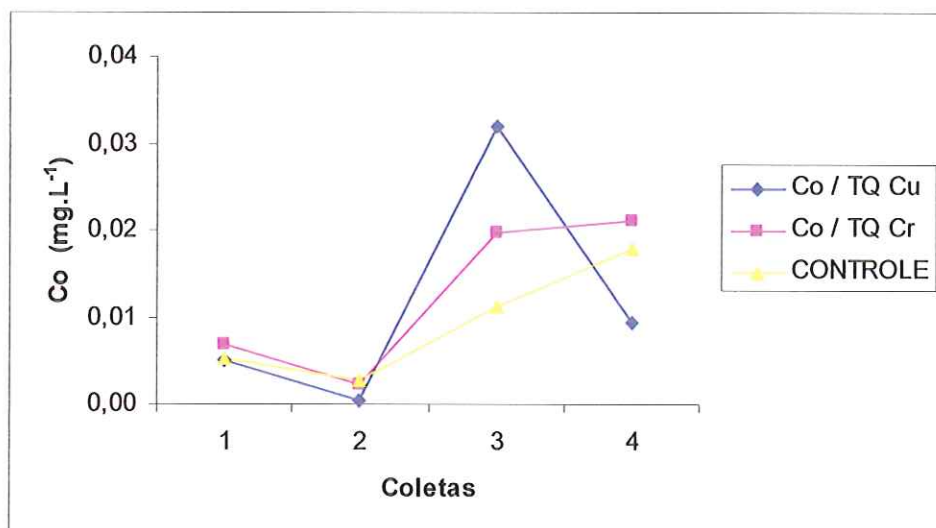


**Figura 30** – Variação média da concentração de chumbo na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.

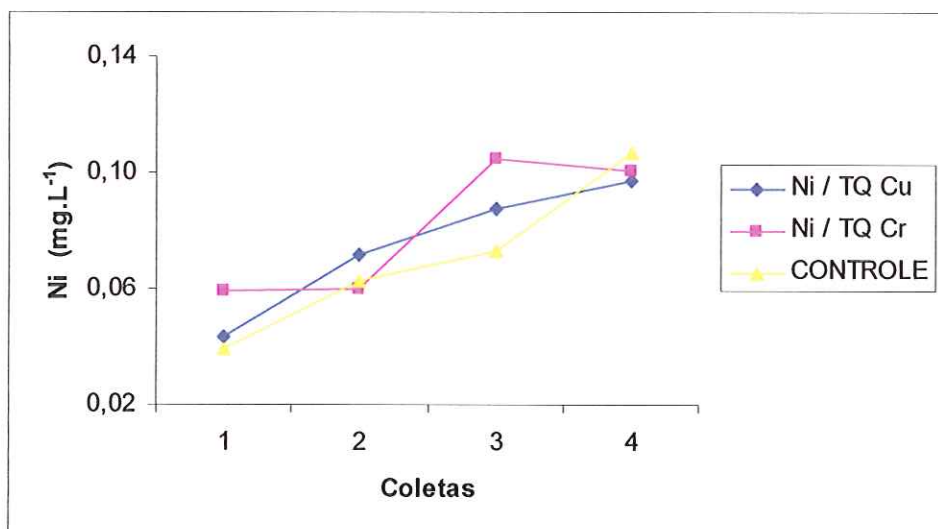




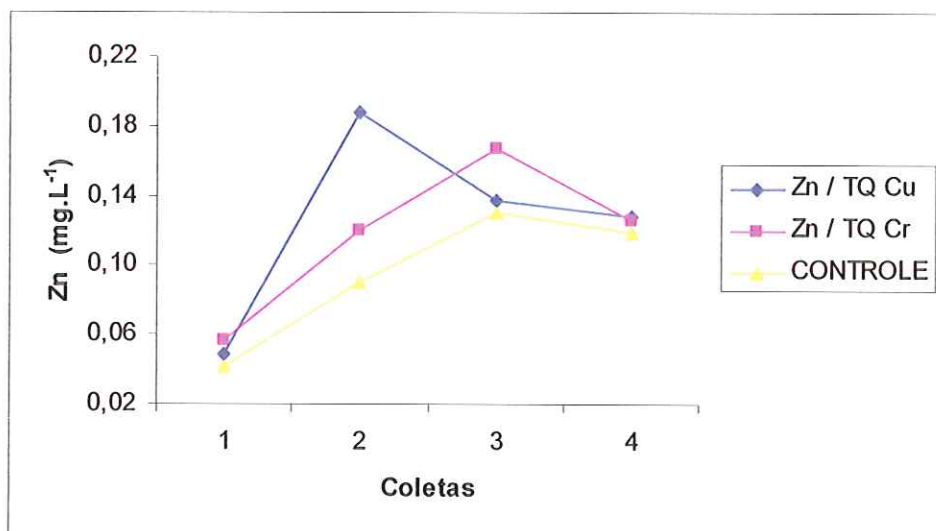
**Figura 31** – Variação média da concentração de cádmio na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 32** – Variação média da concentração de cobalto na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 33** – Variação média da concentração de níquel na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.



**Figura 34** – Variação média da concentração de zinco na água intersticial dos mesocosmos contaminados com os metais cobre e cromo e nos mesocosmos controle ao longo das quatro coletas.

Como pode ser observado, a maioria dos metais gerou gráficos em forma de um “Z invertido”, caracterizando um aumento na concentração dos metais das duas primeiras coletas em relação às duas últimas. Em relação aos metais cobre e cromo, particularmente, este comportamento foi bem nítido. Entretanto, o mesmo ocorreu com os mesocosmos controle, evidenciando mais um fenômeno de trocas ou ciclos naturais do que um resultado da aplicação destes metais.

#### **4.3.6 – Abordagem Físico-Química na Avaliação da Toxicidade**

Estimativas da toxicidade dos sedimentos através de dados físico-químicos podem ser alcançadas a partir de estudos prévios que relacionam estes dados à concentrações de efeito e/ou letalidade para os organismos.

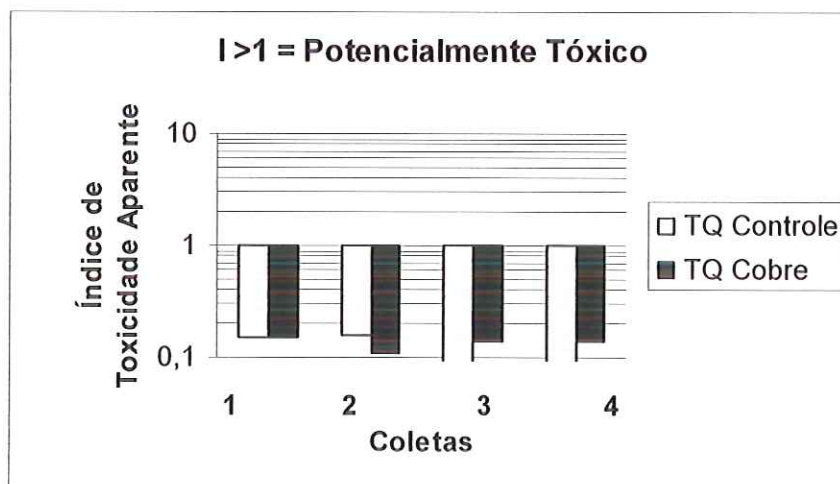
##### **4.3.6.1 – Índice de Toxicidade Aparente**

Este índice, desenvolvido pelo Washington State Department of Ecology, estabelece um limite de tolerância crítica para alguns metais. A razão entre metais determinados em sedimentos e este limite originam o índice, que se for maior que 1 ( $I > 1$ ) indica que a concentração do metal é passível de provocar efeitos tóxicos.

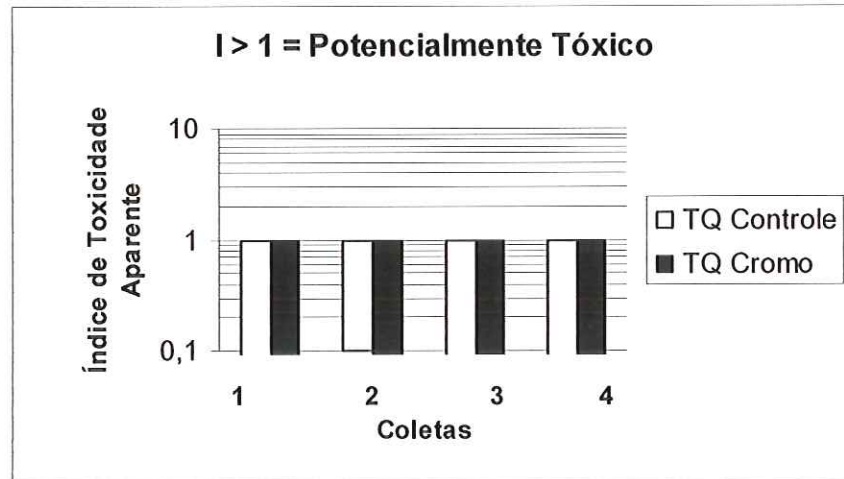
A Tabela 12 confronta os valores encontrados para os metais “alvo” durante o período de coletas com os valores de tolerância crítica, mostrando o índice obtido. As Figuras 35 e 36 revelaram, de acordo com esta metodologia, a não existência de toxicidade para os metais cobre e cromo existentes no sedimento durante todo o experimento. Aplicando-se o índice para outros metais (Figura 37), confirma-se a não potencialidade tóxica dos sedimentos superficiais dos mesocosmos.

**Tabela 12** – Concentração total dos metais **Cu** e **Cr** encontrados nos experimentos, valores de tolerância estipulados pelo Washington State Department of Ecology, ambos expressos em  $\text{mg.Kg}^{-1}$ , e respostas da aplicação do índice de toxicidade aparente (I).

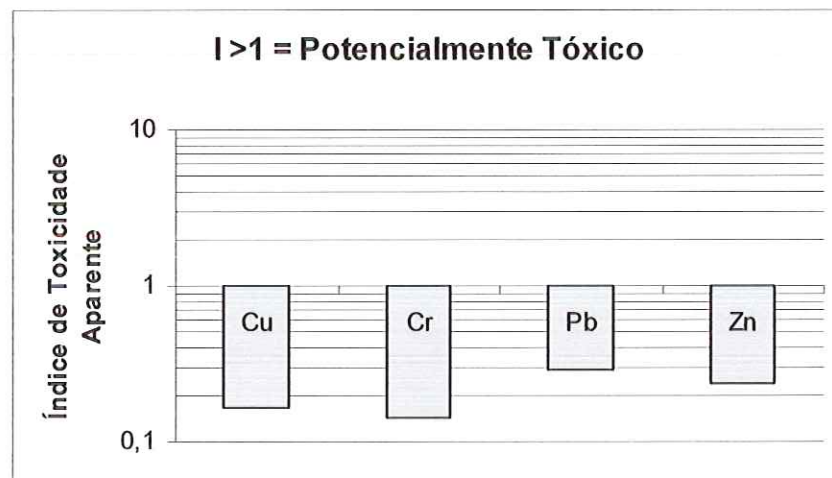
Metal	Coleta	M Controle	M + Cobre	Tolerância	Índice M Controle	Índice M Cobre
<b>Cu</b>	1	58,66	56,96		0,15	0,15
	2	63,46	42,90	<b>390</b>	0,16	0,11
	3	34,96	55,33		0,09	0,14
	4	27,20	54,53		0,07	0,14
		M Controle	M + Cromo		Índice M Controle	Índice M Cromo
<b>Cr</b>	1	30,13	24,93		0,08	0,06
	2	37,23	34,96	<b>260</b>	0,10	0,09
	3	12,30	25,66		0,03	0,07
	4	20,10	39,43		0,05	0,10



**Figura 35** – Aplicação do índice de toxicidade aparente para os mesocosmos contaminados com cobre.



**Figura 36** – Aplicação do índice de toxicidade aparente para os mesocosmos contaminados com cromo.



**Figura 37** – Aplicação do índice de toxicidade aparente para outros metais analisados nos tanques mesocosmos.



#### 4.3.6.2 – Razão [ $\Sigma$ Metais ] / [Sulfetos Voláteis por Acidificação]

Esta abordagem está alicerçada no fato de que em sedimentos anóxicos há evidências do papel dos sólidos voláteis por acidificação (SVA) no controle da biodisponibilidade (e conseqüente toxicidade) dos metais. Di TORO (1992) foi o primeiro pesquisador a desenvolver esta metodologia, a qual foi posteriormente corroborada e aperfeiçoada por diversos outros pesquisadores (ALLEN *et al.*, 1993; CHRISTENSEN, 1998; COOPER & MORSE, 1998), utilizando a extração simultânea de metais (SEM) na avaliação da toxicidade.

Embora no presente estudo não se tenha realizado a extração simultânea, este fato não inviabiliza a utilização do método, conforme aplicado por SILVÉRIO (1999), em que:

[  $\Sigma$  Metais ] / [SVA] < 1 implica em não expressão de toxicidade

[  $\Sigma$  Metais ] / [SVA] > 1 implica em expressão de toxicidade

A Tabela 13 resume a aplicação desta abordagem para os metais biodisponíveis avaliados no presente estudo.

**Tabela 13** – Somatório das concentrações de metais biodisponíveis, valores de sulfetos voláteis e aplicação da razão para estimar a toxicidade nos mesocosmos.

Mesocosmos	$\Sigma$ Metais (mg.Kg <sup>-1</sup> ) Máximos valores (Cu, Cr, Pb, Zn)	SVA (mg.Kg <sup>-1</sup> ) Valores médios	[ $\Sigma$ Metais] / [SVA]
M Controle	46,85	96	0,49
M + Cobre	50,36	67	0,75
M + Cromo	48,19	111	0,43

Segundo esta metodologia, as concentrações dos metais biodisponíveis no sedimento, do mesmo modo que os metais totais, não acarretaram efeito tóxico para a biota dos mesocosmos.

#### **4.3.6.3 – Potencial de Toxicidade das Águas Intersticiais**

Nesta avaliação a concentração individual dos metais presentes na água intersticial (AI) é confrontada com o correspondente critério de qualidade de água (GIESY & HOKE, 1990), através da elaboração de uma razão. Deste modo, pode-se obter uma predição da potencialidade de toxicidade presente nesta fase “líquida” do sedimento, já que nos limites impostos pelos padrões de qualidade está implícita a proteção à comunidade aquática.

Como neste estudo o corpo de água onde foram instalados os mesocosmos são classe 2 e os metais alvo foram o cobre e o cromo, a razão foi aplicada particularmente para estes metais. A Tabela 14 apresenta as concentrações máximas permitidas para a coluna d’água e as determinadas na água intersticial para estes metais durante as quatro etapas de amostragem, assim como as razões encontradas.

**Tabela 14** – Valores médios dos metais cobre e cromo nas águas intersticiais dos mesocosmos nas quatro etapas de coletas, o valor máximo permitido pelo CONAMA (Resolução no 020/86) para águas classe 2, e a razão entre estes valores.

Coletas	1	2	3	4
Concentração Classe 2	<b>0,02 mg. L<sup>-1</sup> Cu</b>			
M Controle (Cu) mg.L <sup>-1</sup>	0,009	0,015	0,142	0,159
Razão : [AI] / [Classe 2]	0,45	0,75	7,10	7,95
M + Cobre mg.L <sup>-1</sup>	0,010	0,001	0,154	0,140
Razão : [AI] / [Classe 2]	0,50	0,05	7,70	7,00
Concentração Classe 2	<b>0,05 mg. L<sup>-1</sup> Cr<sup>6+</sup></b>			
M Controle (Cr) mg.L <sup>-1</sup>	0,042	0,048	0,090	0,082
Razão : [AI] / [Classe 2]	0,84	0,96	1,80	1,64
M + Cromo mg.L <sup>-1</sup>	0,046	0,048	0,080	0,078
Razão : [AI] / [Classe 2]	0,92	0,96	1,60	1,56

Para ambos os metais, a partir da terceira coleta, a razão foi superior a 1, indicando que os valores excederam os limites estabelecidos para a coluna d'água. As variações não refletiram a administração dos metais aos tanques, já que o fenômeno ocorreu também para os controles. Porém, em se tratando do cromo, deve-se levar em consideração que não foram avaliadas distinções entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI), e como estas duas fases são intercambiáveis naturalmente no processo denominado de ciclagem do cromo

(HRUDEY *et al.*, 1996), as razões próximas a 1 podem ter estado dentro dos limites.

Já para o cobre, as razões mais elevadas denotaram concentrações que inspiram cuidados, em função da possibilidade de sua difusão para a água. Deve-se considerar também que os limites estabelecidos são bastante restritivos, uma vez que a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendam que a concentração máxima de cobre para os mananciais não exceda 1 mg/L e 1,5 mg/L, respectivamente (DOS SANTOS, 1999).

É importante lembrar que esta abordagem deve ser aplicada com cautela, pois apesar da vantagem de propiciar uma estimativa direta dos poluentes na fase aquosa, possui também desvantagens como a suscetibilidade a interferentes durante a preparação das amostras (FÖRSTNER, 1995), não levando também em consideração a presença de agentes complexantes nas águas intersticiais (quando em condições ambientais), os quais podem diminuir a biodisponibilidade dos metais.

Mais recentemente HE *et al.* (2001) elaboraram um modelo complexo que refina esta abordagem, estimando valores denominados de envergadura da toxicidade (toxicity strength -TS).

#### **4.3.7 Índices de Enriquecimento ou Fatores de Contaminação por Metais**

Na tentativa de se verificar modificações nas camadas superficiais dos sedimentos dos mesocosmos experimentais em relação aos mesocosmos controle, foram utilizados métodos que quantificam o enriquecimento de metais nos sedimentos.

##### **4.3.7.1 - Fator de Contaminação (FC)**

Na Tabela 15 encontram-se os valores obtidos para os metais cobre e cromo na última coleta realizada.

**Tabela 15** – Fator de contaminação (FC) dos metais cobre e cromo nos sedimentos da última coleta realizada.

Mesocosmos	Cu	Cr
M Controle	1	1
M + Cobre	2	-
M + Cromo	-	1,96

A concentração dos metais nos mesocosmos controle, representaram os níveis de referência para os metais analisados apresentando, portanto, FC igual a 1. Os valores encontrados sugerem ter havido um acréscimo dos metais totais nos sedimentos dos mesocosmos contaminados em relação aos mesocosmos controle, ao findar-se o experimento, pois o fator de incremento foi praticamente o dobro para ambos os metais, indicando uma possível incorporação dos metais adicionados ao sedimento.

#### 4.3.7.2 – Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ )

Aplicando-se o índice aos resultados obtidos nas quatro etapas de coleta, para os tanques onde foram adicionados os metais cobre e cromo, e usando-se os tanques controle como valores de referência, obteve-se para as duas primeiras coletas valores abaixo de zero, caracterizando um ambiente não poluído ( $I_{geo}$  classe 0). Já para as duas últimas encontrou-se valores entre 0-1, caracterizando um ambiente pouco poluído ( $I_{geo}$  classe 1). Porém, utilizando-se os valores do folhelho padrão como referência, todos os tanques obtiveram classificação  $I_{geo}$  classe 0, sendo considerados, portanto, não poluídos.

De maneira geral, pode-se afirmar que as quantidades de metais adicionadas, de acordo com este índice, não chegaram a impactar os sedimentos, ao menos durante o tempo de execução dos experimentos. Por outro lado, deve-se frisar que este tipo de avaliação não leva em conta o potencial de toxicidade dos metais analisados, mas somente a existência e concentração dos elementos no meio.

## **CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DO SEDIMENTO DOS MESOCOSMOS**

## 5 - AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DO SEDIMENTO DOS MESOCOSMOS

### 5.1– Introdução

O primeiro passo ao se planejar experimentos que utilizem ensaios toxicológicos, é definir claramente o objetivo do estudo. No presente trabalho, optou-se por verificar possíveis respostas diferenciadas entre organismos submetidos aos sedimentos de mesocosmos controle e aos sedimentos dos mesocosmos com inoculação de metais.

Este tipo de abordagem é descrita por GIESY & HOKE (1990) como bioensaio informativo das condições de campo. De acordo com ADAMS (1995), testes com sedimento para avaliações de campo possibilitam comparar os locais controle (referência) com os sedimentos da área a ser investigada, e desta forma, a toxicidade existente na amostra é diretamente avaliada.

Nestes estudos, é importante não só empregar espécies padronizadas, mas também espécies nativas e/ou residentes na área. Segundo HERRICKS (2002), testes de toxicidade simples, com organismos nativos, podem fornecer um quadro geral apto a determinar o risco representado por substâncias tóxicas.

Para reduzir incertezas e a probabilidade de obtenção de falsos positivos ou negativos, é fundamental que os testes de toxicidade sejam executados com mais de uma espécie e, se possível, de diferentes maneiras com uma mesma espécie.

Somado a isso, CHAPMAN *et al.* (1997), apontam como principal vantagem em se usar comunidades e populações como “ferramentas” de avaliação, o fato de se obter informações imediatas sobre os organismos de interesse. Porém, a maior dificuldade reside em se distinguir os limites entre efeitos induzidos e flutuações naturais.

De qualquer forma, mudanças na composição de comunidades, a exemplo da comunidade bentônica, têm sido utilizadas como meio de indicar a qualidade da água desde o início do século passado (CLEMETS, 1997), e sua aplicação em união a outras formas de investigação fornece dados valiosos para se interpretar efeitos potenciais

sobre determinado ambiente. GIESY & HOKE (1989), também citam que a observação em campo da presença/ausência de organismos bentônicos é uma forma eficiente de se avaliar a contaminação de sedimentos.

Neste contexto, a avaliação da macrofauna bentônica é um importante fator na análise de ambientes impactados por poluição. Ela representa a soma das condições estressantes ao longo do tempo, refletindo as condições dos organismos no momento da amostragem (TRAUNSPURGER & DREWS, 1996). A análise direta da comunidade bentônica é um método robusto e permite uma abordagem ecológica mais relevante (WARWICK, 1993), sendo praticamente indispensável em estudos que visem investigar ambientes sedimentares com uma visão ampla e ao mesmo tempo detalhada.

Segundo STRIXINO & STRIXINO (1995), os representantes da família Chironomidae formam um dos mais importantes grupos de insetos aquáticos, participando significativamente da composição faunística dos mais variados biótopos lacustres e fluviais.

Além disso, outros organismos, a exemplo de algas e microcrustáceos planctônicos, também são utilizados na avaliação das condições ambientais. O fitoplâncton está intimamente ligado aos fluxos de energia, nutrientes e a ciclagem geoquímica nos ecossistemas aquáticos (HUTCHINSON, 1957), sendo importante inclui-lo em testes com espécies algais para avaliação da qualidade dos sedimentos.

Testes com cladóceros, envolvendo fases sedimentares, são também considerados, pois estes organismos constituem um importante elo das cadeias tróficas, tanto como consumidores quanto como presas, podendo passar parte de seu tempo alimentando-se sobre a superfície do sedimento (NEBEKER *et.al.*, 1984).

No presente trabalho, algas, cladóceros e o macrobentos representados por *Selenastrum capricornutum*; *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii*; e *Chironomus xanthus*, respectivamente, foram considerados com o intuito de se identificar possíveis efeitos de toxicidade induzidos pela adição de soluções dos metais cobre e cromo aos mesocosmos. Neste contexto, a macrofauna bentônica presente no ambiente também foi investigada.



## 5.2- Material e Métodos

### 5.2.1 - Testes de Toxicidade com as Fases Sedimentares<sup>1\*</sup>

Os testes de toxicidade com sedimento podem ser categorizados em relação à fase investigada, o tempo de exposição e o local de execução (laboratório ou campo). Neste estudo, os testes foram executados em laboratório, empregando as fases de sedimento completo, água intersticial e elutriatos, em diferentes tempos de exposição, de acordo com os organismos utilizados.

O sedimento utilizado nos testes foi obtido utilizando-se draga Eckman-Birge ao final do período de experimentos (última coleta) dos mesocosmos. Assim, duas amostragens foram feitas em cada mesocosmo, onde o sedimento foi homogeneizado e guardado em frascos de polietileno. As coletas das amostras sedimentares foram planejadas para serem realizadas ao final do experimento devido a grande ressuspensão provocada no interior dos mesocosmos. As amostras foram mantidas sob refrigeração até serem utilizadas nos testes.

A água intersticial foi obtida através da centrifugação do sedimento (3600x g) em atmosfera inerte e filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo imediatamente empregada nos testes planejados.

Os elutriatos foram preparados seguindo-se as recomendações de PHILLIPS *et al.*, (1999), com algumas modificações. Assim, uma parte de sedimento para quatro de água destilada foram colocadas em Erlenmeyer de 1L e submetidas a forte agitação magnética por 30 minutos, sendo que a cada 10 minutos eram feitas agitações manuais por cerca de 30 segundos para assegurar a mistura completa. Após este período, a amostra era deixada em decantação por 1 hora, sendo o sobrenadante vertido cuidadosamente e filtrado em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , obtendo-se finalmente a amostra para os testes.

---

<sup>1</sup> Todos os testes de toxicidade foram executados em triplicata, com monitoramento dos parâmetros físicos e químicos.

\* Os organismos empregados nos testes, são cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia (EESC – CRHEA), sendo periodicamente submetidos a testes de sensibilidade com substâncias de referência (Anexo 8).

#### **5.2.1.1- *Selenastrum capricornutum***

A espécie selecionada foi *Selenastrum capricornutum* e o teste realizado foi o de verificação da inibição do crescimento em razão da exposição a elutriatos, seguindo-se o protocolo da USEPA (1994).

De acordo com este protocolo, a cultura utilizada deve ter entre 4 e 7 dias de idade (fase exponencial); a densidade de células não deve exceder  $10 \times 10^4$  células/mL; a qualidade (fluorescente) e intensidade da luz ( $4300 \text{ lm/m}^2$ ) devem ser observadas, mantendo-se o fotoperíodo de 12 horas e a temperatura entre  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Os elutriatos foram utilizados como fase líquida dos sedimentos em razão do grande volume requerido para os testes, dificultando a extração de água intersticial.

#### **5.2.1.2 - *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii***

Neste caso, foram realizados testes de toxicidade aguda estáticos, de acordo com as normas estabelecidas pela ABNT (1993) e procedimentos adotados pela CETESB (1999). Foram utilizados neonatos com idade inferior a 24 horas e os testes utilizando água intersticial tiveram duração de 48 horas.

#### **5.2.1.3- *Chironomus xanthus***

Três procedimentos foram usados para avaliar a possível toxicidade dos sedimentos aos insetos:

- 1) Teste de toxicidade aguda estático (96 h) com sedimento completo (FONSECA, 1997), na proporção de 1:4, com 40g de sedimento para 160 mL do meio de cultivo.
- 2) Teste de toxicidade aguda estático (96 h) com elutriatos, cujo volume foi preparado para cada réplica de 100 mL. Quando necessário, o pH e a dureza foram corrigidos para ajustar o

meio dentro da faixa de cultivo (pH entre 7,2-7,6 e dureza entre 10-15 mg/L CaCO<sub>3</sub>), assegurando que estas variáveis não fossem responsáveis pelas respostas obtidas.

- 3) Teste de emergência (ciclo de vida parcial) em elutriatos com 10 dias de duração, iniciando-se no 3º instar. O procedimento adotado foi adaptado de GIRLING *et al.* (2000).

### 5.2.2 - Índices Ecológicos

Índices ecológicos são relações numéricas que tem como objetivo descrever as comunidades naturais. No presente estudo, analisou-se a comunidade mais diretamente ligada ao sedimento, representada pela macrofauna bentônica. Para tanto, foram realizadas duas coletas, uma antes da contaminação dos tanques e outra ao final dos experimentos.

O material foi coletado com auxílio de draga Eckman-Birge (0,025 m<sup>2</sup>), transferido para uma rede de bentos (210 µm) e lavado em campo, sendo fixado em formalina, na concentração final de 5%. Os taxa presentes foram separados usando-se iluminação direta em bandejas de fundo branco (para melhor contraste), sendo preservados em frascos com álcool 70% para posterior identificação.

Para cada tratamento (mesocosmos controle, e contendo cobre e cromo), foram determinadas a densidade e a abundância relativa dos organismos e aplicados os seguintes índices:

- 1) Índice de diversidade de SHANNON:

$$H' = - \sum ni / N * \log_2 (ni / N), \text{ onde:}$$

N = número total de indivíduos;

ni = número de indivíduos da espécie i.

- 2) Índice de equitabilidade de PIELOU:

$$E = H' / \log_2 S, \text{ onde:}$$

$H'$  = índice de diversidade de Shannon;

$S$  = número de espécies

### 5.2.3 - Tratamento Estatístico

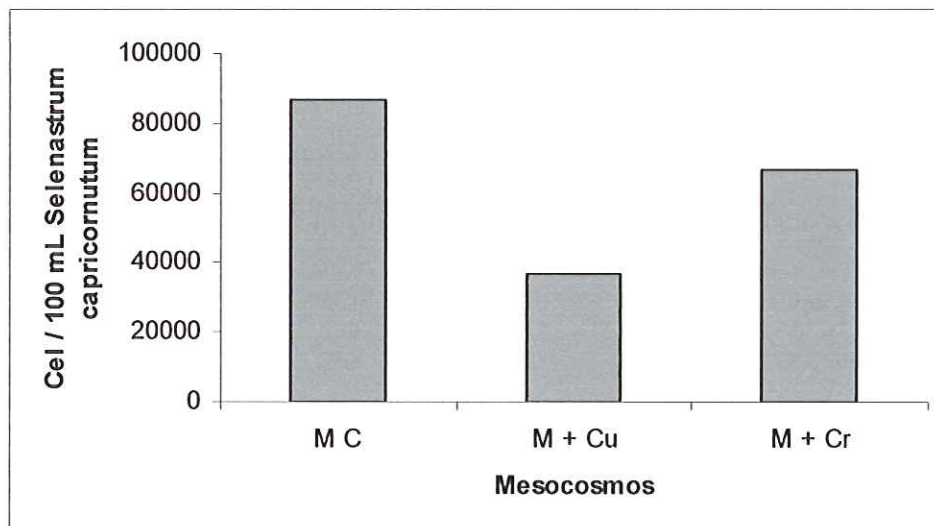
Os dados gerados pelos testes de toxicidade foram primeiramente investigados quanto a normalidade, utilizando-se o software estatístico Origin 7 através da análise de Shapiro-Wilk. Como os dados mostraram-se não paramétricos, foi necessária a aplicação da análise de Kruskal-Wallis, um método não-paramétrico equivalente a ANOVA, através do software estatístico Bioestat 2.0. Assim foram testadas as respostas dos organismos frente as fases sedimentares dos mesocosmos, bem como a similaridade entre os ensaios realizados.

## 5.3 - Resultados e Discussão

### 5.3.1 - Testes de Toxicidade

Os resultados da avaliação toxicológica aos organismos desenvolvidos para as fases sedimentares encontram-se plotados nas Figuras 38 a 44.

Para a alga *Selenastrum capricornutum*, o efeito dos elutriatos sobre a taxa de crescimento populacional avaliada através da densidade ( $n^{\circ}$  de células / 100 mL) apresentou diferenças entre os mesocosmos, como mostra a Figura 38.



**Figura 38** – Crescimento populacional de *Selenastrum capricornutum* nos testes com elutriados dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr).

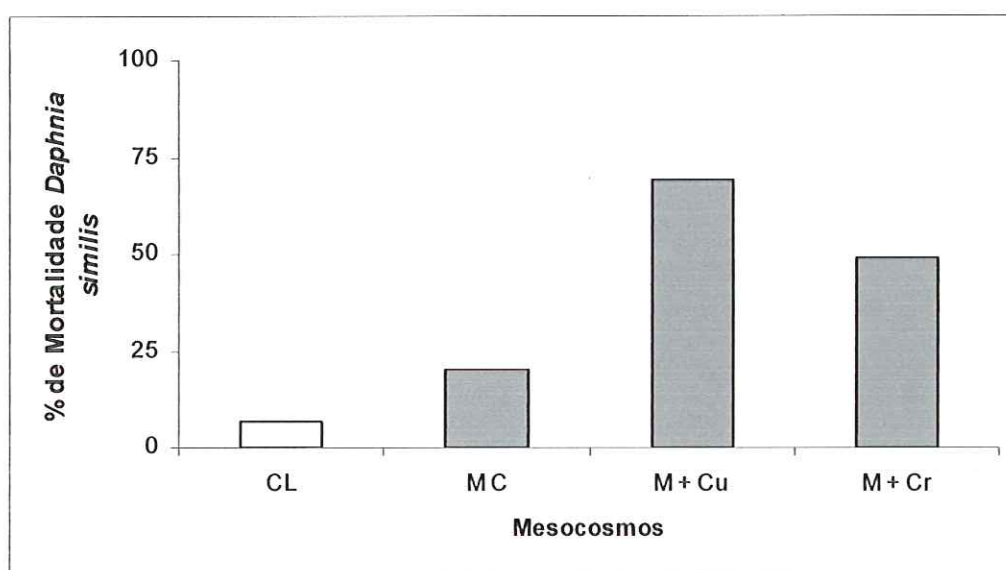
Em relação aos mesocosmos controle, o potencial de crescimento das algas foi reduzido para 58% e 23% para os mesocosmos contaminados com cobre (MCu) e cromo (MCr), respectivamente. Logo, as amostras preparadas com o sedimento dos M+Cu provocaram efeito tóxico agudo sobre as algas, sendo que nas amostras dos M+Cr os efeitos poderiam indicar indícios de toxicidade.

Os resultados obtidos no caso dos mesocosmos com adição de cobre puderam evidenciar o enriquecimento dos sedimentos com este metal e conseqüente liberação quando do preparo dos elutriados, pois são reconhecidos os efeitos tóxicos de metais sobre a espécie teste (LEISCHMAN *et al.*, 1979), em especial o cobre, que faz parte da formulação de substâncias algicidas.

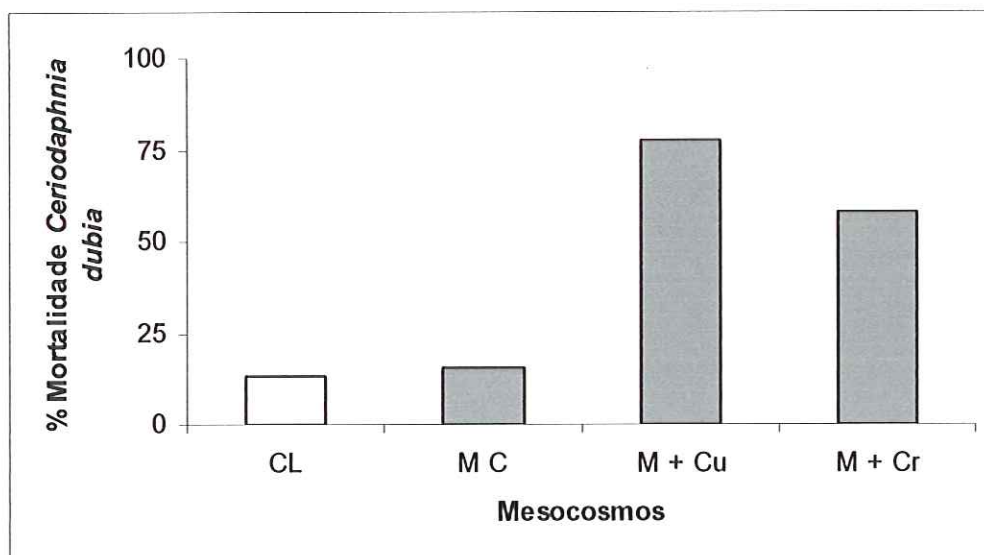
A espécie algal unicelular *S. capricornutum* é comumente usada em testes de toxicidade, apresentando fácil crescimento e quantificação, com respostas, frente aos tóxicos, reproduzíveis (WONG *et al.*, 2001). Sua utilização para avaliação da qualidade de sedimentos através de elutriados têm sido realizada com sucesso em programas de monitoramento ambiental (PHILLIPS *et al.*, 1999), fato que aliado a sua

importância trófica e por se tratar de uma espécie padronizada, justifica seu emprego no presente estudo.

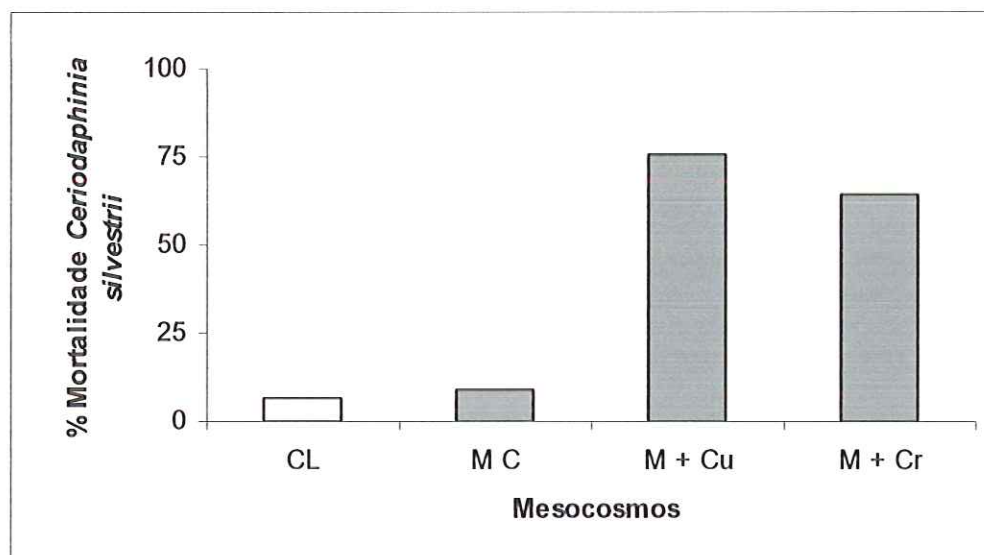
Nos testes com cladóceros ( Figuras 39 a 41), os efeitos dos metais cobre e cromo adicionados nas concentrações permitidas pelo CONAMA/20 foram marcantes (toxicidade aguda) para as três espécies utilizadas e semelhantes entre as espécies testadas.



**Figura 39** – Porcentagem média de mortalidade de neonatos de *Daphnia similis* nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.



**Figura 40** – Porcentagem média de mortalidade de neonatos de *Ceriodaphnia dubia* nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.



**Figura 41** – Porcentagem média de mortalidade de neonatos de *Ceriodaphnia silvestrii* nos testes com amostras de água intersticial extraídas dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.

Embora os testes de significância não tenham mostrado a existência de efeitos diferenciados entre as espécies ( $p = 0,48$  para M + Cu e  $p = 0,47$  para M + Cr), *C. dubia* e *C. silvestrii* mostraram-se mais sensíveis que *D. similis*, com porcentagens de mortalidade equivalentes a 58,0; 64,0 e 49,0%, respectivamente, quando considerando a água intersticial dos mesocosmos com adição de cromo, destacando-se que a espécie nativa foi a mais sensível dentre os cladóceros testados.

Comparando-se os efeitos causados pela água intersticial dos mesocosmos com adição de cobre aos contendo cromo, todos os cladóceros apresentaram maior sensibilidade para amostras extraídas dos mesocosmos contaminados por cobre (69% de mortalidade no caso de *D. similis*, 76% para *C. silvestrii* e 78% para *C. dubia*).

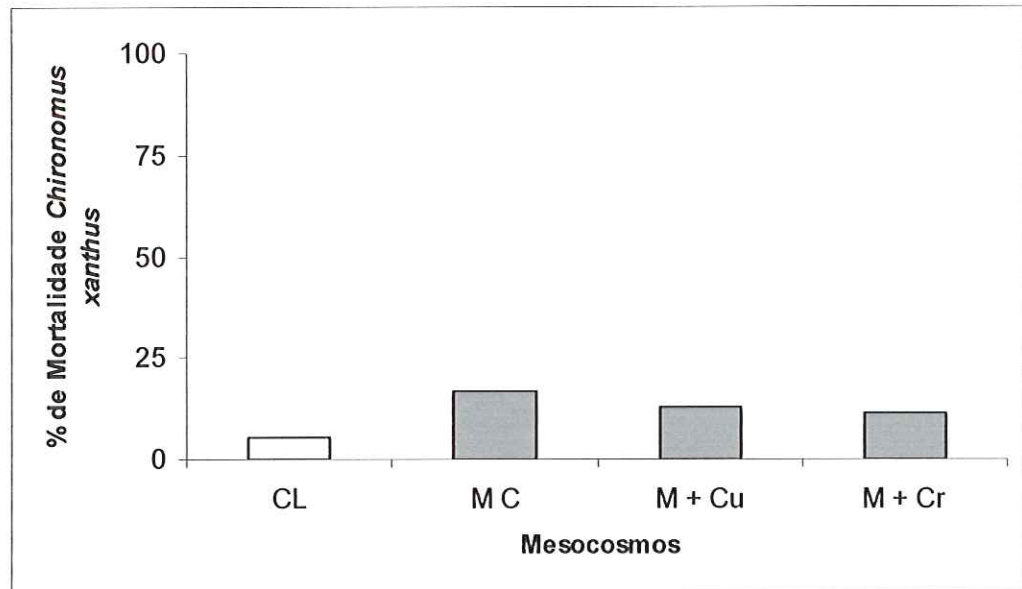
Os microcrustáceos planctônicos são importantes na avaliação da toxicidade dos sedimentos, pois podem ser expostos aos contaminantes presentes neste ambiente de forma direta pela alimentação ativa e/ou indireta através de resuspensão.

FONSECA (1997), realizou testes de toxicidade aguda e crônica com amostras de sedimento da bacia do rio Piracicaba/SP para *D. similis* e *C. silvestrii*, obtendo respostas que confirmaram os cladóceros como bons organismos-testes para serem aplicados em abordagens toxicológicas envolvendo sedimentos.

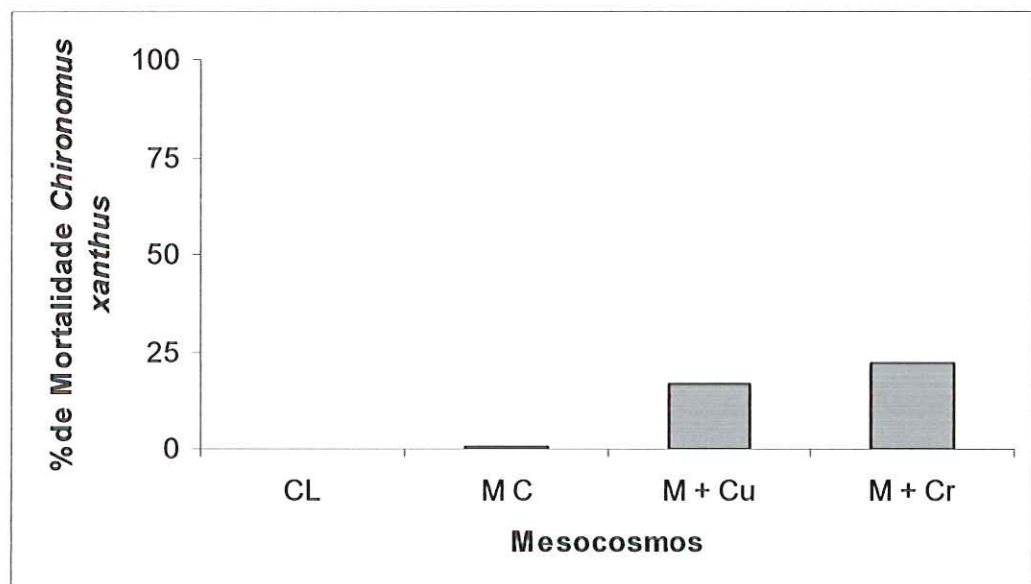
Em estudo de sensibilidade OLIVEIRA-NETO & BOTTA-PASCHOAL (2000) compararam as respostas da espécie autóctone *C. silvestrii* a outras espécies da família Daphnidae, enfatizando a necessidade do emprego de espécies nativas para avaliações ambientais mais realistas.

Nos bioensaios realizados com *Chironomus xanthus*, tanto a fração sólida quanto os elutriatos do sedimento dos mesocosmos contaminados não causaram efeito de toxicidade aguda (Figuras 42 e 43). Da mesma forma, no teste com elutriatos para avaliação parcial do ciclo de vida de *C. xanthus*, não foram observados efeitos consideráveis nos tratamentos.

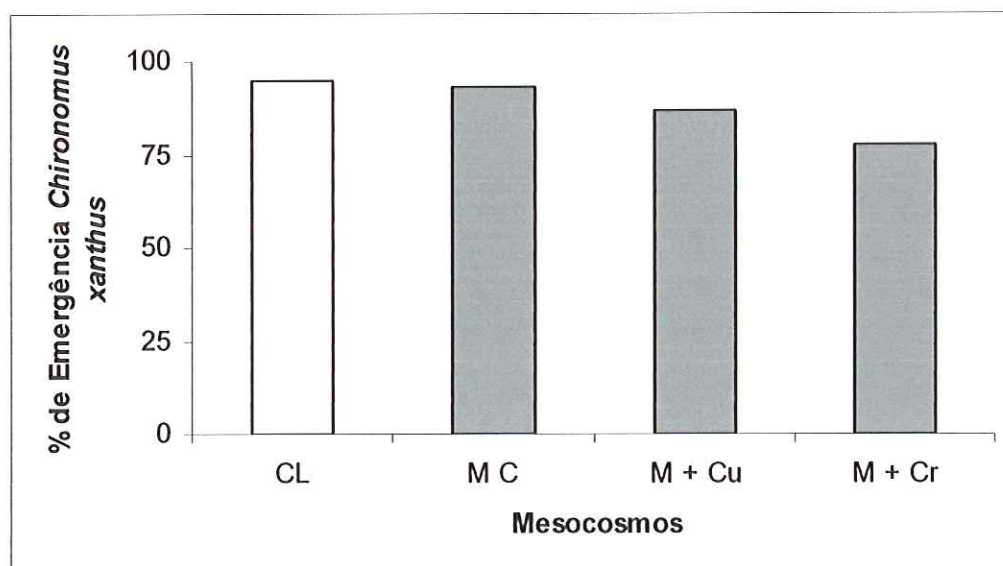




**Figura 42** – Porcentagem média de mortalidade de larvas (3<sup>o</sup> instar) de *C. xanthus* nos testes com sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.



**Figura 43** – Porcentagem média de mortalidade de larvas (3<sup>o</sup> instar) de *C. xanthus* nos testes com elutriatos dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.



**Figura 44** – Porcentagem média de emergência de *C. xanthus* nos testes com elutriatos dos sedimentos dos mesocosmos controle (MC); e com adição de cobre (M+Cu) e cromo (M+Cr). CL representa o controle laboratorial.

Como síntese dos resultados, verificou-se que dentre os organismos-teste animais, *Chironomus xanthus* é a espécie mais resistente frente aos ensaios desenvolvidos, apresentando pouca sensibilidade às condições impostas pelos sedimentos dos mesocosmos. Como os testes para este organismo começaram na fase larval de 3º instar, oito dias após a eclosão da massa de ovos, e sendo teoricamente o estágio de desenvolvimento larval mais sensível dos quironomídeos (POWLESLAND & GEORGE, 1986), as respostas encontradas são valiosas na definição do potencial tóxico dos sedimentos dos mesocosmos, ao menos para este grupo de organismos, indicando a não existência de substâncias que provoquem toxicidade aguda para *C. xanthus*.

É importante ainda destacar que nos testes com sedimento completo e com elutriatos, os resultados foram muito semelhantes, indicando que a não existência do substrato, que é o habitat natural das larvas do inseto, não ocasionou um estresse adicional. Assim,

demonstrou-se que a espécie pode ser utilizada em testes em meio líquido sem que surjam problemas advindos do desenho experimental.

Em estudo anterior, SILVÉRIO (1999) não encontrou efeito de toxicidade aguda à *C. xanthus* por metais pesados determinados em sedimentos das represas Billings e de Barra Bonita e para a Lagoa do Diogo (Luiz Antônio, SP). ALMEIDA (2002), também não encontrou nenhuma evidência de efeito agudo para *C. xanthus* em estudos com amostras de sedimentos das represas do sistema rio Tietê, encontrando porém efeitos adversos em testes de toxicidade crônica.

DORNFELD (2002), em estudos no reservatório de Salto Grande (Americana, SP), verificou efeito de toxicidade aguda para *C. xanthus* em apenas poucas amostras, enfatizando que a despeito da importância dos testes de toxicidade aguda como modo de avaliação da qualidade de sedimentos, importância maior deve ser dada, no caso de *Chironomus*, aos parâmetros de avaliação dos testes ("end points").

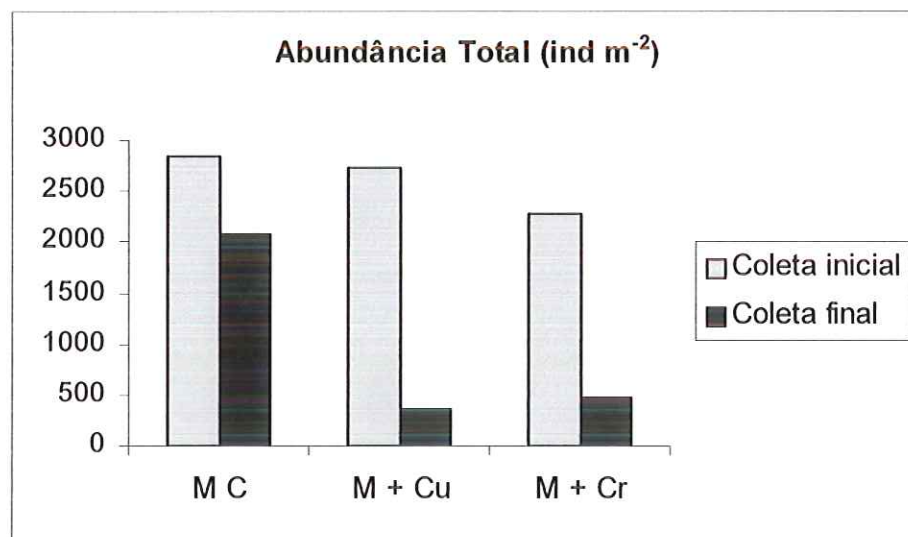
Talvez tamanho ou mudanças de coloração sejam alternativas viáveis para serem computadas como efeitos. De qualquer modo, segundo ALMEIDA (*op. cit.*), a espécie utilizada parece ser mais suscetível a perturbações de longa duração, onde os mecanismos de detoxificação responsáveis pela depuração dos metais possam ser suprimidos e então ocasionar efeitos deletérios, sendo portanto indicado para estudos crônicos.

Por outro lado, no presente estudo pode ser observado que o sedimento dos mesocosmos contaminados com cobre apresentou maiores efeitos em todos os testes realizados com cladóceros e com algas. Neste sentido, em função das várias vias de exposição (contato, adsorção, ingestão) possíveis para as substâncias tóxicas presentes nos sedimentos, é sempre recomendável aplicar uma série de ensaios que inclua organismos de diferentes níveis tróficos. Utilizando-se baterias de ensaios maximiza-se o ganho de informações e pode-se caracterizar o estado do ambiente com um maior grau de seguridade.

### 5.3.2 Índices Ecológicos

As amostras obtidas foram avaliadas em nível de grandes grupos, pois além das típicas dificuldades taxonômicas da comunidade bentônica de sistemas lênticos, (RESH *et al.* 1993), o objetivo do estudo foi o de aplicar uma abordagem rápida de avaliação com o intuito de encontrar alterações em função dos metais adicionados aos tanques e não pormenorizar a comunidade bentônica. De acordo com HERRICKS & CAIRNS (1982), a aplicação de níveis taxonômicos mais altos (gênero, família, ou mesmo ordem) são aceitas quando utilizadas para uma sondagem inicial dos potenciais problemas ou mudanças na comunidade bentônica.

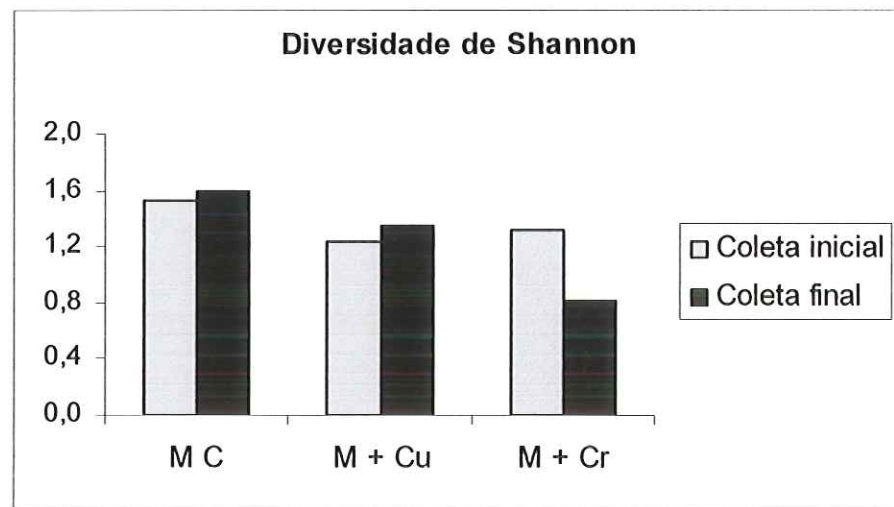
Na triagem das amostras, foram detectados os seguintes grupos: Chironomidae, Chaoboridae (Diptera); Polycentropodidae (Trichoptera) e Oligochaeta; segundo MERRIT & CUMMINS (1988) e STORER *et al.* (1991). As densidades médias encontradas para cada grupo nos tempos inicial e final encontram-se no ANEXO 4, e a abundância total de organismos nos mesocosmos está plotada na Figura 45.



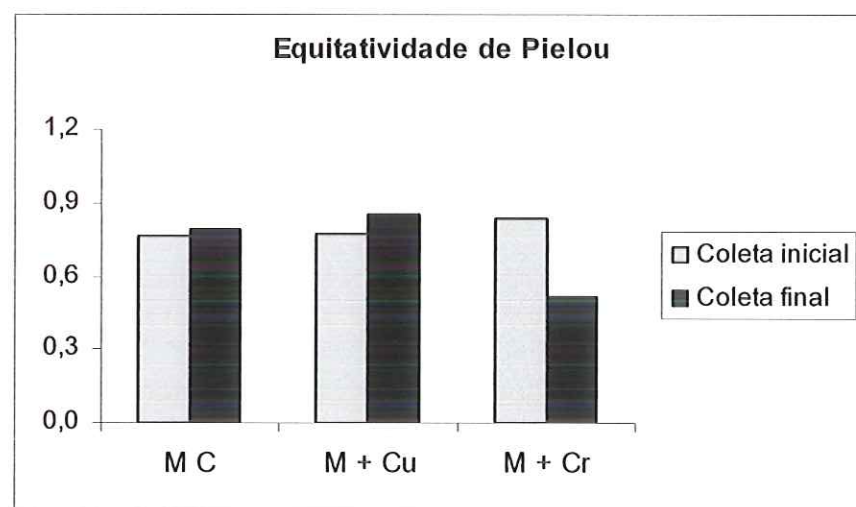
**Figura 45** – Abundância total dos grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final do experimento ( 30 dias).

Verificou-se um acentuado decréscimo do número de organismos nos mesocosmos contaminados com cobre e cromo em relação aos tanques controle, podendo ser levantada a relação de causa (inoculação dos metais) e efeito (diminuição da abundância), uma vez que houve a comprovação de alteração do sistema sem indícios de que uma flutuação natural tenha ocorrido.

Os índices de diversidade e equitatividade que compuseram a estrutura da comunidade estão representados nas Figuras 46 e 47.



**Figura 46** – Índice de diversidade de Shannon calculado para os grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final do experimento ( 30 dias).



**Figura 47** – Índice de equitatividade de Pielou calculado para os grupos presentes nos sedimentos dos mesocosmos nos tempos inicial (antes da contaminação) e final do experimento ( 30 dias).

O sedimento dos mesocosmos contaminados com cromo mostraram maiores alterações estruturais frente aos mesocosmos controle e com adição de cobre, com um índice de diversidade passando de 1,3 para 0,8 e equitatividade de 0,8 para 0,5. É importante lembrar que os índices representam uma simplificação de um complexo conjunto de dados (CONNEL & MILLER, 1984), tornando-se necessários para avaliações mais conclusivas sobre estes parâmetros, estudos mais específicos (e.g. utilização de plataformas de colonização) ou de abordagens de longo prazo.

O decaimento da abundância total de organismos indicou ser a resposta mais contundente para avaliar a saúde do sistema (mesocosmos), pois foi uma resposta direta e discriminatória (mesocosmos controle x mesocosmos com metais) da ocorrência dos efeitos. Deve-se ressaltar a vantagem dos mesocosmos nestas avaliações, os quais permitem inferir os efeitos observados, sem que dúvidas possam ser levantadas quanto a possíveis flutuações naturais das populações

Avaliando-se de maneira conjunta os efeitos de toxicidade dos mesocosmos contaminados aos organismos testados e à comunidade bentônica, pode-se questionar o pressuposto da resolução CONAMA 20/86 em que os padrões de qualidade para corpos d'água classe 2 asseguram proteção à vida aquática.

**CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO INTEGRADA DOS  
MESOSCOMOS UTILIZANDO A TRÍADE DE  
QUALIDADE SEDIMENTAR**

## 6 - AVALIAÇÃO INTEGRADA DOS MESOSCOMOS UTILIZANDO A TRÍADE DE QUALIDADE SEDIMENTAR

### 6.1 - Introdução

A tríade é um método integrado para avaliação e classificação da qualidade dos sedimentos desenvolvido por LONG & CHAPMAN (1985) e CHAPMAN *et al.*, (1987) e que vem sendo continuamente aprimorado por CHAPMAN e colaboradores. Os parâmetros físicos e químicos, macrofauna bentônica e testes de toxicidade determinados para uma localidade são combinados de modo a evidenciar o grau de degradação em relação a uma área controle.

A avaliação da ecotoxicidade experimentalmente ou em programas de biomonitoramento requer uma integração de métodos químicos, físicos e biológicos (LA POINT, 1995). Na realidade, a abordagem integrativa é a única maneira segura de se discernir questões que envolvam um nível de complexidade elevado, como é o caso de estudos ecotoxicológicos.

### 6.2 - Material e Métodos

Neste estudo, a tríade foi aplicada para os mesocosmos após a coleta final ( $t = 30$  dias). Para tanto, uma draga Ekman-Birge foi utilizada para a coleta quantitativa da comunidade bentônica que foi investigada. Foram coletadas duas amostras para cada mesocosmo, as quais foram homogeneizadas para retiradas de alíquotas para a execução de testes de toxicidade. Simultaneamente amostras foram coletadas em triplicata através de um testemunhador de gravidade para determinações das concentrações de metais.

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros analisados para a implementação da tríade de qualidade sedimentos (TQS). Como o estudo foi essencialmente experimental, a tríade foi elaborada em função dos metais alvo (Cu e Cr).



**Tabela 16** – Listagem dos componentes utilizados na elaboração da Triade (TQS) para comparação entre os tanques controle, contaminados com cobre e contaminados com cromo.

<b>(TQS) Componentes</b>	<b>Análises</b>
Químicos	Metais Totais (Cu e Cr)
	Metais Potencialmente Biodisponíveis (Cu e Cr)
	Metais na Água Intersticial (Cu e Cr) Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA)
	Carbono Orgânico Total (COT)
Toxicidade	<i>Ceriodaphnia dubia</i> mortalidade
	<i>Ceriodaphnia silvestri</i> mortalidade
	<i>Daphnia similis</i> mortalidade
	<i>Chironomus xanthus</i> mortalidade / emergência
	<i>Selenastrum capricornutum</i> crescimento
Comunidade Bentônica	Abundância
	Índice de diversidade de Shannon
	Índice de equitabilidade de Pielou

Os dados obtidos foram então convertidos em RTR (razão para referência), gerando números adimensionais. As concentrações médias de cada parâmetro químico (Tabela 16) obtidas nas amostras foram divididas pelas médias das mesmas substâncias do sedimento de referência. Assim, obteve-se um RTR para cada parâmetro químico. Em seguida, foi feita uma média destes valores, resultando em um índice (Somatório dos RTRs dividido pelo número de parâmetros analisados).

O mesmo foi aplicado para os resultados dos testes de toxicidade (considerando-se as porcentagens de efeito) e para os estudos ecológicos (a partir dos valores de riqueza, abundância, diversidade e equitatividade).

A razão para referência utilizada é expressa pela seguinte equação:

$$RTR_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta} / M_{\alpha c}, \text{ onde:}$$

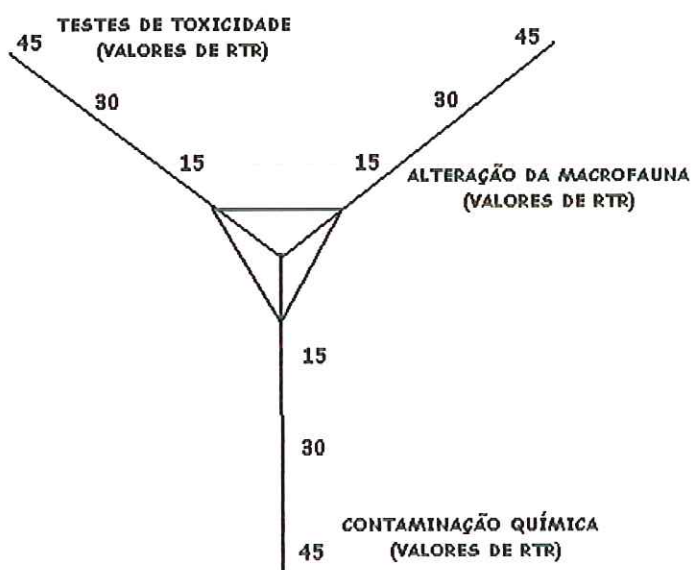
$\alpha$  = parâmetro avaliado

$\beta$  = ponto de coleta

M = valor médio do parâmetro

c = ponto controle

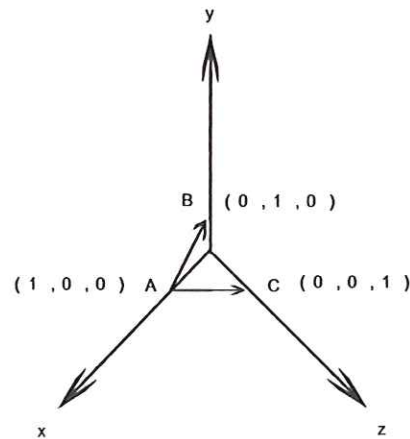
Para enfatizar diferenças entre os mesocosmos, os três índices foram plotados em gráfico de três eixos, formando ângulos de 120 graus, cuja união originou os triângulos observados na Figura 48.



**Figura 48** - Área triangular gerada pela integração dos valores de RTR dos índices da comunidade bentônica, análises químicas e testes de toxicidade.

A área destes triângulos foi comparada com a de um triângulo produzido pelo sedimento da área controle (referência) e, desta forma, diferentes graus de contaminação puderam ser obtidos. Assim, quanto maior a área da figura em relação à do controle, mais degradado se

encontra o local amostrado. O cálculo de área envolve um produto vetorial originando um vetor  $\langle i, j, k \rangle$ , sendo que o módulo deste vetor dividido por 2 fornece a área em questão, conforme o desenvolvimento matemático abaixo:



$$\vec{AB} = (B-A) = (-1, 1, 0)$$

$$\vec{AC} = (C-A) = (-1, 0, 1)$$

$$\vec{AB} \times \vec{AC} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1\vec{i} + 1\vec{j} + 1\vec{k}$$

Área do paralelograma = módulo do vetor

$$\| \langle 1, 1, 1 \rangle \| = \sqrt{(1)^2 + (1)^2 + (1)^2} = \sqrt{3}$$

Logo, para obter a área do triângulo divide-se por dois:

$$\frac{\sqrt{3}}{2} = 0,86$$

### 6.3 Resultados e Discussão

As RTRs obtidas em função das análises químicas, testes de toxicidade e das avaliações da macrofauna bentônica nos mesocosmos, assim como os índices de contaminação gerados, encontram-se descritos nas Tabelas 17, 18 e 19 (os dados brutos utilizados nas construções constam no Anexo 5).

**Tabela 17** – RTRs obtidas através dos valores médios dos metais, dos sulfetos voláteis por acidificação e do conteúdo de carbono orgânico, e o respectivo índice químico gerado para cada mesocosmo.

Mesocosmo	Cu RTR	Cr RTR	SVA RTR	COT RTR	$\Sigma$	Iq (Índice químico)
Controle	1	1	1	1	4,00	1,00
Cobre	1,77	1,00	0,85	1,10	4,72	1,18
Cromo	1,00	2,01	1,16	1,23	5,40	1,35

**Tabela 18** – RTRs obtidas a partir das respostas dos organismos nos testes de toxicidade com as fases sedimentares, e o respectivo índice de toxicidade gerado para cada mesocosmo.

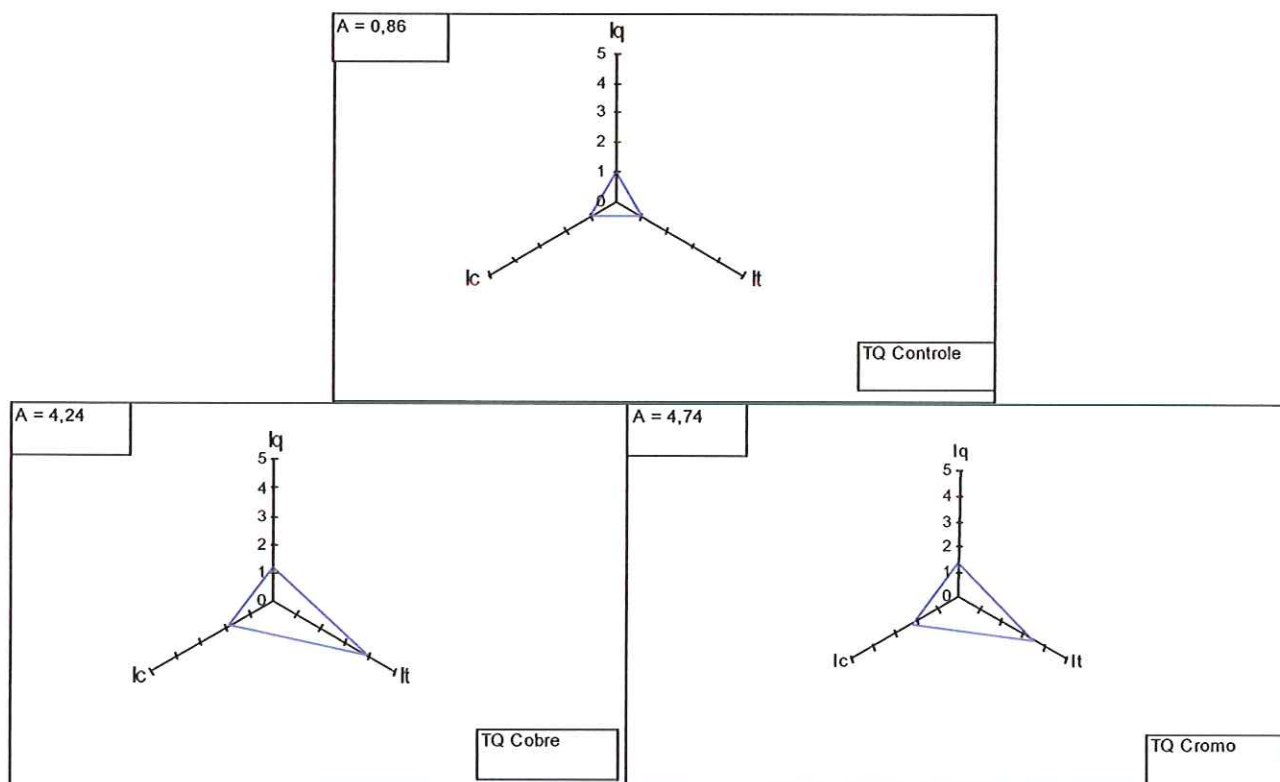
Mesocosmo	RTR	RTR	RTR	RTR	RTR	RTR	RTR	$\Sigma$	It *
	<i>C. dubia</i>	<i>C. silvestrii</i>	<i>D. similis</i>	<i>C. xanthus</i>	<i>C. xanthus</i>	<i>C. xanthus</i>	<i>S. capricornutum</i>		
	M	M	M	M	M	E	E		
Controle	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	7,00	1,00
Cobre	5,00	8,50	3,44	0,78	1,67	2,00	5,80	27,19	3,88
Cromo	3,71	7,25	2,44	0,67	2,22	6,00	2,30	24,59	3,51

\*Índice de toxicidade. M (mortalidade). E (efeito).

**Tabela 19** – RTRs obtidos a partir de descritores da comunidade bentônica, e o respectivo índice de comunidade gerado para cada mesocosmo.

Mesocosmo	RTR	RTR	RTR	$\Sigma$	Ic (índice de comunidade)
	Abundância	Diversidade	Eqüitabilidade		
Controle	1,00	1,00	1,00	3,00	1,00
Cobre	3,24	1,14	0,89	5,27	1,76
Cromo	2,95	2,00	1,60	6,55	2,18

A partir dos valores gerados para os índices puderam ser elaborados os gráficos que agregam os valores indicadores de contaminação química, testes de toxicidade e estrutura da comunidade bentônica, os quais encontram-se na Figura 49.



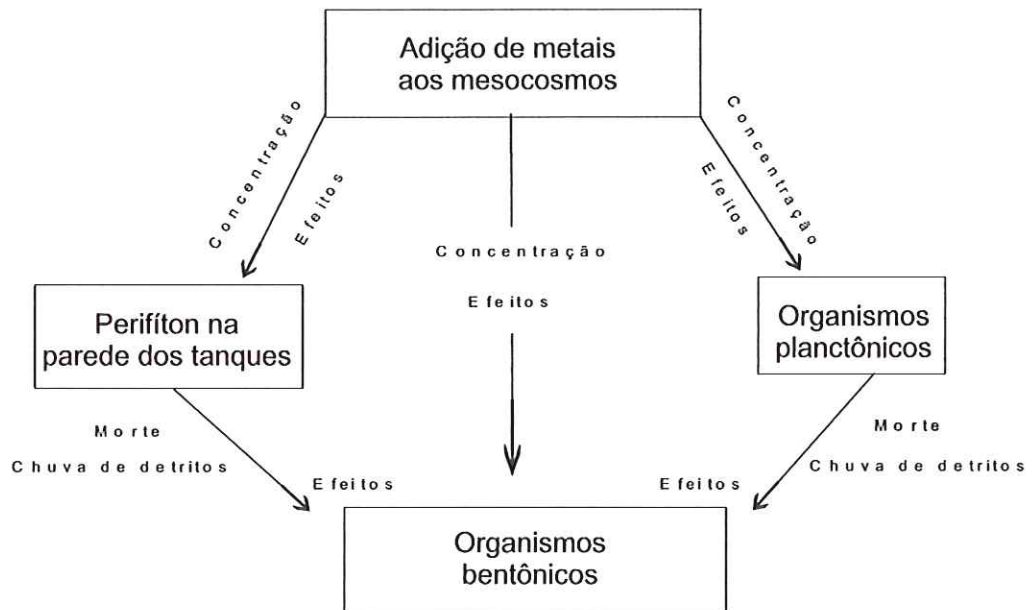
**Figura 49-** Locagem dos índices de toxicidade (Ic), químico (Iq) e de comunidade (Ic), com as respectivas áreas triangulares originadas para os mesocosmos controle, e com adição de cobre e cromo.

Como resposta da tríade, temos que as áreas dos mesocosmos contaminados com cobre e com cromo foram 4,93 e 5,51 vezes maiores que a área dos mesocosmos controle. Comprovando-se a existência de mudanças, o próximo passo foi procurar distinguir dentre os índices, qual (is) deles foi responsável em maior grau pelas alterações em relação ao controle.

Para ambos os mesocosmos contaminados, o índice de toxicidade se mostrou como o principal responsável pelo aumento da área, tendo sido 3,88 vezes maior para o cobre e 3,51 vezes maior para o cromo, comparado ao controle, seguido pelo índice de comunidade (Cu = 1,76 e Cr = 2,18) e pelo índice químico (Cu = 1,18 e Cr = 1,35). A maior área para os mesocosmos com cromo (4,74 em relação aos mesocosmos com cobre (4,24) se justifica quando da integração dos três índices.

A avaliação de que os componentes biológicos tiveram maior influência na composição da figura da tríade corrobora os resultados encontrados nos capítulos anteriores, onde o aumento da concentração dos metais adicionados aos mesocosmos se verificou apenas para a fração total, sendo as concentrações dos metais potencialmente biodisponíveis e dos contidos nas águas intersticiais muito semelhantes aos mesocosmos controle.

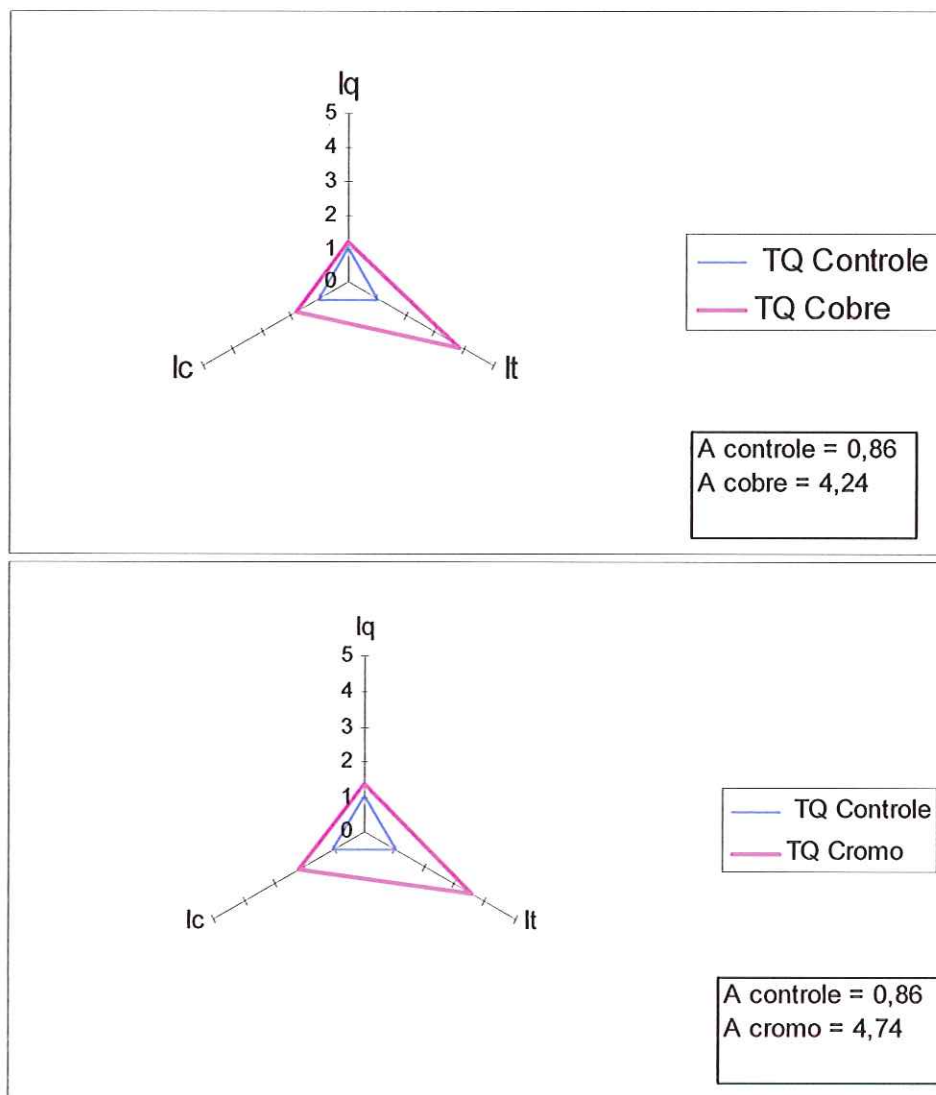
Assim, as respostas dos testes de toxicidade e a diminuição da abundância da comunidade bentônica nos tanques contaminados foram os fatores que permitiram averiguar as alterações, possibilitando o levantamento da hipótese de que parte dos metais possam ter sido concentrados pela biota (bioconcentração) e daí advindo efeitos diretos como também biomagnificação e, portanto, efeitos sobre elos diversos da cadeia alimentar contida nos mesocosmos, conforme o diagrama simplificado da Figura 50.



**Figura 50-** Diagrama simplificado mostrando vias de interação e efeitos dos metais sobre os organismos presentes nos mesocosmos.

Como as respostas gráficas da tríade são feitas para serem compreendidas por não cientistas (muitas vezes políticos e administradores), os dados técnicos devem ser traduzidos de maneira que permitam uma interpretação visual de fácil compreensão. A sobreposição gráfica favorece o entendimento, pois permite uma visualização comparativa dos efeitos ocorrentes no ambiente, como mostra a Figura 51, no caso dos mesocosmos.





**Figura 51** - Locagem dos índices de toxicidade (lc), químico (lq) e de comunidade (lt), com as respectivas áreas triangulares originadas para os mesocosmos contendo cobre e cromo em sobreposição a área controle.

Dentre as oito situações possíveis de combinação entre os elementos que compõem a tríade (CHAPMAN, 1990) (Anexo 6), os mesocosmos contaminados com cobre e cromo ocuparam a sétima posição, que se traduz pela existência de substâncias não determinadas como sendo responsáveis pela degradação.

Entretanto, em se tratando de um trabalho experimental com todas as condições controladas e métodos semelhantes de análise para os mesocosmos controle e contaminados, esta classificação ocupa, realmente, apenas a categoria de possível conclusão. Uma hipótese plausível a ser considerada, diz respeito a possível ocorrência de

sinergismo, onde os metais adicionados aos tanques funcionaram como um “gatilho” interagindo com outras substâncias, provocando por consonância modificações nos tanques experimentais.

Assim, para assegurar interpretações mais seguras em relação aos efeitos observados, seria propício considerar em futuros experimentos a realização de testes *in situ*, bem como o fracionamento das amostras empregadas em testes de toxicidade laboratoriais aplicando-se a técnica de avaliação e identificação da toxicidade (AIT).

Vêm a propósito colocar, nesta questão, as ressalvas ao método da tríade levantadas primeiramente por DEL VALLS *et al.* (1998), em que a redução das informações a um índice baseado apenas em uma área de referência levaria a perda de informações. Este autor propõe a elaboração da tríade em função de RTMs (valores médios máximos de cada parâmetro obtidos em todas as coletas).

Porém, esta razão não teve necessidade de ser aplicada a este estudo, pois em se tratando de um experimento, a área controle possui as características físico-químicas semelhantes às áreas teste, o que não implica em se superestimar as medidas mas sim em se visualizar os efeitos advindos do experimento. Mas a proposta levantada por DEL VALLS (*op. cit.*) levou a uma série de questões relacionadas à elaboração da tríade, sendo importantes incorporações ao método discutidas por SHIN & FONG (1999) (análise multivariada em comparação a tríade), BORGMANN *et al.* (2001) (estudos de bioacumulação), HOLLERT *et al.* (2001) (testes mais sensíveis, e.g. mutagênicos) e GRAPENTINE *et al.* (2002) (estudos de biomagnificação), entre outros.

O parágrafo anterior visa deixar claro que os métodos estão disponíveis e em constante evolução, porém o que realmente irá nortear a elaboração do programa metodológico a ser aplicado e a interpretação das respostas, por mais paradoxal que possa ser, é o nível de subjetividade e sensibilidade envolvidos no julgamento profissional. Neste contexto, CHAPMAN *et al.* (2002), discute em artigo recente sobre a importância do discernimento do pesquisador nas avaliações ambientais.

De acordo com KOEMAM *apud* PEREIRA *et al.* (2000), extrapolações ecotoxicológicas do laboratório para o campo, são muitas vezes mais complexas que extrapolações de dados de cobaias para

humanos. Portanto, a despeito das dificuldades, a tríade de qualidade de sedimentos sem dúvida é uma ferramenta de grande valia, pois associa respostas de laboratório e de campo permitindo uma interpretação de maior qualidade, tanto para estudos pró-ativos (monitoração) como para estudos reativos (verificação do grau de perturbação imposto ao ambiente).

Em relação ao objetivo do experimento, as respostas advindas da aplicação da tríade foram bastante elucidativas, mostrando claramente alterações na qualidade dos sedimentos dos mesocosmos expostos aos metais cromo e cobre em relação aos mesocosmos controle. Portanto, pode-se dizer que a aplicação do método acoplado aos mesocosmos representou um ganho preponderante para este estudo.

Os mesocosmos, que representam ambientes semi-controlados em maior escala, funcionam como uma ponte entre as investigações de laboratório e campo, permitindo interpretações de melhor qualidade. A questão da escala é de fundamental importância, devendo sempre ser considerada na construção de experimentos e modelos com o intuito de conservar os atributos funcionais do ecossistema (PETERSEN & HASTINGS, 2001), sendo esta a intenção dos mesocosmos.

## 7 - CONCLUSÕES

- ➔ A utilização dos mesocosmos como meio de investigação das alterações ambientais, mostrou grande potencial de aplicação. Entretanto, a área estabelecida para os sedimentos em cada mesocosmo (hexágonos com 1 metro de lado) foi relativamente pequena. As amostragens em réplicas resultaram em uma considerável turvação da água.
- ➔ As variáveis biogeoquímicas (granulometria, matéria orgânica, pH, Eh, condutividade, oxigênio dissolvido, nutrientes e sulfetos voláteis) determinadas para os nove mesocosmos (3 contaminados com sulfato de cobre, 3 com dicromato de potássio e 3 controles) mostraram-se homogêneas.
- ➔ Os resultados de potencial redox e sulfetos voláteis por acidificação classificaram os sedimentos de todos os mesocosmos como altamente reduzidos, tendo sido a redução do sulfato, o processo redox dominante nos sedimentos.
- ➔ A metodologia empregada na análise dos metais foi adequada, em razão da recuperação alcançada para os metais alvo (cobre e cromo) utilizando-se sedimento certificado (IAEA – SL1). Estas recuperações permitirão que os dados gerados sejam utilizados em comparações interlaboratoriais.
- ➔ A análise dos metais totais (cobre e cromo) nos sedimentos dos mesocosmos contaminados mostrou um enriquecimento de cobre e cromo após 20 dias, comparado aos mesocosmos controle. A fração potencialmente biodisponível não apresentou variação para o cobre e as grandes oscilações para o cromo não permitiram uma interpretação conclusiva. Para os metais na água intersticial, o comportamento foi semelhante em todos os mesocosmos. Entretanto, os valores determinados excederam os limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente para corpos d'água Classe 2.

- ➔ Dentre os teste de toxicidade realizados para as fases do sedimento, os testes com *Chironomus xanthus* mostraram que a espécie foi pouco sensível às amostras de sedimento total e elutriatos dos mesocosmos. No caso de cládoceros, a água intersticial dos sedimentos dos mesocosmos contaminados causaram efeito de toxicidade aguda, sendo os efeitos ainda mais evidentes nos mesocosmos contendo cobre. A alga *Selenastrum capricornutum* apresentou inibição de crescimento populacional, particularmente na presença de elutriatos contendo cobre.
  
- ➔ A diversidade da comunidade de macroinvertebrados bentônicos foi baixa tanto nos mesocosmos controle quanto nos mesocosmos contaminados. Entretanto, a diminuição da abundância total de organismos verificada nos mesocosmos contaminados em comparação aos controles, comprovaram alterações nos sistemas advindas da aplicação dos metais e não da ocorrência de flutuações naturais.
  
- ➔ A aplicação da Tríade de Qualidade de Sedimentos nos mesocosmos, provou ser uma excelente alternativa de avaliação. Com base na área de referência utilizada (mesocosmos controle) as respostas geradas permitiram uma apreciação mais segura dos impactos existentes.
  
- ➔ O sedimento, como parte integrante dos ambientes aquáticos, necessita da elaboração de um padrão de qualidade específico pelos órgãos reguladores, sem o qual as medidas de proteção à vida aquática se apresentam incompletas. Investigações ecotoxicológicas envolvendo diferentes escalas experimentais, deverão contribuir para o estabelecimento destes novos padrões.

## 8 - PERSPECTIVAS FUTURAS

- Para estudos com mesocosmos similares é recomendável aumentar a área encerrada e anexar, às estruturas, armadilhas ( "traps" ) de sedimentos para quantificações de metais e particulados.
  
- Para avaliações mais completas dos efeitos sobre a biota, a instalação de plataformas de colonização e de dispositivos para testes "*in situ*" (caged organisms) também são aconselháveis.
  
- Em estudos futuros será conveniente estender o período amostral, e assim, permitir avaliações mais precisas sobre o destino dos metais adicionados. A utilização de um traçador isotópico no momento das contaminações pode conferir a este tipo de estudo informações preciosas.
  
- O cruzamento de informações com dados obtidos para a coluna d'água é também fundamental para uma análise holística.

## 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. 1984. Solo – Análise Granulométrica. Norma NBR-7181 (MB-32/68). 13p.
- ABNT. 1993. Água – Ensaio de Toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, Crustacea). Norma NBR-12713. 16p.
- ACIESP. 1997. Glossário de Ecologia. (Apêndice 7). 352p.
- ANEEL / ANA. 2001. Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos. 327p.
- ADAMS, W.J. 1995. Aquatic Toxicology Testing Methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. ed. Handbook of Ecotoxicology. pp. 25-46.
- ADMIRAAL, W.; BARRANGUET, C.; van BEUSEKOM, S.A.M.; BLEEKER, E.A.J.; van den ENDE, F.P.; van der GEEST, H.G.; GRUENENDIJK, D.; IVORRA, N.; KRAAK, M.H.S.; STUIJFZAND, S.C. 2000. Linking Ecological and Ecotoxicological Techniques to Support river Rehabilitation. Chemosphere, **41**: 289 - 295.
- AGEMIAN, H. 1997. Determination of Nutrients in Aquatic Sediments. In: MUDROCH, A.; AZCUE, J.M.; MUDROCH, P. ed. Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments. Lewis Publishers. pp. 175-227.
- 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, C.A. 2002. Estudo Ecotoxicológico do Sedimento de Represas do Rio Tiête com o Organismo – Teste Bentônico *Chironomus xanthus* Rempel (Insecta: Diptera). São Carlos, 119p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Universidade de São Paulo.
- ANDERSON, F.O.; JENSEN, H.S. 1992. Regeneration of Inorganic Phosphorus and Nitrogen from Seston in a Freshwater Sediment. Hydrobiol. **228**: 71-77.
- ANDERSON, E.F.; WILSON, D.J. 2000. A Simple Field Test for Acid Volatile Sulfide in Sediments. Jour. Tenn. Acad. Sci.(July-Oct): 53-60.
- ANGELINI, R.; PETRERE Jr, M. 2000. A Model for the Pankton System of the Broa Reservoir, São Carlos, Brazil. Ecological Modelling. **126**: 131-137.
- APHA.1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 1268 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1968. Análise Granulométrica de Solos (Método Brasileiro). Rio de Janeiro.

ASWATHANARAYAMA, U. 1995. Geoenvironment an Introduction. A.A. Balkema Publishers. – p.

BAIRD, C. 1997. Environmental Chemistry. W. H. Freeman and Company. 484p.

BARBOSA, R.M. 2000. Avaliação do Impacto de Lodos de Estações de Tratamento de Água à Biota Aquática através de Estudos Ecotoxicológicos. São Carlos, 200p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Universidade de São Paulo.

BASSFELD, J.C.; SHOOK, D.D. 1997. Ecotoxicology: Basic Approaches. Pesticids:R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, 7: 1 -16.

BATLEY, G.E. & GILES, M.S. 1979. Solvent Displacement of Sediment Interstitial Waters Before Trace Metal Analysis. Water Research, 13: 879-886.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. 1997. Aquatic Ecotoxicology: From the Ecosystem to the Cellular and Molecular Levels. Environmental Health Perspectives Supplements, 105: 21 - 35.

BORGMANN, U.; NORWOOD, W.P.; REYNOLDSON, T.B.; ROSA, F. 2001. Identifying Cause in Sediment Assessments: Bioavailability and The Sediment Quality Triad. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 58: 950-960.

BOULDING, J.R. 1994. Description and Sampling of Contaminated Soils. Lewis Publishers. 205 p.

BOWEN, H.J.M. 1966. Trace Elements in Biochemistry. Academic Press. –p

BOYLE, T.P.; FAIRCHILD, J.F. 1997. The Role of Mesocosm Studies in Ecological Risk Analysis, 7 (4): 1099-1102.

BURTON Jr., G.A. 1992. Sediment Collection and Processing: Factors Affecting Realism. In: BURTON Jr., G.A. ed. Sediment Toxicity Assessment. Lewis PublisherS. pp. 37-66.

BURTON Jr., G.A. 1999. Realistic Assessments of Ecotoxicity Using Traditional and Novel Approaches. Aquatic Ecosystem Health and Management, 2: 1 - 8.

BURTON Jr., G.A.; Mac PHERSON, C. 1995. Sediment Toxicity Testing Issues and Methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTENER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. eds. Handbook of Ecotoxicology. Lewis Publishers. pp. 70 -103.

CAIRNS Jr., J. ed. 1995. Ecological Toxicity Testing. Scale, Complexity, and Relevance. Lewis Publishers. 228 p.



CALIJURI, M.C. 1988. Respostas Fisiológicas da Comunidade Fitoplânctônica e Fatores Ecológicos em Ecossistemas com Diferentes Estágios de Eutrofização, 293p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo.

CALMANO, W.; FORSTNER, U. eds. 1996. Sediments and Toxic Substances. Springer. 335p.

CAMPBELL, P.G.C.; LEWIS, A.G.; CHAPMAN, P.M.; CROWDER, A.A.; FLETCHER, W.K.; IMBER, B.; LUOMA, S.N.; STOKES, P.M.; WINFREY, M. 1988. Biologically Available Metals in Sediments. NRCC/CNRC. 298 p.

CAMPBELL, P.G.C.; TESSIER, A. 1994. Biological Availability of Metals in Sediments: Analytical Approaches. In: VERNET, J.P. ed. Heavy Metals in the Environment. Elsevier. pp. 161 - 173.

CAQUET, TH.; LAGADIC, L.; JONOT, O.; BATURO, W.; KILAND, M.; SIMON, P.; LEBRAS, S.; ECHAUBARD, M.; RAMADE, F. 1996. Outdoor Experimental Ponds (Mesocosms) Designed for Long -Term Ecotoxicological Studies in Aquatic Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **34**: 125 - 133.

CETESB 1998. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. 317p.

CETESB 1999. Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos – Volume II. \_p.

CHAPMAN, P.M.; DEXTER, R.N.; LONG, E.R. 1987. Synoptic Measures of Sediment Contamination, Toxicity and Infaunal Community Composition (The Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Mar. Ecol. Prog. Series*, **37** (1): 75 - 96.

CHAPMAN, P.M. 1990. The Sediment Quality Triad Approach to Determining Pollution-Induced Degradation. *The Sci.Total Environ.*, **97/98**: 815-825.

CHAPMAN, P.M.; CANO, M.; FRITZ, A.T.; GAUDET, C.; MENZIE, C.A.; SPRENGER, M.; STUBBLEFIELD, W.A. 1997. Workgroup Summary Report on Contaminated Site Cleanup Decisions. In: INGERSOLL, C.G.; DILLON, T.; BIDDINGER, G.R. eds. *Ecological Risk Assessment of Contaminated Sediments*. Setac Press. pp. 83-114.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.J.; GREEN, A. 1999. Appropriate Applications of Sediment Quality Values for Metals and Metalloids. *Environmental Science & Technology*, **33** (22): 3937-3941.

CHAPMAN, P.M.; McDONALD, B.G.; LAWRENCE, G.S. 2002. Weight-of-Evidence Issues and Framework for Sediment Quality (And Other) Assessments. *Human Ecol. Risk Assess.*, **8**: 1489-1515.

CHRISTENSEN, E.R. 1998, Metals, Acid-Volatile Sulfides, Organics, and Particle Distributions of Contaminated Sediments. *Wat. Sci. Tech.*, **37** (6-7): 149-156.

CLEMENTS, W.H. 1997. Ecological Significance of Endpoints Used to Assess Sediment Quality. In: In: INGERSOLL, C.G.; DILLON, T.; BIDDINGER, G.R. eds. Ecological Risk Assessment of Contaminated Sediments. Setac Press. pp. 123-134.

CONAMA 1986. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 020/86. Diário Oficial da União. (30.07.1986).

COOPER, D.C.; MORSE, J.W. 1998. Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acid Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anox Sediments. Environ. Sci. Technol. **32**: 1076-1078.

CONNELL, D.W.; MILLER, G.J. 1984. Some Principles of Pollution Ecology and Ecotoxicology. In: CONNELL, D.W.; MILLER, G.J. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. Wiley & Sons. pp. 71-94.

CROSSLAND, N.O.; MITCHELL, G.C. 1992. Use of Outdoor Artificial Streams to Determine Threshold Toxicity Concentrations for a Petrochemical Effluent. Environ. Toxicol. Chem. **11**: 49 - 59.

DA SILVA, M.R.; SILVA, E. 1999. Teores de Metais Pesados e Caracterização de Sedimentos de Superfície no Rio Itajaí-Açu e seus Afluentes na Região de Blumenau: Um Estudo preliminar. Revista de Estudos Ambientais, **1** (2): 95-107.

DAVISON, W.; TAYLOR, J.H. 1995. Redox-Driven Cycling of Trace Elements in Lakes. In: LERMAN, A.; IMBODEN, D.; GAT, J.,ed. Physics and Chemistry of Lakes. Springer-Verlag. pp. 217-263.

DE HOLANDA FERREIRA, A.B. 1995. Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa. Nova Fronteira. 687p.

DEL VALSS, T.A.; FORJA, J.M.; PARRA, A.G. 1998. Integrative Assessment of Sediment Quality in Two Littoral Ecosystems from the Gulf of Cadiz, Spain. Environ. Toxicol. Chem. **17(1)**: 1073-1084.

Di TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARINSON, A.R.; ANKLEY, G.T. 1992. Acid Volatile Sulfide Predicts the Acute Toxicity of Cadmium and Nickel in sediments. Environ. Sci. Technol. **26**: 96-101.

Di TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M.B.; MAYR, S.M.; REDMOND, M.S. 1990. Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid-Volatile Sulfide. Environ. Toxicol. Chem., **9**: 1487-1502.

DORNFELD, C.B. 2002. Utilização de Análises Limnológicas, Bioensaios de Toxicidade e Macroinvertebrados Bentônicos para o Diagnóstico Ambiental do Reservatório de Salto Grande (Americana, SP). São Carlos, 211p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Universidade de São Paulo.

DORNFELD, C.B. *et al.* 2002. In: Recursos Hidroenergéticos: Usos, Impactos e Planejamento Integrado. Rima. pp. 75 - 89.

DOS SANTOS, A. 1999. Distribuição de Metais no Reservatório de Captação de Água Superficial Anhumas - Américo Brasiliense - SP. São Carlos, 147p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DUARTE, U.; DE OLIVEIRA, E. 1994. Geologia Ambiental. In: DE MAGALHÃES, L.E. coord. A Questão Ambiental. Terragraph. pp. 223 - 242.

ESTEVES, F.A. 1998. Fundamentos de Limnologia. Interciência. 602 p

ESTEVES, F.A.; CAMARGO, A.F.M. 1982. Caracterização de Sedimentos de 17 Reservatórios do Estado de São Paulo com Base no Teor de Feopgimentos, Carbono Orgânico e Nitrogênio Orgânico. Ciência e Cultura, **34**(5): 669-674.

FAIRCHILD, J.F.; DWYER, F.J.; La POINT, T.W.; BURCH, S.A.; INGERSOLL, C.W. 1993. Evaluation of a Laboratory-Generated NOEC for Linear Alkylbenzene Sulfonate in Outdoor Experimental Streams. Environ. Toxicol. Chem. **10**: 1763-1776.

FAO. 1996. Control of Water Pollution from Agriculture. Irrigation and Drainage Paper, **55**.

FORSBERG, C. 1989. Importance of Sediments in Understanding Nutrient Cyclings in Lakes. Hydrobiologia, **176/177**: 263-277.

FOEKEMA, E.M.; KAAG, N.H.B.M.; van HUSSEL, D.M.; JAK, R.G.; SCHOLTEN, M.C. Th.; GUCHTE, C. v.d. 1997. Mesocosm Observations on the Ecological Response of an Aquatic Community to Sediment Contamination. Wat. Sci. Tech., **36** (6 -7): 249 - 256.

FONSECA, A.L. 1997. Avaliação da Qualidade da Água na Bacia do Rio Piracicaba/SP Através de Testes de Toxicidade com Invertebrados. São Carlos, 211p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Universidade de São Paulo.

FÖRSTNER, U. 1995. Non-Linear Release of Metals from Aquatic Sediments. In: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. ed. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. Springer-Verlag. pp. 247-307.

FURNAS, M.J. 1984. The Behavior of Nutrients in Tropical Aquatic Ecosystems. In: CORMELL, Des W.; HAWKER, D.W. ed. Pollution in Tropical aquatic Systems. CRC Press. pp. 29-65.

GARCIA Jr., O. 1997. Microorganismos e Metais. In: MELO, I.S. & DE AZEVEDO, J.L., ed. Microbiologia Ambiental. Embrapa. pp. 11-41.

GIACOMELLI, M.B.O.; LIMA, M.C.; BORTOLUZZI, I.P.; KLUG, M.; STUPP, V. 2000. Determinação de Metais Pesados em Sedimento do Rio Tubarão - SC. Engenharia Sanitária e Ambiental, **5** (3): 178 - 185.

GIDDINGS, J. 1994. Sampling and Analysis of the Test Chemical in Microcosms and Mesocosms. In: HILL, I.R.; HEIMBACH, F.; LEEUWANGH, P.; MATTHIESSEN, P. ed. *Freshwater Field Tests for Hazard Assessment of Chemicals*. CRC Press. pp. 151-158.

GIESY, J.P.; HOKE, R.A. 1990. Freshwater Sediment Quality Criteria: Toxicity Bioassessment. In: BAUDO *et al.*, ed. *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants*. Lewis Publishers. pp. 265-348.

GIRLING, A.E.; PASCOE, D.; JANSSEN, C.R.; PEITHER, A.; WENZEL, A.; SCHAEFER, H.; NEUMEIER, B.; MITCHELL, G.C.; TAYLOR, E.J.; MAUND, S.J.; LAY, J. P.; JUTTNER, I.; CROSSLAND, N.O.; STEPHENSON, R.R.; PERSOONE, G. 2000. Development of Methods for Evaluating Toxicity to Freshwater Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **45**: 148 - 176.

GRANEY, R.L.; KENNEDY, J.H.; RODGERS Jr., J.H. 1994. *Aquatic Mesocosm Studies in Ecological Risk Assessment*. CRC Press. 723 p.

GRAPENTINE, L.; ANDERSON, J.; BOYD, D. 2002. A Decision-Making Framework for Sediment Assessment Developed for the Great Lakes. *Human Ecol. Risk Assess.*, **8**: 1641-1656.

GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA/AWWA/WEF. -p.

GUILIZZONI, P.; BONOMI, G.; GALANTI, G.; RUGGIU D. 1982. Basic Trophic status and Recent Development of some Italian Lakes as Revealed by Plant Pigments and other Chemical Components in Sediment Cores. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, **40**: 79-98.

HARE, L. 1992. Aquatic Insects and Trace Metals: Bioavailability, Bioaccumulation, and Toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, **22**: 327 - 369.

HE, M.; WANG, Z.; TANG, H. 2001. Modeling the Ecological Impact of Heavy Metals on Aquatic Ecosystems: A Framework for the Development of an Ecological Model. *The Sci. Total Environ.*, **266**: 291-298.

HERBERT, E.A.; 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.

HERRICKS, E.E. 2002. Princípios Gerais de Toxicologia. In: MATSUI, S. ed. *Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos (v 4)*. Gerenciamento de Substâncias Tóxicas em Lagos e Reservatórios. pp. 9-29.

HERRICKS, E.E.; CAIRNS Jr., J. 1982. Biological Monitoring. Part III - Receiving System Methodology Based on Community Structure. *Water Research*, **16**: 141-53.

HOLLERT, H.; DÜRR, M.; OLSMAN, H.; HALLDIN, K.; BAVEL, B.V.; BRACK, W.; TYSKLIND, M.; ENGWALL, M.; BRAUNBECK, T. 2001. Biological and Chemical Determination of Dioxin-Like Compounds in Sediments by Means of a Sediment Triad Approach in the Catchment Area of the Neckar River. *Ecotoxicology*: accepted for publication.

HOLMER, M.; STORKHOLM, P. 2001. Sulphate Reduction and Sulphur Cycling in Lake Sediments: A Review. *Freshwater Biology*, **46**: 431-451.

HONG, J.; CALMANO, W.; FORSTNER, U. 1995. Interstitial Waters. In: SALBU, B.; STEINES, E. eds. *Trace Elements in Natural Waters*. CRC Press Inc. pp. 117 - 150.

HRUDEY, S.E.; CHEN, W.; ROUSSEAU, C.G. 1996. *Bioavailability in Environmental Risk Assessment*. CRC Press. 294p.

HUTCHINSON, G.E. 1957. *A Treatise on Limnology*. Wiley & Sons. 1015 p.

KANGAS, P.; ADEY, W. 1996. Mesocosms and Ecological Engineering. *Ecological Engineering*, **6**: 1 - 5.

KEETON, W.T. *Biological Science*. 1980. Penguin Books. 1080 p.

KELLY, M. 1988. *Mining and the Freshwater Environment*. Elsevier Applied Science. 321 p.

KITCHELL, J.F.; BARTELL, S.M.; CARPENTER, S.R.; HALL, D.J.; McQUEEN, D.J.; NEILL, W.E.; SCAVIA, D.; WERNER, E.E. 1988. Epistemology, Experiments, and Pragmatism. In: CARPENTER, S.R. ed. *Complex Interactions in Lake Communities*. Springer-Verlag. pp. 263-280.

KOSALWAT & KNIGHT apud GIRLING, A.E.; PASCOE, D.; JANSSEN, C.R.; PEITHER, A.; WENZEL, A.; SCHAEFER, H.; NEUMEIER, B.; MITCHELL, G.C.; TAYLOR, E.J.; MAUND, S.J.; LAY, J. P.; JUTTNER, I.; CROSSLAND, N.O.; STEPHENSON, R.R.; PERSOONE, G. 2000. Development of Methods for Evaluating Toxicity to Freshwater Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **45**: 148 -176.

KURATA, A.; KIRA, T. 1995. Aspectos da Qualidade da Água. In: JØRGENSEN, S.E.; LÖFFLER, H. ed. *Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos*. **3**: 20 - 32.

LALLI, C.M. 1990. *Enclosed Experimental Marine Ecosystems: A Review and Recommendations*. Springer-Verlag. -p.

LANDRUM, P.F.; ROBBINS, J.A. 1990. Bioavailability of Sediment-Associated Contaminants to Benthic Invertebrates. In: BAUDO, R.; GIESY, J.P.; MUNTAU, H. eds. *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants*. Lewis Publishers. pp. 237 - 264.



LA POINT, T.W. 1995. Signs and Measurements of Ecotoxicity in the Aquatic Environment. In: HOFFMAN, D.J.; RATTENER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. eds. Handbook of Ecotoxicology. Lewis Publishers. pp. 13 -24.

LEISCHMAN, *et al.* apud KLAINE, S.J.; LEWIS, M.A. 1995. Algal and Plant Toxicity Testing. In: HOFFMAN *et al.* ed. Handbook of Ecotoxicology. CRC Press. pp. 163-184.

LIU, J.; TANG, H.; LIN, Y.; MAO, M. 1995. Assessment of Metal Contaminants Dispersed in the Aquatic Environment. In: HERBERT *et al.* ed. Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publishers. pp. 311-330.

LONG, E.R.; CHAPMAN, P.M. 1985. A Sediment Quality Triad: Measures of Sediment Contamination, Toxicity and Infaunal Community Composition in Puget Sound. Marine Pollution Bulletin, **16** (10): 405 - 415.

LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T. 1992. Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. Earth-Science Reviews, **32**: 235 - 238.

LU, F.C. 1996. Basic Toxicology. Fundamentals, Target Organs and Risk Assessment. Taylor & Francis. – p.

LUOMA *apud* NEWMAN, M.C.; JAGOE, C.H. 1994. Ligands and the Bioavailability of Metals in Aquatic Environmentals. In: HAMELINK, J.L.; LANDRUM, P.F.; BERGMAN, H.L.; BENSON, W.H. eds. Bioavailability Physical, Chemical, and Biological Interactions. Lewis Publishers. pp. 39 - 61.

MARINS *apud* TRINDADE, M. 1980. Nutrientes em Sedimento da Represa do Lobo (Brotas/Itirapina, SP). São Carlos, 219 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos.

MERRIT, R. & CUMMINS K. 1988. A Introduction to the Aquatic Insects of North American. Vendcell hunt Publishers. 306p.

MEYER, J.S.; DAVISON, W.; SUNDBY, B.; ORIS, J.T.; LAURÉN, D.J.; FÖRSTNER, U.; HONG, J. CROSBY, D.G. 1994. Synopsis of Discussion Session: The Effects of Variable redox Potentials, pH, and Light on Bioavailability in Dynamic Water-Sediment Environments. In: HAMELINK *et al.*,ed. Bioavailability Physical, Chemical, and Biological Interactions. Lewis Publishers. pp. 155-170.

MEYER, J.S.; GÄCHTER, R. 1994. Mechanisms Controlling Fluxes of Nutrients Across the Sediment/Water Interface in a Eutrophic Lake. In: BAUDO *et al.*, eds. Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Lewis Publishers. pp. 131-162.

MILLER *apud* FOLONI, L.L. 1997. Avaliação da Periculosidade Ambiental Segundo a Nova Proposta do IBAMA. In: **XXI CBCPD**, Caxambu, pp. 175 - 189. (**Mesa Redonda**).

MITSCH, W.J.; GOSSELINK, J.G. 1993. Wetlands. VNR. 722p.

MOZETO, A.A. 2001. Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para Metais Pesados: Fundamentos Teóricos e Técnicos para Implementação. pp. 1 - 86 **(Relatório Científico)**.

MUDROCH, A.; MacKNIGHT, S.D. eds. 1994. Techniques for Aquatic Sediments Sampling. Lewis Publishers. 236 p.

MUDROCH, A.; AZCUE, J.M.; MUDROCH, P. eds. 1997. Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments. Lewis Publishers. 287 p.

MÜLLER, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschau, **79**: 778-783.

NEBEKER, A.V.; CAIRNS, M.A.; GAKSTATTER, J.H.; MALUEG, K.W.; SCHUYTEMA, G.S.; KRAWCZYK, D.F. 1984. Biological Methods for determining Toxicity of Contaminated Freshwater Sediments to Invertebrates. Environ. Toxicol. Chem. **3**: 617-630.

ODUM, E.P. 1984. The Mesocosm. BioScience, **34** (9): 558 – 562

OLIVEIRA-NETO, A.L.; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R. 2000. Sensibilidade do Cladocera Lacustre Planctônico *Ceriodaphnia Silvestrii* (Família Daphnidae) aos Metais Cádmio, Cromo e Chumbo. In: Espíndola et al., eds. Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI. Rima. pp. 537-543.

PEAKALL *apud* MASON, C.F. 1996. Biology of Freshwater Pollution. Longman. 356 p.

PEREIRA, A.M.M.; SOARES, A.M.V.M.; GONÇALVES, F.; RIBEIRO, R. 2000. Water-Column, Sediment, and *in Situ* Chronic Bioassays with Cladocerans. Ecotoxicology and Environmental Safety, **47**: 27-38.

PETERSEN, J.E.; HASTINGS, A. 2001. Dimensional Approaches to Scaling Experimental Ecosystems: Designing Mousetraps to Catch Elephants. The American Naturalist **157**: 324-333.

PHILLIPS, B.M.; ANDERSON, B.S.; HUNT, J.W. 1999. Investigations of Sediment Elutriate Toxicity at Three Estuarine Stations in San Francisco Bay, California. San Francisco Regional Monitoring Program. RMP Contribution **43**. 16p.

POWLESLAND, C.; GEORGE, J. 1986. Acute and Chronic Toxicity of Nickel to Larvae of *Chironomus riparius* (Meigen). Environ. Pollut. Ser. A **42**: 47-64.

RAND, G.M.; WELLS, P.G.; McCARTY, L.S. 1995. Introduction to Aquatic Toxicology. In: RAND, G.M. ed. Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment. Taylor & Francis. pp. 6 - 67.

RAO, V. C.; MELNICK, J.L. 1987. Human Viroses in Sediments, Sludges and Soils. CRC Press. 241 p.

RESH, H.V.; McELRAVY, E.P. 1993. Contemporary Quantitative Approaches to Biomonitoring Using Benthic Macroinvertebrates. In: ROSENBERG, D.M.; RESH, V.H. Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates. Chapman & Hall. pp. 159-194.

RIETZLER, A.C.; LOPES, G.P. 2000. Avaliação da Qualidade da água e do Sedimento da Bacia da Pampulha através de Testes de Toxicidade Aguda e Crônica com Microcrustáceos. In: Encontro de Toxicologia, 6., São Carlos, 2000. Resumos. São Paulo, USP/IPEN/SETAC. p.72.

RISTOLA, T.; PELLINEN, J.; LEPPANEN, M.; KUKONEN, J. Characterization of Lake Ladoga Sediments. 1. Toxicity to *Chironomus riparius* and *Daphnia magna*. Chemosphere, **32** (6): 1165 - 1178.

RODRIGUEZ, P.; REYNOLDSON, T.B. 1999. Laboratory Methods and Criteria for Sediment Bioassessment. In: MUDROCH, A. Manual of Bioassessment of Aquatic Sediment Quality. CRC Press. pp. 83-134.

ROSENBERG, D.M.; REYNOLDSON, T.B.; DAY, K.E.; RESH, V.H. 1997. Role of Abiotic Factors in Structuring Benthic Invertebrate Communities in Freshwater Ecosystems. In: INGERSOLL, C.G.; DILLON, T.; BIDDINGER, G.R. eds. Ecological Risk Assessment of Contaminated Sediments. Setac Press. pp. 135 -155.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag. 349 p.

SAX & LEWIS apud VITALE, R.J.; MUSSOLINE, G.R.; RINEHIMER, K.A. 1997. Environmental Monitoring of Chromium in Air, Soil and Water. Regulatory Toxicology and Pharmacology, **26**: 80 - 85.

SHIN, P.K.S.; FONG, K.Y.S. 1999. Multiple Discriminant Analysis of Marine Sediment Data. Marine Pollution Bulletin, **39**: 285-294.

SHUMAN, L.M. 1988. Effect of Organic Matter on the Distribution of Manganese, Copper, Iron, and Zinc in Soil Fractions. Soil Science, **146** (3): 192-198.

SILVÉRIO, P.F. 1999. Partição, Biodisponibilidade e Toxicidade de Metais Pesados a Organismos Bentônicos em Sedimentos. São Carlos, 77p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

SINGH, A.K.; HASNAIN, S.I.; BANERJEE, D.K. 1999. Grain Size and Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of The Damodar River – A Tributary of the Lower Ganga, India. Environmental Geology, **39** (1): 90-98.

SOARES, A. 2000. Biogeoquímica da Interface do Sedimento Coluna d'água. In: **XIII Semana Nacional de Oceanografia**, Itajaí. (Mini-curso).

STEVENSON, F.J. 1982. Humus Chemistry. Willey & Sons. – p.



- STORER, T.I.; USINGER, R.L.; STEBBINS, R.C.; NYBAKKEN, J.W. 1991. *Zoologia Geral*. Companhia Editora Nacional. 816p.
- STRIXINO, T.S.; STRIXINO, G. 1995. Larvas de Chironomidae (Díptera) do Estado de São Paulo: Guia de Identificação e Diagnose dos Gêneros. São Carlos, 229 p. Programa de Pós Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução à Sedimentologia*. Edgar Blucher / EDUSP. 317p.
- SUNDBY, B. 1990. Sediment-Water Exchange Processes. In: HAMELINK *et al.*, ed. *Bioavailability Physical, Chemical, and Biological Interactions*. Lewis Publishers. pp. 143-154.
- STUMM, W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Willey & Sons. 428p.
- TAYLOR, E.J.; MAUND, S.J.; BENNETT, D.; PASCOE, D. 1994. Effects of 3,4-dichloroaniline on the Growth of Two Freshwater Macroinvertebrates in a Stream Mesocosm. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **29**: 80-85.
- TAYLOR, J.H.; DAVISON, W. 1995. Redox-Driven Cycling of Trace Elements in Lakes. In: LERMAN, A.; IMBODEN, D.; GAT, J. eds. *Physics and Chemistry of Lakes*. Springer-Verlag. pp. 217-263.
- TRAUNSPURGER, W.; DREWS, C. 1996. Toxicity Analysis of Freshwater and Marine Sediments with Meio and Macrobenthic Organisms: A Review. *Hydrobiologia*, **328**: 215-261.
- TUNDISI, J.G. 1986. Local Community Involvement in Environmental Planning and Management: Focus on River Basin Management – The Lobo – Broa Reservoir Case Study. **Expert Group Workshop on Environmental Planning and Management for Local and Regional Development: Focus on Training Aspects Derived from Studies of Inland Water Management**. Otsu and Nagoya, Japan. UNCRD, ILCEC, UNEP.
- TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. 1995. The Lobo-Broa Ecosystem Research. In: TUNDISI, J.G.; BICUDO, C.E.M.; MATSUMURA-TUNDISI, T. ed. *Limnology in Brazil*. pp. 119-243.
- TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the Elements in some Major Units of The earth's Crust. *Geology Society American Bulletin*, **72**: 175-192.
- U.S.E.P.A. 1994. 96-Hour Static Toxicity Test Using Selenastrum Capricornutum. Environmental Response Team. 5p.
- WEDEPOHL, K.H. ed. 1969-1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag. –p
- ZAGATTO, P.A. 1999. Ecotoxicologia Aquática. In: **VII Congresso Brasileiro de Limnologia**, Florianópolis, pp. 1 - 124. **(Mini-curso)**.

ZEHNDER, A.J.B.; ZINDER, S.H. 1980. The Sulfur Cycle. In: HUTZINGER, O., ed. The Handbook of Environmental Chemistry, v.1 Part A. Springer-Verlag. pp. 106-145.

WARWICK, R.M. 1993. Environmental Impact Studies on Marine Communities: Pragmatical Considerations. Austral. J. Ecol., **18**: 63-80.

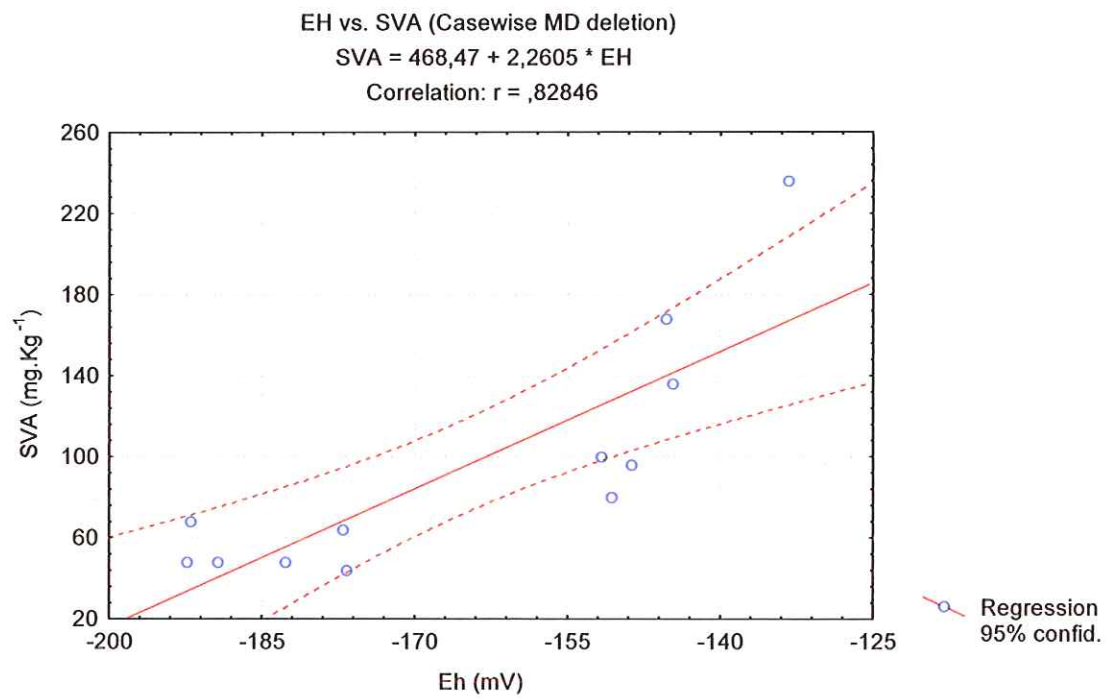
WOLLAST, R. Methodology of Research in Micropollutants – Heavy Metals. In: JENKIS, S.H. Micropollutants in The Environment. Pergamon Press. pp. 107-125.

WONG, M.Y.; SAUSER, K.R.; CHUNG, K.T.; WONG, T.Y.; LIU, J.K. 2001. Response of the Ascorbate-Peroxidase of *Selenastrum capricornutum* to Copper and Lead in Stormwaters. Environmental Monitoring and Assessment **67**: 361-378.

# ANEXOS

## ANEXO - 1

## CORRELAÇÃO LINEAR DE PEARSON



Correlação linear de Pearson  
P<0,05 (é significativo)  
R= 0,82846 (0,83)

## ANEXO - 2

CRITÉRIO DE QUALIDADE PARA SEDIMENTOS ADOTADOS PARA ALGUNS  
PAÍSES

Metais*	Holanda	Canada	Alemanha
<b>Cromo</b>	<b>250</b>	<b>111</b>	<b>100</b>
Cobalto	50	-	-
Níquel	100	-	50
<b>Cobre</b>	<b>100</b>	<b>114</b>	<b>100</b>
Arsênio	30	-	-
Molibdênio	40	-	-
Cádmio	5	-	3
Mercúrio	2	-	2
Chumbo	150	250	100
Zinco	500	800	300

\* Valores em mg/Kg de peso seco.

Modificado de: REUTHER, R. 1999. Trace Metal Speciation in Aquatic Sediments: Methods, Benefits, and Limitations. In: MUDROCH, A. Manual of Bioassessment of Aquatic Sediment Quality. CRC Press. pp. 1-54.

## ANEXO - 3

## DEFINIÇÃO DA "SOIL SURVEY STAFF" PARA SOLOS E SEDIMENTOS, DE ACORDO COM MEDIDAS DE pH

<b>Classe</b>	<b>pH</b>
Ultra ácido	< 3,5
Extremamente ácido	3,5 – 4,4
Muito fortemente ácido	4,5 – 5,0
Fortemente ácido	5,1 – 5,5
Moderadamente ácido	5,6 – 6,0
Fracamente ácido	6,1 – 6,5
Neutro	6,6 – 7,3
Fracamente alcalino	7,4 – 7,8
Moderadamente alcalino	7,9 – 8,4
Fortemente alcalino	8,5 – 9,0
Muito fortemente alcalino	> 9,0

Modificado de: BOULDING, J.R. 1994. Description and Sampling of Contaminated Soils. Lewis Publishers. 205 p.

## ANEXO - 4

DENSIDADE MÉDIA DOS GRUPOS DE MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS  
NOS MESOCOSMOS

Mesocosmos	Organismos	Densidade numérica (indivíduos / m <sup>2</sup> )		Extrapolação área dos tanques. Hexágono ( $A = 3/2 a^2 \text{RAIZ}(3)$ ) $A = 2,60 \text{ m}^2$	
		TI	TF	TI	TF
	Chironomidae	720	1200	1872	3120
Controle	Oligochaeta	1600	240	4160	624
	Chaoboridae	440	480	1144	1248
	Polycentropodidae	80	160	208	416
	Chironomidae	480	200	1248	520
Cobre	Oligochaeta	1840	120	4784	312
	Chaoboridae	400	40	1040	104
	Polycentropodidae	-	-	-	-
	Chironomidae	720	400	1872	1040
Cromo	Oligochaeta	1320	40	3432	104
	Chaoboridae	240	40	624	104
	Polycentropodidae	-	-	-	-

## ANEXO - 5

## DADOS UTILIZADOS NAS CONSTRUÇÕES DAS RTRs

	SVA	COT	MT Cu	MT Cr
TQC	96	2,34	31,08	16,20
TQCu	82	2,58	54,93	16,20
TQCr	111	2,88	31,08	32,55

Médias dos sulfetos voláteis por acidificação, metais e conteúdo de carbono orgânico obtidas durante o experimento.

Mesocosmo	% M	% M	% M	% M	% M	% E	% E
	C. dubia	C. silvestri	D. similis	C. xanthus	C. xanthus	C. xanthus	S. capricornutum
Controle	15,56	8,89	20	16,66	-	6,67	-
Cobre	77,78	75,56	68,89	12,96	16,67	13,33	58
Cromo	57,78	64,44	48,89	11,11	22,22	40,00	23

Respostas em percentagem dos organismos submetidos aos testes de toxicidade com as fases sedimentares. M mortalidade. E efeito.

	% Abundância	1 / Diversidade	1 / Equitabilidade
Controle	26,76	0,63	1,25
Cobre	86,76	0,71	1,11
Cromo	78,95	1,25	2,00

Descritores da comunidade bentônica.

Dados de abundância utilizados em relação a variação entre o Tempo inicial e final do experimento.



## ANEXO - 6

## INFORMAÇÕES OBTIDAS A PARTIR DA TRIÁDE

Situação	Contaminação	Toxicidade	Comunidade	Dedução Possível
1	↑	↑	↑	Forte evidência de degradação induzida por poluição
2	↓	↓	↓	Forte evidência que não existe degradação induzida por poluição
3	↑	↓	↓	Contaminantes não estão biodisponíveis
4	↓	↑	↓	Ag. químico(s) não analisado(s) ou existência de outras condições que possam provocar alterações
5	↓	↓	↑	Alteração não é devida a agentes químicos
6	↑	↑	↓	Agentes químicos estão estressando o sistema
7	↓	↑	↑	Ag. químico(s) não analisado(s) podem estar causando a degradação
8	↑	↓	↑	Ag. químico(s) indisponíveis ou a alteração da comunidade não se deve a ag. químicos

↑ indica a existência de diferença mensurável entre as condições da área controle e da área sob investigação.

↓ indica a não existência de diferença mensurável entre as condições da área controle e da área sob investigação.

Modificado de: CHAPMAN, P.M. 1990. The Sediment Quality Triad Approach To Determining Pollution-Induced Degradation. Sci. Total Environ. **97/98**: 815-825.

## ANEXO - 7

CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA UTILIZADA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS  
SEDIMENTOS DOS MESOCOSMOS

Classificação	Frações em milímetros
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,0625
Silte grosso	0,0625 a 0,031
Silte médio	0,031 a 0,0156
Silte fino	0,0078
Silte muito fino	0,0039
Argila grossa	0,0020
Argila média	0,001
Argila fina	0,0005

## ANEXO - 8

### CARTAS CONTROLE DE AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

<i>Ceriodaphnia silvestrii</i>		
Carta controle		
Cloreto de sódio (NaCl) g/L		
TESTES	CE50 (48h)	IC 95%
Teste 1	1,75	1,63 - 1,87
Teste 2	1,86	1,72 - 2,01
Teste 3	1,57	1,45 - 1,71
Teste 4	1,53	1,35 - 1,73
Teste 5	1,14	0,90 - 1,44
Teste 6	1,67	1,51 - 1,83
Teste 7	1,89	1,75 - 2,04
Teste 8	1,48	1,37 - 1,59
Teste 9	1,63	1,34 - 1,98
Teste 10	1,61	1,48 - 1,75
Teste 11	1,24	1,13 - 1,36
Teste 12	1,28	1,11 - 1,49
Teste 13	1,41	1,29 - 1,54
Teste 14	1,23	1,08 - 1,40
Teste 15	1,32	1,10 - 1,58
Teste 16	1,63	1,52 - 1,74
Teste 17	1,46	1,30 - 1,63
Teste 18	1,30	1,19 - 1,43
Teste 19	1,20	1,12 - 1,29
Teste 20	1,03	0,86 - 1,22
<b>Média</b>	1,46	
<b>DP</b>	0,24	
<b>CV</b>	16,52	
<b>FAIXA</b>	<b>0,98 - 1,94</b>	

<i>Ceriodaphnia dubia</i>		
Carta controle		
Cloreto de sódio (NaCl) g/L		
TESTES	CE50 (48h)	IC 95%
Teste 1	1,45	1,32 - 1,61
Teste 2	1,39	1,25 - 1,56
Teste 3	1,73	1,60 - 1,87
Teste 4	1,25	1,12 - 1,40
Teste 5	1,52	1,35 - 1,72
Teste 6	1,99	1,89 - 2,10
Teste 7	1,52	1,39 - 1,68
Teste 8	1,60	1,50 - 1,61
Teste 9	1,54	1,37 - 1,74
Teste 10	1,66	1,52 - 1,82
Teste 11	1,59	1,38 - 1,83
Teste 12	1,54	1,37 - 1,74
Teste 13	1,47	1,35 - 1,62
Teste 14	1,89	1,78 - 2,08
Teste 15	1,66	1,52 - 1,82
Teste 16	1,91	1,76 - 2,08
Teste 17	1,32	1,14 - 1,52
Teste 18	1,59	1,38 - 1,23
Teste 19	1,90	1,85 - 1,96
<b>Média</b>	1,61	
<b>DP</b>	0,20	
<b>CV</b>	12,71	
<b>FAIXA</b>	<b>1,21 - 2,01</b>	

<i>Daphnia similis</i>		
Carta controle		
Dicromato de potássio mg/L		
TESTES	CE50 (24h)	IC 95%
Teste 1	0,054	0,04 - 0,06
Teste 2	0,089	0,07 - 0,11
Teste 3	0,094	0,08 - 0,11
Teste 4	0,040	0,03 - 0,08
Teste 5	0,033	0,03 - 0,04
Teste 6	0,049	0,04 - 0,06
Teste 7	0,059	0,045 - 0,076
Teste 8	0,052	0,04 - 0,07
Teste 9	0,056	0,04 - 0,07
Teste 10	0,041	0,03 - 0,05
Teste 11	0,037	0,03 - 0,05
Teste 12	0,048	0,04 - 0,06
Teste 13	0,040	0,03 - 0,05
Teste 14	0,039	0,03 - 0,06
Teste 15	0,049	0,03 - 0,08
Teste 16	0,050	0,03 - 0,08
<b>Média</b>	0,05	
<b>DP</b>	0,02	
<b>CV</b>	33,00	
<b>FAIXA</b>	<b>0,01 - 0,09</b>	

<i>Chironomus xanthus</i>		
Carta controle		
Cloreto de potássio (KCl) g/L		
TESTES	CE50 (96h)	IC 95%
Teste 1	4,32	3,75 - 4,97
Teste 2	3,81	3,31 - 4,39
Teste 3	6,59	5,79 - 7,52
Teste 4	3,94	3,39 - 4,66
Teste 5	5,86	5,55 - 6,21
Teste 6	5,50	4,97 - 6,10
Teste 7	4,77	3,97 - 5,74
Teste 8	4,92	4,20 - 5,76
Teste 9	6,00	5,39 - 6,69
Teste 10	5,24	4,70 - 5,84
Teste 11	3,08	2,55 - 3,73
Teste 12	3,74	2,71 - 5,15
Teste 13	3,67	2,65 - 5,09
Teste 14	3,27	2,42 - 4,30
Teste 15	3,54	2,69 - 4,66
<b>Média</b>	4,55	
<b>DP</b>	1,09	
<b>CV</b>	24,05	
<b>FAIXA</b>	<b>2,37 - 6,73</b>	